



DIOGO BURIGO ALMEIDA

Pontos quânticos coloidais de semicondutores: sínteses,
caracterizações e aplicações

Campinas
2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

DIOGO BURIGO ALMEIDA

Pontos quânticos coloidais de semicondutores: sínteses,
caracterizações e aplicações

*Tese apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin”, da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Doutor em Ciências*

Orientador: PROF. DR. CARLOS LENZ CESAR

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA PELO ALUNO
DIOGO BURIGO ALMEIDA, E ORIENTADA PELO
PROF. DR. CARLOS LENZ CESAR

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Carlos Lenz Cesar", is written over a horizontal line. The signature is located below the printed text of the stamp.

Campinas
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Maria Graciele Trevisan - CRB 8/7450

AL64p Almeida, Diogo Burigo, 1983-
Pontos quânticos coloidais de semicondutores : sínteses, caracterizações e aplicações / Diogo Burigo Almeida. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Carlos Lenz César.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Pontos quânticos. 2. Marcadores fluorescentes. 3. Óptica não-linear. I. César, Carlos Lenz, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Semiconductor colloidal quantum dots : synthesis, characterizations and applications

Palavras-chave em inglês:

Quantum dots

Fluorescent markers

Nonlinear optics

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Carlos Lenz César [Orientador]

Josué Mendes Filho

Beate Saegesser Santos

Carlos Henrique de Brito Cruz

Francisco das Chagas Marques

Data de defesa: 25-10-2013

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **DIOGO BURIGO ALMEIDA** – RA: **015871** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 25 / 10 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar
Orientador do Candidato - DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Josué Mendes Filho – DF/UFCE

Profa. Dra. Beate Saegesser Santos – UFPE

Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz – DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques – DFA/IFGW/UNICAMP

Abstract

Quantum dots (QDs) are nanocrystals (usually made out of a semiconductor material), whose exciton *Bhor* radius exceeds their size. The quantum confinement applied to its charge carriers, due to its reduced dimensions, induces in the QD the change of its optical properties, that can be controlled by changing the QD's size. The relative easiness that one can design the material's optical properties makes the QDs an excellent candidate to myriad of applications.

This work, focused in colloidal PQs, explores three fronts of these nanostructures' study. First of all, we discuss the fabrication methods of these materials and how to manage to reach its desired optical properties. The experimental results from fabrication processes reach two techniques: an aqueous method and the colloidal QDs fabrication by laser ablation, a relatively new synthesis route that presented very promising results, mainly concerning the versatility of this method in the choice of the QD material.

The second front of work deals with the biological applications of the QDs. Our research group has a vast historic in collaborations in the biological field and was natural, thus, that our samples were tested if this finality. In this work it is presented studies that use our CdTe QDs samples as fluorescent marker in live parasites. It is also shown results that indicated the QDs doses which the biological structures can handle without substantial damage.

Even though they have been explored for decades, the QDs' properties description still has several open questions. Our work's contribution to this matter is contained in the characterization sections. There, we firstly discuss the models used in the energy levels calculations and the influence of the quantum confinement in these levels. In the experimental bit, it is described the instrumentation work required to make possible measurements of photoluminescence excitation by two photon absorption processes. This measurement allows the access of forbidden electronic transitions by one photon absorption. With that, it is possible to construct a more complete scene of the QDs band structure, contributing to the better understanding of the behavior of the carriers inside the nanocrystals.

Resumo

Pontos Quânticos (PQs) são nanocristais (mais comumente compostos de materiais semicondutores) cujo tamanho é menor do o raio de *Bohr* de seu éxciton. Devido às suas dimensões reduzidas ocorre confinamento quântico dos portadores de carga que confere aos PQs propriedades ópticas diferentes do material *bulk* e que podem ser ajustadas através do tamanho. A relativa facilidade de ajuste das propriedades ópticas do material, conforme desejado, faz dos PQs excelente candidatos a uma infinidade de aplicações.

Este trabalho, focado em PQs coloidais, explora três frentes do estudo destas nanoestruturas. Primeiro, discutimos os métodos de fabricação destes materiais e como atingir as propriedades ópticas desejadas. Os resultados experimentais de fabricação contemplam duas técnicas: um método aquoso e a fabricação de PQs coloidais por ablação a laser, síntese relativamente nova, mas que apresentou resultados muito promissores, como a obtenção de PQs de CdTe fluorescentes encapados com tiol e o sucesso na síntese de PQs de vários outros materiais usando a mesma montagem experimental.

A segunda frente de trabalho desta tese lida com as aplicações biológicas dos PQs. O vasto histórico de colaborações na área das ciências da vida de nosso grupo de pesquisa motivou as aplicações de nossas amostras para este fim. São apresentados estudos de PQs de CdTe utilizados como marcadores fluorescentes em parasitos vivos, nos quais apresentamos protocolos de marcação e concentração adequada de PQs para a execução de estudos *in vivo* dos parasitos.

Mesmo sendo exploradas há décadas, as propriedades dos PQs possuem muitos aspectos em aberto e ainda são objeto de controvérsia. A contribuição de nosso trabalho para esta discussão encontra-se na seção de caracterização. Neste trecho realizamos uma discussão sobre as modelagens dos níveis de energia dos PQs e o efeito do confinamento quântico nestes níveis. Na parte experimental, realizamos um trabalho de instrumentação, construindo uma plataforma de microscopia confocal com criostato, para que fosse possível a realização de medidas de fotoluminescência de excitação por absorção de dois fótons em função da temperatura. Esta medida permite o acesso a transições eletrônicas proibidas em processos de dois fótons. Sendo assim, este experimento permite visualizar um panorama mais completo da estrutura de bandas

dos PQs, contribuindo para o melhor entendimento do comportamento dos portadores no interior dos nanocristais.

Sumário

Abstract.....	vii
Resumo	ix
Sumário.....	xi
Agradecimentos	xiv
Capítulo 1 Introdução.....	1
1.1 Impacto dos PQs em tecnologias modernas	3
1.1.1 Pontos Quânticos em Iluminação	4
1.1.2 Pontos Quânticos em Displays	6
1.1.3 Pontos Quânticos em Células Fotovoltaicas.....	7
1.1.4 Outras aplicações dos Pontos Quânticos	8
1.2 Histórico do trabalho do grupo com pontos quânticos	8
1.3 Histórico do meu trabalho no grupo	9
1.3.1 Publicações	10
1.3.2 Resumos curtos publicados em periódicos	13
1.3.3 Apresentações em congressos internacionais	13
1.4 Estrutura da tese.....	16
Capítulo 2 Sistemas Coloidais.....	17
2.1 Histórico dos trabalhos do Grupo em Pontos Quânticos Coloidais e Cinética de Crescimento	18
2.2 Definição de sistemas coloidais.....	19
2.3 Dinâmica de Crescimento de Partículas Coloidais	20
2.3.1 Teoria Clássica da Nucleação Homogênea	21
2.3.2 Nucleação	30
2.3.3 Crescimento posterior dos núcleos	31
2.4 Ablação a laser.....	43
2.4.1 Ablação em ambientes evacuados	45

2.4.2	Ablação a laser em Líquidos	47
2.4.3	Formação das nanopartículas.....	53
2.5	Estabilização das partículas coloidais.....	54
2.5.1	Potencial elétrico nas proximidades de uma superfície sólida	54
2.5.2	Forças de van der Waals.....	57
2.5.3	Teoria DLVO.....	58
2.5.4	Estabilização Estérica.....	59
Capítulo 3	Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos Coloidais.....	63
3.1	Síntese química.....	63
3.2	Síntese usando ablação a laser.....	66
3.2.1	Síntese de CdTe revestido com MPS	69
3.3	Caracterização.....	71
3.3.1	Espectroscopia de absorção	71
3.3.2	Espectroscopia de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE)	72
3.3.3	Eficiência Quântica.....	73
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	76
3.4	Resultados.....	87
3.4.1	Síntese química de CdTe.....	87
3.5	Resultados com ablação a laser.....	90
3.5.1	Sínteses de nanopartículas de outros materiais.....	92
3.6	Conclusões:.....	97
Capítulo 4	Aplicações biológicas.....	99
4.1	Marcação de parasitos e seu vetor	106
4.1.1	Ciclo de Vida do <i>Trypanossoma cruzi</i> :	107
4.2	Trabalho Inicial de Marcação de Parasitos	109
4.3	Toxicidade dos PQs no <i>T. cruzi</i>	115
4.4	Conclusões.....	122
Capítulo 5	Aspectos Experimentais da Caracterização Óptica Avançada.....	123
5.1	Microscopia Confocal.....	125

5.1.1	Feixe Gaussiano.....	128
5.2	Adaptação do Criostato ao sistema óptico.....	134
5.3	Laser de pulso ultracurtos de femto-segundos.....	136
5.3.1	Necessidade de laser de pulsos de femto-segundos.....	136
5.3.2	Característica do laser de femto-segundos.	141
5.3.3	Geração de segundo harmônico (SHG).....	147
5.3.4	Preparação de amostras de PQs com Ureia	150
5.4	Coleta dos sinais de óptica não linear.....	152
5.4.1	Calibração espectral.....	154
5.5	Caracterização inicial da amostra e do sistema.....	156
5.6	Microscopia de imagens de tempo de vida (FLIM).....	159
5.6.1	Laser de Diodo para excitação com 1-fóton e medidas de FLIM:	160
5.6.2	Princípio de funcionamento do sistema de FLIM	161
5.6.3	Caracterização com FLIM	167
Capítulo 6	Caracterização Óptica avançada: Resultados e discussão	170
6.1	Estrutura Cristalina do CdTe	171
6.2	Estrutura de Bandas	172
6.3	Hamiltoniano do sistema semiconductor <i>bulk</i>	175
6.3.1	Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane para semiconductor <i>bulk</i>	178
6.3.2	Formalismo da função envelope para o cálculo do confinamento quântico.....	184
6.3.3	Método unidimensional ideal	191
6.4	Regras de Seleção e Força do Oscilador.....	220
6.4.1	Transição óptica de 1 fóton	224
6.4.2	Transição óptica de 2 fótons.....	228
6.5	Resultados Experimentais.....	232
Capítulo 7	Conclusões e Perspectivas.....	236
	Bibliografia.....	238
	Apêndice 1: PLE de 1 fóton	248

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Lenz, por todos esses anos de ensinamentos e pela confiança em meu trabalho.

Agradeço também ao pessoal do laboratório pelo convívio e aprendizado desde a iniciação científica. Antônio, Wendel, Adriana, Wagner, Eugenio, Vitor, André, Mariana, Simone, Julio, Silvio: vocês foram fundamentais na minha formação.

Ao pessoal do GPO-IFGW, pela ajuda com o equipamento de vácuo e criogenia.

Ao pessoal do LNNano do LNLS, por viabilizar as medidas de TEM.

Como nem tudo na vida é física, jamais poderia me esquecer das pessoas que me ajudaram a manter a sanidade durante este trabalho. Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, por seu apoio e carinho além do imaginável, desde a época que decidi cursar física, aguentando minha insistência e excentricidade durante todo o processo, até final deste doutorado.

Aos amigos de Campinas, de todas as épocas, agradeço pelos conselhos, discussões, cafés, churrascos e pelas idas ao bar em horários esdrúxulos durante a escrita da tese. Vocês não imaginam o quanto foram importantes mim.

Aos amigos de Rio Claro, a família RDV e agregados. Sua importância vai além das injeções de ânimo para completar este trabalho. Todos os nossos anos de convivência foram fundamentais para formação de meu caráter, permitindo que escolhas por mim tomadas tornassem este processo um pouco menos árduo e mais gratificante. A vocês, dedico meu carinho.

Capítulo 1

Introdução

Pontos quânticos (PQs) são nanopartículas (geralmente de semicondutores) que possuem dimensões menores que o raio de Bohr dos éxcitons do material que as constitui¹. Esta condição de confinamento lhes confere características ópticas e eletrônicas distintas do material *bulk* e que são controláveis de acordo com o tamanho destas nanopartículas. Elas foram abordadas na literatura pela primeira vez em 1981 por Ekimov et al.² quando o autor descreveu a absorção óptica de pequenos cristais de CuCl em matriz vítrea. A primeira menção a PQs em meio coloidal data de 1982, feita por Brus et al.³ porém, o termo ponto quântico (*quantum dot*) só foi cunhado em 1988⁴.

A grande vantagem dos PQs está no controle de suas propriedades ópticas através do controle de seu tamanho. Isso permitiu o desenvolvimento de materiais adaptáveis aos dispositivos em mente. Anteriormente, as propriedades ópticas eram definidas pelo *band gap* do material *bulk*, e qualquer mudança nas mesmas exigia troca de material, quimicamente sempre mais complexa do que controlar um tamanho. O melhor que se podia fazer era controlar as concentrações relativas de ligas semicondutoras ternárias, como $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}_x$ por exemplo, muito utilizadas em detectores no infravermelho, especialmente para visores noturnos. Desde então, o termo “engenheirar” (em inglês, *to engineer*) o material começa a se tornar comum. Essa possibilidade de “engenheirar” o material através do controle do tamanho abriu perspectivas de várias aplicações dos PQs de grande impacto tecnológico.

Um editorial da revista Nature Nanotechnology⁵ de 2010 chama a atenção para vantagens comparativas dos pontos quânticos frente a outros materiais na “moda” da nanotecnologia como nanotubos, fulerenos e grafenos, afirmando que PQs existem há mais tempo, mais ciência básica foi produzida nos mesmos e os dispositivos baseados nos mesmos já se encontram no mercado ou próximo de chegar ao mercado, evidenciado pelas disputas sobre patentes nessa área.

A geração de luz através da luminescência sempre foi uma das aplicações importantes dos PQs, mas foi necessário antes resolver o problema de eficiência da emissão dos mesmos. As

dimensões reduzidas dos PQs, que lhes conferem propriedades especiais, também significam uma maior relação área/volume. Os átomos da superfície de um material possuem menos vizinhos, o que os deixa com algumas ligações químicas soltas (*dangling bonds*) que se rearranjam, criando estados eletrônicos de superfície que diferem da estrutura de banda do volume do material. No material *bulk* há quantidades molares de portadores e a porção deles que fica presa nesses estados é desprezível. Nos PQs, entretanto, os níveis de energia gerados pelos defeitos são um problema. Na Figura 1.1 abaixo se ilustra um PQ com defeitos de superfície. O elétron excitado pode, em lugar de relaxar emitindo um fóton com energia do *band gap*, decair via fônons para um estado de superfície, no qual fica aprisionado por longo tempo, “desligando” este nanocristal durante este período, acarretando em perda de eficiência de emissão. Esse efeito deletério foi corrigido através de uma passivação da superfície dos nanocristais. Isso foi feito crescendo uma pequena camada semicondutora de *band gap* maior, que confina os portadores no núcleo do nanocristal e exporta os defeitos para a casca, com uma energia bem maior e geralmente inacessível para os elétrons. Outra opção, utilizada nessa tese, foi criar uma capa promovendo as ligações de moléculas com radicais com átomos de enxofre que, ligando-se aos átomos da superfície, formam uma fina camada de sulfeto.

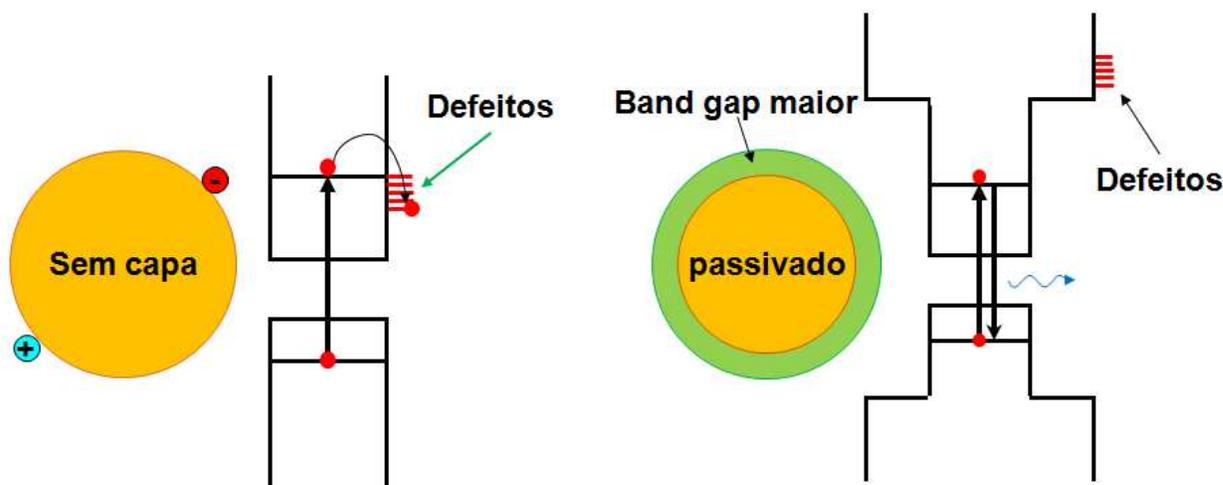


Figura 1.1: Na presença de defeitos de superfície, os elétrons podem migrar para estes estados de superfície comprometendo a sua emissão de fótons. Com o PQ passivado, os níveis de superfície ficam inacessíveis para o elétron, permitindo seu decaimento radiativo.

1.1 Impacto dos PQs em tecnologias modernas

O termo fotônica foi criado em 1967 pelo cientista francês Pierre Aigrain como a Ciência para Controlar e Manipular os Fótons. Dessa forma, dois elementos fundamentais da fotônica são os geradores de fótons e os detectores de fótons. As aplicações dos PQs são pervasivas em toda a área de fotônica envolvendo desde a detecção de luz⁶ até a geração de luz incluindo lasers⁷, displays^{8;9} e marcadores biológicos¹⁰. Uma aplicação tecnológica fundamental, considerada entre as 10 maiores questões da ciência atualmente¹¹, é como conseguir mais energia do Sol. Todos os estudos apontam para a grande vantagem dos PQs na área de energia solar^{12; 13}. Além disso, os PQs podem ser utilizados como materiais para dispositivo chaveadores em comunicações ópticas¹⁴, devido as suas altas não linearidades ópticas, e até em computação quântica¹⁵. Em termos de mercado as duas aplicações de maior impacto são iluminação, displays e energia solar.

A Figura 1.2 mostra um esquema das larguras de bandas de nossos sentidos em um gráfico de áreas comparativas. A largura de banda do sentido da visão é praticamente 10 vezes maior do que a de todos os outros sentidos reunidos. Assim, a nossa maior interface com o meio externo é a visão. Não é por acaso, portanto, que o mercado de displays corresponde mais ou menos a metade do mercado de fotônica (considerando aqui só o *hardware* e não os serviços proporcionados pela fotônica, cujo mercado é ordens de grandeza maior do que o mercado do *hardware* fotônico).

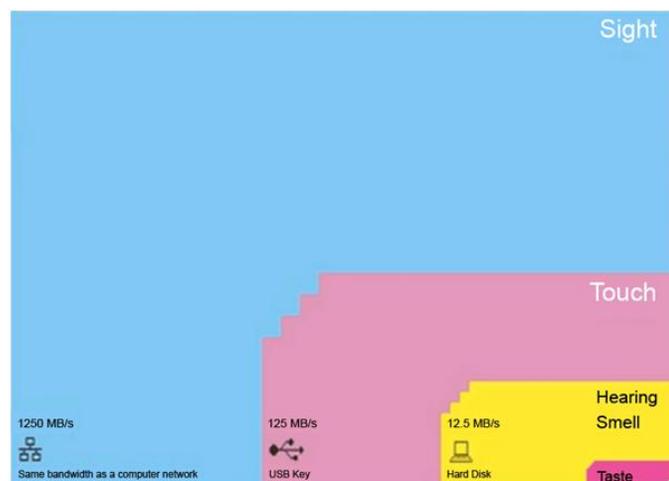


Figura 1.2: área comparativa da largura de banda dos sentidos humanos e sua comparação com os atuais dispositivos de comunicação. Adaptado da internet¹⁶.

A visão só funciona em condições apropriadas de iluminação, de modo que iluminação noturna sempre foi um dos dispositivos mais desejados pela humanidade, desde o controle do fogo. No curso de nossa civilização, o custo da iluminação mudou por muitas ordens de grandeza: em 1800, uma hora de serviço de um trabalhador médio podia comprar o equivalente a 10 minutos de iluminação necessária para leitura, nos dias de hoje este mesmo esforço pode comprar 300 dias de iluminação¹⁷. O maior consumidor mundial de energia, os Estados Unidos, gasta cerca de 20% da mesma em iluminação (correspondente a cerca de 800 TW por ano), fração semelhante dos países da União Europeia¹⁸.

1.1.1 Pontos Quânticos em Iluminação

A lâmpada incandescente que está no mercado por mais de um século converte, em média, apenas cerca de 6% de energia em luz visível. Todos os governos estão incentivando a substituição das mesmas, antes por lâmpadas fluorescentes, e hoje por LEDs, muito mais eficientes do ponto de vista energético, e menos agressivos ao meio ambiente, portanto. Sistemas de iluminação de estado sólido têm ganhado mercado ultimamente devido a sua alta eficiência, acarretando em economia de energia e vida útil estendida, o que diminui custos de manutenção e reposição¹⁸. O mercado mundial de iluminação estimado para 2020 é da ordem de 20 bilhões de dólares*, dos quais 80% deve ser a parcela dos LEDs.

Esta tecnologia gera luz branca através de um LED azul que excita uma camada de um material fosforescente (geralmente Ce:YAG), que luminesce na região do amarelo. A mistura destas cores gera a impressão de uma iluminação branca. A falta de uma componente vermelha torna esta iluminação desconfortável, pouco semelhante à luz solar. Uma das vantagens dos PQs é a região de cores ampliada em que são capazes de emitir, como mostra a Figura 1.3, à esquerda. A adição, na camada de fluoróforo, de PQs emitindo no laranja torna a luz resultante muito mais semelhante à iluminação natural e modelos comerciais deste sistema serão comercializados em breve¹⁹. Uma comparação dos espectros e eficiência dos principais tipos de lâmpadas no mercado e da revestida com PQs é apresentada na Figura 1.3, à direita.

* *OIDA 2006 Market Report and Forecast*. OIDA significa *Optoelectronics Industry Development Association* e o acesso aos seus *reports* requer subscrição, mas pode-se encontrar muito informação de acesso aberto no site: <http://www.oida.org/home/>

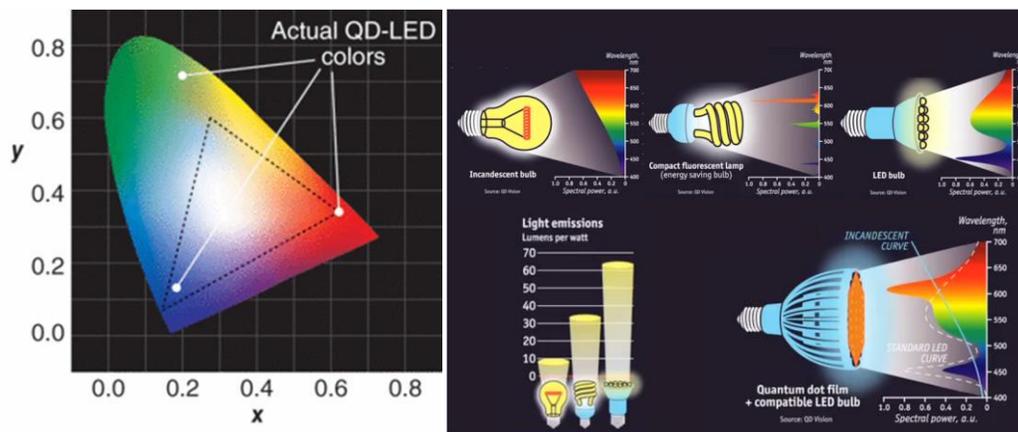


Figura 1.3: extensão das cores de um monitor com PQs (esq.). Comparação dos espectros e eficiência dos principais tipos de lâmpadas no mercado juntamente como modelo que contém PQs (dir.). Adaptadas da internet²⁰.

A Figura 1.4 ilustra a aparência da iluminação de uma lâmpada incandescente, uma de LED e uma de LED revestida com PQs. Ambas as figuras foram extraídas de um vídeo produzido pela empresa *QDVision*[†].



Figura 1.4: Aparência da iluminação de uma lâmpada incandescente (esquerda) uma de LED (centro) e uma de LED revestida com PQs (direita). Imagens daptadas da internet²⁰

Por enquanto, a maior aplicação dos PQs na área de iluminação é na ampliação do espectro de cores, absorvendo luz de um comprimento de onda e reemitindo em outro comprimento de onda. Entretanto, LEDs produzidos com PQs, chamadas de QLED[‡] (*Quantum dot LED*), já estão

[†] <http://www.qdvision.com/>

[‡] <http://www.qled-info.com/introduction/>

em desenvolvimento de modo que se espera que os PQs substituam os LEDs para iluminação inteiramente no futuro.

1.1.2 Pontos Quânticos em Displays

Obviamente que as mesmas tecnologias utilizadas em iluminação podem ser utilizadas em displays, um mercado que cresce cada vez mais rápido em um mundo invadido por *tablets*, *smart-phones* e *touch-screens*. Hoje, a maior fatia de mercado de displays se encontra na categoria de LCD (*Liquid Crystal Display*). No LCD uma iluminação de fundo, branca, é submetida a camadas de filtros polarizadores (um para cada cor: vermelho, verde e azul) que permitem, ou não, a passagem de determinada cor a ser emitida pelo pixel naquele momento. Trata-se claramente de um desperdício de luz pois a maior parte da luz gerada será bloqueada posteriormente. Além disso, esses filtros possuem sobreposição de banda passante, o que pode comprometer a fidedignidade das cores da imagem final. Uma solução proposta para este problema[§] é o uso de LEDs a base de PQs como iluminação de fundo. O LED exibiria uma iluminação com as três bandas de cor bem definidas, economizando energia ao não possuir a região do espectro onde há sobreposição dos filtros e gerando imagens mais realistas. A empresa Nanosysinc, que propôs esta solução, já possui protótipos ilustrados na Figura 1.5 e a Sony anunciou a produção de TVs de telas planas com PQs embebidos²¹ como mostra a Figura 1.5, à direita.



Figura 1.5: display de LCD convencional (esquerda) e com a tecnologia de PQs (centro), que apresenta uma melhor definição das cores. Funcionário da Sony anunciando a nova geração de TVs de tela plana com PQs. Adaptados do site da empresa Nanosysinc e do artigo de Bourzac²¹.

[§] <http://www.nanosysinc.com/>

1.1.3 Pontos Quânticos em Células Fotovoltaicas.

A tecnologia dos QLEDs que deve se estabelecer no futuro é de transformar corrente elétrica em luz. Entretanto, invertendo o processo seria possível transformar luz em corrente elétrica, exatamente o que faz uma célula fotovoltaica. Há claramente uma tendência mundial para mudança da matriz energética aumentando a participação de fontes renováveis de energia que gera outro grande mercado potencial para os PQs. Nossa mais abundante fonte energética é o Sol, mas recolher sua radiação e transformá-la em eletricidade de forma eficiente é tido como um dos grandes desafios científicos deste século²². Artefatos fotovoltaicos com PQs pertencem à terceira geração de células solares. Esta tecnologia é ainda experimental e previsões de mercado ainda são incertas.

Já em termos do mercado de energia solar em si, porém, previsões indicam que a captação de energia solar aumentará por um fator maior do que dez entre 2010 e 2017²³, indicando um mercado potencial para células solares com PQs. Já existem usinas de energia solar completamente funcionais que utilizam tecnologia de segunda geração. Esta tecnologia emprega filmes finos de materiais como o CdTe, contrariando as previsões de que este tipo de dispositivo só seria viável se baseado inteiramente em silício (primeira geração). A Figura 1.6 mostra imagens de uma usina no Canadá cujas células solares, de segunda geração, são de filmes finos de CdTe.



Figura 1.6: Usina de energia solar de 80 MW, no Canadá, baseada em tecnologia de segunda geração, da empresa First Solar^{}.**

^{**} www.fistsolar.com

1.1.4 Outras aplicações dos Pontos Quânticos

A discussão da aplicação dos PQs como marcadores fluorescentes será feita no capítulo de aplicações biológicas dos PQs enquanto outras aplicações como chaveamento óptico e computação quântica não serão discutidas além das referências já apresentadas. Essa variada gama de aplicações, reforçadas pelo interesse que os PQs geram também em ciência básica, justificam trabalhos como o desta tese de doutorado. Este trabalho também foi impulsionado pelo conhecimento acumulado por nosso grupo ao longo dos anos.

1.2 Histórico do trabalho do grupo com pontos quânticos

No início da década de 1990 nosso grupo de pesquisa, originado do Grupo de Fibras Ópticas do IFGW-Unicamp, começou a trabalhar com pontos quânticos em matriz vítrea, pois estes nanocristais eram ótimos candidatos a chaveadores ópticos devido a sua alta não linearidade óptica e seus tempos de resposta ultrarrápidos. A forma vítrea, estável e mecanicamente robusta, ideal para processos de polimento, era especialmente adequada para a integração com fibras ópticas e dispositivos ópticos. Já em 1990 Prof. Barbosa começou a produzir PQs de CdTe em matrizes vítreas, sendo o segundo grupo no mundo a produzir PQ de CdTe, menos de um ano após o grupo de Tucson, Arizona²⁴. Além disso, com o interesse concentrado nas propriedades de óptica não linear, a eficiência de fluorescência não era importante. Por essas razões, o grupo não mostrou interesse na síntese de PQs coloidais até 1999.

A tese de doutorado de Janúncio de Medeiros²⁵ mostrou a habilidade do grupo em produzir vidros dopados com PQs de CdTe e realizou suas primeiras caracterizações ópticas e estruturais. Já a tese de Carlos Oliveira, em 1995, foi um marco teórico no grupo por ter utilizado o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ que se tornou padrão desde então. A demonstração final da possibilidade de dispositivos com taxas de 1 Tbit/s foi realizada na tese do Lázaro Padilha.

Em 1995 o foi o primeiro no mundo a produzir PQs de PbTe em vidros. A tese de doutorado de Gastón E. Tudury²⁶, de 2001, foi outro marco do grupo não só pela observação de fônons coerentes como pela teoria do confinamento nesses semicondutores com estrutura cristalina do NaCl. Também foi a tese que despertou interesse do grupo pelos PQs coloidais. Seus

resultados sobre a emissão dos PQs de PbTe em função da temperatura mostraram uma variação muito inferior à esperada através do comportamento do material *bulk*. Atribuímos esse comportamento ao efeito de um stress induzido pelo descasamento do coeficiente de expansão térmico entre o semicondutor e a matriz vítrea que não permitia a dilatação dos PQs. Nesse momento surge o interesse do grupo pelos PQs coloidais, os quais livres de efeitos de *stress* das matrizes sólidas, poderia ser utilizado como padrão de comparação.

Além disso, como o grupo também desenvolvia trabalhos na área de biofotônica na época, principalmente na área de pinças ópticas, o interesse na produção de PQs coloidais para utilização como marcadores fluorescentes em processos celulares foi uma evolução natural. Nesse mesmo momento se inicia uma colaboração com o grupo do Departamento de Ciências Farmacêuticas e de Biofísica da Universidade Federal de Pernambuco, com interesse claramente voltado para aplicações de PQs coloidais como marcadores biológicos.

Nossos primeiros trabalhos em PQs coloidais culminaram nas dissertações de mestrado de Antonio A. R. Neves em 2002 e Wendel L. Moreira em 2005. Nelas, se aprofunda a discussão da teoria de cinética com as particularidades do meio coloidal em primeiro plano. Já a tese de doutorado de Eugenio Rodriguez Gonzalez em 2004 mostrou o crescimento de PQs de PbTe através do método de ablação a laser e discutiu a cinética de crescimento de nanopartículas fabricadas por essa técnica em meio evacuado.

1.3 Histórico do meu trabalho no grupo

Ingressei no grupo no início de 2004 como aluno de iniciação científica trabalhando com Neves e Moreira na síntese de PQs de CdSe e CdTe, e participei fortemente da colaboração com os pesquisadores da UFPE para o uso de nossas amostras como marcadores biológicos fluorescentes. Dessa forma, desde o início fui o principal encarregado de desenvolver as aplicações biológicas dos PQs coloidais do grupo, interagindo não apenas com o grupo da UFPE mas também com o grupo da FIOCRUZ-RJ e UFF, que culminaram no capítulo 4 desta tese dedicado ao tema.

Em 2006 inicio meu trabalho de mestrado intitulado: “Pontos quânticos coloidais de semicondutores II-VI encapsados com SiO₂”, no qual prossigo com o estudo de sínteses de PQs

coloidais com o enfoque na produção e na influência da passivação inorgânica no comportamento dos nanocristais.

Em 2008 este trabalho de doutorado tem início. Inicialmente expandindo o leque de técnicas de sínteses de PQs, trabalhando ao lado de Rodriguez²⁷ com a técnica de ablação a laser em ambiente evacuado e, posteriormente, em colaboração com Ernesto Jimenez, em ambiente líquido.

A grande tradição de nosso grupo em caracterizações de materiais com óptica não linear motivou outra parte de meu trabalho de doutorado: medidas de fotoluminescência de excitação por absorção de dois fótons. Para tal, foi necessário um trabalho de instrumentação que resultou na montagem de uma plataforma de caracterização óptica com resolução espacial, temporal, espectral e com ajuste de temperatura. Concomitantemente, continuei colaborando com diversos grupos relacionados às ciências da vida no uso de minhas amostras como marcadores fluorescentes.

Desta forma essa tese é centrada em quatro frentes de trabalho (métodos de síntese de PQs, aplicações em biologia, instrumentação e caracterização com óptica não linear). Visto que hoje estes trabalhos encontram-se disponíveis na internet para qualquer pessoa, consideramos que a tese deveria ser escrita para auxiliar um leitor além da banca, provavelmente outros alunos de mestrado e doutorado, interessados na área de PQs e ou suas caracterizações. Dessa forma, dada a amplitude desta temática, estruturamos os capítulos de maneira que fossem praticamente autocontidos. Isto permite uma leitura “fora de ordem”, de acordo com interesse do leitor.

Ao longo desses 9 anos trabalhando no grupo em colaborações com outros estudantes e pesquisadores visitantes publiquei os seguintes trabalhos:

1.3.1 Publicações

1. C. V. Stahl, D. B. Almeida, A. A. de Thomaz, R. F. S. Mena-Barreto, J. R. Santos- Mallet, C. L. Cesar, S. A. O. Gomes, D. Feder, “*Studying nanotoxic effects of CdTe Quantum dots in Trypanosoma cruzi*”, Memórias do Instituto Oswaldo Cruz, 106, 158-165, 2011.
2. S. A.O. Gomes, C. S. Vieira, D. B. Almeida, J. R. Santos-Mallet, R. F. S. Menna-Barreto, C. L. Cesar and D. Feder; “*Review: CdTe and CdSe Quantum Dots Cytotoxicity: A Comparative Study on Microorganisms*”; Sensors 2011, 11(12), 11664-11678.

3. V. B. Pelegati, J. Adur, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, M. O. Baratti, H. F. Carvalho and C. L. Cesar, ***“Multimodal optical setup for nonlinear and fluorescence lifetime imaging microscopies: improvement on a commercial confocal inverted microscope”***, Proceedings of SPIE 8225, 82251I (2012) DOI: 10.1117/12.909358.
4. J. Adur, A. E. Ferreira, L. d'Souza-Li, V. B. Pelegati, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, M. O. Baratti, H. F. Carvalho and C. L. Cesar, ***“Quantitative Second Harmonic Generation Imaging to Detect Osteogenesis Imperfecta in Human Skin Samples”***, Proceedings of SPIE 8226, 82263P (2012) DOI: 10.1117/12.907320.
5. J. Adur, V. B. Pelegati, A. A. de Thomaz, F. Bottcher-Luiz, L.A.L.A. Andrade, D. B. Almeida, H. F. Carvalho and C. L. Cesar, ***“Combined nonlinear laser imaging (two-photon excitation fluorescence, second and third harmonic generation, and fluorescence lifetime imaging microscopies) in ovarian tumors”***, Proceedings of SPIE 8226, 82261A (2012), DOI: 10.1117/12.906945.
6. D. B. Almeida, E. Rodriguez, S. Agouram, R. S. Moreira, C. L. Cesar, E. Jimenez and L. C. Barbosa, ***“Influence of the growing parameters on the size distribution of PbTe nanoparticles produced by laser ablation under inert gas atmosphere”***, Proceedings of SPIE 8245, 82450K (2012) DOI: 10.1117/12.909295.
7. J. Adur, V. B. Pelegati, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, F. Bottcher-Luiz, L.A.L.A. Andrade and C. L. Cesar, ***“Multimodal nonlinear optical microscopy used to discriminate epithelial ovarian cancer”***, Proceedings of SPIE, 8086, 80860L (2011), DOI: 10.1117/12.889554.
8. C. R. Chaves, D. B. Almeida, C. L. Cesar, A. Fontes, B. S. Santos and P. M. A. Farias, ***“Silica capped CdS/Cd(OH)(2) quantum dots for biological applications”***, Proceedings of SPIE, 7575, 757504 (2010), DOI: 10.1117/12.843182.
9. C. V. Stahl, D. B. Almeida, A. A. de Thomaz, A. Fontes, R. F. S. Menna-Barreto, J. R. Santos-Mallet, C. L. Cesar, S. A. O. Gomes and D. Feder, ***“Studying nanotoxic effects of CdTe Quantum Dots in Trypanosoma cruzi”***, Proceedings of SPIE, 7575, 757513 (2010), DOI: 10.1117/12.842558.
10. D. Feder, S. A. O. Gomes, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, W. M. Faustino, A. Fontes, C. V. Stahl, J. R. Santos-Mallet, C. L. Cesar, ***“In vitro and In Vivo documentation of Quantum Dots labeled Trypanosoma cruzi -Rhodnius prolixus Interaction using Confocal Microscopy”***; Parasitology Research, 106 (1), 85, 2009.
11. D. B. Almeida, E. Rodriguez, R. S. Moreira, S. Agouram, L. C. Barbosa, E. Jimenez and C. L. Cesar, ***“Laser ablation synthesis route of CdTe colloidal quantum dots for biological applications”***, Proceedings of SPIE, 7371, 73710F, (2009).
12. A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, A. Fontes, C. V. Stahl, J. R. Santos-Mallet, S. A. O. Gomes, D. Feder and C. L. Cesar, ***“Evidence of chemotaxis by quantitative measurement of the force vectors of Trypanosoma cruzi in the vicinity of the Rhodnius prolixus midgut wall cell”***, Proceedings of SPIE, 7400, 740009 (2009).
13. D. B. Almeida, E. Rodriguez, R. S. Moreira, S. Agouram, L. C. Barbosa, E. Jimenez and C. L. Cesar, ***“Thiol capped colloidal CdTe quantum dots synthesized using laser ablation”***, Proceedings of SPIE, 7393, 739304 (2009).

14. A. A. de Thomaz, L. Y. Pozzo, A. Fontes, D. B. Almeida, C. V. Stahl, J. R. Santos-Mallet, S. A. O. Gomes, D. Feder, D. C. Ayres, S. Giorgio and C. L. Cesar, "***Optical tweezers force measurements to study parasites chemotaxis***", Proceedings of SPIE, 7367, 73671A (2009).
15. A. A. de Thomaz, A. Fontes, D. B. Almeida, C. V. Stahl, J. R. Santos-Mallet, S. A. O. Gomes, D. Feder and C. L. Cesar, "***Trypanosoma cruzi quantitative chemotaxis characterization by optical tweezers***", Microscopy and Microanalysis, 15 (2) , 868-869 (2009) DOI: 10.1017/S1431927609097578.
16. A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, A. Fontes, C. V. Stahl, J. R. Santos-Mallet, S. A. O. Gomes, D. Feder and C. L. Cesar, "***Study of Quantum Dots Labeled Trypanosoma cruzi - Rhodnius prolixus Interaction by Real Time Confocal Images***", MICROSCOPY AND MICROANALYSIS Volume: 15 Suplemento: 2 Páginas: 20-21 (2009), DOI: 10.1017/S1431927609097591.
17. A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, W. M. Faustino, G. J. Jacob, A. Fontes, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, C. V. Stahl, J. R. Santos-Mallet, S. A. O. Gomes and D. Feder, "***Study of optically trapped living Trypanosoma cruzi/Trypanosoma rangeli - Rhodnius prolixus interactions by real time confocal images using CdSe quantum dots***", Proceedings of SPIE, 7038, 703810, (2008), DOI: 10.1117/12.761563.
18. D. B. Almeida, W. M. Faustino, G. J. Jacob, A. A. de Thomaz, L. C. Barbosa, O. L. Alves, P. M. A. Farias, B. S. Santos, A. Fontes, S. A. O. Gomes, D. Feder, I. O. Mazali and C. L. Cesar, "***Simple silanization routes of CdSe and CdTe nanocrystals for biological applications***", Proceedings of SPIE, 7030, 70300I (2008).
19. G. J. Jacob, D. B. Almeida, W. M. Faustino, E. Rodrigues, C. H. Brito-Cruz, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, "***Quantum confinement effects on the phonons of PbTe quantum dots in tellurite glasses***", Proceedings of SPIE, 6892, 689207 (2008), DOI: 10.1117/12.761680 .
20. G. J. Jacob, D. B. Almeida, W. M. Faustino, E. F. Chillce, E. Rodriguez, C. H. Brito Cruz, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, "***PbTe quantum dots in tellurite glass microstructured optical fiber***", Proceedings of SPIE, 6902, 690206 (2008).
21. A. A. R. Neves, A. Fontes, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, "***Exact theory of optical forces of mie scatterers exposed to high numerical aperture beams examined with 3D photonic force measurements***", Proceedings of SPIE, 6483, 648309 (2007).
22. A. A. R. Neves, A. Fontes, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, "***Exact partial wave expansion of optical beams with respect to arbitrary origin***", Proceedings of SPIE, Volume 6326, 63260J (2006).
23. A. A. R. Neves, A. Fontes, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, "***Double Optical Tweezers for 3D photonic force measurements of Mie scatterers***", Proceedings of SPIE, Volume 6326, 63260L (2006).
24. A. A. R. Neves, A. Fontes, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, "***Double optical tweezers for 3D photonic force measurements***", Microscopy and Microanalysis, 12 (2) , 1760-1761 (2006).

25. A. A. R. Neves, A. Fontes, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, **“Exact partial wave expansion for an arbitrary optical beams”**, *Microscopy and Microanalysis*, 12 (2), 1762-1763 (2006).
26. A. A. R. Neves, A. Fontes, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, **“Optical tweezers 3D photonic force spectroscopy”**, *Proceedings of SPIE*, Volume 6131, 61310F (2006).
27. P. M. A. Farias, B. S. Santos, F. D. Menezes, A. G. Brasil Jr., L. B. Lima, D. C. N. Silva, A. A. S. Vieira, R. Ferreira, A. Fontes, D. B. Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, **“Monitoring activity of living cells marked with colloidal semiconductor quantum dots”**, *Proceedings of SPIE*, Volume 6088, 60880G (2006)

1.3.2 Resumos curtos publicados em periódicos

1. C. S. Vieira, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, A. Fontes, W. M. Faustino, C. L. Cesar, S. A. O. Gomes, J. Santos-Mallet and D. Feder, **“Confocal imaging of Living Trypanosoma cruzi - vector interaction with CdTe quantum dots stained”**, apresentação Oral na XXIV Reunião da Sociedade de Protozoologia e XXXV Reunião para Pesquisa Básica em Doença de Chagas, Águas de Lindóia, 27-29 outubro de 2008

1.3.3 Apresentações em congressos internacionais

1. D. B. Almeida, E. Rodriguez, A. A. de Thomaz, L. C. Barbosa, E. Jimenez and C. L. Cesar, **“Luminescent thiol capped colloidal PbTe quantum dots synthesized using laser ablation”**, *Photonics West*, 23 - 28 January 2010, San Francisco, California, USA – oral
2. D. B. Almeida, E. Rodriguez, R. S. Moreira, L. C. Barbosa, E. Jimenez and C. L. Cesar, **“Thiol capped colloidal CdTe quantum dots synthesized using laser ablation”**, *Optics and Photonics 2000 da The International Society for Optical Engineering – SPIE*, San Diego, California, EUA, em agosto de 2009. Oral. *Proc. SPIE*, Vol. 7393, 739304 (2009); doi:10.1117/12.826211
3. D. B. Almeida, E. Rodriguez, R. Moreira, S. Agouram, L. C. Barbosa, E. Jimenez, C. L. Cesar, **“Laser Ablation Synthesis Route of CdTe Colloidal Quantum Dots for Biological Applications”**, *European Conference on Biomedical Optics*, Munique 14 a 18 de julho 2009. Oral. *Proc. SPIE*, Vol. 7371, 73710F (2009); doi:10.1117/12.831723
4. D. B. Almeida, W. M. Faustino, G. J. Jacob, A. A. de Thomaz, L. C. Barbosa, O. L. Alves, P. M. A. Farias, B. S. Santos, A. Fontes, S. A. O. Gomes, D. Feder, I. O. Mazali and C. L. Cesar, **“Simple silanization routes of CdSe and CdTe nanocrystals for biological applications”**, aceito para apresentação oral na Conferência *Optics and Photonics 2007 da The International Society for Optical Engineering – SPIE*, San Diego, California, EUA, em agosto de 2008.
5. A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, E. Jimenez, V. Pelegati, J. Adur, H. F. Carvalho and C. L. Cesar, **“Fluorescence Lifetime Imaging, Energy Transfer and Fluorescence Correlation Spectroscopy in Si and CdTe colloidal Quantum Dots”**, ORAL, *SPIE Photonics West 2012*, San Francisco, California, USA, January 21-26 (2012).

6. E. F. Rodriguez, D. B. Almeida, S. Agouram, R. S. Moreira, C. L. Cesar, E. J. Villar and L. C. Barbosa, ***"Influence of the growing parameters on the size distribution of PbTe nanoparticles produced by laser ablation under inert gas atmosphere"***, ORAL, SPIE Photonics West 2012, San Francisco, California, USA, January 21-26 (2012).
7. C. V. Stahl, D. B. Almeida, A. A. de Thomaz, R. F. S. Menna-Barreto, J. R. Santos-Mallet, C. L. Cesar, S. A. O. Gomes and D. Feder, ***"Ultrastructural effect of CdTe Quantum dots in Trypanosoma cruzi epimastigotes"***, 17 International Microscopy Congress [IMC17], 19-24 September/2010, Rio de Janeiro, Brazil.
8. C. V. Stahl, D. B. Almeida, A. A. de Thomaz, A. Fontes, J. R. Santos-Mallet, C. L. Cesar, S. A.O. Gomes and D. Feder, ***"Studying nanotoxic effects of CdTe Quantum dots in Trypanosoma cruzi."*** Photonics West, 23 - 28 January 2010, San Francisco, California, USA – oral. Proc. SPIE, Vol. 7575, 757513 (2010); doi:10.1117/12.842558
9. C. R. Chaves, D. B. Almeida, C. L. Cesar, B. S. Santos, P. M. A. Farias, ***"Silica capped CdS/Cd(OH)₂ quantum dots for biological applications"***, Photonics West, 23 - 28 January 2010, San Francisco, California, USA – oral. Proc. SPIE, Vol. 7575, 757504 (2010); doi:10.1117/12.843182
10. A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, A. Fontes, C. V. Stahl, J. R. Santos-Mallet, S. A. O. Gomes, D. Feder and C. L. Cesar, ***"Evidence of chemotaxis by quantitative measurement of the force vectors of Trypanosoma cruzi in the vicinity of the Rhodnius prolixus midgut wall cells"***, Optics and Photonics da The International Society for Optical Engineering – SPIE, San Diego, California, EUA, em agosto de 2009. Oral. Proc. SPIE, Vol. 7400, 740009 (2009); doi:10.1117/12.826314
11. A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, A. Fontes, C. V. Stahl, J. R. Santos-Mallet, S. A.O. Gomes, D. Feder and C. L. Cesar, ***"Study of Quantum Dots Labeled Trypanosoma cruzi - Rhodnius prolixus Interaction by Real Time Confocal Images"***, Microscopy and Microanalysis Meeting 2009, Richmond, Virginia, USA, apresentação oral
12. A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, W. M. Faustino, G. J. Jacob, A. Fontes, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, C. S. Vieira, T. C. M. Gonçalves, J. R. Santos-Mallet, S. A.O. Gomes and D. Feder, ***"Study of optically-trapped living trypanosoma cruzi-rhodnius prolixus interactions by real time confocal images using CdTe quantum dots"***, aceito para apresentação oral na Conferência Optics and Photonics 2007 da The International Society for Optical Engineering – SPIE, San Diego, California, EUA, em agosto de 2008.
13. G. J. Jacob, D. B. Almeida, W. M. Faustino, E. Rodriguez, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, ***"PbTe quantum dots in tellurite-glass microstructure optical fiber"***, Oral paper 6902-5, da conferência Quantum Dots, Particles, and Nanoclusters V, Photonics West 2008 da The International Society for Optical Engineering – SPIE, San Jose, California, EUA, 19 a 24 de janeiro de 2008.
14. G. J. Jacob, D. B. Almeida, W. M. Faustino, E. Rodriguez, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, ***"Quantum confinement effects on the optical phonons of PbTe quantum dots in telluride glasses"***, Oral paper 6892-6, da conferência Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructure Materials XI, Photonics West 2008 da The International Society for Optical Engineering – SPIE, San Jose, California, EUA, 19 a 24 de janeiro de 2008.
15. V. B. Pelegati, J. Adur, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, M. O. Baratti, H. F. Carvalho and C. L. Cesar, ***"Multimodal Optical Setup for Nonlinear and Fluorescence Lifetime Imaging Microscopies: Improvement on a Commercial Confocal Inverted Microscope"***, ORAL, SPIE Photonics West 2012, San Francisco, California, USA, January 21-26 (2012).

16. J. Adur, V. B. Pelegati, A. A. de Thomaz, F. Bottcher-Luiz, L. A. L. A. Andrade, D. B. Almeida, H. F. Carvalho and C. L. Cesar, ***“Combined nonlinear laser imaging (two-photon excitation fluorescence, second and third harmonic generation, and fluorescence lifetime imaging microscopies) in ovarian tumors”***, ORAL, San Francisco, California, USA, January 21-26 (2012).
17. V. B. Pelegati, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, J. Adur, M. O. Baratti, H. F. Carvalho and C. L. Cesar, ***“Totally Integrated Linear and Non-Linear Optics Multimodal Microscopy Platform to Understand Single Cell Processes”***, POSTER, SPIE Photonics West 2012, San Francisco, California, USA, January 21-26 (2012).
18. J. Adur, A. E. Ferreira, L. D’Souza-Li, V. B. Pelegati, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, M. O. Baratti, H. F. Carvalho and C. L. Cesar, ***“Quantitative Second Harmonic Generation Imaging to Detect Osteogenesis Imperfecta in Human Skin Samples”***, POSTER, San Francisco, California, USA, January 21-26 (2012).
19. J. Adur, M. Bianchi, S. Viale, M. F. Izaguirre, D. B. Almeida, V. H. Casco, H. F. Carvalho and C. L. Cesar, ***“Nonlinear Optical Microscopy applied to study the histological features of human and murine colon”***, accepted to The XI Brazilian Symposium on Extracellular Matrix and VI International Symposium on Extracellular Matrix (SIMEC 2011), a ser realizado no período 21-24/agosto de 2011 em Búzios, RJ, Brasil.
20. J. Adur, V. B. Pelegati, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, L. A. L. A. Andrade, F. Böttcher-Luiz and C. L. Cesar, ***“Multimodal Nonlinear Optical Microscopy used to Discriminate Epithelial Ovarian Cancer”***, European Conference on Biomedical Optics, Munique 22 a 26 de maio 2010. Oral.
21. S. A. O. Gomes, C. V. Stahl, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, J. R. Santos-Mallet, C. L. Cesar and D. Feder, ***“Quantum Dots-Lectin bioconjugated labeled Trypanosoma cruzi by confocal microscopy”***, 17 International Microscopy Congress [IMC17], 19-24 September/2010, Rio de Janeiro, Brazil.
22. A. A. de Thomaz, C. V. Stahl, D. B. Almeida, A. Fontes, J. R. Santos-Mallet, C. L. Cesar, D. Feder and S. A. O. Gomes, ***“Studying chemotaxis in real time using optical tweezers: Applications for interactions study in Rhodnius prolixus-Trypanosoma cruzi/Trypanosoma rangeli”***, Photonics West, 23 - 28 January 2010, San Francisco, California, USA - oral
23. A. A. de Thomaz, A. Fontes, D. B. Almeida, C. V. Stahl, J. R. Santos-Mallet, S. A. O. Gomes, D. Feder and C. L. Cesar, ***“Trypanosoma cruzi Quantitative Chemotaxis Characterization by Optical Tweezers”***, Microscopy and Microanalysis Meeting 2009, Richmond, Virginia, USA, Poster.
24. A. A. de Thomaz, L. Y. Pozzo, A. Fontes, D. B. Almeida, C. V. Stahl, J. R. Santos-Mallet, S. A. O. Gomes, D. Feder, D. C. Ayres, S. Giorgio and C. L. Cesar, ***“Optical Tweezers Force Measurements to Study Parasites Chemotaxis”***, European Conference on Biomedical Optics, Munique 14 a 18 de julho 2009. Poster. Proc. SPIE, Vol. 7367, 73671A (2009); doi:10.1117/12.831480
25. A. A. R. Neves, A. Fontes, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, ***“Exact Theory of Optical Forces of Mie Scatterers Exposed to High Numerical Aperture Beams Examined with 3D Photonic Force Measurements”***, Oral paper 6483-07, Complex Light and Optical Forces, Photonics West 2007 da The International Society for Optical Engineering – SPIE, San Jose, California, EUA, 20 a 25 de janeiro de 2007.
26. A. A. R. Neves, A. Fontes, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, D. B. de Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, ***“Double Optical Tweezers for 3D Photonic Force Measurements of Mie Scatterers”***, Oral paper 6326-23, Optical Trapping and Optical Micromanipulation III, Optics and Photonics 2006 da The International Society for Optical Engineering – SPIE, San Diego, California, EUA, 13 a 17 de agosto de 2006.
27. A. A. R. Neves, A. Fontes, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, D. B. de Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, ***“Exact Partial Wave Expansion of Optical Beams with Respect to Arbitrary Origin”***, Oral paper 6326-21,

Optical Trapping and Optical Micromanipulation III, Optics and Photonics 2006 da The International Society for Optical Engineering – SPIE, San Diego, California, EUA, 13 a 17 de agosto de 2006.

28. A. A. R. Neves, A. Fontes, W. L. Moreira, A. A. de Thomaz, D. B. Almeida, L. C. Barbosa and C. L. Cesar, “*Optical Tweezers 3D Photonic Force Spectroscopy*”, accepted para a conferência Photonics West 2006, da The International Society for Optical Engineering – SPIE, San Jose, California, 21 a 26/01/2006 oral 6131-16
29. P. M. A. Farias, B. S. Santos, F. D. Menezes, R. Ferreira, L. C. Barbosa, A. A. de Thomaz, A. Fontes, D. B. Almeida and C. L. Cesar, “*Monitoring Activity of Living Cells Marked with Colloidal Semiconductor Quantum Dots*”, Photonics West 2006, da The International Society for Optical Engineering – SPIE, San Jose, California, 21 a 26/01/2006 oral 6088-17.

1.4 Estrutura da tese

Após este capítulo introdutório, apresenta-se o capítulo 2, dedicado à teoria de crescimento dos nanocristais coloidais, para ilustrar a importância dos diferentes parâmetros envolvidos nas sínteses de nossas amostras. Neste capítulo também é discutida a técnica de ablação a laser em líquidos e os mecanismos de formação dos nanocristais através desta classe de sínteses.

Na seção seguinte, descrevo os métodos de sínteses, tanto químicas como por ablação a laser, usados para a obtenção de minhas amostras e apresento suas caracterizações óptica e estrutural inicial.

O quarto capítulo é dedicado aos resultados obtidos aplicando minhas amostras como marcadores biológicos fluorescentes, dando ênfase aos artigos publicados em colaboração com os grupos do Laboratório de Transmissores de Leishmanioses do Instituto Oswaldo Cruz (Fiocruz) e do Laboratório de Biologia de Insetos da Universidade Federal Fluminense (UFF).

No capítulo 5, descrevo a montagem de um sistema de caracterização óptica adaptando um criostato, um espectrômetro e um sistema de medida de tempo de vida de fluorescência a um microscópio confocal. Este trabalho de instrumentação resultou em um sistema capaz de caracterizar nossas amostras com resolução temporal, espectral espacial e térmica. Isso permitiu a obtenção de nossas medidas de fotoluminescência de emissão por absorção de dois fótons, apresentadas no capítulo 6, acompanhadas de uma descrição dos principais modelos para confinamento quântico, assim como uma discussão sobre regras de seleção de transições eletrônicas por absorção de 1 ou 2 fótons. Finalizo com o capítulo de conclusões e perspectivas, no qual avalia-se o trabalho já feito e definem-se suas futuras direções.

Capítulo 2

Sistemas Coloidais

Equation Chapter 2 Section 1

Materiais nanométricos, *grosso modo*, podem ser sintetizados através do material *bulk*, que é desgastado ou desintegrado até que se atinja o tamanho necessário. Esta estratégia de obtenção de nanopartículas é chamada de *top-down*. Na outra forma, *bottom-up*, constrói-se a nanopartícula pela agregação de átomo a átomo até alcançar o tamanho desejado. As distinções entre essas duas estratégias se colocam, hoje, em um contexto mais amplo da produção de materiais, na distinção entre os métodos de fabricação subtrativos e aditivos. Até o momento predominam os métodos subtrativos de produção, que implicam em desgastar os materiais até adquirirem a forma desejada. Atualmente, esse predomínio está sendo desafiado pelos métodos aditivos, principalmente pelo uso da impressão 3D, que estão mostrando capacidade de imprimir órgão humanos^{28; 29} até casas³⁰.

Entretanto, as dificuldades técnicas do universo nano não deixam muita margem de escolha entre as duas estratégias. Por exemplo, as metodologias *top-down*, como *etching* químico, *Focused Ion Beam* (FIB), *electron etching*, entre outras, conseguem produzir materiais de qualidade até dimensões da ordem de dezenas de nm apenas. Já Pontos Quânticos com forte confinamento eletrônico, só alcançado em dimensões menores do que 10 nm, tipicamente de 2 a 5 nm, têm sido produzidos apenas por métodos *bottom-up*. *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), *Chemical Beam Epitaxy* (CBE) são exemplos de métodos *bottom-up* bons para a produção de estruturas nanométricas em 2D, como poços quânticos. Os primeiros pontos quânticos foram produzidos por síntese química em vidros³¹ logo seguido pela síntese química em solução coloidal^{32; 33}. O método de ablação a laser é também *bottom-up* a despeito da aparente contradição de sua utilização para desgastar um material. Isso porque o material desbastado pelo laser é apenas a fonte de átomos utilizada na formação da nanopartícula, que ocorre a nível atômico, as vezes na própria pluma formada pela ablação, as vezes na superfície do substrato.

Nesse aspecto a técnica é semelhante às técnicas de MBE e CBE. Nesse capítulo, mostraremos que, no final, as nanopartículas são formadas de modo semelhante ao da síntese química.

Qualquer que seja a metodologia *bottom-up* utilizada percebe-se que para o controle dos materiais produzidos é necessário entender: (1) como os átomos se agregam levando ao crescimento das nanopartículas; (2) como parar esse crescimento no tamanho desejado, o que significa, no fundo, controlar o tamanho das partículas; e (3) como estabilizar as nanopartículas conferindo-lhes a robustez necessária para sua utilização. O objetivo desse capítulo, portanto, é descrever a base do conhecimento atual da cinética de crescimento das nanopartículas, do controle de tamanhos e da dispersão de tamanhos e da estabilização das mesmas.

2.1 Histórico dos trabalhos do Grupo em Pontos Quânticos Coloidais e Cinética de Crescimento

A vasta experiência de nosso grupo de pesquisa em sínteses de PQs foi certamente acompanhada pela descrição teórica da cinética de crescimentos destes nanocristais. As primeiras descrições desta teoria por membros de nosso grupo surgem no trabalho de doutorado de Janúncio A. de Medeiros Neto, em 1992²⁵, na qual se inicia a discussão sobre sínteses usando supersaturação do soluto e a relação das concentrações iniciais de precursores com o tamanho, quantidade e a homogeneidade das partículas, sempre tendo em mente a aplicação da teoria para crescimento de PQs em matrizes vítreas.

Esta discussão foi estendida na dissertação de mestrado de 1996 de Victor C. S. Reynoso na qual o autor faz comentários sobre o comportamento do raio das nanopartículas após longo tempo de crescimento. Em 2000 esta discussão foi aprofundada no trabalho teórico de Cristiane Oliveira de Faria, contendo simulações de crescimento de PQs em vidros.

Nossos primeiros trabalhos em PQs coloidais resultaram nas dissertações de mestrado de Antonio A. R. Neves em 2002 e Wendel L. Moreira em 2005. Nelas, a teoria de cinética de crescimento é mantida nas discussões, porém as particularidades do meio coloidal são postas em primeiro plano. Em 2004, em sua tese de doutorado, Eugenio Rodriguez Gonzalez discute a cinética de crescimento de nanopartículas fabricadas por ablação a laser em meio evacuado, pois a forma e a taxa de geração de precursores e a baixa densidade do ambiente têm implicações profundas nos parâmetros da síntese.

No ano de 2008 terminei meu trabalho de mestrado com pontos quânticos coloidais em meio aquoso. Na seção de coloides apresento um compêndio da literatura sobre o assunto, nos moldes de Neves e Moreira, porém avanço um pouco discutindo alguns aspectos microscópicos do comportamento das partículas.

Neste trabalho de doutorado é inevitável voltarmos a esta discussão, pois é dela que os principais parâmetros de síntese emergem. Primeiramente, descreverei a cinética de crescimento de partículas no contexto da síntese de nanopartículas coloidais. Em uma segunda parte, apresento a teoria da formação de partículas por ablação a laser, em um modo diferente ao feito por Gonzalez, pois estendo a discussão para ablação a laser em ambientes confinados (no nosso caso, em líquidos). Na parte final deste capítulo discuto os modos de estabilização de partículas coloidais.

2.2 Definição de sistemas coloidais

Conforme diminuimos o tamanho de uma partícula, a razão entre os átomos de superfície e os átomos internos aumenta, variando de praticamente 0, para estruturas *bulk*, até valores maiores que 1, em partículas de poucos átomos. Os átomos residentes na interface têm menos ligações e primeiros vizinhos, comparados com seus pares no interior da partícula. Isso gera uma força resultante apontando para o interior do sólido, que diminui a distância entre os átomos de superfície e seus vizinhos no interior. Essa distância menor acarreta em um incremento de energia potencial, denominado *energia de superfície*. Essa energia é especialmente alta em sistemas nanoestruturados, cuja fração de átomos de superfície é alta. Tendo em vista a tendência natural de qualquer sistema minimizar sua energia, nanoestruturas são instáveis e tendem rapidamente a aglomerar-se.

Um sistema coloidal consiste de, pelo menos, duas substâncias em fases diferentes. Há a fase dispersa, que pode ser tanto sólida, líquida ou gasosa, dividida em particulados com pelo menos uma de suas dimensões entre $10\ \mu\text{m}$ e $1\ \text{nm}$. A outra fase, chamada de contínua, que também pode ser sólida, líquida ou gasosa, é denominada *meio de dispersão* e, como o nome diz, é o meio no qual o particulado da fase dispersa se encontra.

Sistemas coloidais são conhecidos há séculos e descritos, por exemplo, como “ouro extremamente bem dividido em um fluido” por Juncher e Macquer em 1774, no caso de nanopartículas de ouro dispersas em líquido³⁴.

Não existe uma definição rigorosa quanto aos tamanhos máximo e mínimo de uma partícula coloidal. Elas devem possuir dimensões de, pelo menos, uma ordem de grandeza maior do que as moléculas que formam a fase contínua, resultando em um limite mínimo de tamanho de $\sim 1 \text{ nm}$. As dimensões máximas são limitadas pela presença do movimento Browniano, no qual a partícula possui uma agitação térmica de uma “grande molécula”. Esta movimentação deve ter a mesma ordem de dimensão da partícula, fornecendo um teto de tamanho da ordem de $10 \mu\text{m}$.

A denominação coloide abrange vários sistemas, porém o tipo discutido neste trabalho, enquadra-se na categoria de partículas sólidas dispersas em um líquido. A solução resultante é usualmente chamada de suspensão ou dispersão.

O processo de condensação dos precursores dissolvidos no meio formando a nanopartícula pode ocorrer de forma que estes sejam depositados em núcleos formados pelo mesmo material, um processo chamado de nucleação homogênea, que é o nosso caso. Pode-se crescer o material em uma semente de material diferente, o que caracterizaria a nucleação heterogênea como, por exemplo, o crescimento de nanofios de semicondutores usando nanopartículas em metais nobres como núcleos.

No processo de minimização da energia livre de *Gibbs*, o núcleo pode crescer indefinidamente até tornar-se *bulk*, o que é indesejável. Para evitar isso, é necessário estabilizar a reação após determinado ponto, evitando agregação posterior dos precursores às partículas. Usualmente, isto é feito modificando as superfícies das partículas de modo a evitar sua interação com outras partículas e precursores no meio.

2.3 Dinâmica de Crescimento de Partículas Coloidais

O controle do tamanho dos materiais em escala nanométrica é a ferramenta básica de ajuste de suas propriedades ópticas, por isso o entendimento e o domínio dos mecanismos de crescimento de PQs é fundamental para a obtenção de amostras de qualidade. Podemos dividir a

formação de nanopartículas em três etapas: nucleação, crescimento e amadurecimento as quais discutiremos, separadamente a seguir.

2.3.1 Teoria Clássica da Nucleação Homogênea

Iniciamos essa seção com a teoria clássica da nucleação, desenvolvida na minha dissertação de mestrado, tendo como referência básica o livro do Cao³⁵. Trata-se do mesmo formalismo incluído nas teses do Janúncio Medeiros e Cristiane Oliveira para o crescimento de PQs em matrizes vítreas e que também foi apresentado nos trabalhos de Antônio Neves e Wendel Moreira, com adaptações para os PQs coloidais. Essa teoria forma a base dos estudos de precipitação de uma fase em uma solução supersaturada, quer seja de sólidos em sólidos, sólidos em líquidos ou líquidos em vapor.

Nessa tese, entretanto, ampliamos o escopo da teoria para as condições do crescimento dos PQs coloidais de nossos experimentos, incluindo a presença dos ligantes orgânicos estabilizantes na solução de crescimento desde o início. Aproveitamos para discutir com profundidade as diferenças na cinética de crescimento de PQs em matrizes vítreas e PQs coloidais.

Um exemplo cotidiano atual que mostra o papel da supersaturação em uma transição de fase é o de uma xícara com água aquecida em um forno de micro-ondas. Em princípio a transição de fase líquido-gás deveria ocorrer a 100 °C, mas como os potenciais possuem mínimo local de equilíbrio e uma barreira entre os mesmos, a água líquida pode ser aquecida acima desta temperatura, desde que lentamente, sem perturbações externas. Assim que jogamos açúcar nessa água super aquecida ela borbulha abruptamente. Esse processo também pode ocorrer na direção inversa, esfriando o vapor de água lentamente é possível obter a fase vapor abaixo de 100°C super saturada. Gotículas de água começarão, então, a se formar à partir da fase gasosa.

Outro exemplo da supersaturação é dado pela pressão de vapor de um líquido. Em uma dada temperatura existem moléculas passando da forma líquida para vapor e vice versa. O equilíbrio será estabelecido na pressão de vapor onde os fluxos dos dois lados são iguais. A umidade relativa é dada pela razão entre a pressão das moléculas na forma de vapor pela pressão de vapor. Quando ela ultrapassa 100% a solução está supersaturada e, eventualmente, gotículas de líquido se formarão. A pressão de vapor cai fortemente com a temperatura, portanto, se a

temperatura diminui repentinamente, devido a uma frente fria por exemplo, água na forma de vapor se transformará em água líquida e choverá. Entretanto, o processo de formação das gotículas de água não é instantâneo, requerendo algum tempo para nucleação e crescimento, formando nuvens e eventualmente chovendo.

Esse é um processo muito semelhante ao da formação dos PQs em uma solução supersaturada. O diagrama da Figura 2.1, extraída de meu trabalho de mestrado, ilustra esse processo de transição de fase.

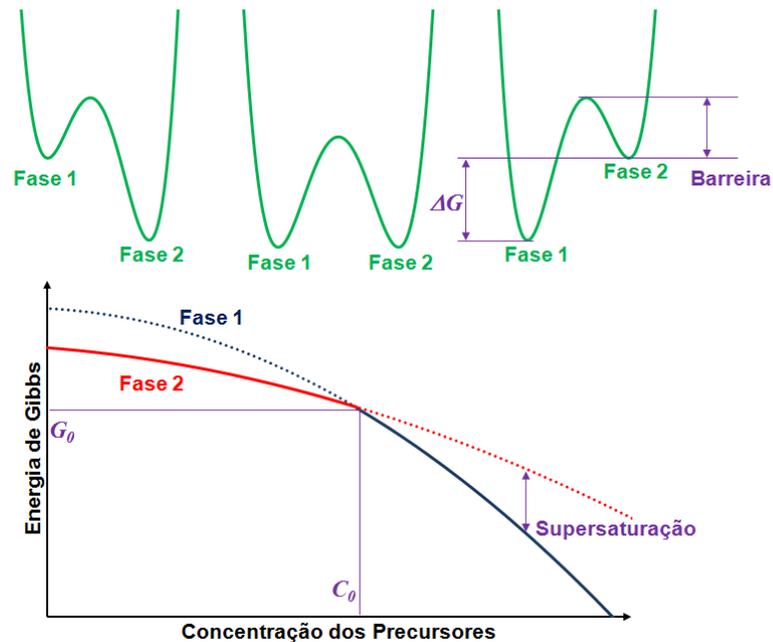


Figura 2.1: Variação da Energia de *Gibbs* em função da concentração de precursores. Extraído da dissertação de mestrado de Diogo Almeida³⁶.

Para concentrações abaixo de C_0 a fase 2 tem um mínimo de energia menor do que a fase 1. Na concentração C_0 as duas fases têm o mesmo mínimo e podem coexistir, enquanto para concentrações acima de C_0 a fase 1 tem o menor dos mínimos. Se a concentração mudar lentamente, sem maiores perturbações, o sistema pode permanecer no mínimo local da fase 2 formando uma solução super saturada, pois existe uma barreira de potencial a ser vencida para a mudança de fase. Flutuações de qualquer natureza, então, iniciam a transição de fase.

2.3.1.1 Termodinâmica de transições de fase

As transições de fase mais comuns se processam com a temperatura e pressão constantes. A energia livre de *Gibbs* para uma fase é dada por $G = U + PV - TS$. Como $dU = TdS - PdV$, o diferencial da energia de *Gibbs* é dado por $dG = VdP - SdT$ e $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$. Isso significa que nas condições de uma transição de fase com P e T constantes a energia de *Gibbs* se conserva, o que a torna o potencial termodinâmico de interesse do processo de transição de fase.

No nosso problema as duas fases são dadas pelos monômeros dispersos na solução ou cristalizados no estado sólido dos PQs. A variação da energia de *Gibbs* da nanopartícula terá dois termos, um de volume, negativo, e um de superfície, positivo, devido à tensão superficial, e pode ser expressa como:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{g_d - g_c}{v_m} + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

Onde γ é a tensão superficial, v_m o volume ocupado por um monômero e $g_{d,c}$ é a função de *Gibbs* por monômero nas fases dispersa e cristalina, respectivamente, tal que a mudança de energia livre de *Gibbs* é dada por:

$$g_d - g_c = -k_B T \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (2.2)$$

Para que a nucleação aconteça é necessário que $g_c < g_d$. Como nas diversas teses do grupo que descreveram esse processo, percebemos que o termo negativo depende do raio ao cubo enquanto o positivo varia com o raio ao quadrado, significando que existirá um máximo da energia de *Gibbs* conforme ilustra a Figura 2.2.

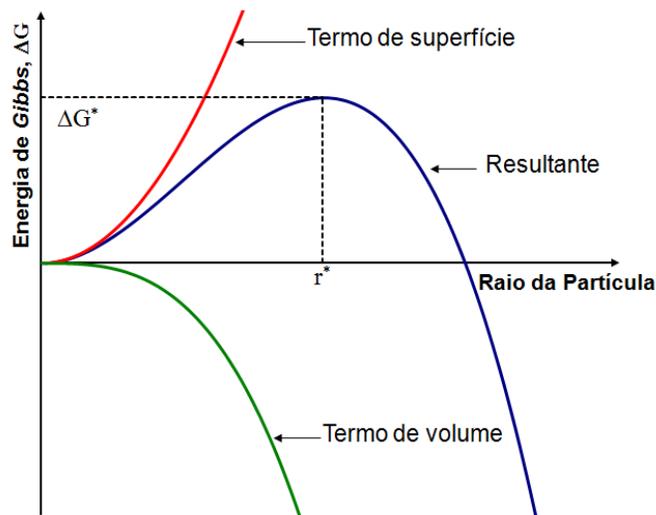


Figura 2.2 : Ilustração da equação (2.1) com os termos de volume e de superfície e a formação da barreira³⁶.

Esse ponto de máximo define um raio crítico dado pela condição $\frac{d}{dr} \Delta G = 0$ e pode ser rapidamente calculado como:

$$r^* = \frac{2v_m\gamma}{(g_d - g_c)} \quad (2.3)$$

Para esse raio, temos a energia de *Gibbs* crítica, dada por:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2v_m\gamma}{g_d - g_c} \right)^2 \gamma = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \gamma \quad (2.4)$$

Este é o valor da barreira de potencial ilustrada na Figura 2.2. Partículas com raios maiores do que o raio crítico tendem a crescer para diminuir a energia livre, enquanto partículas menores tendem a se redissolver. Nesse ponto o tamanho do raio crítico dos núcleos formados estaria definido se não fosse o fato de que a energia livre de *Gibbs* na fase dispersa depende do raio da partícula através da relação de *Gibbs-Thomson*.

2.3.1.2 Relação de *Gibbs-Thomson*

Consideremos os monômeros dispersos na solução como um gás ideal de partículas não interagentes. O *ensemble* estatístico T-P é aquele em que a temperatura, pressão e número de

partículas são fixados, enquanto as outras grandezas termodinâmicas são extraídas como valores médios. Nesse *ensemble*, a probabilidade de encontrar o sistema com energia \mathcal{E}_i em um volume V_i é dada por:

$$p_i = \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_i + PV_i)}}{\sum_i e^{-\beta(\mathcal{E}_i + PV_i)}} \quad (2.5)$$

e o potencial termodinâmico é dado por:

$$\Theta = \sum_i e^{-\beta(\mathcal{E}_i - PV_i)} \quad (2.6)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$. A energia de Gibbs é calculada do potencial T-P através da expressão:

$$G(P, T, N) = -k_B T \ln \Theta \quad (2.7)$$

Pode-se mostrar a coerência dessas expressões derivando, com relação à β , a identidade:

$$e^{\beta(G - \mathcal{E}_i - PV_i)} = \sum_i p_i = 1 \quad \rightarrow \quad \frac{d}{d\beta} e^{\beta(G - \mathcal{E}_i - PV_i)} = 0 \quad (2.8)$$

Usando o fato de que $\beta \frac{\partial G}{\partial \beta} = TS$, $U = \sum_i p_i \mathcal{E}_i$ e $V = \sum_i p_i V_i$, temos:

$$\left(G + \beta \frac{dG}{d\beta} \right) - \sum_i p_i \mathcal{E}_i - P \sum_i p_i V_i = 0 \quad \rightarrow \quad G = U + PV - TS \quad (2.9)$$

O potencial termodinâmico T-P pode ser calculado integrando o potencial do *ensemble* canônico, dado por $Z = \sum_i e^{-\beta \mathcal{E}_i}$, em relação a V como:

$$\Theta = \int_0^\infty e^{-\frac{PV}{k_B T}} Z(V) dV \quad (2.10)$$

A função de partição do ensemble canônico incluindo a correção $1/N!$ por conta da entropia de arranjo, a qual evita o paradoxo de *Gibbs* da mistura, é dada por:

$$Z(V) = \frac{V^N}{N!} \left[\frac{1}{h} \int e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp \right]^{3N} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (2.11)$$

Assim a o potencial T-P, calculado através de:

$$\Theta = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{N!} \int_0^\infty e^{-\frac{PV}{k_B T}} V^N dV \quad (2.12)$$

é dado por:

$$\Theta = \left[\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{N}{V} \right]^N \quad (2.13)$$

Aqui usamos o fato de que, para um gás ideal, $PV = Nk_B T$, $\int_0^\infty t^N e^{-t} dt = N!$ e que

$N + 1 \cong N$. A energia livre de *Gibbs* de um gás ideal, então, é dada por:

$$G = Nk_B T \left[\ln \left(\frac{N}{V} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi mk_B T} \right) \right] \quad (2.14)$$

A energia livre de *Gibbs* da fase dispersa por monômero será dada, então, por:

$$g_d = k_B T \left[\ln(C) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi mk_B T} \right) \right] \quad (2.15)$$

com $C = N/V$ sendo a concentração de monômeros. Já a energia livre de *Gibbs* da fase cristalina por monômero, uma constante, pode ser expressa sem perda de generalidade como:

$$g_c = k_B T \left[\ln(C_\infty) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right) \right] \quad (2.16)$$

A subtração das duas é dada por:

$$g_d - g_c = k_B T \ln \left(\frac{C}{C_\infty} \right) \quad (2.17)$$

Substituindo essa expressão na equação do raio crítico obtemos a expressão do *Gibbs-Thomson*:

$$C(r) = C_\infty e^{\frac{2v_m \gamma}{k_B T r}} \quad (2.18)$$

A interpretação do C_∞ agora fica clara, pois será a concentração de equilíbrio de uma esfera de raio infinito, ou seja, uma superfície plana. A concentração de *Gibbs-Thomson*, então, é a concentração de equilíbrio na superfície de um cristal esférico de raio r no qual partículas saem da fase cristalina para a dispersa por emissão termoiônica, que depende do raio na forma $e^{\frac{2v_m \gamma}{k_B T r}}$ e migram da fase dispersa para a cristalina proporcionalmente à concentração dos monômeros na superfície do cristal.

Nesse caso, podemos descrever o raio crítico da seguinte forma: suponha que a troca de monômeros entre a região da superfície do cristal e sua fase sólida seja muito mais rápida do que a difusão que abastece as adjacências da superfície com monômeros e, que inicialmente, a concentração de monômeros é dada por C_s representada pela linha horizontal superior da Figura 2.3. A curva vermelha representa a relação de *Gibbs-Thomson*. O cruzamento das duas curvas é o raio crítico. Note que partículas com raio menor do que esse apresentarão uma concentração na superfície maior do que a concentração da solução C_s levando a uma difusão dos monômeros para longe da mesma. Isso significa que a partícula está perdendo monômeros, ou seja, redissolvendo. Já a concentração na superfície das partículas maiores do que esse raio crítico será menor do que a da solução C_s e a difusão ocorre na direção da partícula levando-a a crescer.

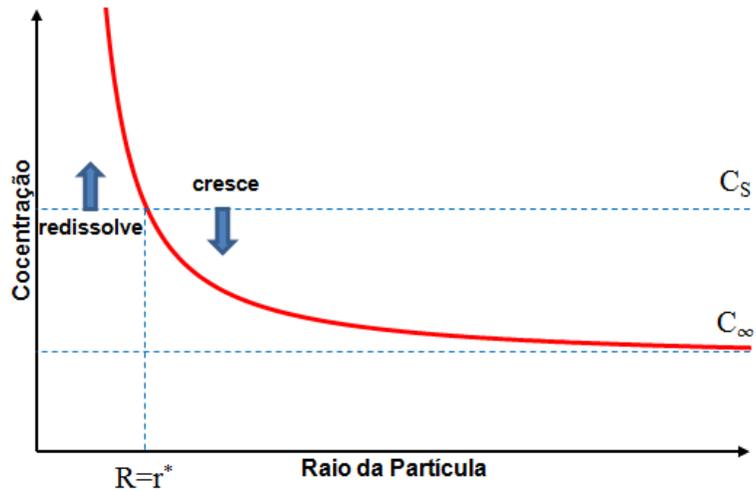


Figura 2.3: gráfico típico de concentração pelo raio de uma partícula que segue a relação *Gibbs-Thomson*.

Nesse ponto é importante estabelecer o papel de um dos parâmetros mais importantes na síntese de PQs, a temperatura. O fato de que C_∞ também depende da temperatura, usualmente na

forma $C_\infty = C_f e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$, é importante na análise do raio crítico em função da temperatura.

Substituindo essa expressão na curva de *Gibbs-Thomson* obtém-se $C(r) = C_f e^{\frac{(2\gamma v_m - E_a r)}{k_B T r}}$. Quando

$r_o = \frac{2\gamma v_m}{E_a}$, o numerador é zero e $C(r) = C_f$ qualquer que seja a temperatura. Isso significa que

todas as curvas $C(r, T)$ vs r se cruzam nesse ponto. Na região 1 onde $r < \frac{2\gamma v_m}{E_a}$, ou seja,

$2\gamma v_m - E_a r > 0$, as curvas de concentração de equilíbrio são tais que $C_{T_3}(r) < C_{T_2}(r) < C_{T_1}(r)$

para $T_3 > T_2 > T_1$. Já na região 2 onde $r > \frac{2\gamma v_m}{E_a}$, i.e., $2\gamma v_m - E_a r < 0$, as curvas de concentração

de equilíbrio se invertem para $C_{T_3}(r) > C_{T_2}(r) > C_{T_1}(r)$ com $T_3 > T_2 > T_1$. A Figura 2.4 ilustra o

comportamento do raio crítico em função da temperatura nos dois casos. Se a concentração for muito alta de forma que os núcleos se formam na região 1 o raio crítico diminui com o aumento de temperatura. Já se a concentração for baixa com os núcleos se formando na região 2 o raio

crítico aumenta com a temperatura. Se a concentração for exatamente C_f o raio crítico não muda com a temperatura.

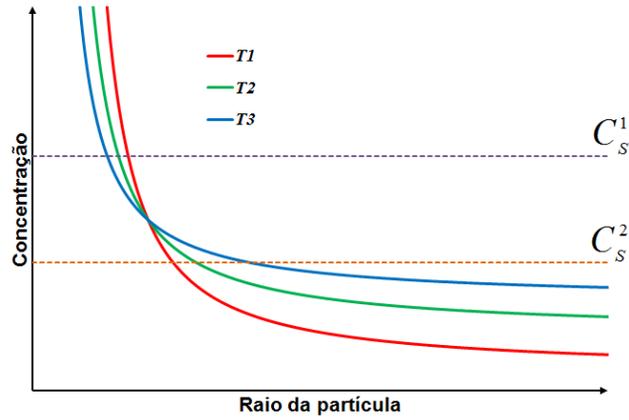


Figura 2.4: gráficos de concentração pelo raio de uma partícula que segue a relação *Gibbs-Thomson*, para diferentes temperaturas, onde $T_3 > T_2 > T_1$.

Isso fica mais explícito se substituirmos a concentração de *Gibbs-Thomson* na equação do raio crítico para expressá-lo como:

$$r^* = \frac{2\gamma v_m}{E_a + k_B T \ln\left(\frac{C_s}{C_f}\right)} \quad (2.19)$$

Percebe-se então que se $C_s > C_f$, $\ln\left(\frac{C_s}{C_f}\right) > 0$, e o raio crítico cai com a temperatura. Por outro lado, se $C_s < C_f$, $\ln\left(\frac{C_s}{C_f}\right) < 0$, e o raio crítico sobe com a temperatura. Já para $C_s = C_f$, $\ln\left(\frac{C_s}{C_f}\right) = 0$, e o raio crítico não depende da temperatura. A definição, então, do comportamento do raio crítico em função da temperatura depende da razão entre $\frac{C_s}{C_f}$.

Em princípio C_s está sobre o controle do crescedor, mas se for muito pequena não haverá nucleação de PQs e nem produção dos mesmos. Nada impede, entretanto, que no meio do

processo o crescedor possa diminuir repentinamente a concentração adicionando solvente ou vice-versa, assim como de mudar brusca ou lentamente a temperatura.

No nosso caso, para valores típicos dos parâmetros do CdTe em solução aquosa (entalpia de formação de $-25,5 \text{ kcal/mol}^{37}$, tensão superficial de 540 dyne/cm^{38} e volume molar de $41 \text{ cm}^3/\text{mol}^{38}$), obtemos um $r_o \approx 7,3 \text{ nm}$. O que enquadra nossas sínteses na região cujo raio crítico diminui com o aumento da temperatura, visto que o raio inicial de nossas partículas é inferior a 2 nm . Sendo assim, injetando os monômeros a altas temperaturas podemos obter raios iniciais menores.

2.3.2 Nucleação

Aumentando a concentração dos precursores a ponto da energia livre de *Gibbs* do sistema ser suficiente para transpor a barreira de nucleação, ilustrada na Figura 2.5, a transição de fases (íons dissolvidos para fase sólida) torna-se favorável e o processo de nucleação tem início. Uma das maneiras de ilustrar as etapas do processo de formação das nanopartículas é através de um diagrama de concentração de monômeros no solvente por unidade de tempo, conhecido como diagrama de *LaMer*³⁹. O patamar da barreira de energia livre de *Gibbs* é denotado pela concentração crítica C^* , e haverá a formação de novos núcleos enquanto a concentração no solvente for maior que esta (região II do diagrama). Quando a concentração se tornar menor do que a crítica, a nucleação cessa e as partículas recém-formadas tendem a agregar os monômeros dissolvidos, aumentando de tamanho e caracterizando a fase de crescimento.

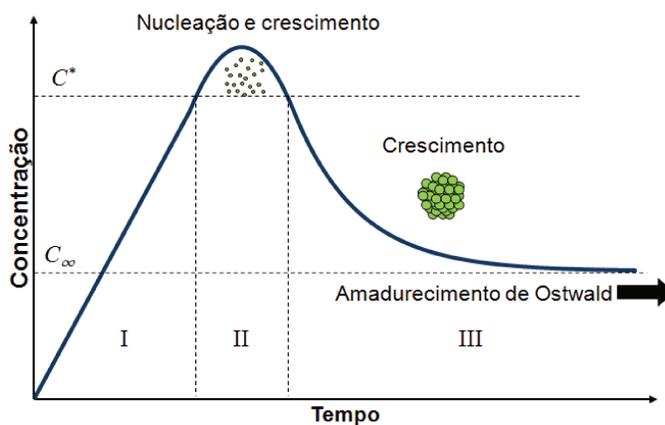


Figura 2.5: Diagrama de *LaMer*, que mostra as diferentes fases de formação da partícula em função da concentração da solução e tempo de reação.

É importante notar que o crescimento dos núcleos ocorre também durante a fase de nucleação, mas com uma taxa menor do que a da nucleação. Dessa forma, se o tempo de nucleação for muito longo, o crescimento durante a nucleação aumenta a dispersão de tamanhos dos PQs. No caso ideal as partículas seriam formadas simultaneamente e teriam o mesmo tempo de crescimento e amadurecimento, implicando que todas as partículas possuam o mesmo tamanho. O mais próximo que podemos chegar disso é através da minimização do tempo de nucleação, aumentando de forma abrupta a concentração dos precursores da reação (região I do diagrama).

A fase de crescimento é caracterizada pela diminuição da concentração média dos monômeros com o tempo. Isso porque durante essa fase os monômeros dissolvidos na solução são consumidos, agregando-se às partículas. No estágio subsequente, chamado de amadurecimento de *Ostwald*³⁵ (região III do diagrama), a concentração de monômeros se torna constante no tempo, atingindo o seu valor de equilíbrio. As partículas maiores, entretanto, continuam crescendo alimentadas pela redissolução das menores, sem mudar a concentração de monômeros na solução. Isso ocorre porque o crescimento das partículas maiores e redissolução das menores minimiza a energia de *Gibbs* do sistema, uma vez que a razão superfície/volume diminui, como visto na equação (2.1).

A seguir descreveremos como se pode mudar a distribuição de tamanhos das partículas, e sua velocidade de crescimento, no amadurecimento de *Ostwald* manipulando alguns dos vários processos simultâneos que ocorrem entre os monômeros e as partículas nessa fase.

2.3.3 Crescimento posterior dos núcleos

O processo de crescimento do núcleo cristalino no amadurecimento de *Ostwald* envolve vários processos, entre eles: 1) a geração dos monômeros; 2) difusão do monômero do meio até a superfície da partícula; 3) adsorção do monômero na superfície de crescimento e 4) crescimento da superfície devido à incorporação irreversível de monômeros na superfície sólida. Estes eventos estão correlacionados e ocorrem em taxas diferentes. O processo de menor velocidade será o limitante e determinará a dinâmica de crescimento da nanopartícula. Descreveremos abaixo a

teoria geral de crescimento, baseada na teoria LSW^{40, 41} discutindo a dominância das diferentes reações separadamente.

2.3.3.1 Processo de Difusão

Seja $\vec{J} = \rho \vec{v}$ o fluxo de partículas dado em número de partículas que atravessa uma superfície por unidade de área por unidade de tempo. O balanço da quantidade de partículas que atravessam do interior para o exterior uma superfície fechada é dado por:

$$\frac{dN}{dt} = \oint \vec{J} \cdot \vec{n} da \quad (2.20)$$

Em um processo de difusão o fluxo é dado pela lei de Fourier $\vec{J} = -D \nabla C$, onde $C = \frac{dN}{dV}$ e D

é o coeficiente de difusão, com dimensões de área/tempo. O sinal negativo significa que as partículas fluem da região com maior concentração para a região com menor concentração. Agora vamos supor um caso com simetria esférica, no qual a concentração depende apenas de r .

Nesse caso $\nabla C = \frac{dC}{dr} \vec{n}$, logo $\vec{J} \cdot \vec{n} = -D \frac{dC}{dr}$ e o fluxo de partículas por unidade de tempo para o interior de uma superfície esférica é dado por:

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{interface\ esfera} = 4\pi r^2 D \frac{dC}{dr} \quad (2.21)$$

Aqui trocamos o sinal para que o fluxo positivo seja na direção do interior da superfície esférica. Note que se $\frac{dC}{dr} > 0$, ou seja, concentração maior longe da superfície, o fluxo é para dentro da esfera, e se $\frac{dC}{dr} < 0$, concentração menor longe da superfície, o fluxo é para fora da esfera.

A equação da continuidade na ausência de fontes e sumidouros é dada por:

$$\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.22)$$

No caso estacionário não há variação da densidade média no tempo e, portanto, o segundo termo vai a zero. A equação da continuidade combinada com a lei de *Fourier* se torna, então:

$$\nabla^2 C = 0 \quad (2.23)$$

O Laplaciano em coordenadas esféricas é dado por $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$. Então

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC(r)}{dr} \right) = 0 \rightarrow r^2 \frac{dC(r)}{dr} = A \rightarrow C(r) = C_\infty \left(1 - \frac{A}{r} \right) \quad (2.24)$$

Assumindo que a uma distância r , muito longe da partícula, a concentração seja a concentração média de monômeros dissolvidos na solução.

Suponha o caso estacionário, em que $\frac{dN}{dt} = j$ é constante. A partir das equações (2.21) e

(2.24) temos que:

$$4\pi r^2 D \frac{d}{dr} \left[C_\infty \left(1 - \frac{A}{r} \right) \right] = j \rightarrow A = \frac{j}{4\pi D} \quad (2.25)$$

Seja, então, a concentração C_i de monômeros na interface partícula/solução e que estes tenham um coeficiente de difusão D_d . Na superfície do PQ, a concentração será dada por:

$$C_i = C_\infty - \frac{j}{4\pi D_d} \frac{1}{r} \quad (2.26)$$

Já em uma superfície esférica, após uma camada de difusão de espessura δ na solução, a concentração é dada por:

$$C_s = C_\infty - \frac{j}{4\pi D_d} \frac{1}{r + \delta} \quad (2.27)$$

Subtraindo (2.26) de (2.27) obtemos

$$j = 4\pi r(r + \delta) D_d \frac{C_s - C_i}{\delta} \quad (2.28)$$

Esta é a expressão do fluxo de monômeros que chegam a interface da partícula por processos de difusão. Os processos que envolvem a agregação ou dissolução dos monômeros na superfície da partícula são descritos da seguinte forma: seja o número de monômeros que migram da solução para a fase sólida (uma partícula de raio R) por unidade de tempo na interface partícula/solvente definido por:

$$j_1 = 4\pi R^2 \beta C_R \quad (2.29)$$

Onde β é uma taxa de difusão cinética e C_R a concentração média de monômeros em uma partícula de raio R . Já a taxa de monômeros redissolvidos na solução será dada por:

$$j_2 = 4\pi R^2 \beta C_i \quad (2.30)$$

O fluxo de monômeros que são agregados pela partícula, para dentro do PQ, portanto, é dado por:

$$j_i = j_2 - j_1 = 4\pi R^2 \beta (C_i - C_R) \quad (2.31)$$

A concentração C_i é uma quantidade difícil de ser medida, por isso é melhor expressá-la em termos de outras concentrações igualando 1.17 com 1.20, pois na condição de equilíbrio, $j_i = j$, na superfície de um PQ de raio $r = R$

$$4\pi R \left(1 + \frac{R}{\delta}\right) D_d (C_s - C_i) = 4\pi R^2 \beta (C_i - C_R) \quad (2.32)$$

Dessa forma obtemos que:

$$C_i = \frac{\left(1 + \frac{R}{\delta}\right) D_d C_s + \beta R C_R}{\left(1 + \frac{R}{\delta}\right) D_d + \beta R} \quad (2.33)$$

Agora o R é o tamanho do PQ, em torno de 2–5 nm, menor do que as espessuras das camadas de difusão δ , ou seja $\frac{R}{\delta} \rightarrow 0$, logo $\left(1 + \frac{R}{\delta}\right) \cong 1$. Nesse limite temos que:

$$C_i = \frac{D_d C_s + \beta R C_R}{D_d + \beta R} \quad (2.34)$$

O parâmetro β merece uma discussão mais aprofundada, inclusive para comparar resultados de diferentes autores na literatura. A taxa com que uma reação ocorre é descrita da forma:

$$\beta = B e^{\frac{\Delta G^*}{k_B T}} \quad (2.35)$$

Onde B é um parâmetro com dimensão de β e ΔG^* a barreira de energia livre de Gibbs. A contribuição da curvatura para a energia de ativação de um processo químico de superfície em uma esfera de raio r , é dada por⁴²:

$$\Delta G^* = \Delta G_{\infty}^* \pm \alpha \frac{2\gamma v_m}{r} \quad (2.36)$$

Onde ΔG_{∞}^* é a energia de ativação de uma superfície plana e o sinal de mais (menos) representa a agregação (dissociação) de monômeros na superfície com uma taxa α . Esta equação contribui com um termo dependente do raio da partícula, complicando ainda mais os cálculos das taxas de crescimento. Entretanto, uma breve análise dos valores de cada termo, com a ajuda da equação (2.4) e valores típicos para CdTe de energia de superfície, volume molar^{37; 38} e para um raio de partícula 1 nm, nota-se que o termo da esquerda é cerca de 30 vezes maior do que a contribuição do termo radial da direita. Isso permite descartar o segundo termo com um erro menor do que 5% nos resultados finais. Dessa forma, consideraremos β como uma constante.

Uma partícula aumenta seu volume com uma taxa proporcional ao número de monômeros que agrega. Sendo assim, podemos escrever a seguinte relação para uma partícula esférica de raio R e monômero de volume v_m na forma:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = j v_m \rightarrow 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = j v_m \quad (2.37)$$

Portanto, (2.38)

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_d v_m}{R} (C_s - C_i) \quad (2.39)$$

Substituindo o C_i da equação 1.24 essa equação se torna

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_d V_m \beta}{D_d + \beta R} (C_s - C_R) \quad (2.40)$$

As concentrações na superfície do PQ e na solução são dadas pela relação de *Gibbs-Thomson*. A aproximação que se faz nesse ponto é a de que $\frac{2\gamma v_m}{Rk_B T} \ll 1$, visto que $\frac{2\gamma v_m}{k_B T} \approx 1 \text{ nm}^{42}$ e nesse estágio as partículas têm um raio maior. Isso implica em:

$$C(R) = C_\infty e^{\frac{2\gamma v_m}{Rk_B T}} \cong C_\infty \left(1 + \frac{2\gamma v_m}{Rk_B T} \right) \quad (2.41)$$

Nesse caso:

$$C_s - C_R = \frac{2\gamma v_m}{k_B T} C_\infty \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R} \right) \quad (2.42)$$

Substituindo na taxa de crescimento do raio do PQ temos:

$$\frac{dR}{dt} = \left(\frac{D_d \beta}{D_d + \beta R} \right) \frac{2C_\infty \gamma v_m^2}{k_B T} \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R} \right) \quad (2.43)$$

Esta equação geral nos permite explorar os diferentes regimes de crescimento de acordo com os valores das constantes dominantes. Podemos rearranjar esta equação na forma:

$$\frac{dR}{dt} = \left(\frac{D_d \beta}{D_d + \beta R} \right) \frac{2C_\infty \gamma v_m^2}{k_B T R} \left(\frac{R}{R^*} - 1 \right) \quad (2.44)$$

Como estamos lidando com um grande número de partículas, ao estudarmos seu comportamento geral devemos lidar com o raio médio da distribuição, ou seja, $R \rightarrow \langle R \rangle$. No desenvolvimento da teoria LSW assumindo a massa total dos monômeros conservada e as distribuições estatísticas envolvidas, encontramos $\langle R \rangle$ proporcional à $R^{*42; 43; 44}$. Sendo assim, assumindo um comportamento médio das partículas crescendo em solução podemos definir $\frac{R}{R^*}$ constante.

Nesse ponto podemos distinguir dois regimes, $D_d \gg \beta R$ e $D_d \ll \beta R$.

2.3.3.2 Regime de difusão

Quando a difusão é o processo mais lento durante o crescimento do nanocristal, podemos admitir que $\beta R \gg D_d$ e podemos aproximar (2.43) para:

$$R^2 \frac{dR}{dt} \cong \frac{2D_d C_\infty \gamma v_m^2}{k_B T} \left(\frac{R}{R^*} - 1 \right) \quad (2.45)$$

Como o termo $\left(\frac{R}{R^*} - 1 \right)$ pode ser considerado constante, essa equação pode ser integrada

imediatamente, para uma temperatura independente do tempo, e obtemos que:

$$R^3 - R_o^3 = \frac{6D_d C_\infty \gamma v_m^2}{k_B T} \left(\frac{R}{R^*} - 1 \right) t \quad (2.46)$$

Este processo, cujo crescimento das partículas é proporcional à raiz cúbica do tempo, é o regime atribuído, por exemplo, ao crescimento nanopartículas em matriz vítrea, a alta viscosidade do meio torna a difusão dos monômeros muito lenta comparada com as reações de superfície. Este comportamento também foi relatado em sínteses de PQs sem capa, sintetizados em soluções de ácido oleico e óleo de parafina⁴⁵.

2.3.3.3 Regime de superfície

Quando os processos cinéticos que ocorrem na superfície são os limitantes do crescimento, ou seja, $\beta R \ll D_d$, temos:

$$R \frac{dR}{dt} \cong \frac{2C_\infty \beta \gamma v_m^2}{k_B T} \left(\frac{R}{R^*} - 1 \right) \quad (2.47)$$

Dado que $\left(\frac{R}{R^*} - 1 \right)$ é constante a equação é integrada rapidamente novamente, fornecendo o resultado:

$$R^2 - R_o^2 = \frac{4\beta C_\infty \gamma v_m^2}{k_B T} \left(\frac{R}{R^*} - 1 \right) t \quad (2.48)$$

Este regime pode ocorrer em síntese com altos coeficientes de difusão dos monômeros comparados com a taxa de reação dos processos de superfície, como nas sínteses aquosas.

Dado que no início do processo de crescimento o raio das partículas é muito pequeno, a condição $\beta R \gg D_d$ é facilmente satisfeita, o que significa que mesmo para casos que tendam no final a serem regidos por processos de superfície, o crescimento inicial é dominado pela difusão dos monômeros. Vale notar, porém, que para raios pequenos, (2.41) não é satisfeita e isso gera uma relação complexa de $R(t)$. Sendo assim, convém aplicar medidas de controle de crescimento na fase de amadurecimento de *Ostwald* pois, ao diferenciar o processo final que rege a velocidade de reação, a identificação do papel de cada parâmetro da reação para o resultado final é mais facilmente identificado. Para melhor ilustrar as diferenças de regime e a eficácia das aproximações, mostramos no gráfico abaixo, na Figura 2.6, a curva do raio do PQ em função do tempo usando as equações (2.46), (2.48) e uma integração numérica, sem aproximações, da equação (2.44). Nas três curvas, foram usados os mesmos valores tais que a contribuição do crescimento por difusão e por processos de superfície eram da mesma ordem ($\beta R \approx D_d$). Nota-se que a curva verde, sem aproximação, se torna paralela à vermelha, do regime de difusão.

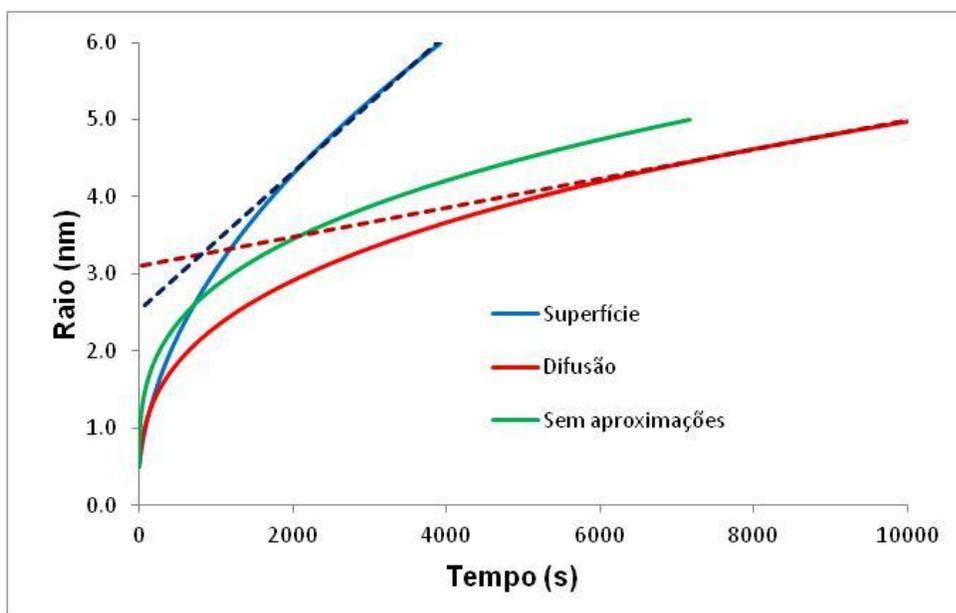


Figura 2.6: Perfis de crescimento do tamanho dos PQs no tempo para os diferentes regimes. Os parâmetros são os mesmos para as três curvas. As linhas pontilhadas representam as curvas $r^3 = \alpha t$ (vermelha) e $r^2 = \beta t$ (azul escura) deslocadas verticalmente por uma constante.

As cinéticas de crescimento discutidas nas seções 1.2.3.2 e 1.2.3.3, entretanto, não representam a situação real das nossas sínteses porque elas não levam em conta a presença de surfactantes na solução, necessária para garantir a passivação da superfície dos PQs. Essa situação, fundamental na síntese química, será discutida na próxima seção.

2.3.3.4 Presença de surfactantes no processo de crescimento

A inserção de moléculas surfactantes, como os tióis, nos coloides gera reações de adsorção e dissociação do surfactante com a superfície, promovendo competição com a agregação de monômeros e isto pode diminuir drasticamente a taxa de reação dos processos na interface da partícula. Estes casos não podem ser simplesmente enquadrados como um crescimento de regime de superfície, pois as novas reações que ocorrem no limite da partícula devem ser levadas em conta. Jiang et. al.⁴⁶ propõe um modelo para o amadurecimento de *Ostwald* de nanopartículas de semicondutores (usaremos aqui o CdTe como exemplo) na presença de um ligante de superfície (L), e o comparam com resultados experimentais com diversos tióis no papel de ligantes. Devido às semelhanças entre nosso os métodos de sínteses e o bom acordo da teoria com os experimentos, descreveremos em mais detalhes este modelo.

A Figura 2.7 ilustra o processo mais provável de agregação de monômeros por parte de uma nanopartícula de CdTe na presença de um ligante (L).

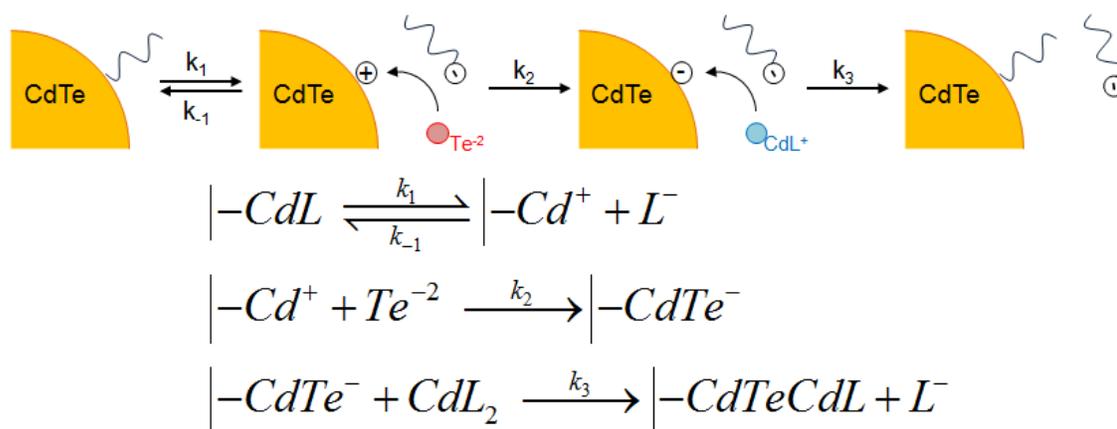


Figura 2.7: ilustração dos processos que ocorrem próximos a superfície das nanopartículas na presença de um ligante (L).

As três reações propostas no modelo e retratadas no diagrama são as seguintes: (1) As moléculas surfactantes se ligam e se dissociam do átomo de cádmio da superfície do PQ em uma taxa de reação k_1 e k_{-1} , respectivamente; (2) na ocorrência de um sítio de cádmio livre, com carga positiva, íons de Te^{-2} na região da interface da partícula são atraídos pela carga oposta, formando na superfície da partícula o composto $CdTe^{-}$ em uma taxa k_2 ; (3) um composto CdL_2 de cádmio levemente ligado a duas moléculas surfactantes, libera uma delas e liga-se ao sítio negativamente carregado da superfície da nanopartícula, caracterizando o crescimento de uma monocamada de $CdTe$ naquela região e reiniciando o ciclo da primeira reação. Esta reação final ocorre em uma taxa k_3 .

É praxe, nas sínteses coloidais calcogenos de cádmio, que a concentração inicial do calcogênio (Te) seja bem menor que a do metal (Cd) e do ligante (Tiol), fazendo com que neste processo de três reações a mais lenta e, portanto, a limitante, seja a segunda.

Aplicaremos agora a primeira lei de *Fick* para descrever o fluxo por difusão dos íons, como nos casos descritos anteriormente, mas antes faremos as seguintes considerações: a partícula não tem um recobrimento total de ligantes havendo, em média, uma porção de sítios descoberta θ_{Cd^+} e uma com ligante θ_{CdL} tal que:

$$\theta_{Cd^+} + \theta_{CdL} = 1 \quad (2.49)$$

No caso de equilíbrio, a proporção de superfície recoberta pode ser determinada pela primeira reação, portanto por balanço desta reação:

$$\theta_{CdL} = \theta_{Cd^+} \frac{k_{-1}C_L}{k_1} \quad (2.50)$$

Onde C_L é a concentração do ligante dissolvido em solução. Sendo assim:

$$\theta_{Cd^+} = \frac{1}{1 + \frac{k_{-1}C_L}{k_1}} \quad (2.51)$$

Definindo uma densidade molar de sítios da superfície σ e que a concentração total de íons de telúrio seja C_{Te} , a taxa de ocorrência da segunda reação por unidade de área e por unidade de tempo totaliza:

$$j = k_2 \theta_{Cd^+} \sigma C_{Te} \quad (2.52)$$

Logo:

$$j = \frac{k_2 \sigma}{\left(1 + \frac{k_{-1} C_L}{k_1}\right)} C_{Te} \quad (2.53)$$

Com a equação do fluxo construída, podemos finalmente representar a primeira de lei de *Fick* para nosso caso:

$$D_i \frac{dC_i(r)}{dr} \Big|_{r=R} = \frac{k_2 \sigma}{\left(1 + \frac{k_{-1} C_L}{k_1}\right)} C_{Te}(R) \quad (2.54)$$

onde i representa o tipo de íon com o qual estamos lidando. Outra condição que podemos assumir para nosso tipo de reação é que, longe da partícula, a concentração do íon iguala-se à sua concentração média, ou seja:

$$C_i(r = \infty) = C_i^\infty \quad (2.55)$$

O amadurecimento de *Ostwald* ocorre na situação em que o crescimento da nanopartícula é lento comparado com as variações das concentrações dos monômeros devido à sua difusão. Isso nos permite afirmar que o balanço de massas devido a sua movimentação por difusão segue a equação (2.23). Assumindo novamente uma simetria esférica e as condições de contorno (2.54) e (2.55), podemos calcular o perfil de concentração de monômeros da solução, nos moldes da seção 2.3.3.1. Para o caso do calcogênio temos:

$$C_{Te}(r) = C_{Te}^{\infty} \left[1 - \frac{k_2 \sigma}{\left(1 + \frac{k_{-1} C_L}{k_1}\right)} \frac{1}{\left(\frac{k_2 \sigma}{\left(1 + \frac{k_{-1} C_L}{k_1}\right)} + \frac{D_{Te}}{R}\right)} \frac{R}{r} \right] \quad (2.56)$$

Agora, vamos relacionar a taxa de crescimento da partícula com o fluxo de monômeros na solução, como já descrevemos nas seções acima. Para este caso em específico:

$$D_{Te} \frac{dC_{Te}(r)}{dr} \Big|_{r=R} = \frac{1}{v_{CdTe}} \frac{dr}{dt} \Big|_{r=R} \quad (2.57)$$

e, resolvendo por separação de variáveis:

$$\frac{D_{Te} C_{Te}^{\infty} k_2 \sigma v_{CdTe}}{\left(1 + \frac{k_{-1} C_L}{k_1}\right)} \int_0^t dt = \int_{R_0}^R \left[\frac{R k_2 \sigma}{\left(1 + \frac{k_{-1} C_L}{k_1}\right)} + D_{Te} \right] dR \quad (2.58)$$

Resultando:

$$\frac{1}{2D_{Te}} (R^2 - R_0^2) + \frac{1 + \frac{k_{-1} C_L}{k_1}}{k_2 \sigma} (R - R_0) = C_{Te}^{\infty} v_{CdTe} (t - t_0) \quad (2.59)$$

Ao levarmos em conta valores típicos das constantes envolvidas na equação (2.59), o primeiro termo da esquerda pode ser até seis ordens de grandeza menor do que o termo da esquerda⁴⁶, o que implica que o termo da direita dominante é o segundo. Portanto, ao lidarmos com crescimento de nanopartículas de semicondutores, na presença de um surfactante, ao atingir a fase de amadurecimento de *Ostwald*, o crescimento do tamanho médio dos PQs tem uma relação temporal linear e é dado por:

$$\left(1 + \frac{k_{-1}C_L}{k_1}\right)(R - R_0) = k_2\sigma C_{Te}^\infty v_{CdTe}(t - t_0) \quad (2.60)$$

2.4 Ablação a laser

A grande dificuldade das sínteses químicas é que os processos, reagentes e reações são específicos de cada material, o que significa que a produção de PQs de cada tipo de semicondutor deve ser estudada, caracterizada e otimizada. A fabricação de PQs de materiais diferentes, usando sínteses químicas, geralmente implica em mudanças drásticas na montagem experimental assim como nos solventes e reagentes envolvidos. Sem falar no tempo, temperatura, pH, atmosfera e vários outros parâmetros que controlam a síntese.

Seria interessante ter um sistema de produção de PQs universal que exigisse poucas mudanças entre diferentes tipos de semicondutores. Isso nos permitiria produzir PQs de praticamente qualquer material utilizando o mesmo sistema com pequenas modificações específicas para cada material. Fica claro também que apenas os métodos de sínteses físicos seriam independentes do material utilizado. Esse foi o fator fundamental que orientou a nossa busca por uma síntese física para a produção de PQs. O método físico de maior potencial nessa área é o *Pulsed Laser Deposition* (PLD), ou ablação a laser, no qual um laser pulsado ejeta material de um alvo (que pode ser de qualquer material) e o deposita sobre um substrato.

No início dos trabalhos do grupo, ainda voltado para dispositivos chaveadores de óptica não linear, esse foi o método escolhido para produzir PQs depositados em substratos sólidos, como silício ou vidro, em forma de multicamadas. Esse trabalho se tornou a base da tese de doutorado do Eugênio Rodriguez²⁷. Entretanto, quando me envolvi no projeto, a ênfase mudou de dispositivos sólidos para chaveamento óptico, para PQs coloidais que poderiam ser estudados isoladamente com vistas a aplicações biológicas, displays e células solares. A eficiência da fotoluminescência, pouco importante para dispositivos chaveadores, agora se tornou uma propriedade fundamental. A eficiência da luminescência dos PQs está relacionada ao capeamento dos mesmos, o que significava adicionar o processo químico de capeamento ao processo de síntese física.

Dessa forma, decidimos desenvolver método de ablação a laser capaz de produzir PQs em solução. Outros grupos internacionais também voltaram sua atenção para síntese de PQs por ablação a laser em meio líquido nos últimos anos⁴⁷. Estes fatos nos motivaram a unir a experiência já adquirida por nosso grupo em coloides e ablação a laser em ambiente evacuados e montar um sistema experimental de ablação a laser em líquidos para fabricação de nanopartículas.

Ablação a laser consiste no processo de remoção de material da superfície de um sólido (ou eventualmente um líquido) através da irradiação de um feixe laser. Em um regime de baixa fluência (taxa de energia irradiada por unidade de área), o material é aquecido através da absorção da energia do feixe evaporando ou sublimando. Já no regime de altas fluências, o material atingido é tipicamente convertido em um plasma. Como nosso trabalho foi todo realizado no regime de altas fluências nos concentraremos na discussão apenas do mesmo. Neste regime lasers pulsados são usualmente utilizados, pois é mais fácil atingir as altas fluências, embora seja possível atingir o regime de ablação com lasers contínuos de alta potência.

O uso do laser na ablação de materiais começa praticamente com a invenção do mesmo, no começo da década de 1960 quando surgiu o laser de rubi⁴⁷. Logo esta técnica chamou a atenção devido a sua potencial aplicação em ciências dos materiais, tais como: fabricação de filmes-finos, nanopartículas, elementos de microeletrônica e limpeza de superfícies^{48; 49}. Como o controle da ablação de materiais é mais fácil em ambientes evacuados, a técnica apresentou os principais avanços neste tipo de ambiente^{50; 51}.

A ablação a laser também foi explorada em ambientes de alta pressão mas, apesar do trabalho pioneiro nesta técnica datar do ano de 1987⁵², a ablação de um sólido em ambiente confinado passou a ser amplamente utilizada apenas na última década, impulsionada por trabalhos que melhor esclareceram a interação radiação-matéria nestas condições^{53; 54; 55; 56; 57; 58; 59; 60}. Estes trabalhos indicaram que a temperatura e a pressão do plasma confinado pelo líquido podem atingir valores altíssimos, o que qualifica esta técnica, por exemplo, para síntese de materiais metaestáveis e de nanocristais coloidais, como no nosso caso.

Para melhor entender a interação da radiação laser com o alvo imerso em um líquido, primeiramente descreveremos o processo mais simples, a ablação de um alvo sólido em um

ambiente de atmosfera controlada, para então discutir a situação em um meio de reação mais complexo.

2.4.1 Ablação em ambientes evacuados

O processo de ablação a laser de um sólido em meio gasoso consiste na ejeção do material do alvo na forma de uma pluma de plasma gerada pela irradiação de um pulso laser. Com a inserção de um substrato no caminho de ejeção da pluma, pode-se formar nanoestruturas através da condensação do material no substrato. A dinâmica da pluma de plasma desde sua formação até a efetiva deposição no substrato pode ser dividida em três etapas: geração, transformação e condensação. Estes processos estão ilustrados para um laser de pulso curto (nanossegundos) na Figura 2.8 abaixo.

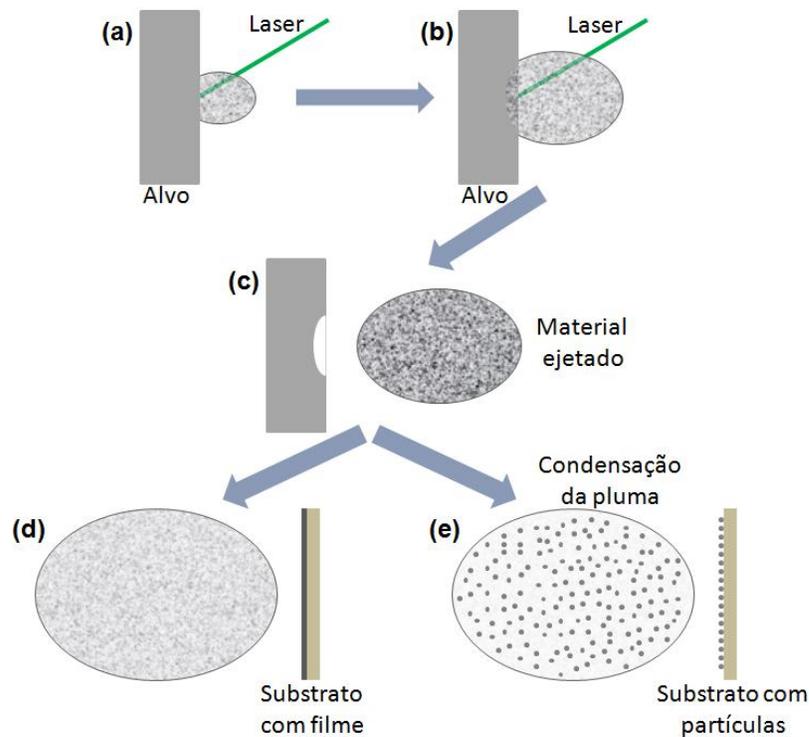


Figura 2.8: diferentes estágios da nuvem de plasma e sua deposição em substrato em um processo de ablação a laser e ambiente evacuado.

O quadro (a) mostra a geração da pluma através da irradiação do pulso. Em (b) a parte final do pulso continua a adicionar material à pluma, mas esta já é densa o suficiente para

absorver parte da energia do laser começando os processos de transformação. Na situação ilustrada em (c) o pulso de laser cessou, não há mais adição de material e a pluma se expande livremente. Dependendo da composição e pressão do meio, a taxa de condensação da pluma pode ser mais lenta, propiciando a deposição de um filme no substrato (d) ou mais rápida, favorecendo a deposição de nanopartículas ou clusters (e).

A ilustração mostra um pulso longo o suficiente para apresentar interação da radiação com o material ejetado, o que ocorreu nos nossos experimentos. Existe uma grande diferença entre os mecanismos de ejeção de material envolvidos na ablação usando lasers de pulsos ultracurtos (pico ou femtosegundos) ou curtos (nanosegundos, utilizados em nosso trabalho).

Na ablação com lasers de nanosegundos a ejeção do material é dominada por processos térmicos⁶¹. Durante a irradiação, os fótons se acoplam tanto a modos eletrônicos como vibracionais do material do alvo e uma posterior interação elétron-elétron resulta em um aumento abrupto de temperatura e, portanto, evaporação do material sob estas condições. Neste regime, o pulso continua a irradiar o alvo durante a criação da pluma. Esta, por sua vez, absorve parte da energia do laser e cria-se um plasma devido a vários processos como absorção multifóton e ionização. É importante notar que a outra parcela da energia do pulso continua atingindo o alvo e ejetando material. Sendo assim, a pluma formada não é um plasma ideal e contém átomos neutros, íons e elétrons advindos do alvo.

No processo de ablação com pulsos ultracurtos (pico e femtosegundos) a interação radiação-matéria ocorre, geralmente, no regime de não equilíbrio e os processos de aquecimento, ejeção do material e formação do plasma na pluma ocorrem bem depois da irradiação do pulso^{62; 63; 64; 65}. Os elétrons são excitados com uma energia que pode chegar a dezenas de elétron-volts através de fotoionização ou ionização em avalanche, processos cuja duração é da ordem de dezenas de femtosegundos^{66; 67}, bem mais curto do que os processos de transferência de energia destes elétrons para os íons do material do alvo, que é da ordem de picosegundos^{68; 69}. Nessa escala de tempo, não há aumento da temperatura da rede cristalina do alvo, o que implica que a profundidade de ação do laser de feixes ultracurtos é determinada pelo coeficiente de absorção óptica do material, em oposição aos feixes de nanosegundos cujo volume de interação é relacionado à difusividade térmica, de maior alcance. Além disso, dependendo do *band gap* dos semicondutores e do comprimento de onda do laser utilizado existem dois regimes de ablação por

pulsos ultracurtos: (1) ablação por processos de 1 fóton, se o comprimento de onda do laser estiver abaixo do comprimento de onda relativo ao *band gap*; e (2) ablação por processo multifótons, se o comprimento de onda estiver acima do correspondente ao *band gap*. O segundo caso é o caso de materiais transparentes ao laser utilizado.

No caso (1) o processo de aquecimento do volume atingido pelo laser ultracurto depende fortemente do acoplamento elétron-fônon, que rapidamente leva à vaporização do material da região aquecida devida às intensas pressão e temperatura geradas abruptamente. A expansão da pluma ocorre sem nenhum aquecimento adicional, pois o pulso já cessou e, portanto, rapidamente perde temperatura (pressão). Isto acarreta em um menor volume excitado em comparação com os lasers de pulsos curtos, o que propicia um controle espacial melhor, desejável no caso de limpeza de superfícies e construção de microestruturas, mas ruim para a fabricação de filmes e nanopartículas, pois menos material é ejetado por pulso. Porém, esse problema é contornado pela alta taxa de repetição que estes lasers ultracurtos podem atingir, da ordem de 100 MHz comparado a 10 Hz dos pulsos curtos. No caso (2) processos multifótons iniciais são necessários para criar uma população de portadores nas bandas de condução e valência, gerando uma absorção de portadores livres capaz de extrair energia restante do pulso do laser. A profundidade de ablação dependerá, nesse caso, mais da fluência do feixe incidente do que do coeficiente de absorção do material abladado.

Tanto nos processos de ablação com pulsos curtos ou ultracurtos as temperaturas e pressões atingem valores altíssimos, o promove a formação de agregados, novas moléculas e nucleação de partículas, reforçando a versatilidade desta técnica. O último estágio de evolução da pluma, que ocorre para os dois regimes de pulso, é o resfriamento e condensação do material da pluma e eventual deposição do material em um substrato. A pressão e a constituição da atmosfera nesse estágio muda a forma de condensação do material da pluma e deve ser ajustada de acordo com a aplicação desejada.

2.4.2 Ablação a laser em Líquidos

A principal, e mais evidente, diferença entre a ablação a laser em ambientes evacuados e em líquidos é o confinamento do movimento da pluma influenciando fortemente os processos termodinâmicos que ocorrem em seu interior. A Figura 2.9 abaixo ilustra esse fato⁶². Nela temos

fotografias da evolução temporal de uma pluma gerada em um ambiente evacuado (a) e em meio aquoso (b), ambas geradas pela irradiação de um alvo de grafite por um laser de 1064 nm com pulso de 20 ns de duração e fluência de 10 J/cm^2 . Para evidenciar a diferença de tamanhos, em (c) comparamos o máximo tamanho atingido por uma pluma em vácuo (maior) e uma em ambiente confinado (menor), agora com a mesma escala.

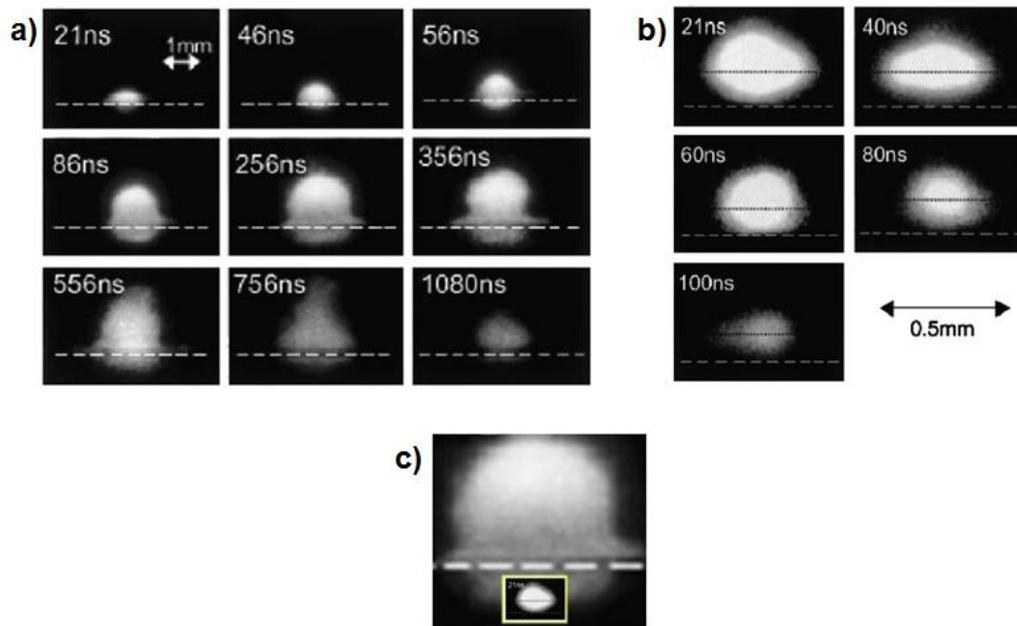


Figura 2.9: dimensões e durações da pluma geradas por um laser com pulso de 20ns em um ambiente evacuado (a) e com o alvo imerso em água(b). Nota-se claramente a maior duração do plasma quando este não está confinado além de em (c) fazermos a comparação agora com a mesma escala. (adaptado de Saito et. al.⁶²).

O processo de ablação em líquidos com pulsos de nanosegundos pode ser dividido em três fases⁷⁰: (1) Durante a duração do pulso laser, a pressão gerada pelo plasma induz uma onda de choque propagada pelo alvo e também pelo ambiente (líquido) que a confina. (2) Com o fim da irradiação do pulso, a pressão do plasma gradativamente diminui conforme ele esfria adiabaticamente. Durante estas duas etapas, momento é transferido ao alvo devido à onda de choque induzida. (3) Após a recombinação completa dos elementos que formam o plasma, a expansão do gás aquecido na pluma adiciona mais momento ao alvo. Essas etapas estão ilustradas na Figura 2.10 abaixo.

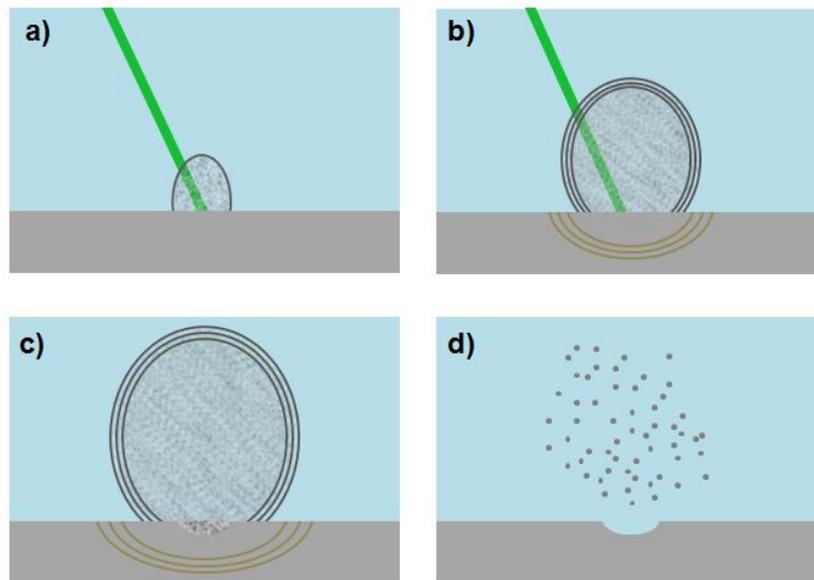


Figura 2.10: processo de ablação a laser em ambiente líquido. Após a formação da pluma (a), o plasma é confinado pelo ambiente criando ondas de choque(b). Com o final do pulso o material da pluma esfria e sofre diversas reações (c) e coagula formando o particulado (d).

Para uma compreensão geral dos fenômenos termodinâmicos envolvidos no processo de ablação em ambiente confinado utilizaremos o modelo unidimensional ilustrado na Figura 2.11, baseado no trabalho de Fabbro et. al.⁷⁰. Nele, um meio completamente opaco ao laser ligado a um meio transparente é irradiado, criando-se um plasma na interface. Esta pluma de plasma possui dimensão $L(t)$ em um tempo t .

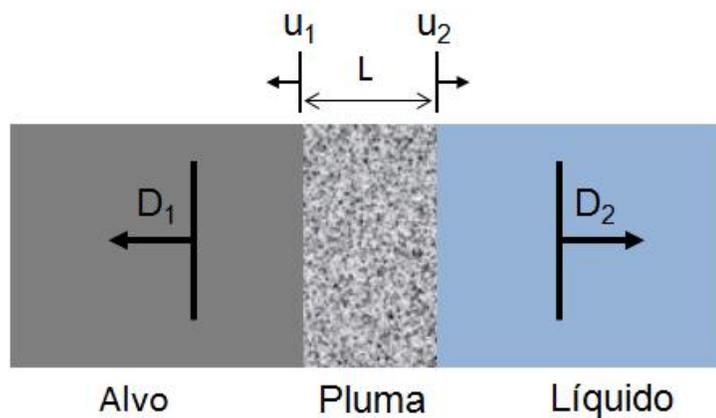


Figura 2.11: representação unidimensional do comportamento da pluma em ambiente confinado.

A pluma se expande com uma velocidade u_1 na direção do meio opaco e u_2 na direção do meio transparente. A ablação gera uma onda de choque de velocidades D_1 no alvo e D_2 no meio transparente. A $L(t)$ pode ser obtida através das velocidades da expansão da pluma na forma:

$$L(t) = \int_0^t [u_1(t) + u_2(t)] dt \quad (2.61)$$

Ao definir-se a relação entre a impedância acústica, Z_i no meio i e a pressão da pluma como:

$$P = Z_i u_i \quad (2.62)$$

Pode-se relacionar as duas equações acima, culminando na seguinte relação entre pressão e dimensão da pluma:

$$\frac{dL(t)}{dt} = \frac{2}{Z} P(t) \quad (2.63)$$

onde $2/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$.

Quando lasers cuja duração dos pulsos é da ordem de nanosegundos ou maior (nosso caso), o pulso continua a irradiar o alvo durante o período da formação da pluma, que absorve parte dessa energia e a transforma em uma energia interna E_i . Durante um intervalo de tempo dt , a energia (por unidade de área) adicionada ao sistema pelo laser $I(t)dt$ aumenta a energia interna (por unidade de volume) em um montante de $d[E_i(t)L(t)]$ sendo que o restante é transformado em trabalho $P(t)dL$. Portanto, a equação de balanço de energia do sistema é:

$$I(t) = P(t) \frac{dL(t)}{dt} + \frac{d}{dt} [E_i(t)L(t)] \quad (2.64)$$

A energia interna do plasma pode ser dividida em energia térmica $E_{th} = \alpha E_i$ e energia de ionização $(1-\alpha)E_i$, onde α é a fração de energia térmica. Considerando que a pluma é um gás ideal a relação entre a pressão (por unidade de volume) e a energia interna toma a seguinte forma:

$$E_{th} = \frac{3}{2} P(t) \Rightarrow P(t) = \frac{2}{3} \alpha E_i(t) \quad (2.65)$$

Relacionado (2.64) e (2.65) se obtém:

$$I(t) = P(t) \frac{dL(t)}{dt} + \frac{3}{3\alpha} \frac{d}{dt} [P(t)L(t)] \quad (2.66)$$

As equações (2.63) e (2.66) podem ser resolvidas em conjunto através de algumas considerações: a expansão da pluma possui um comportamento do tipo $L(t) = At^a$, com a condição inicial $L(0)=0$. Outra consideração impõe a intensidade do laser como constante, I_0 , por toda a duração τ do pulso. Estas aproximações, razoáveis, permitem encontrar as seguintes expressões para pressão e dimensão da pluma, **durante a duração do pulso τ** :

$$P(t) = P_0 = \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\alpha+3}\right) I_0 Z} \quad (2.67)$$

$$L(\tau) = 2\tau \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\alpha+3}\right) \frac{I_0}{Z}} = \frac{2P\tau}{Z} \quad (2.68)$$

Salientamos que a impedância do choque é geralmente dada na literatura em unidades de $[gcm^{-2}s^{-1}]$ e a intensidade por área do pulso em $[GWcm^{-2}]$ para obter-se a pressão com unidades de $[kbar]$, por exemplo, é necessário adicionar um fator multiplicativo de 0,1 à equação (2.67).

A partir do momento $t = \tau$, o pulso cessa e o resfriamento da pluma tem início. Este processo é rápido o suficiente⁶² para desconsiderar a troca de calor desta com o líquido que a envolve, caracterizando-o como um processo adiabático. Pode-se, portanto, descrever o resfriamento da pluma usando a equação:

$$P(t) = P(\tau) \left(\frac{L(\tau)}{L(t)} \right)^\gamma \quad (2.69)$$

Onde $\gamma = C_p/C_v$, é a razão entre os calores específicos, do material da pluma, à pressão e volume constantes. A equação (2.63) ainda é válida na ausência do pulso, o que significa que é possível acoplá-la com (2.69) para encontrar a seguinte expressão, que fornece o tamanho da pluma durante a expansão adiabática:

$$L(t) = L(\tau) \left(1 + \frac{\gamma+1}{\tau} (t-\tau) \right)^{1/(\gamma+1)} \quad (2.70)$$

Neste ponto já é possível mensurar as quantidades termodinâmicas envolvidas no processo de ablação em ambiente confinado sabendo as dimensões da pluma e algumas propriedades básicas

dos materiais envolvidos. Com isso pode-se construir um panorama com os principais parâmetros a serem levados em conta no processo de ablação.

2.4.2.1 Principais parâmetros envolvidos na técnica de ablação

Seguindo a discussão da seção anterior podemos descrever os principais parâmetros envolvidos no processo de ablação a laser, que são:

Material do Alvo: os coeficientes de absorção e difusividade térmica do alvo são determinantes para o volume de material excitado pelo laser e, portanto, da quantidade e tipo (íon, particulado, átomos neutros) de material ejetado. O modo como o alvo é preparado também é fundamental. Para uso em ablação, quanto mais compacto for o alvo menor o número de particulados grandes ejetados⁷¹.

Comprimento de onda do laser: trata-se de um parâmetro diretamente ligado ao coeficiente de absorção óptica e, portanto à quantidade de material excitado, o que altera drasticamente o tamanho médio das partículas assim como sua distribuição de tamanhos. Vale lembrar que, principalmente para semicondutores, quando o comprimento de onda de excitação se aproxima do ultravioleta, a extração do material via foto-excitação, fotoionização e foto-dissociação é privilegiada em detrimento dos processos térmicos.

Densidade de potência do laser: o material do alvo pode ser ejetado a partir da irradiação de uma densidade de potência (ou intensidade) mínima I_{min} que depende de algumas propriedades físicas do material. Para estimar seu valor, considera-se a espessura da camada que é aquecida pelo pulso do laser de duração τ , que é da ordem da penetração térmica L_{th} ⁷²:

$$L_{th} \sim \sqrt{\frac{K\tau}{C_v\rho}} \quad (2.71)$$

Onde K é a condutividade térmica do material, ρ sua densidade e C_v seu calor específico a volume constante. Supondo o caso no qual não há reflexão do feixe e toda energia do pulso, $I_0\tau$ (por unidade de área), é absorvida na forma de calor, o material aquecido adquire uma densidade volumétrica de energia térmica:

$$\frac{E_{th}}{V} = \frac{I_0 \tau}{\sqrt{\frac{K \tau}{C_v \rho}}} = I_0 \sqrt{\frac{\tau C_v \rho}{K}} \quad (2.72)$$

Para ocorrer evaporação, esta densidade de energia irradiada deve ser maior do que a energia de sublimação, U , do material do alvo, ou seja:

$$U < I_0 \sqrt{\frac{\tau C_v \rho}{K}} \Rightarrow I_0 > U \sqrt{\frac{K}{\tau C_v \rho}} \quad (2.73)$$

Para valores típicos destas propriedades⁴⁷ e pulsos de nanosegundos, para haver a sublimação do material do alvo, são necessárias fluências da ordem de, pelo menos, $1\text{GW}/\text{cm}^2$. Este regime de alta densidade de potência permite a ionização dos materiais, o que minimiza as diferenças de absorção entre substâncias opacas ou transparentes devido ao fenômeno de ruptura óptica (*optical breakdown*, no original em inglês). Este aumento da absorção, que auxilia a geração de pressões e temperaturas altíssimas, faz com que a pressão de vapor de cada componente do alvo tenha um papel secundário em sua evaporação, o que permite a ablação estequiométrica do alvo. Portanto, a ablação usando alta fluência é ideal para a formação de partículas ou filmes de materiais complexos, uma das grandes vantagens da técnica.

2.4.3 Formação das nanopartículas

O material ejetado pelo pulso atinge rapidamente o nível de supersaturação e a nucleação das nanopartículas tem início. Após o resfriamento da pluma, os precursores ainda não agregados e os núcleos em formação das nanopartículas dissolvem-se no líquido, diminuindo drasticamente a concentração de precursores da região outrora confinada da pluma. A partir daí a fase crescimento dos nanocristais tem início e seus processos dominantes, de acordo com o solvente e a presença de surfactantes e temperatura seguem os mesmos conceitos descritos na seção 2.3.3.

Com isso concluímos a discussão sobre produção da PQs com a técnica ablação a laser. Após a formação das partículas, tanto com ablação a laser quanto com as síntese químicas, é necessário estabilizá-las, para evitar coagulação pois, se crescerem indefinidamente, os efeitos de confinamento quântico serão suprimidos e as partículas adquirem o comportamento do material *bulk*.

2.5 Estabilização das partículas coloidais

A escolha de um processo de nucleação, crescimento e amadurecimentos adequados para a fabricação de nanopartículas monodispersas de um tamanho e forma desejados é apenas uma parte dos desafios enfrentados para a obtenção de amostras de qualidade. As nanopartículas podem crescer indefinidamente, tornando-se um material *bulk*, ou formarem aglomerados e precipitarem. Esta seção é dedicada a discussão sobre as formas com que as nanopartículas interagem entre si, e das estratégias para forçar sistema a um comportamento mais estável, truncando o crescimento dos QDs.

Primeriamente comenta-se o papel que os íons presentes na solução e as forças de *van der Waals* têm na estabilização eletrostática, formando a teoria DVLO³⁵. Posteriormente é descrita a estabilização estérica e suas particularidades.

2.5.1 Potencial elétrico nas proximidades de uma superfície sólida

As partículas coloidais possuem uma carga intrínseca que atrai ou repele os íons dissolvidos na solução. Este comportamento é restrito somente a vizinhança da partícula, pois o movimento Browniano e entropia promovem uma distribuição homogênea dos componentes da solução.

Apesar da carga resultante do sistema ser praticamente neutra, haverá distribuições locais de cargas ao redor da superfície das partículas, e estas distribuições são controladas majoritariamente por três fenômenos: 1) Forças *coulombianas*; 2) Forças entrópicas^{††,73} ou de dispersão; 3) Movimento *Browniano*. A combinação destes fatores cria uma alta concentração de íons de sinal oposto à carga resultante da partícula em sua superfície, formando um gradiente de cargas, cuja concentração diminui conforme a distância em relação à partícula torna-se maior. A concentração de íons de mesmo sinal em relação à superfície da partícula, como é de se esperar,

^{††} Força entrópica é uma força fenomenológica que resulta da tendência do sistema a sempre aumentar sua entropia. Num *Ensamble* canônico a força entrópica \mathbf{F} para um macroestado $\{\mathbf{X}\}$ é dada por: $\mathbf{F}(\mathbf{X}_0) = T \nabla_{\mathbf{X}} S(\mathbf{X})|_{\mathbf{X}_0}$, onde T é a temperatura e S a entropia do macroestado.

apresenta o comportamento oposto. Este perfil de distribuição de cargas ao redor das partículas é chamado de estrutura de dupla camada³⁵ e é ilustrada na Figura 2.12. Ela é constituída por duas camadas em que a mais próxima à superfície da partícula apresenta uma distribuição de carga com comportamento aparentemente linear em relação à distância, chamada de camada de *Stern*. A segunda camada apresenta um forte gradiente negativo de distribuição de cargas, que rapidamente tende a distribuição média do meio e é chamada de camada de *Gouy*. As duas camadas são separadas pelo plano de *Helmholtz*.

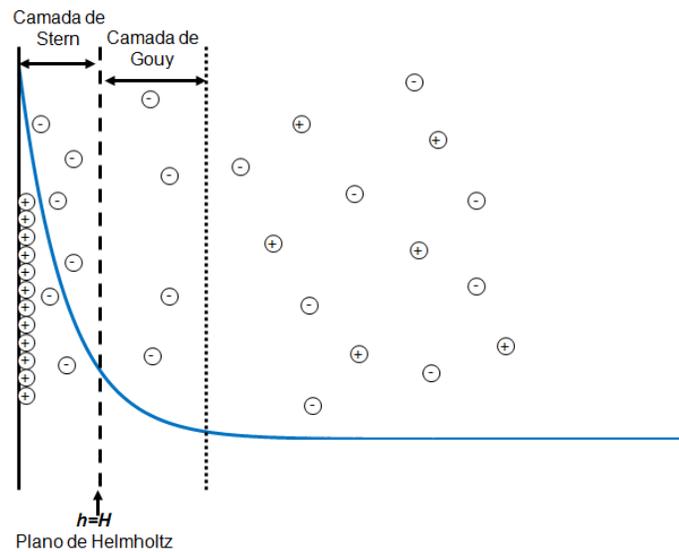


Figura 2.12: Ilustração do potencial elétrico nas proximidades da superfície da partícula.

O modo o qual esse modelo é descrito é completamente análogo ao modo o qual encontramos a relação de *Gibbs-Thomson*, na seção 2.3.1.2. Porém agora queremos definir o perfil de concentração de monômeros em relação ao potencial elétrico resultante.

Seja uma distribuição de cargas presente em uma superfície plana em um potencial ψ_0 em uma solução eletrolítica. No equilíbrio, o potencial eletroquímico é constante em toda a solução. Logo, as forças presentes, a elétrica e de difusão, se cancelam, ou seja:

$$\nabla \mu_i = -z_i e \nabla \psi \quad (2.74)$$

onde μ_i é o potencial químico e z_i a valência do íon (monômero) do tipo i . Sabendo que o potencial químico pode ser dado por $\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P}$ e, aplicando na equação (2.14), podemos descrever nosso potencial químico como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(C_i) \quad (2.75)$$

no qual C_i é a concentração de íons (partículas por unidade de volume) do tipo i . Usando este resultado na equação (2.74) obtemos a equação de *Poisson-Boltzmann*:

$$C_i(r) = C_{i,\infty} e^{-\frac{z_i e}{k_B T} \psi(r)} \quad (2.76)$$

Esta expressão representa a concentração dos íons do tipo i ao longo da camada dupla, de modo semelhante à relação de *Gibbs-Thomson*. A densidade de carga ao redor da superfície da partícula é dada por:

$$\rho(r) = \sum_i C_i(r) z_i e \quad (2.77)$$

Aplicando este resultado juntamente com (2.76) na equação de *Poisson*⁷⁴ teremos:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon} \left[\sum_i e C_{i,\infty} e^{-\frac{z_i e}{k_B T} \psi} \right] \quad (2.78)$$

Supondo que $z_i e \psi \ll k_B T$, condição chamada de aproximação de *Debye-Hückel*, transformamos a equação (2.78) em:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon} \left[\sum_i e C_{i,\infty} \left(1 - \frac{z_i e}{k_B T} \psi \right) \right] \quad (2.79)$$

O primeiro termo é nulo, considerando a solução globalmente neutra, e assim obtemos:

$$\nabla^2 \psi = -\kappa^2 \psi \quad (2.80)$$

Com

$$\kappa = \sqrt{\sum_i \frac{C_{i,\infty} z_i e^2}{\varepsilon k_B T}} \quad (2.81)$$

O parâmetro $1/\kappa$ é uma camada de blindagem de *Debye-Hückel*, usada para mensurar o tamanho da camada dupla, da ordem de 10 nm em sistemas reais. Resolvendo agora a equação (2.80) para uma partícula esférica de raio R , encontra-se um potencial (repulsivo) do tipo:

$$\Phi_R = \psi(r) = \psi_0 e^{-\kappa(r-R)} \quad (2.82)$$

Este potencial “mascara” a contribuição *coulombiana* ($\sim 1/r$). Ou seja, a camada dupla de íons diminui a efetividade do potencial eletrostático conforme se aumenta κ . Nota-se, então, que a concentração e a valência dos íons envolvidos na síntese de nanopartículas tem um papel importante não só na dinâmica de crescimento, mas também na estabilização da solução.

2.5.2 Forças de van der Waals

A influência da força atrativa de *van der Waals*, assim como do movimento Browniano, é fortemente sentida pelas partículas coloidais dispersas em um solvente, e esses fenômenos são os responsáveis pela aglomeração destas partículas em solução.

Partículas microscópicas, mesmo com carga total neutra, têm flutuações locais de distribuição de carga, gerando dipolos que mudam de direção rapidamente visto que são frutos de flutuações. Quando duas partículas encontram-se muito próximas uma da outra seus dipolos interagem e tendem a alinhar-se, resultando em uma atração entre elas. Esta é, *grosso modo*, a origem das forças de *van der Waals* entre duas partículas. A integração de todas as interações de *van der Waals* entre duas moléculas em duas partículas esféricas de mesmo raio R , separadas a uma distância r pode ser descrito por um potencial total atrativo do tipo³⁵:

$$\Phi_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2R^2}{r^2 + 4Rr} + \frac{2R^2}{r^2 + 4Rr + 4R^2} + \ln \left(\frac{r^2 + 4Rr}{r^2 + 4Rr + 4R^2} \right) \right\} \quad (2.83)$$

onde A é a chamada constante de *Hamaker*, relacionada com as propriedades de polarização das partículas e do meio e tem valores da ordem de 10^{-19} - 10^{-20} J.

Em sistemas reais, este potencial só exerce influência apreciável quando duas partículas encontram-se muito próximas entre si, ou seja: $r \ll R$. Aplicando esta condição em (2.83), chega-se a:

$$\Phi_A = -\frac{AR}{12r} \quad (2.84)$$

Apresentados os papéis dos fenômenos de origem eletrostática e de *van der Waals* nas interações entre partículas é possível a descrição da teoria DVLO.

2.5.3 Teoria DLVO

A teoria DLVO, contabilizando os potenciais atrativos e repulsivos presentes no ambiente, descreve a estabilização eletrostática de partículas em solução. A interação entre duas partículas, neste modelo, é considerada como a combinação do potencial de atração de *van der Waals* e a repulsão eletrostática. A interação é baseada em algumas suposições iniciais: **1)** A superfície do sólido é reta e infinita; **2)** A densidade de carga é uniforme; **3)** O potencial elétrico na superfície é constante e independente do tempo; **4)** O Solvente só exerce influência através da constante dielétrica, ou seja, não há reações químicas entre o solvente e a fase sólida. A Figura 2.13 ilustra a forma do potencial entre duas partículas resultante da teoria DLVO em função da distância entre partículas

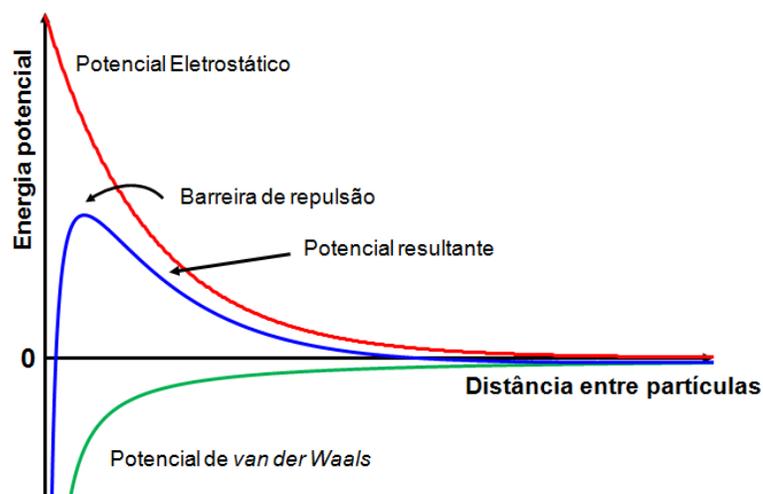


Figura 2.13: Esquema dos potenciais que realizam a estabilização eletrostática.

Quando muito afastadas entre si, a interação proveniente tanto do potencial eletrostático como o de *van der Waals* vão a zero, logo, a resultante também. Perto da superfície há um mínimo profundo produzido por *van der Waals*, porém há um máximo um pouco antes, chamado de barreira de repulsão. Se a barreira for maior do que $\sim 10k_B T$, as colisões resultantes do movimento Browniano não terão energia suficiente para que as partículas ultrapassem a barreira e aglomerem-se. O potencial eletrostático é fortemente dependente da concentração de cargas perto da superfície da partícula, porém o potencial de *van der Waals* é praticamente independente da concentração de íons ao redor da partícula. Logo, o potencial resultante, e portando, a barreira de repulsão é determinada pela concentração e valência dos íons dissolvidos no meio. Um aumento da concentração iônica resultaria em uma blindagem mais eficiente para o potencial eletrostático, o que diminui a barreira de repulsão e a traz para mais perto da superfície da partícula.

Esta técnica de estabilização, apesar de simples, apresenta algumas desvantagens, visto que variações pH e solubilidade podem arruinar a componente repulsiva do potencial e desencadear aglomeração partículas. Uma alternativa para a estabilização, a qual nosso grupo utiliza amplamente é estabilização estérica, descrita abaixo.

2.5.4 Estabilização Estérica

A estabilização estérica é um método de estabilização termodinâmico, portanto as partículas podem ser redispersadas com facilidade. Uma alta concentração de partículas pode ser acomodada em solução chegando ao ponto de permitir a secagem por completo do sistema. Ela é pouco sensível a presença de íons na solução, e é aplicável a sistemas de múltiplas fases. Outra característica é que ela pode mudar por completo o regime de crescimento das nanopartículas, como descrito na seção 2.3.3.4.

2.5.4.1 Interação entre as Camadas Estéricas

Como discutido em meu trabalho de mestrado, quando um polímero é dissolvido por algum solvente, estes interagem entre si variando com o sistema e com a temperatura. Se um polímero, em um solvente, tende a se “esticar” a fim de reduzir a energia de *Gibbs* do sistema

este solvente é considerado bom. Mas se, nas mesmas condições, o polímero tende a “encolher”, o solvente é considerado ruim. A temperatura pode ajudar neste processo, pois a altas temperaturas os polímeros tendem a “esticar”, ocorrendo o oposto para baixas temperaturas. A influência do solvente na camada estérica é ilustrada na Figura 2.14.

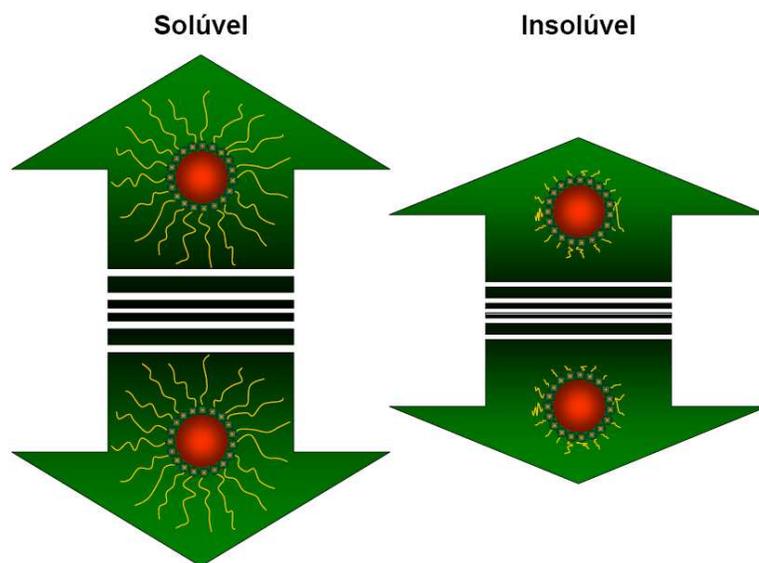


Figura 2.14: Ilustração do comportamento de partículas estabilizada estericamente para um solvente bom (esquerda) e um ruim (direita), tirada da dissertação de mestrado de Wendel Moreira⁷⁵.

Dependendo da interação entre os polímeros e a superfície do nanocristal, estes podem ser classificados em três categorias; **1)** Polímeros ancorados, os quais ligam-se irreversivelmente à superfície, geralmente só por uma extremidade; **2)** Polímeros adsorvidos, que são adsorvidos fracamente e geralmente em pontos randômicos da cadeia polimérica pela superfície do ponto quântico; **3)** Polímeros não adsorvidos, aqueles que não se ligam ao nanocristal e, portanto, não contribuem na estabilização estérica. No nosso caso a interação é caracterizada pelo segundo grupo.

2.5.4.2 Interação entre Duas Partículas Estericamente Estabilizadas

Seja um sistema com duas partículas cujas superfícies estejam cobertas por polímeros em um bom solvente para as respectivas cadeias, como ilustrado na Figura 2.15. Ao se aproximarem, os polímeros irão interagir somente quando a distância entre as superfícies (H) for menor do que o dobro da largura da camada estérica ($2L$). Ao atingirmos uma separação menor do que este

patamar, porém maior que L , haverá interação entre o polímero de uma partícula, com o de outra, mas não com a respectiva superfície.

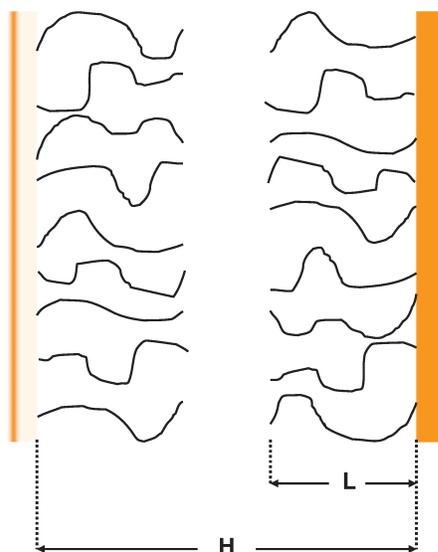


Figura 2.15: Esquema de duas partículas com uma camada estérica de comprimento L distantes H uma da outra, como ilustrado em meu trabalho de mestrado³⁶.

Quando a cobertura da camada estérica é incompleta (menor do que 50%) os polímeros podem interpenetrar-se, mas isto resulta na perda de liberdade destes, que, por consequência, reduzem sua entropia. Isso faz com que a energia livre de *Gibbs* do sistema aumente, uma situação desvantajosa no ponto de vista termodinâmico. Isso gera uma repulsão entre as partículas, até atingirem uma distância onde não há interação entre os polímeros, ou seja, maior que $2L$.

No caso de uma cobertura completa da superfície da partícula, ao aproximarem-se a uma distância menor do que $2L$, os polímeros ficam “amassados”, o que aumenta a energia livre de *Gibbs*, gerando repulsão. Portanto, quando o meio é um bom solvente para os polímeros, a camada estérica assegura a separação espacial entre as partículas do meio mesmo sem um recobrimento completo.

Neste capítulo discutimos, portanto, os vários aspectos teóricos relativos à nucleação, crescimento e estabilização de nanopartículas coloidais, tanto nas sínteses químicas quanto nas físicas. Modelamos com mais profundidade os regimes de crescimento e incluímos uma seção que mostra como a presença de surfactantes muda a cinética de crescimento, jamais discutida anteriormente no grupo. Toda a discussão da síntese de PQs com ablação a laser em ambientes

confinados é totalmente nova e se tornará cada vez mais importante no grupo, pois mostramos a grande vantagem dessa técnica na produção de vários PQ coloidais de diferentes materiais, incluindo nanopartículas de metais.

Capítulo 3

Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos Coloidais

Equation Chapter (Next) Section 1

Este capítulo é dedicado à descrição dos experimentos para produção das nanopartículas coloidais por métodos químicos e por ablação a laser, além da caracterização dos PQs obtidos. Inicialmente descrevemos todas as rotas de sínteses de com suas respectivas montagens experimentais. Posteriormente, discutimos as principais técnicas de caracterização óptica e estrutural utilizadas e, na última parte do capítulo, apresentamos os diversos resultados obtidos e as perspectivas futuras para esta parte do trabalho. A funcionalização dos PQs para aplicações biológicas, um pós-processamento, será discutida no Capítulo 4.

3.1 Síntese química

Nas sínteses de PQs coloidais com emissão no visível, os materiais da família II-VI, principalmente os calcogenetos de cádmio, CdE com E = S, Se e Te, são os mais utilizados. Por este motivo nossas sínteses químicas foram voltadas para este tipo de material.

Dentre os inúmeros métodos de síntese química de pontos quânticos presentes na literatura^{76; 77; 78; 79} a rota escolhida para produção de nossas amostras é baseada em um processo que ocorre, em sua totalidade, em meio aquoso e usa como fonte de calcogênio, o próprio em forma metálica, além de possuir um molécula de tiol como surfactante. Esta rota sintética foi aperfeiçoada por nosso grupo e colaboradores ao longo dos anos e teve como ponto de partida os métodos descritos nos trabalhos de Zhang et al.^{80; 81}.

O ponto chave dessa classe de síntese está na redução do elemento calcogênio (X) em forma metálica, ou seja, sua transformação de X^0 para X^{-2} . No nosso caso, para mantermos o aparato

experimental o mais simples possível, utilizamos boro-hidreto de sódio (NaBH_4), que reduz o calcogênio metálico nossa fonte final de íons do calcogênio.

Para impedir o crescimento desenfreado dos nanocristais utilizamos estabilizantes estéricos na solução. Nas sínteses químicas, o estabilizante escolhido foi ácido mercaptoacético (AMA) cuja estrutura é representada na Figura 3.1. Os compostos de tióis possuem uma grande vantagem, pois, também funcionam como passivantes dos PQs, devido ao seu radical enxofre, que é adsorvido pela superfície do PQ, o que forma uma pequena capa de CdS ao redor do mesmo. Essa capa possui um *gap* óptico de maior energia do que o núcleo do ponto quântico, o que aumenta sua eficiência de fluorescência. A rota sintética com AMA é aplicável para produção de nanocristais de selenetos/teluretos de cádmio ou zinco. Vamos enfatizar, entretanto, o telureto de cádmio, pois este foi o material com resultados mais consistentes e cujas aplicações e caracterizações foram mais amplas.

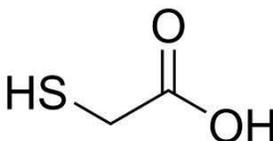


Figura 3.1: esquema estrutural da molécula de AMA.

A síntese de PQs de CdTe começa com a preparação da solução precursora de íons telureto. Em um balão de três bocas, uma com um respirador e duas bocas com septo, ver Figura 3.2, adicionamos 40 mL de água deionizada com o pH ajustado em 11 através da adição de NaOH e 0,038g de telúrio metálico em pó (Aldrich; 99,997%; >40 mesh), um material escuro e insolúvel. O frasco é então selado, posto sob atmosfera de um gás inerte (usamos Ar, com o tubo de injeção imerso na solução para também retirar o oxigênio dissolvido na água) e aquecido a 80 °C com agitação através de um agitador magnético. Atingida a temperatura desejada, 0,0668g de borohidreto de sódio (NaBH_4 , Vetec; 95%) são dissolvidos em ~1 mL d'água e rapidamente injetados no balão, através do septo de uma das bocas. Nota-se um leve borbulhar da solução, devido à geração de gás hidrogênio proveniente da reação do borohidreto com o telúrio. Deixamos a reação de redução do Te ocorrer por 2h.

Em outro frasco, em condições atmosféricas, preparamos a solução precursora de cádmio e tiol (ácido mercaptoacético). Em um pequeno Becker são adicionados 0,52 mL de uma solução

de 10^{-1} mol/L de perclorato de cádmio (previamente preparada usando perclorato dihidratado, Aldrich; 99,9%) e 0,124 mL de uma solução de AMA (Aldrich; +99%) em água na concentração de 5% em massa. O líquido resultante é esbranquiçado, denso e ácido. O pH desejado é de aproximadamente 11 e para atingi-lo, adicionamos alguns mililitros (usando uma micropipeta para obtermos doses reduzidas) de uma solução, também aquosa, de NaOH concentrada. Conforme o pH da solução aumenta, esta torna-se transparente e de viscosidade semelhante à da água.

A solução final do precursor de Cd^{2+} é colocada numa seringa e adicionada rapidamente, após as 2h de redução do Te, ainda sob agitação, aquecimento e atmosfera inerte. Imediatamente após a injeção a solução contendo as nanopartículas torna-se levemente amarelada. Ao iluminar a solução com luz UV percebe-se à olho nu uma pequena fluorescência que se intensifica consideravelmente após alguns minutos.

As concentrações das soluções de perclorato de cádmio e AMA assim como a de NaOH foram escolhidas de forma a obter uma solução de pouco volume (menor que 1 mL) pois isso implica em um aumento mais abrupto da concentração dos precursores a qual, como discutido na seção 2.3.2, resulta em uma solução com menor distribuição de tamanhos de nanopartículas.

A Figura 3.2 ilustra o sistema experimental para obtenção de pontos quânticos coloidais usando síntese química.

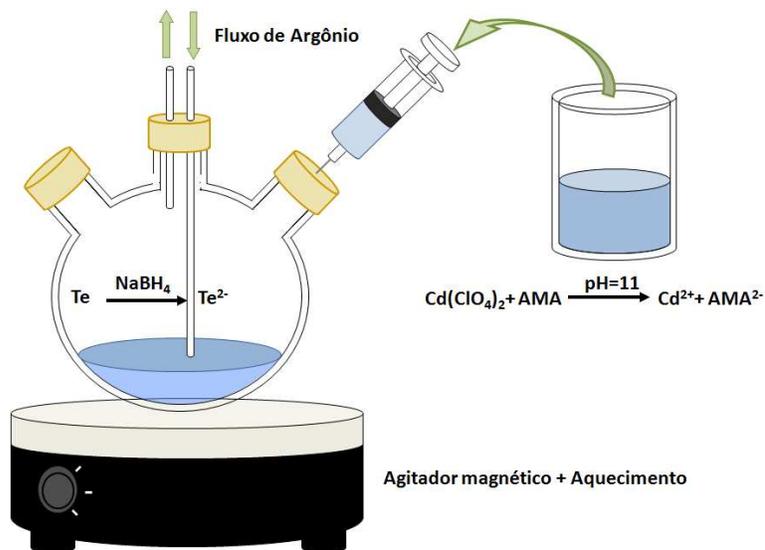


Figura 3.2: Esquema experimental das sínteses de PQs coloidais usando rota química.

É possível utilizar volumes maiores de água, assim como concentrações maiores dos reagentes, porém isso acarretaria em velocidades de injeção e concentrações iniciais de precursores diferentes, o que influenciaria o raio médio inicial e a distribuição de tamanho das partículas. A concentração de íons de cádmio utilizada nas nossas amostras foi de 1,25 mmol/L dentro das proporções molares de Te: Cd: Tiol de 1:2:1,3 e 1:2 para Te: NaBH₄, quantidades sugeridas pelo trabalho de otimização de parâmetros da síntese de Shavel et al⁸². O excesso de cádmio em relação ao telúrio permite um rearranjo mais eficiente da superfície dos pontos quânticos assim como uma interface mais regular entre o núcleo e a casca de tiol da nanopartícula. Além disso, ela define a reação limitante no processo de crescimento da partícula, como visto na seção 2.3.3.4. O volume inicial de água e as concentrações dos reagentes foram escolhidos para obter a maior quantidade de amostra possível com a menor distribuição de tamanhos de nanopartículas.

Os diversos tamanhos de PQs obtidos partiram da mesma síntese com diferentes tempos de refluxo. Manter a solução aquecida e sob agitação após a adição do segundo precursor induz, além do rearranjo dos átomos da superfície, o seu lento crescimento, como descrito na seção de crescimento posterior do núcleo, no Capítulo 2. Estendendo a fase de crescimento das partículas por tempo suficiente e de forma controlada, podemos obter partículas do tamanho desejado. Vale notar que quanto maior a temperatura, mais rápido acontece o crescimento. Entretanto, para a nossa montagem estamos limitados ao ponto de ebulição da água em condições atmosféricas, significando que nossos processos que podem chegar a dezenas de horas, segundo nossos experimentos.

3.2 Síntese usando ablação a laser

Nossos resultados de ablação a laser em líquido foram obtidos usando a montagem experimental ilustrada na Figura 3.3. Nela temos um alvo do material a ser irradiado preso a um porta-amostra giratório, imerso em uma solução de surfactante (3-mercaptopropil trimetoxisilano, MPS) em etanol (Vetec, 99,8%) ou somente etanol em um vasilhame de fundo plano e transparente. Para a ablação, usamos o segundo harmônico (532 nm) de um laser de Nd:YAG (Quantel Brilliant ω) que opera no modo Q-switch. Os pulsos têm duração de 4 ns com 70

mJ/pulso e taxa de repetição de 20 Hz. O laser incidia no alvo pela parte de baixo, através do fundo de vidro do vasilhame.

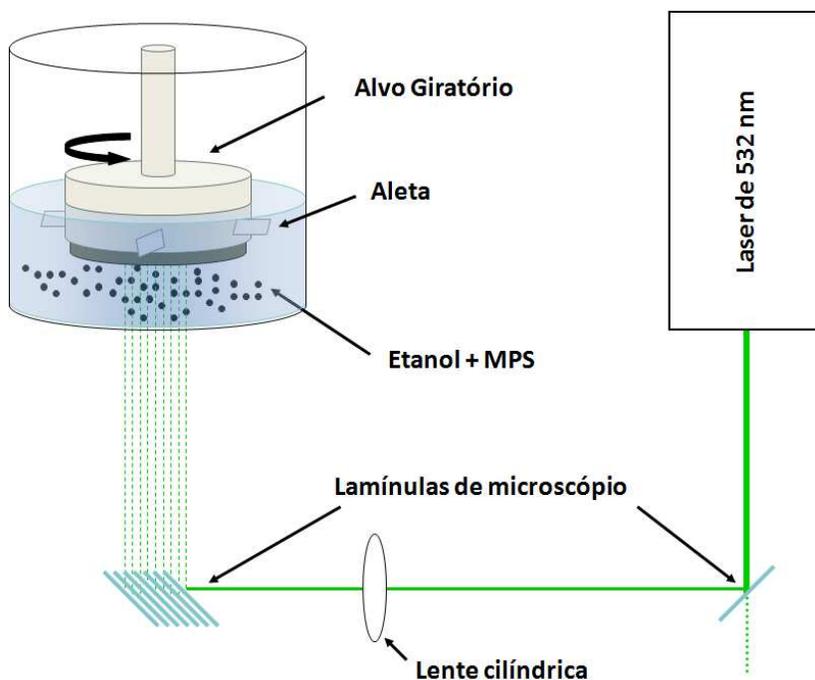


Figura 3.3: montagem experimental para a fabricação de nanopartículas usando ablação a laser.

Os pulsos têm duração de 4 ns com até 70 mJ/pulso e taxa de repetição de 20 Hz incidindo no alvo pela parte de baixo, através do fundo de vidro do vasilhame. Como a energia de 70 mJ/pulso era muito alta para nossas sínteses, utilizamos como primeiro espelho uma lâmina de microscópio, e como segundo espelho um conjunto de sete lamínulas que dividia a energia do laser espacialmente. Cada interface apresenta uma reflexão da ordem de 4%, com 8% para as duas interfaces. Para focalizar todos os feixes refletidos pelas lamínulas utilizamos então uma lente cilíndrica de distância focal de 30 cm. As frações da energia do laser refletidas nas interfaces das diversas camadas de lamínulas criam uma série de *spots* atenuados, os quais geram múltiplas regiões com “mini-plumas” em uma linha no foco da lente cilíndrica no alvo. Com essa montagem obtivemos uma área total de ablação de 0.23 mm^2 , que foi medida com um microscópio óptico através das áreas dos orifícios gerados. Usamos um medidor de energia para medida da energia total incidente no alvo e obtivemos uma fluência de energia média de $\sim 1.3 \text{ J/cm}^2$. Esta fluência é da mesma ordem de grandeza da calculada pela equação (2.73). A eficácia

dessa montagem na geração de plasma foi confirmada pelo fato de que, conforme focalizamos o feixe no alvo (a lente está presa a um estágio de translação), é possível ouvir as ondas de choque provenientes do alvo assim como, com os filtros adequados, observar o brilho do plasma da pluma. Vale a pena salientar que fluências muito altas podem gerar ruptura óptica tanto do etanol quanto do frasco, o que chegou a ocorrer algumas vezes, chegando ao extremo de perfurar beakers e placas de petri de pyrex com o pulso do laser.

Uma particularidade do sistema é o fato do porta-amostra, que suporta o alvo, ser giratório. Como o alvo fica apenas a alguns milímetros da superfície do frasco, o material ejetado poderia ficar confinado nesta região, o que criaria um enorme gradiente de concentração dos precursores e geraria regiões de diferentes regimes de crescimento de nanopartículas. Além deste fato, que aumentaria a distribuição de tamanhos dos pontos quânticos, eventuais surfactantes presentes na solução também agiriam de diferentes formas nestas regiões podendo levar à criação de diferentes taxa de sucesso no revestimento das partículas. Evitamos esses problemas com o alvo giratório, que faz com que o laser incida em locais diferentes do alvo gerando uma ejeção mais homogênea de material. Além disso incorporamos algumas aletas fixadas ao redor do alvo para homogeneizar ao máximo a solução.

Como lidamos também com outros materiais, além do CdTe, que eventualmente necessitavam de uma fluência maior para uma ablação efetiva, montamos uma versão alternativa do sistema, que permitia mais energia concentrada em menos *spots*, ou seja, menos pontos de ejeção de material. Exploramos uma faixa grande de fluências controlando tanto a distância focal da lente quanto a distância entre a mesma e o alvo. Modificamos a montagem inicial substituindo as lamínulas de microscópio por espelhos e colocando uma placa de aço com pequenos orifícios logo após a saída do laser, antes da lente. Em experimento padrão, uma placa com 3 orifícios de 1 mm de diâmetro em forma de triângulo, com separação entre centros de cerca de 2,5 mm um do outro foi alinhada de modo que os 3 feixes resultantes tivessem pulsos de energia semelhantes (3,7 mJ /pulso). A fluência podia ser controlada mudando-se o foco da lente. Este sistema experimental alternativo está ilustrado na Figura 3.4, abaixo.

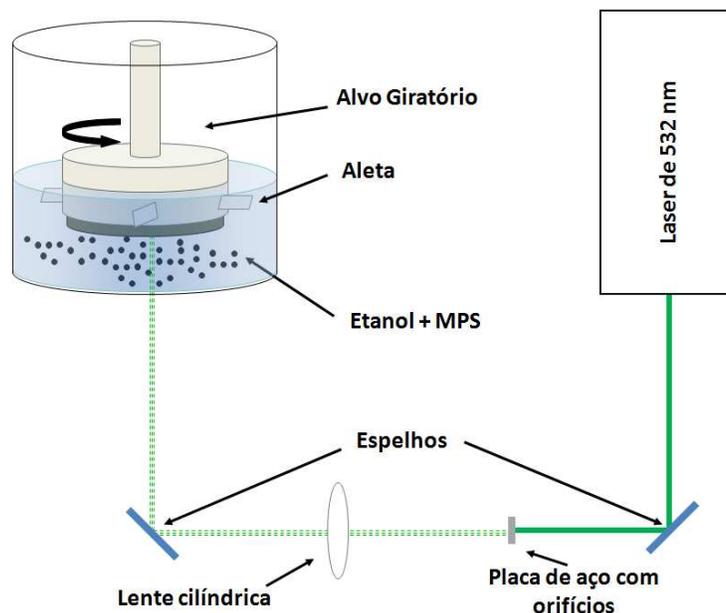


Figura 3.4: montagem experimental de ablação a laser em líquido com atenuação alternativa.

3.2.1 Síntese de CdTe revestido com MPS

Dado o nosso prévio conhecimento das propriedades dos pontos quânticos de CdTe encapsados com grupos tióis, estes foram os que mais exploramos utilizando esta técnica. Porém, como meio líquido neste caso é o etanol, a molécula de tiol a ser usada deveria ser solúvel neste álcool. Por isso escolhemos o 3-mercaptopropil trimetoxislano (MPS), cuja estrutura é ilustrada na Figura 3.5.

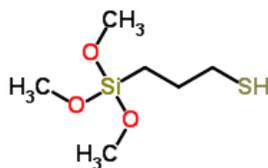


Figura 3.5: estrutura química de uma molécula de 3-mercaptopropil trimetoxislano.

A rota de síntese com maior reprodutibilidade foi a seguinte: um alvo de CdTe (99,999% da Kurt J. Lesker) foi imerso em 15 mL de uma solução de 4.5 mM de MPS em etanol em uma

placa de *Petri*. A superfície do alvo fica a cerca de 2 mm do fundo do frasco, que é posto para rodar a ~60 Hz e o alvo é irradiado por 15 minutos (18000 pulsos) nestas condições.

Terminada a irradiação a solução final tem uma cor marrom claro e nota-se uma leve turbidez devido a particulados macroscópicos. Para eliminar as partículas maiores, a solução é filtrada com um filtro de seringa com poros de 20 nm (Whatman, Anotop 25), após o qual a solução mantém a coloração original, mas com aspecto límpido. Para as caracterizações ópticas a solução filtrada foi concentrada cerca de vinte vezes através do processo de evaporação rotativa, que consiste em evacuar o ambiente com o coloide, diminuindo seu ponto de evaporação. Em seguida este sistema é posto para rodar e imerso em um banho térmico a fim de evaporar o solvente mais rápido. A menor temperatura de trabalho também evita transformações indesejáveis do material.

Para obter volume suficiente para as análises repetimos este processo para quatro amostras idênticas cujas soluções resultantes foram misturadas antes da rotoevaporação.

A concentração de MPS na solução final evaporada foi diminuída através de um processo de diálise. A solução final (cerca de 5 mL) foi posta em um saco de diálise com poros com “*cut off*” de peso molecular de 35 kDalton em contato com 45 mL de etanol puro por algumas horas. Este processo foi repetido 3 vezes a fim de reduzir a concentração de MPS livre em cerca de 1000 vezes. A presença de MPS promovia a criação de aglomerados muito grandes de nanopartículas, que diminuíram com a diálise. Cabe aqui reforçar que a presença de MPS na solução foi fundamental para obter uma alta concentração de nanopartículas em lugar de partículas micrométricas. Este fato foi confirmado pela maior turbidez em sínteses que não envolviam surfactantes, corroborando com a literatura⁸³. As etapas de tratamento da solução após a ablação são ilustradas na Figura 3.6 abaixo.

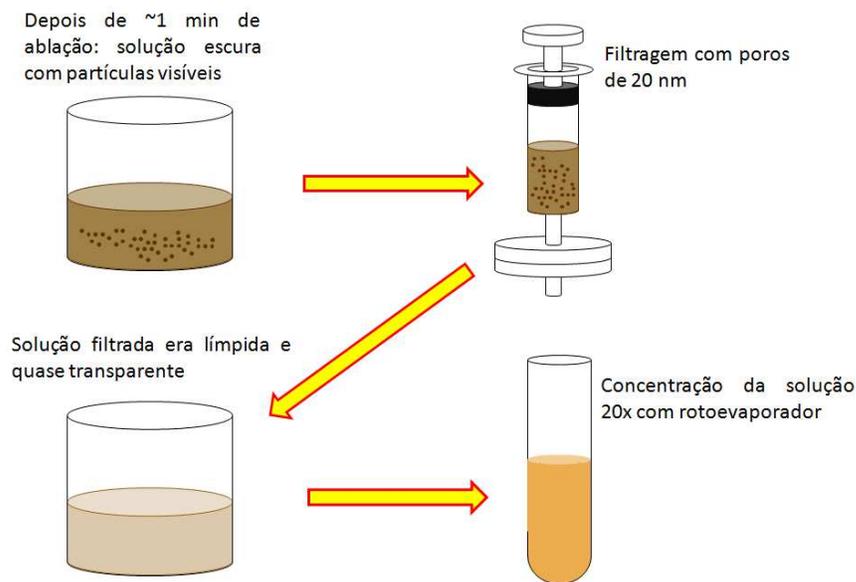


Figura 3.6: etapas de tratamento das soluções após a ablação.

3.3 Caracterização

A seguir descrevemos as principais técnicas utilizadas na caracterização inicial dos PQs sintetizados, basicamente de propriedades ópticas e estruturais. Nesse estágio essas caracterizações são importantes para confirmar que os PQs produzidos são de boa qualidade e que possuem as propriedades ópticas desejadas. Já as caracterizações ópticas avançadas, cujo objetivo é entender melhor a física do confinamento quântico das nossas estruturas, serão objeto de um capítulo posterior. Dessa forma nesse capítulo apresentamos um panorama das principais técnicas de caracterização óptica e estrutural aplicadas às nossas amostras, como espectros de absorção, fluorescência, tempo de vida de fluorescência e espectroscopia de excitação de fluorescência (PLE) realizados na temperatura ambiente e as técnicas de microscopia eletrônica.

3.3.1 Espectroscopia de absorção

A medida fundamental que demonstra o sucesso da síntese dos PQs é a espectroscopia de absorção, que prova que a absorção do material bulk adquiriu uma estrutura e deslocou-se para energias mais altas devido ao confinamento quântico. A Figura 3.7 mostra a montagem para uma medida típica de espectro de absorção. Um feixe de luz monocromática colimado é dividido em

dois. Um desses feixes será a referência e é mandando diretamente para um detector. A outra porção do feixe passa pela amostra, que absorve parte da luz, e o restante transmitido é coletado por outro detector idêntico ao primeiro, como ilustrado na Figura 3.7 abaixo.

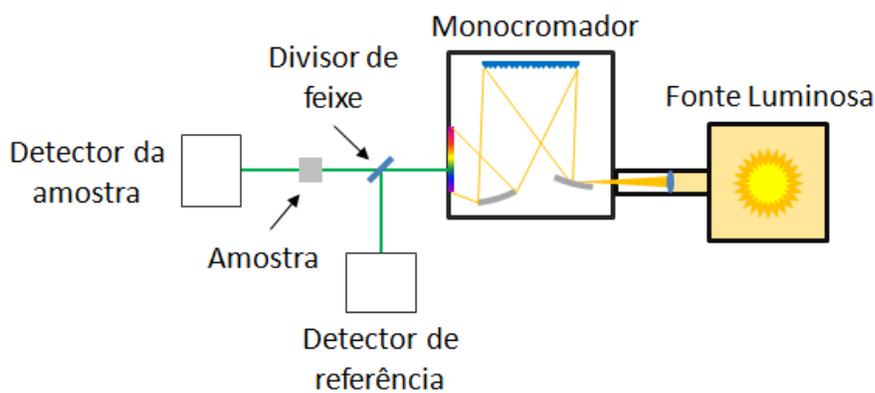


Figura 3.7: montagem experimental típica para uma medida de espectroscopia de absorção óptica de um coloide.

A razão entre o sinal de referência (I_0) e o sinal transmitido através da amostra (I) fornece o coeficiente de transmissão, ou transmitância (I/I_0). O sinal de absorbância é dado por $\log_{10}[I_0/I]$. O instrumento utilizado para nossas medidas foi um Perkin Elmer, modelo lambda-9. As amostras foram medidas em sua forma coloidal original em cubetas de quartzo com 3,5 mL de solução e caminho óptico de 1 cm.

3.3.2 Espectroscopia de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE)

Além do confinamento quântico esperamos que nossos PQs emitam fluorescência, portanto as medidas de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de excitação de luminescência (PLE) são fundamentais para confirmação da qualidade de nossas amostras.

A Figura 3.8 mostra o esquema de um espectrômetro (modelo ISS PC1) do um dos laboratórios do Instituto de Química da Unicamp utilizado tanto para a aquisição da PL quanto da PLE. Esse equipamento utiliza dois monocromadores com varredura da grade de difração e uma lâmpada como fonte luminosa. O monocromador 1 seleciona o comprimento de onda de

excitação da fluorescência, a qual é coletada por um sistema óptico e analisada pelo monocromador 2, com uma fotomultiplicadora (PMT) através da varredura da grade de difração. Mantendo o monocromador 1 fixo obtemos o espectro de fluorescência no monocromador 2. Já para a PLE fixamos o monocromador 2 e varremos o comprimento de onda da excitação através do monocromador 1. A resposta do sistema do monocromador 2, incluindo eficiência das diferentes grades de difração e da fotomultiplicadora em função do comprimento de onda é corrigida automaticamente via software pelo equipamento. Em qualquer situação o sinal obtido na PMT2 deve ser dividido pelo sinal do detector de referência. O espectro de PLE é obtido normalizando o sinal da fluorescência pelo sinal de referência, e a resposta do divisor de feixe em função do comprimento de onda também está embutida no software do sistema.

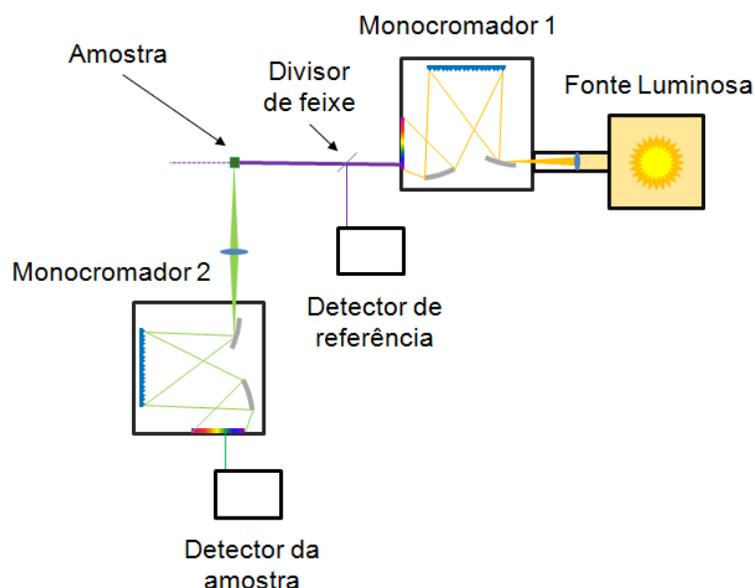


Figura 3.8: Aparato experimental padrão para medidas de PL e PLE convencional.

3.3.3 Eficiência Quântica

O grande teste do controle de qualidade dos PQs fluorescentes é a eficiência quântica dos mesmos. Essa medida merece uma descrição mais pormenorizada inclusive porque tivemos que fazer uma montagem especial e garantir as calibrações do nosso instrumento “*home-made*”.

A eficiência quântica de fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos por processo de fluorescência pelo número de fótons absorvidos pela amostra. Para PQs coloidais, esta medida reflete a qualidade do encapsamento das amostras, pois na presença de *dangling bonds*, os elétrons absorvem os fótons da fonte luminosa, mas relaxam através de processos não radiativos.

Uma medida de eficiência quântica absoluta exige um aparato experimental capaz de coletar a emissão da amostra em todas as direções, usualmente uma esfera integradora, além de levar em conta a calibração em função do comprimento de onda exata da eficiência dos detectores e dos fótons absorvidos ou espalhados por processos que não envolvam fluorescência.

Um medida alternativa e amplamente utilizada é o método comparativo, no qual um padrão de eficiência já conhecida é usado para calibrar um sistema de medição de fluorescência cujo ângulo sólido de coleção de sinal é desconhecido. A Figura 3.9 ilustra nosso aparato experimental. Usamos como fonte luminosa um LED com pico de emissão em ~ 410 nm focalizado em uma cubeta de quartzo contendo as amostras em solução aquosa. O feixe do LED é linearmente polarizado mas a fluorescência não, devido ao movimento de rotação das moléculas excitadas. Por isso um polarizador será capaz de atenuar quase todo o sinal do LED mas apenas 50% da fluorescência. Como o sinal do LED é muito maior do que o da fluorescência, posicionamos no caminho óptico um filtro passa alta de 450 nm e polarizadores de absorção para atenuar o sinal da excitação até o ponto que este ficasse da mesma ordem de grandeza do sinal de fluorescência, permitindo a aquisição simultânea dos dois sinais e, assim, eliminando eventuais erros de posicionamento.

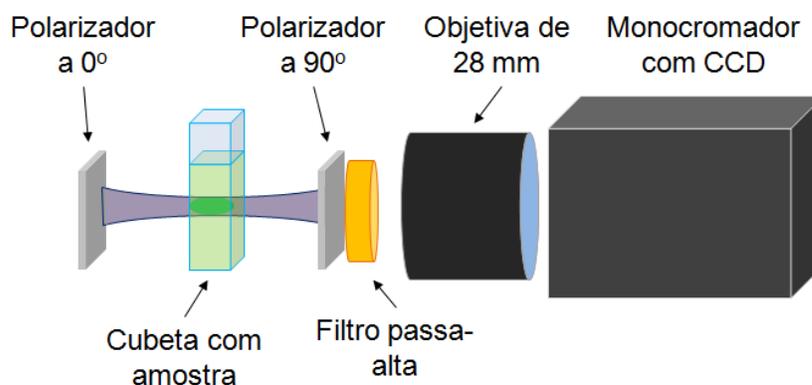


Figura 3.9: ilustração da montagem experimental para as medidas de eficiência quântica

O padrão utilizado para nossas medidas foi a fluoresceína diluída em solução aquosa de 0,1 mol/L de NaOH, cuja eficiência quântica relatada na literatura é de 79%⁸⁴. Um dos motivos dessa escolha foi o fato da fluoresceína estar dissolvida em água, da mesma forma que os PQs. A mudança do índice de refração do meio também influencia o ângulo de coleção do sinal e quanto mais próximos menos erros serão adicionados às medidas.

Neste protocolo para aferimento da eficiência quântica (Y), os espectros de transmissão (I_T) da excitação e de fluorescência (I_F) da solução com o fluoróforo são obtidos simultaneamente. Esta medida é comparada com um espectro feito somente com o solvente, que fornece o pico de emissão (I_0) sem qualquer absorção. A Figura 3.10 mostra espectros típicos da nossa referência, do padrão de nossos PQs, todos adquiridos sobre as mesmas condições.

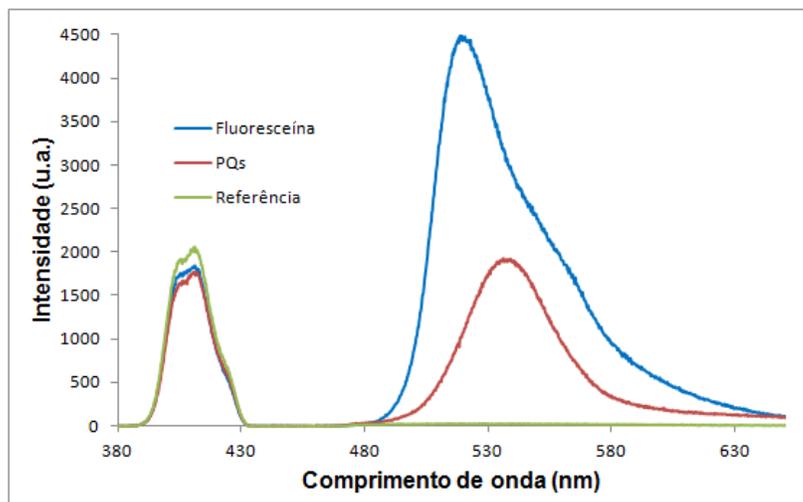


Figura 3.10: exemplos de espectros de emissão da amostra, padrão e referência.

A pequena diferença de intensidade entre o pico de emissão de referência das demais soluções foi proposital, pois manter a absorção em menos de 20% previne reabsorção da fluorescência por parte da amostra⁸⁵.

Calculando a quantidade $\frac{I_0 - I_T}{I_0}$ obtemos o coeficiente de absorção tanto do padrão

quanto da amostra e plotando uma curva da absorção em função da intensidade do espectro de fluorescência I_F , obtém-se uma reta cuja inclinação é proporcional à eficiência quântica. A figura abaixo mostra as curvas obtidas para nosso padrão e uma das soluções de PQs medidas.

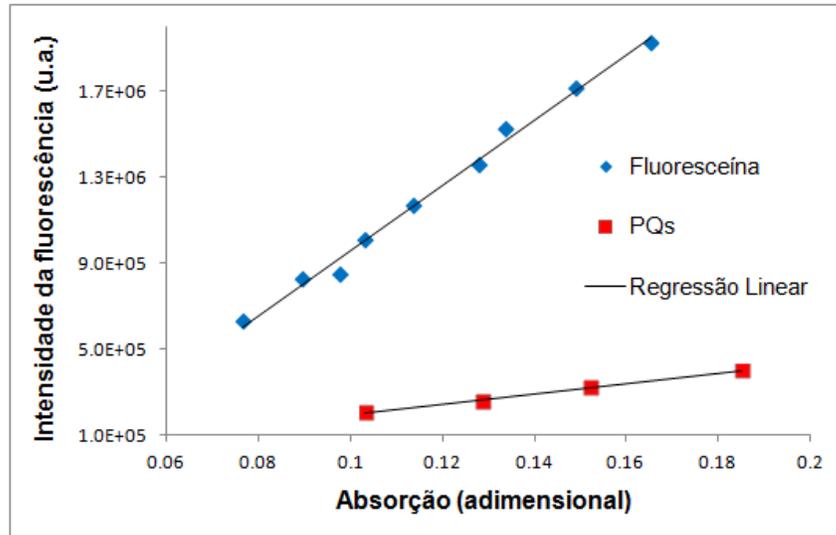


Figura 3.11: relação entre intensidade da fluorescência e absorção da excitação, para uma solução de PQs e para o padrão.

A razão entre os coeficientes angulares do padrão a_P com o da amostra a_A é proporcional a razão entre as eficiências quânticas e assim podemos construir a seguinte relação:

$$Y_A = \frac{a_A n_A^2}{a_P n_P^2} Y_P \quad (3.1)$$

Onde n_A e n_P são os índices de refração da amostra e do padrão, respectivamente. Como tanto nossas amostras quanto o padrão estavam em solução aquosa, usamos o mesmo I_0 , medido diversas vezes durante as mudanças de amostra com a cubeta cheia de água. Utilizamos a média das medidas nos cálculos.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Na análise de propriedades estruturais de nanomateriais a TEM possui o papel de protagonista absoluto. A resolução da microscopia eletrônica de varredura (SEM) ainda é da ordem de 5 nm da mesma ordem ou maior do que os PQs, tornando-a incapaz de medir até o tamanho dos PQs, muito menos de observar a estrutura interna dos mesmos. Já nas microscopias ópticas convencionais a resolução é limitada pelo comprimento de onda da luz, sendo que as melhores resoluções são ordem de centenas de nanômetros, insuficiente para a análise de

estruturas que corriqueiramente possuem dimensões de apenas alguns nanômetros. Além da observação de estruturas com resolução atômica o TEM pode vir equipado com diversas técnicas de espectroscopia capazes de caracterizar o material observado.

A TEM ultrapassou a barreira da resolução óptica valendo-se da dualidade onda-partícula e da equação de *de Broglie* ($\lambda=h/p$), que relaciona o momento de uma partícula ao seu comprimento de onda. Em outras palavras: elétrons acelerados com uma grande diferença de potencial possuem comprimentos de ondas suficientemente pequenos para “observar” detalhes de nanoestruturas. É possível ter uma noção do comprimento de onda atingido, supondo o potencial de 300kV (valor típico para TEM) para acelerar elétrons que gera um comprimento de onda correspondente, com correções relativísticas, de 1,97 pm⁸⁶.

A manipulação do feixe é feita com lentes magnéticas, bobinas que focalizam a corrente de elétrons quando esta passa pelo seu eixo. Estas lentes são extremamente sensíveis e suscetíveis a vários tipos de aberração. Mesmo assim, o comprimento de onda do feixe é tão pequeno que mesmo com estes obstáculos é possível a obtenção de imagens com resolução atômica.

Como o foco destas lentes pode ser ajustado mudando apenas a corrente que passa pelas bobinas, podemos projetar rapidamente, ao invés da imagem da amostra amplificada, o plano focal, que contém informações sobre a difração dos elétrons nos planos cristalinos da amostra. Este modo de operação (chamado de modo difração) é fundamental em ciência dos materiais pois fornece uma caracterização precisa das redes cristalinas e orientação da amostra. A Figura 3.12 abaixo ilustra a estrutura de um microscópio TEM, com o caminho do feixe no modo imagem (projeção final é a do plano imagem) à direita e no modo difração à esquerda, desde a criação do feixe de elétrons até a imagem ou padrão de difração projetadas na tela de fósforo do microscópio.

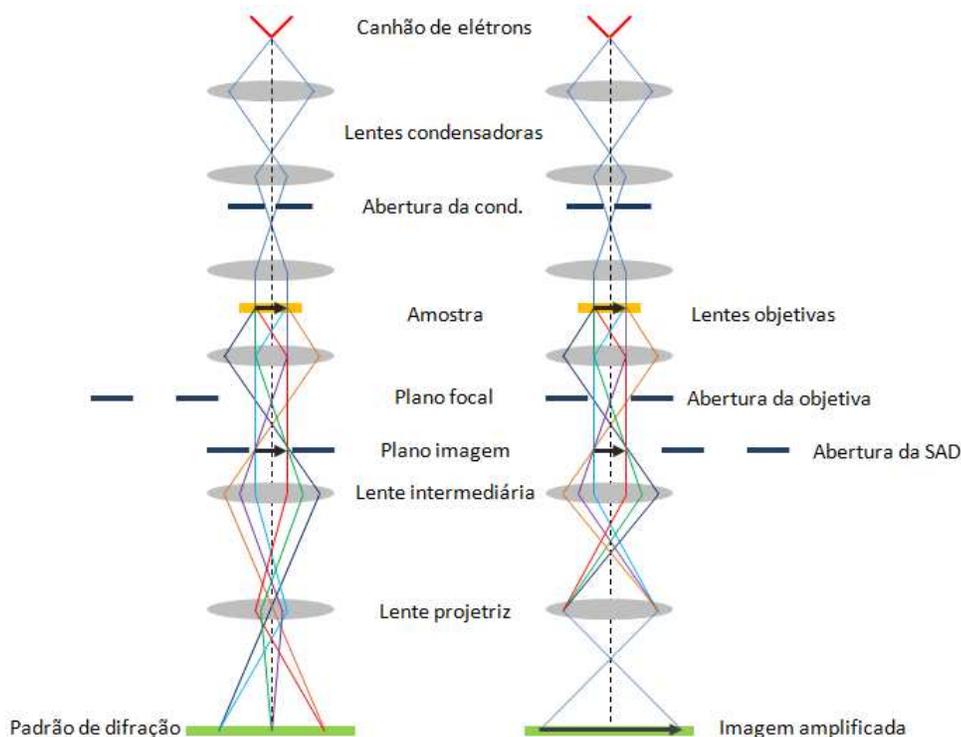


Figura 3.12: esquema da óptica de um microscópio eletrônico de transmissão no modo imagem (dir.) e no modo difração (esq.).

O fato dos elétrons serem massivos, carregados e possuírem um altíssimo momento, implica em uma forte interação com a amostra capaz de gerar vários sinais secundários como difração dos elétrons, raios-X característicos, perda de energia do feixe. Toda essa informação pode ser detectada e compreende uma grande gama de caracterizações, como descreveremos abaixo, com especial enfoque na caracterização de nanopartículas.

3.3.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo de Alta Resolução (HRTEM)

O microscópio eletrônico de transmissão, quando operado no modo de alta resolução, fornece o maior número de informação da amostra com a melhor resolução possível, o que permite a observação de algumas famílias de planos cristalinos da amostra. Para tal, é necessário que a maior banda de frequências espaciais seja transferida da amostra para a imagem. Por isso

usamos uma grande abertura da condensadora e não inserimos as aberturas da objetiva nem da difração de área selecionada (*SAD*, em inglês).

No estudo de nanocristais este é o modo mais utilizado para a obtenção de imagens detalhadas das nanopartículas, como pode ser visto na Figura 3.13, onde existem duas nanopartículas de CdS orientadas de modo diferente, evidenciando diferentes famílias de planos cristalinos em cada uma.

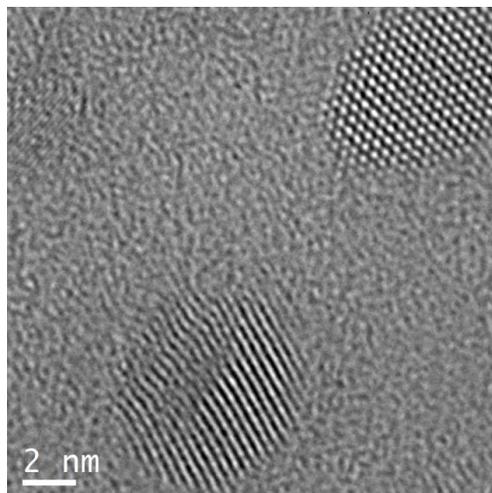


Figura 3.13: imagens de HRTEM de nanopartículas de CdS em filme de carbono amorfo.

O estudo das distância entre os planos cristalinos poderia ser feita através da transformada de Fourier (FFT) da imagem na qual os padrões repetitivos dos planos seriam traduzidos, na FFT, em pontos que estariam a uma distância inversamente proporcional ao espaçamento entre planos do centro da transformada. Este artifício, apesar de muito usado, traz um volume de informação muito reduzido, se comparado com a *SAD*.

Quando o microscópio encontra-se no modo difração (a *SAD* é obtida neste modo), a abertura do plano focal é retirada, o que permite que uma banda muito maior de vetores de onda e, portanto, planos cristalinos, sejam acessados formando um panorama mais completo da cristalinidade do material. Outro problema do uso da FFT é o fato de que uma leve mudança de foco, no modo imagem, pode mudar drasticamente e de modo não homogêneo a banda de vetores de onda passante, impossibilitando uma comparação de uma orientação cristalino preferencial na imagem. Portanto, a técnica de *SAD* será descrita na seção abaixo.

3.3.4.2 Difração de área selecionada (SAD)

Distintas técnicas de caracterização cristalográficas como CBED (*Convergent Beam Electron Diffraction*) e SAD (*Selected Area Diffraction*) podem ser utilizadas em microscopia eletrônica de transmissão com o intuito de obter a maior quantidade de informação possível sobre a cristalinidade do material estudado. A SAD é muito utilizada especialmente para a caracterização de nanopartículas.

A SAD é um método que coloca uma abertura no primeiro plano imagem, abaixo das lentes objetivas, selecionando uma área que corresponde efetivamente a região da amostra que se deseja analisar, como visto na Figura 3.14. Com a área selecionada, muda-se a corrente das lentes magnéticas a fim de projetar o plano focal (difração) na tela de fósforo. Uma das informações possíveis de obter com a difração é a cristalinidade do material que estamos estudando.

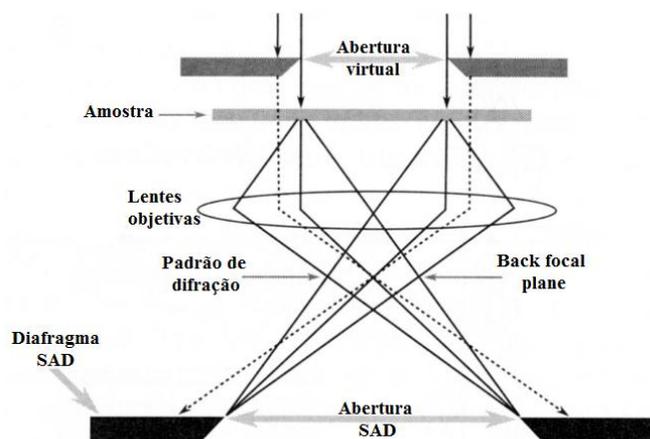


Figura 3.14: Diagrama de raios mostrando a abertura virtual gerada pela abertura SAD localizada depois das lentes objetivas, adaptado de livro de Williams et. al.⁸⁶

Na síntese de nanopartículas a quantidade de amostras geralmente obtida é muito pequena, sendo muitas vezes difícil a caracterização de seu hábito cristalino com medidas de difração de raios-X. Como o comprimento de onda dos elétrons que incidem na amostra é da ordem do espaçamento entre seus planos cristalinos, difração também é gerada e este sinal, que precisa de quantidades irrisórias de amostra para ser obtido, é de muita valia para a caracterização estrutural das nanoestruturas. A Figura 3.15 a seguir mostra um difratograma típico de um

material policristalino. Esta imagem foi obtida por mim, usando como amostra uma liga semicondutora depositada sobre um *wafer* de silício.

Calculando as distâncias entre os anéis formados e o centro da imagem obtém-se os espaçamentos entre planos cristalinos.

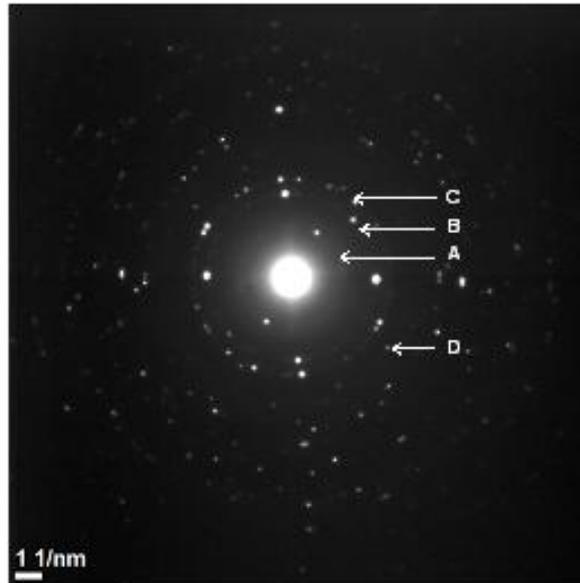


Figura 3.15: Imagem do padrão de difração de uma amostra policristalina.

Obtendo-se um número suficiente de imagens de uma região com várias orientações, pode-se aproximar os padrões, indicados por letras na figura, como anéis e fazer uma análise similar à difração de raios-X. A Figura 3.16 indica um gráfico do perfil de anéis de uma SAD. Com a calibração adequada, obtém-se a distância de cada plano e a intensidade relativa entre os picos, informações suficientes para a identificação de um material.

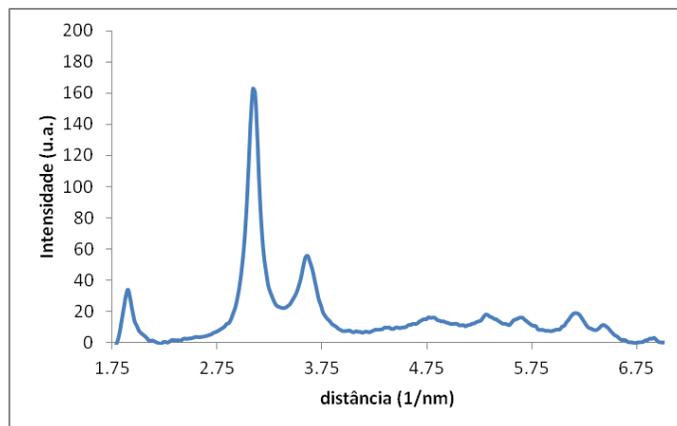


Figura 3.16: perfil de intensidade do padrão de difração de elétrons de uma amostra policristalina.

3.3.4.3 Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

Quando o feixe de elétrons interage com a amostra pode arrancar elétrons do caroço dos átomos, gerando raios-X característicos por emissão de fótons quando elétrons das camadas superiores decaem para os níveis de valência vazios. A observação desses fótons de raios-X pode ser utilizada para uma análise composicional da amostra. A técnica de EDS faz exatamente isso, e se baseia na coleção de raios-X característicos gerados por uma região da amostra irradiada pelo feixe.

É possível fazer uma análise com resolução espacial de EDS se o equipamento permitir o modo de transmissão e varredura (STEM), no qual a iluminação da amostra, ao invés de um feixe paralelo, é o ponto focal do feixe que varre a mesma, mas na qual o sinal transmitido é coletado por um detector colocado logo abaixo da amostra. Com o tamanho de sonda adequado, como no modo STEM, é possível obter espectros de raios-X altamente localizados e, com o tempo de coleta adequado, é possível determinar a composição do material com erros da ordem de unidades de porcentagem através das razões entre os picos emissão de raios-X de diferentes materiais.

3.3.4.4 Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS)

A espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) é a técnica de análise da dispersão da energia do feixe de elétrons que passou pela amostra. A perda de energia contabilizada no EELS deve-se basicamente ao espalhamento inelástico dos elétrons do feixe interagindo com os elétrons da amostra. Como a interação do feixe pode se dar tanto com elétrons mais fracamente ligados como elétrons com ligação mais forte (elétrons de caroço) o espectro terá picos de perda em regiões diferentes e, em cada região, pode-se aferir diferentes características da amostra.

Esta técnica é extremamente poderosa tanto para análise qualitativa quanto quantitativa da amostra. É considerada complementar à EDS pois é especialmente sensível para elementos leves e apresenta uma resolução espacial maior (esta técnica é empregada no modo STEM). No entanto ela não pode simplesmente substituir a EDS pois a interpretação de seus dados é complexa e ela apresenta diversos desafios experimentais. Como exemplo temos a caracterização dos filmes

finos de óxido de silício e nitreto de silício crescido sobre um substrato de silício, apresentados na imagem de campo escuro em STEM na Figura 3.17.

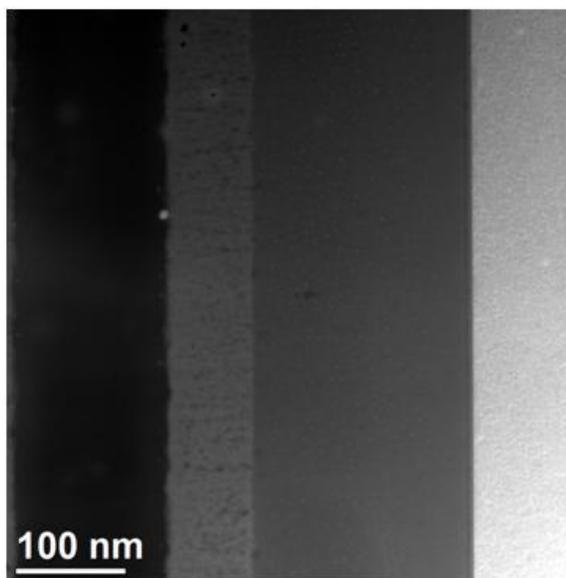


Figura 3.17: imagem de campo escuro em modo STEM da amostra usada nas análises. À direita, a região mais clara é o substrato de silício e na região mais escura não há amostra.

Posicionando o feixe de elétrons nas diferentes regiões da amostra podemos através dos espectros de EELS caracterizar a composição e os estados de oxidação da amostra.

A Figura 3.18 mostra um espectro típico de EELS. Vemos que a escala de intensidade é logarítmica, o que implica que para uma análise de qualidade precisamos de detectores com um *range* dinâmico muito grande, e esta é apenas uma das dificuldades experimentais que a técnica apresenta. No espectro retratado o pico mais intenso é o de perda nula (*Zero-Loss*) que corresponde aos elétrons que passaram pela amostra conservando sua energia inicial. Com ela podemos alinhar o equipamento para obtenção do pico mais intenso e mais fino possível.

A região logo em seguida caracteriza a zona de baixa perda de energia. Considera-se baixa a perda até 50 eV, na qual estão compreendidos os espalhamentos do feixe causados por plasmons e transições eletrônicas intrabandas, por exemplo. Dessa forma, nessa região pode-se recolher informações sobre a constante dielétrica do material, ressonância de plasmons (importante para o estudo de ligas metálicas), plasmons de interface e características do espectro de absorção na região do VUV da amostra.

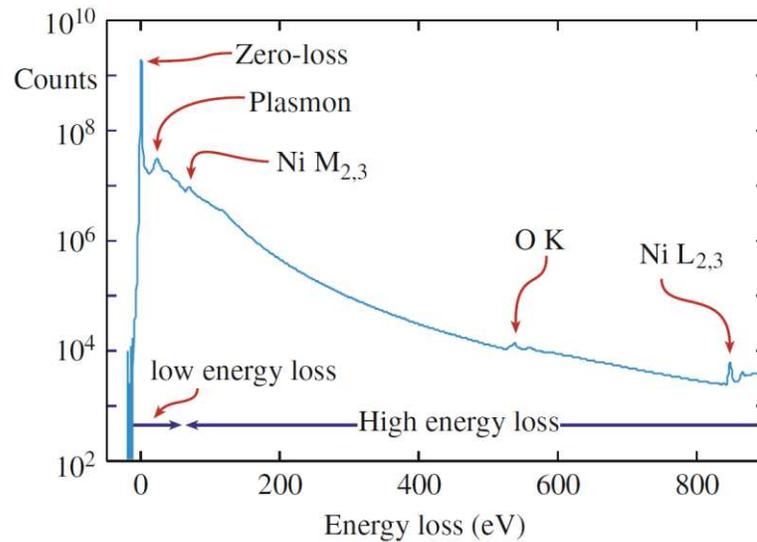


Figura 3.18: Ilustração de um típico espectro de EELS. Podemos notar duas regiões distintas: a de baixa e alta perda de energia. Figura retirada do livro de Williams et. al⁸⁶.

A região do espectro acima de 50 eV é a de perda de alta energia (*High Energy ou Core Loss Region*). Aqui o principal fenômeno a ser explorado é a ionização das camadas eletrônicas mais interiores. Essa é a core loss, com a presença de bordas que surgem devido a excitação de um elétron de caroço da amostra fornecendo, portanto, uma assintota do elemento que está sendo excitado. Logo após a borda, existe a chamada estrutura fina, pois os elétrons que perderam energia por ionização podem sofrer outras interações de baixa perda. Isso significa que com a estrutura fina pode-se obter informações adicionais sobre a química da região.

Na estrutura de perda energia próxima da borda (ELNES), que vai da borda até 50 eV depois dela, pode-se obter informações sobre estados de oxidação, tipos de ligação e densidade local de estados desocupados, entre outras. A estrutura fina estendida de perda de energia (EXELFS) por sua vez compreende a região mais de 50 eV distante da borda e fornece informações sobre a coordenação local do átomo excitado.

A Figura 3.19 mostra espectros de *core loss* obtidos com o feixe direcionado para diferentes regiões da nanoestrutura. A região do espectro ilustrada mostra a borda de absorção do silício, que claramente é modificada de acordo com seu estado de oxidação ou material ao qual está ligado.

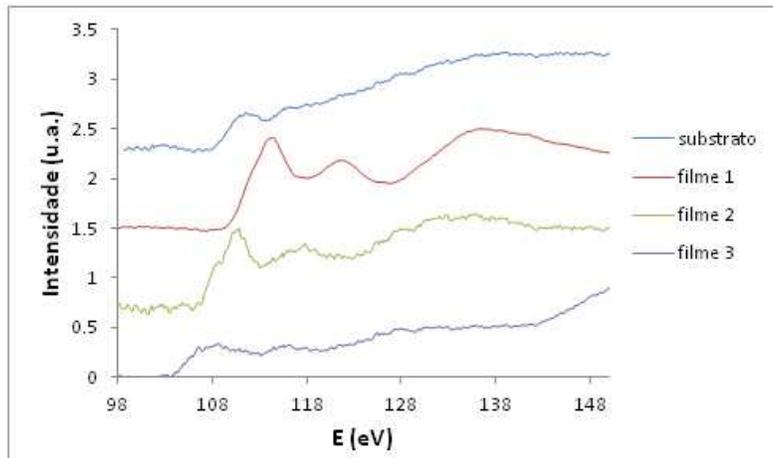


Figura 3.19: Espectro de *core loss* da região do Si. Através da estrutura fina conseguimos diferenciar o silício do óxido de silício e o oxinitreto de silício.

Ao medirmos uma série de espectros com a sonda percorrendo uma linha, é possível construir um perfil composicional da amostra através da análise (usando um software apropriado) da forma e intensidade dos picos presentes em cada ponto. A Figura 3.20 mostra o perfil de composição em porcentagem em função da posição dos elementos silício, oxigênio e nitrogênio da amostra de exemplo. As posições iniciais mostram o substrato de silício, com a posterior formação de um filme de óxido de silício e finalmente nota-se uma camada de oxinitreto de silício.

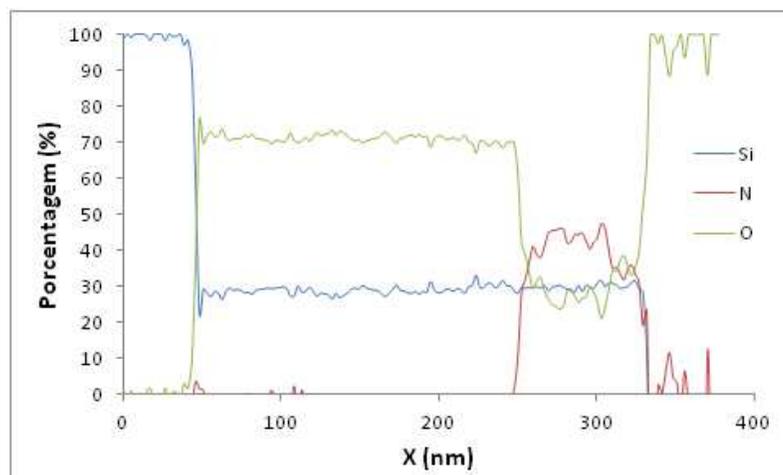


Figura 3.20: perfil composicional de Si, O e N na amostra de filme fino com regiões de composição diferentes.

3.3.4.5 Preparação de amostras para TEM

A preparação de amostras para TEM requer tempo e cuidados extremos, pois deseja-se uma amostra representativa contendo apenas algumas camadas atômicas de espessura para que a transmissão do feixe de elétrons seja possível. No caso de nanopartículas coloidais o problema da espessura é secundário, mas existem várias outras dificuldades. A primeira delas é a necessidade de sustentar os PQs sobre o feixe com um suporte fino o suficiente para transmitir o feixe de elétrons, forte o suficiente para manter os PQs na sua posição e que não influencie as medidas. Para isso utilizamos um filme-fino de carbono amorfo (ou silício amorfo, se o carbono influenciar em análises químicas) sustentado sobre uma grade metálica.

A preparação dessas grades com filme é feita da seguinte forma: diversas grades metálicas (tipicamente cobre ou ouro) com diâmetro de 3 mm e diversos orifícios, como ilustrado na Figura 3.21 (a), são colocadas no fundo de um recipiente com água. Em paralelo, evapora-se um filme de carbono amorfo com espessura da ordem de nanômetros sobre uma folha de mica. Esta folha de mica com filme é gentilmente inserida no recipiente com água, em ângulo raso, induzindo o desprendimento do filme-fino, que boia na superfície da água. A água é então lentamente drenada e o filme-fino recai sobre as grades que agora o sustenta. Para casos nos quais se deseja filmes com espessura menor do que 3 nm uma “teia” de carbono amorfo é depositada previamente pois o filme poderia se romper. Esse tipo de estrutura é chamada de *holey carbon*, o qual pode ser visto na Figura 3.21 (b), Grades preparadas com essa técnica estão disponíveis comercialmente^{††}.

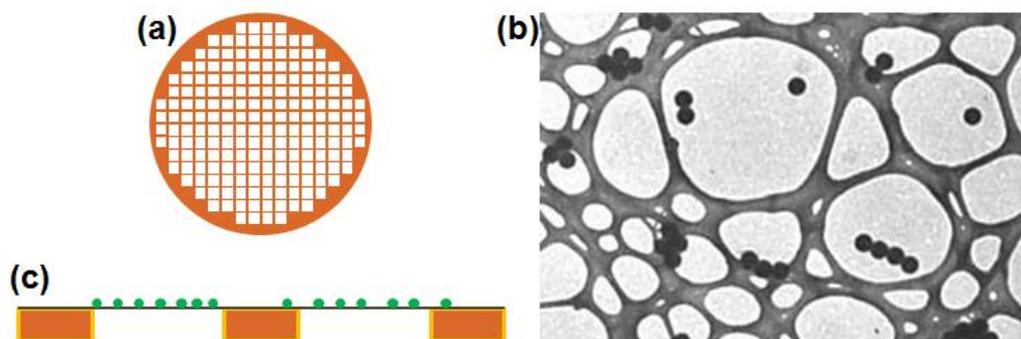


Figura 3.21: (a) ilustração de uma grade metálica para TEM; (b) filmes finos do tipo *holey carbon* ideais para a análise de nanopartículas (adaptado de www.tedpella.com);(c) ilustração da seção transversal da grade com filme-fino e amostra depositada.

^{††} <http://www.tedpella.com/>

Após a preparação das grades é necessária depositar as nanopartículas. Na maioria de nossos casos as soluções coloidais possuem, além dos coloides, material orgânico e vários íons diluídos. Se uma gota dessa solução for simplesmente depositada sobre a grade haveria a formação de filmes orgânicos e eventual cristalização dos íons no processo de secagem. Dessa forma se formariam estruturas completamente descorrelacionadas com os nanocristais e que dificultam muito a obtenção de boas medidas.

Para evitar esse artefato não deixamos que a gota depositada seque com o seguinte procedimento. No caso das sínteses aquosas depositamos uma gotícula da solução de PQs sem qualquer modificação sobre a grade, suspensa por uma pinça. Após cerca de 12 min, tempo suficiente para que uma quantidade razoável de PQs aderisse ao filme de carbono antes da gotícula secar, submergimos a gradinha em ângulo raso em um recipiente com água deionizada. Para o solvente reduzimos esse tempo de “cura” para cerca de 3 min. Isto evita a formação de camadas orgânicas grossas sobre os PQs e também a formação de novos cristalitos. No caso da amostra ainda conter filmes orgânicos o processo de imersão pode ser repetido com isopropanol e acetona e terminado com água.

A seguir apresentamos os resultados tanto das sínteses, química e ablação a laser, quanto das caracterizações dos PQs obtidos.

3.4 Resultados

3.4.1 Síntese química de CdTe

A Figura 3.22 abaixo ilustra os resultados de 3 sínteses de PQs de CdTe fabricados com a metodologia descrita em 3.1, para diferentes tempos de refluxo, que é o estágio da síntese no qual mantemos a agitação e o aquecimento, promovendo a fase de crescimento dos nanocristais. As cores indicam as amostras com diferentes tempos de refluxo e cada par (de cores) de curva representa o espectro de absorção (linhas tracejadas) e fotoluminescência (PL) de cada amostra coloidal. Os espectros de absorção foram obtidos usando um espectrômetro da PerkinElmer modelo lambda-9 e as fotoluminescências com um espectrômetro da Princeton Instruments

modelo 2300i com câmera de CCD modelo PIXIS100br. Para a fonte de excitação da PL usamos um laser de diodo de 405 nm.

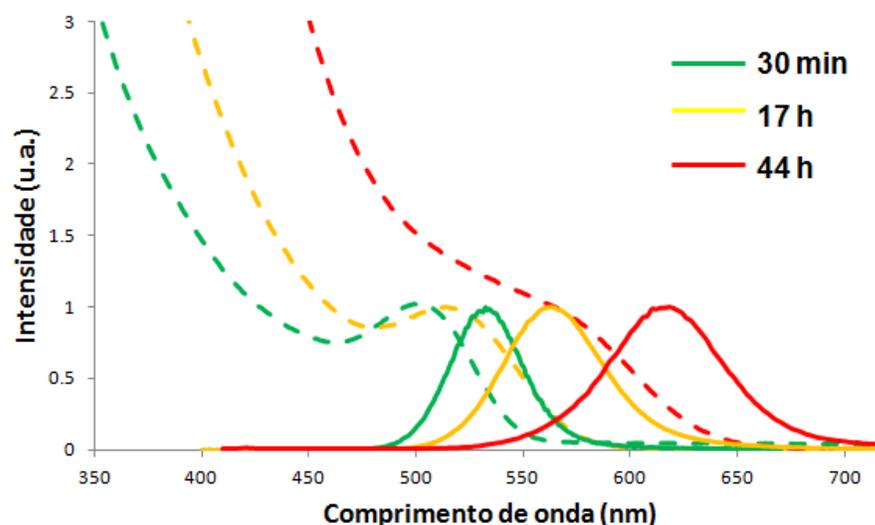


Figura 3.22: Espectros de luminescência e absorção (tracejados) de pontos quânticos de CdTe sintetizados com diferentes tempos de refluxo.

A amostra com os menores nanocristais, par de curvas verdes na Figura 18, foi utilizada para as caracterizações ópticas de baixa temperatura, descritas no Capítulo 5, por conta da sua mais estreita distribuição de tamanhos, o que nos permite uma melhor diferenciação dos picos nas espectroscopias estudadas. Sua eficiência quântica, medida seguindo a seção 3.3.3, foi de 22 ± 2 %, um valor considerado muito bom⁸⁵.

A Figura 3.23 mostra a caracterização estrutural por imagens de HRTEM desta amostra. À esquerda apresentamos um campo típico no qual são identificadas várias nanopartículas. À direita mostramos um detalhe deste campo no qual podemos também observar os planos cristalinos dos pontos quânticos.

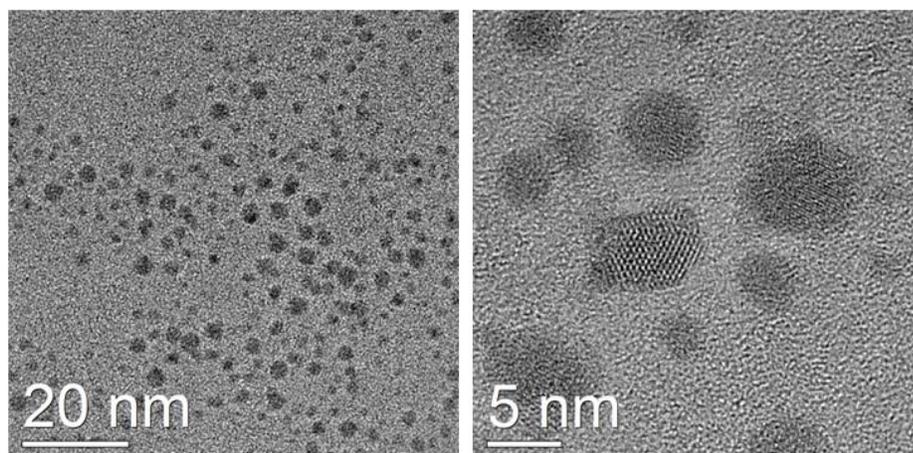


Figura 3.23: HRTEM de uma amostra coloidal de CdTe.

A obtenção de várias imagens como as ilustradas acima, serviu de fonte para o cálculo da distribuição de tamanhos desta amostra. Usando a barra de escala como referência e considerando as partículas como esféricas calculamos o valor médio e o desvio padrão de seus diâmetros como sendo $D = 3,2 \pm 0,6$ nm, uma dispersão de tamanhos de 19%. O histograma dos resultados está ilustrado na Figura 3.24.

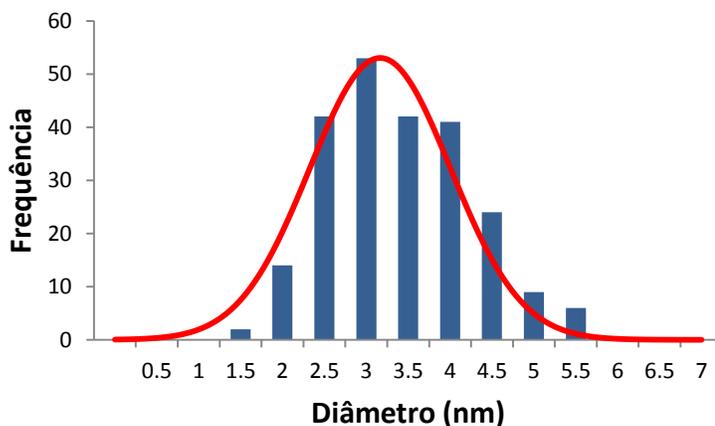


Figura 3.24: histograma de distribuição de tamanhos de uma amostra típica de PQs de CdTe, calculada por análise de imagens de HRTEM.

O equipamento utilizado para a obtenção das imagens foi um JEOL 3010, de 300kV e que encontra-se na dependências do LNNano do CNPEM, em Campinas.

3.5 Resultados com ablação a laser

A Figura 3.25 mostra os espectros de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE) de uma das amostras de PQs de CdTe produzidas por ablação a laser descrita na seção 3.2.1 obtidos usando um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2501, do instituto de ciências do matérias da universidade de Valência. O pico de PLE se encontra em 370 nm e o pico da emissão (PL) em 450 nm.

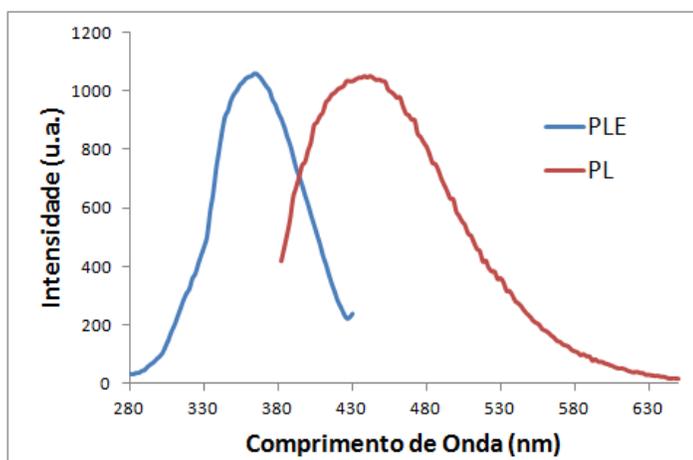


Figura 3.25: espectro de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE) de nanocristais de CdTe em solução de etanol.

A Figura 3.26 abaixo mostra uma medida de tempo de vida feita por nossos colaboradores da Universidade de Valência. A amostra foi excitada com um laser de comprimento de onda de 380 nm e pulso de 2 ns de duração e detectado com uma fotomultiplicadora ligada a um osciloscópio (a). A figura também mostra o aspecto da solução coloidal sob iluminação UV (b) e luz ambiente (c).

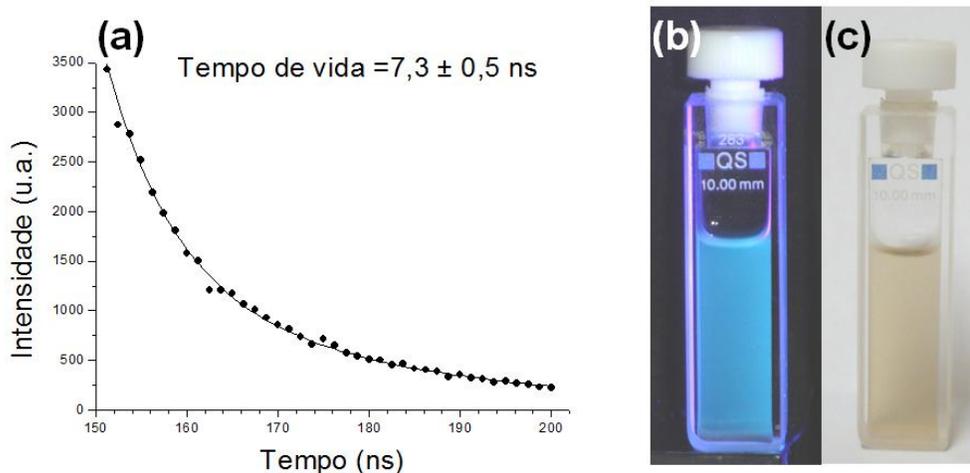


Figura 3.26: (a) Medida da intensidade da PL em função do tempo (tempo de vida). (b) Foto da amostra coloidal sob iluminação de uma lâmpada UV. (c) Foto da mesma amostra agora sob iluminação ambiente.

A caracterização estrutural desses PQs foi efetuada com microscopia eletrônica de transmissão, usando um HRTEM TECNAI G2 F20 de 200 kV da Universidade de Valência, Espanha. As amostras para as medidas foram preparadas por mim no Brasil e a aquisição de imagens foi feita pelo Dr. Ernesto Jimenez em Valência. A preparação da amostra foi realizada exatamente da forma descrita na seção 3.2.1, similar aos coloides sintetizados quimicamente: gotículas da solução depositadas em gradinhas de cobre com um filme fino de carbono. Uma imagem de TEM assim como a distribuição de tamanhos da amostra, obtida de forma similar às outras amostras é mostrada na Figura 3.27.

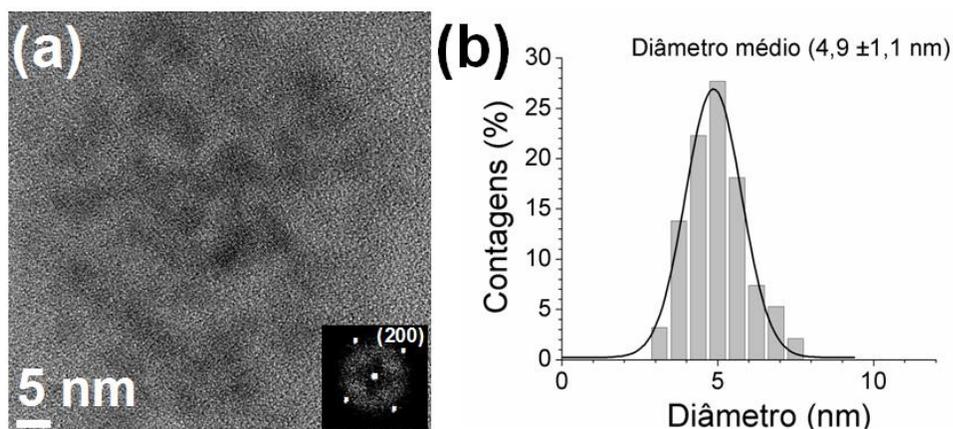


Figura 3.27: (a) Imagem de TEM de uma amostra de PQs de CdTe feitos com ablação a laser em líquidos. (b) Distribuição de tamanhos da respectiva amostra.

O histograma acima, à direita fornece um tamanho médio de 4,9 nm, inconsistente com o pico de emissão em torno de 450nm, para o qual esperaríamos partículas de diâmetro médio de aproximadamente 3 nm. Acreditamos que a grande quantidade de surfactante utilizada não só dificultou a visualização em alta resolução dos pontos quânticos como aumentou seu tamanho relativo criando uma camada grossa de material ao redor das nanopartículas.

Além disso, essa quantidade grande de surfactante gerou um outro efeito inesperado. As moléculas de MPS, dissolvidas em etanol na temperatura ambiente, tendem a perder os radicais metanos (-CH₃) ligados aos oxigênios, por reação com o solvente, deixando a extremidade não ligada ao ponto quântico, com um radical silano (-SiO₃⁻³). Os silanos de diferentes moléculas tendem a se ligar formando um cluster de PQs interligados quimicamente, como observados nas imagens de TEM. Porém ao observamos a solução original não observamos nenhuma turbidez, indicando que os clusters sofrem espalhamento de Mie desprezível e também, como ilustrado na Figura 3.28, continuam com seus núcleos isolados estericamente, garantindo sua fluorescência.

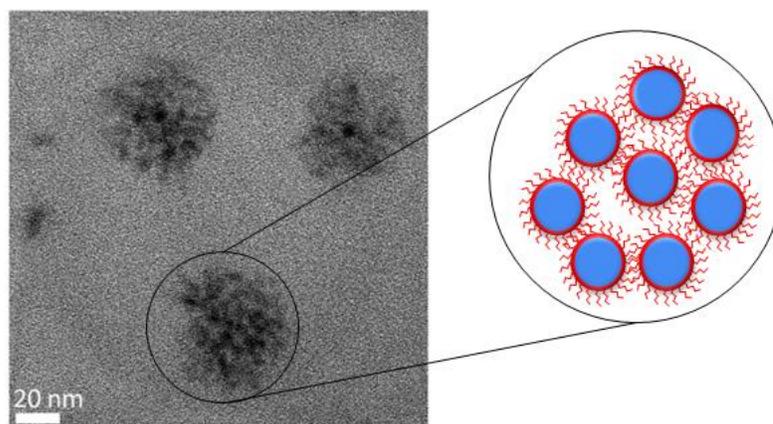


Figura 3.28: Imagem de TEM de uma amostra de CdTe recoberta com MPS. A quantidade de MPS resultou na formação de aglomerados de tamanhos regulares.

3.5.1 Sínteses de nanopartículas de outros materiais

A técnica de ablação a laser em líquidos mostrou uma grande versatilidade na obtenção de nanopartículas de diferentes materiais⁸⁷. Corroboramos este fato e mostramos a eficácia de nosso sistema com diversos resultados positivos utilizando alvos de diferentes materiais com a mesma montagem experimental.

Usando a montagem com a placa de aço perfurada em lugar das lamínulas, sintetizamos nanopartículas de InP e GaAs em etanol puro, sem nenhum surfactante. A Figura 3.29 abaixo

mostra imagens de TEM (obtidas com o JEOL 3010) de nanocristais de InP obtidos através da focalização de 3 feixes com energia 2.3 mJ/pulso com uma lente cilíndrica de foco de 30 cm em um *wafer* de InP, rotacionado a 60 rpm. O alvo foi irradiado por cerca de 1h (72000 pulsos). A solução resultante foi centrifugada e nenhuma outra modificação à solução final foi feita.

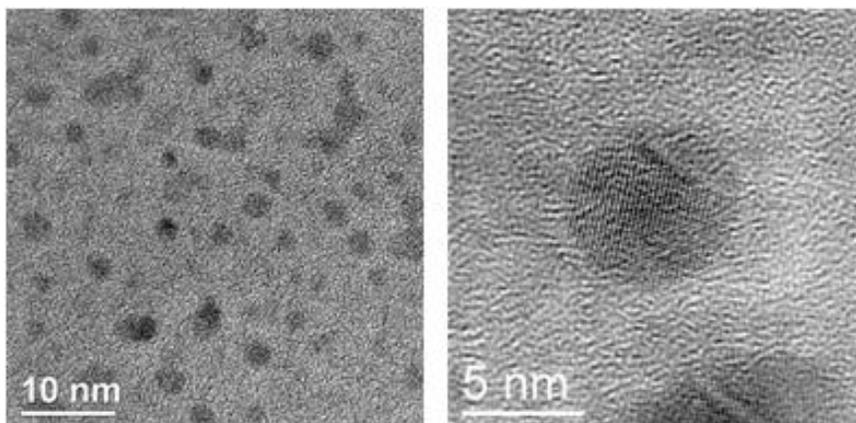


Figura 3.29: Imagens de TEM de nanopartículas de InP.

As nanopartículas de InP, segundo as medidas de TEM, têm um diâmetro médio de 3 nm com desvio padrão de 0,7 nm. Essas imagens de TEM das nanopartículas de InP produzidas com nosso aparato experimental e parâmetros mostra como a técnica é promissora.

Os mesmo parâmetros foram utilizados para a síntese de GaAs irradiando um *wafer* de GaAs. Os resultados de TEM, mostrados na Figura 3.30, indicam o crescimento de partículas muito maiores, que foram quase todas retiradas da solução durante a centrifugação da amostra. Não esperávamos uma mudança grande de comportamento entre InP e GaAs porque os *band gaps* estão próximos, 1.42 eV para GaAs e 1.34 eV para InP, significando que a absorção óptica em 532 nm (2.33 eV) é semelhante. Isso pode ser atribuído ao fato que, para condições semelhantes, a energia necessária para ablação do GaAs é maior do que do InP⁸⁸. Sendo assim, quando o InP é abladado, sua concentração supersaturada na pluma é maior, o que gera mais núcleos na fase inicial de crescimento dos PQs, o que implica que o número de partículas que agregarão monômeros posteriormente é maior, diminuindo o tamanho médio do conjunto.

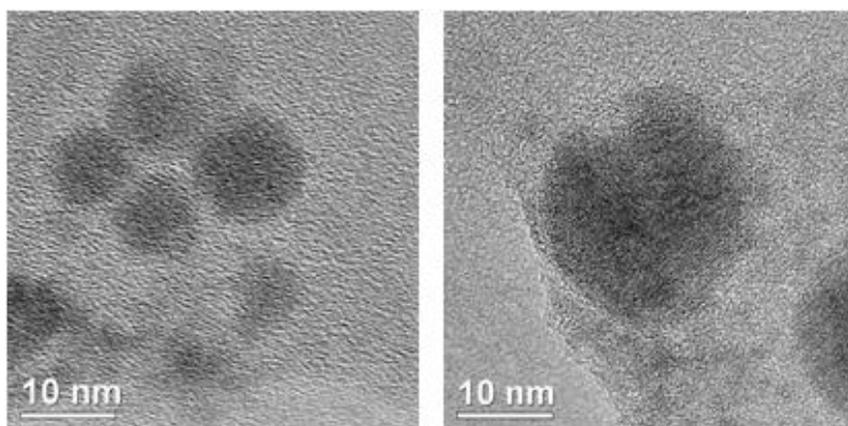


Figura 3.30: Imagens de TEM de nanopartículas de GaAs.

Os espectros de absorção da Figura 3.31 mostram que as duas amostras produzidas neste estudo possuem distribuição de tamanhos larga a ponto de não exibirem um pico claro. A evolução desse trabalho deveria incluir moléculas surfactantes para diminuir a distribuição de tamanhos e aumentar a eficiência da fluorescência destas famílias de PQs.

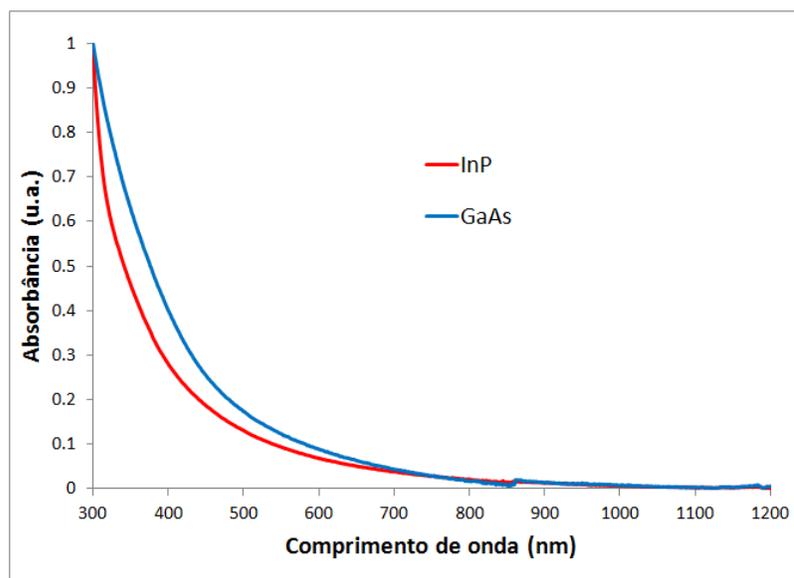


Figura 3.31: Espectros de absorção de soluções de etanol com nanopartículas de InP e GaAs.

Outro material sintetizado com a montagem usando orifícios de aço como atenuadores foram os nanocristais de Si, obtidos pela ablação de um *wafer* de silício por 40 min (48000 pulsos) com spots de energia de 3.2 mJ por pulso, cada. Utilizamos 30 mL de volume de etanol e

o único pós-processamento da amostra foi uma centrifugação por 60 min. A figura abaixo mostra uma imagem de HRTEM destas nanopartículas.

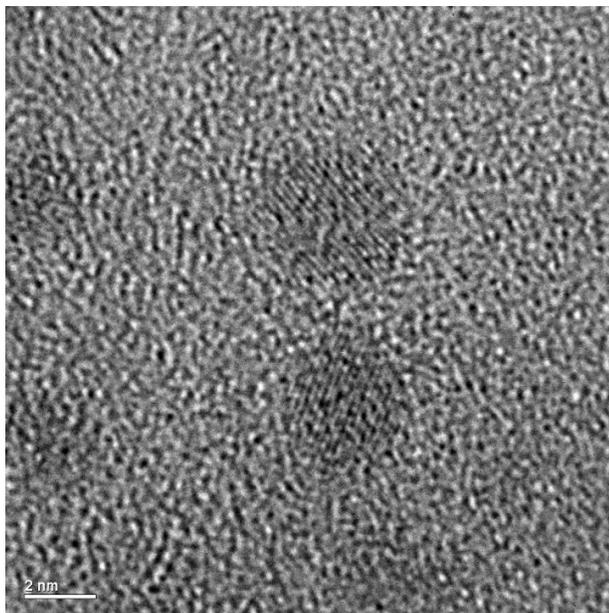


Figura 3.32: HRTEM de nanopartículas de Si.

A Figura 3.33 mostra o espectro de absorção de uma mesma amostra ao longo do tempo, da qual se percebe que a mesma fica mais transparente ao envelhecer, de acordo com o espectro abaixo. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que as superfícies de nanopartículas de Si sem qualquer proteção oxidam de modo semelhante ao *bulk*. Entretanto, a alta razão superfície/volume dos PQs acentua esse processo, que pode ser evitado através do encapsamento das nanopartículas^{89; 90}.

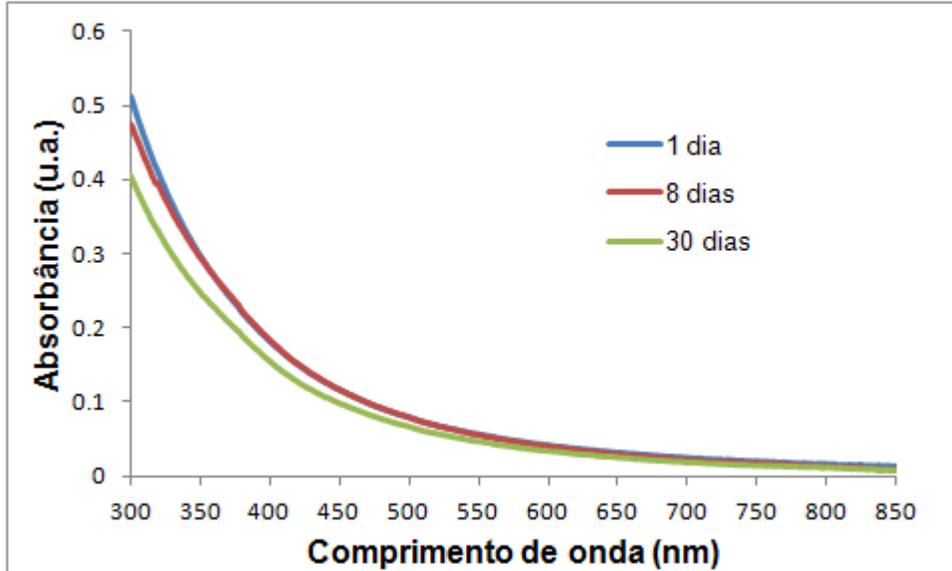


Figura 3.33: Espectros de absorção de uma solução de etanol com nanopartículas de Si medidas em diferentes estágios de seu envelhecimento.

Este efeito não é necessariamente deletério e pode servir de catalisador para outras reações, como a produção de nanopartículas de prata ou outros metais, como apresentado na literatura⁹¹ e corroborado pelos experimentos que executamos e descrevemos a seguir. Usando água como solvente e ajustando seu pH com HCl ou NaOH, e um *wafer* de silício como alvo, irradiamos o sistema na montagem com a placa de aço com orifícios. A energia por pulso foi de ~3,5 mJ/pulso e o alvo foi irradiado por 5 min (6000 pulsos) imerso em 30 mL de água novamente, sobre rotação de 60 rpm. Após a ablação, a solução final apresentou uma cor levemente rosada, indicando a presença de nanopartículas de Si. Adicionamos, então, nitrato de prata (AgNO_3) a esta solução de modo que a concentração deste sal fosse $1,25 \times 10^4 \text{ mol/L}$. Logo após a adição do sal de prata, a solução começa a tomar uma tonalidade amarelada, típica de uma solução coloidal de prata. A grande área superficial das nanopartículas de silício, na presença do nitrato de prata, promove rapidamente a oxidação das NPs de Si gerando pequenos clusters de SiO_2 , o que acarreta a coagulação da prata na forma de nanopartículas, conforme mostra a Figura 3.34.

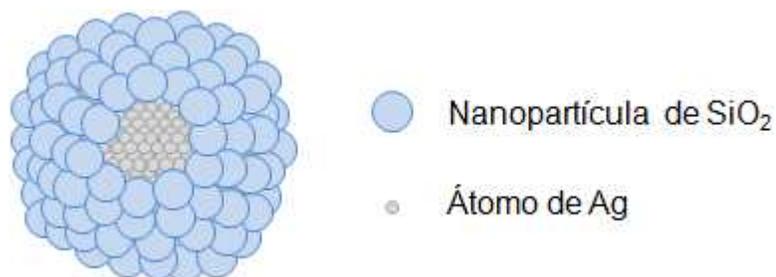


Figura 3.34: ilustração da estrutura núcleo/casca de nossas nanopartículas de Ag com casca de SiO₂

O pH da solução influencia a velocidade da reação e a qualidade das NPs de prata como mostram os espectros de absorção da Figura 3.35, onde se percebe claramente uma mudança da intensidade e da largura do pico de ressonância de plasmons do sistema. Dada a proximidade espacial entre os cluster de dióxido de silício e a formação das NPs de prata, há a tendência da criação de um sistema núcleo/casca com o SiO₂ encapsulando os nanocristais de prata⁹¹.

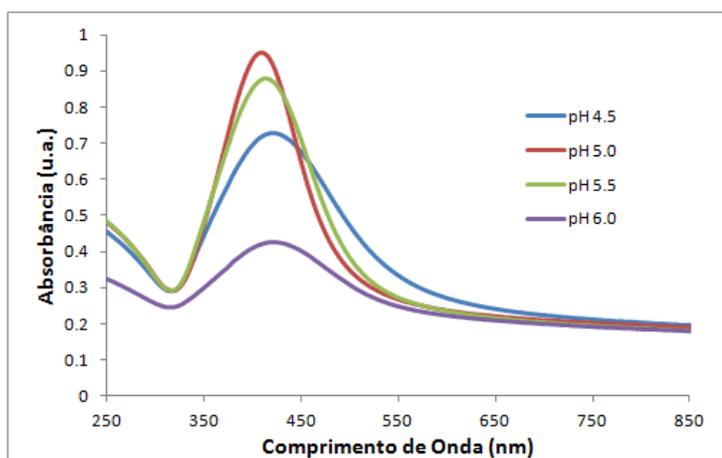


Figura 3.35: espectro de absorção de diferentes soluções com NPs de prata encapsuladas com SiO₂ sintetizadas em diferentes pHs.

3.6 Conclusões:

Os resultados apresentados neste capítulo demonstram a qualidade de várias das nossas amostras e a versatilidade das técnicas de produção de PQs de diversos materiais. Além disso, demonstramos que a infraestrutura de caracterização óptica e estrutural no LNLS, perto da UNICAMP, como microscopia eletrônica, nos permite realizar uma caracterização avançada dos nossos materiais. A síntese química de CdTe apresentou-se completamente reprodutível e nos permite escolher amostras com pico de fluorescência com comprimentos de onda variando desde o verde até o vermelho. Nossos sistemas de sínteses se mostraram versáteis para

a produção de nanopartículas não só de semicondutores, mas também metálicas. Um aspecto que vale a pena salientar é que a passivação dos PQs com AMA, nas sínteses química, e MPS, na ablação a laser, já deixa nossos PQs prontos para a bioconjugação em um pós-processamento, tornando os mesmos capazes de se ligarem especificamente a estruturas biológicas determinadas.

Capítulo 4

Aplicações biológicas

Equation Chapter (Next) Section 1

Os pontos quânticos coloidais possuem aplicações nas mais diversas áreas, com destaque para a área das ciências da vida^{10; 92; 93}. A principal aplicação nessa área é a de marcadores fluorescentes, substituindo, com vantagens, os marcadores fluorescentes “convencionais”.

A principal vantagem dos PQs frente aos corantes convencionais é a presença bem menor de *photobleaching*, que é a diminuição da eficiência de emissão de um determinado fluoróforo ao longo do tempo, quando exposto à luz. Este é um fenômeno comum entre os marcadores convencionais e que muito menos com os PQs⁹². A Figura 4.1, extraída de Wu et al.⁹⁴, mostra dois exemplos de *photobleaching*. No primeiro foram utilizadas células com dupla marcação com alexa488-streptavidina (verde, corante convencional) e QD608-streptavidina (QDs emitindo no vermelho). Percebe-se que a fluorescência da Alexa-488 desaparece em cerca de 60 segundos enquanto a fluorescência do QD não mudou nada em todo o período de aquisição de imagem de 3 minutos. Uma forma de evitar o *photobleaching* é a utilização de *antifades*, que eliminam espécies reativas de oxigênio. Mas mesmo usando antifade para o alexa488-streptavidina no exemplo de baixo se percebe que a fluorescência da mesma desaparece depois de 2 minutos enquanto a fluorescência do PQ nada se modificou. A presença/ausência do *antifade* não fez diferença para efeito de *photobleach* nos PQs. Percebe-se então que amostras marcadas com PQs permitem a aquisição de imagens em tempo muito mais longo do que as marcações com corantes orgânicos. Esse é um fator muito importante para estudos de processos celulares em células vivas, uma tendência cada vez mais importante na biologia. Os autores realizaram uma varredura a cada 10 segundos para o estudo de *photobleaching*. Em uma aquisição de imagens em 3D é comum fazer a varredura para 100 planos superpostos, com 3-4 segundos/plano. Nesse caso o alexa-488 sem antifade já não apresentaria fluorescência no final da aquisição da imagem. O *photobleaching* diminuído dos PQs também facilita o manuseio das amostras que não precisam

mais serem manipuladas e transportadas em ambientes escuros. Em alguns casos, a simples iluminação com lâmpada inicial para garantir o foco e a posição da aquisição de imagens já prejudica a eficiência de fluorescência.

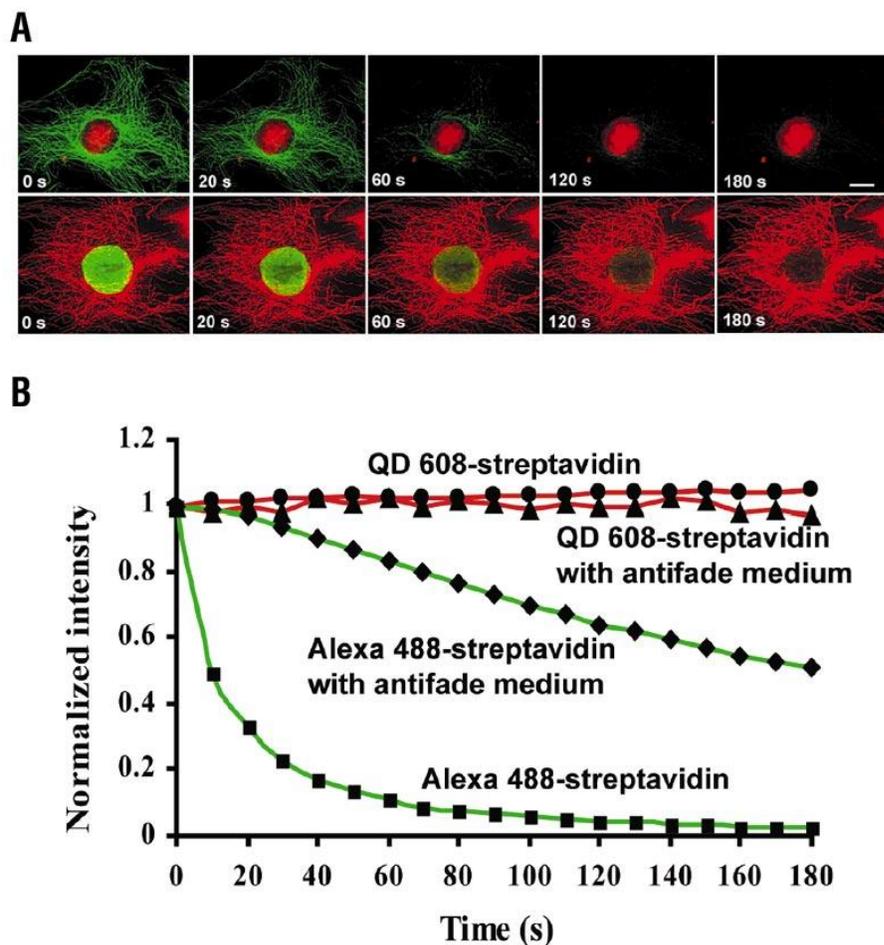


Figura 4.1: (A) imagens de microscopia de fluorescência com amostras marcadas tanto com corantes convencionais como com PQs. (B) intensidade do sinal de fluorescência dos marcadores em função do tempo. Nos dois casos é evidente a maior tolerância dos PQs da radiação incidente. Adaptado de Wu et al⁹⁴.

A microscopia de fluorescência moderna utiliza cada vez mais marcação multicolorida através de múltiplos fluoróforos conjugados quimicamente para adesão em estruturas celulares específicas. A Figura 4.2 mostra um exemplo obtido em nosso laboratório de imagens de células endoteliais de artérias pulmonares bovinas triplamente marcadas para núcleo (com DAPI – azul), tubulinas (FITC – verde) e actinas (Texas red – vermelha). Entre as várias partes da amostra conseguimos identificar células em diferentes fases do processo de divisão celular. Dessas imagens pode-se perceber a importância da visualização simultânea das diferentes estruturas

celulares. A questão que se coloca é quantas marcações distintas podem ser observadas simultaneamente?

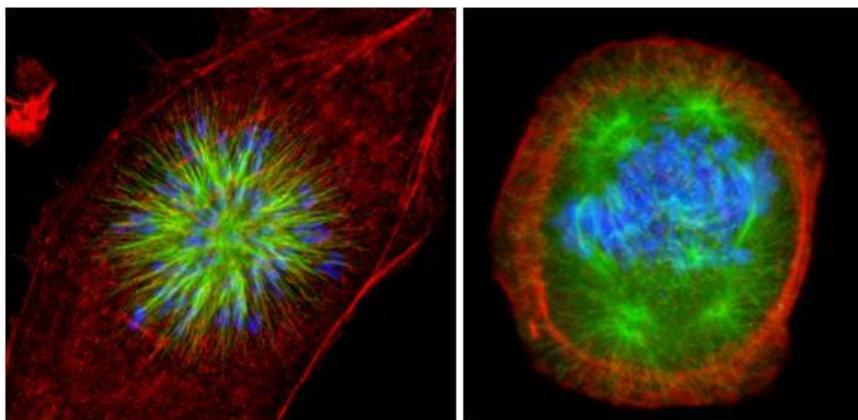


Figura 4.2: célula endotelial pulmonar bovina no processo de divisão celular – esquerda na prófase e à direita na anáfase.

O caso ideal seria aquele em que as bandas de emissão não apresentam superposição (*cross-talk* no jargão da microscopia de fluorescência) para garantir contraste entre as diferentes estruturas. Quanto mais estreitas forem as bandas de emissão, mais estruturas podem ser visualizadas. Entretanto, nos corantes orgânicos a proximidade entre as bandas de excitação e emissão significam que as linhas de excitação de cada fluoróforo estaria superposta com a emissão do marcador vizinho. A Figura 4.3 extraída do site da empresa *Biosearch Technology*^{§§} mostra um conjunto de emissões de diferentes 8 corantes diferentes. Percebe-se que a superposição das bandas de emissão torna difícil, mas não impossível (pode-se usar deconvolução espectral ou *Fluorescence Lifetime Imaging* – FLIM, para resolver imagens das várias bandas) separar uma imagem da outra. Mas também seriam necessárias 8 linhas de excitação, uma para cada corante, localizadas exatamente na banda estreita entre um corante e outro.

^{§§} <https://www.biosearchtech.com/>

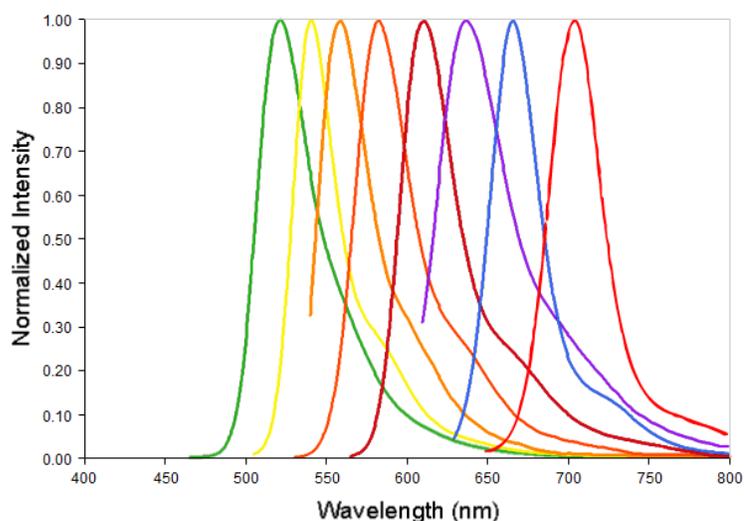


Figura 4.3: espectros de emissão de diversos corantes orgânicos. Retirado do simulador de espectros da *Biosearch Technology*⁹⁵.

Nesse aspecto se percebe uma segunda vantagem importante dos PQs como marcadores fluorescentes. Vamos ilustrar essa característica vantajosa através dos nossos próprios resultados comparando uma amostra nossa de PQs emitindo no verde com a fluoresceína, que foi utilizada como referência na medida de eficiência quântica. A banda de excitação dos PQs se estende do primeiro pico de absorção até o ultravioleta, com mais do que 200 nm de largura de banda, enquanto a banda de excitação da fluoresceína tem uma largura menor, da ordem de 70 nm. Isso significa que diversos PQs podem ser excitados com um laser no UV apenas, enquanto os corantes necessitariam de uma linha laser para cada emissão.

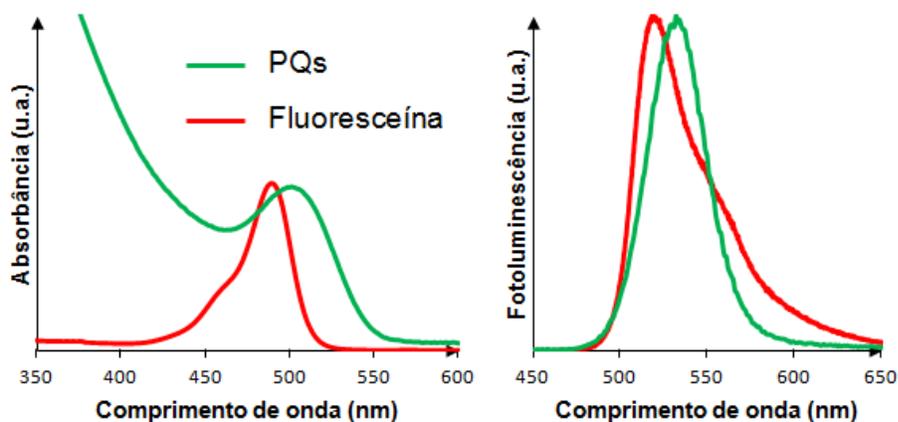


Figura 4.4: Espectros de luminescência e absorção de pontos quânticos de CdTe (verde) comparados com os espectros de fluoresceína (vermelho).

Vale ainda ressaltar que apesar da largura da banda de emissão dos PQs ser maior do que a banda dos corantes orgânicos, a banda de emissão é mais estreita, principalmente por ser mais simétrica (até o limite do alargamento homogêneo que depende da temperatura, a largura da banda de emissão depende da dispersão de tamanhos dos PQs). Dessa forma é possível encaixar muito mais PQs no espectro do que corantes orgânicos para imagens multicoloridas, sobretudo levando em consideração que um laser no UV apenas pode excitar todos os PQs. A combinação da PQs da Figura 4.5, por exemplo, é perfeitamente factível possibilitando aquisição de 7 diferentes estruturas em cores diversas.

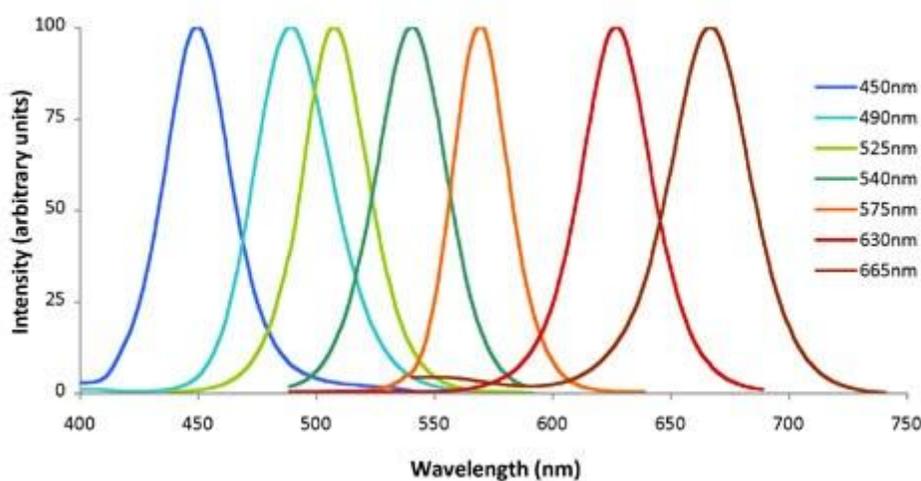


Figura 4.5: exemplo das bandas de emissão de diferentes PQs, que podem ser resolvidos espectralmente com facilidade. Espectros obtidos pela empresa fabricante de PQs nanoco group^{*}.**

O fato de podermos ajustar a emissão de nossos PQs com certa facilidade é também vantajoso, pois podemos evitar a autofluorescência dos tecidos, geralmente situada na região espectral do visível, ajustando a faixa de emissão dos nanocristais para o infravermelho próximo⁹⁶. A Figura 4.6 sumariza boa parte das aplicações biológicas que os PQs já possuem documentadas na literatura¹⁰, evidenciando a importância de suas propriedades de fluorescência.

^{***} <http://www.nanocotechnologies.com>

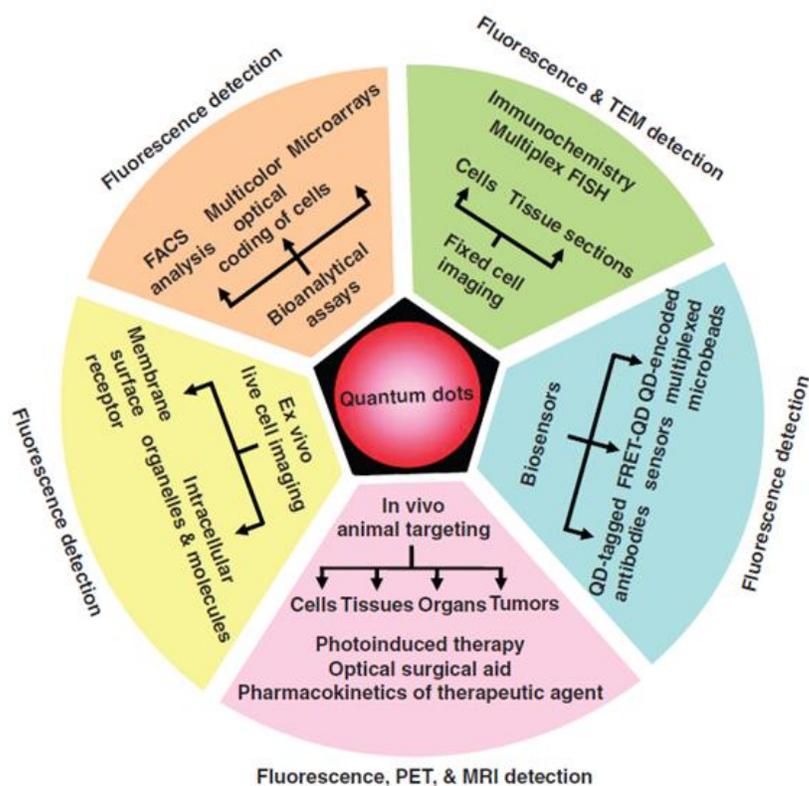


Figura 4.6: Ilustração que sumariza as várias aplicações biológicas dos PQs. Adaptado de Michalet et al¹⁰.

Certamente que um ponto crítico para essas aplicações dos PQs é sua eficiência quântica de fluorescência, além de uma boa estabilidade na intensidade da emissão. Grande parte da estabilidade e eficiência quântica dos PQs está relacionada aos defeitos de superfície e a passivação da mesma, como já discutido na introdução. Por isso damos tanta importância ao tratamento adequado da superfície. O método de passivação utilizado neste trabalho foi o recobrimento da superfície com um tiol. Trata-se de um método muito versátil, principalmente para aplicações biológicas. Como foi descrito na seção 3.1, a molécula de tiol liga-se com seu radical sulfeto ao PQ rearranjando sua superfície e criando uma camada efetiva de CdS, que possui *gap* maior do que o do CdTe ou do CdSe. A vantagem para as aplicações biológicas vem do fato de que o restante da molécula pode funcionar como um ligante para inúmeras moléculas ou anticorpos, que ligam-se especificamente a determinadas estruturas biológicas, transformando o PQ num marcador específico. Esta relativa facilidade com a qual podemos funcionalizar o PQ para marcação específica caracteriza outra vantagem em relação aos marcadores convencionais.

Um efeito deletério que surgiu nos PQs foi a intermitência de sua fluorescência (*blinking*), principalmente quando se trabalha no nível de coleta da fluorescência de poucas moléculas, um fenômeno pelo qual a fluorescência desaparece por um período e reaparece no momento seguinte. Não há ainda um completo entendimento deste efeito, mas é consenso na comunidade que ele é causado pela criação de cargas dentro dos nanocristais, que aumentam a taxa de decaimento eletrônico não radiativo. Estas cargas provêm do éxciton, que tem seus portadores separados quando um deles fica preso em um estado de superfície⁹⁷.

Entretanto, atualmente se percebeu que o *blinking* pode ser muito vantajoso para as técnicas de localização das microscopias de super-resolução. Essas técnicas se baseiam no fato de que o erro no ajuste do pico de uma distribuição [usualmente utilizam-se Gaussianas] é muito menor do que a largura das mesmas, definidas pela difração. Dessa forma desde que se tenha certeza de que a fluorescência advém de uma única molécula é possível fazer um ajuste ponto a ponto e reconstruir a imagem com resoluções de 10 nm. Fazendo uma aquisição de imagens em altas taxas e subtraindo um quadro do outro teremos imagens apenas dos PQs que “piscaram”. Por isso, hoje, da mesma forma que se trabalhou na fabricação dos PQs para evitar o *blinking*, tem se trabalhado também para aumentar a taxa de *blinking*.

O fato dos PQs mais utilizados para estas aplicações possuírem elementos tóxicos (Cd, Se, Te) em sua constituição é causa de preocupação, e a toxicidade dos nanocristais é um tópico de crescente importância visto que isto pode comprometer sua aplicação *in vivo* e eventual liberação para uso em procedimentos envolvendo humanos^{98; 99; 100}. Este foi um dos fatos motivadores para que as aplicações biológicas de PQs feitas pelo nosso grupo fossem respaldadas por estudos de toxicidade e seu efeito nas estruturas biológicas^{101; 102}.

A principal motivação de nosso grupo de pesquisa, ao começar a produzir PQs coloidais, era a comparação de suas propriedades com os PQs em matriz vítrea. Entretanto, as vantagens de suas aplicações nas aplicações biológicas, com a qual o grupo estava envolvido desde 1991, logo nos chamou a atenção e, já no ano de 2001, com o início de uma colaboração com um grupo do Departamento de Ciências Farmacêuticas e Biofísica da UFPE começamos a produzir PQs de CdS e, logo depois, de CdSe e CdTe. Para as aplicações biológicas a dispersão dos PQs em meio aquoso é muito vantajosa, por isso focamos nos métodos de síntese em meio aquoso desses marcadores fluorescentes. Esta colaboração resultou nos trabalhos da tese de mestrado de

Antônio Neves¹⁰³ em 2002 e Wendel Moreira⁷⁵ em 2005. Ingressei no grupo no início de 2004, trabalhando na síntese de diversos PQs coloidais e eventuais aplicações biológicas das amostras produzidas.

Devido ao vasto histórico de colaborações relacionadas às ciências da vida de nosso grupo, foi natural que no decorrer de meu trabalho de doutorado existissem períodos dedicados às aplicações biológicas dos PQs produzidos por mim. Neste capítulo são apresentados os frutos de nossas colaborações com pesquisadores focados nas ciências da vida, em especial com os profissionais do Laboratório de Transmissores de Leishmanioses do Instituto Oswaldo Cruz (Fiocruz) e do Laboratório de Biologia de Insetos da Universidade Federal Fluminense (UFF).

4.1 Marcação de parasitos e seu vetor

O mal de chagas é uma doença tropical, potencialmente fatal, que atinge de 16 a 18 milhões de pessoas na América Latina¹⁰⁴. Apesar do conhecimento sobre seu agente patogênico (*Trypanosoma cruzi*), seus vetores (insetos da subfamília *triatominae*) e do modo de transmissão desde o início do século XX, esta doença permanece sem uma cura efetiva.

O ciclo de vida do parasito envolve um vetor, um inseto apenas e um hospedeiro mamífero, entre os quais o homem, mas que também inclui dezenas de outros mamíferos. As estratégias de combate à doença podem ser agrupadas em: (1) combater o inseto vetor; (2) isolar os mamíferos contaminados para impedir infecção do inseto vetor; (3) combater o parasito dentro do ser humano e (4) combater o parasito dentro do vetor. Embora a estratégia (1), de longe a mais utilizada, tenha obtido grande sucesso no caso da febre amarela, ela tem mostrado após 100 anos uma eficiência muito menor no caso da doença de Chagas. Possivelmente porque o ambiente da população dos insetos está principalmente nas zonas rurais e silvestres nas quais é quase impossível usar inseticidas em larga escala. Isolar os mamíferos infectados seria relativamente fácil se apenas o homem pudesse ser infectado, mas as dezenas de outros mamíferos que podem ser infectados e propagar a doença tornam essa estratégia inviável. Além disso, ao contrário de dengue e outras doenças transmitidas por insetos que apresentam quadro clínico agudo e diagnóstico imediato, o diagnóstico da doença de Chagas é muito mais lento, os sintomas mais fortes aparecem no longo prazo, dando tempo para propagação da doença de volta aos insetos. A

cura no interior dos seres humanos com antibióticos só é possível nos estágios iniciais, antes do parasito se alojar nas células musculares.

Assim, a estratégia menos explorada e que ainda poderia ser utilizada é entender o ciclo de vida do parasito dentro do inseto na busca por alguma forma de impedi-lo de completar esse ciclo e erradicar a doença. Por isso o entendimento da interação parasito/vetor continua de fundamental importância no combate a esta doença e foi exatamente nessa área que nossos estudos se concentraram. O objetivo inicial foi desenvolver PQs para marcação dos parasitos e dos vetores vivos, que possibilitassem a observação da interação entre os mesmos de forma dinâmica. Fica claro, portanto, que os PQs administrados não deveriam matar nem o inseto vetor nem o parasito.

A microscopia de fluorescência confocal foi a ferramenta fundamental utilizada na caracterização de estruturas in vivo marcadas com nossos PQs coloidais, além de citometria de fluxo. A seguir apresentaremos detalhes desses trabalhos e sua importância no contexto do ciclo de vida do parasito.

4.1.1 Ciclo de Vida do *Trypanossoma cruzi*:

Durante seu ciclo de evolução o *T. cruzi* passa por diversas mudanças estruturais e precisa, para completá-lo, de dois diferentes hospedeiros: um inseto e um mamífero. O inseto hospedeiro, o vetor, é apenas um, o *Rhodnius Prolixus*, uma das espécies de percevejo conhecido como barbeiro, mostrado na Figura 4.7, à esquerda. Esses insetos vivem em altitudes entre 500 a 1500 metros acima do nível do mar, onde as temperaturas oscilam entre 16°C a 28°C, especialmente em savanas e árvores tipo palmeiras. Casas de taipa e tetos de palha são especialmente propícios para hospedagem desses insetos. Na América Central é um inseto exclusivamente doméstico, mas na América do Sul as espécies domésticas coexistem com as silvestres, podendo migrar facilmente de um ambiente ao outro, o que torna sua erradicação mais difícil.



Figura 4.7: um exemplar de *Rhodnius Prolixus* (esq.). Ao centro e à direita: exemplos de seu habitat. Extraídos da internet^{105; 106}.

A Figura 4.8 abaixo ilustra as diferentes formas que o *T. cruzi* pode assumir ao longo de seu ciclo evolutivo. No interior do mamífero, dentro de macrófagos e células musculares, especialmente as cardíacas, o parasito assume a forma amastigota, na qual se reproduz. Nesse estágio, antibióticos não conseguem atuar sobre os mesmos. Para sair das células e se locomoverem na corrente sanguínea criam um flagelo e assumem a forma tripomastigota. Nessa forma são transmitidos ao inseto que ingeriu sangue do mamífero e vão se alojar no intestino do barbeiro mudando para forma epimastigota, na qual são incapazes de infectar o mamífero. Entretanto, na última parte do intestino, o reto, assumem a forma tripomastigota metaciclíca com a qual podem contaminar o mamífero.

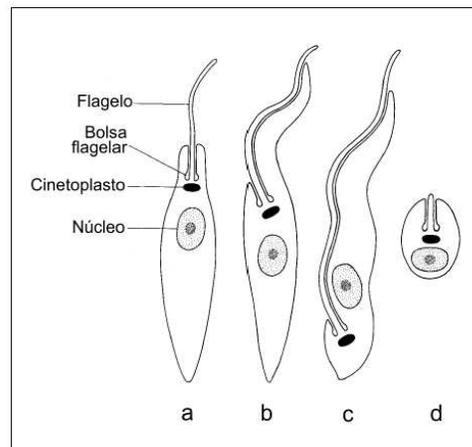


Figura 4.8: formas estruturais do *T. cruzi*. (a) Promastigota; (b) Epimastigota; (c) Tripomastigota; (d) Amastigota¹⁰⁷.

O parasito não penetra a pele intacta do mamífero, somente infectando o hospedeiro vertebrado via mucosa ou ferimentos na pele. Geralmente a infecção ocorre através da lesão

causada pelo inseto infectado ao se alimentar do sangue do mamífero, pois o invertebrado excreta próximo ao local de alimentação e o mamífero, ao coçar a lesão, introduz o material fecal na ferida, conforme a Figura 4.9.



Figura 4.9: sequência de eventos na picada do inseto para a transmissão da doença de Chagas¹⁰⁸.

Dentro deste ciclo, a interação inseto/parasito mostrou-se, ao longo dos anos, muito complexa e só recentemente¹⁰⁵ os mecanismos têm sido esclarecidos. Importantes processos de interação fisiológica entre o *T. cruzi* e seu hospedeiro invertebrado envolvem as aderências do parasito na superfície das células intestinais. O entendimento destes processos seria crucial em uma eventual tentativa de truncar o ciclo evolutivo do parasito e, assim, evitar a contaminação de humanos.

Foi com esse o objetivo que realizamos os primeiros estudos, otimizando parâmetros para marcação dos parasitos e do intestino do inseto, para observação *in vivo* dessas estruturas importantes no ciclo evolutivo do protozoário. Estes primeiros esforços resultaram na publicação de um trabalho na revista *parasitology Research*¹⁰⁹ cujos resultados descrevemos a seguir, especialmente do ponto de vista das propriedades dos PQs necessárias para observações de qualidade.

4.2 Trabalho Inicial de Marcação de Parasitos

O objetivo do trabalho foi averiguar a viabilidade do uso de nossos PQs como marcadores fluorescentes nos parasitos vivos e conjugar os nanocristais com moléculas de lectina para marcação específica de carboidratos envolvidos na interação parasito/inseto. O inseto vetor usado no estudo é da espécie *Rhodnius prolixus*.

Nossas soluções coloidais de PQs possuem um pH alcalino, impróprio para aplicações biológicas. O primeiro passo, portanto, foi a redução do pH original até valores próximos de 7,0 sem comprometer a estabilidade da solução. Apesar da nossa molécula surfactante ser o ácido mercapto-acético, cuja terminação COOH naturalmente torna o PQ um marcador inespecífico, procuramos também intensificar este efeito para promover uma marcação mais eficiente. Para tal, usamos o glutaraldeído (1,5 pentadiol) como descrito no artigo de Farias et al.¹¹⁰.

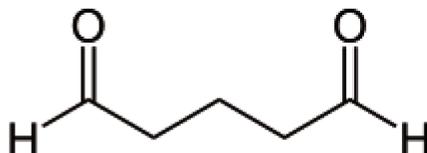


Figura 4.10: fórmula estrutural do glutaraldeído.

O protocolo usado para baixar o pH e funcionalizar os PQs com glutaraldeído, partindo das soluções coloidais obtidas segundo a seção 3.1, foi o seguinte:

- Medimos o pH inicial da solução coloidal de PQs, sem funcionalizante, que encontra-se entre 9 e 10;
- Acrescentamos uma solução de ácido mercapto-acético (5% m/V) para diminuir o pH até ~ 8;
- Em 10 mL de água deionizada adicionamos 40 μ L de uma solução de glutaraldeído (25% em volume) controlando seu pH adicionando mais glutaraldeído 25% (para aumentar o pH) ou de NaOH à 0,1M (diminuindo o pH), até que a solução atinja pH próximo a 7;
- Misturamos 2,5 mL de solução glutaraldeído + NaOH à 10 mL de suspensão de PQs com pH ajustado.

A solução final contém PQs funcionalizados com glutaraldeído e em pH fisiológico, pronta para marcação fluorescente inespecífica, ou seja, nesse estágio os PQs ligam-se a diversas estruturas biológicas fluorescendo a amostra de modo geral.

A primeira etapa do trabalho testou a efetividade da marcação inespecífica dos parasitos, sem que houvesse sequelas aparentes em seu comportamento. Para tal, marcamos os *T. cruzi* da seguinte maneira:

Na marcação dos parasitos para estudos *in vitro*, uma alíquota da solução PQs+glutaraldeído foi diluída 10 vezes em uma solução de PBS à 14 mol/L e NaCl 10 mmol/L e adicionados 5µL de uma suspensão contendo cerca de 10^7 parasitos por mL a 50µL desta solução diluída. Após uma espera de 60 min, com a solução à 28 °C, a microscopia confocal da amostra marcada foi iniciada.

Para os estudos *in vivo*, o procedimento foi o mesmo com a exceção da concentração de parasitos, que foi 100 vezes maior e o tempo de incubação foi de 3 dias.

O sucesso da marcação inespecífica dos parasitos é destacado pelas duas figuras abaixo. A Figura 4.11 mostra a microscopia óptica dos parasitos de controle, não marcados. À direita, uma imagem confocal com a excitação na linha de 488 nm de um laser de argônio. Há uma fraca autofluorescência, quase da mesma ordem do fundo de escala. A imagem á esquerda é do mesmo campo e foi adquirida simultaneamente, usando a transmissão do laser, mostrando a presença dos parasitos. O microscópio confocal utilizado neste estudo foi o Olympus FV300.

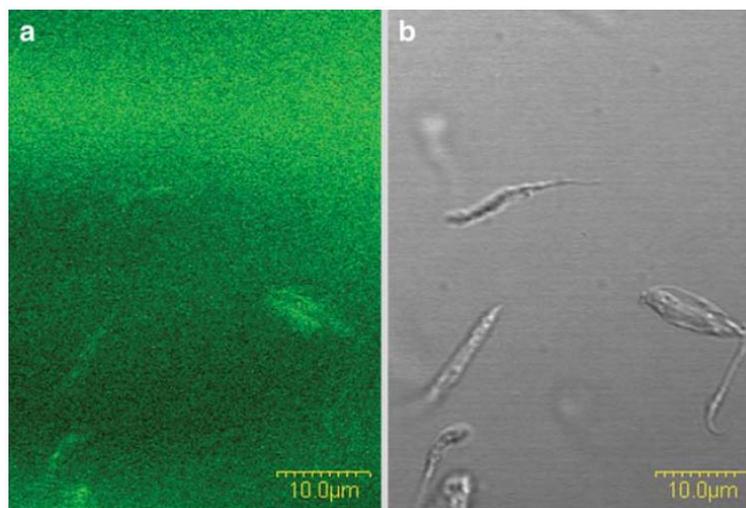


Figura 4.11: Imagem confocal (a) e de transmissão (b) de *T. cruzi* sem marcação, indicando baixíssima autofluorescência, adaptado de Feder et al.¹⁰⁹

As imagens de microscopia acima claramente contrastam com as da Figura 4.12, abaixo, na qual observa-se claramente a fluorescência dos parasitos marcados na imagem à esquerda, confirmando o sucesso da marcação dos *T. cruzi*, que continuavam ativos, se movendo, após o processo. A dose da suspensão de PQs que não matou os parasitos será discutida com detalhes na

seção seguinte, embora nós tenhamos feito várias diluições nesse primeiro momento para escolher aquela que manteve os parasitos vivos e fluorescentes.

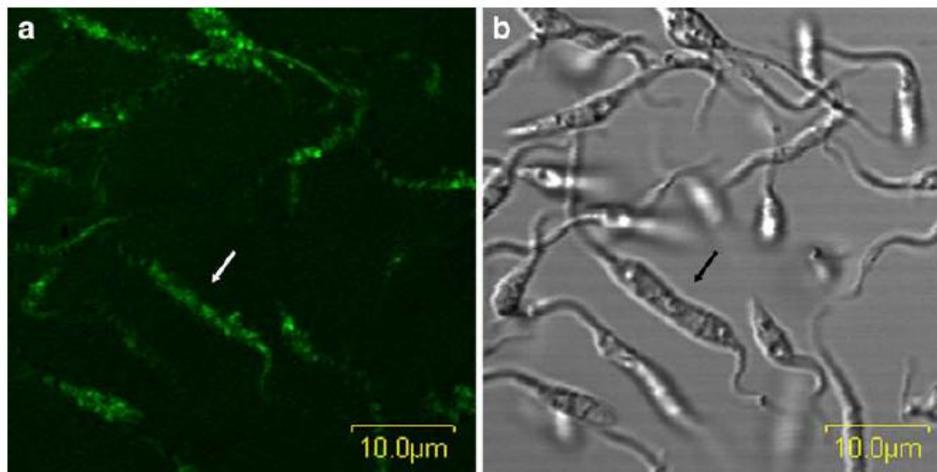


Figura 4.12: Imagem confocal (a) e de transmissão (b) de *T. cruzi* marcados com PQs de CdTe, adaptado de Feder et al¹⁰⁹.

O procedimento foi repetido para o intestino do inseto, o qual era cuidadosamente dissecado logo antes das seções de microscopia. Para a marcação inespecífica do mesmo, 50 μ L de solução de PQs em PBS e NaCl, preparada como descrito acima, foram derramados sobre um intestino já aberto e esperou-se 60 min com a amostra à 28 °C antes da obtenção das imagens. A Figura 4.13 mostra uma imagem de controle do tecido epitelial do intestino do inseto não marcado, na qual podemos notar uma pequena autofluorescência. Estas imagens foram obtidas sob as mesmas condições das imagens dos parasitos.

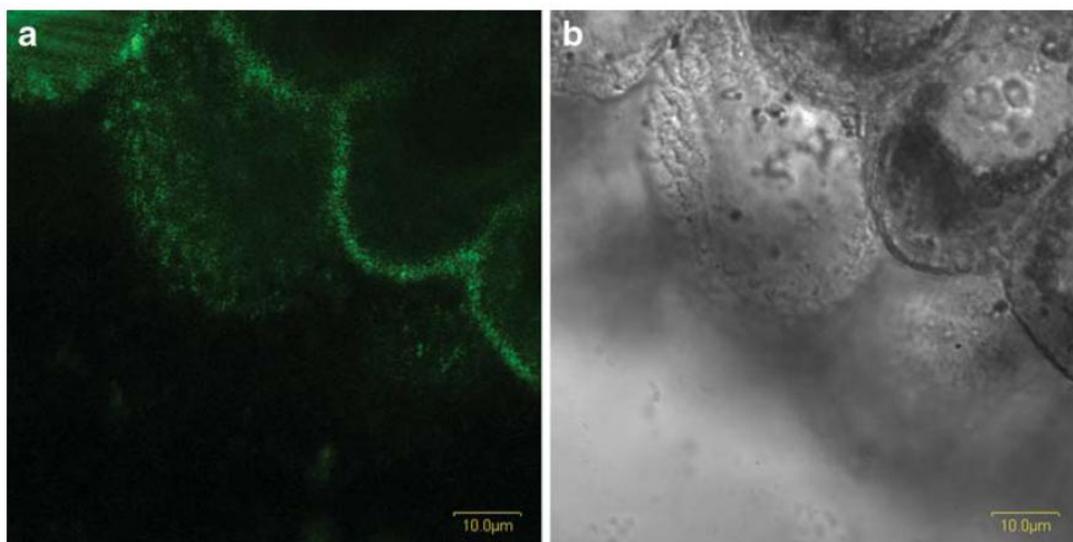


Figura 4.13: imagem confocal (a) e de transmissão (b) do tecido epitelial do intestino do *R. prolixus* sem marcação, indicando alguma autofluorescência, adaptado de Feder et al¹⁰⁹.

Já a Figura 4.14 mostra a microscopia óptica de uma amostra de epitélio de intestino marcada inespecificamente com PQs. Nota-se claramente o aumento do contraste da fluorescência, indicando a viabilidade do protocolo de marcação executado.

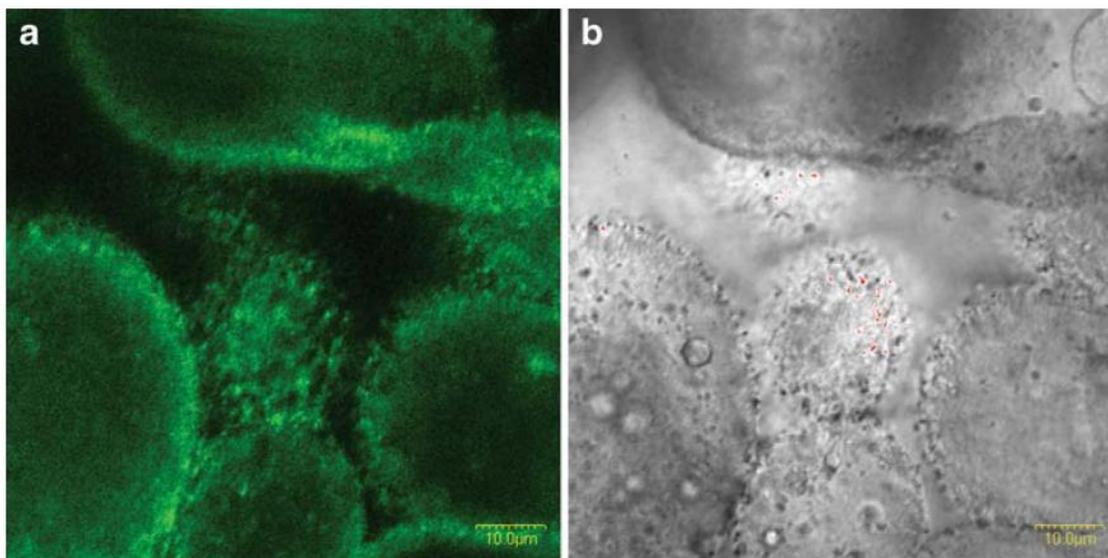


Figura 4.14: imagem confocal (a) e de transmissão (b) do tecido epitelial do intestino do *R. prolixus* marcado com PQs de CdTe, adaptado de Feder et al¹⁰⁹.

Uma vez que confirmamos a marcação das estruturas individualmente, partimos para a marcação visando o estudo da interação parasito/inseto. A marcação e contaminação dos insetos com os parasitos foi efetuada incubando por 2h os parasitos com a suspensão CdTe+glutaraldeído, sem prévia diluição. Os parasitos incubados foram adicionados à alimentação dos insetos que consistia em uma mistura de sangue e CdTe+glutaraldeído na razão 10:1 e após um período de 11 dias (em jejum) os insetos tiveram seus intestinos retirados e analisados no microscópio.

Os insetos não sofreram nenhum dano aparente com a introdução de PQs em sua dieta, assim como os parasitos, avaliados pelas imagens *in vivo*, nas quais não se observou qualquer comportamento anômalo. Isso mostrou que foi possível alimentar o inseto com PQs por 11 dias sem danos aos mesmos e que foi possível marcar ambos, inseto e parasito, satisfatoriamente, como mostram as figuras abaixo.

A Figura 4.15 mostra um quadro de um filme com velocidade captura de 3 quadros/s no qual um *T. cruzi* interage com o epitélio do intestino do inseto ligando-se ao mesmo. É importante salientar que a amostra mostra uma intensa fluorescência mesmo 11 dias depois da marcação original, demonstrando a grande estabilidade de nossos PQs mesmo em ambientes fisiológicos.

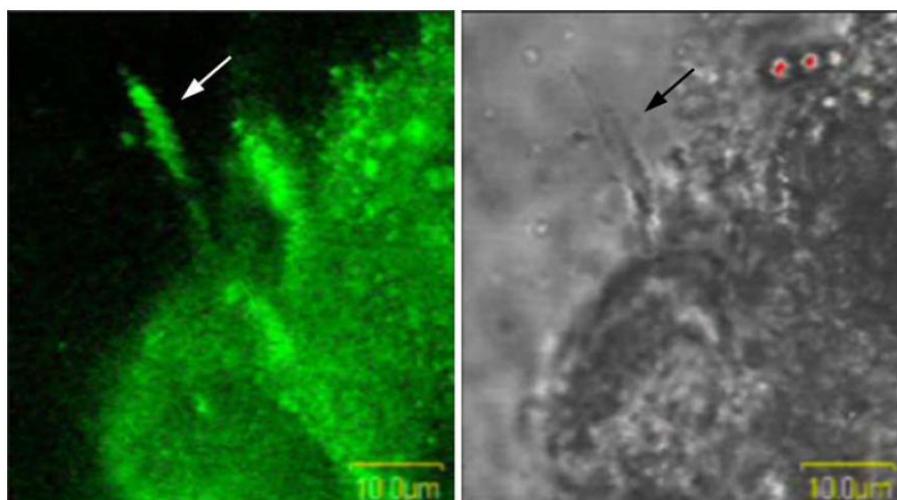


Figura 4.15: *frame* de um filme que captura a interação do parasito com o inseto vetor, em um processo que é fundamental para sua transformação para forma infectante, adaptado de Feder et al¹⁰⁹.

A Figura 4.16 mostra outro ensaio in vivo. Nestas imagens podemos observar claramente que é a porção posterior do parasito, o flagelo, que se liga ao intestino do inseto, mostrando que essa técnica de marcação nos permite um estudo detalhado da interação parasito/inseto.

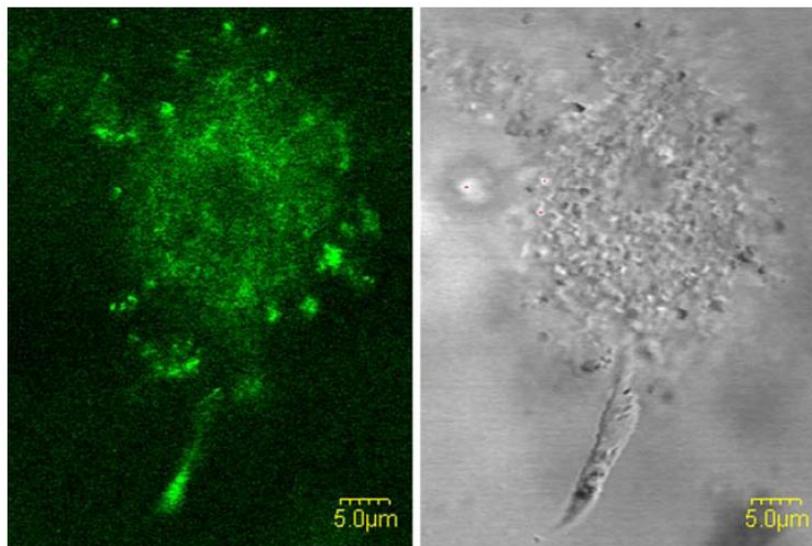


Figura 4.16: imagens da interação in vivo entre o *T. cruzi* e a membrana epitelial do intestino do *R. prolixus*, adaptado de Feder et al¹⁰⁹.

Este estudo não só mostrou a viabilidade do estudo do ciclo de evolução do *T. cruzi* usando PQs como marcadores fluorescentes, mas mostrou a versatilidade de nossas amostras que estavam fluorescendo 11 dias após sua introdução, via oral, no inseto.

Apesar de não ter ocorrido nenhum dano aparente nos parasitos ou nos insetos devido à marcação com os PQs a toxicidade dos PQs à base de cádmio é uma preocupação da comunidade científica e, no intuito de quantificar a influência da presença dos marcadores nos parasitos, realizamos um estudo sobre a toxicidade dos PQs nos *T. cruzi*, que resultou em um segundo trabalho¹⁰¹, descrito na próxima seção.

4.3 Toxicidade dos PQs no *T. cruzi*

Durante nossos trabalhos envolvendo aplicações biológicas, diversas vezes, questões acerca da toxicidade dos PQs, em particular das nossas amostras, foram levantadas. Na tentativa de sanar estes questionamentos, aproveitamos a colaboração estreita com os grupos da Fiocruz e

da UFF para colocar à prova, de forma quantitativa, a resistência do *T. cruzi* frente à marcação com nossos PQs.

Apesar de todas as vantagens quanto à eficiência, estabilidade e espectroscopia dos PQs como marcadores fluorescentes estes têm, em geral, cádmio, telúrio ou outros componentes tóxicos em sua composição e qualquer tipo de instabilidade química dos nanocristais pode levar à liberação destes materiais, conhecidamente tóxicos⁹⁸ no ambiente, acarretando em sequelas às estruturas biológicas que se pretende estudar. Para testar a toxicidade de nossas amostras, marcamos o parasito inespecificamente com o mínimo possível de modificações na solução coloidal original de PQs.

A descrição da síntese química de nossos PQs (seção 3.1) indica uma concentração inicial de íons de cádmio de 1,25 mmol/L a qual se encontra em fase sólida, juntamente com os íons de telúrio no PQ, mas certamente o rendimento desta reação não é de 100% o que resulta em íons de cádmio dispersos na solução mesmo que esta esteja estável. Tendo em mente que o rendimento da reação pode flutuar para diferentes sínteses, o parâmetro base utilizado neste estudo foi a concentração total de cádmio (tanto dissolvido quanto na forma de nanocristal) na solução, pois sobre este tínhamos total controle.

Variamos a quantidade de exposição dos organismos aos PQs realizando vários ensaios de marcação inespecífica do *T. cruzi* de modo que as soluções finais contendo PQs+parasitos continham concentrações de 0,2; 2; 20 e 200 $\mu\text{mol/L}$ de cádmio. A diluição da solução coloidal original de PQs (saída diretamente da síntese, sem ajuste com glurataldeído) foi feita com uma solução tampão de 0,14 mol/L de PBS e 0,01 mol/L de NaCl garantindo um ambiente fisiológico (pH 7,2) e descartando qualquer dano aos parasitos devido ao pH do meio.

Antes de efetuar os testes de toxicidade, verificamos se a marcação foi efetiva. As amostras levadas ao microscópio foram aquelas cuja concentração final de PQs na solução era de 2 $\mu\text{mol/L}$ e, como podemos observar nas microscopias confocais da Figura 4.17, a marcação foi bem sucedida com esta concentração.

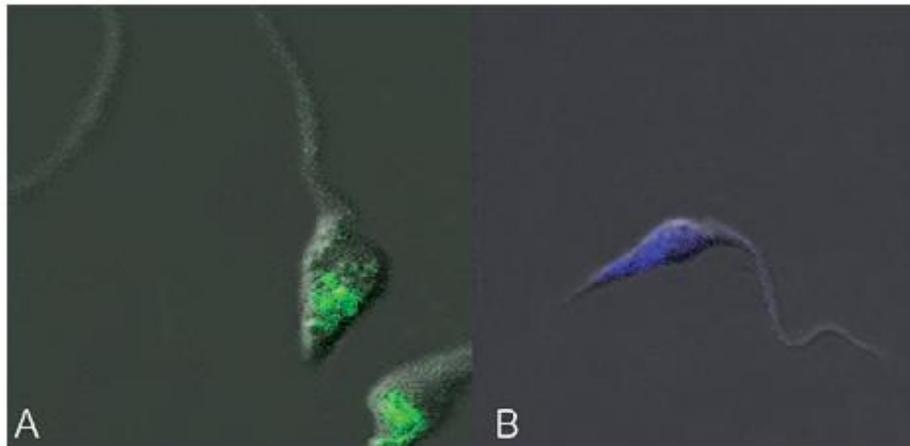


Figura 4.17: microscopias confocais de *T. cruzi* marcados com PQs de CdTe a uma concentração de 2 $\mu\text{mol/L}$ excitados com um laser de 453 nm (a) e 405 nm (b). Adaptado de Vieira et al¹⁰¹.

Após a validação da marcação dos parasitos, partimos para os testes dos efeitos que os PQs podem induzir nos parasitos. O primeiro tipo de teste avaliou o dano causado pelos PQs na membrana celular do *T. cruzi*. Para tal, além da marcação com os PQs os parasitos foram incubados também com iodeto de propídeo (PI), um marcador que indica a presença de ruptura da membrana celular. Como controle positivo, parasitos marcados com PI foram expostos a uma solução de saponina, que induz a ruptura celular. Para o controle negativo, parasitos sem qualquer marcação foram utilizados. Todos os grupos possuíam o mesmo volume e quantidade de parasitos ($3 \cdot 10^6$ parasitos em 300 μL) e tiveram o intervalo entre marcação e contagem de 72h. A contagem de eventos de fluorescência foi feita com um citômetro de fluxo.

A citometria de fluxo é uma técnica de contagem de células que consiste, basicamente, na excitação com um laser em uma região de um capilar no qual um fluxo de células marcadas passa uma por vez. A flutuação do sinal de fluorescência captado indica a quantidade de células marcadas que passam pelo capilar e serve com um contador de eventos.

A Figura 4.18 mostra os resultados da citometria de fluxo dos parasitos marcados com PQs assim como os controles positivo e negativo. Os resultados claramente indicam que mesmo na presença de altas concentrações de PQs não houve ruptura substancial das membranas celulares.

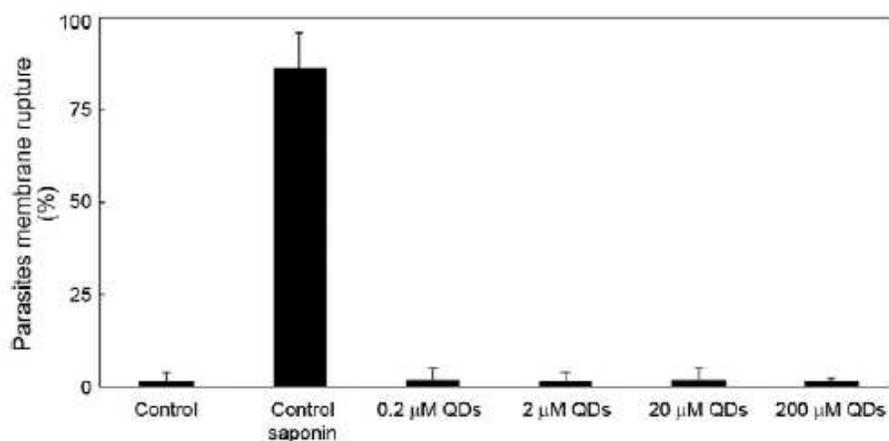


Figura 4.18: resultados de citometria de fluxo para parasitos expostos a diferentes concentrações de PQs. Adaptado de Vieira et al¹⁰¹.

Outro teste efetuado relacionou a curva de crescimento populacional do parasito na presença das diferentes concentrações de PQs. Alíquotas com populações de 1×10^6 parasitos na fase epimastigota foram incubados com diferentes concentrações de PQs e sua proliferação foi aferida, por amostragem, em diferentes instantes durante 7 dias. As curvas finais de crescimento são mostradas na Figura 4.19. Podemos observar que as concentrações de 20 e 200 $\mu\text{mol/L}$ afetaram drasticamente o crescimento populacional enquanto as demais populações proliferam, a menos de flutuações, de modo idêntico ao da população controle, que não foi marcada com PQs.

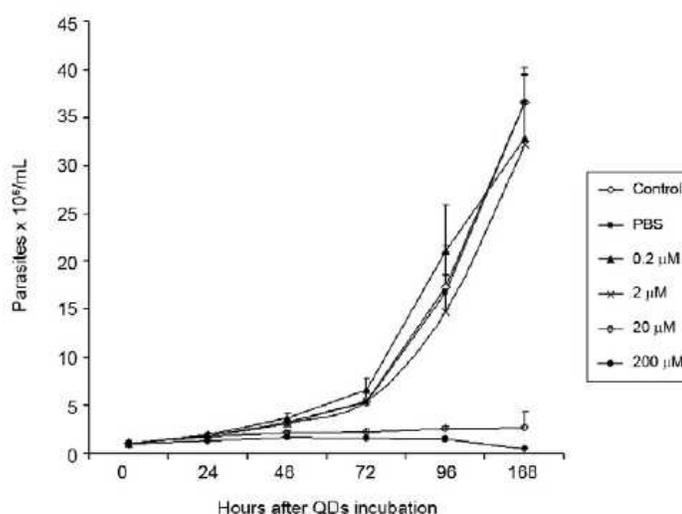


Figura 4.19: curva de crescimento de diferentes populações de *T. cruzi* submetidas a diversas concentrações de PQs. Adaptado de Vieira et al¹⁰¹.

O ciclo de divisão celular dos *T. cruzi* na forma epimastigota foi investigado mais a fundo através da avaliação de seu conteúdo genético. Durante o ciclo, o DNA pode encontrar-se na forma interfásica (o que indica que a célula não está na fase de divisão celular) e na forma duplicada, indicando que o parasito está passando, neste momento, por mitose.

Foi possível avaliar as porcentagens de material genético que se encontravam em cada uma destas fases, para cada população avaliada, marcando os parasitos que já estavam incubados com as diferentes concentrações de PQs por 72h com indicadores de DNA interfásico, duplicado e também fragmentado (indicando dano no material genético) e imediatamente realizando as medidas no citômetro de fluxo. Os resultados estão ilustrados na Figura 4.20. Os resultados para a população de controle e 0,2 $\mu\text{mol/L}$ são idênticos, sugerindo influência irrisória dos PQs nos parasitos. A concentração de 2 $\mu\text{mol/L}$ apresenta leve aumento da população com DNA fragmentado, mais ainda em número menor do que a dos indivíduos passando por divisão celular. No caso de marcação com as duas maiores concentrações de PQs notamos o sério comprometimento do processo de divisão celular, corroborando os resultados da curva de crescimento.

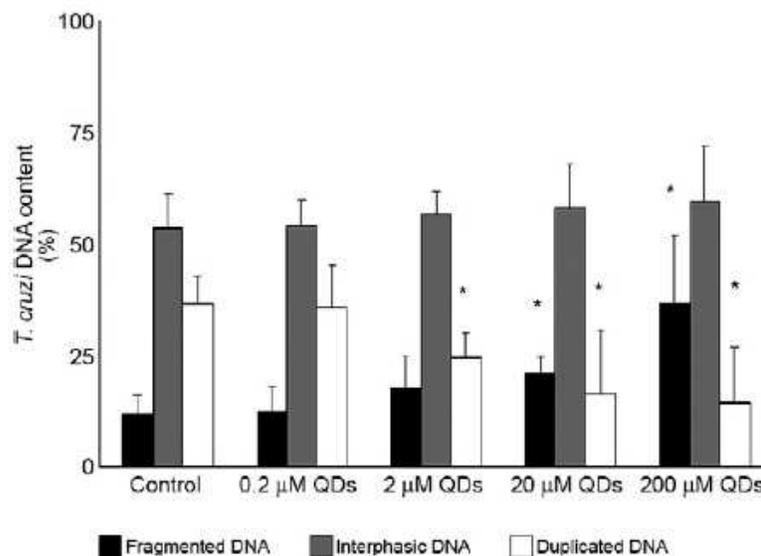


Figura 4.20: análise do ciclo celular dos parasitos através de seu material genético. As populações submetidas às duas maiores concentrações de PQs sofreram dano significativo no material genético, indicado pela quantidade de DNA fragmentado. Adaptado de Vieira et al¹⁰¹.

Nesse ponto, podemos inferir que a marcação com nossos PQs com concentração final de cádmio na solução da ordem, ou menor que 2 $\mu\text{mol/L}$, não apresenta toxicidade visto que a marcação em si pouco influencia o ciclo de vida do parasito.

Mas, além disso, realizamos mais um estudo de análise da anatomia do parasito. Os parasitos incubados com os PQs por 72h foram submetidos a seções de microscopia eletrônica de transmissão (efetuada num microscópio Jeol JEM 1011, por nossos colaboradores na Fiocruz) e sua estrutura foi comparada com parasitos não marcados, como visto na Figura 4.21. Esta imagem de um parasito de controle indica a forma regular de suas estruturas como o flagelo (indicado com um F), quinetooplasto (K), núcleo (N) e reservossomos (R).



Figura 4.21: microscopia eletrônica de transmissão de um parasito de controle. A barra de escala representa 1 μm . Adaptado de Vieira et al¹⁰¹.

Confrontando as imagens do controle com as dos parasitos marcados com 2 $\mu\text{mol/L}$ há pouca diferença estrutural, como se pode observar na Figura 4.22, na qual se podemos ver as formas regulares do núcleo (N), mitocôndrias (M) e complexo de Golgi (G). A única diferença percebida é a presença de vesículas citoplasmáticas (flechas brancas) contendo os PQs, formados pela endocitose dos nanocristais.

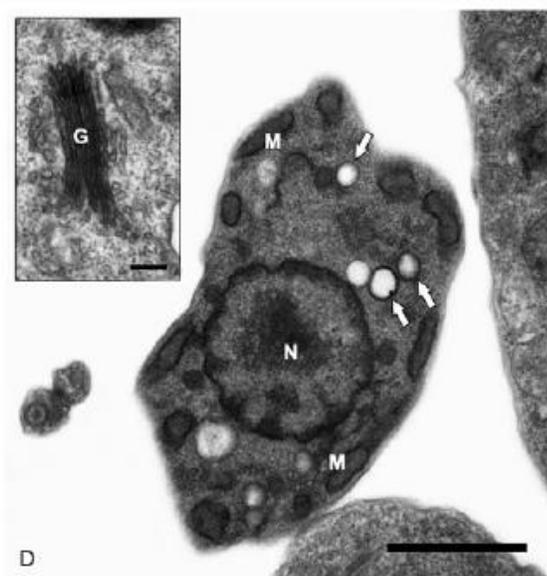


Figura 4.22: microscopia eletrônica de transmissão de um parasito marcado na concentração de 2 μmol/L. A barra de escala representa 1 μm. Adaptado de Vieira et al¹⁰¹.

O cenário muda completamente quando se analisam as imagens dos protozoários marcados com a concentração de 200 μmol/L. Observando a Figura 4.23 notamos drásticas mudanças morfológicas como a formação demasiada de vacúolos, alteração da membrana citoplasmática (flechas pretas) e alteração estrutural da base do flagelo (F).

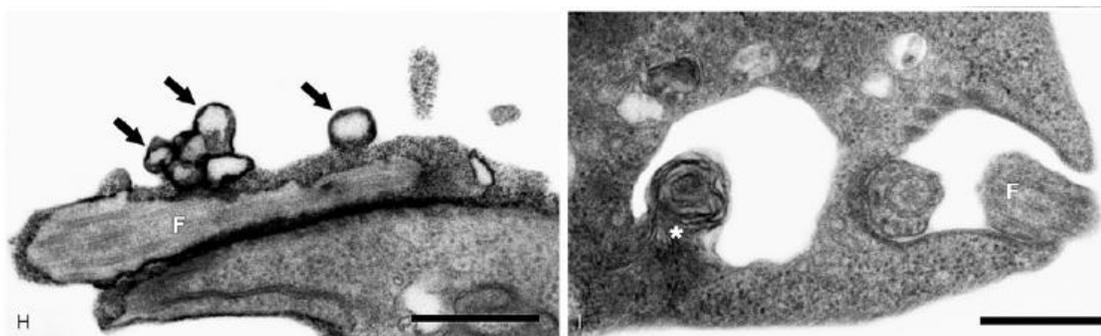


Figura 4.23: microscopia eletrônica de transmissão de um parasito marcado na concentração de 200 μmol/L. A barra de escala representa 1 μm. Adaptado de Vieira et al¹⁰¹.

A caracterização estrutural do parasito frente a diferentes concentrações de marcação de PQs nos permite afirmar que a marcação com nossos PQs com doses da ordem ou menores que 2 μmol/L de cádmio na solução são não tóxicas para estudos a longo prazo deste tipo de parasitos e

que essa marcação é facilmente detectável por microscopia confocal de fluorescência, como se pode ver na Figura 4.12.

A experiência de nossa colaboração em aplicações biológicas também rendeu a publicação de uma revisão sobre a toxicidade de PQs de CdSe e CdTe em parasitos¹⁰². Este tema ainda é controverso e está longe de uma conclusão final visto que as diversas publicações sobre o mesmo não possuem um padrão único de teste e muitas vezes variam na definição do que é tóxico. Entretanto, parece consensual que o caráter tóxico do tipo de PQs estudados (evidenciando os PQs de semicondutores II-VI encapsulados com tióis) é altamente correlacionado com a indução, por parte dos nanocristais, da formação de espécies reativas de oxigênio e com a liberação de seus constituintes (Cd^{2+} , Te^{2-} , Se^{2-}) devido à oxidação dos PQs ou encapsulamento ineficiente.

4.4 Conclusões

Neste capítulo mostramos os principais resultados de aplicação de PQs em biologia durante meu trabalho de doutorado. As amostras de PQs mostraram-se altamente estáveis em ambiente fisiológico, o que nos permitiu a marcação com concentrações baixas o suficiente para não afetar de forma perceptível a fisiologia dos parasitos, mas eficiente do ponto de vista de marcação fluorescente, como mostramos em nossa segunda publicação. A experiência gerada por estes estudos motivou a publicação de um terceiro trabalho focado nos aspectos gerais da toxicidade dos PQs em parasitos.

Capítulo 5

Aspectos Experimentais da Caracterização Óptica Avançada

Equation Chapter (Next) Section 1

Ao longo dos anos, nosso grupo dominou várias técnicas de espectroscopia e microscopia óptica linear e não linear. Estas técnicas combinadas permitiram o estudo dos PQs com alta resolução espacial, temporal e espectral. A base do sistema experimental é uma plataforma multimodal de microscopias e espectroscopias fotônicas descrita na tese de doutorado do André de Thomaz¹¹¹. Entretanto, para os propósitos de entendimento da física de confinamento quântico o comportamento em função da temperatura é fundamental. Inicialmente imaginamos que microscopia óptica confocal e criogenia seriam dois sistemas incompatíveis devido à necessidade de vácuo por parte da criogenia e de uma distância de trabalho (*working distance*, distância do foco até a primeira superfície da objetiva) pequena para obter resolução espacial com objetivas de altas aberturas numéricas.

Dessa forma o primeiro desafio desse trabalho foi montar um sistema de criogenia em um microscópio óptico confocal que nos permitisse a realização de medidas de espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de excitação de fluorescência por excitação com um ou dois fótons (PLE-1fóton e PLE-2 fótons), e medidas de tempo de vida usando a técnica de *Fluorescence Lifetime Imaging* (FLIM). Utilizando objetivas de long working distance e um minicriostato conseguimos integrar criogenia com microscopia.

Como descreveremos a seguir o nosso microscópio confocal já possui um *array* de 32 canais de fotodiodos avalanche (APDs) de GaAsP capaz de fazer a aquisição de todo o espectro de fluorescência de 400 nm até 700 nm mas com resolução de cerca de 9 nm por canal. Essa resolução espectral, no entanto, era pobre para nossos propósitos, por isso foi necessário acoplar um monocromador com resolução espectral muito melhor na saída do sistema de varredura,

tomando o cuidado de manter a óptica confocal. Ser confocal aqui significa que o feixe na saída se mantém fixo independente do ponto de focalização do laser de excitação.

Existe uma incompatibilidade entre PQs coloidais em meio líquido e medidas de espectroscopia em temperaturas criogênicas nas quais o líquido congela. Essa incompatibilidade exigiu um tratamento especial das amostras. Além disso, foi necessário desenvolver todo um procedimento de normalização das curvas obtidas, pois só tínhamos acesso aos feixes refletidos, e não aos transmitidos. Para a PLE de 2 fótons a calibração foi especialmente complicada porque se tratam de efeitos que dependem do quadrado da intensidade instântanea do feixe de laser. Essa intensidade pode mudar porque ou o ponto focal (*spot size*), ou a potência ou a duração do pulso do laser de femtosegundos muda com comprimento de onda. Só resolvemos esse problema e obtivemos bons espectros através da incorporação de uréia na amostra e uso do sinal de geração de segundo harmônico (SHG) como calibrador dos processos de dois fótons. Um procedimento de calibração da resposta do sistema inteiro incluindo a óptica do microscópio, filtros dicróicos utilizados na montagem, a grade de difração e resposta espectral da CCD do monocromador foi necessário. Finalmente, adaptamos também toda a montagem de FLIM para obter tempos de vida de fluorescência dos nossos PQs em função da temperatura.

Nesse capítulo descreveremos as montagens experimentais, tratamentos das amostras e procedimento utilizados para obtenção dos resultados. Os resultados apresentados nesse capítulo se referem apenas à caracterização e calibração do nosso sistema experimental. Os resultados que nos levaram ao estudo do confinamento quântico e teorias relativas ao mesmo serão apresentados no capítulo 6.

Para entender o nosso sistema experimental precisamos iniciar pela descrição da plataforma multimodal de microscopia óptica integrada. Maiores detalhes experimentais sobre essa plataforma podem ser encontrados nas teses de mestrado do André Thomaz¹¹² e do Vitor Pelagati¹¹³, que descrevem detalhes dos laser utilizados, e na tese de doutorado do André Thomaz¹¹¹. Dessa forma, consideramos desnecessário descrever nessa tese detalhes muito técnicos dos equipamentos utilizados, e decidimos nos concentrar nos aspectos experimentais importantes para os objetivos de nossas medidas.

A Figura 5.1 mostra o esquema da nossa montagem experimental. Percebe-se pelo esquema que a base do sistema é um microscópio confocal ao qual acoplamos quatro blocos:

sistema de criogenia, laser de excitação de processos de um e dois fótons, espectrômetro e um sistema de FLIM. Nas seções seguintes descreveremos e discutiremos aspectos relevantes tanto da base do sistema, o microscópio confocal, assim como cada um dos blocos à ela acoplados.

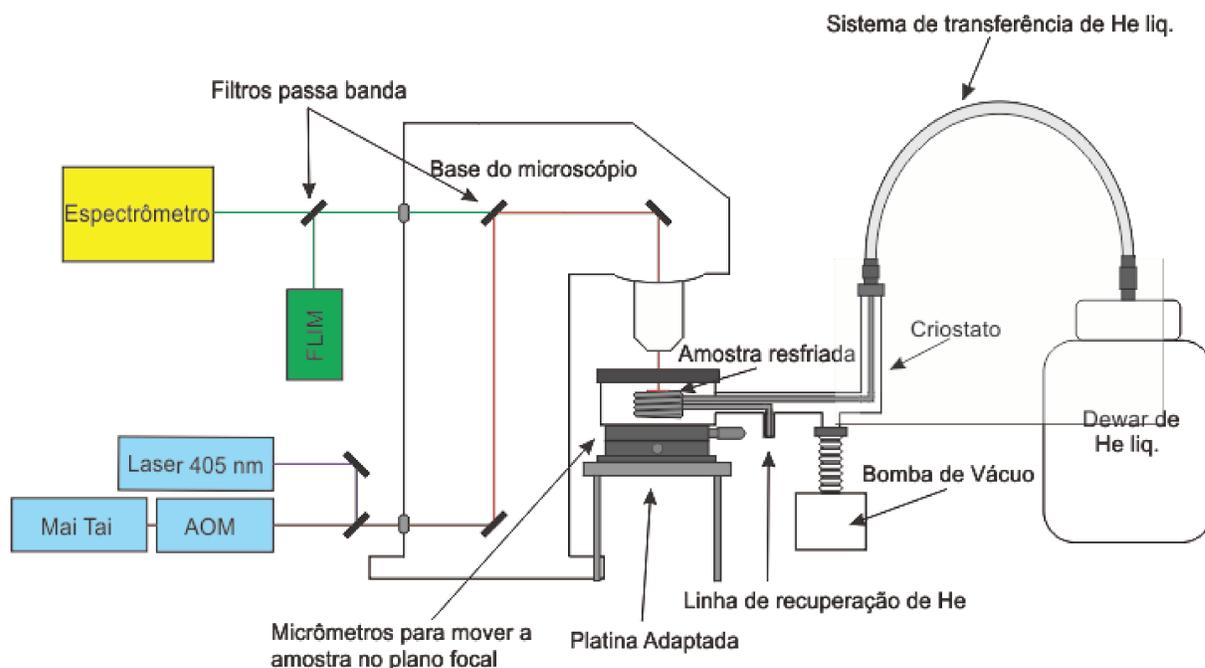


Figura 5.1: Esquema da montagem experimental do criostato adaptado no microscópio.

5.1 Microscopia Confocal

Na microscopia convencional, quanto mais grossa é a amostra maior a contribuição do espalhamento, ou da fluorescência, de objetos fora do plano focal, que degradam a qualidade da imagem. O objetivo principal do desenvolvimento da microscopia confocal foi rejeitar a luz proveniente das estruturas fora de foco melhorando, assim, a resolução axial do equipamento. O papel de filtro espacial é desempenhado pelo *pinhole*, como ilustrado na Figura 5.2. A introdução de uma barreira opaca com um pequeno orifício no eixo óptico do equipamento permite a passagem apenas da luz proveniente do ponto focal da objetiva, ilustrada pela linha preta da figura. Feixes provenientes de objetos fora de foco (linhas verde e vermelha) são barrados pelo *pinhole*.

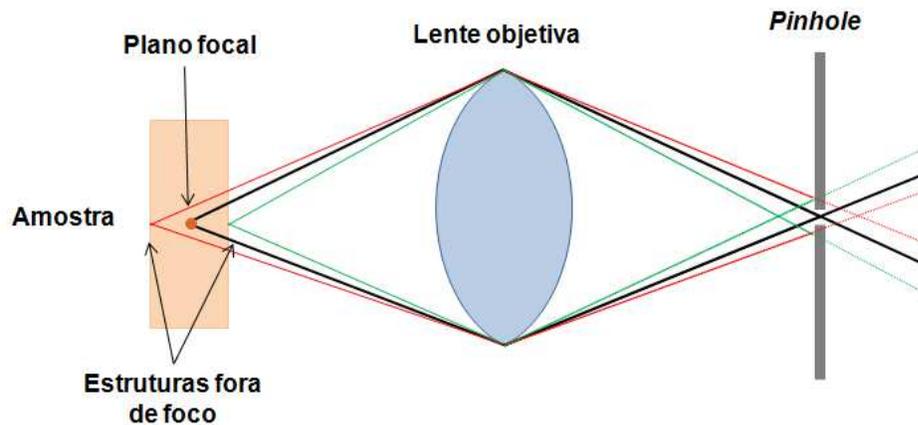


Figura 5.2: esquema de funcionamento do *pinhole* de um microscópio confocal.

O primeiro microscópio confocal foi desenvolvido por Marvin Minsky, da Inteligência Artificial, que é o detentor da patente US 3013467 de 1957 do microscópio confocal. Nesse primeiro sistema os eixos ópticos eram fixos e a amostra se movia ao longo do foco. A imagem resultante era péssima e demorada. Microscopia confocal comercial só se estabelece em 1988 com o aparecimento dos microscópios confocais por varredura laser por Amos & White¹¹⁴ comercializados pela BioRad. Só então a velocidade de aquisição de imagens e qualidade das mesmas suplantou de longe as imagens dos melhores microscópios ópticos de fluorescência convencionais.

No sistema de varredura laser o feixe sofre uma varredura angular na objetiva, a qual se traduz em uma varredura da posição do foco na amostra. Dessa forma, entretanto, a imagem no plano conjugado, que deveria estar focalizada no pinhole, também se deslocaria lateralmente. Para evitar esse efeito o feixe precisa ser “*de-scanned*” como ilustrado na Figura 5.3. Na figura, o feixe de excitação azul claro passa pelos espelhos de varredura horizontal e vertical antes da objetiva. Esse feixe excita a fluorescência na amostra a qual é coletada pelo mesma objetiva. Como o caminho da ida é igual ao da volta, se o feixe de fluorescência passar de volta pelos mesmos dois espelhos de varredura ele sairá na mesma direção do feixe de excitação incidente, independentemente da posição do foco do mesmo na amostra. Um filtro dicróico reflete apenas a fluorescência, a qual passa por uma lente conjugada com a objetiva e só então é focalizada no pinhole. Todo o feixe que passar pelo pinhole é confocal e vem apenas da região focal na amostra.

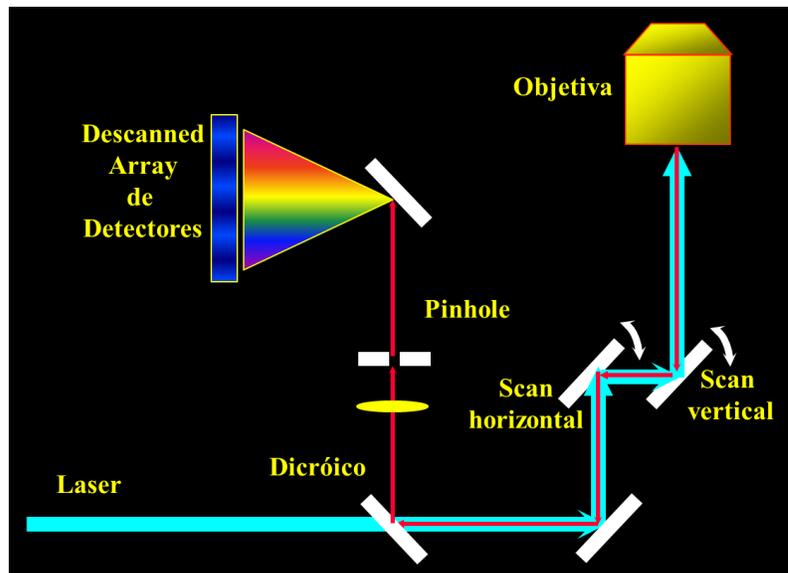


Figura 5.3: esquema do caminho óptico do microscópio de varredura confocal.

Ainda em 1987, em um dos primeiros trabalhos publicados pelos pioneiros da técnica, eles mostraram a imagem da Figura 5.4 para ilustrar a diferença entre as duas imagens, de microscopia de fluorescência convencional versus confocal¹¹⁵.

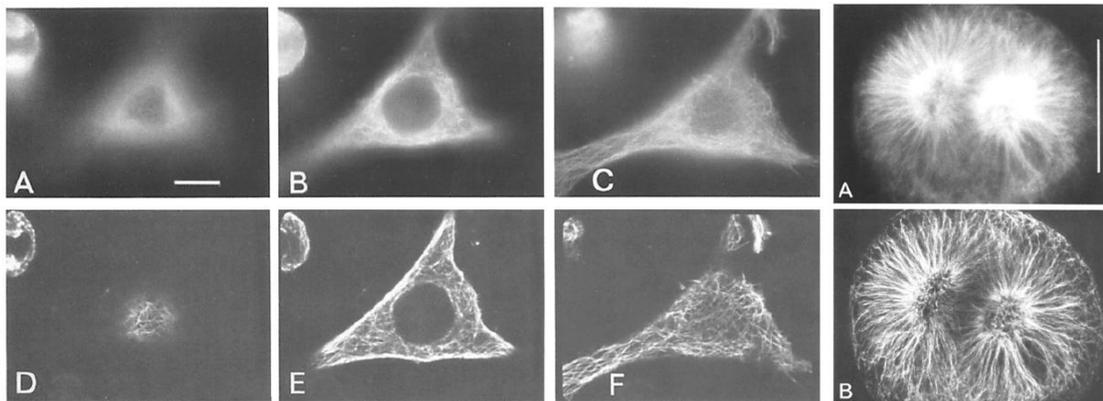


Figura 5.4: as imagens de cima são de microscopia convencional e as de baixo de microscopia confocal da mesa célula [HeLa] com tubulinas marcadas com FITC em diferentes planos. Na direita imagens de um ovo fertilizado de ouriço do mar. Nota-se que a capacidade de seccionamento da microscopia confocal é muito superior à da convencionanal. A resolução lateral da microscopia confocal é melhor do que a da convencional, mas não tanto como as imagens fazem parecer. O fato de que a microscopia convencional mistura imagens de diferentes planos é que “borra” as imagens dos microtúbulos.

No site da Olympus^{†††} existe um tutorial interativo mostrando a diferença entre microscopia convencional e confocal mais modernas. Nele é possível variar o plano focal “z” e visualizar a diferença de imagens. A Figura 5.5 mostra três dessas imagens copiadas com *print screen*.

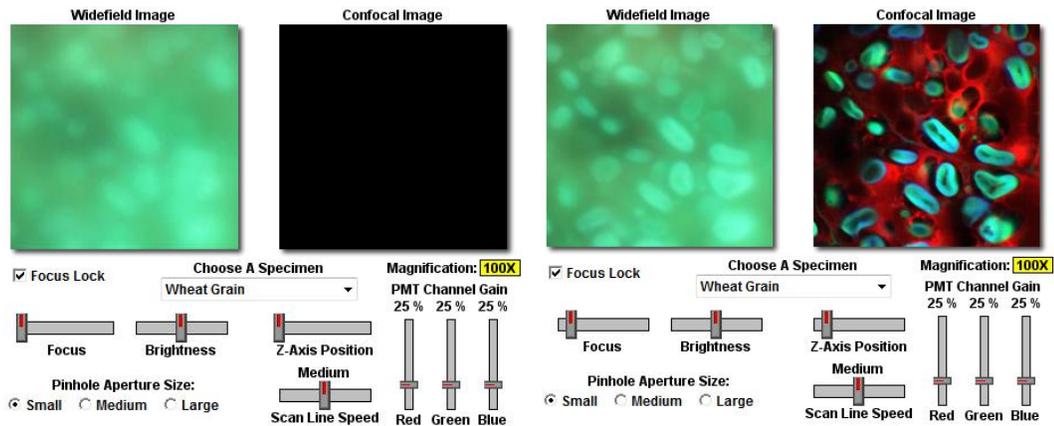


Figura 5.5: em verde a imagem convencional e em cores a confocal. Note como a imagem confocal no menor z (esquerda) é completamente escura enquanto a convencional ainda está bastante brilhante. Isso demonstra a capacidade da microscopia confocal de rejeitar diferentes planos em z.

5.1.1 Feixe Gaussiano

Embora os feixes nas altas aberturas numéricas utilizadas em microscopia confocal não sejam bem descritos pelo formalismo de feixe Gaussiano, ele pode nos fornecer uma aproximação de ordem zero que contém a intuição básica para nossos propósitos. A equação básica que fornece o raio do feixe em função da posição axial z é dada por:

$$w(z) = w_o \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_o^2} \right)^2} \quad (5.1)$$

Aqui w_o é a cintura do feixe, conhecida como *spot size*, λ o comprimento de onda e a origem do z é na cintura do feixe. Suponha a geometria mostrada na Figura 5.6 em que um feixe paralelo de raio w incide em uma lente de distância focal f imersa em ar. A cintura

^{†††} <http://www.olympusconfocal.com/java/confocalvswidefield/>

obviamente será formada no foco da lente. Para valores de z grandes, i.e., $\frac{\lambda z}{\pi w_o^2} \gg 1$, podemos

expressar o *spot size* como $w_o = \frac{\lambda f}{\pi w}$, ou ainda como $w_o = \frac{\lambda}{\pi NA}$, onde $NA = \frac{w}{f}$ é a abertura

numérica do feixe. Uma objetiva totalmente preenchida tem uma abertura numérica fixa definida.

A área na cintura é dada por $A = \pi w_o^2 = \frac{\lambda^2}{\pi NA^2}$. O parâmetro confocal b é definido como a

distância entre os dois pontos simétricos do eixo z em que $w\left(\frac{b}{2}\right) = \sqrt{2}w_o$, ou seja,

$b = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda}{NA^2}$. Supondo ainda que o feixe só tem intensidade razoável em um cilindro de raio w_o

e altura b , então o volume focal seria dado por $V_f = \pi w_o^2 b = \frac{2}{\pi^2} \frac{\lambda^3}{NA^4}$. Note que a área

depende do quadrado de λ e o volume focal com o cubo de λ . Percebe-se, portanto, que o tamanho do *spot size*, área da cintura, parâmetro confocal e volume focal dependem apenas do comprimento de onda e da abertura numérica da objetiva.

Embora os valores reais devam ser corrigidos a dependência dos três parâmetros, w_o , b e V_f com o comprimento de onda e abertura numérica estão corretas. Nos microscópios modernos as objetivas de imersão em óleo ou água podem chegar a aberturas numéricas com valores tão altos quanto $NA = 1,4$. Suponha uma abertura numérica $NA = 1$ e um comprimento de onda $\lambda = 500nm$. Na validade da aproximação Gaussiana, o *spot size* seria de $w_o = 160nm$ e $b = 320nm$.

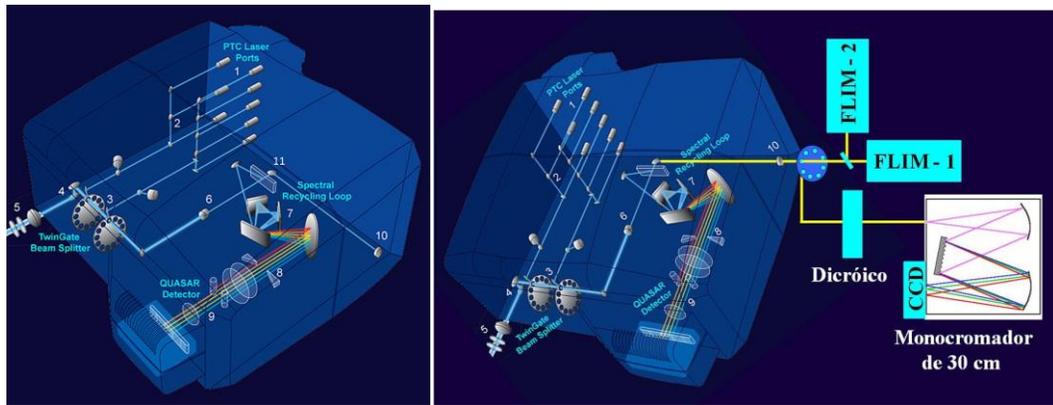


Figura 5.7: ilustração da plataforma de varredura e detecção do LSM 780.

O mercado oferece dois tipos de microscópios confocais por varredura laser, o *upright* e o *inverted* mostrados nas Figura 5.8 e Figura 5.9. No *upright* o feixe do laser de excitação vem de cima, como mostra a Figura 5.8 (a), enquanto no *inverted* o feixe vem de baixo, como mostra a Figura 5.8 (b).

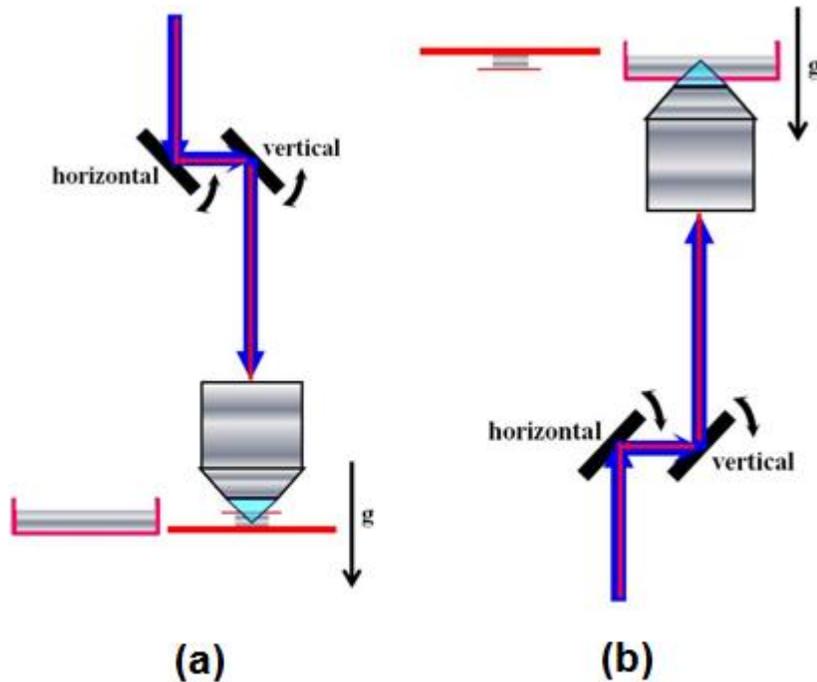


Figura 5.8: (a) configuração *upright*; (b) configuração *inverted*. Note a direção da gravidade em relação à amostra. Na configuração *inverted* (b) a manipulação da amostra é mais fácil.

No *upright* a amostra pode ser colocada na forma lâmina-lamínula com a objetiva encostando na gota de óleo ou água sobre a lamínula, ou então, a objetiva [de preferência de imersão em água] pode ser mergulhada em um poçinho contendo a amostra. No *inverted* a configuração lâmina-lamínula deve ser invertida, se for possível evitar que o líquido caia devido à gravidade. Na configuração do poçinho o fundo do mesmo deve ser da espessura de uma lamínula (170 μm) para garantir que o plano focal caia na amostra e não no vidro do fundo do poçinho. Poços com fundo dessa espessura são encontrados comercialmente. A grande vantagem da configuração *inverted* para biologia é que é possível manipular a amostra de cima e observar com a microscopia ao mesmo tempo. A Figura 5.9 mostra fotos de dois LSM da Zeiss nas configurações *upright* (a) e *inverted* (b). Note que o *scan head* do *upright* deve ser suportado em cima enquanto no *inverted* ele fica no nível da base do microscópio.



Figura 5.9: microscópios confocais LSM 780 da Zeiss. Esquerda: *upright*. Direita: *inverted*. Fotos obtidas do site da Zeiss^{§§§}.

A detecção interna é feita, como já mencionado por uma série de APDs. Os diodos de fotoavalanche (*avalanche photodiodes*) são detectores de estado sólido que utilizam o efeito

^{§§§} http://microscopy.zeiss.com/microscopy/en_de/products/confocal-microscopes/lsm-780.html

fototelétrico para gerar uma corrente através de fótons incidentes. Sua estrutura é ilustrada na Figura 5.10. A radiação incide através de uma janela de SiO₂ e excita um portador na zona de depleção do material, criando um par elétron-buraco. A zona de depleção está sob a ação de um alto campo elétrico criado pela ddp de centenas de Volts aplicada entre o anodo e o catodo. Sendo assim, os elétrons e os buracos são fortemente acelerados na direção do anodo e catodo respectivamente e no caminho colidem com mais portadores, criando um efeito avalanche, que amplifica a corrente e, portanto o sinal detectado. A grande vantagem dos APDs é a maior eficiência quântica quando comparado com as fotomultiplicadoras (PMT), como mostra o gráfico da Figura 5.10, à direita, extraído do manual da Zeiss. Nota-se que na região de 550 nm a eficiência do APD chega ao dobro da eficiência da PMT.

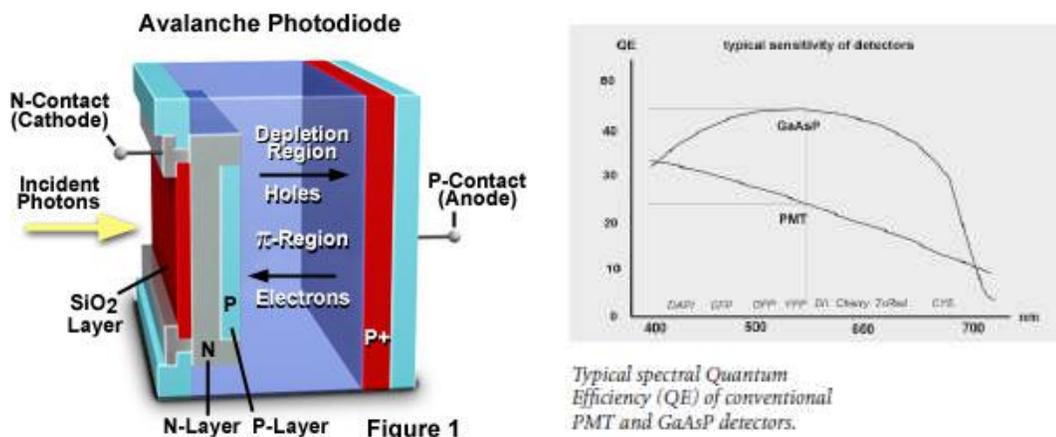


Figura 5.10: esquema estrutural de APD (esq.) e sua eficiência comparada com uma fotomultiplicadora convencional (dir.).

A utilização da óptica e detectores desse microscópio foi extremamente útil para nosso experimento. Sempre começamos a aquisição de dados pela obtenção da imagem com os APDs ultrasensíveis, e posicionamos o plano focal com precisão de centenas de nm. Além disso, iniciamos o experimento com a aquisição de um espectro de fluorescência grosseiro com o array de APD. Posteriormente, movimentamos a amostra em busca de regiões mais brilhantes para realização de medidas mais demoradas. Outra calibração realizada diretamente pelo microscópio foi para manter a potência abaixo do limiar do photobleaching dos PQs. Em lugar de manter o laser fixo em um ponto preferimos varrer uma região escolhida pelo zoom eletrônico do

microscópio tanto para evitar o photobleaching quanto para a realização de uma boa área de amostragem. Uma vez escolhido o plano focal e região de varredura então direcionamos o sinal retroespalhado para o monocromador ou detetores do FLIM.

Uma vez descrita a estrutura e o funcionamento do microscópio confocal passamos à descrição sobre como conseguimos montar um sistema de criogenia sobre o mesmo.

5.2 Adaptação do Criostato ao sistema óptico

Nosso laboratório possui os dois tipos de microscópios, *upright* e *inverted*, mas só foi possível adaptar o criostato no microscópio *upright*, LSM 780 NLO da Zeiss. A Figura 5.1 mostra o esquema da nossa montagem experimental. Tiramos todas as peças abaixo da objetiva como a platina, o iluminador e o condensador para abrir espaço para a montagem da base de sustentação do criostato que precisava ser rígida o suficiente para suportar não apenas o criostato, mas também a linha de transferência de Hélio e as conexões de vácuo. A Figura 5.11 mostra fotos do criostato (Cryovac Konti) numa visão superior (a) e aberto, já com a amostra fixada (b).

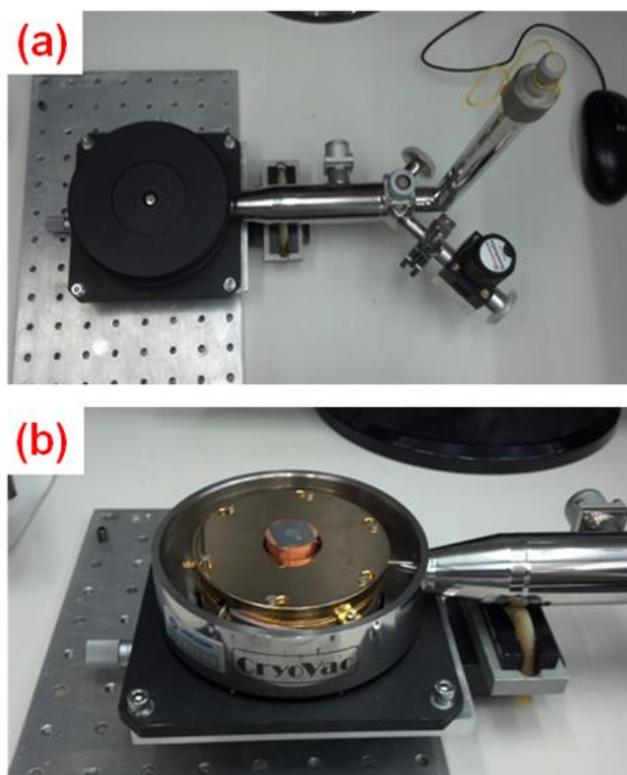


Figura 5.11: vista superior (a) e interna (b) do criostato.

Ele foi posicionado logo abaixo das objetivas preso a uma placa de alumínio cujos pés foram diretamente parafusados na mesa óptica, para assegurar estabilidade mecânica. A liberdade de movimentação da amostra foi recuperada com a construção de uma base que liga o criostato a um translador “xy”, com precisão micrométrica, e que mantém a altura da mesma ao alcance das lentes objetivas. Para atenuar a vibração gerada pelo sistema de vácuo foi necessária a adaptação de mangueiras flexíveis firmemente presas ao solo. O sistema criogênico utilizado era de hélio de ciclo aberto. O fluxo de He era gerado por uma pequena bomba mecânica e o volume de escoamento era controlado por uma válvula eletrônica ligada a um controlador de temperatura. Esse controlador pode tanto modificar o fluxo de He quanto aquecer a amostra com resistores para controlar a temperatura.

Para acessar opticamente a amostra com a melhor resolução possível, esta foi posicionada a 2mm da janela do criostato e utilizamos uma objetiva de 40x *long working distance* (NA 0,6). Com esse sistema foi possível obter imagens de varredura laser e espectroscopias até temperaturas de 10 K. Nota-se que tanto as imagens quanto as espectroscopias devem ser realizadas com feixes retroespalhados pois o criostato não permite acesso à luz transmitida.

A Figura 5.12, mostra fotos do sistema montado. Em (a) mostramos o criostato já fixado na mesa óptica e com detalhe par ao estágio de translação e em (b) podemos observar o criostato posicionado logo abaixo da objetiva no microscópio, do modo que os experimentos foram efetuados.

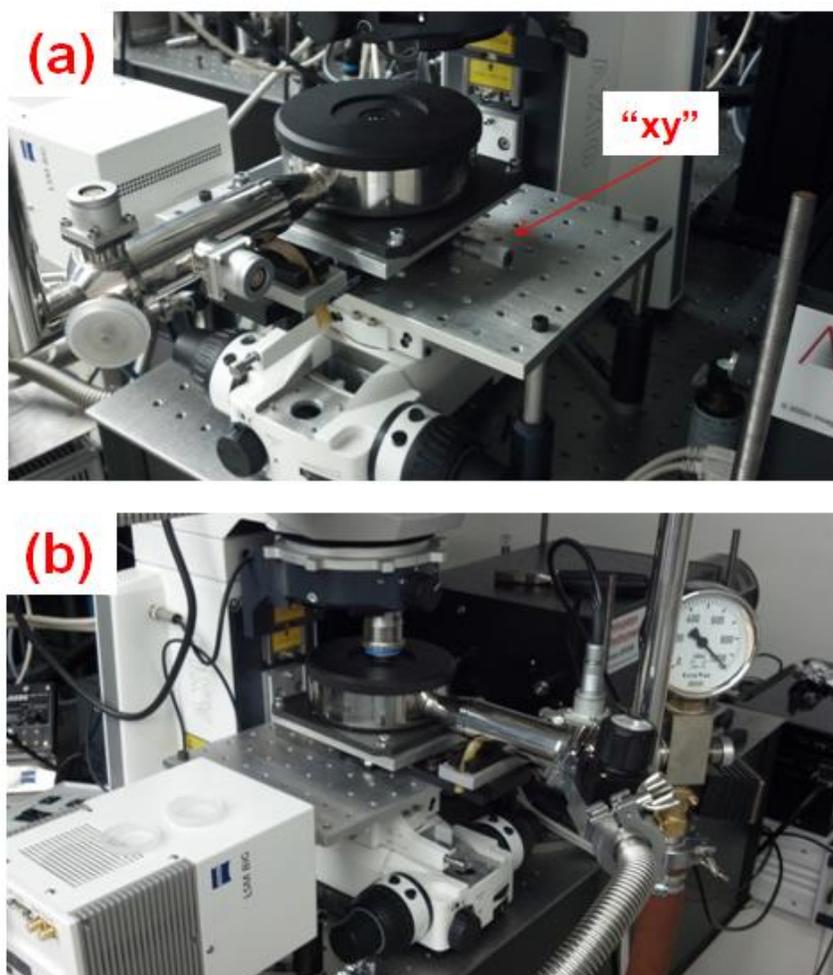


Figura 5.12: (a) criostato fixado a mesa óptica, com detalhe para o estágio de translação; (b) criostato posicionado abaixo da objetiva do microscópio com toa da fiação e sistema de vácuo e hélio instalados.

Uma vez montado o sistema criogênico, passamos para a descrição e controle dos lasers de excitação da amostra.

5.3 Laser de pulso ultracurtos de femto-segundos

5.3.1 Necessidade de laser de pulsos de femto-segundos

A caracterização de óptica não linear de nossas amostras foi baseada nos fenômenos de absorção de dois fótons e ou geração de segundo harmônico. Em ambos os casos, é necessário que a excitação da amostra seja feita com um laser de pulsos ultracurtos. Várias características

desse sistema foram muito importantes para as nossas medidas, por isso, serão discutidas com maiores detalhes.

Fenômenos de dois fótons dependem da probabilidade de encontrar mais de um fóton ao mesmo tempo e no mesmo espaço. Em um laser contínuo a probabilidade de encontrar dois fótons no mesmo tempo é muito baixa e os efeitos não lineares não são, na prática, observados. No entanto, em um laser de pulsos da ordem de 100 fs os fótons se encontram todos no mesmo tempo e os efeitos de óptica não linear ocorrem quase tão facilmente quanto os efeitos de óptica linear. Outra forma de expressar esse fato é considerando que os efeitos de dois fótons dependem do quadrado da intensidade instântanea do laser. Logo a relação entre potência de pico P_p , potência média \bar{P} , duração do pulso τ e taxa de repetição ν_{rep} é fundamental. A potência média do laser é dada pela energia de um pulso $E_p = P_p \tau$ dividida pelo tempo de repetição $\tau_{rep} = \frac{1}{\nu_{rep}}$ do mesmo, logo:

$$P_p = \frac{\bar{P}}{(\nu_{rep} \tau)} \quad (5.2)$$

Equação 1.1 mostra que para uma potência média de 2 W, taxa de repetição de 80 MHz e duração do pulso de 100 fs a potência de pico será de 250 kW. No limite do laser 2,7 W e 70 fs teremos potências de pico da ordem de 500 kW , o suficiente para gerar os efeitos não lineares desejados. Uma das vantagens dos lasers de pulsos ultracurtos é que permitem atingir altíssimas potências de pico com potências médias, que tendem a danificar amostra por efeito térmico, pequenas. A intensidade de pico em termos da intensidade média será dada por $I_p = \frac{1}{\nu_{rep} \tau} \bar{I}$.

Para estimativa da intensidade do sinal gerado vamos supor dois casos.

No primeiro caso a amostra é muito mais fina do que o parâmetro confocal do feixe incidente, nesse caso só a área do *spot size* interessa. Nesse caso o sinal de gerado por um pulso vale:

$$S_{1pulso} = \frac{\alpha}{\nu_{rep}^2 \tau^2} \frac{\bar{P}^2}{A^2} A \tau = \frac{\alpha}{\nu_{rep}^2} \frac{\bar{P}^2}{A \tau} \quad (5.3)$$

onde α é uma constante de proporcionalidade. Em um tempo de integração T existem $n = \frac{T}{\tau_{rep}} = \nu_{rep} T$ pulsos, logo o sinal observado nesse tempo de integração será dado por:

$$S_T = \frac{\alpha T}{\nu_{rep} A \tau} \bar{P}^2 \quad (5.4)$$

Finalmente, usando a expressão da área de um feixe Gaussiano obtemos:

$$S_T = \alpha \pi T \frac{NA^2}{\nu_{rep} \tau \lambda^2} \bar{P}^2 \quad (5.5)$$

Nota-se que esse sinal é diretamente proporcional ao tempo de integração, depende de do quadrado da potência média, do inverso da duração do pulso, do inverso da taxa de repetição e do inverso do quadrado do comprimento de onda. Vale notar que nos processos de 1 fóton, caso em que o pulso é muito longo, como os ~66 ps do laser de diodo, a expressão seria $S_T = \beta T \bar{P}$, independente da duração do pulso, da taxa de repetição e da área do *spot size*.

A situação muda de figura, entretanto, se a amostra é espessa, pois agora se coleta a luz em toda o volume focal. Nesse caso:

$$S_T = \nu_{rep} T \frac{\alpha}{\nu_{rep}^2 \tau^2} \frac{\bar{P}^2}{A^2} \tau A b = \alpha T \frac{b}{\nu_{rep} \tau A} \bar{P}^2 \quad (5.6)$$

$$S_T = 2\alpha T \frac{1}{\nu_{rep} \tau \lambda} \bar{P}^2 \quad (5.7)$$

Notamos que nesse caso embora a dependência com a potência média, taxa de repetição e duração do pulso sejam as mesmas a dependência com o comprimento de onda mudou de $\frac{1}{\lambda^2}$

no caso da amostra fina para $\frac{1}{\lambda}$ no caso da amostra espessa.

A dependência com \bar{P}^2 torna o sinal de dois fótons naturalmente confocal. Em um processo de um fóton o número de eventos em uma profundidade z , $n_{\text{eventos}} \propto \bar{I} \times \text{area} = \frac{\bar{P}}{A} \times A = \bar{P}$, só depende da potência média. Assim, o sinal gerado por

processos de um fóton em um cone de luz independe da profundidade (para absorções fracas) tornando necessário a utilização do *pinhole* para rejeitar planos acima e abaixo do plano focal. No entanto, processos que dependem do quadrado da intensidade média o número de eventos $n_{\text{eventos}} \propto \bar{I}^2 \times \text{area} = \frac{\bar{P}^2}{A^2} \times A = \frac{\bar{P}^2}{A}$ é inversamente proporcional à área do feixe A. Mas a área no *spot size* é muito menor do que nos outros planos, significando que só há geração eficiente do sinal no volume focal, grosseiramente dado pelo *spot size* multiplicado pelo parâmetro confocal. Se o sinal só é gerado no volume focal o processo de *descanning* não é mais necessário e o sinal pode ser detectado com os chamados *Non-Descanned Detectors* (NDD). A Figura 5.13 mostra, à esquerda, a fluorescência excitada por processos de dois fótons e o cone de luz excitado por processos de um fóton. O diagrama da direita da figura mostra a detecção *Non-Descanned*.

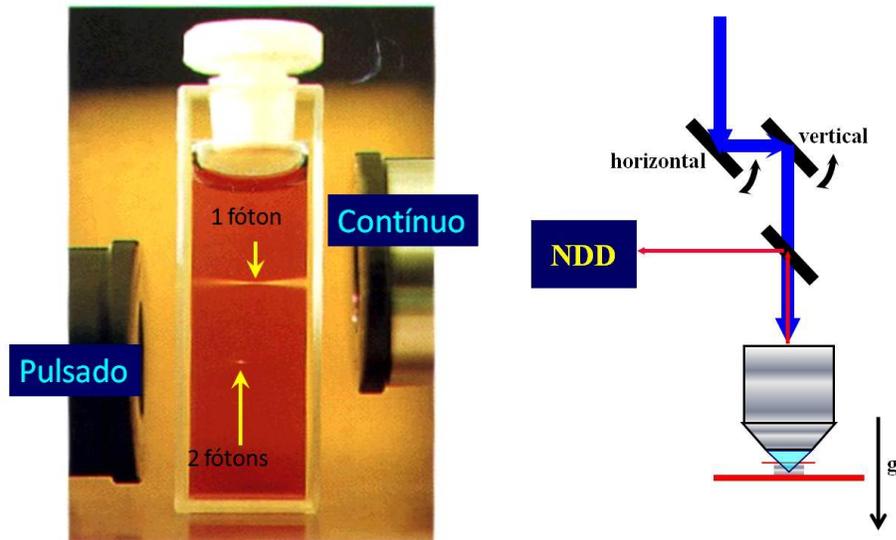


Figura 5.13: Esquerda: solução de rodamina excitada por 1 e 2 fótons. Nota-se que o fenômeno gerado por 2 fótons é naturalmente confocal. Figura adaptada da foto de W. B. Amos e M. Cipollone do Laboratory of Molecular Biology do Medical Research Council, Inglaterra ****. Direita: posicionamento de unidade NDD.

A Figura 5.14 mostra um esquema de um microscópio confocal de óptica não linear (NLO) que utiliza o NDD. Sinal de fluorescência pode, inclusive ser detectado simultaneamente na forma NDD e *Descanned*.

**** <https://www2.mrc-lmb.cam.ac.uk/group-leaders/emeritus/brad-amos/>

com a varredura na amostra. Entretanto, deixamos o *pinhole* totalmente aberto pois a resolução axial de 2-fótons era mais do que o suficiente para nossos propósitos.

5.3.2 Característica do laser de femto-segundos.

O laser de excitação para 2 fótons utilizado foi um laser de Ti:Safira com pulsos da ordem de 100 fs (*Mai Tai, Spectra Physics*) com emissão sintonizável de 690 a 1040 nm e taxa de repetição fixa de 80 MHz. Trata-se de um sistema sofisticado no qual o controle de seus parâmetros de operação tem um grande efeito nas nossas medidas, sendo necessário, portanto, uma discussão mais aprofundada do mesmo. O MaiTai é um sistema fechado do tipo “one box” composto por três módulos, ilustrados na Figura 5.15. A caixa é lacrada para evitar poeira e um filtro mantém baixa a umidade da atmosfera dentro da mesma. Todos os controles do laser são realizados via computador com sensores de feedback e um software embutido para otimização dos parâmetros do laser.

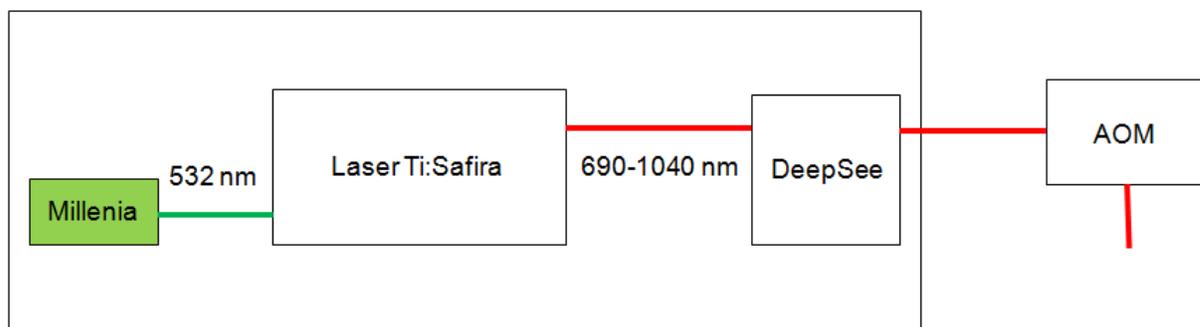


Figura 5.15: módulos que formam o sistema Mai Tai.

Vamos iniciar pela descrição do elemento fora do “one Box” do laser, que é um atenuador de potência baseado em um modulador acusto-óptico AOM. Trata-se de um cristal transparente acoplado a um transdutor piezoelétrico. Ao se aplicar um sinal elétrico no transdutor, ondas acústicas são criadas no cristal gerando uma modulação periódica de seu índice de refração, a qual cria uma grade de difração modulada na mesma frequência do campo elétrico aplicado. O feixe que vai para o microscópio é a primeira ordem do feixe difratado pelo AOM. Vale notar que o ângulo desse feixe depende do comprimento de onda e que, portanto, a onda acústica no

AOM, que definirá a periodicidade da grade de difração, deve ser sintonizada com o comprimento de onda. A intensidade do campo elétrico define a fração de luz transmitida pelo AOM. Ele é controlado por computador via *software* e calibrado na fábrica, exigindo apenas um alinhamento preciso durante a instalação do laser, ou após qualquer mudança nas direções dos feixes. Esse atenuador desperdiça muita potência mas tem grandes vantagens poder ser sincronizado com a varredura do microscópio, desligando o feixe entre duas linhas de varredura. No sistema anterior usávamos um placa de meia onda para girar a polarização e um polarizador como atenuador, que perde muito menos potência do que o AOM. Era muito comum danificar a amostra algo bem mais raro no sistema atual. O AOM é a principal fonte de dispersão de velocidade de grupo, que alarga o pulso temporalmente, do conjunto experimental.

O laser de bombeio, Millenia, é um *Diode Pumped Solid State Laser* (DPSSL) no qual um cristal de Nd:YVO_4 bombeado por arrays de lasers de diodo em 880 nm produz um feixe contínuo (cw) de alta potência em 1064 nm. Esse feixe passa em um dobrador intracavidade para criar o feixe do segundo harmônico em 532 nm. A potência cw do feixe de 532 nm ultrapassa 18 W.

O segundo harmônico é o bombeio do laser de Ti:safira. O largura de banda do ganho do Ti:safira é muito grande, permitindo que lasers contínuos operem de 650 nm até 1100 nm. Essa largura imensa suporta pulsos ultracurtos com facilidade, na realidade pulsos de 100 fs utilizariam apenas 10 nm da largura de quase 350 nm. Devido ao fato de que a geração do pulso ultracurto nesse laser se deve a um efeito de autofocalização no bastão de Ti:safira, praticamente independente do comprimento de onda, esse laser pode ser sintonizável de 690 até 1040 nm com pulsos de 70 fs com potência média que pode chegar a 2,7 W em 800 nm e taxa de repetição fixa de 80 MHz, o que significa que haverá um pulso a cada 12.5 ns. Os primeiros lasers de Ti:safira podiam operar na forma cw ou pulsada ou mesmo mista, pulsada e cw. Era comum que a operação pulsada desse lugar à operação cw repentinamente no meio da aquisição de uma imagem, exigindo meia hora de trabalho no alinhamento do laser para forçá-lo a operar no modo pulsado novamente, quando um soco fraco no mesmo não surtia o efeito desejado. Nos lasers atuais o sistema de feedback força a operação pulsada continuamente e a mudança de comprimento de onda é feita em saltos pequenos para manter o laser operando na forma pulsada. Podemos varrer de 680 nm até 1040 nm em cerca de 1 minuto. Esse laser só apresenta

comportamento anômalo quando há algo bastante errado no seu funcionamento, mais comumente alta umidade que exige troca do filtro de ar.

O terceiro elemento da caixa fechada, o *DeepSee*, é um pré compensador de dispersão de velocidade de grupo. Este sistema, basicamente, compensa o alargamento dos pulsos do laser devido à óptica do microscópio. A variação da largura do pulso de acordo com o comprimento de onda de emissão do laser mostrou-se um fator crítico durante nossas medidas, sendo assim estenderemos a discussão sobre esse assunto.

5.3.2.1 Dispersão de velocidade de grupo

Considerando o caráter ondulatório da luz, tem-se que o pulso de duração $\Delta\tau$ do laser é formado por uma combinação de várias ondas pertencentes a uma banda de frequências $\Delta\nu$. Estas duas quantidades estão relacionadas por uma transformada de Fourier, o que implica que a relação de incerteza pode ser aplicada a elas na forma:

$$\Delta\nu \Delta\tau = \frac{1}{2} \quad (5.8)$$

Ou seja, para obter-se um pulso ultracurto é necessária uma combinação de uma grande banda de frequências. Esta é apenas a condição otimizada de largura mínima de pulso, mas a largura não implica necessariamente em um pulso curto. Podemos pensar intuitivamente em uma soma de ondas coseno do tipo $I = \sum_j a_j \cos(\omega_j t)$. Notamos que para $t = 0$ todos os cossenos valem 1 e todas as componentes se somam formando um pulso intenso nesse momento. Entretanto, se cada componente de comprimento de onda da banda possuir uma fase diferente na forma $I = \sum_j a_j \cos(\omega_j t + \varphi_j)$ a adição pode deixar de ser construtiva e perde-se o pulso curto. Um dos grandes problemas iniciais dos lasers de Ti:safira foi o fato de que cada comprimento de onda tem uma velocidade de grupo diferente dentro da cavidade que mudava a fase das componentes e impedia a operação com pulso mais curto possível.

A introdução de um compensador da dispersão de velocidade de grupo (GVD – *Group Velocity Dispersion*), a ser discutido a seguir, dentro da cavidade resolveu esse problema. Essa

compensação intracavidade era fundamental para garantir a operação pulsada nas versões antigas dos lasers de Ti:safira. Tipicamente usávamos duas ferramentas de diagnóstico do laser, um pequeno espectrômetro que fornecia a largura espectral do pulso e um autocorrelador que fornecia a duração temporal do mesmo. Quando a largura espectral se tornava muito fina o laser estava operando no modo cw e nada se via no autocorrelador. Movendo o compensador de GVD podíamos acompanhar a largura espectral aumentando até o sinal do autocorrelador reaparecer. No sistema *one box* atual toda essa manipulação é feita automaticamente via software. Dessa forma, na saída do laser, portanto, o pulso está com todas as componentes na fase correta e é o mais curto possível.

Entretanto isso não resolve os problemas de microscopia, pois o pulso vai sofrendo dispersão pelo caminho óptico do feixe até chegar na amostra. Certos elementos ópticos, como as objetivas e os atenuadores de potência, especialmente o modulador acusto-óptico, introduzem uma forte dispersão positiva que pode alargar o pulso na amostra para mais de 200 fs. Como os sinais de óptica não linear dependem criticamente da duração do pulso esse efeito diminui a eficiência dos mesmos e se torna mais crítico em profundidades maiores na amostra. Mas a grande penetração é justamente uma das maiores vantagens da microscopia multifóton. Por isso foi necessário desenvolver um sistema de pré compensação de GVD para garantir o pulso mais curto possível onde interessa, ou seja, na amostra. A idéia é introduzir uma dispersão negativa para cancelar a dispersão positiva que o feixe sofrerá ao longo do percurso. A Spectra Physics chamou esse compensador de dispersão de *DeepSee* exatamente porque era capaz de melhorar muito a qualidade das imagens em profundidades maiores. Usando esse sistema com laser de Ti:safira pesquisadores conseguiram imagens com profundidades de 800 μm em cérebro.

A Figura 5.16 ilustra a forma como o compensador de GVD funciona. A GVD em materiais transparentes é positiva, ou seja, o azul tem velocidade de grupo maior do que o vermelho. Entretanto, quando a luz é dispersa por um prisma a GVD é negativa, pois o vermelho percorre uma distância menor do que o azul. Com 4 prismas podemos dispersar os comprimentos de onda angularmente e voltar a colimá-los em um feixe linear. Entretanto nota-se que, nesse processo, o caminho do vermelho foi menor do que o do azul. O controle fino da dispersão é dado pela quantidade de vidro no caminho óptico. Podemos introduzindo mais ou menos vidro através do movimento dos dois prismas centrais indicado pela seta dupla, controlando com

sensibilidade assim a quantidade de GVD negativa para pré compensar a GVD do caminho óptico posterior.

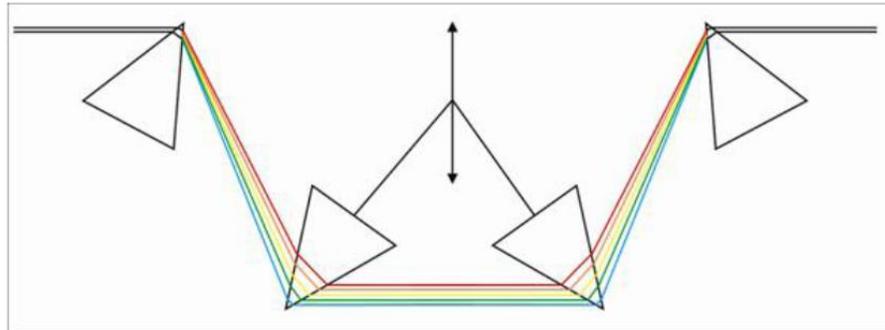


Figura 5.16: esquema de prismas de um compensador de dispersão de velocidade de grupo.

O par central de prismas, que efetivamente regula as diferenças de caminho óptico é ajustável e sua otimização é feita através da maximização dos sinais não lineares coletados no microscópio. Podemos construir uma curva de calibração da compensação de GVD para cada comprimento de onda e deixá-la armazenada no computador, de modo que o laser vai automaticamente operar com valores otimizados em toda a varredura de comprimento de onda do mesmo. Cada objetiva, claro, vai ter sua própria curva de calibração. Da mesma forma cada modificação no caminho óptico do laser, mudando distâncias ou introduzindo elementos ópticos, vai exigir uma nova calibração. No trabalho de mestrado de Vitor Pelegati¹¹³ ele mostrou a importância da compensação de GVD através da Figura 5.17.

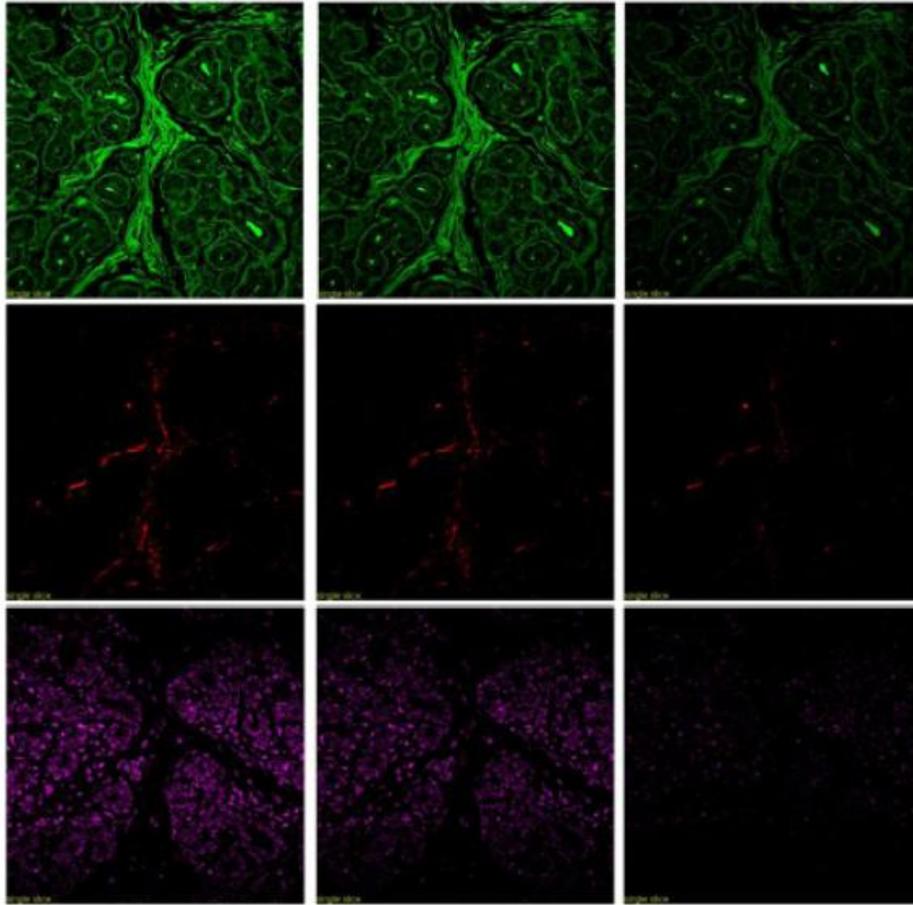


Figura 5.17: A coluna da esquerda mostra imagens de fluorescência de dois fótons (verde), SHG (vermelho) e geração de terceiro harmônico (magenta), todas com a compensação de GVD otimizada. As colunas do meio e da direita mostram imagens adquiridas sob as mesmas condições, porém com a compensação de GVD alterada. Adaptado do trabalho de mestrado de Pelegati¹¹³.

A duração temporal do pulso, e do *DeepSee*, em consequência, teve um papel fundamental no nosso experimento de espectroscopia de óptica não linear. Nesse experimento varremos o comprimento de onda do laser de Ti:safira desde 750 nm até 1000 nm, a cada 5 nm, mantendo na posição por 40 segundos para fazer a aquisição do sinal. A largura espectral da linha do laser é da ordem de 10 nm de modo que decidimos fazer um *oversampling* usando passos de 5 nm. Um espectro inteiro demorava no mínimo 50 minutos. Para economizar tempo do experimento decidimos manter o *DeepSee* fixo na posição ótima para 800 nm, em lugar de tentar corrigir o *DeepSee* para cada comprimento de onda da varredura, o que dobraria o tempo de aquisição de dados.

A duração temporal do pulso não é o único parâmetro que muda com o comprimento de onda, pois tanto o *spot size* como o parâmetro confocal dependem do mesmo. A variação do sinal com λ não é tão simples pois depende da espessura da amostra comparada com o parâmetro confocal, variando entre $1/\lambda$ para amostras espessas e $1/\lambda^2$ para amostras finas.

Assim, percebemos a situação complicada para normalização do sinal de PLE de 2-fótons no qual varremos o comprimento de onda do laser de femtosegundos. Quando mudamos o comprimento de onda a duração do pulso muda de forma não controlada. Uma medida da duração do pulso antes do microscópio com um autocorrelador não traz nenhuma informação sobre a duração do mesmo após a objetiva, dada a correção de GVD no caminho óptico. Além disso a espessura da amostra é da mesma ordem de grandeza do parâmetro confocal e não sabemos qual dos regimes, amostra fina ou amostra espessa, utilizar. Ficou claro então que precisávamos de um método de calibração do sinal após a objetiva. Para tanto era essencial obter um sinal de referência que dependesse dos parâmetros do feixe de femto-segundos da mesma forma que a excitação por absorção de dois fótons. Foi então que descobrimos o truque da ureia, que exibe um sinal de geração de segundo harmônico (SHG) eficiente e linear na faixa de interesse do espectro¹¹⁶, para calibrar o sinal obtido em relação ao sinal de fluorescência excitada por absorção de dois fótons.

5.3.3 Geração de segundo harmônico (SHG)

O objetivo dessa seção é mostrar que o sinal de geração de segundo harmônico tem a mesma dependência dos parâmetros do feixe de pulsos ultracurto que a absorção de 2 fótons. Para tanto, apresentamos aqui uma discussão sobre o fenômeno de geração de segundo harmônico, cujos detalhes estão descritos no trabalho de mestrado de André de Thomaz¹¹¹.

A interação radiação-matéria para frequências ópticas (visível e infravermelho próximo) pode ser aproximada por um sistema massa-mola no qual as massas, elétrons, são forçadas a oscilar em uma frequência angular ω dada pela variação do campo eletromagnético. Em sistemas ideais, o oscilador seria harmônico e a força restauradora seria linear com o deslocamento. Porém esta é uma mera aproximação e, para casos reais, convém expandir a dependência da força restauradora em função do deslocamento em uma série Taylor, ou seja:

$$F = -kx - \beta x^2 + \dots$$

Essa expansão introduz anarmonicidades na oscilação. Para descrever classicamente o SHG basta resolver o problema de um oscilador anarmônico amortecido expandindo a força restauradora até segunda ordem. Na resolução deste problema, pode-se utilizar o fato de que os termos de potências maiores são bem menores comparados com os anteriores e assim desenvolver um método de aproximações sucessivas. O primeiro termo da série corresponde a um oscilador harmônico forçado, da forma¹¹⁷:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0 \quad (5.9)$$

Onde ω_0 é a frequência de ressonância do sistema e γ está relacionado à dissipação. Resolvendo esta equação no tempo, obtemos:

$$x^{(0)}(t) = \frac{1}{D(\omega)} \left(\frac{eE_0}{m} \right) e^{i\omega t} \quad (5.10)$$

Onde $D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega$. Agora o termo quadrático $[x^{(0)}(t)]^2$ vai forçar o oscilador em frequências diferentes de ω_0 , e o dipolo oscilante emitirá radiação eletromagnética em comprimentos de onda diferentes do λ do feixe incidente. Assim, o próximo passo é a inserção do termo quadrático, na forma $\beta x^{(0)}(t)^2$ como fonte da oscilação forçada do sistema massa-mola. Isolando os outros termos à esquerda da equação, temos:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{\beta}{D(\omega)^2} \left(\frac{eE_0}{m} \right)^2 e^{i2\omega t} \quad (5.11)$$

Para soluções do tipo $x^{(2)}(t) = x_2 e^{i2\omega t}$ tem-se que:

$$x_2 = -\frac{1}{D(2\omega)D(\omega)^2} \left(\frac{eE_0}{m} \right)^2 \quad (5.12)$$

Este sinal, que tem o dobro da frequência de excitação, depende do quadrado do campo elétrico. Visto que a intensidade de um oscilador é proporcional ao deslocamento ao quadrado, a intensidade do sinal de SHG tem uma dependência com quarta potência do campo elétrico, ou seja, do quadrado da intensidade do feixe. Mas essa é a mesma dependência da probabilidade de uma transição eletrônica por absorção de dois fótons, dada por:

$$W^{(2)} \propto \left(\frac{eE_0}{m\omega} \right)^4 \quad (5.13)$$

Dessa forma, ambos os fenômenos possuem as mesmas dependências com o campo eletromagnético de excitação, o que implica em uma completa compatibilidade do sinal de SHG como normalizador da PLE de 2 fótons.

O desafio agora, então, foi encontrar um material com forte sinal de SHG que pudesse ser diluído na própria amostra de PQs e formasse um filme fino sólido que nos permitisse baixar a temperatura. O fato do material ser diluído na amostra garante que encontrará absolutamente as mesmas condições experimentais que os PQs. Não desejávamos usar duas amostras diferentes e fazer a aquisição de um sinal após o outro movendo o feixe ou a amostra, o que introduziria ruído desnecessário. Além disso, foi necessário separar os dois sinais, de fluorescência e de SHG, para proceder a normalização, que fizemos através de uma separação espectral. Já sabíamos que microcristais de ureia em pó eram excelentes geradores de SHG e usávamos os mesmos para calibrar o *Instrument Response Function* (IRF) do sistema de FLIM, pois o SHG é instantâneo, mas a fluorescência não. Sendo assim, decidimos usar a ureia como material de calibração, restando o desafio de prepará-la na forma de filme fino de microcristais diluídos com os PQs.

5.3.3.1 Amplificação dos sinais NLO com a utilização de um espelho.

Na busca de uma forma de amplificar a coleta dos sinais descobrimos o truque do espelho. A fluorescência é emitida igualmente em todas as direções, e o SHG preferencialmente nas direções *forward* e *backward* do feixe incidente, dependendo da espessura dos microcristais. No entanto, nossa montagem experimental não permitia acesso à luz transmitida. O truque consistiu, então, em depositar o filme PQs + ureia sobre uma lamínula com filme de alumínio e óxido de alumínio, formando espelho plano. Isto permitiu a coleta, por reflexão, das emissões *forward* e *backward*. Além de aumentar a eficiência da coleta da fluorescência, o espelho também serviu para bloquear fluorescências espúrias de outros elementos do sistema criogênico, especialmente a cola que gerava bastante fluorescência.

5.3.4 Preparação de amostras de PQs com Ureia

Uma vez escolhida a ureia como geradora de segundo harmônico, foi necessário mesclá-la de modo homogêneo com o filme de PQs sem comprometer sua composição. O método de preparação mais eficiente encontrado consistiu na secagem prévia da solução PQs. Cerca de 100µL de solução original de PQs, foram depositados em uma lamínula espelhada e posta para secar a 50 °C, por cerca de 1h, promovendo a evaporação da matéria orgânica contida na solução. Posteriormente, 50 µL de uma solução aquosa saturada com ureia foram depositados, na região da borda do filme já formado e a amostra final foi posta para secar na mesma temperatura, pelo mesmo período de tempo. A amostra final continha regiões com um filme razoavelmente homogêneo de PQs salpicados com microcristais de ureia. Figura 5.18 mostra uma imagem de microscopia confocal de 2 fótons típica de uma região espacial na qual obtivemos nossas medidas. A região verde mostra a fluorescência do filme de CdTe e os pontos magenta são os cristalitos de uréia emitindo sinal de SHG.

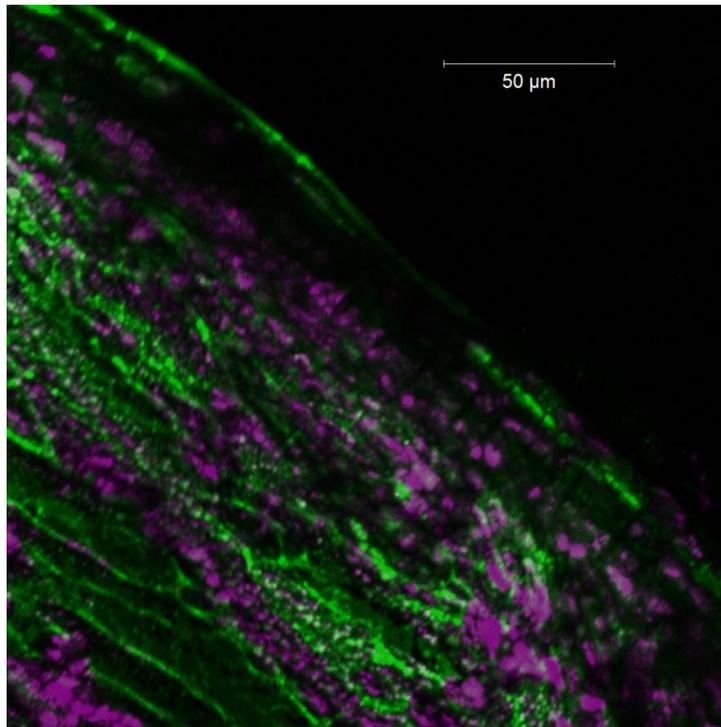


Figura 5.18: imagem de microscopia confocal de um filme de PQs (em verde) com cristalinicos de ureia (magenta).

Com essa amostra fomos capazes de obter, simultaneamente, os espectros de PL com SHG, excitando-a com o laser de Ti:Safira em todo seu intervalo de comprimentos de onda. Como comparação, uma amostra similar foi submetida a medidas de PLE convencionais, às mesmas temperaturas.

A utilização do SHG da uréia resolveu nosso maior problema em relação à calibração dos parâmetros da excitação, cuja dependência com comprimento de onda e duração temporal do pulso desaparece dividindo um sinal pelo outro. Mas ainda não resolveu o problema de calibração da coleta dos sinais. Entre a geração dos sinais NLO e a detecção final no monocromador, existe um grande caminho óptico com a inserção de muitos elementos, como espelhos, dicróicos, lentes, grade de difração e CCD final para detecção. Nesse ponto vale salientar que na varredura da excitação, enquanto a fluorescência tende a permanecer na mesma região espectral, o SHG se move junto com o laser de excitação. Sem a resposta espectral do sistema de coleta obteríamos espectros cheios de artefatos.

Dessa forma a próxima seção é dedicada à descrição e discussão dos elementos do bloco de coleta dos sinais NLO, especialmente do monocromador.

5.4 Coleta dos sinais de óptica não linear

A resolução espectral oferecida pelos detectores internos no microscópio confocal não são suficientes para a caracterização óptica desejada. Para resolver esse problema utilizamos um espectrômetro com CCD, alinhando-o para receber o sinal externo, vindo do microscópio, como mostra a Figura 5.19.

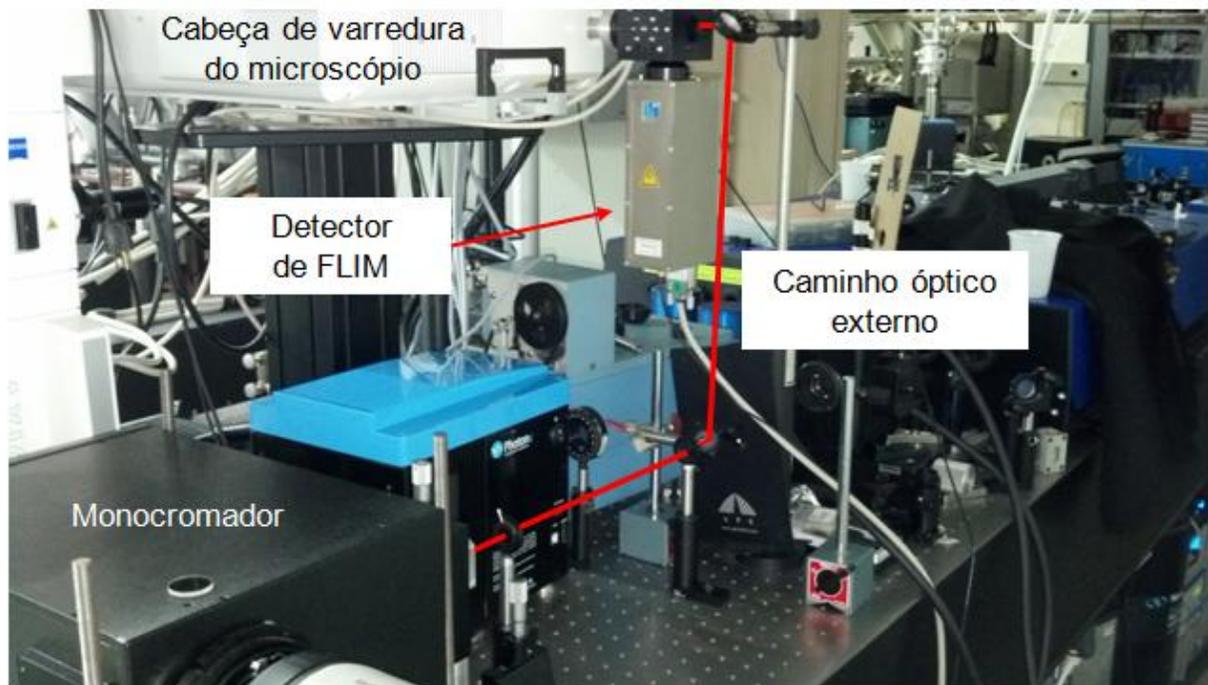


Figura 5.19: ilustração do caminho óptico externo de nosso sistema, até o monocromador.

O sinal, praticamente colimado, sai do microscópio e é levado por um par de espelhos até o monocromador, passando por duas íris, que facilitam pequenos ajustes no alinhamento do feixe, e é focalizado na fenda por uma lente de distância focal de 2,54 mm.

O monocromador utilizado é o Action SP2300i, da Princeton Instruments. A Figura 5.20 mostra uma imagem superior do equipamento aberto. Ele possui uma distância focal de 30cm e há a opção de mudança das grades de difração. Nosso sistema disponibilizava 2 carroséis de

grades de difração, um com blaze para 700 nm e outro para 300 nm. Cada carrossel carregava três grades de difração, com 300, 600 e 1200 ranhuras por mm. Nós utilizamos o carrossel com blaze em 700 nm com grade de 300 nm para capturar todo o espectro do SHG no UV até o IR da cauda da fluorescência.

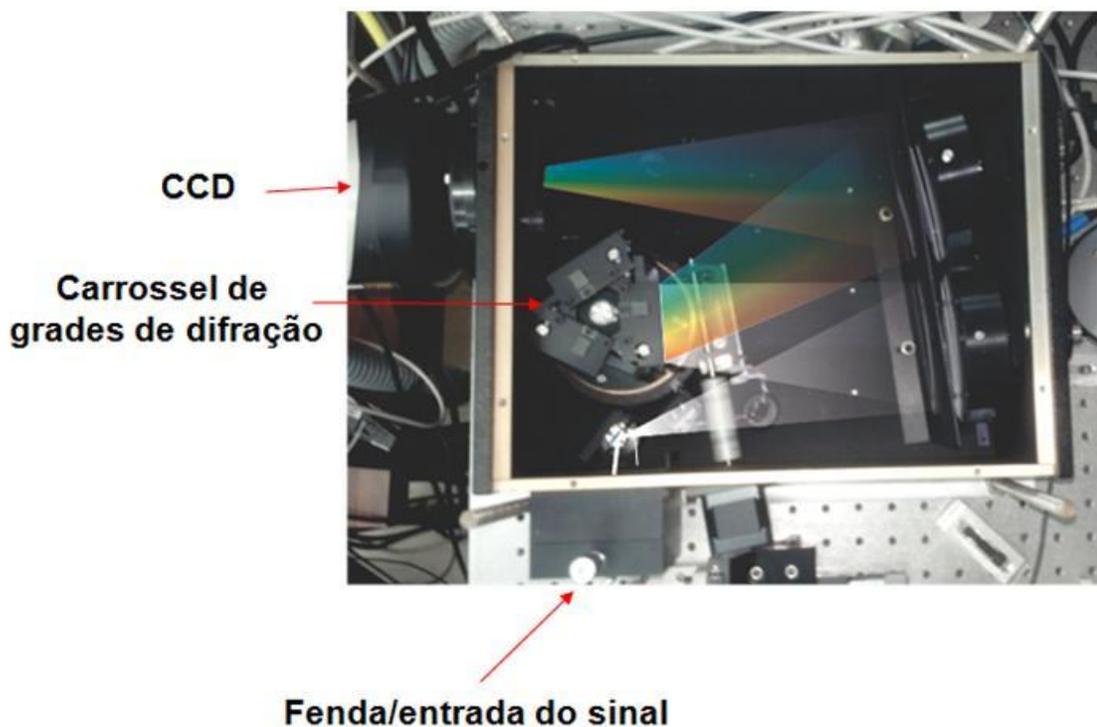


Figura 5.20: vista superior do monocromador, com uma ilustração do caminho óptico.

O monocromador é acoplado a uma CCD, Princeton Instruments PIXIS 100BR, de silício, resfriada com peltier à $-80^{\circ}C$. A CCD possui um *array* de 1340x100 pixels e seu meio ativo é dopado otimizar o ganho por volta de 780 nm. O sistema completo tem um *f number* de 3.9 e, em condições ótimas de alinhamento, possui uma resolução nominal máxima de 0.14 nm. Nós casamos o *f number* utilizando a lente de 2,54 mm de distância focal, para aumento da eficiência de coleta. Todos estes componentes possuem respostas espectrais muito distintas, como observamos na Figura 5.21. Na imagem da esquerda temos a eficiência quântica das CCDs da família utilizada em nossas medidas e à direita a resposta de diferentes grades de difração da

Princeton Instruments^{††††}. Percebe-se das figuras grandes variações da resposta espectral na faixa espectral que utilizamos, de 350 nm até 650 nm, tanto da CCD quanto da grade de difração.

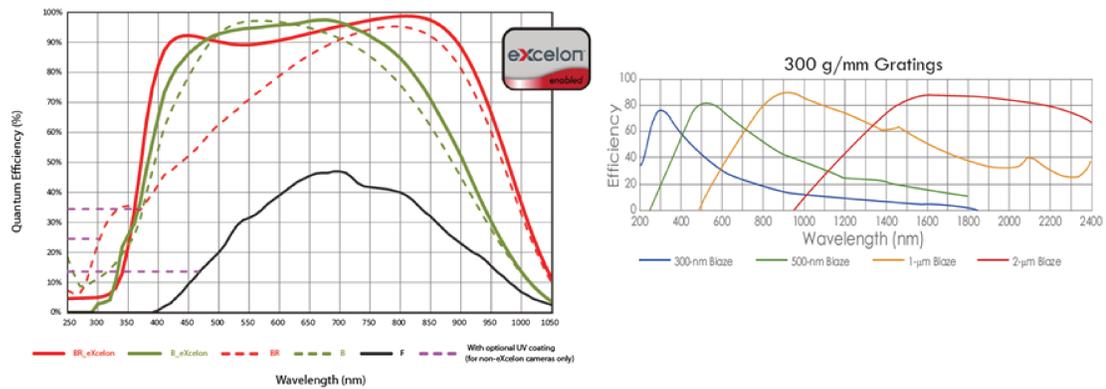


Figura 5.21: respostas espectrais de CCDs (esq.) e de grades de difração (dir.) da família utilizada em nossos experimentos. Adaptado do site da empresa.

Considerando a grande faixa espectral de trabalho requerida pelos experimentos de NLO, foi necessário obter uma curva de calibração absoluta do sistema óptico de coleta, que incluísse todos os elementos ópticos entre a amostra e a CCD, utilizando o procedimento descrito a seguir.

5.4.1 Calibração espectral

A calibração absoluta consiste basicamente em submeter o sistema a um sinal bem conhecido, como o de um corpo negro, e obter a calibração comparando o sinal conhecido como o sinal detectado. O corpo negro utilizado foi uma lâmpada halógena de tungstênio, a qual não é um sistema de corpo negro perfeito, tornando necessário incluir a emissividade $\epsilon(\lambda, T)$ do tungstênio na equação de Planck. Com essa correção, a emitância da superfície de um filamento de tungstênio na temperatura T , num comprimento de onda λ é dada por:

$$E_w(\lambda, T) = \epsilon_w(\lambda, T) \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad \left(\frac{W}{m^3}\right) \quad (5.14)$$

^{††††} <http://www.princetoninstruments.com/>

Felizmente, na faixa espectral utilizada a emissividade do tungstênio é independente tanto do comprimento de onda quanto da temperatura, logo o fator de correção pode ser considerado uma constante dada por $\epsilon_{W,vis}(\lambda, T) = 0,47 \pm 0,01 \text{ W / m}^3$ ¹¹⁸. O perfil da intensidade em relação ao comprimento de onda depende da temperatura do filamento, em princípio desconhecida. Entretanto, podemos extrair a temperatura por uma medida independente da resistência da lâmpada. Para tanto usamos a relação entre a resistência e a resistividade, que depende a temperatura, de um material dada por:

$$R(T) = \rho(T) \frac{L}{A} \quad (5.15)$$

Onde L e A são o comprimento e a seção transversal do material, respectivamente. Considerando o comportamento ôhmico do material e baixo coeficiente de dilatação térmica, podemos considerar a razão L/A constante conforme aquecemos o material e, portanto, podemos comparar a resistividade deste material em duas temperaturas diferentes na forma:

$$\rho(T_f) = \rho(T_0) \frac{R(T_f)}{R(T_0)} \quad (5.16)$$

Para encontrar a temperatura de trabalho do filamento, medimos primeiro sua resistência na temperatura ambiente T_0 , conhecida. Agora montamos um circuito passivo com um voltímetro e um amperímetro para medir a resistência da lâmpada acesa. A resistividade do tungstênio é bem conhecida e dada por¹¹⁸:

Para $200 < T < 400 \text{ K}$

$$\rho(T) = 1,25 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,36 \cdot 10^{-2} T - 1,57 \quad (\mu\text{ohm cm}) \quad (5.17)$$

Para $1200 < T < 2500 \text{ K}$

$$\rho(T) = 1,79 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,64 \cdot 10^{-2} T - 3,25 \quad (\mu\text{ohm cm}) \quad (5.18)$$

Combinando estas relações e resolvendo a equação (5.18) obtivemos, para nosso caso, um corpo negro irradiando com temperatura correspondente à 2316 K. Substituindo este valor na equação

(5.14) obtemos o perfil de emissão teórico de nosso corpo negro. A Figura 5.22 mostra o sinal detectado e o sinal conhecido na faixa espectral de interesse. Dividindo o detectado pelo teórico encontramos a curva de calibração $c(\lambda)$ que deve ser multiplicada pelas curvas experimentais obtidas para a aquisição da medida calibrada.

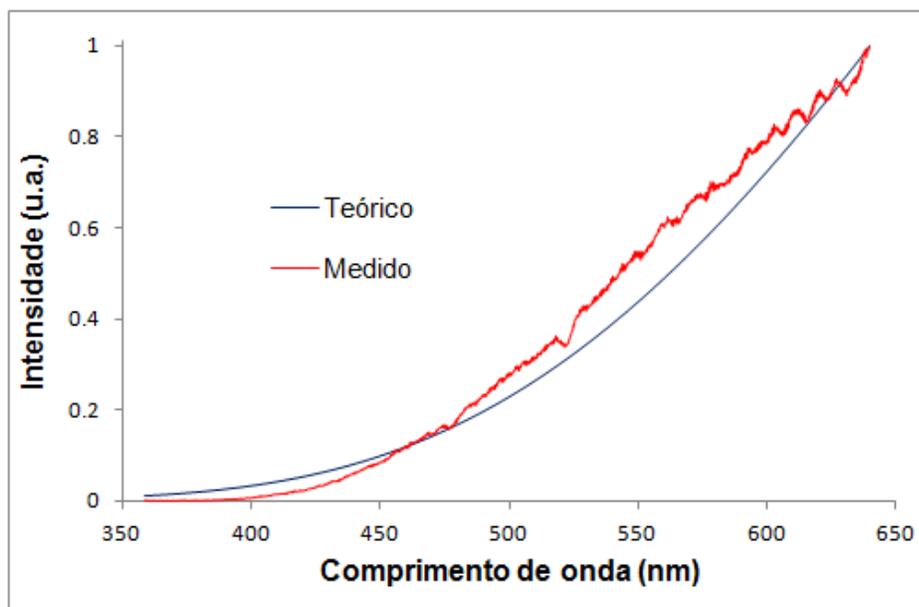


Figura 5.22: sinal de uma lâmpada medido pelo nosso sistema experimental comparado com a radiação de corpo negro ideal correspondente.

5.5 Caracterização inicial da amostra e do sistema

As amostras utilizadas para as medidas descritas aqui são alíquotas da amostra de PQs de CdTe com 30 min de refluxo cuja caracterização inicial se encontra na seção 3.4.1. Ela foi escolhida pela sua menor distribuição de tamanho assim como maior eficiência quântica.

O espelho metálico utilizado neste trabalho foi confeccionado evaporando uma camada de centenas de nm de alumínio, tornando-a opaca, portanto, e recobrindo-a com óxido de alumínio para evitar deterioração posterior, sobre uma lamínula de microscópio. Escolhemos a lamínula por conta de sua espessura que garante um melhor contacto térmico. A concentração de material orgânico na solução coloidal poderia criar clusters e sinais espúrios de fluorescência. Para contornar este problema, diluímos em 5 vezes em água a solução original. Daí pingamos da ordem de 40-50 μl dessa solução sobre o lado espelhado da lamínula de PQs e deixamos secar em

uma hot plate a 50 °C por cerca de 1h, o que se mostrou eficiente tanto na formação do filme fino de PQs quanto na evaporação dos resíduos orgânicos. Após a secagem dos PQs depositamos a solução supersaturada de uréia para formar o filme de uréia conforme descrito anteriormente. Essa lamínula foi colada no criostato com a face espelhada para cima e a cola na face oposta, evitando qualquer sinal de fluorescência da cola ou do cobre do dedo frio do criostato. Para medidas de óptica linear e de FLIM pulamos a etapa do filme de uréia, desnecessário.

Fizemos um conjunto de medidas para testar tanto o sistema criogênico como o alinhamento óptico externo. Na Figura 5.23, à esquerda, temos os espectros de PL de uma amostra de PQs de CdTe excitando a amostra com o laser de 405 nm, para diferentes temperaturas. O deslocamento do pico de emissão em função da temperatura é melhor observado à direita, onde claramente notamos que a relação de Varnish¹¹⁹ (no ajuste em vermelho) é respeitada. Isso ilustra a eficácia do sistema.

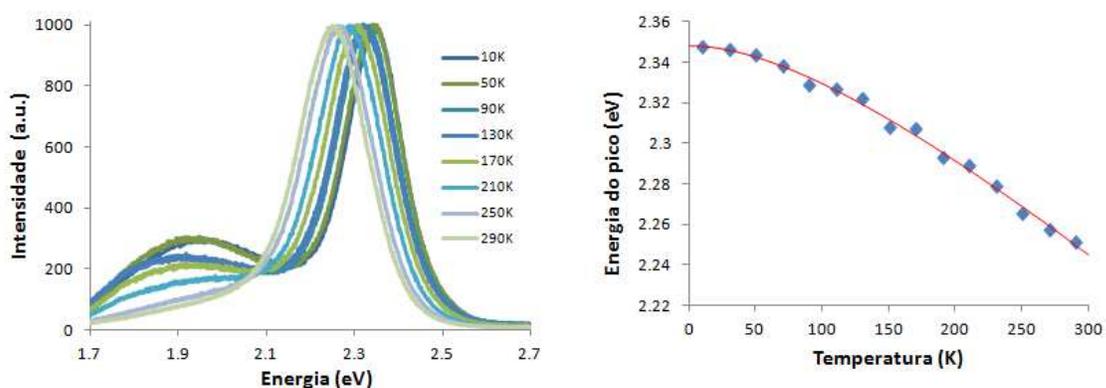


Figura 5.23: esquerda: Espectros de PL de uma amostra PQs de CdTe em função da temperatura. Direita: energia do pico de emissão em função da temperatura, mostrando que a relação de Varnish é respeitada.

As medidas de óptica linear mostraram a eficiência de nosso sistema de aquisição e calibração entre 10 e 290 K. A Figura 5.24 mostra o espectro de uma amostra de PQs decorada com cristallitos de uréia excitada com o laser pulsado operando em 800nm, no qual recolhemos simultaneamente o sinal do SHG a PL excitada por 2 fótons, como pretendido. Duas feições aqui são importantes. A primeira é a separação espectral grande entre o sinal de SHG e a PL, embora os dois se aproximem quando λ tende a 1000 nm. A segunda é que o SHG tem uma largura muito mais estreita do que a PL, significando que mesmo na presença de uma superposição dos dois sinais podemos isolá-los através de um ajuste de curvas.

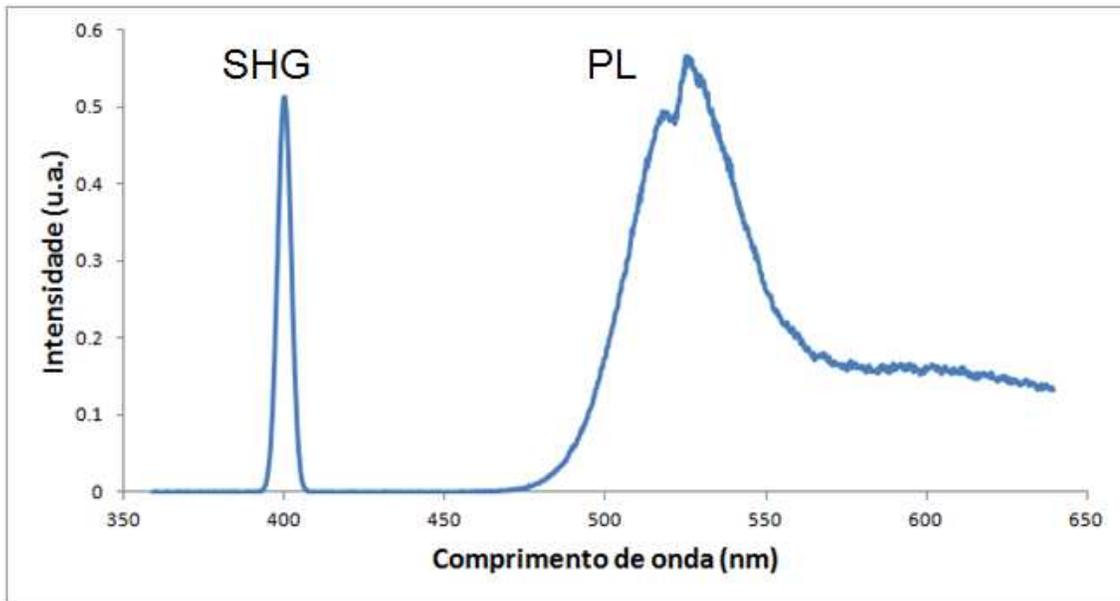


Figura 5.24: espectro de uma amostra de filme de PQs de CdTe decorada com ureia. Podemos claramente diferenciar o espectro de PL, vindo dos PQs e do SHG da ureia.

Medidas como as da figura acima, seguiram a seguinte estrutura:

- A amostra, seca em uma lamínula espelhada, foi resfriada à 40 K;
- Procuramos a borda da amostra com auxílio do microscópio, pois lá a concentração de material era a maior;
- Excitamos a amostra com o laser de Ti:Safira, como se estivéssemos recolhendo uma imagem (evitando de atingir a amostra com o laser em um ponto fixo) durante 40 s. O sinal coletado era direcionado para fora do microscópio até o monocromador, onde obtínhamos a PL comum.
- Repetimos este último procedimento, sempre na mesma região da amostra, varrendo o pico do laser de 750 até 1000 nm em intervalos de 5 nm;
- Com todas as PLs em mãos, escolhemos um intervalo espectral e integramos o sinal, montando um panorama da intensidade em relação à excitação.

Uma vez efetuadas estas medidas, uma amostra similar foi submetida a uma PLE convencional, de 1 fóton, à mesma temperatura para comparação dos picos. Os detalhes desta montagem secundária estão descritos no Apêndice 1.

Essa descrição encerra os detalhes e procedimentos utilizados para a aquisição de espectros de PLE de 2 fótons. O restante deste capítulo é dedicado às medidas de FLIM em função da temperatura.

5.6 Microscopia de imagens de tempo de vida (FLIM)

Outro elemento acoplado em nosso sistema diz respeito a caracterização da amostra de acordo com o tempo de vida de fluorescência. O tempo de vida de um estado eletrônico é influenciado por vários fatores tais como pH do meio, temperatura, interação com dipolos próximos e, portanto, medidas de tempo de vida da fluorescência podem fornecer diversas informações sobre o ambiente físico-químico de nossas amostras¹²⁰. A técnica de *Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy* (FLIM) permite medir o tempo de vida de em cada pixel de uma imagem, formando no final um panorama de tempos de vida com resolução espacial. Existem basicamente duas formas de medir o tempo de vida, no domínio do tempo, usando lasers de pulso com duração bem menor do que o tempo de vida de fluorescência, e no domínio da frequência, na qual se mede a fase entre o sinal do feixe de excitação modulado e o de emissão. Na técnica no domínio do tempo o tempo de vida é extraído com um ajuste da curva de decaimento que pode

incluir mais de um decaimento na forma: $S = S_0 \sum_j a_j e^{-\frac{t}{\tau_j}}$. Também é possível se extrair

diferentes tempos de vida na técnica no domínio da frequência, mas de forma bem mais complicada. Como utilizamos apenas as técnicas no domínio do tempo só descreveremos a seguir aspectos da mesma.

Para essa medida é necessário um laser de excitação pulsado, que pode ser de dezenas de picosegundos para excitação por 1 fóton, ou de femtossegundos para excitação multifóton, que irradia a amostra através do microscópio de varredura confocal. Durante o tempo em que o feixe está fixo em um dado pixel, vários pulsos de laser são emitidos e os intervalos de tempos entre a excitação da amostra com pulso do laser e de sua emissão de fluorescência, naquela região, são medidos usando um detector de resposta rápida. O laser de femtossegundos tem tempo de repetição de 12,5 ns (80 MHz) enquanto o de picosegundos pode ser ajustado em 80 MHz (12,5

ns), 50 MHz (20 ns) ou 20 Mhz (50 ns). Para acumular sinal por 1000 pulsos o laser de excitação deve ficar parado em cada pixel por 12,5 μ s, 20 μ s ou 50 μ s, tempos bem dentro da faixa dos microscópios comfocais.

O sistema de detecção adquirido pelo nosso grupo utiliza a técnica de *Time-Correlated Single Photon Counting*¹²¹ (TCSPC), da Becker & Hickl^{****}. Os lasers pulsados de excitação podem ser de pulsos ultracurtos, como já descrito, mas nosso sistema também possui a opção da excitação com laser de diodo pulsado para absorção de 1 fóton em 405 nm. Este laser é descrito a seguir.

5.6.1 Laser de Diodo para excitação com 1-fóton e medidas de FLIM:

Para medidas de tempo de vida e excitação de 1 fóton usamos o laser de diodo (Figura 5.25) refrigerado BDL 405 da Becker&Hickl (Berlim) que opera em 405 nm no modo contínuo ou no modo pulsado, com pulsos de 60 pico-segundos, e taxa de repetição ajustável para 20, 50 ou 80 MHz. O acoplamento no microscópio é feito através de uma fibra óptica (pig-tailed) como mostra a Figura 5.25(b). Controle da potência e da taxa de repetição do mesmo é feito diretamente através do software da Zeiss. Trata-se de um laser bastante conveniente tanto porque emite no ultravioleta (405 nm) quanto porque, no modo pulsado, pode ser utilizado para aquisição de FLIM. Outra vantagem que foi importante para nossas medidas foi a taxa de repetição ajustável, pois os 50 ns obtidos com 20 Mhz nos permitiu medir com tranquilidades tempos de vida da ordem de 30 ns.



Figura 5.25:Esquerda: Laser de Diodo BDL 405 nm da Becker & Hickl. Direita: detalhe da fibra óptica para acoplamento diretamente no scan head do microscópio confocal.

**** <http://www.becker-hickl.de/>

5.6.2 Princípio de funcionamento do sistema de FLIM

Para a aquisição de imagens de FLIM em tempo hábil é necessário o uso de sinais de alta taxa de repetição (~MHz). Nesses intervalos de espera de nanosegundos, a probabilidade de detecção de fótons é muito baixa e, em lugar de uma distribuição, o padrão coletado é de alguns fótons individuais espaçados no tempo, como ilustra a Figura 5.26. Deve-se evitar uma excitação muito forte que levaria a emissão de mais de um fóton por período do feixe de excitação, que causa efeito deletério chamado de pile-up. A aquisição de FLIM, portanto, trabalha com potências de excitação bem mais baixas do que as utilizadas na microscopia confocal normal. A sensibilidade para um único fóton torna essa técnica também muito vantajosa nos estudos de uma única molécula.

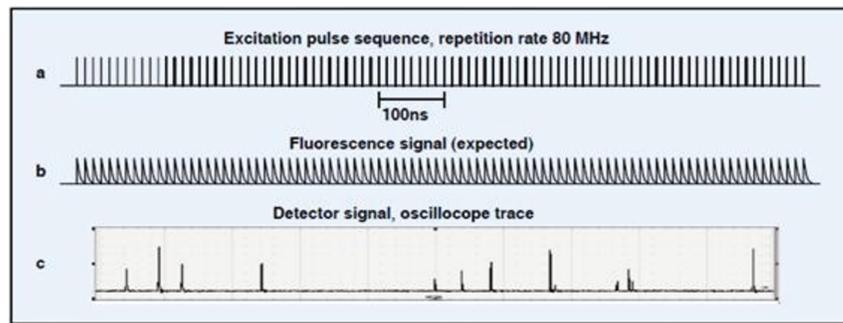


Figura 5.26: (a) Sequência de pulsos laser operando em 80 MHz; (b).Fluorescência esperada emitida para cada pulso de excitação; (c) Sinal detectado como sequência de pulsos curtos¹²².

Os diversos fótons advindos da mesma região da amostra, excitados por pulsos diferentes, obedecem ao mesmo comportamento de relaxação de estado e, portanto, podem ser agrupados em um mesmo histograma para cada pixel, como ilustrado pela Figura 5.27.

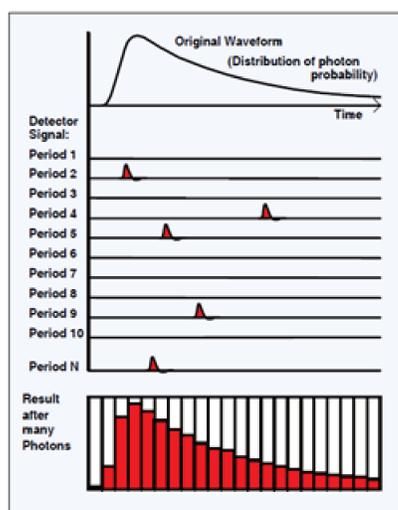


Figura 5.27: agrupamento dos fótons excitados por diferentes pulsos para a formação de um histograma de tempo de vida.

Como a taxa de coleção de fótons é muito pequena e o tempo de resposta do equipamento deve ser rápido o suficiente para uma boa precisão nas medidas dos tempos de vida, o detetor de FLIM tem que ser ultrasensível e de resposta rápida. Tempos de vida de fluorescência dos corantes orgânicos usuais é da ordem de ns, mas com alguns decaimentos rápidos chegando a centenas de picossegundos. O tempo de resposta do detetor da Becker&Hickl é de 70 ps, mas, se necessário, pode-se chegar a resolução temporal de 30 ps através de um deconvolução com a curva do *Instrument Response Function*. Podemos obter essa curva usando o SHG da ureia. O outro limite para a medida dos tempos é o tempo de vida maior medido com esse sistema. Geralmente deve-se evitar medidas de tempos de vida maiores do que o tempo de repetição do laser de excitação, pois se perderia o sincronismo do relógio do FLIM. Para medidas de tempos de vida maiores, na faixa de μs , a Becker&Hickl desenvolveu o PLIM (*Phosphorescence Lifetime Imaging*) utilizando o modulador acusto-óptico que já acompanha os microscópios comerciais. Nessa técnica, excitação acumulada em vários pulsos de laser cria um grande número de elétrons no estado excitado. Desligando o feixe via AOM pode-se então medir o tempo de decaimento da forma convencional utilizada pelos fluorímetros. A diferença aqui é que essa operação é realizada para cada pixel e que, em lugar de usar um único pulso muito intenso, a população do estado excitado se acumula em vários pulsos de menor energia, evitando saturação de absorção e danos na amostra.

A última versão dos detectores da Becker&Hickl forma os detectores híbridos. Nosso primeiro FLIM usava micro-channel-PMTs ($\mu\text{C-PMT}$) e o segundo veio com os detectores híbridos. A diferença de performance foi imensa. O detector híbrido faz uma mistura de PMT com APD. Na PMT convencional, os fótons incidem sobre uma placa metálica, no vácuo e sob alta diferença de potencial, criando uma corrente de elétrons por efeito fotoelétrico, a qual vai sendo amplificada ao colidir com as placas seguintes em voltagens cada vez maiores.

Na PMT híbrida, ilustrada na Figura 5.28, a corrente gerada pelos fótons incidentes é acelerada sob um potencial de milhares de Volts e atinge diretamente um diodo de avalanche, cujo funcionamento foi explicado anteriormente.

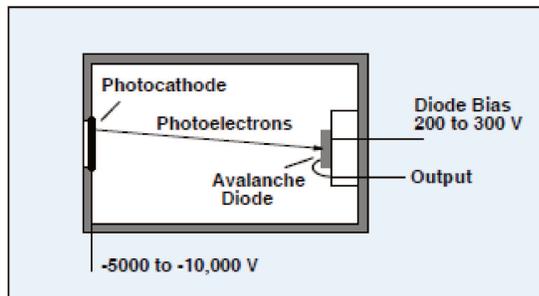


Figura 5.28: Princípio de funcionamento da PMT híbrida¹²².

Nas técnicas analógicas convencionais, a resolução temporal do equipamento está relacionada à largura de banda do detector. Na TCSPC, porém, o que conta é sua capacidade de diferenciar o sinal de dois fótons distintos, ou *transit-time spread*, geralmente uma ordem de grandeza menor do que a largura de banda¹²². A Figura 5.29 ilustra o esquema de um detector do tipo TCSPC.

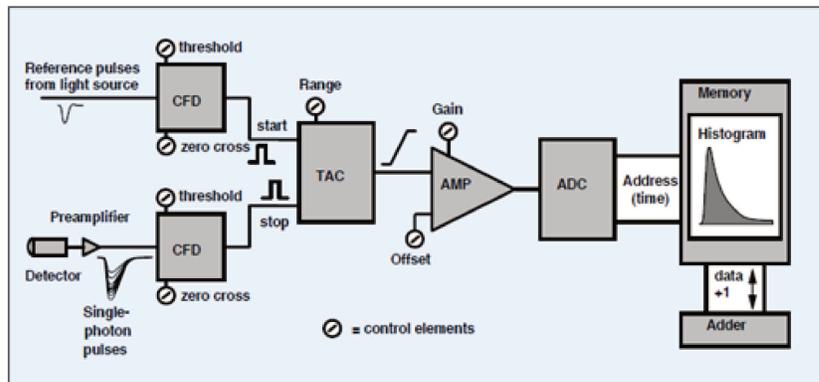


Figura 5.29: ilustração o esquema de um detector do tipo TCSPC¹²².

Na parte esquerda da figura temos o bloco de detecção com dois *Constant Fraction Discriminators* (CFDs), um para o sinal de referência do laser e outro advindo da PMT híbrida. O truque do CFD para aumentar a resolução temporal é o seguinte: ele divide o sinal em dois, adiciona uma pequena fase entre eles e os subtrai, como mostrado na Figura 5.30. Isto gera um ponto de cruzamento do sinal, que é independente de flutuações de intensidade, aumentando a precisão do equipamento.

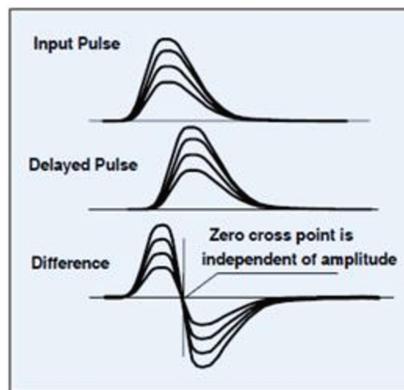


Figura 5.30: Funcionamento do CFD¹²².

Os sinais passam então pelo conversor de tempo para amplitude (TAC), que é, essencialmente, um circuito de carga-descarga em um capacitor onde a voltagem é proporcional ao tempo para $t \ll \frac{1}{(RC)}$. A detecção dos fótons de emissão é utilizada para disparar o TAC, em lugar da detecção dos fótons de excitação. Essa forma é mais eficiente porque para a maior parte dos períodos não haverá emissão de fóton. Assim o TAC só entra em operação quando o evento desejado, emissão de um fóton, ocorreu. O TAC, dessa forma, mede o tempo entre o fóton emitido e o próximo pulso do laser de excitação, e o tempo de detecção do fóton emitido é obtido por diferença. O sinal do TAC é, então, amplificado (AMP) passando por um conversor analógico-digital (ADC) a seguir.

O TCSPC recebe o sinal da unidade de varredura do laser, dando o posicionamento do evento de fluorescência detectado e o adicionada ao histograma daquele pixel em particular. Uma vez que há um número suficiente de eventos por pixel a imagem pode então ser pós processada, quando é feito o ajuste de decaimentos exponenciais para cada histograma. O software atribui então uma cor para tempo de vida medido de cada pixel e uma imagem é construída, como visto

no lado esquerdo da Figura 5.32. Os histogramas de fótons por tempo de dois pixels bem distintos são observados no lado direito da figura. Nesse exemplo os tempos de vida curtos se devem ao fenômeno de transferência de energia (FRET) entre duas moléculas de corantes diferentes muito próximas. Com esse histograma tanto a eficiência de FRET como a distância entre as moléculas doadora-aceitadora podem ser calculadas pixel a pixel.

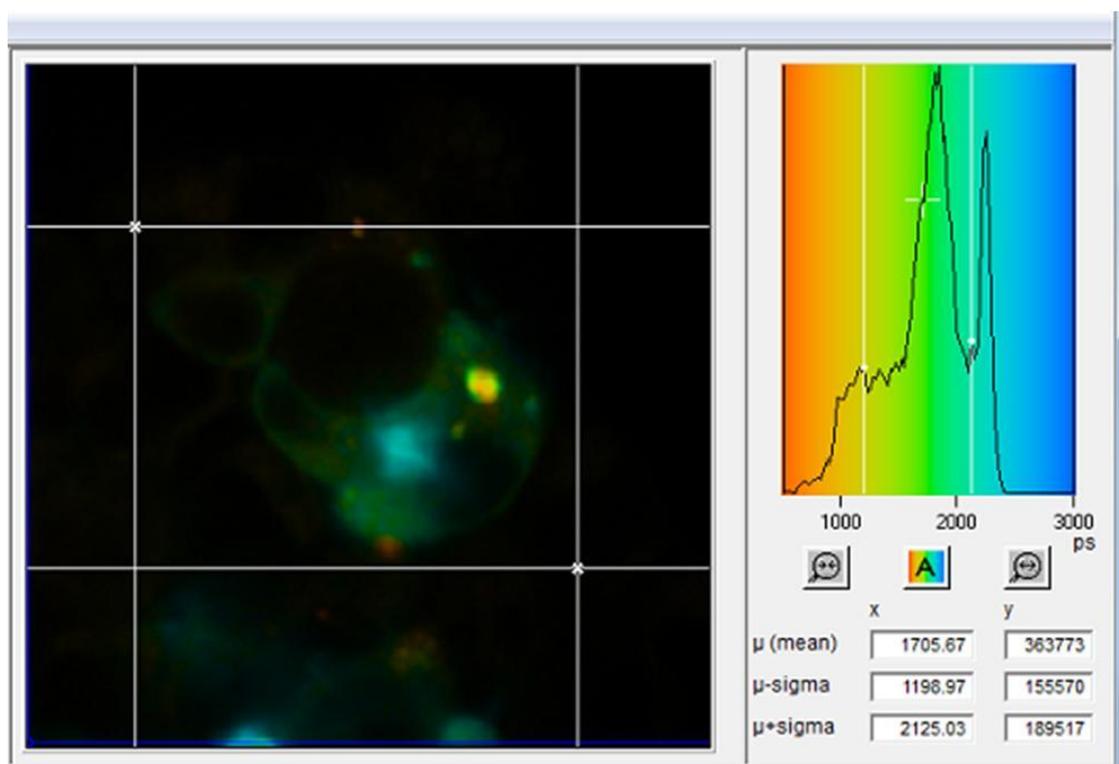


Figura 5.31: imagem de FLIM com o diagrama de cores de tempo de vida correspondente ao histograma mostrado à direita da imagem.

A Figura 5.31 mostra o primeiro FLIM obtido no Brasil no nosso laboratório em 2007 de uma amostra de artéria de aorta marcada com hematoxilina e eosina (padrão da anatomia patológica) obtida da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP (Prof. K. Metze) em que as fibras vermelhas representam as fibras de elastina. Pode-se parar o cursor em qualquer pixel da amostra e o instrumento apresenta as curvas de decaimento naquele ponto, como os valores do ajuste e a qualidade do mesmo através do χ^2 . Essa imagem foi obtida pelo próprio Wolfgang Becker na instalação do equipamento e tem sido usada na propaganda de vários workshops da empresa desde então. Interessante notar também que a aorta tem uma mistura grande de fibras de

colágeno e de elastina, e que o colágeno é um dos emissores de SHG mais intensos de tecidos biológicos. O SHG instantâneo aparece na imagem de FLIM com tempos de vida muito curtos, da ordem do IRF, como mostra a curva de decaimento inferior e são representados pela cor azul. Trata-se de um exemplo em que os sinais de SHG e fluorescências foram resolvidos pela resposta temporal, em lugar da resposta espectral usual.

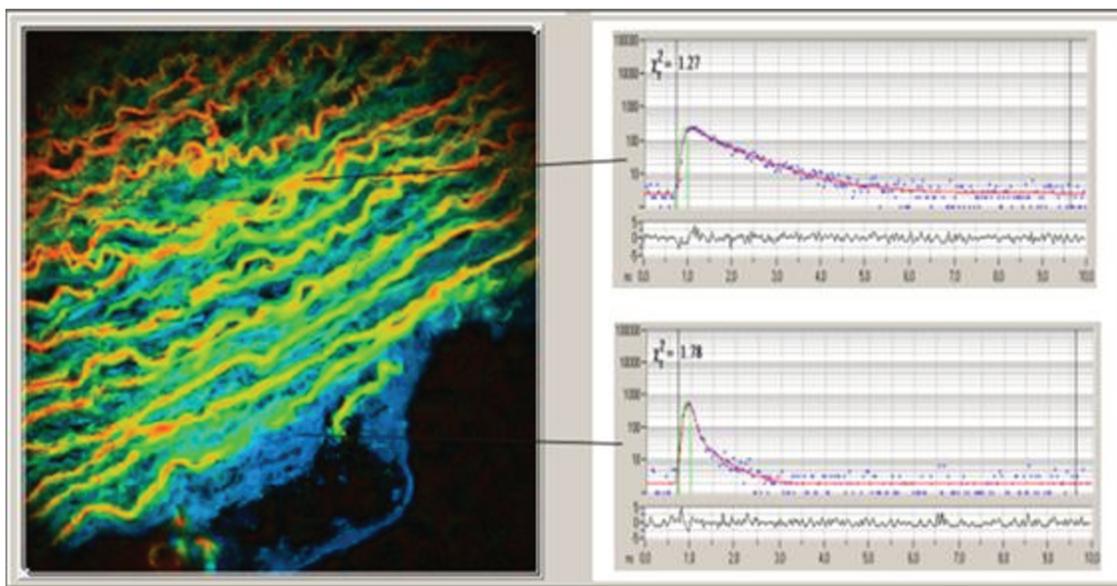


Figura 5.32: Imagem de FLIM de uma estrutura biológica. Adaptada do trabalho de doutorado de de Thomaz¹¹¹.

O sistema empregado em nossas medidas apresenta mais um grau de liberdade: o FLIM espectral. Nesse sistema o sinal de fluorescência passa por uma grade de difração e é enviado para um array de 16 μ C-PMTs com resolução espectral de cerca de 12 nm. Um só TCSPC pode dar conta dos 16 canais uma vez que os fótons são emitidos um por vez. O sistema guarda então na memória do computador o x, y, z do pixel, o λ do canal e o tempo de cada fóton, com o qual reconstrói as imagens espectrais de FLIM.

Ele pode ser usado como detecção espectral descanned e NDD. Vale lembrar que na detecção NDD o sinal varre uma determinada área, tornando a focalização na fenda do monocromador inviável. O truque da B&H foi utilizar um feixe de fibras ópticas organizados de forma circular na ponta de coleta e na forma retangular, idêntica à da fenda, na entrada do monocromador. A Figura 5.33 mostra o monocromador com o array de μ C-PMT a cabo de fibras ópticas acoplado. No direita vemos o feixe de fibras organizados circularmente na entrada e na

forma de linha na saída. Com esse sistema podemos medir tempos de vida pixel a pixel em 16 comprimentos de onda diferentes. As medidas de FLIM espectrais foram importantes para estabelecer se determinados tempos de vida, mais curtos ou mais longos, vinham do mesmo ou de níveis de energia diferentes.



Figura 5.33: Esquerda: foto do detector multiespectral. Direita: foto da fibra de acoplamento mostrando a ponta retangular e a outra ponta circular.

5.6.3 Caracterização com FLIM

O sistema de FLIM, espectral e não espectral, também foi testado em função da temperatura. Para estas medidas, inserimos um espelho (já adaptado em um cubo de microscópio, para rapidez da troca) na saída externa do microscópio, e o sinal era direcionado para os detectores de FLIM. O modelo utilizado, PML-16 Becker&Hickl, nos permitia ainda separar o sinal da amostra em 16 canais com largura de 12 nm cada. Isso nos dava liberdade de estudar o comportamento do tempo de vida de diferentes famílias de tamanhos de PQs assim como sua banda de defeitos, na região do vermelho. A Figura 5.34 mostra a interface do software na qual podemos ver os sinais os dezesseis canais somados dois a dois. Para estas medidas excitamos os PQs com o laser de 405 nm operando em 20MHz.

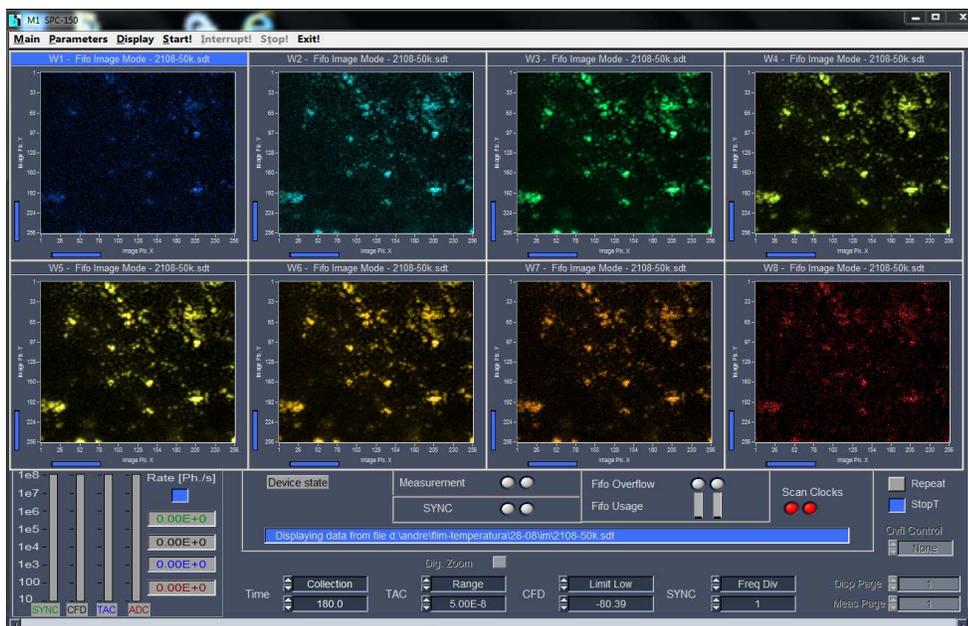


Figura 5.34: interface gráfica do software de aquisição de FLIM.

Na Figura 5.35, abaixo são agrupados os histogramas de tempo de vida médio de o mesmo campo de uma amostra de PQs para temperaturas entre 50 e 290K, o que ilustra a efetividade de nosso sistema também para este tipo de medida. Estes resultados ainda estão em análise e sua presença neste trabalho é apenas um indicativo da efetividade do sistema.

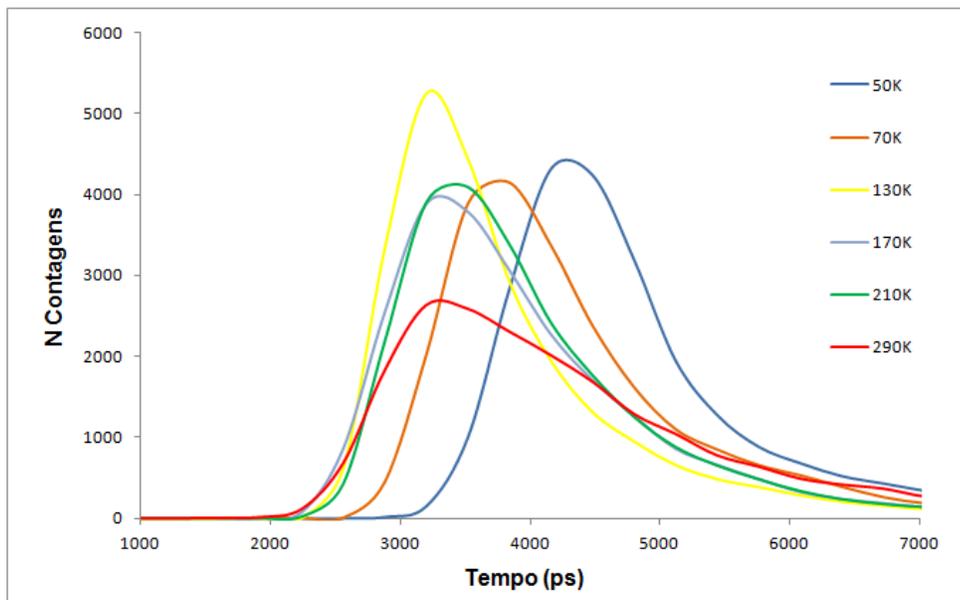


Figura 5.35: histogramas de tempos de vida médios para medidas de FLIM de uma mesma amostra de QDs para diferentes temperaturas.

Na Figura 5.36, observa-se em detalhe um dos canais no qual os cálculos do tempo de vida de fluorescência de cada pixel já foi efetuado e um padrão de cores relacionadas com o tempo de vida, segundo o histograma no canto superior, à direita da figura.

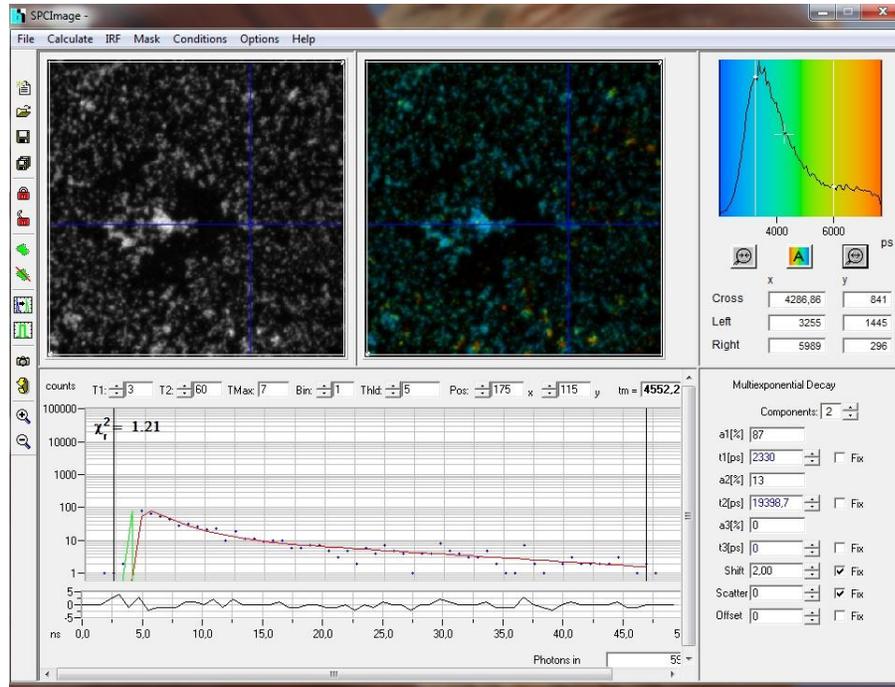


Figura 5.36: interface do software de FLIM para a realização dos cálculos de tempo de vida de cada pixel da amostra.

Dessa forma completamos esse capítulo em que os protocolos de medidas, equipamentos e acessórios, detalhes, metodologia, e importância desses aspectos da caracterização óptica avançada foram apresentados e discutidos. Os resultados obtidos e a interpretação e discussão dos mesmos será apresentada no capítulo 6.

Capítulo 6

Caracterização Óptica avançada: Resultados e discussão

Equation Chapter 6 Section 1

Este é o capítulo que finaliza o trabalho dessa tese, dedicado à análise de resultados da caracterização óptica avançada, PLE de um e dois fótons, de nossos PQs de CdTe e ao desenvolvimento de modelos teóricos para explicar nossos resultados. O capítulo está estruturado de forma linear, apresentando primeiro a teoria seguido dos resultados experimentais e discussão dos mesmos.

Na seção teórica apresentamos uma descrição da estrutura cristalina do CdTe, das bandas do material *bulk* no formalismo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane e dos modelos de confinamento quântico parabólico e $\vec{k} \cdot \vec{p}$. O modelo parabólico foi o primeiro modelo utilizado pelos pesquisadores da área, e tem sido utilizado como aproximação simplificadora de ordem zero, com pouca confiança nos valores obtidos para o confinamento. O passo seguinte foi a utilização do modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Desde os primeiros resultados do grupo em 1994 percebemos a necessidade de incorporar modelo mais complexo para explicar nossos resultados. O próprio grupo vem utilizando o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ desde 1994 em várias teses e suas publicações^{26; 103; 111; 123; 124; 125}.

Entretanto, os resultados obtidos com PQs que produzidos por nosso grupo nos últimos 3 anos, nessa tese e na tese recente de André de Thomaz¹¹¹, colocaram em cheque os valores quantitativos desse modelo, principalmente na avaliação dos raios dos PQs. O principal fator foi que nossos métodos de síntese são capazes de produzir PQ muito pequenos para os quais os erros das aproximações podem se tornar grandes.

O desconforto gerado por esse fato nos levou a procurar um modelo idealizado com solução bem conhecida que funcionasse como um *benchmark* para comparação com os modelos

parabólico e $\vec{k} \cdot \vec{p}$, indicando onde se encontram as aproximações mais suscetíveis a erros. Esse modelo unidimensional idealizado é completamente inédito, assim como a descoberta que fizemos de que esse modelo unidimensional pode ser ajustado aos dados experimentais e fornecer valores bem mais coerentes com nossos resultados.

O capítulo segue com a teoria das regras de seleção para transições ópticas de um e dois fótons. Concluimos que valia mais realizar esses cálculos utilizando o modelo parabólico, por conta da simplicidade das funções envelope, do que incluir milhares de termos extras do modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ cujos valores numéricos são suspeitos de qualquer forma.

Finalmente, apresentamos os resultados de PLE de um e dois fótons e os comparamos entre si e com os respectivos modelos, fechando o capítulo com a discussão dos resultados.

6.1 Estrutura Cristalina do CdTe

O arranjo atômico dos semicondutores II-VI e III-V discutidos neste trabalho é do tipo blenda de zinco (*zinc blende*)¹²⁶. Esta estrutura cristalina é formada por duas redes de *Bravais*¹²⁷ cúbicas de face centrada (fcc) de comprimento \mathbf{a} , cada uma com um tipo de íon, com suas origens deslocadas entre si por $a/4(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$. A Figura 6.1 ilustra a célula unitária de um cristal com estrutura blenda de zinco, na qual cada cor representa um elemento químico que compõe o material. No caso dos íons das bases serem o do mesmo elemento, esta estrutura é nomeada de diamante e um dos materiais que possui esse arranjo cristalino é o silício, também discutido neste trabalho.

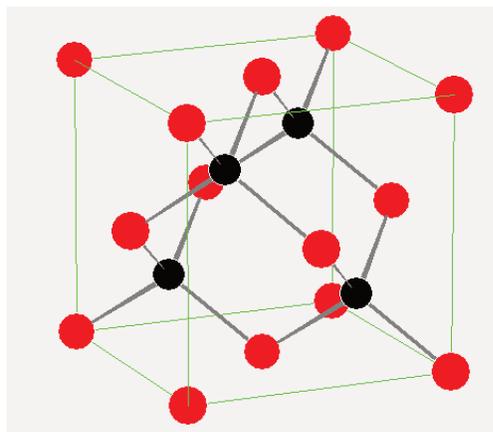


Figura 6.1: célula unitária de um cristal do tipo blenda de zinco, onde cada cor indica um tipo de átomo.

A rede recíproca de uma estrutura fcc é uma cúbica de corpo centrado (bcc) e sua primeira zona de *Brillouin* é representada como um octaedro truncado¹²⁷, como na Figura 6.2, onde também estão indicados seus principais pontos de simetria desta rede recíproca.

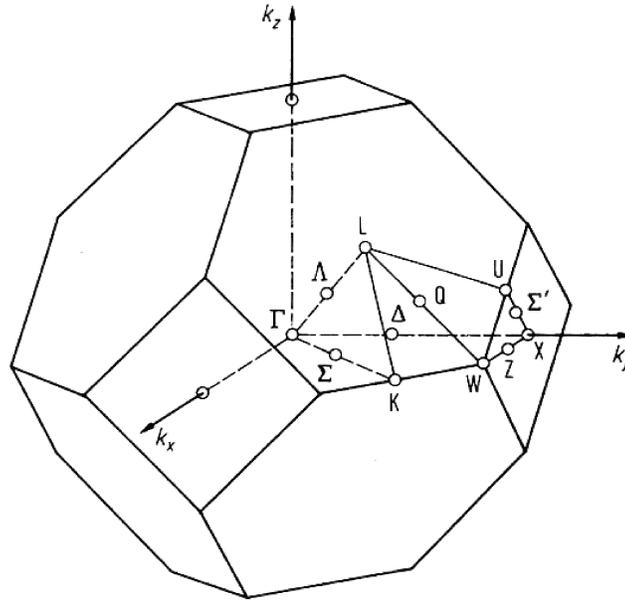


Figura 6.2: primeira zona de *Brillouin* para uma estrutura de blenda de zinco, com seus principais pontos de simetria indicados. Adaptado de Seeger¹²⁸.

Os pontos de simetria são definidos têm como referência um sistema ortogonal k_x, k_y, k_z com origem no centro da rede recíproca. O ponto Γ , por exemplo, refere-se à direção $\vec{k} = 0$. Estes pontos de simetria são importantes referências para a construção do diagrama da estrutura de bandas do material.

6.2 Estrutura de Bandas

Vamos considerar um sistema de N átomos de um determinado elemento, bem distantes entre si, a ponto de tornar desprezível a interação entre eles. Obtemos um sistema com os níveis de energia N vezes degenerado. Entretanto, ao aproximá-los seus níveis de energia desdobram-se em N subníveis de energia devido ao princípio de exclusão de *Pauli*, como ilustrado na Figura 6.3. Se a quantidade de átomos do sistema em questão for muito grande ($\sim 10^{23}$ para o *bulk*, por

exemplo) estes desdobramentos de níveis ficam tão próximos entre si que formam uma *banda contínua de energias*.

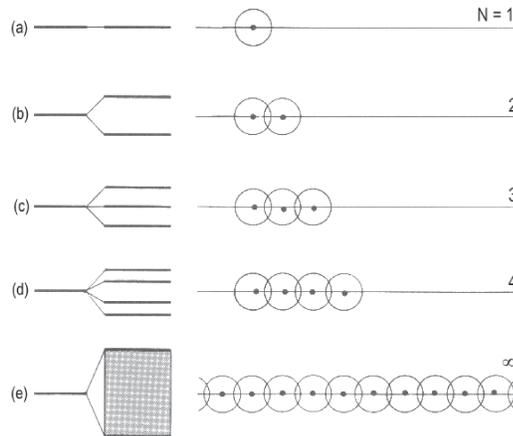


Figura 6.3: desdobramento dos níveis de energia atômicos na medida é formado um sistema de cada vez mais átomos próximos entre si.

No diagrama de bandas de um material, pode haver ainda regiões com valores proibidos de energia, denominadas *gaps*. A Figura 6.4 ilustra o digrama de bandas do CdTe, onde o eixo horizontal representa as direções dos eixos de simetria dos vetores de onda do cristal e o eixo vertical os valores das energias. Nota-se que entre Γ_6 , na banda de condução, e Γ_8 nas bandas dos buracos leve e pesado (*light e heavy hole* respectivamente), degeneradas neste ponto, há um *gap* direto (maior e menor valores na mesma direção) de $1,606 \text{ eV}^{126}$ (à 0 K). O modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ também descreve uma quarta banda, de simetria Γ_7 , o buraco separado (*split off*) que surge da interação spin-órbita.

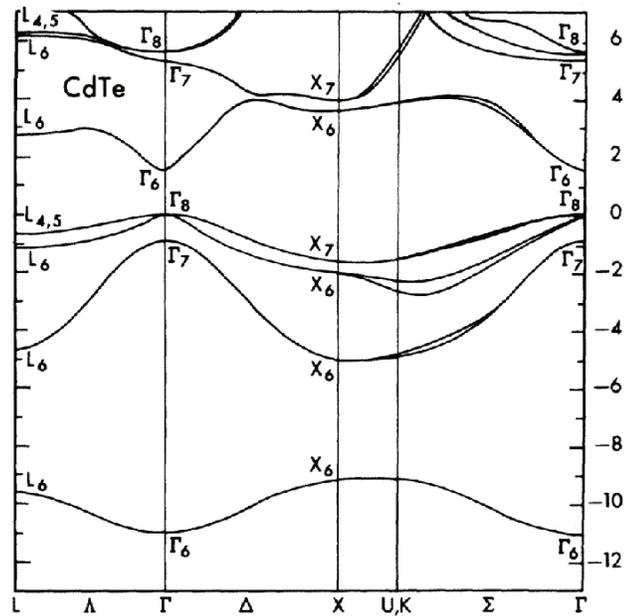


Figura 6.4: diagrama de bandas de energia do CdTe bulk. Adaptado de Chelikowsky et al.¹²⁹

Os níveis negativos de energia da figura, totalmente preenchidos com elétrons (quando o sistema está no estado fundamental), formam a banda de valência enquanto os níveis acima do *gap* formam a banda de condução. As transições ópticas entre os elétrons do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução definem as propriedades ópticas e de transporte de portadores dos semicondutores, tornando o estudo dessas bandas fundamental para o entendimento do confinamento quântico e propriedades ópticas dos PQs. Existem vários métodos teóricos para explicar os níveis de energia próximos ao topo da banda de valência e fundo da banda de condução de semicondutores. No caso deste trabalho, onde os materiais discutidos têm *gap* no ponto Γ (CdTe, CdSe, InP, GaAs) os métodos parabólico (mais simples) e o $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane são amplamente empregados.

Juntos, os métodos *tight binding*, pseudopotencial e o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ são os métodos mais utilizados para calcular a estrutura de banda de semicondutores, principalmente com estrutura cristalina de blenda de zinco¹³⁰. Uma vantagem desse modelo é a possibilidade de se obter uma expressão analítica para a função de onda em pontos próximos de $\vec{k} = 0$, justamente o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução dos materiais estudados neste trabalho. Também simplifica o fato de que se trata de um ponto de alta simetria no cristal. O método *tight*

binding utiliza os orbitais atômicos como base para as funções de onda das diversas bandas, de forma semelhante aos orbitais moleculares, mas impondo a condição de simetria de translação infinita. Dessa forma, faz sentido associar as bandas com os orbitais atômicos das últimas camadas dos átomos que compõem a molécula.

A tabela 1 mostra o preenchimento das camadas eletrônicas dos átomos de cádmio e de telúrio. Para que a quinta camada dos dois elementos se tornem completas na molécula de CdTe, os dois elétrons do orbital 5s do Cd migram para os orbitais 5p do Te. Isto implica que, no CdTe, a última camada preenchida de elétrons tem a simetria de um orbital **p** e a primeira camada vazia (a próxima a ser eventualmente preenchida) é do tipo **s**. Ou seja, a função de onda da banda de valência deve ser dominada por combinações de orbitais *p*, triplamente degenerados se não considerarmos o spin, enquanto a função de onda da banda de condução é dominada por orbitais **s**.

Tabela 1: preenchimento dos orbitais eletrônicos dos átomos de cádmio e telúrio

Camada	Cd	Te
1	1s ²	1s ²
2	2s ² 2p ⁶	2s ² 2p ⁶
3	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰
4	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰
5	5s ²	5s ² 5p ⁴

6.3 Hamiltoniano do sistema semicondutor *bulk*

O Hamiltoniano de um elétron submetido a um potencial cristalino (periódico) de dimensão infinita tem a forma:

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V_{per}(\vec{r}) \right] \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}) \quad (6.1)$$

Onde m_0 é a massa de repouso do elétron, E_n sua energia para a banda em questão, $\Psi_n(\vec{r})$ sua função de onda para esta banda e $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ o operador momento. Esta função de onda, segundo

o teorema de *Bloch*¹²⁷, tem a forma $\psi_n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$, onde $u_{nk}(\vec{r})$ é chamada de função de *Bloch* e tem a periodicidade da rede cristalina. Substituindo esta função de onda em (6.1) e aplicando o operador momento no produto $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$, obtemos o Hamiltoniano para os cálculos das funções de *Bloch*:

$$\underbrace{\left[\frac{\hat{p}^2}{2m_o} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_o} + \frac{\hbar}{m_o} (\vec{k} \cdot \hat{p}) + V_{per}(\vec{r}) \right]}_{H(\vec{k})} u_{nk}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{nk}(\vec{r}) \quad (6.2)$$

Esse é o Hamiltoniano para as funções de *Bloch*, que contém o termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ que deu origem ao nome do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Para $\vec{k} = 0$ esse Hamiltoniano se torna $H_{\vec{k}=0} = \frac{\vec{p}^2}{2m_o} + V(\vec{r})$, o qual comuta com o operador L^2 do momento angular orbital, significando que no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução os números L são bons números quânticos para as funções de Bloch. Logo esperamos os orbitais tipo p, $L=1$, da forma $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$ e para a banda de valência, triplamente degenerada, e orbitais tipo s, $L=0$, da forma $|s\rangle$ para a banda de condução. Para $\vec{k} \neq 0$ isso não é mais verdade e as funções de Bloch se tornam uma combinação linear dos orbitais $|s\rangle$, $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$.

Até esse estágio não incluímos as contribuições não desprezíveis do *spin* dos portadores na configuração dos níveis de energia. A interação *spin*-órbita é grande, causa quebra de degenerescências e gera novos níveis com transição eletrônica permitidas. O *spin* do elétron interage com o campo magnético resultante de efeitos relativísticos advindos da passagem do elétron pelo campo elétrico gerado pelo gradiente do potencial cristalino⁷⁴. O Hamiltoniano da interação *spin*-órbita é da forma:

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m_o^2 c^2} [\vec{\nabla} \times \vec{p}] \cdot \vec{\sigma} \quad (6.3)$$

onde $\vec{\sigma}$ é um vetor composto pelas matrizes de *Pauli*, σ_x , σ_y e σ_z que atuam sobre as funções \uparrow e \downarrow do *spin* da seguinte forma:

$$\begin{array}{lll}
\sigma_x \uparrow = \downarrow & \sigma_y \uparrow = -i \downarrow & \sigma_z \uparrow = \uparrow \\
\sigma_x \downarrow = \uparrow & \sigma_y \downarrow = i \uparrow & \sigma_z \downarrow = \downarrow
\end{array} \quad (6.4)$$

Note-se que σ_x e σ_y invertem a direção do spin.

Aplicando este operador H_{SO} sobre a parte periódica da função de *Bloch*, encontramos o Hamiltoniano total do sistema na representação $\vec{k} \cdot \vec{p}$, dado por:

$$H_T = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} \cdot \vec{p}) + \underbrace{\frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}}_{H_1} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} V \times \vec{k}) \cdot \vec{\sigma}}_{H_2} \quad (6.5)$$

O termo H_1 , independente de \vec{k} representa o acoplamento do spin do elétron com a órbita atômica. Este tem magnitude muito superior, cerca de duas ordens de grandeza^{131; 132} em relação ao termo H_2 , que é proporcional à \vec{k} e associado ao momento do cristal. Essa diferença surge essencialmente do fato de que a velocidade do elétron em órbita atômica é muito maior do que a velocidade de uma partícula, com vetor de onda \vec{k} , percorrendo o cristal. Sendo assim, o segundo termo pode ser desprezado.

$$H_T = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} \cdot \vec{p}) + \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \quad (6.6)$$

Note que agora, mesmo para $\vec{k} = 0$, o termo $\frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}$ não comuta mais nem com L^2 e nem com S^2 , mas sim com J^2 onde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, significando que $J = 1/2$ e $J = 3/2$ são bons números quânticos para a base. Por isso se utiliza a combinação linear das funções $|s \downarrow\rangle, |s \uparrow\rangle, |x \downarrow\rangle, |x \uparrow\rangle, |y \downarrow\rangle, |y \uparrow\rangle, |z \downarrow\rangle$ e $|z \uparrow\rangle$ dadas por:

$$\begin{array}{ll}
|is \downarrow\rangle & \left| \frac{(x - iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \\
|is \uparrow\rangle & \left| \frac{-(x + iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle
\end{array}
\quad
\begin{array}{ll}
|z \downarrow\rangle & \left| \frac{(x + iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \\
|z \uparrow\rangle & \left| \frac{(x - iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle
\end{array} \quad (6.7)$$

Nota-se que os spins dos termos envolvendo $|x\rangle$ e $|y\rangle$ devem ser trocados em relação aos outros dois por conta da inversão dos operadores σ_x e σ_y .

6.3.1 Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane para semicondutor *bulk*

A equação do Hamiltoniano é autoadjunta para um valor fixo de \vec{k} ($\vec{k} = \vec{k}_0$), o que significa que o conjunto de soluções $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é completo e pode ser utilizado como base para expandir qualquer função periódica no espaço real da rede de *Bravais*. O modelo supõe que no ponto $\vec{k} = \vec{k}_0$, $E_n(\vec{k}_0)$ e $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ sejam soluções conhecidas da equação (6.2) (valores do semicondutor *bulk*) pela teoria e ou experimentalmente. Como o termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ na Hamiltoniana comuta com operador de translação, podemos expandir as autofunções para um cristal infinito de vetores de onda como:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n'} c_{n'n}(\vec{k} - \vec{k}_0) u_{n'\vec{k}_0}(\vec{r}) \quad (6.8)$$

Dessa forma, a equação (6.2) pode ser reescrita como:

$$\sum_{n'} \left[\left\{ H_{k0} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) \right\} \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m} (k - k_0) \cdot p_{nn'} \right] c_{n'n} = E_n(k) c_{nn} \quad (6.9)$$

onde

$$p_{mn'} = \int_{\text{célula unitária}} u_{n\vec{k}_0}^*(\vec{r}) p u_{n'\vec{k}_0}(\vec{r}) dr \quad (6.10)$$

Sendo $p_{mm} = 0$ devido à paridade definida da função de onda. Estas equações, de (6.8) à (6.10) definem a representação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ ¹³³.

A aproximação feita por Kane consiste em tratar perturbativamente o Hamiltoniano da equação (6.9) através de um método introduzido por Löwdin¹³⁴ e, em seguida executar a diagonalização exata da matriz resultante. Para tratar o termo linear em \vec{k} (não diagonal) como perturbação Löwdin desenvolveu a seguinte estratégia: divide-se os estados em dois tipos **A** e **B**.

Os estados em **A**, para os quais desejamos calcular os níveis de energia (valência, buracos e *split off*), interagem fortemente uns com os outros. Os níveis mais distantes, aqueles nos quais não estamos interessados, integram a categoria **B**. A partir daí, toda interação entre os grupos **A** e **B** será tratada com a teoria de perturbação ordinária, sem mexer com os elementos da matriz pertencentes aos do tipo **A**. O resultado final desse cálculo é uma matriz com interações “renormalizadas” e que será diagonalizada exatamente. Os elementos da nova matriz surgirão da seguinte relação:

$$h'_{ij} \cong h_{ij} + \sum_{\beta}^B \frac{h_{i\beta} h_{\beta i}}{E_i - h_{\beta\beta}} \quad (6.11)$$

Onde h_{ij} é a matriz de interação inicial e h'_{ij} a matriz “renormalizada”. Os conjuntos **A** e **B** são escolhidos de forma a satisfazer:

$$|h_{ij}| \ll |\varepsilon_i - \varepsilon_j| \quad (6.12)$$

Com i em **A** e j em **B** e ε o nível de energia de cada estado. A energia obtida por perturbação até segunda ordem nas vizinhanças de k_0 é dada por:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{nm'} + \frac{\hbar^2}{2m_0} (\vec{k}^2 - \vec{k}_0^2) + \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla}V \times \vec{p}_{nm'}) \cdot \vec{\sigma} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_n \frac{|(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{nm'}|^2}{E_n(\vec{k}_0) - E_{n'}(\vec{k}_0)} \quad (6.13)$$

Definindo o parâmetro $\Delta = -3i \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \langle x | (\nabla V \times \vec{p})_y | z \rangle$ e lembrando que:

$$\langle i | (\nabla V \times \vec{p})_j | l \rangle = \varepsilon_{ijl} \text{ e } \langle s | (\nabla V \times \vec{p})_i | j \rangle = 0 \quad (6.14)$$

onde ε_{ijk} é o tensor de *Levi-Civita*, o Hamiltoniano para $\vec{k} = \vec{0}$ é composto por uma matriz bloco diagonal da forma:

$$H = \begin{bmatrix} H_{4 \times 4} & 0 \\ 0 & H_{4 \times 4} \end{bmatrix} \quad (6.15)$$

Onde

$$H_{4 \times 4} = \begin{pmatrix} E_c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_v - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\Delta}{3} \end{pmatrix} \begin{array}{l} |is \downarrow\rangle \\ \left| \frac{(x-iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \\ |z \downarrow\rangle \\ \left| \frac{(x+iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \end{array} \quad (6.16)$$

E_c e E_v são os valores de energia dos extremos das bandas de condução e valência, respectivamente. A base mostrada à direita da matriz foi colocada meramente para facilitar a visualização. Claramente a matriz é bloco diagonal com dois autovalores imediatos E_c e $E_v + \frac{\Delta}{3}$, e os outros dois $E_+ = E_v + \frac{\Delta}{3}$ e $E_- = E_v - \frac{2\Delta}{3}$ são dados pela diagonalização da submatriz:

$$H_{2 \times 2} = \begin{pmatrix} E_v - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} \\ \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v \end{pmatrix}. \text{ Redefinindo o zero de energia para } E_v + \frac{\Delta}{3}, \text{ as energias dos fundos/topos}$$

das bandas são dadas pela banda de condução em $E = E_g$, $E_g = E_c - E_v$, bandas de *heavy hole* e *light hole* duplamente degeneradas em $E = 0$, e a banda *split-off* em $E = -\Delta$.

Para obter as relações de dispersão, mesmo sem a correção das bandas remotas, é preciso considerar $\vec{k} \neq 0$. Usando a base anterior a Hamiltoniana total é dada pela matriz:

$$\begin{aligned}
H_{k,p} &= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0} I + \\
&+ \begin{pmatrix} E_c & 0 & Pk_z & 0 & 0 & -P \frac{k_x + ik_y}{\sqrt{2}} & 0 & P \frac{k_x - ik_y}{\sqrt{2}} \\ 0 & E_v - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ Pk_z & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_c & 0 & 0 & 0 \\ -P \frac{k_x - ik_y}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & E_v - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v & 0 \\ P \frac{k_x + ik_y}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\Delta}{3} \end{pmatrix} \begin{array}{l} |s \downarrow\rangle \\ \left| \frac{(x-iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \\ |z \downarrow\rangle \\ \left| \frac{(x+iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \\ |s \uparrow\rangle \\ \left| \frac{-(x+iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \\ |z \uparrow\rangle \\ \left| \frac{(x-iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \end{array} \quad (6.17)
\end{aligned}$$

As notações são tais que I é a matriz identidade e o parâmetro P ¹³² é proporcional ao elemento de matriz do momento entre a banda de valência e a banda de condução tal que:

$$P \equiv \frac{\hbar}{im_0} \langle s | p_x | x \rangle = \frac{\hbar}{im_0} \langle s | p_y | y \rangle = \frac{\hbar}{im_0} \langle s | p_z | z \rangle \quad (6.18)$$

Outros elementos são nulo, i.e.:

$$\begin{aligned}
\langle s | p_i | j \rangle &= 0 & i \neq j \\
\langle s | p_i | s \rangle &= \langle i | p_j | l \rangle = 0 & i, j, l = x, y, z
\end{aligned} \quad (6.19)$$

Se, providencialmente, escolhermos a direção do vetor de onda \vec{k} paralela à \hat{z} , k_x e k_y são nulos e, nessa configuração, a matriz Hamiltoniana toma a forma de dois blocos 4x4 no ponto de simetria $\Gamma(\vec{k} = 0)$, dado por:

$$H = \begin{bmatrix} H_{4 \times 4} & 0 \\ 0 & H_{4 \times 4} \end{bmatrix} \quad (6.20)$$

Mudando a variável para definir o topo da banda de valência como zero e o fundo da banda de condução como E_g . (energia do *gap* óptico), ou seja:

$$E_v = E'_v - \frac{\Delta}{3} \quad \text{e} \quad E_c = E_g \quad (6.21)$$

A matriz é dada por:

$$H_{4 \times 4} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0} I + \begin{pmatrix} E_c & 0 & Pk & 0 \\ 0 & E'_v - \frac{2\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ Pk & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E'_v - \frac{\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E'_v \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

Diagonalizando essa matriz obtemos a relação de dispersão de *Kane*, originando a forma das bandas de energia em função do vetor de onda:

$$\det(H_{4 \times 4} - E) = [E' - E_c][E' - E'_v][E' - E'_v + \Delta] - k^2 P^2 \left[E' - E'_v + \frac{2\Delta}{3} \right] = 0 \quad (6.23)$$

onde

$$E' = E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (6.24)$$

Prosseguindo com os cálculos é possível obter um modelo com bandas parabólicas nas vizinhanças do ponto Γ da rede recíproca do semiconductor. O próximo passo é encontrar as massas efetivas de cada banda, ou seja, a “parabolicidade” de cada elemento da estrutura.

A partir da relação de dispersão (6.23) podemos achar as massas efetivas das diferentes bandas. A mais importante é a da banda de condução na qual a não parabolicidade é maior. Para

isto, faz-se $[E' - E_c] = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{EL}^*}$, desprezando os termos $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{EL}^*}$ obtendo, assim, a expressão:

$$\frac{m_0}{m_{EL}^*} = 1 + \frac{E_p \left[E + \frac{2\Delta}{3} \right]}{E(E + \Delta)} \quad (6.25)$$

onde :

$$E_p = \frac{2P^2 m_0}{\hbar^2} \quad (6.26)$$

A relação de dispersão de Kane incorpora as não parabolicidades da banda de condução e se nota como ela aumenta à medida que sua energia sobe. Sua expressão mais conhecida se refere à massa efetiva no fundo da banda onde $E = E_g$, dada por:

$$\frac{m_0}{m_{EL}^*} = 1 + \frac{E_p \left[E_g + \frac{2\Delta}{3} \right]}{E_g (E_g + \Delta)} \quad (6.27)$$

As massas efetivas das bandas de valência podem ser determinadas de forma semelhante. Entretanto, a concordância com os resultados experimentais só melhora quando se incorpora o efeito das bandas remotas por perturbação. *Luttinger*, usando apenas argumentos de simetria mostrou a forma geral que essa matriz, até ordem de k^2 , deveria ter. *Kane*, usando perturbação, chega a mesma matriz com uma ligeira troca de definições. A matriz 4×4 que inclui as bandas remotas até segunda ordem em k é dada por:

$$H_{4 \times 4}^W = \begin{pmatrix} E_g & 0 & Pk & 0 \\ 0 & -(\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ Pk & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & -(\gamma_1 + 4\gamma_2) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{pmatrix} \quad (6.28)$$

Onde os parâmetros γ_1 e γ_2 são chamados parâmetros de *Luttinger*, que emergem quando este constrói uma Hamiltoniana fenomenológica para esta classe de problemas^{135; 136}. Usando as bandas remotas obtemos as relações de dispersão para cada uma das 4 bandas, condução, *heavy hole*, *light hole* e *split off*:

$$E_{EL} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_{EL}} + \frac{1}{E_{EL} + \Delta} \right) \right] \quad (6.29)$$

$$E_{LH} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[\frac{2E_p}{3(E_{LH} - E_g)} - (\gamma_1 + 2\gamma_2) \right] \quad (6.30)$$

$$E_{SO} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[\frac{E_p}{3(E_{SO} - E_g)} - \gamma_1 \right] - \Delta \quad (6.31)$$

$$E_{HH} = -(\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (6.32)$$

6.3.2 Formalismo da função envelope para o cálculo do confinamento quântico.

6.3.2.1 Cálculo dos Níveis de Energia

O confinamento quântico causado pelas dimensões reduzidas do cristal pode afetar profundamente a estrutura da banda dos materiais comparada com sua configuração no *bulk*. O uso de um modelo apropriado para dimensionar a influência do tamanho dos PQs em seus níveis eletrônicos é fundamental para que a fabricação destes materiais seja otimizada visando a previsão de suas propriedades físico-químicas.

O modelo mais simples é o modelo parabólico, que fornece valores razoáveis nos casos os em que o efeito do confinamento é pequeno, ou seja, PQs grandes. Nele, os extremos das bandas de valência e condução são ajustados por uma parábola, cuja concavidade é dada pela massa efetiva que o portador possui naquela banda específica.

6.3.2.2 Modelo parabólico

Este modelo consiste basicamente em submeter uma partícula com uma determinada massa efetiva (que representa a concavidade da banda) a uma barreira de potencial infinita com a dimensão do raio a do PQ. Para nosso caso, consideramos o confinamento isotrópico tornando a simetria deste problema esférica. O potencial é representado por:

$$V_{esf}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & |r| < a \\ \infty & |r| \geq a \end{cases} \quad (6.33)$$

Para o caso dos PQs incluímos uma barreira infinita de potencial e substituímos a onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ da função de onda por uma função envelope $F_n(\vec{r})$ que envolve a função de Bloch $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ na forma:

$$\psi_n(\vec{r}) = F_n(\vec{r})u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (6.34)$$

O Hamiltoniano incluindo o confinamento é expresso como:

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V_{per}(\vec{r}) + V_{so} + V_{esf}(\vec{r}) \right] |F_n(\vec{r})u_{n\vec{k}}(\vec{r})\rangle = E_n |F_n(\vec{r})u_{n\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (6.35)$$

Antes de aplicar o operador momento na função envelope, é conveniente expressá-la em termos de sua transformada de Fourier:

$$F_n(\vec{r}) = \int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k \quad (6.36)$$

Aplicando o operador momento duas vezes em (6.36):

$$\hat{p}^2 F_n(\vec{r}) = -\hbar^2 \nabla^2 F_n(\vec{r}) = -\int F_n(\vec{k}) \hbar^2 k^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k \quad (6.37)$$

A partir deste resultado, pode-se expressar a equação (6.35) da forma:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V_{per}(\vec{r}) + V_{so} + V_{esf}(\vec{r}) \right] |F_n(\vec{r})u_{n\vec{k}}(\vec{r})\rangle = \\ & \int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} \cdot \hat{p}) + V_{per}(\vec{r}) + V_{so} \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3k + V_{esf}(\vec{r}) \int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3k \end{aligned} \quad (6.38)$$

O termo entre chaves, à direita, representa as energias das bandas no semiconductor *bulk*, seguindo a equação (6.2). Portanto, podemos reescrever a equação acima como:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V_{per}(\vec{r}) + V_{so} + V_{esf}(\vec{r}) \right] [F_n(\vec{r})u_{n\vec{k}}(\vec{r})] = \\ & = \int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} E_{nbulk}(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3k + V_{esf}(\vec{r}) \int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3k \end{aligned} \quad (6.39)$$

Neste estágio usamos algumas aproximações: estamos restritos às regiões próximas ao topo/fundo da banda, ou seja, $\vec{k} \approx 0$. Isso implica que as funções de *Bloch* podem ser

consideradas independentes do vetor de onda \vec{k} ($u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \cong u_{n0}(\vec{r})$), possibilitando que sejam colocadas para fora da integral em k . Com a função de Bloch presente em todos os termos e fora dos operadores, ela pode ser cancelada e a equação se torna:

$$\int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} E_{nbulk}(\vec{k}) d^3k + V_{esf}(\vec{r}) \int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k = E_n \int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k \quad (6.40)$$

A aproximação parabólica consiste basicamente em expandir esta equação até segunda ordem, a partir de $\vec{k} = 0$, da seguinte forma:

$$E_{nbulk}(\vec{k}) = E_g + \frac{k^2}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial k^2} E_{nbulk}(\vec{k}) \right]_{\vec{k}=0} \quad (6.41)$$

Onde E_g é a energia do *gap* do material. A massa efetiva, m_{ef} , do portador na banda é definida por:

$$\frac{\hbar^2}{m_{ef}} = \left[\frac{\partial^2}{\partial k^2} E_{nbulk}(\vec{k}) \right]_{\vec{k}=0} \quad (6.42)$$

Portanto:

$$E_{nbulk}(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{ef}} \quad (6.43)$$

Aplicando esta relação em (6.40), obtém-se:

$$\int F_n(\vec{k}) \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{ef}} \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k + V_{esf}(\vec{r}) \int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k = (E_n - E_g) \int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k \quad (6.44)$$

Usando a identidade $\int F_n(\vec{k}) k^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k = \nabla^2 \int F_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3k$ (6.44) pode ser reescrita no espaço real da forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{ef}} + V_{esf}(\vec{r}) \right] F_n(\vec{r}) = E_{conf} F_n(\vec{r}) \quad (6.45)$$

Onde $E_{conf} = E_n - E_g$. Esta equação, resolvida para coordenadas esféricas, resulta em uma função envelope da forma:

$$F_n(\vec{r}) = j_n(kr) Y_n^m(\theta, \varphi) \quad (6.46)$$

Onde $j_n(kr)$ é a função esférica de Bessel de ordem n e $Y_n^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos.

6.3.2.3 Condições de contorno

A condição de contorno em um potencial infinito é tal que a função de onda seja nula na superfície da partícula, ou seja, $F_n(a) = 0$. Para PQs coloidais não há qualquer discussão a respeito dessas condições de contorno. Já em vidros dopados com PQs alguns autores usaram uma analogia com poços quânticos, nos quais as barreiras são formadas por outro material cristalino de um semiconductor de *gap* maior, para considerar a condição de contorno de continuidade da função de onda e sua derivada na região do poço e da barreira, grande mas finita, na interface PQ-vidro. Vidros transparentes teriam *gaps* no UV da ordem de 3,5 eV, bem maior do que o *gap* do semiconductor, o que justificaria a condição de contorno de função de onda nula na interface. Entretanto, existe ainda um argumento a favor dessa condição de contorno mesmo para barreiras finitas. Ao contrário do poço quântico em que o material de barreira é cristalino, os vidros são amorfos, e qualquer vazamento da função de onda no vidro perderia a coerência em uma distância atômica. Isso justificaria a observação de comportamento típico de PQs de silício cristalino em silício amorfo em que o potencial de barreira é nulo. Entretanto, essa discussão não se aplica ao nosso caso, pois lidamos apenas com PQs coloidais.

A condição de contorno $F_n(a) = 0$ impõe que $j_n(ka) = 0$. Assim, os valores para os vetores de onda das bandas são quantizados na forma:

$$k = \frac{\pi\chi_{nm}}{a} \quad (6.47)$$

Onde $\pi\chi_{nm}$ é a m -ésima raiz da n -ésima função esférica de Bessel. Portanto, o nível de energia de um PQ de raio a , submetido a um leve confinamento quântico, é dado por:

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nm}^2}{8m_{ef} a^2} \quad (6.48)$$

Este modelo simples é útil para nos fornecer a ordem das energias e dos tamanhos dos PQs envolvidos. Para um cálculo de níveis de energia mais robusto, um dos principais métodos empregados para os materiais discutidos neste trabalho é o modelo de Kane.

6.3.2.4 Confinamento no Modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Este formalismo introduz as funções envelope do Hamiltoniano $\vec{k} \cdot \vec{p}$ na base dos autoestados do momento angular total. Como já discutido na seção 6.3.2.2, os PQs podem ser aproximados por esferas de raio muito maior do que seu parâmetro de rede, mas da ordem do raio de Bohr de seu material. Outra suposição, em primeira ordem, é que o potencial de confinamento é dado por um poço de potencial esférico infinito¹³⁷. Sendo assim, a função de onda a ser utilizada aqui é a mesma descrita na equação (6.34). Para melhor clareza dos cálculos, dividimos a função de onda em dois subespaços: o espaço de *Bloch*, \vec{r} , que representa a uma posição qualquer na célula unitária e o espaço da função envelope, \vec{R} , que varre todas as células unitárias e que será tratado mais formalmente do que na seção de modelo parabólico. Podemos notar que as funções de *Bloch* agem como uma onda portadora, enquanto a função envelope modula a amplitude desta onda. Deste modo temos:

$$\psi(\vec{r}) = F_L(\vec{R})u_j(\vec{r}) \quad (6.49)$$

Os subespaços \vec{r} e \vec{R} estão conectados através da energia cinética dos portadores de carga, $\frac{P_{tot}^2}{2m_o}$, \vec{P}_{tot} é o momento total $\vec{P}_{tot} = \vec{p}_r + \vec{p}_R$. Assim como os operadores momento, podemos definir os operadores momento angular nos dois subespaços dados por $\vec{L}_r = \vec{r} \times \vec{p}_r$ e $\vec{L}_R = \vec{R} \times \vec{p}_R$. Sendo assim, pode-se descrever o Hamiltoniano do sistema em função dos dois subespaços da seguinte maneira¹³⁸:

$$H = \frac{\vec{p}_r^2}{2m_o} + \frac{\vec{p}_R^2}{2m_o} + \frac{\vec{p}_R \cdot \vec{p}_r}{2m_o} + V(\vec{r}) + V_{esf}(\vec{R}) + \frac{\hbar}{4m_o^2c^2} (\nabla V \times \vec{p}_r) \cdot \vec{\sigma} \quad (6.50)$$

Onde V_{esf} é o potencial esférico do espaço das funções envelope. Podemos comparar a equação acima com (6.13) onde $p_R \cdot p_r$ seria o termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$, o termo proporcional a p_r^2 seria proporcional ao termo cinético do elétron livre, e o termo p_R^2 proporcional à energia do extremo da banda. Agora P_R é um operador momento que atua apenas nas funções envelope, enquanto p_r atua apenas nas funções de *Bloch*.

Nesse ponto é preciso notar que a simetria de inversão do cristal implica que a paridade é um bom número quântico, e que o novo Hamiltoniano não comuta mais com J^2 do operador $\vec{J} = \vec{L}_r + \vec{S}$ por causa do termo $\frac{\vec{P}_R \cdot \vec{P}_r}{2m_0}$. Entretanto, ele comuta com o operador F^2 onde $\vec{F} = \vec{L}_R + \vec{L}_r + \vec{S}$. Dessa forma, a nova base para a diagonalização da matriz é a do momento angular total, a qual inclui o subespaço da função envelope. Os possíveis valores que \vec{F} pode tomar estão entre $L_R + J$ e $|L_R - J|$. Portanto só é necessário trabalhar nos subespaços das funções envelope e u_j de forma a conservar \vec{F} e a paridade, lembrando que a paridade total da função envelope multiplicada pela função de *Bloch*, é dada por $\vec{L}_R + \vec{L}_r$.

No caso da função de *Bloch* do elétron, $S, L = 0$, portanto par, enquanto a dos três buracos $P, L = 1$, ímpar. A função envelope será par para L_R par e ímpar para L_R ímpar. Com essa regra podemos construir a tabela abaixo nos subespaços pares e ímpares e com o mesmo número quântico F .

Tabela 2: Valores do momento angular total F. As regiões cinza correspondem a estados pares.

	$L_R = 0$	$L_R = 1$	$L_R = 2$	$L_R = 3$
$J = \frac{1}{2}$ Banda de Condução ($L_r = 0$)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$
$J = \frac{1}{2}$ Banda de "Split Off" ($L_r = 1$)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$
$J = \frac{3}{2}$ Banda de Valencia ($L_r = 1$)	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$

Usando a notação + para par e - para ímpar, as funções em cada subespaço de F são:

$$F_{\frac{1}{2}}^+ = \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_c + \left| \frac{3}{2}, 1 \right\rangle_v + \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{so} \quad (6.51)$$

$$F_{\frac{1}{2}}^- = \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_c + \left| \frac{3}{2}, 2 \right\rangle_v + \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_{so} \quad (6.52)$$

$$F_{\frac{3}{2}}^+ = \left| \frac{1}{2}, 2 \right\rangle_c + \left| \frac{3}{2}, 1 \right\rangle_v + \left| \frac{3}{2}, 3 \right\rangle_v + \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{so} \quad (6.53)$$

$$F_{\frac{3}{2}}^- = \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_c + \left| \frac{3}{2}, 0 \right\rangle_v + \left| \frac{3}{2}, 2 \right\rangle_v + \left| \frac{1}{2}, 2 \right\rangle_{so} \quad (6.54)$$

Pode-se então escrever a matriz da Hamiltoniana (6.50) nos subespaços $F=1/2$ e $3/2$ onde esta toma a forma de bloco:

$$\begin{pmatrix} H_{F=1/2}^{l=0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{F=1/2}^{l=1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{F=3/2}^{l=0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{F=3/2}^{l=1} \end{pmatrix} \quad (6.55)$$

Seguindo a tese do Carlos Oliveira que desenvolve a álgebra com detalhes, a diagonalização das matrizes H, usando as relações de dispersão de cada banda, equações (6.29) a (6.32), e aplicando a condição de contorno obtemos as seguintes relações para cálculo das energias de confinamento.

Tabela 3: Condições de contorno para o PQ.

	$F_{\frac{1}{2}}^+$	$F_{\frac{1}{2}}^-$	$F_{\frac{3}{2}}^+$	$F_{\frac{3}{2}}^-$
EL	$j_0(k_{ELa}) = 0$	$j_1(k_{ELa}) = 0$	$j_2(k_{ELa}) = 0$	$j_1(k_{ELA}) = 0$
SO	$j_1(k_{SOa}) = 0$	$j_0(k_{SOa}) = 0$	$j_1(k_{SOa}) = 0$	$j_2(k_{SOa}) = 0$
LH	$j_1(k_{LHa}) = 0$	$j_2(k_{LHa}) = 0$	$9 j_1(k_{HHA}) j_3(k_{LHa}) +$ $j_1(k_{LHa}) j_3(k_{HHA}) = 0$	$j_0(k_{HHA}) j_2(k_{LHa}) +$
HH				$j_0(k_{LHa}) j_2(k_{HHA}) = 0$

Nota-se que os vetores de onda do *heavy hole* não podem ser encontrados independentemente, refletindo o acoplamento desta banda com os *light holes*. Isso implica que é necessário resolver uma equação transcendental numericamente para o cálculo destes níveis. Isso pode ser feito hoje facilmente usando, por exemplo, o a rotina ATINGIR META, ou SOLVER disponíveis em uma planilha Excel.

O método de Kane, apesar de muito mais preciso do que o modelo parabólico, apresenta falhas ao lidar com nanoestruturas pequenas, cujo confinamento é muito grande. Para os resultados aqui apresentados, o principal escopo está na seção de choque de absorção das transições (regras de seleção e força do oscilador), portanto preferimos apresentar um modelo de concepção simples, mas que atinge a precisão requerida para encontrar as energias das transições de nossas amostras.

6.3.3 Método unidimensional ideal

Os modelos da física de confinamento quântico em pontos quânticos semicondutores têm sido objeto de controvérsia, principalmente porque todos se baseiam em aproximações e ajustes de parâmetros nem sempre bem justificados. Métodos teóricos de primeiros princípios apresentam uma dificuldade grande em calcular o *band gap* dos materiais *bulk*, tornando-os então praticamente inúteis no cálculo das energias de confinamento dos pontos quânticos. O número de átomos envolvidos em um PQ, que pode ser considerado uma macromolécula, é maior do que os cálculos teóricos de física atômica e molecular conseguem manipular. A estratégia mais utilizada é a de manter a memória do material *bulk* nas funções de *Bloch* e transformar o fator e^{iKx} em uma função envelope sobre a qual são aplicadas as condições de contorno para calcular os níveis de energia. Os primeiros modelos parabólicos de partícula em uma caixa logo se mostraram inadequados e os métodos chamados de *kp* se tornaram um método padrão. Nosso grupo trabalha com método *kp* desde 1995^{123; 139}, mas sempre consciente de que as aproximações podem perder a validade para PQs muito pequenos. A controvérsia Efros^{140; 141} e Zunger¹⁴² nos deixa com a impressão de que ambos estão usando aproximações e métodos não justificados que, com ajustes de parâmetros conseguem alguma concordância com os níveis iniciais, mas sem uma

confirmação experimental de qualidade para garantir a validade das aproximações em qualquer circunstância.

Dado esse panorama percebemos a necessidade de um modelo físico solúvel para operar como *benchmark* dos diversos modelos e da validade de suas aproximações. Decidimos, portanto, criar um ponto quântico idealizado utilizando apenas poços e barreiras com solução analítica em cima do qual vamos comparar o resultado real com as mais diversas aproximações utilizadas pela comunidade científica.

6.3.3.1 Rede ideal unidimensional

A topologia de nosso modelo unidimensional ideal está mostrado na Figura 6.5 abaixo. Trata-se de uma estrutura periódica com poços de largura a e profundidade $-V_0$ espaçados pela distância b , formando um período $\ell = a + b$. Vamos considerar que o ponto quântico é composto de N repetições da estrutura mas terminando em um potencial infinito onde deveria estar o poço seguinte. Nesse caso o ponto quântico tem espessura total $L = N\ell + b$. Vale a pena notar que tomando a origem no centro do PQ temos um potencial simétrico, logo as funções de onda devem ter paridades definidas em relação à essa origem. Entretanto vamos manter a origem na borda do PQ porque ela facilita nossos cálculos. O caso *bulk* será considerado simplesmente fazendo $N \rightarrow \infty$.

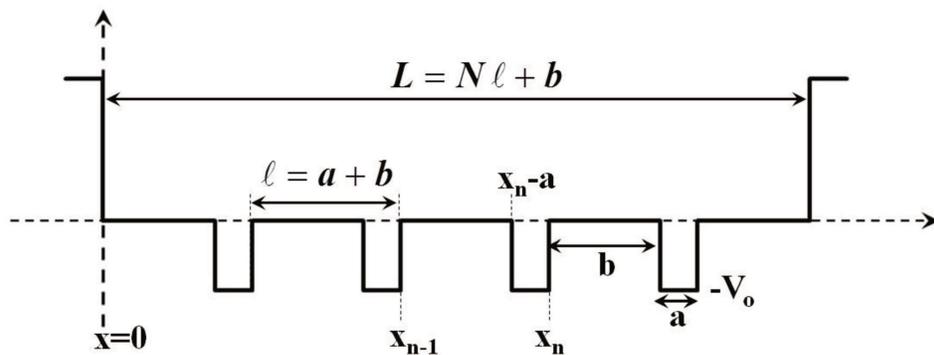


Figura 6.5: ilustração da concepção unidimensional de nosso ponto quântico.

Nesse ponto vale a pena discutir as dimensões das estruturas cúbicas fcc e bcc, principalmente quando se deseja representar uma estrutura 3D com um modelo unidimensional. Os vetores unitários de uma rede fcc são:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(0 \ 1 \ 1), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1 \ 0 \ 1), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1 \ 1 \ 0) \quad (6.56)$$

Já os vetores do espaço recíproco são dados por:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad (6.57)$$

O que nos leva a uma base de rede recíproca bcc da forma:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\left(\frac{a}{2}\right)^2}(-1 \ 1 \ 1), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\left(\frac{a}{2}\right)^2}(1 \ -1 \ 1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\left(\frac{a}{2}\right)^2}(1 \ 1 \ -1) \quad (6.58)$$

Que é análoga a uma rede bcc com parâmetro de rede $2\pi/\left(\frac{a}{2}\right)$. Comparada com a rede cúbica simples $\vec{a}_1 = a(1 \ 0 \ 0)$, $\vec{a}_2 = a(0 \ 1 \ 0)$, $\vec{a}_3 = a(0 \ 0 \ 1)$, percebemos que existe um fator $1/2$ entre os parâmetros de rede que definem o vetor \vec{k} , ou seja, em lugar de $-\frac{\pi}{a} \leq \vec{k} \leq \frac{\pi}{a}$ da rede cúbica, na fcc e bcc $-\frac{2\pi}{a} \leq \vec{k} \leq \frac{2\pi}{a}$, como uma rede cúbica com parâmetro de rede $a/2$.

Para incluir esse fator 2 ao modelo unidimensional de uma rede cúbica simples utilizamos $a/2 = 0,324 \text{ nm}$, para o CdTe. Para evitar confusão com as notações a seguir salientamos que utilizamos os caracteres a e b padrão dos livros de estado sólido das redes direta e recíproca apenas nessa explanação. Doravante, estes caracteres voltam a significar as larguras do poço e do platô de nosso modelo unidimensional, tal qual ilustrado na Figura 6.5.

Iniciamos os cálculos aplicando a equação de Schrödinger nos platôs:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi = \varepsilon \Psi \rightarrow \Psi = e^{\pm ikx}, \quad k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \quad (6.59)$$

e nos poços:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi - V_o \Phi = \varepsilon \Phi \quad \rightarrow \quad \Phi = e^{\pm i\Omega x}, \quad \Omega = \sqrt{\frac{2m(\varepsilon + V_o)}{\hbar^2}} \quad (6.60)$$

Onde o símbolo da função de onda é diferente meramente para facilitar a diferenciação das regiões. As funções de onda de um poço e de seus platôs adjacentes podem ser representadas, então por:

$$\begin{aligned} \Psi_{n-1} &= A_{n-1} e^{ik(x-x_{n-1})} + B_{n-1} e^{-ik(x-x_{n-1})} \\ \Phi_n &= C_n e^{i\Omega(x-x_n)} + D_n e^{-i\Omega(x-x_n)} \\ \Psi_n &= A_n e^{ik(x-x_n)} + B_n e^{-ik(x-x_n)} \end{aligned} \quad (6.61)$$

A estratégia para resolução deste problema é escrever os coeficientes da região n em termos dos coeficientes da região $n-1$ através de uma matriz 2×2 na forma $\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix}$,

utilizando as condições de contorno nas duas interfaces do poço, em $x = x_n - a$, à esquerda e $x = x_n$ à direita. Na interface da esquerda, $x - x_{n-1} \Big|_{x_n - a} = x_n - a - x_{n-1} = \ell - a = b$ e $x - x_n \Big|_{x_n - a} = x_n - a - x_n = -a$. Obviamente que na interface da direita temos $x - x_n \Big|_{x_n} = 0$.

Assim as condições de contorno na esquerda nos fornecem uma relação do tipo

$$\begin{pmatrix} C_n \\ D_n \end{pmatrix} = M_{2 \times 2} \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix}, \text{ enquanto as da direita nos fornecem uma relação do tipo}$$

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = M'_{2 \times 2} \begin{pmatrix} C_n \\ D_n \end{pmatrix}, \text{ com as quais obtemos a relação desejada } \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = M M' \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix} \text{ na qual}$$

a matriz S é dada pelo produto das matrizes M' e M , na forma $S = M M'$.

Para $x = x_n - a$:

$$\begin{aligned} e^{ikb} A_{n-1} + e^{-ikb} B_{n-1} &= e^{-i\Omega a} C_n + e^{i\Omega a} D_n \\ e^{ikb} A_{n-1} - e^{-ikb} B_{n-1} &= \frac{\Omega}{k} e^{-i\Omega a} C_n - \frac{\Omega}{k} e^{i\Omega a} D_n \end{aligned} \quad (6.62)$$

Ou seja:

$$\begin{pmatrix} C_n \\ D_n \end{pmatrix} = \frac{k}{2\Omega} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{\Omega}{k}\right) e^{i\Omega a} e^{ikb} & -\left(1 - \frac{\Omega}{k}\right) e^{i\Omega a} e^{-ikb} \\ -\left(1 - \frac{\Omega}{k}\right) e^{-i\Omega a} e^{ikb} & \left(1 + \frac{\Omega}{k}\right) e^{-i\Omega a} e^{-ikb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix} \quad (6.63)$$

Da mesma forma, para $x = x_n$:

$$\begin{aligned} C_n + D_n &= A_n + B_n \\ \frac{\Omega}{k} C_n - \frac{\Omega}{k} D_n &= A_n - B_n \end{aligned} \quad (6.64)$$

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \frac{\Omega}{k} & 1 - \frac{\Omega}{k} \\ 1 - \frac{\Omega}{k} & 1 + \frac{\Omega}{k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_n \\ D_n \end{pmatrix} \quad (6.65)$$

Através de (6.63) e (6.65), obtém-se:

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left[\cos(\Omega a) + i \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{k} + \frac{k}{\Omega} \right) \sin(\Omega a) \right] e^{ikb} & i \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{k} - \frac{k}{\Omega} \right) \sin(\Omega a) e^{-ikb} \\ -i \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{k} - \frac{k}{\Omega} \right) \sin(\Omega a) e^{ikb} & \left[\cos(\Omega a) - i \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{k} + \frac{k}{\Omega} \right) \sin(\Omega a) \right] e^{-ikb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix} \quad (6.66)$$

Definimos duas funções estritamente positivas e decrescentes $g_1(\varepsilon)$ e $g_0(\varepsilon)$ com as propriedades $g_0(\varepsilon) \geq 0$, $g_1(\varepsilon) \geq 1$ com assíntotas horizontais em zero e um, ou seja,

$\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} g_0(\varepsilon) = 0$ e $\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} g_1(\varepsilon) = 1$, dadas por:

$$g_1(\varepsilon) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{k} + \frac{k}{\Omega} \right) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon + V_o}{\varepsilon}} + \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + V_o}} \right) \quad (6.67)$$

$$g_0(\varepsilon) = \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{k} - \frac{k}{\Omega} \right) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon + V_o}{\varepsilon}} - \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + V_o}} \right) = \frac{1}{2} \frac{V_o}{\sqrt{\varepsilon(\varepsilon + V_o)}} \quad (6.68)$$

Para $\varepsilon \rightarrow 0$ ambas vão a infinito com $1/\sqrt{\varepsilon}$ e $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} g_1(\varepsilon) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} g_0(\varepsilon)$. Além disso, possuem a propriedade $g_1^2 - g_0^2 = 1$. A Figura 6.6 mostra o comportamento dessas duas funções.

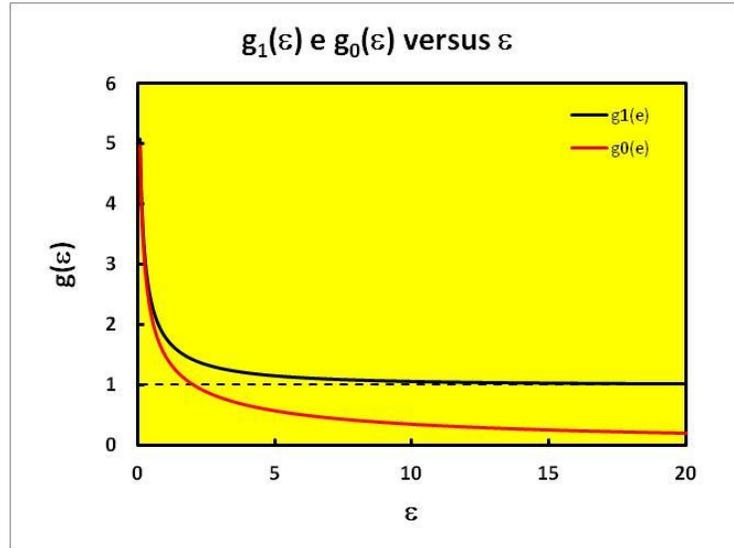


Figura 6.6: perfil das funções $g(\varepsilon)$.

Sendo assim, pode-se reescrever (6.66) na forma:

$$S = \begin{pmatrix} [\cos(\Omega a) + i g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a)] e^{ikb} & i g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) e^{-ikb} \\ -i g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) e^{ikb} & [\cos(\Omega a) - i g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a)] e^{-ikb} \end{pmatrix} \quad (6.69)$$

Esta matriz não é Hermitiana por conta da diagonal complexa, mas os elementos fora da diagonal são o complexo conjugado um do outro. Entretanto, essa matriz tem uma propriedade muito importante que é o determinante igual a 1 e seu traço é dado por:

$$\text{tr}[S] = 2[\cos(\Omega a) \cos(kb) - g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a) \sin(kb)] \quad (6.70)$$

Aqui, é importante notar que a matriz S independe da posição, logo será a mesma em todos os poços. Então podemos iterar a relação $\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A_{n-1} \\ B_{n-1} \end{pmatrix}$ até chegar ao ponto zero, da forma:

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = S^n \begin{pmatrix} A_o \\ B_o \end{pmatrix} \quad (6.71)$$

Através deste ferramental é possível o cálculo das relações de dispersão de nossa rede unidimensional idealizada. Primeiro discutiremos o caso da rede infinita para depois discutir o caso da rede truncada, o PQ.

6.3.3.2 Estrutura infinita

Na estrutura *bulk*, infinita, n varia de $-\infty$ a $+\infty$ e os poços se repetem indefinidamente à esquerda e à direita do PQ da Figura 6.5. Para aplicar a regra iterativa precisamos dos dois

autovalores λ_{\pm} e dois autovetores $\begin{pmatrix} u_{\pm} \\ v_{\pm} \end{pmatrix}$ da matriz S de modo que $S \begin{pmatrix} u_{\pm} \\ v_{\pm} \end{pmatrix} = \lambda_{\pm} \begin{pmatrix} u_{\pm} \\ v_{\pm} \end{pmatrix}$.

Escolhendo o vetor inicial como qualquer um dos dois autovetores, ou seja, $\begin{pmatrix} A_o \\ B_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\pm} \\ v_{\pm} \end{pmatrix}$,

temos que $\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \lambda_{\pm}^n \begin{pmatrix} u_{\pm} \\ v_{\pm} \end{pmatrix}$.

Se $|\lambda| > 1$ então $|\lambda^n| \rightarrow \infty$ quando $n \rightarrow \infty$. Já se $|\lambda| < 1$,

$\lambda^n \rightarrow 0$ quando $n \rightarrow \infty$. Então podemos exigir que $\lambda_{\pm} = e^{i\theta_{\pm}}$. No nosso caso podemos mostrar mais ainda, que $\theta_{\pm} = \pm\theta$ obrigatoriamente, devido ao determinante unitário da

matriz S . Os autovalores de uma matriz 2×2 da forma $S = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ são determinados pela

condição $\det \begin{pmatrix} a - \lambda & b \\ c & d - \lambda \end{pmatrix} = 0$, que nos leva ao polinômio característico dado por:

$$(a - \lambda)(d - \lambda) - bc = \lambda^2 - (a + d)\lambda + ad - bc \quad (6.72)$$

Esse polinômio pode ser escrito em termos do determinante e traço da matriz S como:

$$\lambda^2 - \text{tr}(S)\lambda + \det(S) = 0 \quad (6.73)$$

No caso em que $\det(S) = 1$, essa equação é dada por:

$$\lambda^2 - 2\xi\lambda + 1 = 0 \quad (6.74)$$

onde $\xi = \frac{1}{2} \text{tr}(S)$. As raízes do polinômio característico são dadas, então, por:

$$\lambda_{\pm} = \xi \pm i\sqrt{1 - \xi^2} \quad (6.75)$$

Agora, fazendo $\xi = \cos\theta$, então $\sqrt{1 - \xi^2} = \sin\theta$ e $\lambda_{\pm} = \cos\theta \pm i\sin\theta = e^{\pm i\theta}$. Assim mostramos que os autovalores precisam ser da forma $\lambda_{\pm} = e^{\pm i\theta}$ e que $\cos(\theta) = \frac{1}{2} \text{tr}(S)$, que

só admite solução se $\left| \frac{1}{2} \text{tr}(S) \right| < 1$.

6.3.3.3 Funções de Bloch

Para colocar a função de onda na forma exigida pelo Teorema de *Bloch*, em que $\Psi(x) = e^{i\kappa x} u_{\kappa}(x)$, onde a função $u_{\kappa}(x)$ tem a periodicidade da rede, devemos fazer $\theta = \kappa\ell$. Nesse caso:

$$\cos(\kappa\ell) = f(\varepsilon) \quad (6.76)$$

Onde $f(\varepsilon) = \cos(\Omega a)\cos(kb) - g_1(\varepsilon)\sin(\Omega a)\sin(kb)$. A Figura 6.7 mostra um gráfico de $f(\varepsilon)$ vs ε onde se nota que a função $f(\varepsilon)$ corta as retas horizontais $R_{\pm}(\varepsilon) = \pm 1$. Os *gaps* de energia acontecem nas regiões em que $f(\varepsilon) > 1$, correspondendo aos pontos Γ , e $f(\varepsilon) < -1$ correspondendo aos pontos X. Os pontos em que $f(\varepsilon_v) = 1$ e $f'(\varepsilon_v) > 0$ correspondem aos topos das bandas de valências enquanto os pontos em que $f(\varepsilon_c) = 1$ e $f'(\varepsilon_c) < 0$ correspondem ao fundo das bandas de condução. A diferença $\varepsilon_c - \varepsilon_v = \varepsilon_g$ correspondem aos *band gaps*.

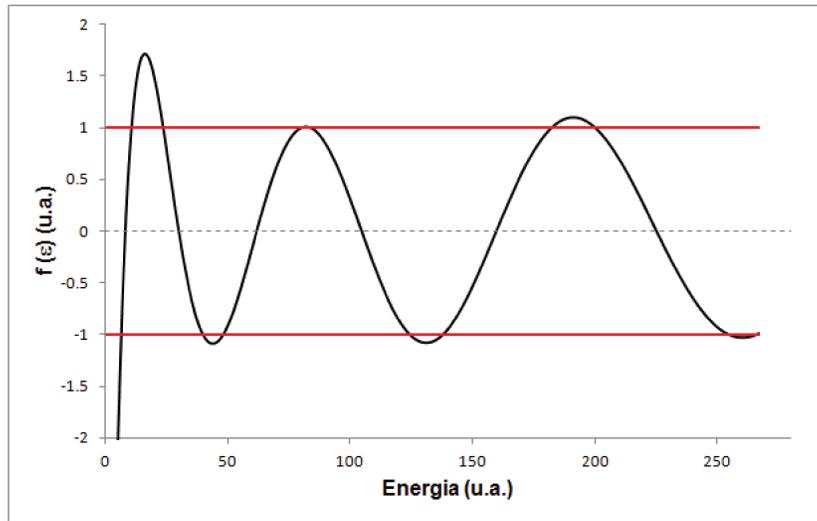


Figura 6.7: gráfico da relação de dispersão $f(\varepsilon)$ em função da energia. As linhas vermelhas passa pelos valores 1 e -1 da função.

Além de fornecer os *band gaps* a equação $\cos(\kappa\ell) = f(\varepsilon)$ origina as relações de dispersão na região em que $|f(\varepsilon)| \leq 1$ dada pela expressão $\kappa = \frac{1}{\ell} \arccos[f(\varepsilon)]$. Obtido $\kappa(\varepsilon)$ podemos traçar a curva inversa ε vs κ como mostra a Figura 6.8 para quatro bandas.

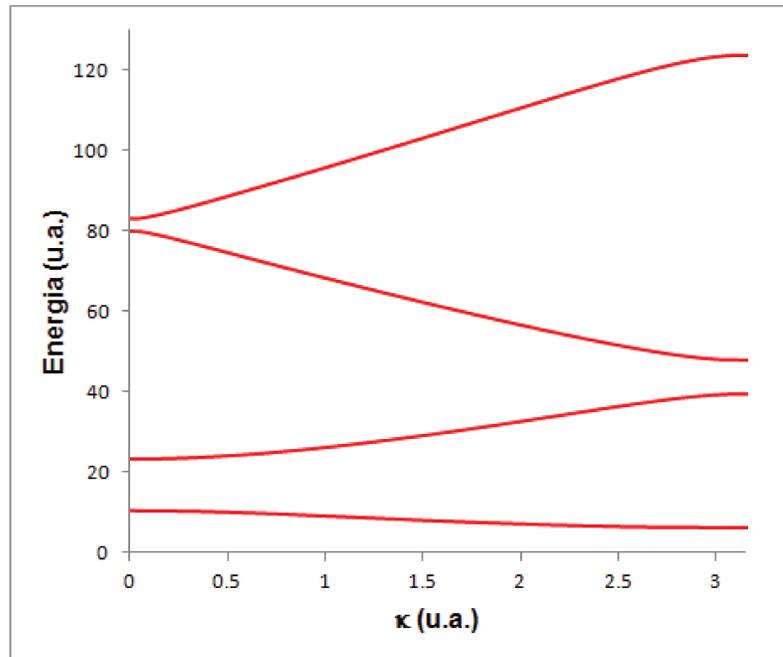


Figura 6.8: energia da curva de dispersão em função de seu vetor de onda.

Percebendo a semelhança das bandas obtidas por esse modelo unidimensional com as bandas observadas para o CdTe nos perguntamos se seria possível reproduzir as bandas do CdTe com determinados parâmetros a , b e V_0 . Assim decidimos tentar um ajuste da curva de dispersão das bandas usando dados para o CdTe *bulk*, extraídos da tese de doutorado de Mauro Ribeiro Júnior¹⁴³ orientada pelo Prof. Luiz Guimarães Ferreira no Instituto de Física da USP. O método do cálculo foi o DFT/LDA-1/2 (LDA-1/2 = *Local Density Approximation* na técnica de meia ocupação). A Figura 6.9, mostra pontos da relação de dispersão da banda de valência do *heavy hole* e *light hole* do CdTe *bulk*, na direção $\Gamma \rightarrow X$ (como o nosso modelo é unidimensional, a escolha da direção [100] foi a escolha mais apropriada).

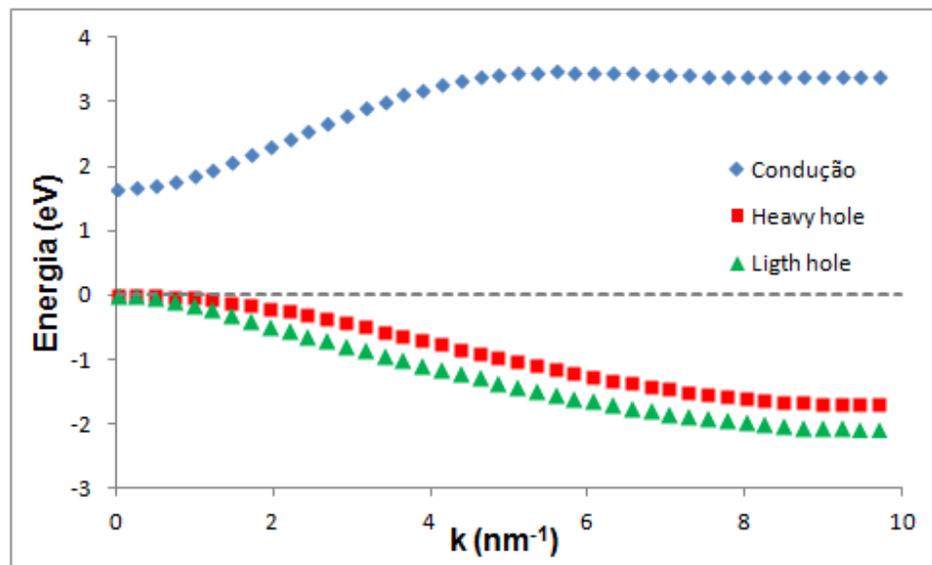


Figura 6.9: relação de dispersão das bandas mais próximas ao *gap* do CdTe *bulk*, na direção $\Gamma \rightarrow X$.

O ajuste (tendo como parâmetros a , b e V_0) pode ser feito para as bandas individuais para resultados mais precisos, mas preferimos escolher duas bandas (o máximo que esse modelo unidimensional permite) e fazer um ajuste só. A banda de valência escolhida foi a do *heavy hole*, pois as primeiras transições eletrônicas permitidas no CdTe ocorrem entre ela e a banda de condução. A Figura 6.10, ilustra os pontos experimentais com o ajuste. Nota-se que para o buraco o ajuste foi muito bom. Porém, para valores altos do vetor de onda a banda de condução não é bem representada pelo ajuste. Isso se deve provavelmente a efeitos relativísticos dos elétrons no

orbital em questão (5s do átomo de Cd) e que não podem ser representados em nosso modelo mais simples.

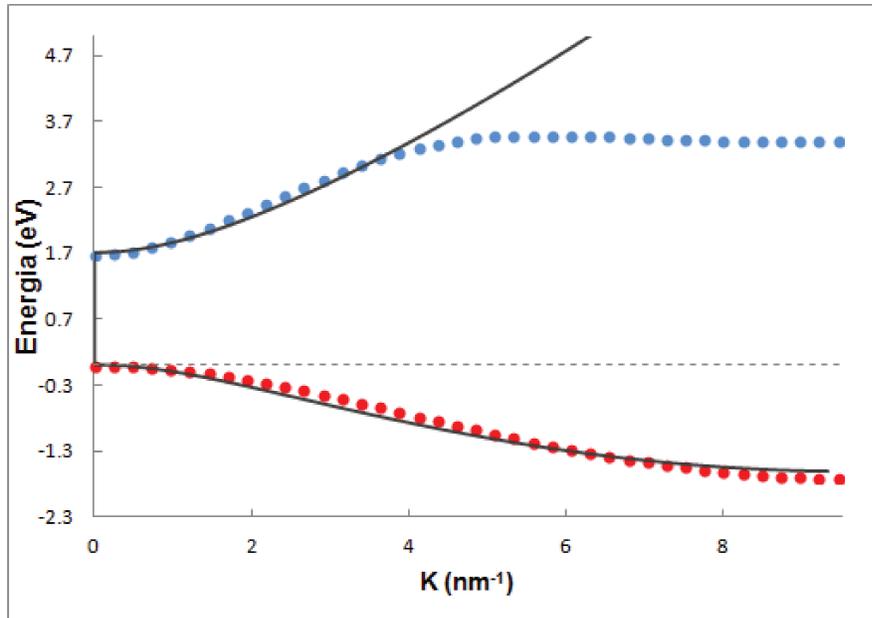


Figura 6.10: Ajuste da curva de dispersão de energias para a banda de condução e do *heavy hole* do CdTe usando o modelo unidimensional.

Com ajuste encontrado, pode-se calcular parâmetros cruciais dos modelos parabólico e $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e, assim, criar uma comparação de sua eficácia, como discutido na seção a seguir.

6.3.3.4 Modelo unidimensional no contexto da massa efetiva

Podemos extrair as massas efetivas das bandas de valência e condução no ponto Γ do modelo unidimensional através da derivada segunda da curva $\varepsilon(\kappa)$ em $\kappa=0$, partindo da relação de dispersão: $\cos(\kappa\ell) = f(\varepsilon)$. Para extrair a massa efetiva precisamos expandir $\varepsilon(\kappa)$

até segunda ordem na forma: $\varepsilon(\kappa) = \varepsilon_o + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \kappa^2} \right] \kappa^2$ e comparar com $\varepsilon(\kappa) = \varepsilon_o + \frac{m_o}{m_{ef}} \varepsilon_\kappa$

, onde $\varepsilon_\kappa = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_o}$. Aplicando a primeira derivada em κ de ambos os lados da relação de dispersão temos:

$$\frac{\partial \cos(\kappa l)}{\partial \kappa} = \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \kappa} = f'(\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial \kappa} \quad (6.77)$$

Logo:

$$f'(\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial \kappa} = -\ell \sin(\kappa l) \quad (6.78)$$

Nota-se que em $\kappa = 0$ $f'(\varepsilon) \neq 0$ e $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \kappa} = 0$ como esperado para pontos de máximo ou de mínimo. Aplicando mais uma derivada em relação à κ de ambos os lados:

$$\frac{\partial f'(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \kappa} \right)^2 + f'(\varepsilon) \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \kappa^2} = -\ell^2 \cos(\kappa l) \quad (6.79)$$

Como em $\kappa = 0$, $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \kappa} = 0$ e $\cos(\kappa l) = 1$ então:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \kappa^2} = -\frac{\ell^2}{f'(\varepsilon_0)} \quad (6.80)$$

Definindo $\varepsilon_\ell = \frac{\hbar^2}{2m_o \ell^2}$ podemos então reescrever a expansão na forma:

$$\varepsilon(\kappa) = \varepsilon_0 - \frac{1}{2} \frac{1}{\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_0)} \varepsilon_\kappa \quad (6.81)$$

Podemos checar as dimensões notando que $\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_0)$ é adimensional. Comparando com a expressão da massa efetiva, temos:

$$\frac{m_{ef}}{m_o} = -2\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_0) \quad (6.82)$$

Vale notar que $f'(\varepsilon_v) > 0$ no topo da banda de valência significando que a massa efetiva da banda de valência é negativa. Por outro lado $f'(\varepsilon_c) < 0$ no fundo da banda de condução levando a uma massa efetiva positiva para a banda de condução. Dessa forma podemos escrever:

$$\varepsilon_c(\kappa) = \varepsilon_g + \frac{1}{2\varepsilon_\ell |f'(\varepsilon_c)|} \varepsilon_\kappa \quad (6.83)$$

$$\varepsilon_v(\kappa) = -\frac{1}{2\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_v)} \varepsilon_\kappa \quad (6.84)$$

Podemos extrair as massas efetivas do modelo o DFT/LDA-1/2 ajustando uma parábola nos 11 primeiros pontos, (em $k=0$ e $\pm k$ nos próximos 4 pontos) conforme mostra a Figura 6.11:

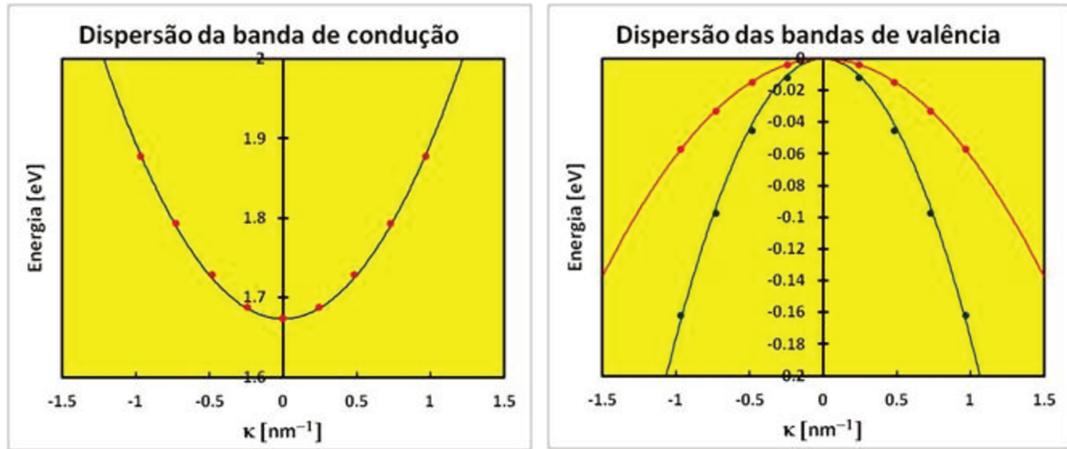


Figura 6.11: ajuste dos 11 primeiros pontos das curvas de dispersão do modelo DFT/LDA-1/2 com uma parábola para extração das massas efetivas.

Desses ajustes obtemos os seguintes valores para as massas efetivas:

$$\frac{m_{el}}{m_o} = 0,17; \quad \frac{m_{hh}}{m_o} = -0,62 \quad \text{e} \quad \frac{m_{lh}}{m_o} = -0,22$$

Usando $\varepsilon_p = \frac{3\left(\frac{m_o}{m_{el}} - 1\right)}{\left(\frac{2}{\varepsilon_g} + \frac{1}{\varepsilon_g + \Delta}\right)}$ e $\Delta = 1,0 \text{ eV}$ extraímos o valor $\varepsilon_p = 9,1 \text{ eV}$ da massa efetiva

da banda de condução. As massas efetivas obtidas e o valor de ε_p são diferentes dos resultados encontradas na literatura¹²⁶ de:

$$\frac{m_{el}}{m_o} = 0,11; \frac{m_{hh}}{m_o} = -0,41; \frac{m_{lh}}{m_o} = -0,12 \text{ e } \varepsilon_p = 17,4 eV$$

Os valores das massas efetivas extraídas das equações (6.83) e (6.84) foram de $\frac{m_{el}}{m_o} = 0,23$ e $\frac{m_{hh}}{m_o} = -0,33$. A diferença da massa efetiva da banda de condução entre o modelo DFT/LDA-1/2 e o ajuste unidimensional foi de 35%. Medidas de massa efetiva e de ε_p sempre foram sujeitas a muitas críticas pela dispersão dos resultados da literatura, de modo que os valores obtidos aqui são razoáveis.

6.3.3.5 Modelo unidimensional no contexto do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Para a comparação com o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ é necessária uma álgebra mais extensa visto que é necessário adaptar o modelo de quatro bandas discutido na 6.3.1 para um modelo de apenas duas bandas. Note que as duas bandas, de valência e condução, devem estar representadas por uma única matriz. Nesta simplificação a matriz representada em (6.17), com um parâmetro de *Luttinger* se torna:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_g + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_o} & iP\kappa \\ -iP\kappa & (1-\gamma) \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_o} \end{pmatrix} \quad (6.85)$$

A ideia aqui é encontrar os parâmetros P e γ que forneçam as mesmas massas efetivas no topo da banda de valência e fundo da banda de condução. Para isso precisamos dos autovalores da matriz obtidos através do polinômio característico:

$$\left(\varepsilon - \varepsilon_g - \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_o} \right) \left[\varepsilon - (1-\gamma) \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_o} \right] - P^2 \kappa^2 = 0 \quad (6.86)$$

Chamando $\frac{2m_o P^2}{\hbar^2} = \varepsilon_p$ mudamos essa equação para a forma:

$$(\varepsilon - \varepsilon_g - \varepsilon_\kappa) [\varepsilon - (1-\gamma) \varepsilon_\kappa] - \varepsilon_p \varepsilon_\kappa = 0$$

Ou ainda:

$$\varepsilon^2 - [\varepsilon_g + (2-\gamma)\varepsilon_\kappa] \varepsilon + [(1-\gamma)\varepsilon_g - \varepsilon_p] \varepsilon_\kappa + (1-\gamma)\varepsilon_\kappa^2 = 0 \quad (6.87)$$

Cujas raízes são dadas por:

$$\varepsilon_\pm = \frac{\varepsilon_g}{2} + (2-\gamma)\frac{\varepsilon_\kappa}{2} \pm \frac{\varepsilon_g}{2} \sqrt{1 + 2\left(\gamma + \frac{2\varepsilon_p}{\varepsilon_g}\right)\frac{\varepsilon_\kappa}{\varepsilon_g} + \gamma^2 \frac{\varepsilon_\kappa^2}{\varepsilon_g^2}} \quad (6.88)$$

Na aproximação da massa efetiva, termos de ε_κ^2 são desprezados e $\sqrt{1 + \sigma\varepsilon_\kappa} \cong 1 + \frac{1}{2}\sigma\varepsilon_\kappa$, logo:

$$\varepsilon_\pm \cong \frac{\varepsilon_g}{2} + (2-\gamma)\frac{\varepsilon_\kappa}{2} \pm \frac{\varepsilon_g}{2} \left[1 + \left(\gamma + \frac{2\varepsilon_p}{\varepsilon_g}\right)\frac{\varepsilon_\kappa}{\varepsilon_g} \right] \quad (6.89)$$

Que nos leva a $\varepsilon_c \cong \varepsilon_g + \left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_g} + 1\right)\varepsilon_\kappa$ e $\varepsilon_v \cong -\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_g} + \gamma - 1\right)\varepsilon_\kappa$. Comparando essas expressões com

$$\varepsilon_c(\kappa) = \varepsilon_g + \frac{1}{2\varepsilon_\ell |f'(\varepsilon_c)|} \varepsilon_\kappa \text{ e } \varepsilon_v(\kappa) = -\frac{1}{2\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_v)} \varepsilon_\kappa \text{ extraímos que:}$$

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_g} = \frac{1}{2\varepsilon_\ell |f'(\varepsilon_c)|} - 1 \quad (6.90)$$

$$\gamma = \frac{1}{2\varepsilon_\ell} \left(\frac{1}{f'(\varepsilon_h)} - \frac{1}{|f'(\varepsilon_c)|} \right) + 2 \quad (6.91)$$

Substituindo esses valores nas raízes do polinômio característico encontramos a relação de dispersão de Kane do modelo unidimensional:

$$(\varepsilon - \varepsilon_g - \varepsilon_\kappa) \left[\varepsilon + \left(1 + \frac{|f'(\varepsilon_c)| - f'(\varepsilon_h)}{2\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_h) |f'(\varepsilon_c)|} \right) \varepsilon_\kappa \right] - \left(\frac{1}{2\varepsilon_\ell |f'(\varepsilon_c)|} - 1 \right) \varepsilon_g \varepsilon_\kappa = 0 \quad (6.92) \text{ Ou}$$

diretamente as raízes dadas por:

$$\varepsilon_\pm = \frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{1}{2} \frac{f'(\varepsilon_h) - |f'(\varepsilon_c)|}{\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_h) |f'(\varepsilon_c)|} \frac{\varepsilon_\kappa}{2} \pm \frac{\varepsilon_g}{2} \sqrt{1 + \frac{f'(\varepsilon_h) + |f'(\varepsilon_c)|}{\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_h) |f'(\varepsilon_c)|} \frac{\varepsilon_\kappa}{\varepsilon_g} + \left[\left(2 - \frac{f'(\varepsilon_h) - |f'(\varepsilon_c)|}{2\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_h) |f'(\varepsilon_c)|} \right) \frac{\varepsilon_\kappa}{\varepsilon_g} \right]^2} \quad (6.93)$$

Definindo os parâmetros $\Delta_{\pm} = \frac{f'(\varepsilon_h) \pm |f'(\varepsilon_c)|}{2\varepsilon_{\ell} f'(\varepsilon_h) |f'(\varepsilon_c)|}$ a relação pode ser escrita na forma:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2} \left[\left(1 \pm \sqrt{1 + 2 \frac{\Delta_{\pm}}{\varepsilon_g} \varepsilon_{\kappa} + \left(\frac{2 - \Delta_{\pm}}{\varepsilon_g} \right)^2 \varepsilon_{\kappa}^2} \right) \varepsilon_g + \Delta_{\pm} \varepsilon_{\kappa} \right] \quad (6.94)$$

No modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ há um parâmetro experimental que também pode servir como comparação da eficácia dos modelos. Este é o E_p , descrito pela equação (6.26), que pode ser descrito em função dos parâmetros do modelo unidimensional na forma:

$$\varepsilon_p = \frac{m_0 \varepsilon_g}{\hbar^2} \frac{\ell^2}{|f'(\varepsilon_c)|} - \varepsilon_g = \frac{m_0 \varepsilon_g}{\hbar^2} |f''(\varepsilon_c)| - \varepsilon_g \quad (6.95)$$

Obtém-se, assim um valor de 5,7 eV. Agora vale a pena notar que estamos utilizando um modelo unidimensional sem *split-off* para representar um modelo 3D com *split-off*. A relação de dispersão da banda de condução do modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ é dada por:

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_g + \left[1 + \frac{\varepsilon_p^{3D}}{3} \left(\frac{2}{\varepsilon_g} + \frac{1}{\varepsilon_g + \Delta} \right) \right] \varepsilon_{\kappa} \quad (6.96)$$

Enquanto a relação de dispersão do modelo unidimensional é dada por:

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_g + \left(1 + \frac{\varepsilon_p^{1D}}{\varepsilon_g} \right) \varepsilon_{\kappa} \quad (6.97)$$

Logo esperamos que $\varepsilon_p^{1D} = \left(\frac{2}{3} + \frac{\varepsilon_g}{3(\varepsilon_g + \Delta)} \right) \varepsilon_p^{3D}$, ou seja, $\varepsilon_p^{1D} = 8,0$ usando o modelo

DFT/LDA-1/2, ou $\varepsilon_p^{1D} = 15,0 eV$ usando $\varepsilon_p = 17,4 eV$ da literatura. A diferença entre o valor de $\varepsilon_p^{1D} = 5,7$ do modelo unidimensional e $\varepsilon_p^{1D} = 8,0$ do modelo DFT/LDA-1/2 é de 40% coincidindo com a diferença entre as massas efetivas dos dois modelos.

A Figura 6.12 mostra as curvas de dispersão do CdTe na direção $\Gamma \rightarrow X$ para os modelos unidimensional, parabólico e $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de duas bandas, usando os parâmetros do modelo

unidimensional. Nota-se que o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ tem um intervalo de validade como aproximação das bandas unidimensionais muito maior do que o parabólico.

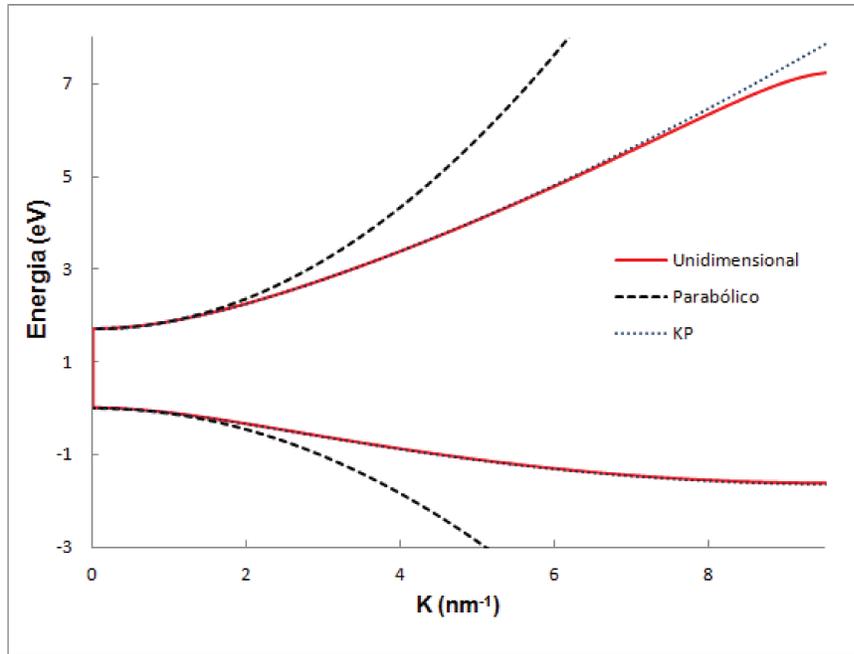


Figura 6.12: comparação entre o modelo unidimensional, parabólico e k.p para duas bandas.

O próximo passo do modelo é inserir os efeitos de confinamento quântico na curva de dispersão, como descrito na próxima seção.

6.3.3.6 Energia de confinamento dos Pontos Quânticos Unidimensionais:

6.3.3.6.1 Confinamento no modelo parabólico

O que muda no modelo unidimensional é que a equação da partícula em uma caixa se torna unidimensional da forma $-\frac{\hbar^2}{2m_{ef}} \frac{d^2}{dx^2} F_n(x) = E_{conf} F_n(x)$ com as condições de contorno de anular a função envelope em $x=0$ e $x=L=n\ell+b$. As soluções serão então do tipo

$F(x) = A \sin(qx)$ e $q = n' \frac{\pi}{L}$. Os níveis confinados serão dados por:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_g + n'^2 \frac{\hbar^2}{8m_c L^2} \quad (6.98)$$

$$\varepsilon_h = -n'^2 \frac{\hbar^2}{8m_h L^2} \quad (6.99)$$

Onde n' é a ordem da raiz. Como já encontramos as massas efetivas das bandas de valência e condução podemos calcular os estados confinados no modelo parabólico facilmente.

6.3.3.6.2 Confinamento no modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Nesse caso κ se torna um operador para as funções envelope dado por $\kappa = -i \frac{\partial}{\partial x}$ e temos que resolver o sistema de equações na base das duas funções de Bloch do topo/fundo das bandas de valência/condução:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_g - \frac{\hbar^2}{2m_o} \frac{\partial^2}{\partial x^2} & P \frac{\partial}{\partial x} \\ -P \frac{\partial}{\partial x} & -(1-\gamma) \frac{\hbar^2}{2m_o} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_e(x) \\ F_h(x) \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} F_e(x) \\ F_h(x) \end{pmatrix} \quad (6.100)$$

Supondo uma solução do tipo $\begin{pmatrix} F_e(x) \\ F_h(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} e^{\pm iqx}$ caímos na equação:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_g + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_o} & \pm iPq \\ \mp iPq & (1-\gamma) \frac{\hbar^2 q^2}{2m_o} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \quad (6.101)$$

Que nos leva de volta à relação de dispersão de Kane do modelo unidimensional:

$$(\varepsilon - \varepsilon_g - \varepsilon_q) [\varepsilon - (1-\gamma) \varepsilon_q] - \varepsilon_p \varepsilon_q = 0 \quad (6.102)$$

Agora a função envelope total é dada pela combinação linear:

$$\begin{pmatrix} F_e(x) \\ F_h(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_+ \\ B_+ \end{pmatrix} e^{iqx} + \begin{pmatrix} A_- \\ B_- \end{pmatrix} e^{-iqx} \quad (6.103)$$

Impondo a condição de contorno em $x = 0$ temos que:

$$\begin{pmatrix} F_e(0) \\ F_h(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_+ + A_- \\ B_+ + B_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.104)$$

Que nos leva a:

$$\begin{pmatrix} F_e(x) \\ F_h(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \sin(qx) \quad (6.105)$$

Finalmente, impondo a condição em $x = L$ temos que $\sin(qL) = 0$ e, novamente, $q = \frac{n'\pi}{L}$ e

$\varepsilon_q = n'^2 \frac{\hbar^2}{8m_o L^2}$. A diferença com o modelo parabólico é que esse valor de ε_q deve ser levado na

relação de dispersão de Kane unidimensional para extração dos valores das energias de confinamento das duas bandas simultaneamente:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\pm} &= \frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{1}{2} \frac{f'(\varepsilon_h) - |f'(\varepsilon_c)|}{\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_h) |f'(\varepsilon_c)|} \frac{\varepsilon_q}{2} \pm \\ &\pm \frac{\varepsilon_g}{2} \sqrt{1 + \frac{f'(\varepsilon_h) + |f'(\varepsilon_c)|}{\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_h) |f'(\varepsilon_c)|} \frac{\varepsilon_q}{\varepsilon_g} + \left[\left(2 - \frac{f'(\varepsilon_h) - |f'(\varepsilon_c)|}{2\varepsilon_\ell f'(\varepsilon_h) |f'(\varepsilon_c)|} \right) \frac{\varepsilon_q}{\varepsilon_g} \right]^2} \end{aligned} \quad (6.106)$$

6.3.3.6.3 Solução exata unidimensional para o confinamento

Para encontrar as energias de confinamento no caso dos PQs devemos impor as condições de contorno $\Psi_0(0) = 0$ e $\Psi_n(b) = 0$. Isso significa que não precisamos nos preocupar com constantes multiplicativas e fatores de normalização das funções de onda. A função de onda no primeiro poço é do tipo:

$$\Psi_o(x) = A_o e^{ikx} + B_o e^{-ikx} \quad (6.107)$$

A condição $\Psi_o(0) = 0$ implica em que $B_o = -A_o$ logo, a menos de constantes multiplicativas,

$\begin{pmatrix} A_o \\ B_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix}$. Para aplicar a condição de contorno em $x = n\ell + b$ precisamos propagar a

matriz na forma $\begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} = S^N \begin{pmatrix} A_o \\ B_o \end{pmatrix}$ que será feita facilmente decompondo a $\begin{pmatrix} A_o \\ B_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix}$ nos

dois autovetores da matriz S , para os autovalores $\lambda_{\pm} = e^{\pm i\kappa\ell}$. Até esse ponto só precisamos dos autovalores da matriz S , mas para prosseguir precisaremos dos autovetores, dados por:

$$e^{\pm i\kappa\ell} \begin{pmatrix} u_{\pm} \\ v_{\pm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [\cos(\Omega a) + i g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a)] e^{ikb} & i g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) e^{-ikb} \\ -i g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) e^{ikb} & [\cos(\Omega a) - i g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a)] e^{-ikb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\pm} \\ v_{\pm} \end{pmatrix} \quad (6.108)$$

Usando apenas a primeira linha da equação matricial temos:

$$[\cos(\Omega a) + i g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a)] e^{ikb} u_{\pm} + i g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) e^{-ikb} v_{\pm} = e^{\pm i\kappa\ell} u_{\pm} \quad (6.109)$$

que pode ser rearranjada na forma:

$$\begin{aligned} & \left[[\cos(\Omega a) \cos(kb) - g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a) \sin(kb) - \cos(\kappa\ell)] + \right. \\ & \left. i [\cos(\Omega a) \sin(kb) + g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a) \cos(kb) \mp \sin(\kappa\ell)] \right] u_{\pm} = \\ & = -i g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) e^{-ikb} v_{\pm} \end{aligned} \quad (6.110)$$

Como $\cos(\Omega a) \cos(kb) - g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a) \sin(kb) - \cos(\kappa\ell) = 0$, por definição temos que:

$$\begin{aligned} & [\cos(\Omega a) \sin(kb) + g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a) \cos(kb) \mp \sin(\kappa\ell)] u_{\pm} = \\ & = -g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) e^{-ikb} v_{\pm} \end{aligned} \quad (6.111)$$

Fazendo $u_{\pm} = -g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) e^{-ikb}$ e

$v_{\pm} = \cos(\Omega a) \sin(kb) + g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a) \cos(kb) \mp \sin(\kappa\ell)$ obtemos os autovetores não normalizados:

$$\vec{V}_{\pm} = \begin{pmatrix} u_{\pm} \\ v_{\pm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) e^{-ikb} \\ \cos(\Omega a) \sin(kb) + g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a) \cos(kb) \mp \sin(\kappa\ell) \end{pmatrix} \quad (6.112)$$

Fazendo:

$$u = -g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) e^{-ikb} \quad (6.113)$$

$$v = \cos(\Omega a) \sin(kb) + g_1(\varepsilon) \sin(\Omega a) \cos(kb) \quad (6.114)$$

Pode-se escrever os vetores na seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} u_+ \\ v_+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v - \sin(\kappa\ell) \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} u_- \\ v_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v + \sin(\kappa\ell) \end{pmatrix} \quad (6.115)$$

Queremos então as frações η e ζ tais que:

$$\begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix} = \eta \begin{pmatrix} u_+ \\ v_+ \end{pmatrix} + \zeta \begin{pmatrix} u_- \\ v_- \end{pmatrix} \quad (6.116)$$

Essa relação, reescrita de forma invertida, resulta em:

$$\begin{pmatrix} \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = \frac{1}{2u \sin(\kappa\ell)} \begin{pmatrix} v + \sin(\kappa\ell) & -u \\ -v + \sin(\kappa\ell) & u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (6.117)$$

Ou seja: $\eta = \frac{\sin(\kappa\ell) + (u+v)}{2u \sin(\kappa\ell)}$ e $\zeta = \frac{\sin(\kappa\ell) - (u+v)}{2u \sin(\kappa\ell)}$. Como fatores multiplicativos não

interessam, e os denominadores não são nulos, pois as energias confinadas estão fora das bordas em que $\sin(\kappa\ell) = 0$, podemos escrever o vetor inicial satisfazendo a condição de contorno em

$x = 0$ como:

$$\begin{pmatrix} A_o \\ B_o \end{pmatrix} = [\sin(\kappa\ell) + (u+v)] \begin{pmatrix} u_+ \\ v_+ \end{pmatrix} + [\sin(\kappa\ell) - (u+v)] \begin{pmatrix} u_- \\ v_- \end{pmatrix} \quad (6.118)$$

Agora pode-se obter $\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix}$ através da relação (6.71):

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = S^n \begin{pmatrix} A_o \\ B_o \end{pmatrix} = [\sin(\kappa\ell) + (u+v)] e^{in\kappa\ell} \begin{pmatrix} u_+ \\ v_+ \end{pmatrix} + [\sin(\kappa\ell) - (u+v)] e^{-in\kappa\ell} \begin{pmatrix} u_- \\ v_- \end{pmatrix} \quad (6.119)$$

Usando (6.115), obtém-se:

$$\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2u \sin(\kappa\ell) \cos(n\kappa\ell) + i2u(u+v) \sin(n\kappa\ell) \\ -2u \sin(\kappa\ell) \cos(n\kappa\ell) + i2[v(u+v) - \sin^2(\kappa\ell)] \sin(n\kappa\ell) \end{pmatrix} \quad (6.120)$$

Impondo a condição de que: $\Psi_n(x_n + b) = A_n e^{ikb} + B_n e^{-ikb} = 0$ obtemos:

$$\begin{aligned} & \left[\sin^2(\kappa\ell) e^{-ikb} - (u^2 e^{ikb} + v^2 e^{-ikb}) - 2uv \cos(kb) \right] \sin(n\kappa\ell) = \\ & = 2u \sin(kb) \sin(\kappa\ell) \cos(n\kappa\ell) \end{aligned} \quad (6.121)$$

Usando (6.113) cancelam-se todos os fatores complexos e obtemos a equação real:

$$\begin{aligned} & \left[v^2 - \sin^2(\kappa\ell) + g_0^2(\varepsilon) \sin^2(\Omega a) - 2vg_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) \cos(kb) \right] \sin(n\kappa\ell) = \\ & = 2g_0(\varepsilon) \sin(\Omega a) \sin(kb) \sin(\kappa\ell) \cos(n\kappa\ell) \end{aligned} \quad (6.122)$$

Com as relações (6.114) e (6.76), e fazendo a substituição $-\sin^2(\kappa\ell) = \cos^2(\kappa\ell) - 1$, encontra-se que:

$$v^2 - \sin^2(\kappa\ell) = \left[g_1^2(\varepsilon) - 1 \right] \sin^2(\Omega a) \quad (6.123)$$

Aplicando esta reação e (6.114) em (6.122) chega-se a:

$$\begin{aligned} & \left[\left(\left[g_1(\varepsilon) - g_0(\varepsilon) \right]^2 - 1 \right) \sin(\Omega a) - 2g_0(\varepsilon) \sin(kb) \cos(\kappa\ell) \right] \sin(n\kappa\ell) = \\ & = 2g_0(\varepsilon) \sin(kb) \sin(\kappa\ell) \cos(n\kappa\ell) \end{aligned} \quad (6.124)$$

Sabendo que:

$$g_1(\varepsilon) - g_0(\varepsilon) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon + V_o}{\varepsilon}} + \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + V_o}} \right) - \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon + V_o}{\varepsilon}} - \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + V_o}} \right) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + V_o}} \quad (6.125)$$

A equação (6.124) se torna:

$$\begin{aligned} & - \left[\frac{V_o}{\varepsilon + V_o} \sin(\Omega a) + 2g_0(\varepsilon) \sin(kb) \cos(\kappa\ell) \right] \sin(n\kappa\ell) = \\ & = 2g_0(\varepsilon) \sin(kb) \sin(\kappa\ell) \cos(n\kappa\ell) \end{aligned} \quad (6.126)$$

Usando (6.68) e algumas manipulações, chega-se, finalmente^{§§§§}, a:

^{§§§§} A equação transcendental pode ser escrita de diferentes formas, mas rapidamente descobrimos que, para encontrar raízes do ponto de vista numérico, é importante evitar denominadores que podem ir a zero. A forma com que escrevemos a equação não apresentou qualquer problema para encontrar raízes tanto utilizando SOLVER no Excel quanto no Mathematica.

$$\sin(kb)\sin[(n+1)\kappa\ell] + \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + V_o}} \sin(\Omega a)\sin(n\kappa\ell) = 0 \quad (6.127)$$

Esta equação transcendental, em conjunto com a relação de dispersão da equação (6.76), formam um sistema que dá origem aos valores permitidos de energias ao longo das bandas. A Figura 6.13 abaixo ilustra, com os pontos vermelhos, as energias permitidas, ao longo da banda para um PQ de tamanho equivalente a oito células unitárias ($n=8$).

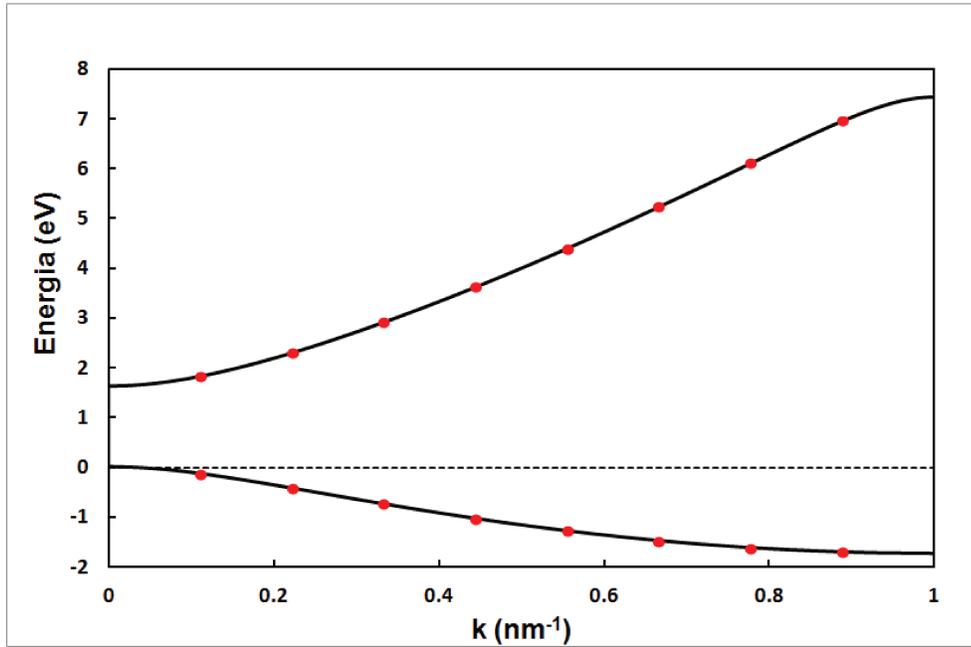


Figura 6.13: curva de dispersão (normalizada), evidenciado em vermelho as energias permitidas para um PQs de tamanho de oito células unitárias.

6.3.3.6.4 Funções de Onda dos Estados Confinados e Não Confinados

Para encontrar as funções de onda precisaremos decompor a matriz S nas partes real e imaginária. Usando as relações que definimos para κ , u e v e definindo:

$$\begin{aligned} \mu &= g_0(\varepsilon)\sin(\Omega a)\sin(kb) \\ \eta &= g_0(\varepsilon)\sin(\Omega a)\cos(kb) \end{aligned} \quad (6.128)$$

Podemos reescrever a matriz S como $S = S_r + iS_i$ onde:

$$S_r = \begin{pmatrix} \cos(\kappa\ell) & \mu \\ \mu & \cos(\kappa\ell) \end{pmatrix} \quad (6.129)$$

e

$$S_i = \begin{pmatrix} \nu & \eta \\ -\eta & -\nu \end{pmatrix} \quad (6.130)$$

A matriz que conecta os coeficientes $\begin{pmatrix} C_n \\ D_n \end{pmatrix}$ com $\begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix}$ é dada por:

$$\begin{pmatrix} C_n \\ D_n \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} \quad (6.131)$$

Onde $M = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$, $\alpha = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k}{\Omega} \right)$ e $\beta = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{k}{\Omega} \right)$, com as propriedades $\alpha + \beta = 1$ e

$\alpha - \beta = \frac{k}{\Omega}$. Tanto a matriz S_r quanto M são da forma $\begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix}$, cujos autovalores são dados

por $\lambda_{\pm} = a \pm b$ e os autovetores dados por $\begin{pmatrix} +1 \\ +1 \end{pmatrix}$ e $\begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix}$. Dessa forma $S_r \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \lambda_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$,

$S_r \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix} = \lambda_- \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix}$ com $\lambda_{\pm} = \cos(\kappa \ell) \pm \mu$, além disso $M \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$, pois $\alpha + \beta = 1$, e

$M \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix} = \sigma \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix}$, onde $\sigma = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + V_o}}$. Por outro lado a matriz S_i comuta os autovetores da

matriz real:

$$S_i \begin{pmatrix} +1 \\ +1 \end{pmatrix} = \rho_+ \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \text{ e } S_i \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix} = \rho_- \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ onde } \rho_{\pm} = (\nu \pm \eta).$$

Decompondo, também, as funções de onda nas partes real e imaginária, temos:

$$\begin{aligned} \Psi_j = & \left[(A_j^r + B_j^r) \cos[k(x - x_j)] - (A_j^i - B_j^i) \sin[k(x - x_j)] \right] + \\ & + i \left[(A_j^r - B_j^r) \sin[k(x - x_j)] + (A_j^i + B_j^i) \cos[k(x - x_j)] \right] \end{aligned} \quad (6.132)$$

e

$$\begin{aligned} \Phi_j = & \left[(C_j^r + D_j^r) \cos[\Omega(x - x_j)] - (C_j^i - D_j^i) \sin[\Omega(x - x_j)] \right] + \\ & + i \left[(C_j^r - D_j^r) \sin[\Omega(x - x_j)] + (C_j^i + D_j^i) \cos[\Omega(x - x_j)] \right] \end{aligned} \quad (6.133)$$

Sabendo que o vetor inicial é $\begin{pmatrix} A_o \\ B_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix}$ podemos provar facilmente por indução, usando as

propriedades das matrizes S_r e S_i , que $\begin{pmatrix} A_j \\ B_j \end{pmatrix} = a_j \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix} + ib_j \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$, onde a relação de

recorrência matricial entre os coeficientes a_j e b_j é dada por:

$$\begin{pmatrix} a_{j+1} \\ b_{j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_- & -\rho_+ \\ \rho_- & \lambda_+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix}$$

Entretanto se $\begin{pmatrix} A_j \\ B_j \end{pmatrix} = a_j \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix} + ib_j \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ então $A_j^r = a_j$, $B_j^r = -a_j$, $A_j^i = b_j$ e $B_j^i = b_j$,

significando que $(A_j^r + B_j^r) = 0$, $(A_j^i - B_j^i) = 0$, $(A_j^r - B_j^r) = 2a_j$ e $(A_j^i + B_j^i) = 2b_j$. Mas nesse caso a função de onda nos platôs será dada por:

$$\Psi_j(x) = 2i \left[a_j \sin[k(x - x_j)] + b_j \cos[k(x - x_j)] \right] \quad (6.134)$$

Com:

$$\Psi_o(x) = 2i \sin(kx) \quad (6.135)$$

Da mesma forma os coeficientes $\begin{pmatrix} C_j \\ D_j \end{pmatrix}$ obedecem a $\begin{pmatrix} C_j \\ D_j \end{pmatrix} = \sigma a_j \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix} + ib_j \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ logo:

$$\Phi_j = 2i \left[\sigma a_j \sin[\Omega(x - x_j)] + b_j \cos[\Omega(x - x_j)] \right] \quad (6.136)$$

Então o fator $2i$ é comum a todas as funções em cada parte, platô e poço, e pode ser esquecido.

Nesse caso:

$$\begin{aligned}\Psi_j(x) &= a_j \sin[k(x-x_j)] + b_j \cos[k(x-x_j)] \\ \Phi_j &= \sigma a_j \sin[\Omega(x-x_j)] + b_j \cos[\Omega(x-x_j)]\end{aligned}\quad (6.137)$$

Podemos calcular essa função de onda facilmente começando de $\begin{pmatrix} a_o \\ b_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e aplicando a

relação de recorrência matricial $\begin{pmatrix} a_{j+1} \\ b_{j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_- & -\rho_+ \\ \rho_- & \lambda_+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix}$. É interessante que a função de

onda pode ser calculada mesmo para valores de energia que não satisfazem a condição de confinamento e que, quando a energia satisfaz a equação transcendental (6.124), a função de onda também se anula na direita. A Figura 6.14 ilustra o comportamento da função de onda nas condições do confinamento quântico e fora do confinamento em um PQ com 4 poços. Escolhemos a origem do eixo x no meio do PQ para mostrar as simetrias das funções de onda. As energias dos gráficos da esquerda correspondem às raízes da equação transcendental, mas as da direita não. Notamos que as funções de onda da esquerda se anulam em $x = L$ e possuem simetria definida, mas não as da direita. O número de nós nas energias de confinamento vai aumentando à medida que a energia aumenta.

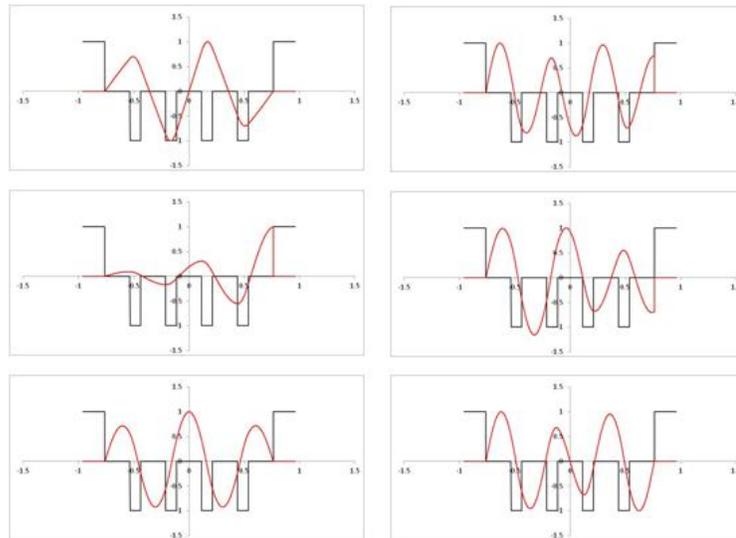


Figura 6.14: funções de onda de um PQ com 4 poços de estados confinados (esquerda) e não confinados (direita) em ordem crescente de energia (da esquerda para a direita e de cima para baixo).

6.3.3.6.5 Energia de Confinamento em função do tamanho do PQ

Variando o tamanho dos PQs, ou seja n , na equação (6.127) podemos traçar as curvas discretas, pois n é inteiro, de confinamento quântico dos níveis das bandas de valência e condução. Um ajuste polinomial dos pontos discretos nos fornece uma curva contínua do confinamento quântico em função do tamanho dos PQs. As Figura 6.15, Figura 6.16 e Figura 6.17 mostram as quatro primeiras posições de energia possíveis para as bandas de valência, *heavy hole* e *light hole* respectivamente.

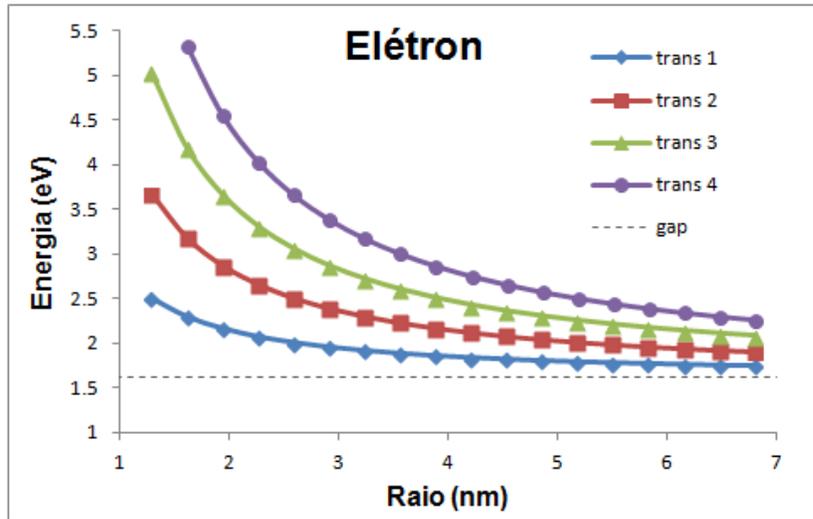


Figura 6.15: quatro primeiros níveis possíveis de energia para a banda de valência em função do tamanho do PQ.

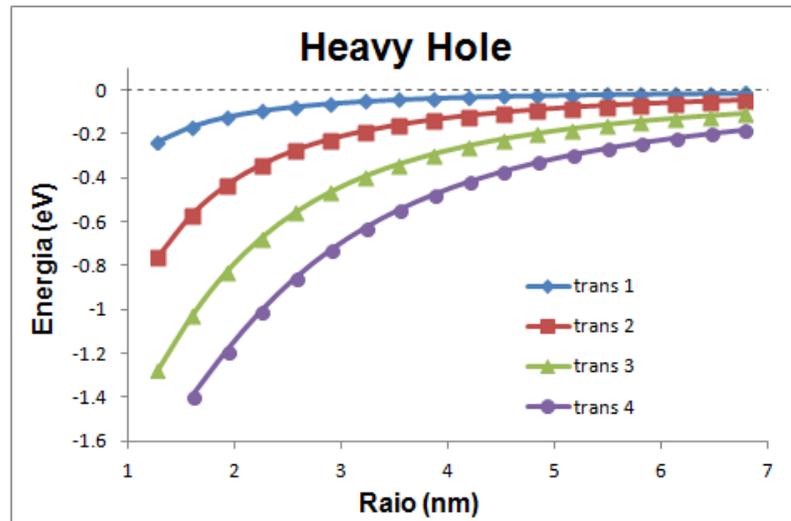


Figura 6.16: quatro primeiros níveis possíveis de energia para a banda do *heavy hole* em função do tamanho do PQ.

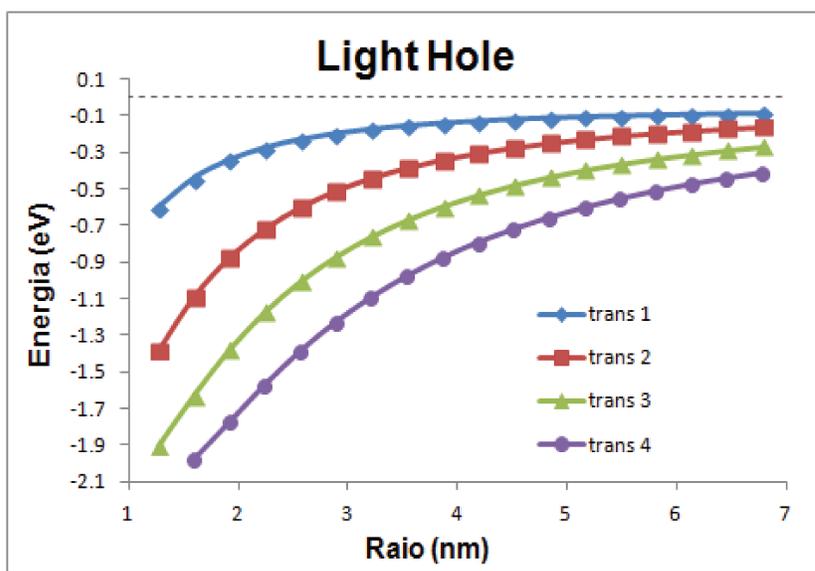


Figura 6.17: quatro primeiros níveis possíveis de energia para a banda do *light hole*, em função do tamanho do PQ.

Usando o polinômio de ajuste podemos calcular o tamanho do PQ de CdTe cujo primeiro pico permitido de PLE (entre os primeiros níveis do *heavy hole* e do elétron) corresponde ao valor 2,43 eV que encontramos experimentalmente. Dessa forma encontramos um raio de 1,7 nm, em excelente acordo com o valor encontrado nas medidas de HRTEM (1,6 nm) apresentadas na seção 3.1 ou com os valores encontrados por medidas de *fluorescence correlation spectroscopy* (FCS) da mesma amostra (1,8 nm) apresentadas no trabalho de doutorado de André de Thomaz¹¹¹. Vale notar que medidas de TEM fornecem a distância entre núcleos, e não do poço de confinamento dos elétrons. No nosso exemplo unidimensional haveria uma diferença de $2b$ no diâmetro, e b no raio, a menos. Por outro lado as medidas de FCS fornecem o raio hidrodinâmico dos PQs, que incluem também a capa dos mesmos, logo fornecem tamanhos superiores aos tamanhos reais. Com o modelo unidimensional obtivemos tamanho dos PQs entre os valores das duas medidas, ou seja: $1,6_{TEM} < 1,7_{uni} < 1,8_{FCS}$, que mostra que o modelo unidimensional bem ajustado às curvas de dispersão reais dos semicondutores pode se tornar um método quantitativamente mais preciso do que modelos parabólicos e $\vec{k} \cdot \vec{p}$, mesmo em situações de confinamento forte.

Para comparação, podemos repetir este procedimento para os modelos parabólico e $\vec{k} \cdot \vec{p}$, criando curvas de energia de primeira transição (pico de absorção) em função do raio do PQ, como ilustrado na Figura 6.18. Nela temos as curvas para os três modelos e a linha tracejada representa o pico de absorção (PLE de 1 fóton, em 2,43 eV) da amostra de PQs de CdTe usada nas medidas deste capítulo.

Como já mencionado, obtivemos com o modelo unidimensional um valor de raio de 1,7 nm. O modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de duas bandas nos forneceu um valor bem próximo, 1,8 nm de raio. Isso era já esperado visto que sua curva de dispersão mostrou-se muito semelhante a do modelo unidimensional. Esperado também foi o resultado do modelo parabólico, o mais distante das medidas experimentais, deslocando-se para um valor maior de 2,2 nm de raio. Vale a pena notar nesse ponto que calculamos os tamanhos dos PQs utilizando os valores de massa efetiva e dos parâmetros do modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ extraídos do modelo unidimensional.

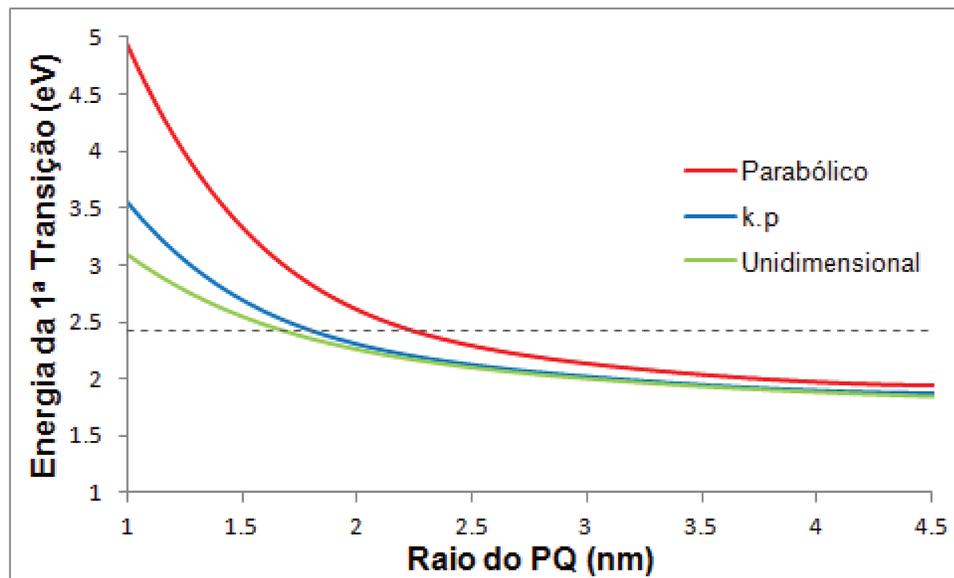


Figura 6.18: curvas de energia da primeira transição permitida em função do raio de um PQ de CdTe, comparando os 3 modelos discutidos.

Se utilizássemos os valores das massas efetivas e dos parâmetros do $\vec{k} \cdot \vec{p}$ da literatura o raio obtido com $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (com o formalismo de 4 bandas) seria de $2,0\text{nm}$, em lugar do $1,8\text{nm}$ obtido aqui, e o raio do modelo parabólico seria de $2,3\text{nm}$. Estas novas curvas, comparadas

como modelo unidimensional estão ilustradas na Figura 6.19. O modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ aparentemente tornou-se mais preciso com nossos parâmetros, mas vale lembrar que neste formalismo ele é mais abrangente e pode descrever as bandas do *light hole* e do *split off*.

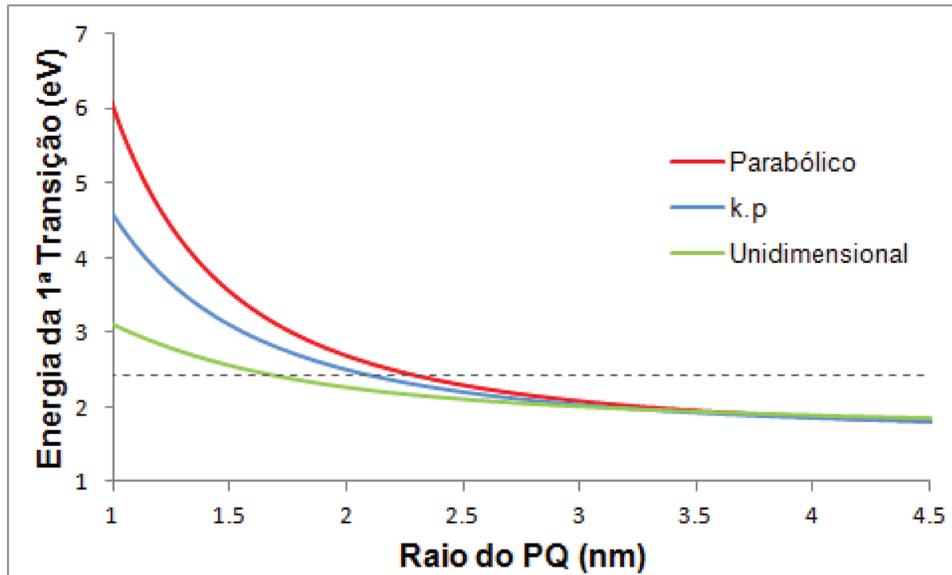


Figura 6.19: curvas de energia da primeira transição permitida em função do raio de um PQ de CdTe, comparando o modelo unidimensional com os modelos desenvolvidos conforme a literatura.

A Figura 6.18 ilustra que, tomando-se apenas o primeiro pico de absorção, é possível uma previsão muito boa de tamanho de PQs, mesmo dos que apresentam forte confinamento, como nosso caso, utilizando esse modelo unidimensional e surpreendentemente o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para duas bandas.

Na seção a seguir desenvolvemos formalismo para as regras de seleção das transições ópticas para absorção de 1 fóton e 2 fótons.

6.4 Regras de Seleção e Força do Oscilador

Até esse ponto calculamos apenas as energias de confinamento quântico dos PQs. Entretanto, para as transições ópticas é fundamental calcular as probabilidades de transições eletrônicas entre os níveis confinados, que definirão o perfil do espectro de Absorção/PLE do material.

Nesta seção calcularemos essas probabilidades de transições eletrônicas promovidas opticamente por um \mathbf{E} dois fótons utilizando a regra de ouro de Fermi. Estes cálculos darão o suporte teórico para os resultados encontrados nos experimentos de PLE. Utilizaremos o modelo parabólico para o cálculo das regras de seleção pela simplicidade dos resultados e de sua formulação analítica.

Nos materiais de nosso interesse as transições ópticas podem ser classificadas em duas categorias: interbanda, quando o elétron é excitado de um nível da banda de valência para a banda de condução; e as transições intersubbanda quando o portador (geralmente num estado excitado da banda de condução) passa por uma transição entre níveis da mesma banda. Nas condições de baixas temperaturas em que realizamos os experimentos de PLE pode-se afirmar que os elétrons que sofreram a transição estavam na banda de valência (completamente ocupada) migrando para a banda de condução. Dessa forma só vamos considerar transições interbanda.

O cálculo do coeficiente de absorção óptica de um material, tanto de um como dois fótons, é obtido através da teoria de perturbação de segunda ordem para uma transição eletrônica por aproximação de dipolo¹⁴⁴. Seja o Hamiltoniano eletromagnético de perturbação dado por:

$$H = H_o + \lambda \left(V e^{-i\omega t} + V^\dagger e^{i\omega t} \right) \quad (6.138)$$

Onde V o potencial de perturbação e ω a frequência angular do fóton. H_o é o Hamiltoniano não perturbado, na ausência do campo eletromagnético, cujos autovalores são as energias de seus respectivos autoestados eletrônicos, todos conhecidos:

$$H_o u_n = E_n u_n \quad (6.139)$$

Um estado deste sistema pode ser definido a qualquer momento como uma combinação linear de todos os estado do sistema evoluídos no tempo, na forma:

$$|\Psi\rangle = \sum_p a_p(t) |u_p\rangle e^{-i\frac{E_p}{\hbar}t} \quad (6.140)$$

Aplicando o operador Hamiltoniano de perturbação neste estado geral e o projetando num autoestado q , obtém-se:

$$\begin{aligned} \left\langle u_q e^{-i\frac{E_q}{\hbar}t} \left| H \right| \Psi \right\rangle &= \sum_p a_p(t) \langle u_q | H_o | u_p \rangle e^{+i\frac{(E_q-E_p)}{\hbar}t} + \\ &+ \lambda \sum_p a_p(t) \left[\langle u_q | V | u_p \rangle e^{+i\frac{E_q-E_p-\hbar\omega}{\hbar}t} + \langle u_q | V^\dagger | u_p \rangle e^{i\frac{E_q-E_p+\hbar\omega}{\hbar}t} \right] \end{aligned} \quad (6.141)$$

Seguindo os cálculos:

$$\begin{aligned} \left\langle u_q e^{-i\frac{E_q}{\hbar}t} \left| H \right| \Psi \right\rangle &= E_q a_q(t) + \\ &+ \lambda \sum_p a_p(t) \left[\langle u_q | V | u_p \rangle e^{+i\frac{E_q-E_p-\hbar\omega}{\hbar}t} + \langle u_q | V^\dagger | u_p \rangle e^{i\frac{E_q-E_p+\hbar\omega}{\hbar}t} \right] \end{aligned} \quad (6.142)$$

Usando este mesmo raciocínio para o operador energia $\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \left\langle u_q e^{-i\frac{E_q}{\hbar}t} \left| \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle &= i\hbar \sum_p \dot{a}_p(t) \langle u_q | u_p \rangle e^{+i\frac{E_q}{\hbar}t} e^{-i\frac{E_p}{\hbar}t} + \\ &+ \sum_p a_p(t) E_p \langle u_q | u_p \rangle e^{+i\frac{E_q}{\hbar}t} e^{-i\frac{E_p}{\hbar}t} \end{aligned} \quad (6.143)$$

Usando as propriedades de ortonormalidade dos autoestados u:

$$i\hbar \left\langle u_q e^{-i\frac{E_q}{\hbar}t} \left| \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle = i\hbar \sum_p \dot{a}_p(t) \delta_{pq} + \sum_p a_p(t) E_p \delta_{pq} = i\hbar \dot{a}_q(t) + E_q a_q(t) \quad (6.144)$$

Igualando (6.142) e (6.144) pela equação de *Schrödinger*:

$$\begin{aligned} \dot{a}_q(t) - i\frac{E_q}{\hbar}a_q(t) = -i\frac{E_q}{\hbar}a_q(t) + \\ -\lambda\frac{i}{\hbar}\sum_p a_p(t) \left[\langle u_q | V | u_p \rangle e^{i\frac{E_q - E_p - \hbar\omega}{\hbar}t} + \langle u_q | V^\dagger | u_p \rangle e^{i\frac{E_q - E_p + \hbar\omega}{\hbar}t} \right] \end{aligned} \quad (6.145)$$

Pode-se expandir os coeficientes em função de λ da forma:

$$\begin{aligned} a_q &= \sum_s \lambda^s a_q^{(s)} \\ a_p &= \sum_s \lambda^s a_p^{(s)} \end{aligned} \quad (6.146)$$

Aplicando estas relações à equação (6.145) obtém-se:

$$\begin{aligned} \sum_s \lambda^s \dot{a}_q^{(s)}(t) = \\ = -\frac{i}{\hbar} \sum_{s,p} \lambda^{s+1} a_p^{(s)}(t) \left[\langle u_q | V | u_p \rangle e^{i\frac{E_q - E_p - \hbar\omega}{\hbar}t} + \langle u_q | V^\dagger | u_p \rangle e^{i\frac{E_q - E_p + \hbar\omega}{\hbar}t} \right] \end{aligned} \quad (6.147)$$

Resolvendo para a somatória em s :

$$\begin{aligned} \dot{a}_q^{(s)}(t) = \\ = -\frac{i}{\hbar} \sum_p a_p^{(s-1)}(t) \left[\langle u_q | V | u_p \rangle e^{i\frac{E_q - E_p - \hbar\omega}{\hbar}t} + \langle u_q | V^\dagger | u_p \rangle e^{i\frac{E_q - E_p + \hbar\omega}{\hbar}t} \right] \end{aligned} \quad (6.148)$$

Esta equação diferencial é nada mais que uma relação de recorrência entre os termos de ordem s e $(s-1)$. O termo relacionado à absorção de um fóton é o termo de primeira ordem e, para dois fótons, é o de ordem 2. Assim, a tarefa torna-se, a partir de uma condição inicial para $a^{(0)}(t)$, encontrar $a^{(1)}(t)$ e finalmente isolar $a^{(2)}(t)$. Dessa forma, primeiro se calcula a probabilidade de transição por 1 fóton e, posteriormente, com os resultados obtidos previamente, se calcula o resultado para 2 fótons.

6.4.1 Transição óptica de 1 fóton

Visto que (6.148) relaciona a derivada temporal do termo de ordem s com o coeficiente de ordem anterior, temos que $\dot{a}_p^{(0)}(t) = 0$ e, conseqüentemente, que $a_p^{(0)}(t) = 0 = \text{constante}$. Como, no tempo inicial, $t = 0$, o sistema está no estado inicial i , tem-se que:

$$a_p^{(0)}(t) = \delta_{ip} \quad (6.149)$$

Desta relação, aplicada à (6.148), pode-se obter $a_q^{(1)}(t)$:

$$\begin{aligned} \dot{a}_q^{(1)}(t) &= \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_p \delta_{pi} \left[\langle u_q | V | u_p \rangle e^{i \frac{E_q - E_p - \hbar\omega}{\hbar} t} + \langle u_q | V^\dagger | u_p \rangle e^{i \frac{E_q - E_p + \hbar\omega}{\hbar} t} \right] \end{aligned} \quad (6.150)$$

Deixando o sistema evoluir por um tempo t e resolvendo a somatória em p usando o delta de *Kronecker*, chegamos a equação da forma:

$$\begin{aligned} a_q^{(1)}(t) &= \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left[\langle u_q | V | u_i \rangle \int_0^T e^{i \frac{E_q - E_i - \hbar\omega}{\hbar} t} dt + \langle u_q | V^\dagger | u_i \rangle \int_0^T e^{i \frac{E_q - E_i + \hbar\omega}{\hbar} t} dt \right] \end{aligned} \quad (6.151)$$

A integral temporal é simples e obtemos o resultado:

$$\begin{aligned} a_q^{(1)}(t) &= \\ &= - \left[\langle u_q | V | u_i \rangle \frac{e^{i \frac{E_q - E_i - \hbar\omega}{\hbar} t} - 1}{E_q - E_i - \hbar\omega} + \langle u_q | V^\dagger | u_i \rangle \frac{e^{i \frac{E_q - E_i + \hbar\omega}{\hbar} t} - 1}{E_q - E_i + \hbar\omega} \right] \end{aligned} \quad (6.152)$$

Rearranjando os termos e fazendo as seguintes considerações:

$$\begin{aligned}
\omega_1 &= \frac{E_f - E_i - \hbar\omega}{2\hbar} \\
\omega_2 &= \frac{E_f - E_i + \hbar\omega}{2\hbar} \\
\alpha &= \langle u_f | V | u_i \rangle \\
\beta &= \langle u_f | V^\dagger | u_i \rangle
\end{aligned} \tag{6.153}$$

A equação (6.152) pode ser representada como:

$$a_f^{(1)}(t) = -\frac{t}{i\hbar} \left[\alpha e^{i\omega_1 t} \frac{\sin[\omega_1 t]}{(\omega_1 t)} + \beta e^{i\omega_2 t} \frac{\sin[\omega_2 t]}{(\omega_2 t)} \right] \tag{6.154}$$

A taxa de transição por um fóton de um estado inicial i para um estado final f é dada por¹⁴⁵:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{d}{dt} |a^{(1)}(t)|^2 \tag{6.155}$$

Portanto, o próximo passo dos cálculos é encontrar $|a_f^{(1)}(t)| = a_f^{(1)}(t) a_f^{(1)*}(t)$. De (6.154) temos:

$$\begin{aligned}
a_f^{(1)}(t) a_f^{(1)*}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left\{ |\alpha|^2 \frac{\sin^2(\omega_1 t)}{(\omega_1)^2} + |\beta|^2 \frac{\sin^2(\omega_2 t)}{(\omega_2)^2} \right\} = \\
&= \frac{2\pi t}{\hbar} \left\{ \left| \langle u_f | V | u_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) + \left| \langle u_f | V^\dagger | u_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \right\}
\end{aligned} \tag{6.156}$$

Nota-se que o primeiro termo impõe que as diferenças de energia devem possuir a energia do fóton incidente, o que caracteriza a absorção de um fóton. Já o último termo só é diferente de zero no caso em que a energia final seja menor do que a inicial, implicando na emissão de um fóton. O objetivo desta seção é calcular apenas o termo de absorção de forma que o termo de emissão será, doravante, descartado.

Este é o momento no qual se deve voltar a atenção ao potencial perturbativo. Será usada aqui a aproximação de dipolo, no qual o potencial produzido pelos fótons incidentes é da forma de uma plana⁷⁴:

$$V = -\frac{e}{m_0 c} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (6.157)$$

Tal que:

$$\begin{aligned} \vec{A} &= A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{e} \\ A_0 &= -i \frac{c}{\omega} E_0 \end{aligned} \quad (6.158)$$

Logo:

$$V = i \frac{e E_0}{m_0 \omega} e^{-i\omega t} (\vec{e} \cdot \vec{p}) \quad (6.159)$$

Onde E_0 é o módulo do campo elétrico do fóton de frequência angular ω , \vec{e} é a sua polarização, m_0 é a massa de repouso do elétron e \vec{p} é o momento. Aplicando esta relação à equação(6.156), obtemos:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{d}{dt} |a^{(1)}(t)|^2 = 2\pi \left(\frac{e E_0}{\hbar m_0 \omega} \right)^2 \left| \langle u_f | e_z \cdot \nabla | u_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (6.160)$$

Neste estágio dos cálculos é necessário fazer algumas considerações. Os autoestados $|u_q\rangle$ serão divididos em 2 subespaços: uma função envelope $|\xi(\mathbf{R})\rangle$ que leva em conta o tamanho do PQ de raio a, espaço ao qual o elétron está confinado; o segundo subespaço é o das funções de Bloch $|u_n\rangle$ provenientes da periodicidade da rede. Nota-se que a orientação do campo foi posta na direção “z”, mas como estamos lidando com uma simetria esférica isto pode ser feito sem perda de generalidade. Sendo assim:

$$W_{v \rightarrow c} = 2\pi \left(\frac{e E_0}{\hbar m_0 \omega} \right)^2 \left| \langle u_c | \otimes \langle \xi_c | e_z \cdot \nabla | \xi_v \rangle \otimes | u_v \rangle \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (6.161)$$

Onde o índice c corresponde à banda de condução e v valência, pois não estamos interessados em transições interbanda. O confinamento da função envelope a ser considerado aqui é o de um poço

de potencial infinito de simetria esférica e raio a e as soluções das funções envelopes são dadas por:

$$|\xi_{cnp}(R)\rangle = |j_n(k_{cp}R)Y_n^m(\theta, \varphi)\rangle \quad (6.162)$$

Onde $j_n(x)$ é a n -ésima função de Bessel esférica do primeiro tipo e $Y_n^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos correspondentes à parte angular do sistema. Para satisfazer as condições de contorno temos:

$$\begin{aligned} k_{cp}a &= \pi\chi_{np} \\ j_n(\pi\chi_{np}) &= 0 \end{aligned} \quad (6.163)$$

Ou seja, $\pi\chi_{np}$ é o p -ésimo zero da n -ésima função de Bessel e as energias são dadas por:

$$E_{cnp} = \frac{\hbar^2 \chi_{np}^2}{8m_c a^2} \quad (6.164)$$

Deste modo se obtém, após descartar termos de mistura de banda, pois $\langle u_c | u_v \rangle = 0$:

$$W_{v \rightarrow c} = 2\pi \left(\frac{eE_o}{\hbar m_o \omega} \right)^2 \left| \langle u_c | u_v \rangle \langle \xi_c | e_z \cdot \nabla | \xi_v \rangle + \langle \xi_c | \xi_v \rangle \langle u_c | e_z \cdot \nabla | u_v \rangle \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (6.165)$$

Desenvolvendo (6.165) obtemos:

$$\begin{aligned} W_{v \rightarrow c} &= 2\pi \left(\frac{eE_o}{\hbar m_o \omega} \right)^2 \left| \langle u_c | e_z \cdot \nabla | u_v \rangle \right|^2 \times \\ &\times \left| \left\langle j_n \left(\pi\chi_{np} \frac{r}{a} \right) \middle| j_{n'} \left(\pi\chi_{n'p'} \frac{r}{a} \right) \right\rangle \langle Y_n^m(\theta, \varphi) | Y_{n'}^{m'}(\theta, \varphi) \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (6.166)$$

Agora o termo $\langle Y_n^m(\theta, \varphi) | Y_{n'}^{m'}(\theta, \varphi) \rangle = \delta_{nn'} \delta_{mm'}$ obriga a $n = n'$. Para um mesmo n as funções de Bessel esféricas com diferentes raízes são ortogonais na forma¹⁴⁶:

$$\left\langle j_n \left(\pi\chi_{np} \frac{r}{a} \right) \middle| j_n \left(\pi\chi_{np'} \frac{r}{a} \right) \right\rangle = \frac{a^3}{2\pi^3} j_{n+1}^2(\chi_{np}) \delta_{pp'}$$

Assim, com as relações entre funções de Bessel e harmônicos esféricos apropriadas¹⁴⁶ obtemos, finalmente:

$$W_{v \rightarrow c} = 2\pi \left(\frac{eE_o}{\hbar m_o \omega} \right)^2 \left| \langle u_c | e_z \cdot \nabla | u_v \rangle \right|^2 \left| \frac{a^3}{2\pi^3} j_{n+1}^2(\chi_{np}) \right|^2 \delta(E_{cnp} - E_{vnp} - \hbar\omega) \quad (6.167)$$

Esta expressão fornece as regras de seleção de transições interbanda por 1 fóton, assim como suas respectivas forças de oscilador. As transições permitidas são do tipo $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$, ..., $n \rightarrow n$. Em termos de simetria de inversão sabemos que: o operador dipolo é ímpar, antissimétrico, logo os estados final e inicial devem ter paridades diferentes. Entretanto, as funções de Bloch da banda de valência são antissimétricas, enquanto as funções de Bloch da banda de condução são simétricas, logo as funções envelopes inicial e final precisam ter a mesma paridade. O resultado final foi mais forte do que isso, pois afirmou que não basta apenas manter a paridade mas que $\Delta n = 0$, ou seja, que transições do tipo $1 \rightarrow 3$ ou $2 \rightarrow 4$, de mesma paridade, também são proibidas.

6.4.2 Transição óptica de 2 fótons

Partindo das equações (6.148) e (6.152) é possível encontrar a equação diferencial que fornece $a^{(2)}(t)$:

$$\dot{a}_q^{(2)}(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_p \left[\left\langle u_p | V | u_i \right\rangle \frac{e^{\frac{i(E_p - E_i - \hbar\omega)t}{\hbar}} - 1}{E_p - E_i - \hbar\omega} + \left\langle u_p | V^\dagger | u_i \right\rangle \frac{e^{\frac{i(E_p - E_i + \hbar\omega)t}{\hbar}} - 1}{E_p - E_i + \hbar\omega} \right] \times \left[\left\langle u_q | V | u_p \right\rangle e^{\frac{i(E_q - E_p - \hbar\omega)t}{\hbar}} + \left\langle u_q | V^\dagger | u_p \right\rangle e^{\frac{i(E_q - E_p + \hbar\omega)t}{\hbar}} \right] \quad (6.168)$$

Onde os autoestados p correspondem a níveis de energia intermediários. Fazendo o rearranjo de variáveis de modo semelhante à seção anterior temos:

$$\begin{aligned}
|a_f^{(2)}(t)|^2 &= a_f^{(2)}(t) a_f^{(2)*}(t) = \\
&= \frac{2\pi t}{\hbar} \sum_p \left[\begin{aligned}
&\left| \frac{\langle u_f | V | u_p \rangle \langle u_p | V | u_i \rangle}{E_p - E_i - \hbar\omega} \right|^2 \left[\delta(E_f - E_i - 2\hbar\omega) + \delta(E_f - E_p - \hbar\omega) \right] + \\
&+ \left| \frac{\langle u_f | V^\dagger | u_p \rangle \langle u_p | V^\dagger | u_i \rangle}{E_p - E_i + \hbar\omega} \right|^2 \left[\delta(E_f - E_i + 2\hbar\omega) + \delta(E_f - E_p + \hbar\omega) \right] \\
&+ \left| \frac{\langle u_f | V^\dagger | u_p \rangle \langle u_p | V | u_i \rangle}{E_p - E_i - \hbar\omega} \right|^2 \left[\delta(E_f - E_i) + \delta(E_f - E_p + \hbar\omega) \right] + \\
&+ \left| \frac{\langle u_f | V | u_p \rangle \langle u_p | V^\dagger | u_i \rangle}{E_p - E_i + \hbar\omega} \right|^2 \left[\delta(E_f - E_i) + \delta(E_f - E_p - \hbar\omega) \right]
\end{aligned} \right] \quad (6.169)
\end{aligned}$$

Desconsiderando, novamente, termos de transição interbanda e de emissão:

$$|a_f^{(2)}(t)|^2 = \frac{2\pi t}{\hbar} \left| \sum_p \frac{\langle u_f | V | u_p \rangle \langle u_p | V | u_i \rangle}{\left(\frac{E_f + E_i}{2} \right) - E_p} \right|^2 \delta(E_f - E_i - 2\hbar\omega) \quad (6.170)$$

Aplicando o potencial do tipo dipolo:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} |a_f^{(2)}(t)|^2 &= \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eE_o}{m_o\omega} \right)^4 \left| \sum_p \frac{\langle u_f | (\vec{e} \cdot \vec{p}) | u_p \rangle \langle u_p | (\vec{e} \cdot \vec{p}) | u_i \rangle}{\left(\frac{E_f + E_i}{2} \right) - E_p} \right|^2 \delta(E_f - E_i - 2\hbar\omega) \quad (6.171)
\end{aligned}$$

Seguindo o raciocínio, os autoestados serão divididos nos subespaços de *Bloch* e das funções envelope:

$$\begin{aligned}
W_{\nu i \alpha \rightarrow c f \beta} &= C \frac{d}{dt} \left| a_f^{(2)}(t) \right|^2 = C \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eE_o}{m_o \omega} \right)^4 \delta(E_{cf\beta} - E_{\nu i \alpha} - 2\hbar\omega) \left| \langle u_c(r) | (\vec{e} \cdot \vec{p}) | u_\nu(r) \rangle \right|^2 \times \\
&\left[\sum_p \frac{\left\langle j_i \left(\pi \chi_{ip} \frac{R}{a} \right) \middle| j_i \left(\pi \chi_{i\alpha} \frac{R}{a} \right) \right\rangle \left\langle j_f \left(\pi \chi_{f\beta} \frac{R}{a} \right) Y_f^{m''}(\theta, \varphi) \middle| (\vec{e} \cdot \vec{p}) \middle| j_i \left(\pi \chi_{ip} \frac{R}{a} \right) Y_i^{m'}(\theta, \varphi) \right\rangle}{\left(\frac{E_{cf\beta} + E_{\nu i \alpha}}{2} \right) - E_{cip}} + \right. \\
&\times \left. \sum_p \frac{\left\langle j_f \left(\pi \chi_{f\beta} \frac{R}{a} \right) \middle| j_f \left(\pi \chi_{fp} \frac{R}{a} \right) \right\rangle \left\langle j_f \left(\pi \chi_{fp} \frac{R}{a} \right) Y_f^{m''}(\theta, \varphi) \middle| (\vec{e} \cdot \vec{p}) \middle| j_i \left(\pi \chi_{i\alpha} \frac{R}{a} \right) Y_i^{m'}(\theta, \varphi) \right\rangle}{\left(\frac{E_{cf\beta} + E_{\nu i \alpha}}{2} \right) - E_{\nu fp}} \right]^2
\end{aligned} \tag{6.172}$$

Para continuar precisamos das seguintes relações algébricas:

$$\left\langle j_f \left(\pi \chi_{f\beta} \frac{R}{a} \right) \middle| j_f \left(\pi \chi_{fp} \frac{R}{a} \right) \right\rangle = \frac{a^3}{2\pi^3} j_{f+1}^2(\chi_{f\beta}) \delta_{p\beta} \tag{6.173}$$

$$\begin{aligned}
&\left\langle j_f \left(\pi \chi_{f\beta} \frac{r}{a} \right) Y_f^{m''}(\theta, \varphi) \middle| \vec{e}_z \cdot \nabla \middle| j_i \left(\pi \chi_{i\alpha} \frac{r}{a} \right) Y_i^{m'}(\theta, \varphi) \right\rangle = \\
&\pi \delta_{m'', m'} \left[\begin{aligned}
&+ \sqrt{\frac{(f+1-m'')(f+1+m'')}{(2f+3)(2f+1)}} \frac{\chi_{f+1, \alpha}}{a} \left\langle j_f \left(\pi \chi_{f\beta} \frac{R}{a} \right) \middle| j_f \left(\pi \chi_{f+1, \alpha} \frac{R}{a} \right) \right\rangle \delta_{f, i-1} + \\
&- \sqrt{\frac{(f-m'')(f+m'')}{(2f-1)(2f+1)}} \frac{\chi_{f-1, \alpha}}{a} \left\langle j_f \left(\pi \chi_{f\beta} \frac{R}{a} \right) \middle| j_f \left(\pi \chi_{f-1, \alpha} \frac{R}{a} \right) \right\rangle \delta_{f, i+1}
\end{aligned} \right] \tag{6.174}
\end{aligned}$$

Aplicando estas relações em (6.172), chegamos ao resultado final:

$$\begin{aligned}
W_{v_{i\alpha} \rightarrow c_{f\beta}} = C \frac{d}{dt} \left| a_f^{(2)}(t) \right|^2 = C \frac{\hbar \chi_{i\alpha}^2 a^4}{2\pi^3} \left(\frac{eE_o}{m_o \omega} \right)^4 \delta_{m'', m'} \left| \langle u_c(r) | (\vec{e} \cdot \vec{p}) | u_v(r) \rangle \right|^2 \times \\
\left[\frac{(i-m'')(i+m'')}{(2i+1)(2i-1)} \left| \left\langle j_{i-1} \left(\pi \chi_{i-1, \beta} \frac{R}{a} \right) \middle| j_{i-1} \left(\pi \chi_{i, \alpha} \frac{R}{a} \right) \right\rangle \right|^2 \times \right. \\
\times \left| \frac{j_{i+1}^2(\chi_{i\alpha})}{\left(\frac{E_{c(i-1)\beta} + E_{v_{i\alpha}}}{2} \right) - E_{c_{i\alpha}}} + \frac{j_i^2(\chi_{i-1, \beta})}{\left(\frac{E_{c(i-1)\beta} + E_{v_{i\alpha}}}{2} \right) - E_{v_{(i-1)\beta}}} \right|^2 \delta(E_{c(i-1)\beta} - E_{v_{i\alpha}} - 2\hbar\omega) \delta_{f, i-1} + \\
\times \left. \frac{(i-m''+1)(i+m''+1)}{(2i+1)(2i+3)} \left| \left\langle j_{i+1} \left(\pi \chi_{i+1, \beta} \frac{R}{a} \right) \middle| j_{i+1} \left(\pi \chi_{i, \alpha} \frac{R}{a} \right) \right\rangle \right|^2 \times \right. \\
\left. \left| \frac{j_{i+1}^2(\chi_{i\alpha})}{\left(\frac{E_{c(i+1)\beta} + E_{v_{i\alpha}}}{2} \right) - E_{c_{i\alpha}}} + \frac{j_{i+2}^2(\chi_{i+1, \beta})}{\left(\frac{E_{c(i+1)\beta} + E_{v_{i\alpha}}}{2} \right) - E_{v_{(i+1)\beta}}} \right|^2 \delta(E_{c(i+1)\beta} - E_{v_{i\alpha}} - 2\hbar\omega) \delta_{f, i+1} \right] \quad (6.175)
\end{aligned}$$

Esta é a relação usada para o cálculo das regras de transição para 2 fótons. O uso do modelo parabólico permitiu se chegar a uma relação relativamente simples e que requer uma capacidade computacional mínima, resolvida facilmente no *Mathematica*, por exemplo.

A Figura 6.20 ilustra os picos de menor energia de transição com suas respectivas forças de oscilador relativas para um (picos azuis) e dois fótons (picos vermelhos) em PQs de CdTe de raio de 2,1 nm. As linhas tracejadas representam a convolução destes picos com uma distribuição de tamanho gaussiana cujo desvio padrão é de 12% do valor do raio médio. Nota-se claramente que, na região de interesse, o principal pico de absorção de um fóton está na região de 2,4 eV e o de dois fótons em 2,9 eV.

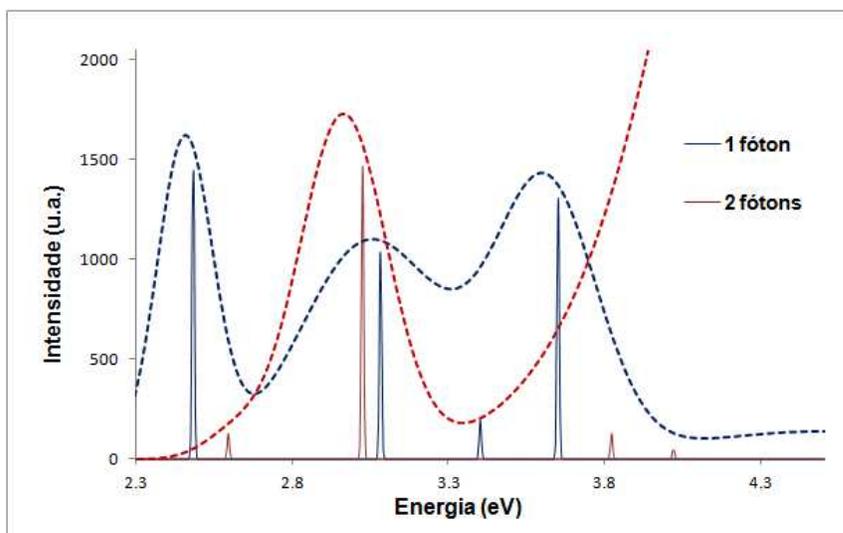


Figura 6.20: transições de energia para 1 (azul) e 2 (vermelho) fótons com suas respectivas forças do oscilador para um PQ de CdTe de raio 2,1 nm. As linhas tracejadas levam em consideração uma distribuição de tamanhos.

Munidos agora de um modelo que descreva adequadamente as energias de transição eletrônicas dos PQs assim como suas respectivas forças de oscilador é possível interpretar nossos resultados experimentais de PLE de um e dois fótons.

6.5 Resultados Experimentais

Como já mencionado, os resultados apresentados nesta seção são provenientes da mesma amostra de PQs de CdTe cuja síntese, descrita na 3.1, teve um tempo de refluxo de 30 min e sua caracterização inicial está descrita na 3.4.1. A Figura 6.21, mostra os espectros de PLE de um fóton dos PQs adquiridas a 40K com as janelas de coleta, de largura de 2 nm, centradas em 520, 530 e 540 nm.

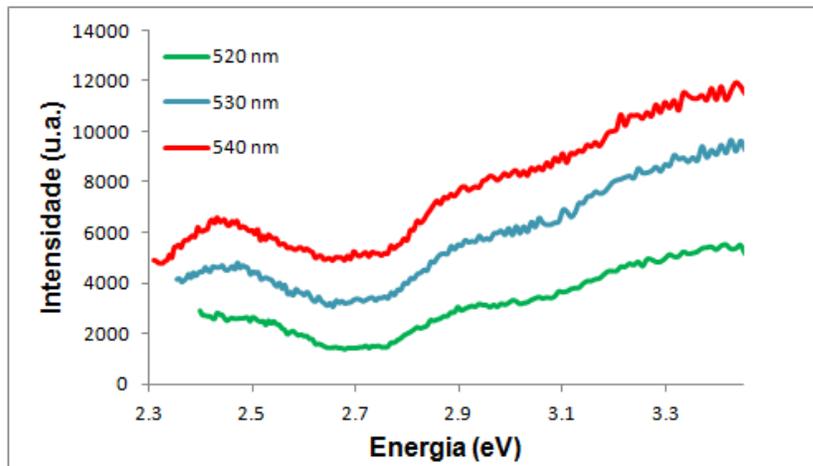


Figura 6.21: espectros de PLE de um fóton para a mesma amostra de CdTe porém com janelas de detecção diferentes.

As diferentes janelas detectam as fluorescências de diferentes tamanhos de PQs, o que se reflete no deslocamento dos picos. Janelas de comprimento de onda menor contemplam PQs menores, que possuem mais confinamento e, portanto, seus picos de PLE são deslocados para maiores energias, como visto na figura.

Este mesmo comportamento pode ser observado nos espectros de PLE de dois fótons, adquiridos com a mesma temperatura e com PQs da mesma síntese, como ilustrado na Figura 6.22.

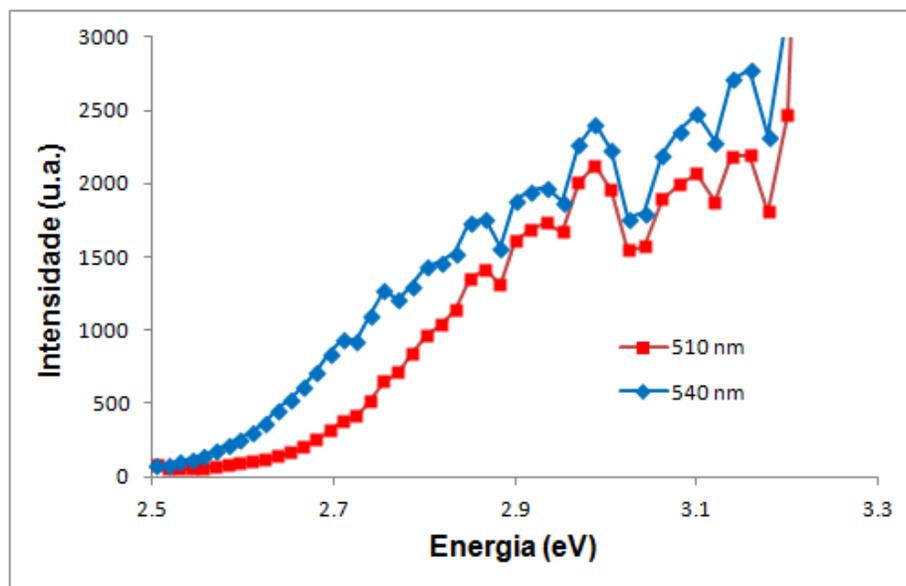


Figura 6.22: espectros de PLE de dois fótons para a mesma amostra de CdTe porém com janelas de detecção diferentes.

Comparando os espectros de um e dois fótons para a mesma janela, temos a Figura 6.23, na qual também há, em linhas sólidas, as previsões teóricas de energias de transição com força do oscilador. Como as energias utilizadas foram extraídas do modelo parabólico superdimensionamos o raio do PQ para (2,1 nm) para garantir coincidência da primeira transição óptica. Além disso, incluímos uma largura de linha não homogênea através de uma convolução com uma distribuição de tamanho relativa de 13%. Os mesmos dados foram utilizados tanto para a construção das curvas de absorção de um como de dois fótons. A Figura 6.23 mostra os resultados experimentais para PLE de 1 e 2 fótons (pontos) junto com o modelo de cálculo de força do oscilador convoluído com a dispersão de tamanho (linhas sólidas).

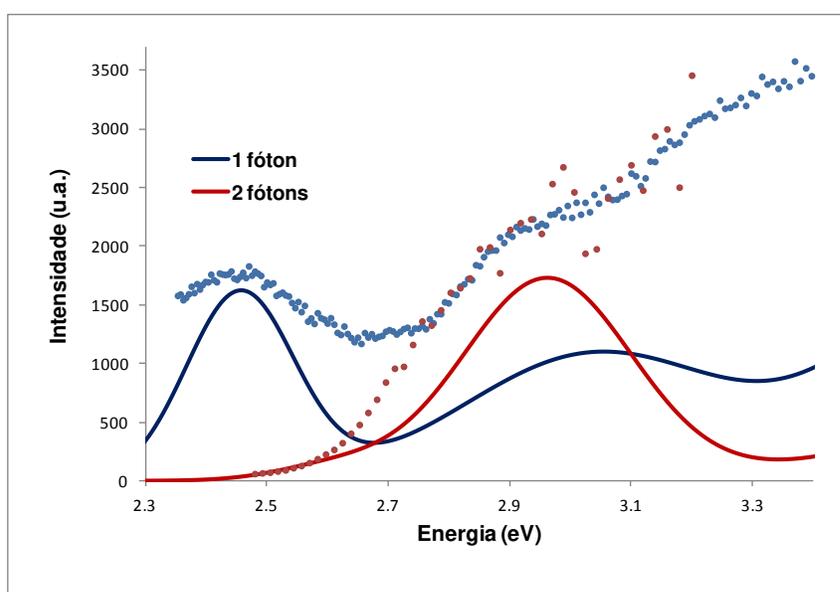


Figura 6.23: espectros de PLE de um (azul) e dois (vermelho) fótons (pontos) juntamente com a previsão teórica de seus respectivos picos com força do oscilador (linhas sólidas).

Percebe-se claramente que a primeira transição de 1 fóton se tornou proibida para a transição de 2 fótons por conta das regras de seleção. Nosso modelo teórico, baseado no modelo parabólico só incluiu os primeiros estados excitados pois os efeitos de mistura de bandas e grande confinamento para as transições mais energéticas não são bem descritos por este modelo. Este provavelmente é o motivo do crescimento das curvas experimentais e detrimento da diminuição dos valores das curvas teóricas. Porém a posição dos primeiros picos para ambas as curvas possui uma concordância formidável com o modelo apresentado.

Esta figura ilustra a eficácia de nosso método de PLE de 2 fótons, abrindo o caminho para uma caracterização mais completa dos níveis eletrônicos das nanoestruturas, pois mostramos o acesso a transições eletrônicas proibidas em processos de absorção de um fóton.

Esse resultado fecha esse capítulo. Em resumo desenvolvemos um modelo unidimensional de pontos quânticos que nos fornece solução analítica para os níveis de energia confinados. Além disso, mostramos que esse modelo pode reproduzir razoavelmente as curvas de dispersão de semicondutores *bulk*. Usando os parâmetros ajustados obtivemos resultado excelente para o cálculo do tamanho dos PQs utilizando a energia da primeira transição óptica de 1 fóton. Discutimos esse modelo no contexto dos modelos parabólicos e $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e mostramos como os resultados se comparam. Utilizamos o modelo parabólico no cálculo das funções de onda envelope e das regras de seleção das transições ópticas de 1 e 2 fótons e comparamos o resultado teórico obtido com nossos resultados experimentais, em excelente acordo.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram discutidos os aspectos relacionados a sínteses, aplicações e caracterizações de pontos quânticos coloidais, sempre respaldados por resultados experimentais.

Na seção de sínteses, mostramos o domínio da produção de PQs com rota química, uma classe de sínteses já consagrada e mostramos resultados promissores nas sínteses por ablação a laser, com diversos materiais. Nesse aspecto do trabalho pretendemos explorar a síntese por ablação a laser de mais materiais e diferentes solventes, e procurar diminuir a dispersão de tamanho, melhorando a eficiência da fluorescência dos PQs, principalmente de CdTe.

As aplicações biológicas aqui apresentadas ilustram um completo estudo sobre a dosagem de material e o protocolo adequado de marcação fluorescente para o estudo *in vivo* de parasitos, em especial o *trypanossoma cruzi*. Nosso grupo pretende continuar a colaboração no estudo deste tipo de parasito e, eventualmente, estudar a marcação fluorescente de mais estruturas biológicas vivas.

Na última parte desta tese discutimos diferentes modelagens do impacto do confinamento quântico nos níveis eletrônicos do material, desenvolvendo um método próprio que, mesmo relativamente simples, foi capaz de descrever os dados experimentais com muito boa precisão. Coube, para este trecho da tese também, a apresentação do trabalho de instrumentação para a obtenção dos resultados. Com a plataforma de caracterização óptica construída pretendemos não só estudar nossas nanoestruturas, mas como também fazer a caracterização de materiais biológicos a baixas temperaturas, focando numa nova gama de medidas para este tipo de amostra.

Os resultados de PLE de dois fótons, corroborando com a teoria, confirmaram o acesso a níveis de transições eletrônicas proibidas por absorção de um fóton, mostrando que nossa técnica pode ajudar na obtenção de um panorama mais completo do comportamento dos portadores nas diferentes bandas do PQ. O próximo passo nesta frente de trabalho é estudar a teoria e

desenvolver os experimentos para a obtenção dos picos de absorção de dois fótons por níveis intersubbanda.

O estudo do comportamento dos portadores nas nanoestruturas possui outro aspecto o qual vale a pena ser considerado para estudos futuros: seus fenômenos de transporte. As aplicações dos PQs nos mercados de Displays e energia solar requerem estudos relacionado a injeção de portadores para obtermos fluorescência e do processo inverso, absorção de luz para recolhimento de corrente elétrica.

Bibliografia

- ¹ ALIVISATOS, A. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933-937, FEB 16 1996 1996. ISSN 0036-8075.
- ² EKIMOV, A.; ONUSHCHENKO, A. QUANTUM SIZE EFFECT IN 3-DIMENSIONAL MICROSCOPIC SEMICONDUCTOR CRYSTALS. **Jetp Letters**, v. 34, n. 6, p. 345-349, 1981 1981. ISSN 0021-3640.
- ³ ROSSETTI, R.; BRUS, L. ELECTRON-HOLE RECOMBINATION EMISSION AS A PROBE OF SURFACE-CHEMISTRY IN AQUEOUS CDS COLLOIDS. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 23, p. 4470-4472, 1982 1982. ISSN 0022-3654.
- ⁴ REED, M. et al. OBSERVATION OF DISCRETE ELECTRONIC STATES IN A ZERO-DIMENSIONAL SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURE. **Physical Review Letters**, v. 60, n. 6, p. 535-537, FEB 8 1988 1988. ISSN 0031-9007.
- ⁵ [ANONYMOUS]. The many aspects of quantum dots. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 6, p. 381-381, JUN 2010 2010. ISSN 1748-3387.
- ⁶ KONSTANTATOS, G.; SARGENT, E. Nanostructured materials for photon detection. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 6, p. 391-400, JUN 2010 2010. ISSN 1748-3387.
- ⁷ LEDENTSOV, N. et al. Quantum dot heterostructures: fabrication, properties, lasers (Review). **Semiconductors**, v. 32, n. 4, p. 343-365, APR 1998 1998. ISSN 1063-7826.
- ⁸ KIM, T. et al. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing. **Nature Photonics**, v. 5, n. 3, p. 176-182, MAR 2011 2011. ISSN 1749-4885.
- ⁹ JANG, E. et al. White-Light-Emitting Diodes with Quantum Dot Color Converters for Display Backlights. **Advanced Materials**, v. 22, n. 28, p. 3076-3080, JUL 27 2010 2010. ISSN 0935-9648.
- ¹⁰ MICHALET, X. et al. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. **Science**, v. 307, n. 5709, p. 538-544, JAN 28 2005 2005. ISSN 0036-8075.
- ¹¹ BIRCH, H.; STUART, C.; LOOI, M. K. The 20 big questions in science. 2013. Disponível em: <<http://www.theguardian.com/science/2013/sep/01/20-big-questions-in-science>>. Acesso em: 11 de Dezembro de 2013.
- ¹² KAMAT, P. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 18737-18753, DEC 4 2008 2008. ISSN 1932-7447.
- ¹³ KONGKANAND, A. et al. Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 12, p. 4007-4015, MAR 26 2008 2008. ISSN 0002-7863.
- ¹⁴ COTTER, D. HIGH-CONTRAST ULTRAFAST PHASE CONJUGATION IN SEMICONDUCTOR-DOPED GLASS. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**, v. 3, n. 8, p. P246-&, AUG 1986 1986. ISSN 0740-3224.

- 15 LOSS, D.; DIVINCENZO, D. Quantum computation with quantum dots. **Physical Review a**, v. 57, n. 1, p. 120-126, JAN 1998 1998. ISSN 1050-2947.
- 16 **BANDWIDTH OF OUR SENSES.** Disponível em: < <http://www.mu-sigma.com/uvnewsletter/links.html#a> >. Acesso em: 11 de Dezembro de 2013.
- 17 RIDLEY, M. **The rational optimist : how prosperity evolves.** 1st U.S. New York: Harper, 2010. 438 p. ISBN 9780061452055.
- 18 AZEVEDO, I.; MORGAN, M.; MORGAN, F. The Transition to Solid-State Lighting. **Proceedings of the Ieee**, v. 97, n. 3, p. 481-510, MAR 2009 2009. ISSN 0018-9219.
- 19 A quantum leap for lighting. Disponível em: < <http://www.economist.com/node/15582161> >. Acesso em: 11 de Dezembro de 2013.
- 20 **Better lighting with quantum dots. A brilliant solution.** ECONOMIST, T.
- 21 BOURZAC, K. Quantum dots go on display. **Nature**, v. 493, n. 7432, p. 283-283, JAN 17 2013 2013. ISSN 0028-0836.
- 22 BIRCH, H.; STUART, C.; LOOI, M. K. The 20 big questions in science. 2013. Disponível em: < <http://www.theguardian.com/science/2013/sep/01/20-big-questions-in-science> >. Acesso em: 11 de Dezembro de 2013.
- 23 NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.). NATIONAL MATERIAL AND MANUFACTURING BOARD.; NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.). DIVISION ON ENGINEERING AND PHYSICAL SCIENCES.; NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.). COMMITTEE ON HARNESSING LIGHT. **Optics and photonics : essential technologies for our nation.** Washington, D.C.: National Academies Press, 2013. xvii, 341 pages ISBN 9780309263771 (pbk.) 0309263778 (pbk.). Disponível em: < http://www.nap.edu/catalog.php?record_id=13491 >.
- 24 ESCH, V. et al. STATE FILLING, COULOMB, AND TRAPPING EFFECTS IN THE OPTICAL NONLINEARITY OF CDTE QUANTUM DOTS IN GLASS. **Physical Review B**, v. 42, n. 12, p. 7450-7453, OCT 15 1990 1990. ISSN 0163-1829.
- 25 DE MEDEIROS, J. A. N. **Desenvolvimento e caracterização de nanoestruturas do tipo CdTe_xS_{1-x} em vidros borossilicatos.** 1992. (Mestrado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp
- 26 TUDURY, G. E. **Medidas de propriedades não lineares resolvidas no tempo em vidros dopados com pontos quânticos semicondutores.** 2001. (Doutorado). Unicamp
- 27 RODRIGUEZ, E. G. **Fabricação de multicamadas de quantum dots de PbTe por laser ablation.** 2004. (Doutorado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp
- 28 ATALA, A. Anthony Atala: Imprimindo um rim humano. 2011. Disponível em: < http://www.ted.com/talks/anthony_atala_printing_a_human_kidney.html >.
- 29 MURPHY, S. V.; ATALA, A. Organ engineering combining stem cells, biomaterials, and bioreactors to produce bioengineered organs for transplantation. **Bioessays**, v. 35, n. 3, p. 163-172, Mar 2013. ISSN 0265-9247. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000314914400006 >.
- 30 KHOSHNEVIS, B. Contour Crafting: Automated Construction. 2012. Disponível em: < <http://tedxtalks.ted.com/video/TEDxOjai-Behrokh-Khoshnevis-Con> >.

- 31 EKIMOV, A. I.; EFROS, A. L.; ONUSHCHENKO, A. A. QUANTUM SIZE EFFECT IN SEMICONDUCTOR MICROCRYSTALS. **Solid State Communications**, v. 56, n. 11, p. 921-924, 1985. ISSN 0038-1098. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1985AUT9900003 >.
- 32 BRUS, L. E. A SIMPLE-MODEL FOR THE IONIZATION-POTENTIAL, ELECTRON-AFFINITY, AND AQUEOUS REDOX POTENTIALS OF SMALL SEMICONDUCTOR CRYSTALLITES. **Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 11, p. 5566-5571, 1983. ISSN 0021-9606. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1983RR56500041 >.
- 33 _____. ELECTRON ELECTRON AND ELECTRON-HOLE INTERACTIONS IN SMALL SEMICONDUCTOR CRYSTALLITES - THE SIZE DEPENDENCE OF THE LOWEST EXCITED ELECTRONIC STATE. **Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403-4409, 1984. ISSN 0021-9606. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1984SQ65600061 >.
- 34 DHONT, J. K. G. **An introduction to dynamics of colloids**. Amsterdam, Netherlands ; New York: Elsevier, 1996. xvii, 642 p. ISBN 0444820094 (acid-free paper).
- 35 CAO, G.; WANG, Y. **Nanostructures and nanomaterials : synthesis, properties, and applications**. 2nd. Hackensack, N.J. ; London: World Scientific, 2011. xiii, 581 p. ISBN 9814324558
- 36 ALMEIDA, D. B. **Pontos quânticos coloidais de semicondutores II-VI encapsados com SiO₂**. 2008. (Mestrado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp
- 37 PANICKER, M. P. R.; KNASTER, M.; KROGER, F. A. CATHODIC DEPOSITION OF CDTE FROM AQUEOUS-ELECTROLYTES. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 4, p. 566-572, 1978. ISSN 0013-4651. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1978EU18200013 >.
- 38 TRIBOULET, R.; SIFFERT, P. **CdTe and related compounds : physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications**. Amsterdam : Elsevier, 2010-, ISBN 9780080464091 (pt. 1) : 120.00
0080464092 (pt. 1) : 120.00.
- 39 LAMER, V.; DINEGAR, R. THEORY, PRODUCTION AND MECHANISM OF FORMATION OF MONODISPERSED HYDROSOLS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950 1950. ISSN 0002-7863.
- 40 LIFSHITZ, I.; SLYOZOV, V. THE KINETICS OF PRECIPITATION FROM SUPERSATURATED SOLID SOLUTIONS. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 19, n. 1-2, p. 35-50, 1961 1961. ISSN 0022-3697.
- 41 WAGNER, C. THEORIE DER ALTERUNG VON NIEDERSCHLAGEN DURCH UMLOSEN (OSTWALD-REIFUNG). **Zeitschrift Fur Elektrochemie**, v. 65, n. 7-8, p. 581-591, 1961 1961.
- 42 TALAPIN, D. et al. Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: Theoretical study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 49, p. 12278-12285, DEC 13 2001 2001. ISSN 1089-5647.
- 43 BALDAN, A. Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys - Part I: Ostwald ripening theories. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 11, p. 2171-2202, JUN 1 2002 2002. ISSN 0022-2461.
- 44 RAO, C. N. R.; MÜLLER, A.; CHEETHAM, A. K. **Nanomaterials chemistry : recent developments and new directions**. WeinheimChichester: Wiley-VCH ;John Wiley, distributor, 2007. xv, 403 p. ISBN 3527316647 (hbk.)

- 45 SUNG, Y.; KWAK, W.; KIM, T. Coarsening kinetics of Mn-doped CdSe nanocrystals. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 4, p. 1186-1190, APR 2008 2008. ISSN 1528-7483.
- 46 JIANG, F.; MUSCAT, A. Ligand-Controlled Growth of ZnSe Quantum Dots in Water during Ostwald Ripening. **Langmuir**, v. 28, n. 36, p. 12931-12940, SEP 11 2012 2012. ISSN 0743-7463.
- 47 YANG, G. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 4, p. 648-698, MAY 2007 2007. ISSN 0079-6425.
- 48 SRINIVASAN, R.; BRAREN, B. ULTRAVIOLET-LASER ABLATION OF ORGANIC POLYMERS. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 6, p. 1303-1316, Sep-Oct 1989. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1989AV59200004 >.
- 49 LAZARE, S.; GRANIER, V. ULTRAVIOLET-LASER PHOTOABLATION OF POLYMERS - A REVIEW AND RECENT RESULTS. **Laser Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 25-40, 1989 1989. ISSN 0278-6273. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1989R912100003 >.
- 50 MILLER, J. C. **Laser ablation : principles and applications**. Berlin ; London: Springer Verlag, 1994. ISBN 3540575715
- 51 FOGARASSY, E.; LAZARE, S. **Laser ablation of electronic materials : basic mechanisms and applications**. Amsterdam ; London: North-Holland, 1992. ISBN 0444892346.
- 52 PATIL, P. P. et al. PULSED-LASER INDUCED REACTIVE QUENCHING AT A LIQUID-SOLID INTERFACE - AQUEOUS OXIDATION OF IRON. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 3, p. 238-241, Jan 19 1987. ISSN 0031-9007. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1987F618200016 >.
- 53 KIM, D.; PARK, H. K.; GRIGOROPOULOS, C. P. Interferometric probing of rapid vaporization at a solid-liquid interface induced by pulsed-laser irradiation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 44, n. 20, p. 3843-3853, Oct 2001. ISSN 0017-9310.
- 54 PARK, H. K. et al. Optical probing of the temperature transients during pulsed-laser induced boiling of liquids. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 5, p. 596-598, Jan 29 1996. ISSN 0003-6951.
- 55 _____. Pressure generation and measurement in the rapid vaporization of water on a pulsed-laser-heated surface. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 7, p. 4072-4081, Oct 1 1996. ISSN 0021-8979.
- 56 _____. Transient temperature during the vaporization of liquid on a pulsed laser-heated solid surface. **Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme**, v. 118, n. 3, p. 702-708, Aug 1996. ISSN 0022-1481.
- 57 YAVAS, O. et al. ENHANCED ACOUSTIC CAVITATION FOLLOWING LASER-INDUCED BUBBLE FORMATION - LONG-TERM-MEMORY EFFECT. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 13, p. 2021-2024, Mar 28 1994. ISSN 0031-9007.
- 58 _____. OPTICAL AND ACOUSTIC STUDY OF NUCLEATION AND GROWTH OF BUBBLES AT A LIQUID-SOLID INTERFACE INDUCED BY NANOSECOND-PULSED-LASER HEATING. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 58, n. 4, p. 407-415, Apr 1994. ISSN 0947-8396.
- 59 DEVAUX, D. et al. GENERATION OF SHOCK-WAVES BY LASER-INDUCED PLASMA IN CONFINED GEOMETRY. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 4, p. 2268-2273, Aug 15 1993. ISSN 0021-8979. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1993LT18300018 >.

- 60 PEYRE, P.; FABBRO, R. Laser shock processing: A review of the physics and applications. **Optical and Quantum Electronics**, v. 27, n. 12, p. 1213-1229, Dec 1995. ISSN 0306-8919. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1995TK68800010 >.
- 61 ASHFOLD, M. N. R. et al. Pulsed laser ablation and deposition of thin films. **Chemical Society Reviews**, v. 33, n. 1, p. 23-31, Jan 10 2004. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000188453100003 >.
- 62 SAITO, K. et al. Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid-liquid interface. **Applied Surface Science**, v. 197, p. 56-60, Sep 30 2002. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000179261100011 >.
- 63 SAITO, K.; SAKKA, T.; OGATA, Y. H. Rotational spectra and temperature evaluation of C-2 molecules produced by pulsed laser irradiation to a graphite-water interface. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 9, p. 5530-5536, Nov 1 2003. ISSN 0021-8979. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000186138600009 >.
- 64 SAKKA, T.; SAITO, K.; OGATA, Y. H. Emission spectra of the species ablated from a solid target submerged in liquid: vibrational temperature of C-2 molecules in water-confined geometry. **Applied Surface Science**, v. 197, p. 246-250, Sep 30 2002. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000179261100042 >.
- 65 SAKKA, T. et al. Laser ablation at the solid-liquid interface: transient absorption of continuous spectral emission by ablated aluminium atoms. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 35, n. 1, p. 65-73, Jan 7 2002. ISSN 0022-3727. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000173593400013 >.
- 66 FURUSAWA, H.; SAKKA, T.; OGATA, Y. H. Characterization of ablated species in laser-induced plasma plume. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 2, p. 975-982, Jul 15 2004. ISSN 0021-8979. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000222391500004 >.
- 67 WANG, B. et al. Nanostructures and self-catalyzed growth of SnO₂. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 7, Oct 1 2005. ISSN 0021-8979. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000232558200026 >.
- 68 BURR, T. A. et al. Carrier transport in thin films of silicon nanoparticles. **Physical Review B**, v. 56, n. 8, p. 4818-4824, Aug 15 1997. ISSN 0163-1829. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1997XV00700081 >.
- 69 GEOHEGAN, D. B. et al. Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 23, p. 2987-2989, Jun 8 1998. ISSN 0003-6951. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000075273900021 >.
- 70 FABBRO, R. et al. PHYSICAL STUDY OF LASER-PRODUCED PLASMA IN CONFINED GEOMETRY. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 2, p. 775-784, JUL 15 1990 1990. ISSN 0021-8979.
- 71 AFONSO, C. et al. LITHIUM-NIOBATE FILMS GROWN BY EXCIMER-LASER DEPOSITION. **Applied Surface Science**, v. 69, n. 1-4, p. 149-155, MAY 1993 1993. ISSN 0169-4332.
- 72 ZAKHAROV, S. et al. PLASMA HEATING BY ULTRASHORT LASER PULSES IN PROCESS OF ELECTRONIC HEAT CONDUCTION. **Jetp Letters-Ussr**, v. 12, n. 1, p. 36-&, 1970 1970.
- 73 CASTANEDA-PRIEGO, R.; RODRIGUEZ-LOPEZ, A.; MENDEZ-ALCARAZ, J. Entropic forces in dilute colloidal systems. **Physical Review E**, v. 73, n. 5, MAY 2006 2006. ISSN 1539-3755.
- 74 JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics**. 3rd. New York ; Chichester: Wiley, 1999. xxi, 808 p. ISBN 047130932X
9780471309321.

- 75 MOREIRA, W. L. **Síntese e Estabilização de Pontos Quânticos Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI**. 2005. (Mestrado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp
- 76 YIN, Y.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. **Nature**, v. 437, n. 7059, p. 664-670, Sep 2005. ISSN 0028-0836. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000232157900040 >.
- 77 GAPONIK, N. et al. Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 29, p. 7177-7185, Jul 2002. ISSN 1520-6106. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000176955900008 >.
- 78 TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N. L. Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties, and perspectives. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 11, p. 3843-3858, Nov 2001. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000172323700012 >.
- 79 QU, L. H.; PENG, Z. A.; PENG, X. G. Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals. **Nano Letters**, v. 1, n. 6, p. 333-337, Jun 2001. ISSN 1530-6984. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000173721200012 >.
- 80 ZHANG, H. et al. Hydrothermal synthesis for high-quality CdTe nanocrystals. **Advanced Materials**, v. 15, n. 20, p. 1712-+, Oct 2003. ISSN 0935-9648. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000186425600005 >.
- 81 _____. The influence of carboxyl groups on the photoluminescence of mercaptocarboxylic acid-stabilized CdTe nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 1, p. 8-13, Jan 2003. ISSN 1520-6106. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000180254900003 >.
- 82 SHAVEL, A.; GAPONIK, N.; EYCHMULLER, A. Factors governing the quality of aqueous CdTe nanocrystals: Calculations and experiment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19280-19284, Oct 2006. ISSN 1520-6106. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000240825900031 >.
- 83 ITINA, T. On Nanoparticle Formation by Laser Ablation in Liquids. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 12, p. 5044-5048, MAR 31 2011 2011. ISSN 1932-7447.
- 84 UMBERGER, J.; LAMER, V. THE KINETICS OF DIFFUSION CONTROLLED MOLECULAR AND IONIC REACTIONS IN SOLUTION AS DETERMINED BY MEASUREMENTS OF THE QUENCHING OF FLUORESCENCE. **Journal of the American Chemical Society**, v. 67, n. 7, p. 1099-1109, 1945 1945. ISSN 0002-7863.
- 85 LAVERDANT, J. et al. Experimental Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals. **Materials**, v. 4, n. 7, p. 1182-1193, JUL 2011 2011. ISSN 1996-1944.
- 86 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy : a textbook for materials science**. 2nd. New York ; London: Springer, 2009. 4 b. ISBN 0387765026 (pbk.)
- 87 TRELENBERG, T. W. et al. Femtosecond pulsed laser ablation of metal alloy and semiconductor targets. **Applied Surface Science**, v. 229, n. 1-4, p. 268-274, May 2004. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000221680100036 >.
- 88 BOROWIEC, A. et al. Femtosecond laser pulse ablation of GaAs and InP: studies utilizing scanning and transmission electron microscopy. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 77, n. 3-4, p. 411-417, Aug 2003. ISSN 0947-8396. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000184296000013 >.

- 89 SATO, S.; SWIHART, M. Propionic-acid-terminated silicon nanoparticles: Synthesis and optical characterization. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 17, p. 4083-4088, AUG 22 2006 2006. ISSN 0897-4756.
- 90 SVRCEK, V.; KONDO, M. Blue luminescent silicon nanocrystals prepared by short pulsed laser ablation in liquid media. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 24, p. 9643-9646, SEP 30 2009 2009. ISSN 0169-4332.
- 91 JIMENEZ, E. et al. Laser-Ablation-Induced Synthesis of SiO₂-Capped Noble Metal Nanoparticles in a Single Step. **Langmuir**, v. 26, n. 10, p. 7458-7463, MAY 18 2010 2010. ISSN 0743-7463.
- 92 JAMIESON, T. et al. Biological applications of quantum dots. **Biomaterials**, v. 28, n. 31, p. 4717-4732, NOV 2007 2007. ISSN 0142-9612.
- 93 DE, M.; GHOSH, P.; ROTELLO, V. Applications of Nanoparticles in Biology. **Advanced Materials**, v. 20, n. 22, p. 4225-4241, NOV 18 2008 2008. ISSN 0935-9648.
- 94 WU, X. et al. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. **Nature Biotechnology**, v. 21, n. 1, p. 41-46, JAN 2003 2003. ISSN 1087-0156.
- 95 TECHNOLOGIES, B. Spectral Overlay Chart. Disponível em: < <https://www.biosearchtech.com/flash/multiplex/multiplex.html> >. Acesso em: 16 de Dezembro de 2013.
- 96 HU, R. et al. Functionalized near-infrared quantum dots for in vivo tumor vasculature imaging. **Nanotechnology**, v. 21, n. 14, APR 9 2010 2010. ISSN 0957-4484.
- 97 WANG, X. et al. Non-blinking semiconductor nanocrystals. **Nature**, v. 459, n. 7247, p. 686-689, JUN 4 2009 2009. ISSN 0028-0836.
- 98 LEWINSKI, N.; COLVIN, V.; DREZEK, R. Cytotoxicity of nanoparticles. **Small**, v. 4, n. 1, p. 26-49, JAN 2008 2008. ISSN 1613-6810.
- 99 YONG, K. et al. Nanotoxicity assessment of quantum dots: from cellular to primate studies. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 3, p. 1236-1250, 2013 2013. ISSN 0306-0012.
- 100 SU, Y. et al. The cytotoxicity of cadmium based, aqueous phase - Synthesized, quantum dots and its modulation by surface coating. **Biomaterials**, v. 30, n. 1, p. 19-25, JAN 2009 2009. ISSN 0142-9612.
- 101 VIEIRA, C. et al. Studying nanotoxic effects of CdTe quantum dots in Trypanosoma cruzi. **Memorias Do Instituto Oswaldo Cruz**, v. 106, n. 2, p. 158-165, MAR 2011 2011. ISSN 0074-0276.
- 102 GOMES, S. et al. CdTe and CdSe Quantum Dots Cytotoxicity: A Comparative Study on Microorganisms. **Sensors**, v. 11, n. 12, p. 11664-11678, DEC 2011 2011. ISSN 1424-8220.
- 103 NEVES, A. Á. R. **Nanocrístais Coloidais de Semicondutores II - VI e IV-VI**. 2002. (Mestrado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp
- 104 DIAS, J.; SILVEIRA, A. Chagas disease in the Americas: current situation and perspectives. **Revista Da Sociedade Brasileira De Medicina Tropical**, v. 38, p. 5-13, 2005 2005. ISSN 0037-8682.
- 105 AZAMBUJA, P.; GARCIA, E. S.; DE SOUZA, W. Doença de chagas. Disponível em: < <http://www.fiocruz.br/chagas/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=11> >.

- 106 MOORHOUSE, A. The Fight for Recognition: Chagas' Disease Meets Controversy. Disponível em: < <http://www.jyi.org/issue/the-fight-for-recognition-chagas-disease-meets-controversy/> >. Acesso em: 13 de Dezembro de 2013.
- 107 Disponível em: < <http://dc205.4shared.com/doc/kCQWTzat/preview.html> >.
- 108 doença de Chagas. Disponível em: < <http://www.fiocruz.br/chagas/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=130> >. Acesso em: 13 de Dezembro de 2013.
- 109 FEDER, D. et al. In vitro and in vivo documentation of quantum dots labeled Trypanosoma cruzi-Rhodnius prolixus interaction using confocal microscopy. **Parasitology Research**, v. 106, n. 1, p. 85-93, DEC 2009 2009. ISSN 0932-0113.
- 110 DE FARIAS, P. et al. Core-shell CdS/Cd(OH)(2) quantum dots: synthesis and bioconjugation to target red cells antigens. **Journal of Microscopy-Oxford**, v. 219, p. 103-108, SEP 2005 2005. ISSN 0022-2720.
- 111 DE THOMAZ, A. A. **Plataforma Fotônica Integrada e suas Aplicações em Estudos de Quantum Dots e Processos Biológicos**. 2013. (Doutorado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp
- 112 _____. **Ferramenta Biofotônica Integrada para Manipulações e Microscopias Confocais**. 2007. (Mestrado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp
- 113 PELEGATI, V. B. **Microscopias de Óptica Não Linear: Fluorescência Excitada por Absorção de Dois Fótons, Geração de Segundo Harmônico e Geração de Terceiro Harmônico**. 2010. (Mestrado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp
- 114 AMOS, W.; WHITE, J. How the Confocal Laser Scanning Microscope entered Biological Research. **Biology of the Cell**, v. 95, n. 6, p. 335-342, SEP 2003 2003. ISSN 0248-4900.
- 115 WHITE, J.; AMOS, W.; FORDHAM, M. AN EVALUATION OF CONFOCAL VERSUS CONVENTIONAL IMAGING OF BIOLOGICAL STRUCTURES BY FLUORESCENCE LIGHT-MICROSCOPY. **Journal of Cell Biology**, v. 105, n. 1, p. 41-48, JUL 1987 1987. ISSN 0021-9525.
- 116 HALBOUT, J. et al. EFFICIENT PHASE-MATCHED 2ND-HARMONIC GENERATION AND SUM-FREQUENCY MIXING IN UREA. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 15, n. 10, p. 1176-1180, 1979 1979. ISSN 0018-9197.
- 117 MARION, J. B.; THORNTON, S. T. **Classical dynamics of particles & systems**. 3rd. San Diego: Harcourt Brace Jovanovich, 1988. xvi, 602 p. ISBN 015507640X.
- 118 **CRC handbook of chemistry and physics**. Boca Raton, FL: Chapman and Hall/CRCnetBASE, CD-ROMs p. 1999.
- 119 MORELLO, G. et al. Temperature and size dependence of nonradiative relaxation and exciton-phonon coupling in colloidal CdTe quantum dots. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 16, p. 5846-5849, APR 26 2007 2007. ISSN 1932-7447.
- 120 LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd. New York: Springer, 2006. xxvi, 954 p. ISBN 9780387312781.
- 121 BECKER, W. **Advanced time-correlated single photon counting techniques**. Berlin ; New York: Springer, 2005. xix, 401 p. ISBN 3540260471
- 122 GMBH, B. H. **The bh TCSPC Handbook**.

- 123 DE OLIVEIRA, C. R. M. **Estudo de confinamento quântico em semicondutores II-V: poços quânticos e pontos quânticos**. 1995. (Doutorado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Unicamp
- 124 PADILHA JUNIOR, L. A. **Estudo de fenômenos ópticos ultra-rápidos lineares e não-lineares em pontos quânticos semicondutores**. 2006. (Doutorado). Unicamp
- 125 REDÍGOLO, M. L. **Caracterização óptica de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea**. 2002. (Doutorado). Unicamp
- 126 MADELUNG, O. **Semiconductors : data handbook**. 3rd. Berlin: Springer, 2004. 691 p. ISBN 3540404880.
- 127 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. New York, : Holt, 1976. xxi, 826 p. ISBN 0030839939.
- 128 SEEGER, K. **Semiconductor physics : an introduction**. 5th. Berlin ; New York: Springer-Verlag, 1991. xiv, 502 p. ISBN 3540538097 (Berlin acid-free paper) 0387538097 (New York acid-free paper).
- 129 CHELIKOWSKY, J.; COHEN, M. NONLOCAL PSEUDOPOTENTIAL CALCULATIONS FOR ELECTRONIC-STRUCTURE OF 11 DIAMOND AND ZINCBLLENDE SEMICONDUCTORS. **Physical Review B**, v. 14, n. 2, p. 556-582, 1976 1976. ISSN 0163-1829.
- 130 LEW YAN VOON, L. C.; WILLATZEN, M. **The k-p method : electronic properties of semiconductors**. Dordrecht ; New York: Springer, 2009. xxi, 445 p. ISBN 9783540928713 9783540928720.
- 131 KANE, E. O. ENERGY BAND STRUCTURE IN P-TYPE GERMANIUM AND SILICON. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 1, n. 1-2, p. 82-99, 1956. ISSN 0022-3697. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1956WH84300012 >.
- 132 _____. BAND STRUCTURE OF INDIUM ANTIMONIDE. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 1, n. 4, p. 249-261, 1957. ISSN 0022-3697. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1957WH84500004 >.
- 133 _____. **Energy band theory**. Amsterdam ; New York New York: North-Holland Pub. Co. ; sole distributors for the USA and Canada, Elsevier North-Holland, 1980. ISBN 0444852980.
- 134 LOWDIN, P. O. A NOTE ON THE QUANTUM-MECHANICAL PERTURBATION THEORY. **Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 11, p. 1396-1401, 1951. ISSN 0021-9606. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1951UC09300014 >.
- 135 LUTTINGER, J.; KOHN, W. MOTION OF ELECTRONS AND HOLES IN PERTURBED PERIODIC FIELDS. **Physical Review**, v. 97, n. 4, p. 869-883, 1955 1955. ISSN 0031-899X.
- 136 LUTTINGER, J. QUANTUM THEORY OF CYCLOTRON RESONANCE IN SEMICONDUCTORS - GENERAL THEORY. **Physical Review**, v. 102, n. 4, p. 1030-1041, 1956 1956. ISSN 0031-899X.
- 137 COHEN-TANNOUJDI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum mechanics**. New York: Wiley, 1977. ISBN 0471164321 (v. 1)

- 138 SERCEL, P.; VAHALA, K. ANALYTICAL FORMALISM FOR DETERMINING QUANTUM-WIRE AND QUANTUM-DOT BAND-STRUCTURE IN THE MULTIBAND ENVELOPE-FUNCTION APPROXIMATION. **Physical Review B**, v. 42, n. 6, p. 3690-3710, AUG 15 1990 1990. ISSN 0163-1829.
- 139 DEOLIVEIRA, C. et al. PHOTOINDUCED INTERSUBBAND TRANSITION IN UNDOPED HGCDTE MULTIPLE-QUANTUM WELLS. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 22, p. 2998-3000, MAY 29 1995 1995. ISSN 0003-6951.
- 140 EFROS, A. L.; ROSEN, M. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. **Annual Review of Materials Science**, v. 30, p. 475-521, 2000. ISSN 0084-6600. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000089332400018 >.
- 141 EKIMOV, A. I. et al. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 10, n. 1, p. 100-107, 01/01 1993.
- 142 FU, H.; WANG, L.-W.; ZUNGER, A. Applicability of the k-p method to the electronic structure of quantum dots. **Physical Review B**, v. 57, n. 16, p. 9971-9987, 04/15/ 1998.
- 143 RIBEIRO JUNIOR, M. F. S. **Cálculos de estrutura eletrônica de materiais e nanoestruturas com inclusão de autoenergia: Método LDA - 1/2**. 2011. (Doutorado). IF-USP,
- 144 BONIN, K.; MCILRATH, T. 2-PHOTON ELECTRIC-DIPOLE SELECTION-RULES. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**, v. 1, n. 1, p. 52-55, 1984 1984. ISSN 0740-3224.
- 145 SAKURAI, J. J.; TUAN, S. F. **Modern quantum mechanics**. Rev. Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1994. x, 500 p. ISBN 0201539292.
- 146 ARFKEN, G. B.; WEBER, H.-J. **Mathematical methods for physicists**. 5th. San Diego: Harcourt/Academic Press, 2001. xiv, 1112 p. ISBN 0120598256.

Apêndice 1: PLE de 1 fóton

A medida de fotoluminescência de excitação por 1 fóton foi efetuada em um espectrômetro comercial ISS PC1 adaptado com um criostato (APD Cryogenics, modelo DISPLEX DE-204SL) de ciclo fechado de He. A Figura 0.1 ilustra o sistema experimental no qual uma lâmpada de arco de xenônio gerava a excitação que era selecionado por um monocromador simples cuja fenda estava ajustada para que o sinal tivesse uma largura de banda de 1 nm. Ao sair do monocromador devidamente colimado, a excitação passava por uma lamínula de quartzo, agindo como um divisor de feixe, e este sinal secundário excitava uma solução saturada de rodamina B em glicerol. Esta solução dispersiva e de alta eficiência quântica garantia que todo o sinal incidente era absorvido, sempre gerando uma luminescência de mesmo espectro proporcional à intensidade da excitação, que era detectada por uma PMT.

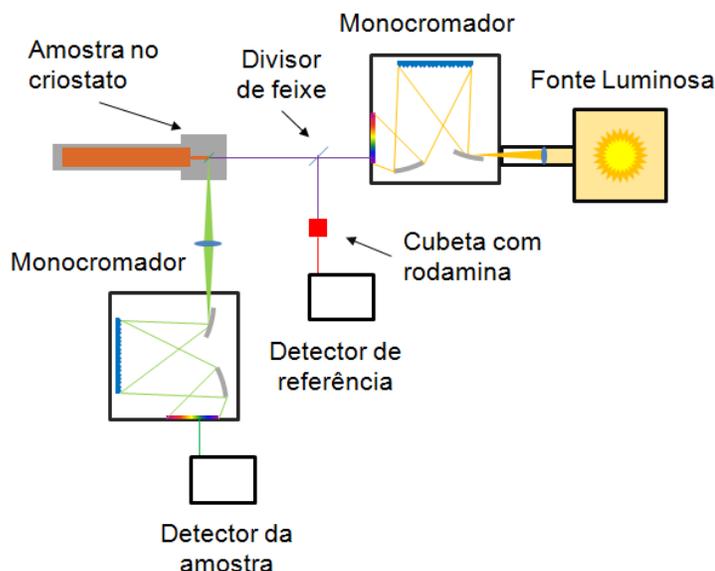


Figura 0.1: ilustração do sistema experimental utilizado para medição da PLE de 1 fóton.

O restante da excitação incidia na amostra, neste caso um filme de PQs, sem uréia, seca como descrito anteriormente, sob uma lamínula sem recobrimento metálico, pois a reflexão da excitação comprometeria a detecção da fluorescência dos PQs. Mesmo assim, a lamínula refletia parcialmente o sinal de excitação, por isso tomamos o cuidado de deixar a amostra no ângulo mais aberto possível para que a reflexão fosse direcionada para longe da janela de coleção. O

sinal de fluorescência captado teve sua janela de comprimento de onda selecionado através de um segundo monocromador, com uma fenda que permitia a passagem de uma banda de 2 nm para uma segunda PMT.

A Figura 0.2 mostra um exemplo de PLE de 1-fóton obtido em 40 K com esse sistema.

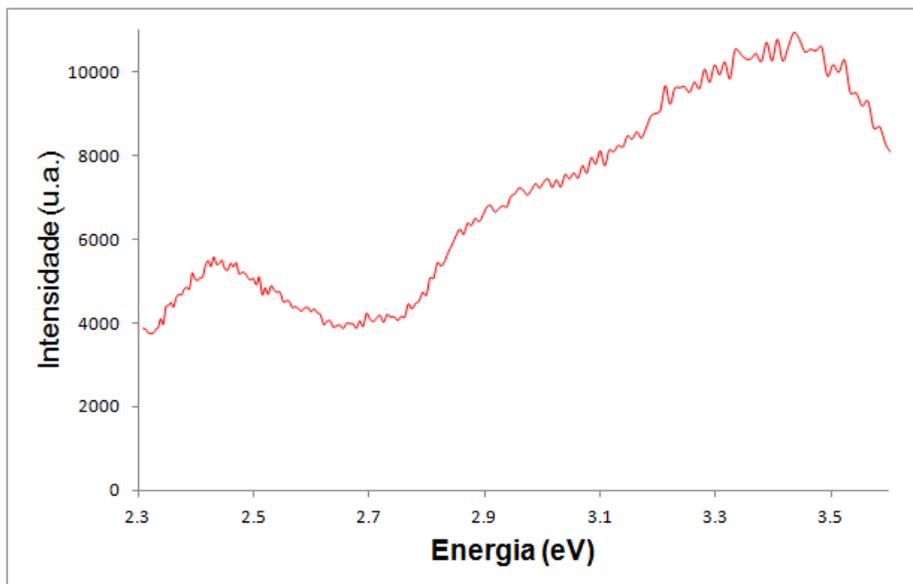


Figura 0.2: PLE de uma ostra de PQs à 40K, com a janela de coleção centrada em 540 nm.