

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

**Síntese, Caracterização e Aplicações de Nanoestruturas
em Fotônica***

Hemerson Pablo Silva Castro

Tese de doutorado realizado sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia e co-orientação do Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Porto Alegre

2016

* Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

- *Porque melhor é a sabedoria do que os rubis; e tudo o que mais se deseja não se pode comparar com ela. Pv. 8:11*

*Dedico esta tese ao Professor
Jandir M. Hickmann pela in-
dicação aos meus orientadores,
pela confiança em mim deposi-
tada e pelo exemplo de pesqui-
sador.*

Agradecimentos

Primeiramente à Deus pela vida.

À minha família.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia (OPTMA) e Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira (L3FNano), especialmente por sempre estarem disponíveis e de portas abertas para me atender, esclarecer minhas dúvidas e debater sobre física.

Aos professores Jackson D. Scholten, Jairton Dupont, Marcos Leite, Daniel Weibel, Marcelo Barbalho e em especial ao professor Fabiano Rodembusch.

Aos amigos e companheiros de laboratório Jesum, Meme, Maurício, Ataídes, Max, Wellington, Virginia, Renato, Magnus, Guilherme, Claire, Vinícius, Eliasibe, Melissa e Henrique.

Agradeço à senhorita Janine Hastenteufel, que foi aluna de IC e me acompanhou grande parte deste doutorado, pela paciência, disposição e por lavar as cubetas (mesmo com cara amarrada :P).

Aos técnicos Júlio, Sílvio e Roberto.

Aos meus colegas estrangeiros Álvaro, Camilo, Jose Luiz, Israel, Alejandro, Danai, Lujan, Alejandra.

Aos meus amigos de surf, churrasco e passeios: Gerson, Marcos, Fernando e Henrique.

Aos meus amigos e companheiros de Farroupilha (IFRS): Bühler, Fernando, Francisquetti, Augusto, João, Raul, Andro, Douglas, Nolvi, Fernandinho, Elisandro, Gregori, Édson, Éverton, Rogério, Rafael, Rosito e em especial ao atirador de elite, doutor em artes marciais e pescador nas horas vagas: Clair Ferraboli.

Aos laboratórios que estiveram de portas abertas para colaborar com este trabalho

e seus responsáveis: Laboratório de Altas pressões (UFRGS) (Prof. Naira), Laboratório de pesquisa em polímeros avançados (IFRS/Farroupilha) (Prof. Édson), Centro de Microscopia Eletrônica (UFRGS) (Prof. Daniel Batista) e Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (UFRGS) (Prof. Daniel Weibel).

Em especial, agradeço aos meus amigos (quase família) Sherdil, Luiz Vinicius, Maurício Salviano, Shazad, Seu Osmar, Dona Marina, Luciane, Bruninha e Seu Bira.

Resumo

Nesta tese de doutorado, apresentamos três trabalhos desenvolvidos durante este processo. No primeiro estudamos a influência da forma do catalisador sobre a fotólise, no segundo produzimos e caracterizamos nanopartículas fluorescentes de carbono e no último desenvolvemos um laser aleatório composto por nanotubos de óxido de tântalo dispersos em solução com rodamina. No primeiro trabalho, observamos que a produção de hidrogênio por dissociação da molécula de água através de fotólise pode ser otimizada a partir do controle da forma do material catalisador. Observamos que, em um sistema onde os nanocatalisadores têm forma tubular, a produção de hidrogênio é quase 6 vezes maior do que quando os catalisadores possuem forma esférica. Através do uso da teoria de espalhamento Rayleigh-Gans e de uma solução no regime quase-estático com o método de campo local foi possível obter resultados analíticos para o espalhamento e absorção de luz para os dois distintos sistemas. Como o processo de fotólise se inicia a partir da absorção da luz, modelamos a diferença de produção de hidrogênio entre os dois sistemas. No segundo, produzimos nanopartículas fluorescentes de carbono por ablação de grafite em diferentes líquidos iônicos, BMI-BF₄, BMI-NTf₂ e OMI-NTf₂, por ablação à laser. As nanopartículas formadas, com diâmetro médio de aproximadamente 3 e 1,5 nm, apresentam uma intensa absorção na região do UV com uma cauda que se estende ao infravermelho. Quando excitadas em 355 nm, as nanopartículas apresentam uma emissão de fluorescência com espectro bem largo na região do visível, tornando-se branca. No último trabalho sintetizamos nanotubos de óxido de tântalo que foram dispersos em uma solução de rodamina B. Nestes sistemas foram realizadas medidas de livre caminho médio de transporte da luz e análises da emissão em função da energia de bombeio, o que resultou no desenvolvimento de um laser aleatório com realimentação incoerente.

Abstract

In this thesis, we present three works developed at this doctorate process. In the first work, we have studied the influence of the photocatalytic form on the water splitting process, in the second we have produced and characterized fluorescent carbon nanoparticles and, in the third, a random laser of tantalum oxide nanotubes suspended in a rhodamine solution, was developed. In the first work, we have observed that the hydrogen production by water splitting can be optimized by controlling the form of the nanocatalysts material. Was also observed that in a system where the nanocatalysts have a tubular form, the hydrogen production is almost 6 times greater than in a system of spherical nanocatalysts. Adopting the Rayleigh-Gans theory and a local field solution in a semi-static approach, we determine analytic solutions of the absorption and scattering cross sections for both systems. By those solutions, we modelate the difference on the amount of the hydrogen produced by nanospheres and nanotubes. In the second work, we have produced fluorescent Carbon nanoparticles by laser ablation of graphite in different Ionic Liquids, BMIM-BF₄, BMIM-NTf₂ and OMI-NTf₂. The produced nanoparticles, with a mean size of 3 and 1.5 nm, presented an intense absorption at the UV region with a tail extended to the IR spectra region. When excited in 355 nm, the nanoparticles presented a broadband fluorescence emission in the visible, becoming white. Lastly, we synthesized tantalum oxide nanotubes that were dispersed in a Rhodamine solution. In this systems we performed measurements of transport mean free path of light and analyzed the emission in function of the pump energy, which results at the development of a random laser with incoherent feedback.

Sumário

1. Introdução	1
2. Influência da Forma do Catalisador na Fotólise	3
2.1 Espalhamento Rayleigh-Gans	4
2.1.1 Espalhamento da Luz por Nanoesferas	7
2.1.2 Espalhamento da Luz por Nanotubos	8
2.2 A Absorção da Luz Através do Método de Campo Local	13
2.2.1 Absorção da Luz por Nanoesferas	13
2.2.2 Absorção da Luz por Nanotubos	14
2.3 Influência da Forma do Catalisador Sobre a Fotólise	17
2.3.1 Síntese e propriedades químicas e estruturais das amostras	18
2.3.2 Produção de H ₂	20
2.3.3 Propriedades óticas	22
2.3.4 Dependência do rendimento quântico aparente com a distribuição angular do espalhamento	26
2.4 Conclusão	29
3. Pontos Quânticos de Carbono	30
3.1 Introdução	30
3.2 Propriedades Gerais de Fluorescência de C-dots	31
3.3 Líquidos Iônicos	34
3.4 Síntese e Caracterização Óptica de C-dots em Líquidos Iônicos	36
3.4.1 Síntese e formação dos C-dots	37
3.4.2 Propriedades fotofísicas	41

3.4.3	Conclusão	48
4.	Amplificação da Luz em Meios Desordenados	50
4.1	O Laser Convencional	50
4.1.1	Absorção e emissão da luz	50
4.1.2	Amplificação da Luz por emissão estimulada	53
4.1.3	Amplificação da emissão espontânea e Oscilador Ótico	55
4.2	O Laser Aleatório	56
4.2.1	Regimes de Transporte e Localização da Luz	57
4.2.2	Localização da Luz em Meios Espalhadores Aleatórios	58
4.2.3	Amplificação da luz em meios com localização fraca e forte	61
4.3	Comparação Entre Lasers Aleatórios em Sistemas com Esferas e Tubos	63
4.3.1	Síntese e Caracterização dos Espalhadores	63
4.3.2	Medidas de retroespalhamento coerente da luz	64
4.3.3	Ação Laser	66
4.3.4	Conclusões	69
5.	Conclusões Gerais	70
	Referências Bibliográficas	i

Lista de Figuras

2.1	Geometria do espalhamento Rayleigh-Gans, \mathbf{n} é a direção de incidência e \mathbf{m} é a direção de espalhamento [17] e \mathbf{d} é a distância entre dois pontos dentro do espalhador.	5
2.2	Espalhamento da luz por dois cilindros coaxiais; <i>a</i>) representação esquemática de um campo eletromagnético incidindo sobre dois cilindros coaxiais com uma orientação arbitrária, <i>b</i>) seção transversal, definindo os índices de refração e os raios dos cilindros, <i>c</i>) modelo para o princípio de superposição aplicado aos campos.	9
2.3	Razão entre as seções de choque de espalhamento normalizadas, considerando $a = 50$ nm, $b = 25$ nm e $l = 4.3 \mu\text{m}$ na equação (2.20)	11
2.4	Variação angular da intensidade de luz espalhada por NTs em vermelho e por NSs em preto. Os parâmetros utilizados foram $\lambda = 274$ nm, $a = 50$ nm, $b = 25$ nm e $l = 4.3 \mu\text{m}$	12
2.5	Análise da morfologia das amostras. Resultados de TEM estão à esquerda e à direita estão os resultados de SEM. Para NT a) e b), MNT nas figuras c) e d), e em e) e f) nanoesferas [23].	19
2.6	Produção de H_2 por NTs, MNTS e NSs em solução de água e etanol.	22
2.7	a) Espectro de reflexão difusa das amostras de nanoesferas (NSs), nanotubos (NTs) e nanotubos modificados (MNTs) em pó, b) espectro de extinção das amostras em solução.	23
2.8	Partes real (azul) e imaginária (vermelho) da permissividade elétrica. a) permissividade elétrica do pentóxido de tântalo [25] e b) permissividade elétrica da solução.	24

2.9	Razão das seções de choque de espalhamento e absorção entre nanotubos e nanoesferas. $N=42$ mínimo de 4, 47 em 274 nm	26
2.10	Rendimento quântico aparente dos nanotubos, nanotubos modificados e nanoesferas.	27
2.11	Variação angular da intensidade de luz espalhada por NTs em azul e por NSs em vermelho para 274 nm. Para uma boa visualização, multiplicamos a curva dos NTs pelo fator de normalização correspondente ao valor mínimo da razão entre as seções de choque da figura 2.3.	28
3.1	SWNTs com as impurezas, a) fluorescência sob irradiação UV, b) histograma da distribuição de tamanhos, c) e d) Imagens de TEM dos SWNTs com os C-dots [26]	31
3.2	Esquema da passivação de C-dots produzidos por ablação em PEG [35]. . .	33
3.3	Fotografia de 4 amostras de C-dots com diferentes tamanhos em luz visível e excitadas por UV [29].	33
3.4	Variação da intensidade de fluorescência dos C-dots em função do tempo [47].	35
3.5	a) Esquema de auto-organização de ILs. b) Inclusão de NPs metálicas em uma rede de ILs, onde existe uma estabilização estérica e eletrostática (<i>eletoestérica</i>) é sugerida pela formação de camadas primárias de ânions e cátions ao redor das NPs. [52]	36
3.6	Representação das moléculas dos três líquidos Iônicos utilizados neste trabalho. Cada cor representa um elemento químico específico: verde, azul, branco, preto, laranja, amarelo e vermelho correspondem a carbono, nitrogênio, hidrogênio, bóro, enxofre, flúor, oxigênio, respectivamente.	37
3.7	Esquema do processo de síntese das nanopartículas de carbono com imagens das amostras antes e depois do processo de produção e separação dos C-dots.	38
3.8	Esquema de estabilização eletrostática dos C-dots produzidos.	39
3.9	Imagens de TEM e HRTEM de C-dots em a) BMI-NTf ₂ e b) OMI-NTf ₂ . A figura c) é um histograma da distribuição do tamanho das partículas. . . .	40

3.10	Medidas de absorção no infravermelho feitas por ATR. As curvas em preto correspondem aos resultados obtidos para o solvente puro e em azul para as amostras com C-dots.	42
3.11	Resultados dos espectros de Absorbância (linha trastejada) e Fluorescência (Linhas contínuas). As linhas contínuas em preto correspondem as suspensões coloidais, em vermelho são apresentados os espectros de fluorescência dos ILs puros e em verde os resultados para os C-dots descontando o valor da fluorescência do estabilizante [57].	43
3.12	Curvas de fluorescência normalizadas para diferentes comprimentos de excitação de C-dots em (a) BMI.BF ₄ , (b) BMI.NTf ₂ and (c) OMI.NTf ₂ . A dependência da FWHM pelo comprimento de excitação é também disposta em (d).	44
3.13	Rendimento quântico de fluorescência. As figuras na coluna à direita correspondem às amostras coloidais e à esquerda apresentam o QY das amostras descontando o valor da fluorescência dos ILs. As figuras a) e b) correspondem as amostras produzidas em BMI.BF ₄ ; c) e d) corresponde às amostras produzidas em BMI.NTf ₂ ; e) e f) correspondem às amostras produzidas em OMI.NTf ₂	45
3.14	Tempo de vida de fluorescência correspondente às três amostras são apresentados nas figuras a), b) e c), onde em preto temos os resultados experimentais e em vermelho o ajuste teórico. Nos <i>insets</i> são apresentadas as curvas correspondendo aos resíduos. A figura d) apresenta o espectro de fluorescência das três amostras excitadas em 310 nm.	47
4.1	Diagrama das interações entre a luz e a matéria; a) absorção, b) Emissão espontânea e c) emissão estimulada.	51
4.2	Diagrama das interações entre a luz e a matéria para sistema de três níveis (esquerda) e quatro níveis (direita)	55
4.3	Esquema de um Oscilador Ótico (Laser)	57
4.4	Esquema da localização da luz [67]	59

4.5	A figura à esquerda representa a distribuição angular da intensidade de luz retroespalhada e a figura da direita os caminhos reversos da luz	60
4.6	Microscopia dos espalhadores, a) Imagem das nanoesferas e b) imagem dos nanotubos	64
4.7	Arranjo experimental para medida do retroespalhamento coerente	65
4.8	Imagem de retroespalhamento coerente capturada pela câmera; a) cone de interferência de nanoesferas e b) cone de interferência de nanotubos.	66
4.9	Medidas experimentais e ajustes para determinação do livre caminho médio.	66
4.10	Arranjo experimental para investigação do efeito de laser aleatório.	67
4.11	Dependência da emissão de acordo com a energia de bombeio. a) e c) apresentam a variação espectral de acordo com a energia de bombeio para as amostras compostas por esferas e tubos, respectivamente. b) e d) correspondem a variação altura do pico em função da energia de bombeio para amostras com esferas e com tubos, respectivamente.	68

Lista de Tabelas

2.1	Composição química da superfície e de estrutura cristalina [24, 23]	21
-----	---	----

Lista de Publicações dos trabalhos realizados durante o doutorado

Artigos

Castro, Hemerson P. S.; Pereira, Magnus K.; Ferreira, Vinícius C.; Hickmann, Jandir M.; Correia, Ricardo R. B., Optical characterization of carbon quantum dots in colloidal suspensions. **Optical Materials Express**, v. 7, p. 401, 2017.

Castro, Hemerson P. S.; Souza, Virgínia S.; Scholten, Jackson D.; Dias, Janine H.; Fernandes, Jesum A.; Rodembusch, Fabiano S.; Dos'Reis, Roberto; Dupont, Jairton; Teixeira, Sérgio R.; Correia, Ricardo R. B. Synthesis and Characterisation of Fluorescent Carbon Nanodots Produced in Ionic Liquids by Laser Ablation. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, p. 138-143, 2016.

Biasi, Iasmin; Dias, Janine H.; Rodrigues, Melissa M.; **Castro, Hemerson P. S.**; Severo, Thiago. C.; Weibel, Daniel; Malfatti, Célia F.; Correia, Ricardo R. B.; Teixeira, Sérgio R. TiO₂ Nanotubes Decorated with Carbon Nanoparticles for Indigo Carmine Photodegradation. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6(1A), p. 65-67, 2016.

Resumos e trabalhos em anais de congressos

Castro, Hemerson P. S.; Scholten, Jackson D.; Souza, Virginia ; Kauling, Alan P.; Fracassi Farias, Calvin A.; Teixeira, Sérgio R.; Dupont, Jairton; Bordalo Correia, Ricardo R. Synthesis and Optical Characterization of Fluorescent C-Dots onto Ionic Liquids. In: **Frontiers in Optics, 2013, Orlando. Frontiers in Optics 2013. Washington:**

OSA. p. FTh3C.2.

Castro, Hemerson P. S.; Gonçalves, Renato V.; Feil, Adriano F.; Migowski, Pedro; Correia, Ricardo R. B.; Teixeira, Sérgio R. Influence of Nanostructures Form Factor on Photocatalysis. In: **Frontiers in Optics, 2012, Rochester. Frontiers in Optics 2012/Laser Science XXVIII. Washington: OSA. p. FTu3A.66.**

Goncalves, Renato V.; Feil, Adriano F.; Castro, Hemerson P. S.; Correia, Ricardo R. B. ; Teixeira, Sérgio R.; Migowski, Pedro; Dupont, Jairton; Wender, Heberton. Light Absorption and Scattering in Photocatalysts for Water Splitting. In: <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/enfmc/xxxvi/sys/resumos/R0667-4.pdf>, 2013, *Águas de Lindóia. Resumos do* <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/enfmc/xxxvi/sys/resumos/R0667-4.pdf>, 2013.

Artigos em preparação

Hemerson P. S. Castro, et. al. Photocatalytic hydrogen production with tantalum oxide nanotubes and nanospheres: Comparison of light harvesting efficiency on photocatalysis (2017).

Hemerson P. S. Castro, et. al. Randon Laser Action on Ta₂O₅ Nanotubes Suspended in Rhodamine 6G (2017).

Hemerson P. S. Castro, et. al. Thermo-optical characterization of C-dots produced by pyrolysis (2017).

Capítulo 1

Introdução

Nas últimas décadas, a tecnologia tem sido guiada para dimensões nanométricas explorando propriedades únicas de partículas ou sistemas com dimensões nanométricas, em especial, nanopartículas semicondutoras ou óxidos metálicos. Suas aplicações se dão em várias áreas, em especial em áreas ligadas à ótica no desenvolvimento de componentes fotônicos. Dentre suas aplicações podemos citar sua imensa contribuição para catálise [1], sensores [2], desenvolvimento de componentes óticos e lasers [3], marcadores celulares e imageamento *in vivo* [4], LEDs Orgânicos [5], meios de ganho [6] e em Lasers aleatórios[7], entre outros.

Com o desenvolvimento dos processos de síntese, atualmente é possível de produzir nanopartículas de diversas formas geométricas. Nanotubos de óxidos metálicos geralmente são produzidos por anodização sobre um substrato metálico. Para TiO_2 e Ta_2O_5 , esta camada pode apresentar diferentes características cristalinas ou amorfas [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14], dependendo dos parâmetros de anodização. A modificação da forma destas nanopartículas pode acarretar em mudanças drásticas em suas propriedades óticas. No Capítulo 2 estudamos quais são as implicações da forma da nanopartícula sobre a produção de H_2 por fotocatalise, através da comparação entre o espalhamento e da absorção da luz para nanopartículas de Ta_2O_5 esféricas e tubulares.

Estudos concernentes a utilização de nanopartículas como fontes de luz também foram desenvolvidos nesta tese. No Capítulo 3 sintetizamos pontos quânticos fluorescentes de carbono (C-dots) em três diferentes líquidos iônicos. Neste trabalho de produção e caracterização dos C-dots analisamos sua morfologia e características estruturais por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de transmissão de

alta resolução (HRTEM) bem como analisar sua composição química de superfície através de absorção de infravermelho (FTIR). Entretanto, nossos resultados mais importantes são na investigação de suas características óticas como: fluorescência, tempo de vida de fluorescência e rendimento quântico.

A utilização de nanopartículas de Titânia (TiO_2) em meios amplificadores óticos possibilitou a descoberta de um dispositivo chamado de laser aleatório [7]. Para se obter emissão de laser aleatório é necessário combinar de forma adequada um meio amplificador, em geral um corante orgânico ou um íon luminescente, e um sistema de partículas espalhadoras, que funcionarão como "espelhos", permitindo o surgimento de processos de re-alimentação e conseqüentemente, produzindo a emissão tipo laser [7]. Sistemas não particulados também podem ser utilizados para a obtenção deste tipo de emissão [15]. De fato, como o único requerimento para que ocorra o espalhamento é que exista uma variação de índice de refração, um arranjo ordenado ou não de nanotubos de Ta_2O_5 dopados com um meio amplificador poderia, dentro de determinadas circunstâncias, funcionar como um sistema para emissão laser aleatório. O uso de estruturas tubulares para a construção de lasers aleatórios abre a possibilidade para o desenvolvimento de dispositivos emissores com propriedades distintas do que o obtido com nanopartículas esféricas. Contudo, este tipo de sistema vem sendo pouco explorado [16]. No capítulo 4, desenvolvemos um laser aleatório sob o regime de realimentação incoerente composto por nanotubos de Ta_2O_5 em solução de Rodamina. Esse sistema foi comparado com outro composto por nanopartículas quasi-esféricas de Ta_2O_5 na mesma solução de Rodamina. Neste capítulo descrevemos síntese dos nanotubos e investigamos sua morfologia através de microscopia eletrônica de varredura. Sobre a caracterização ótica do sistema investigamos o livre caminho médio de transporte da luz nos meios coloidais e também foi observada ação do tipo laser aleatório.

Capítulo 2

Influência da Forma do Catalisador na Fotólise

Nanopartículas semicondutoras em suspensão coloidal têm sido utilizadas com sucesso em diversas aplicações, tais como, elementos emissores de luz, marcadores para imageamento biológico, células solares, fotocatalisadores e laser aleatório, dentre outras. A razão da utilização destas nanopartículas se dá pelas suas propriedades únicas que exploram a modificação da própria estrutura eletrônica, e.g., fenômenos como de confinamento quântico, grande valores da razão entre área superficial e volume, bem como suas propriedades especiais interação com a radiação, onde destacamos a dependência do espalhamento e da absorção linear.

O interesse específico em nanotubos (NTs) é devido à sua forma que, dentre outras características, permite o transporte de cargas fotogeradas ao longo dos NTs. Como consequência, a mobilidade efetiva das cargas deve ser distinta quando comparadas a NSs. Isto poderia, então, ser especialmente utilizado para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, fotodetectores e fotocatalisadores.

Visto que as propriedades ópticas de espalhamento e absorção linear da luz dependem da forma do espalhador, vamos estudar neste capítulo como a forma da partícula altera a seção de choque de absorção (ACS) e a seção de choque de espalhamento (SCS). Para estimar a seção de choque de absorção (ACS) e a seção de choque de espalhamento (SCS) da luz para os dois sistemas coloidais utilizamos dois métodos diferentes, a teoria Rayleigh-Gans (RG) [17] para o espalhamento de luz e o método de campo local (LF) [18] para a absorção. Na teoria RG devemos contar a fase da luz espalhada por um de-

terminado elemento espalhador em campo distante para então obtermos a intensidade da luz espalhada. A LF, por outro lado, consiste em resolver as equações de Laplace com suas específicas condições de contorno no regime quase-estático e então relacionar o fator de campo local à absorção. Nas seções 2.1 e 2.2 estes dois métodos serão apresentados e, por fim, serão empregados para explicar a alteração na produção de Hidrogênio por fotocatalisadores tubulares e esféricos.

2.1 Espalhamento Rayleigh-Gans

O nome espalhamento Rayleigh, atribuído ao espalhamento elástico da luz por partículas muito menores que seu comprimento de onda, é dado em homenagem ao físico britânico Lord Rayleigh por ter sido o primeiro a estudar de forma rigorosa e propor um método para resolver o problema de espalhamento da luz. Segundo Rayleigh, o espalhamento da luz é resultado da polarizabilidade das partículas, ou seja, o campo elétrico oscilante da onda de luz interage com as cargas dentro de uma partícula fazendo com que elas oscilem na mesma frequência que o campo elétrico incidente. Estes dipolos oscilantes irradiam na mesma frequência para todas as direções [17]. Para o espalhamento Rayleigh, por partículas isotrópicas, temos que a intensidade do campo elétrico espalhado depende da polarizabilidade α do meio e da polarização do campo incidente como [17]:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1 + \cos^2 \theta)k^4 V^2}{2r^2} |\alpha|^2. \quad (2.1)$$

Nesta equação, $(1 + \cos^2 \theta)/2$ é devido às duas possíveis componentes da polarização do campo eletromagnético incidente (paralela e perpendicular), $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda, V é o volume da partícula, r é a posição do observador. A equação acima pode explicar a coloração azulada do céu, como a intensidade aumenta inversamente proporcional à λ^4 , temos que a maior intensidade de luz espalhada do espectro visível se dá para os menores comprimentos de onda.

Além do que foi mencionado acima, devemos considerar a interferência das ondas espalhadas que atravessam a estrutura. O princípio físico básico que compõe esta consideração é muito simples: cada elemento de volume da partícula espalha a luz in-

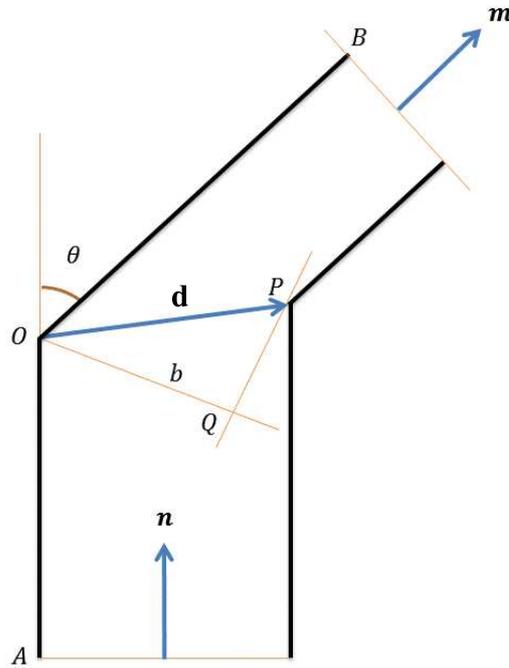


Fig. 2.1: Geometria do espalhamento Rayleigh-Gans, \mathbf{n} é a direção de incidência e \mathbf{m} é a direção de espalhamento [17] e \mathbf{d} é a distância entre dois pontos dentro do espalhador.

dependentemente dos outros elementos de volume. As ondas espalhadas em uma dada direção por todos estes elementos interferem devido às diferentes posições dos elementos de volume no espaço. Para calcular os efeitos de interferência, temos que considerar as fases de todas as ondas espalhadas em um determinado ponto e então adicionar as amplitudes complexas. Isto significa que devemos adicionar um fator de fase $e^{i\delta}$ de cada elemento ao campo espalhado, e assim teremos um fator que depende especificamente da forma da partícula, dado por:

$$R(\theta, \varphi) = \frac{1}{V} \int e^{i\delta} dV, \quad (2.2)$$

onde a fase δ depende do ângulo θ de espalhamento e do ponto P . Utilizando a mesma abordagem de van de Hulst [17], considera-se um vetor unitário \mathbf{n} e outro \mathbf{m} na direção da onda espalhada. Desde que tenhamos uma origem arbitrária O chamaremos OP de \mathbf{d} ,

então o atraso de fase de duas ondas partindo dos pontos O e P é expresso então por

$$\delta = k\mathbf{d}(\mathbf{m} - \mathbf{n}). \quad (2.3)$$

O vetor $\mathbf{m}-\mathbf{n}$ tem o comprimento $2 \sin \frac{\theta}{2}$ ao longo da bissetriz de direções \mathbf{m} e $-\mathbf{n}$. Isto pode ser visto geometricamente na figura 2.1, de modo que todos os pontos no plano $OQ = b$ tenham a mesma diferença de fase

$$\delta = 2kb \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.4)$$

Isto sugere que a integração deve ser realizada por meio de fatias perpendiculares à bissetriz, cada fatia tendo uma área B e largura db . Então reescrevemos a equação 2.2 da seguinte maneira:

$$R(\theta, \varphi) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} B e^{ikb2 \sin \frac{\theta}{2}} db. \quad (2.5)$$

A amplitude do campo espalhado depende simplesmente da amplitude encontrada no espalhamento Rayleigh multiplicado por uma função chamada de fator de forma que é independente da polarização. O fator de forma pode ser obtido através de uma simples integral para a maioria das partículas que possuam uma forma geométrica simples e sejam pequenas. A intensidade total de luz espalhada se torna então:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1 + \cos^2 \theta) k^4 V^2}{2 r^2} \left(\frac{m^2 - 1}{4\pi} \right)^2 |R(\theta, \varphi)|^2. \quad (2.6)$$

$|R(\theta, \varphi)|^2$ é o fator de forma devido à diferença de fase e o termo entre parênteses corresponde à polarizabilidade de pequenas partículas e m é o índice de refração relativo ao meio hospedeiro. A dependência do volume ao quadrado ocorre porque cada elemento de volume do espalhador dá origem à um campo espalhado diferente, então a luz espalhada em um determinado ponto em r por todos os elementos de volume interferem devido às diferentes posições dos elementos espalhadores no espaço. Podemos concluir aqui que esta

teoria é um método eficiente e simples para calcular o SCS da luz por pequenas partículas, porém limitado, pois não leva em conta o campo local e o efeito de outros espalhadores próximos a partícula.

Neste trabalho faremos uso das seguintes considerações: inicialmente consideramos um espalhador com sua parte imaginária do índice de refração negligenciável (a absorção será considerada na próxima seção). Adicionalmente, a diferença entre os deslocamentos de fase nas distintas projeções do campo elétrico dentro da estrutura do espalhador serão ignoradas, pois iremos observar o campo espalhado em um ponto distante do espalhador. Nas subseções 2.1.1 e 2.1.2 estudaremos separadamente o espalhamento por nanopartículas esféricas e tubulares.

2.1.1 Espalhamento da Luz por Nanoesferas

Como foi mencionado na seção anterior, devemos então calcular o termo de fator de forma da partícula. Para a esfera deveremos realizar uma integração contando fases, de forma que integraremos sobre fatias perpendiculares a bissetriz em coordenadas cartesianas. Para simplificar este cálculo, devemos fazer as seguintes substituições na eq. 2.5 [17].

$$x = ka, b = za, u = 2x \sin \frac{\theta}{2}, \delta = zu. \quad (2.7)$$

deste modo a área da fatia se torna $B = \pi a^2(1 - z^2)$ e $db = adz$, o que nos dá

$$\begin{aligned} R(\theta, \varphi) &= \frac{1}{V} \int_{-1}^1 e^{izu} a^2(1 - z^2) adz \\ &= \frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) \\ &= \left(\frac{9\pi}{2u^3} \right)^{1/2} J_{\frac{3}{2}}(u). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Segundo a eq. 2.6, temos que a intensidade de luz espalhada pode então ser dada por

$$\frac{I_{sca}}{I_0} = \frac{k^4 |m^2 - 1|^2 (1 + \cos^2 \theta)}{32\pi^2 r^2} V_{NS}^2 \left[\frac{9\pi}{2(ka \sin \frac{\theta}{2})^3} \right]^{1/2} J_{\frac{3}{2}} \left(2ka \sin \frac{\theta}{2} \right), \quad (2.9)$$

onde $J_{\frac{3}{2}}(2ka \sin \frac{\theta}{2})$ é uma função cilíndrica de Bessel de ordem 3/2. Para obter a SCS devemos integrar a eq. 2.9 em uma grande esfera, obtendo então:

$$C_{sca}^{NS} = \frac{k^4 |\varepsilon - 1|^2}{16\pi} V_{NS}^2 \varphi_{NS}(ka), \quad (2.10)$$

sendo

$$\varphi_{NS}(ka) = \int_0^\pi (1 + \cos^2 \theta) \left[\frac{9\pi}{2(ka \sin \frac{\theta}{2})^3} \right] J_{\frac{3}{2}}^2 \left(2ka \sin \frac{\theta}{2} \right) \sin \theta d\theta. \quad (2.11)$$

2.1.2 Espalhamento da Luz por Nanotubos

Consideremos inicialmente o caso de um cilindro com um campo eletromagnético incidindo sobre ele com uma direção arbitrária. O feixe ao ser espalhado vai ter um deslocamento de fase ao longo de uma elipse com orientação β em relação ao eixo do cilindro. O método empregado nesta seção difere um pouco do que foi apresentado na seção (2.1.1). Para simplificar nosso cálculo dividiremos a integral em duas partes, uma que nos dê a contribuição transversal e a outra a contribuição longitudinal, como $R(\theta, \varphi) = R_t(\theta, \varphi) \times R_l(\theta, \varphi)$.

Para a contribuição transversal temos:

$$\begin{aligned} R_t(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\pi a^2} \int_{-a}^a e^{2ik \sin \frac{\theta}{2} y \sin \beta} 2\sqrt{a^2 - y^2} dy \\ &= \frac{2}{v} J_1(v), \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde $v = 2ka \sin \frac{\theta}{2} \sin \beta$. Para a contribuição longitudinal temos:

$$R_l(\theta, \varphi) = \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} e^{2ik \sin \frac{\theta}{2} z \cos \beta} dz$$

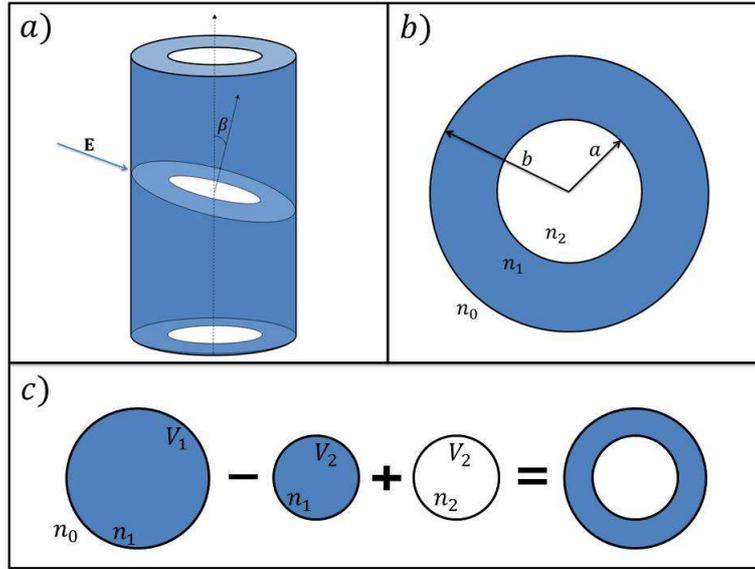


Fig. 2.2: Espalhamento da luz por dois cilindros coaxiais; a) representação esquemática de um campo eletromagnético incidindo sobre dois cilindros coaxiais com uma orientação arbitrária, b) seção transversal, definindo os índices de refração e os raios dos cilindros, c) modelo para o princípio de superposição aplicado aos campos.

$$= \left(\frac{\pi}{2u} \right)^{1/2} J_{\frac{1}{2}}(u). \quad (2.13)$$

onde $u = kl \sin \frac{\theta}{2} \cos \beta$.

O fator de forma será dado então pelo produto das equações (2.12) e (2.13). No entanto, se o cilindro for infinitamente longo, podemos considerar somente a contribuição longitudinal, pois $R(\theta, \varphi) = R_t(\theta, \varphi) \times R_l(\theta, \varphi) \approx R_l(\theta, \varphi)$. Como o cilindro só possui simetria axial devemos então calcular o valor médio do fator de forma para garantir que o tubo esteja em qualquer orientação possível e então associá-lo à intensidade de luz espalhada. Realizando a média sobre todas as orientações possíveis de um nanotubo, a intensidade radial espalhada ao longo do ângulo θ em relação ao eixo de incidência é:

$$\frac{I_{sca}}{I_0} = \frac{k^4 |m^2 - 1|^2 (1 + \cos^2 \theta)}{32\pi^2 r^2} V_{cil}^2 \left[\frac{1}{kl \sin \frac{\theta}{2}} Si \left(2kl \sin \frac{\theta}{2} \right) - \text{sinc}^2 \left(kl \sin \frac{\theta}{2} \right) \right], \quad (2.14)$$

onde Si é a função seno-integral. Para os nanotubos, o campo espalhado pode ser calculado a partir do princípio de superposição [19] como exposto na Figura 2.2, devemos calcular o campo nas duas diferentes regiões do cilindro, de modo que:

$$\begin{aligned} E_1 &= \left(\frac{1}{2n_0\varepsilon_0c} \right)^{1/2} \frac{k^2 V_1}{r} \frac{m_1 - 1}{4\pi} \left(\frac{\pi}{2u} \right)^{1/2} J_{1/2}(u), \\ E_2 &= \left(\frac{1}{2n_0\varepsilon_0c} \right)^{1/2} \frac{k^2 V_2}{r} \frac{m_1 - 1}{4\pi} \left(\frac{\pi}{2u} \right)^{1/2} J_{1/2}(u), \\ E_3 &= \left(\frac{1}{2n_0\varepsilon_0c} \right)^{1/2} \frac{k^2 V_2}{r} \frac{m_2 - 1}{4\pi} \left(\frac{\pi}{2u} \right)^{1/2} J_{1/2}(u). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Assim, está claro que o campo total espalhado é então $E_{NT} = E_1 - E_2 + E_3$, obtendo então

$$E_{NT} = \left(\frac{1}{2n_0\varepsilon_0c} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{2u} \right)^{1/2} \frac{k^2}{4\pi r} J_{1/2}(u) \left[1 + f^2 \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1 - 1} \right) \right] V_1, \quad (2.16)$$

aqui definimos a razão entre os volumes como $f^2 = a^2/b^2$. Para o caso de um tubo oco, $m_2 = 1$, donde temos então que $V_{NT} = (1 - f^2)V_1$. Assim a intensidade de luz espalhada torna-se

$$\frac{I_{sca}}{I_0} = \frac{k^4 |m^2 - 1|^2 (1 + \cos^2 \theta)}{32\pi^2 r^2} V_{NT}^2 \left[\frac{1}{kl \sin \frac{\theta}{2}} Si \left(2kl \sin \frac{\theta}{2} \right) - sinc^2 \left(kl \sin \frac{\theta}{2} \right) \right]. \quad (2.17)$$

Integrando a eq. 2.17 e considerando todos ângulos possíveis em uma grande esfera, obtemos a SCS como:

$$C_{sca}^{NT} = \frac{k^4 |\varepsilon - 1|^2}{16\pi} V_{NT}^2 \varphi_{NT}(kl), \quad (2.18)$$

de maneira que

$$\varphi_{NT}(kl) = \int_0^\pi (1 + \cos^2 \theta) \left[\frac{1}{kl \sin \frac{\theta}{2}} Si \left(2kl \sin \frac{\theta}{2} \right) - sinc^2 \left(kl \sin \frac{\theta}{2} \right) \right] \sin \theta d\theta. \quad (2.19)$$

Visto que a integral acima é sobre θ , $\varphi_{NT}(kl)$ é uma função que depende do número de onda do meio e do comprimento longitudinal da partícula, esta integral pode ser resolvida com a ajuda de uma tabela ou utilizando um software como o Mathematica ou Maple.

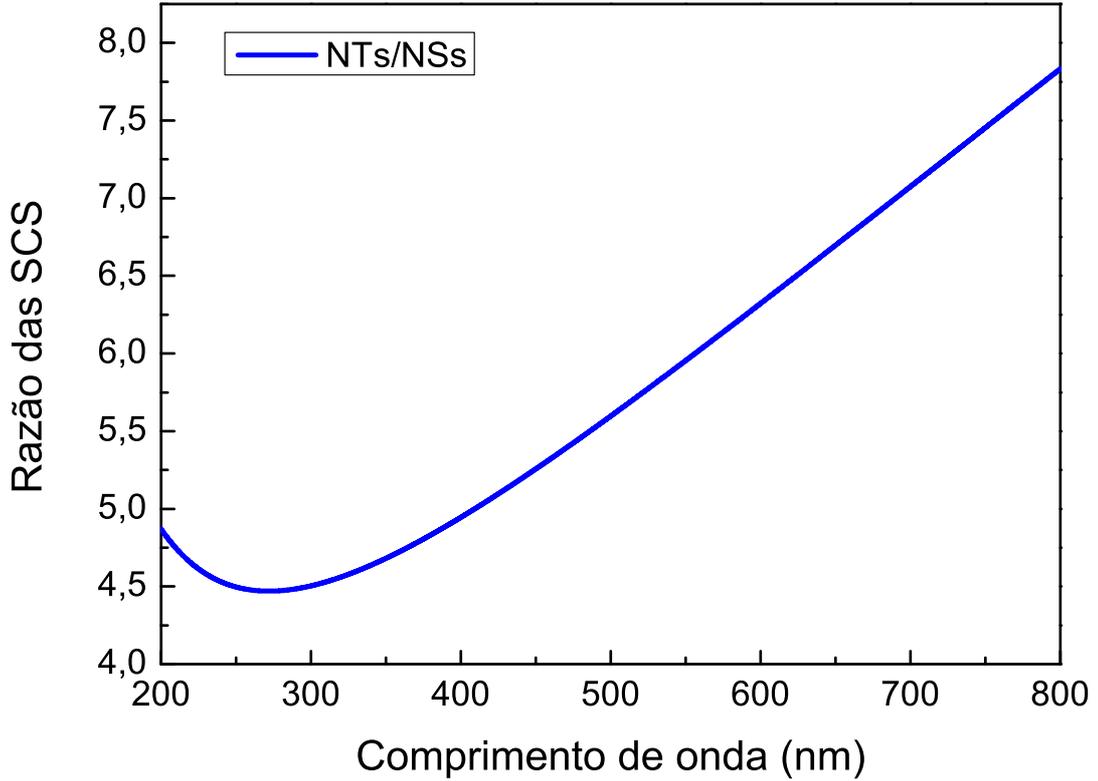


Fig. 2.3: Razão entre as seções de choque de espalhamento normalizadas, considerando $a = 50 \text{ nm}$, $b = 25 \text{ nm}$ e $l = 4.3 \text{ }\mu\text{m}$ na equação (2.20)

Após normalizar as SCS pelo volume do material, podemos então comparar a NTSCS com a NSSCS, de modo que obtemos

$$\frac{C_{sca}^{NT}}{NC_{sca}^{NS}} = N \frac{\varphi_{NT}(kl)}{\varphi_{NS}(ka)}, \quad (2.20)$$

sabendo que $N = \frac{V_{NT}}{V_{NS}}$ é o número de esferas com raio a para que tenha a mesma massa que um tudo de raio externo b e comprimento l . Comparando as equações (2.17) e (2.9),

podemos observar que o fator de forma está governando o comportamento da intensidade de luz espalhada, como pode ser melhor observado na figura 2.4 a distribuição angular do espalhamento. Ao analisar tanto a intensidade de luz espalhada quanto as SCSs, podemos concluir que uma maior quantidade de luz espalhada ocorre para os NTs em comparação com o sistema composto por NSs; por outro lado, para os nanotubos a luz é espalhada para pequenos ângulos θ o que aumenta a quantidade de luz que penetra no sistema, enquanto que a maior quantidade de luz será dispersa angularmente, penetrando pouco em um sistema de NSs.

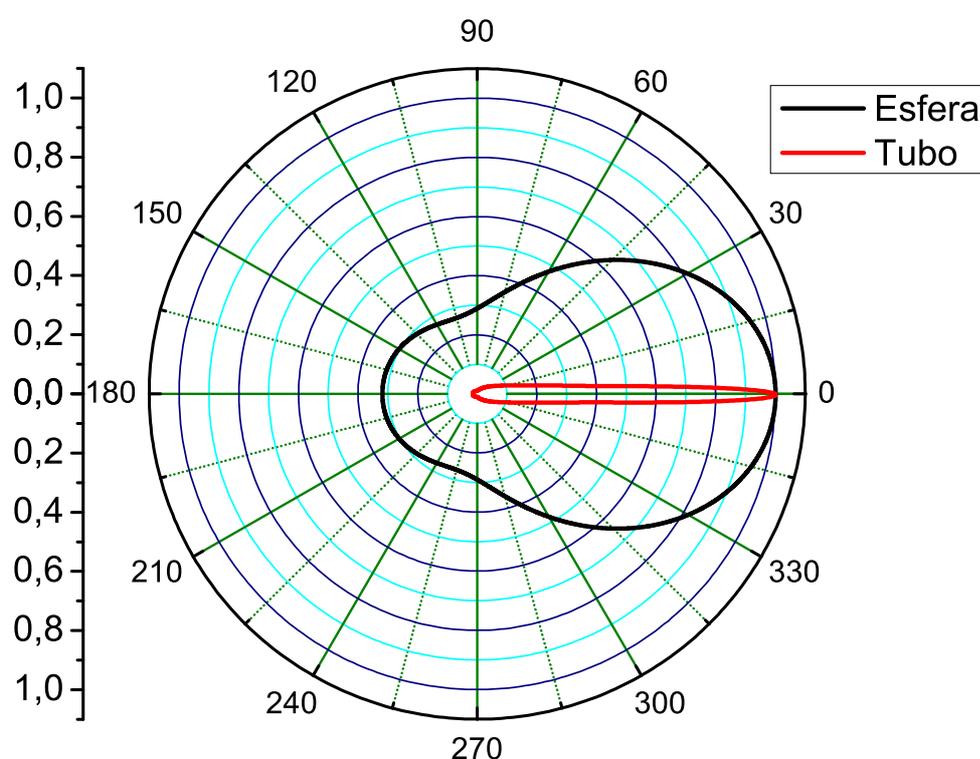


Fig. 2.4: *Variação angular da intensidade de luz espalhada por NTs em vermelho e por NSs em preto. Os parâmetros utilizados foram $\lambda = 274 \text{ nm}$, $a = 50 \text{ nm}$, $b = 25 \text{ nm}$ e $l = 4.3 \text{ }\mu\text{m}$.*

2.2 A Absorção da Luz Através do Método de Campo Local

Existem muitos métodos que permitem calcular a seção de choque de absorção de um sistema específico, tais como, a teoria Mie e espalhamento Rayleigh-Gans. No entanto, utilizando a teoria Mie só poderíamos obter resultados numéricos para o caso dos NTs e o espalhamento Rayleigh-Gans não é tão apurado quanto o método de campo local neste caso. Nesta seção, estudaremos a absorção da luz através de uma solução quase-estática para partículas imersas em um campo eletromagnético onde serão consideradas as distintas correções de campo local sobre as componentes do campo elétrico.

2.2.1 Absorção da Luz por Nanoesferas

A aproximação quase-estática para partículas sujeitas a um campo eletromagnético nos proporcionará algumas correções distintas sobre a absorção, pois acrescentará um termo mais apurado do campo local sobre as componentes do campo elétrico. Vamos agora estudar a absorção da luz por uma partícula esférica e semicondutora. Para o caso de uma esfera dielétrica imersa em um campo elétrico uniforme (E_0), podemos resolver a equação de Laplace e obter o seguinte campo interno [20]:

$$E_{NS} = \left(\frac{3\varepsilon_h}{2\varepsilon_h + \varepsilon_i} \right) E_0, \quad (2.21)$$

sendo ε_h a constante dielétrica do hospedeiro e ε_i a constante dielétrica da inclusão (partícula). Isto ilustra que o campo elétrico dentro da partícula é atenuado e que o fator de campo local é portanto:

$$f(\omega) = \frac{3\varepsilon_h}{2\varepsilon_h + \varepsilon_i}. \quad (2.22)$$

Contudo, para a ACS de pequenas partículas utilizaremos aqui uma expressão geralmente usada e explorada na literatura [20] dada por:

$$C_{abs}^{NS} = \frac{\omega}{n_h c} V_i |f(\omega)|^2 (2n_i k_i), \quad (2.23)$$

onde ω é a frequência angular de excitação, c é a velocidade da luz no vácuo, n_h é o índice de refração do meio hospedeiro, V_i é o volume da inclusão, $|f(\omega)|^2$ é um fator de campo local que reflete a razão do campo elétrico dentro da nanoestrutura em relação ao meio e n_i (k_i) são as partes real e imaginária do índice de refração [18].

Substituindo agora a eq. 2.22 em 2.23, obtemos então para a ACS de uma nano-esfera a seguinte expressão:

$$C_{abs}^{NS} = \frac{\omega}{n_h c} V_{NS} \left| \frac{3\varepsilon_h}{2\varepsilon_h + \varepsilon_i} \right|^2 (2n_i k_i). \quad (2.24)$$

2.2.2 Absorção da Luz por Nanotubos

Consideremos dois cilindros coaxiais, com permissividades elétricas ε_2 e ε_3 imersos em um meio com ε_1 . Aqui calcularemos inicialmente o potencial elétrico, a partir dele calcularemos o campo na região do cilindro externo e então associaremos o fator de campo local à seção de choque de absorção (ACS).

Sabendo que a solução geral da equação de Laplace em coordenadas cilíndricas é dado por [21]

$$V_{0,\nu} = G_0 + F_0 \ln \frac{\rho}{\rho_0} + \sum_{\nu \neq 0} (G_\nu \rho^\nu + F_\nu \rho^{-\nu}) (C_\nu \cos \nu\theta + D_\nu \sin \nu\theta), \quad (2.25)$$

devemos então aplicar as condições de contorno para os três meios, o meio externo (região 3), a casaca do cilindro (região 2) e o interior oco (região 1). Na região 3, temos que considerar que quando $\rho \rightarrow \infty$ o potencial deve ser associado ao campo elétrico homogêneo incidente. O potencial também deve ser uma função par, devido a sua simetria, ou seja, $V(\theta) = V(-\theta)$. Deste modo, temos que

$$V_3 = V_0 - E_0 \cos \theta + \frac{B_1}{\rho} \cos \theta + \frac{B_2}{\rho} \cos 2\theta + \dots \quad (2.26)$$

Para o potencial na região interna, temos que considerar a não divergência do mesmo para nenhum valor de ρ cancelando assim os termos que apresentam $1/\rho$. Os termos com senos, também serão cancelados devido a paridade do potencial. O potencial no cilindro pode ser expresso então por:

$$V_1 = C_0 + C_1\rho \cos \theta + B_2\rho^2 \cos 2\theta + \dots \quad (2.27)$$

Por fim, o potencial na região 2 também será par, assumindo uma forma mais geral dada por:

$$V_2 = G_0 + F_0 \ln \frac{\rho}{\rho_0} + G_1\rho \cos \theta + \frac{F_1}{\rho} \cos \theta + G_2\rho \cos 2\theta + \frac{F_2}{\rho} \cos 2\theta + \dots \quad (2.28)$$

O potencial na interface deve ser sempre contínuo, de modo que

$$V_1(\rho = a) = V_2(\rho = a)$$

$$V_2(\rho = b) = V_3(\rho = b). \quad (2.29)$$

Além disto, a componente do deslocamento elétrico normal à superfície também deve ser contínua, de modo que

$$\mathbf{D}_1 \cdot \hat{\rho} = \mathbf{D}_2 \cdot \hat{\rho}, \quad (\rho = a)$$

$$\mathbf{D}_2 \cdot \hat{\rho} = \mathbf{D}_3 \cdot \hat{\rho}, \quad (\rho = b). \quad (2.30)$$

Tomando então as condições de contorno acima citadas, podemos determinar as constantes e obter o potencial elétrico nas três regiões. Sabendo que $\mathbf{E} = -\nabla V$, e após uma extensa manipulação algébrica [21], podemos obter os campos elétricos nas três regiões, de modo que na casca temos:

$$\mathbf{E}_2 = - \left[\frac{F_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1}{a^2 \varepsilon_2 - \varepsilon_1} - \frac{F_1}{\rho^2} \right] \cos \theta \hat{\theta} + \left[\frac{F_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1}{a^2 \varepsilon_2 - \varepsilon_1} + \frac{F_1}{\rho^2} \right] \sin \theta \hat{\theta}, \quad (2.31)$$

onde

$$F_1 = \frac{2E_0 \varepsilon_0 a^2 b^2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{b^2 (\varepsilon_0 + \varepsilon_2) (\varepsilon_2 + \varepsilon_1) - a^2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_0) (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}. \quad (2.32)$$

Para calcular a ACS baseada no modelo quase-estático, devemos obter primeiro o campo quadrático médio na região da casca, dado por:

$$\bar{E}_2^2 = \frac{1}{s} \int \int E_2^2 r dr d\theta. \quad (2.33)$$

onde θ é o ângulo entre a coordenada radial e a componente radial do campo incidente, deste modo temos que o campo quadrático médio na região da casca torna-se:

$$\bar{E}_2^2 = \frac{\varepsilon_1^2 [(\varepsilon_2 + \varepsilon_0)^2 + p^2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_0)^2]}{[(\varepsilon_2 + \varepsilon_1) (\varepsilon_2 + \varepsilon_0) - p^2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_0) (\varepsilon_2 + \varepsilon_1)]^2} \bar{E}_0^2. \quad (2.34)$$

$$\bar{E}_2^2 = |f_\perp|^2 \bar{E}_0^2.$$

Como estamos interessados em estudar um tubo, temos que $\varepsilon_1 = \varepsilon_0$. Assim temos que o meio externo é o mesmo meio do cilindro interno, formando então um tubo. Assim temos que

$$|f_\perp|^2 = 4 \frac{(\varepsilon_r + 1)^2 + p^2 (\varepsilon_r - 1)}{[(\varepsilon_r + 1)^2 - p^2 (\varepsilon_r - 1)]^2}. \quad (2.35)$$

Devemos observar que se fizermos $p = 0$ temos então o resultado para um fio (cilindro infinito) e está de acordo com os resultados da literatura [18]. Já para o campo *paralelo* ao eixo do tubo temos que esta componente tem a mesma magnitude em todas as regiões, portanto

$$\bar{E}_2^2 = |f_\parallel|^2 \bar{E}_0^2 = \bar{E}_0^2. \quad (2.36)$$

Para uma onda se propagando em uma determinada direção definida pelo vetor de onda \vec{k} , o campo elétrico incidente \vec{E}_0 tem as correspondentes componentes longitudinal e transversal sobre o tubo de referência com eixos orientados ao longo do vetor radial em coordenadas esféricas:

$$\vec{E}_{NT} = \{E_{\parallel}, E_{\perp}\} = E_0 \cos \alpha, E_0 \sin \alpha. \quad (2.37)$$

A ACS para a luz não polarizada pode ser obtida calculando a média sobre todas as possíveis distribuições angulares do eixo do cilindro realizando uma integral em um ângulo sólido dado por $d(\sin \alpha)$, resultando em

$$C_{abs}^{NT} = \left(C_{abs}^{NT}\right)_{\parallel} + \left(C_{abs}^{NT}\right)_{\perp} = kV_{NT} \frac{2Im\{\varepsilon\}}{n_{NT}} \left(\frac{4}{3} |f_{\parallel}|^2 + \frac{2}{3} |f_{\perp}|^2\right). \quad (2.38)$$

Como nosso intuito neste trabalho é comparar a ACS entre NTs e NSs normalizadas, devemos portanto fazer a razão entre as ACS delas. Obtemos então

$$\frac{C_{abs}^{NT}}{NC_{abs}^{NS}} = \left(\frac{4}{3} + \frac{8}{3} \left| \frac{(\varepsilon_r + 1)^2 + p^2(\varepsilon_r - 1)}{[(\varepsilon_r + 1)^2 - p^2(\varepsilon_r - 1)]^2} \right| \right) / \left(\frac{3}{2 + \varepsilon_r}\right) \quad (2.39)$$

aqui observamos a dependência explícita das constantes dielétricas do material e do meio hospedeiro ainda sobre a razão das ACS.

2.3 Influência da Forma do Catalisador Sobre a Fotólise

A fotocatalise é a base de uma tecnologia amigável ao meio ambiente através da transformação de energia solar em energia química. Em 1972, Fujishima e Honda mostraram que um eletrodo de TiO_2 poderia dissociar fotocataliticamente a molécula de água e produzir os gases H_2 e O_2 sob alguns potenciais de "bias" e irradiação da luz ultravioleta. Após isto, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos a fim de aumentar a atividade fotocatalítica de nanoestruturas que possam dissociar a água desta maneira. Os estudos para aumentar a eficiência da produção de H_2 se baseiam principalmente em quatro aspectos. O primeiro destes é a busca de materiais ou combinações deles que possam substituir o TiO_2 .

Como segundo, podemos citar a modificação da estrutura eletrônica, que se baseia na dopagem de nanopartículas catalíticas, a fim de estender a região de absorção da luz. Em terceiro lugar, é possível fabricar nanopartículas com facetas de cristal com alta energia de superfície expostas, ou mesoporos, a fim de aumentar a área superficial podendo oferecer mais sítios ativos durante o processo da reação fotocatalítica. Por fim, ressaltamos aqui o fato que se pode aumentar a eficiência de utilização da luz via o controle da estrutura espacial do catalisador, mas nesta a quantidade de estudos relevantes é muito escassa.

Em geral o processo de fotólise pode ser compreendido em três passos: primeiro, a luz incidente induz uma transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução promovendo um número igual de vacâncias; segundo, os buracos e os elétrons excitados migram para a superfície da partícula; terceiro, eles reagem por sua vez com as moléculas de água promovendo a dissociação em H_2 e O_2 . Como vimos aqui, o primeiro passo para todo o processo ocorre na absorção da luz, onde uma alta eficiência de utilização da luz incidente é um método efetivo para aumentar a performance fotocatalítica. Além do fenômeno da absorção outro processo que ocorre é o do espalhamento, onde a luz incidente pode ser espalhada pela partícula e redirecionada para várias outras direções. Torna-se claro que podemos então aumentar a eficiência deste processo de fotólise ou fotocatalise controlando o espalhamento e a absorção do sistema. Neste trabalho investigamos o espalhamento e a absorção de nanopartículas esféricas e tubulares, e observaremos como o espalhamento e a absorção da luz poderá influenciar a eficiência de produção de hidrogênio comparando os dois sistemas.

2.3.1 Síntese e propriedades químicas e estruturais das amostras

As amostras de nanotubos, utilizadas neste trabalho, de Ta_2O_5 foram produzidas no Laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas (L3FNano) por anodização[24]. A anodização do Ta (99,9%) foi realizada sob um potencial constante de 55 V durante 30 min em um eletrólito composto por $H_2SO_4 + 1 \text{ vol.}\% \text{ HF} + 4 \text{ vol.}\% \text{ H}_2O$ em 50°C . Quando anodizados os nanotubos estão em estado amorfo [22], para controlar a cristalinidade destes nanotubos, submetemos os mesmos à tratamentos térmicos sob as temperaturas de 800 e 1000°C . Podemos observar na figura 2.5 de a-d) a morfologia dos nanotubos através das

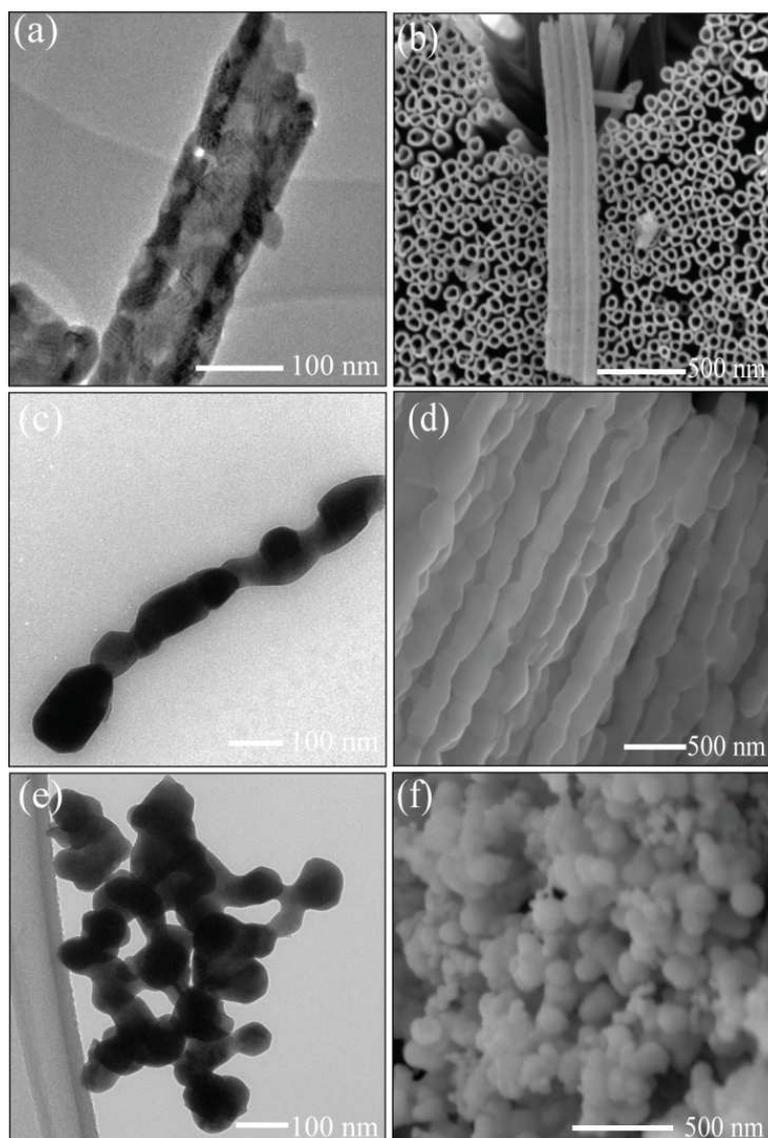


Fig. 2.5: *Análise da morfologia das amostras. Resultados de TEM estão à esquerda e à direita estão os resultados de SEM. Para NT a) e b), MNT nas figuras c) e d), e em e) e f) nanoesferas [23].*

imagens e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os nanotubos apresentaram um diâmetro médio em torno de 100 nm, com parede de aproximadamente 25 nm e comprimento em torno de $4,3 \mu\text{m}$. As imagens a) e b) correspondem as amostras tratadas a 800 graus, onde observamos que sua morfologia tubular é completamente preservada. Entretanto, quando os NTs são tratados à temperatura de 1000 graus, como pode ser observado na figura 2.5 c) e d), eles começam a sofrer deformação em sua forma tubular formando grãos em suas paredes, chamados aqui

nanotubos modificados (MNT). Esta deformação pode ser atribuída ao crescimento dos cristalitos acompanhando o aumento da temperatura de tratamento. As amostras com formato esféricos possuem um diâmetro em torno de ~ 100 nm.

Em fotocatalise, não somente o tamanho dos cristais, mas a composição química da superfície e o grau de cristalinidade são pontos importantes para serem considerados. Muitos estudos têm sugerido que a cristalinidade e o tamanho dos cristalitos são os fatores mais importantes para a produção solar de hidrogênio [74]. Assim, algumas medidas complementares foram realizadas e estes parâmetros foram avaliados para cada amostra. A tabela 2.1 fornece um resumo dos dados destas propriedades para cada catalisador (como descrito detalhadamente na tese de Renato *et. al.* [23]). Para analisar a composição química da superfície e os estados de oxidação foi utilizado a técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS). Os dados de XPS mostraram a presença de Ta 4f e O 1s em uma razão de O/Ta de 2,2, 2,5 e 2,0 para NTs, MNTs e NSs, respectivamente [23]. Estes valores estequiométricos apresentados são consistentes e aceitos com os valores teóricos para Ta_2O_5) [75]. Estas análises de XPS mostraram que a superfície química de todas amostras é bem similar. Os tamanhos médio de cristalitos e o grau de cristalinidade dos NTs, MNTs e NSs foram avaliados por difração de raio-X. O tamanho do cristalito e o grau de cristalinidade dos NTs foi sempre menor que comparados aos valores dos MNTs e NSs. Os nanotubos apresentaram cristalitos de tamanho médio de 15,4 nm e grau de cristalinidade de 34%. Os nanotubos modificados e as nanoesferas têm valores bem próximos de tamanho de cristalito, 52,4 e 49,0 nm, respectivamente. Contudo, o grau de cristalinidade dos MNTs foram quase o dobro do valor das NSs.

2.3.2 Produção de H_2

Para medir a atividade fotocatalítica de produção de H_2 foi utilizado um reator fotoquímico de quartzo. No reator foi colocado 8 mL da solução de água e etanol (23,8%) e 8 mg dos fotocatalisadores em suspensão sobre um agitador magnético. A mistura foi degaseificada com evacuação/Ar por 30 min para remover quaisquer outros gases e então irradiada por um simulador solar com uma lâmpada Xe de 240 W de potência (Cermex). A quantidade produzida de gás foi então monitorada por um cromatógrafo. Na figura 2.6

Tab. 2.1: Composição química da superfície e de estrutura cristalina [24, 23]

		Estrutura			
			NTs	MNTs	NSs
Superfície química	XPS wt%	Ta 4f	21	15	22
		O 1s	46	37	44
		O/Ta	2,2	2,5	2,0
Cristal	Estrutura		Ort	Ort	Ort
	Cs (nm)		15,4	52,4	49
	Xc (%)		34	63	37

podemos observar a produção fotocatalítica de H_2 pelo tempo de irradiação para as três amostras. Como podemos observar a evolução de H_2 aumenta linearmente com o tempo de irradiação para todas as amostras. As esferas produziram uma quantidade similar aos nanotubos tratados a $100^\circ C$. No entanto, os nanotubos tratados a $800^\circ C$ apresentaram uma eficiência cerca de 5,5 vezes maior que as outras nanopartículas, apesar de se tratar da mesma massa de coloides e a área superficial ser praticamente a mesma.

Vários trabalhos sugerem que o grau de cristalinidade pode desempenhar um papel fundamental na atividade fotocatalítica de um fotocatalisador [76]. É esperado que a atividade fotocatalítica deve aumentar de acordo com o grau de cristalinidade devido a redução de defeitos na rede que operam como uma armadilha prendendo e formando centros de recombinação de elétrons e vacâncias fotogeradas. Desta forma, é esperado que a amostra com maior grau de cristalinidade (MNTs) pudesse gerar uma quantidade maior de H_2 em comparação com as outras amostras. Contudo, observamos que a amostra com menor grau de cristalinidade, i.e., e com forma tubular demonstrou maior atividade fotocatalítica para a produção de H_2 . Adicionalmente à cristalinidade, os parâmetros óticos também podem influenciar este processo. Em geral, um semiconductor apropriado deve ser capaz de absorver fótons com energia equivalente ou maior que 1,23 eV, separando os processos de oxidação e redução. Ademais, o espalhamento e a absorção da luz apresentam uma grande dependência da forma do fotocatalisador e isto deve ser considerado.

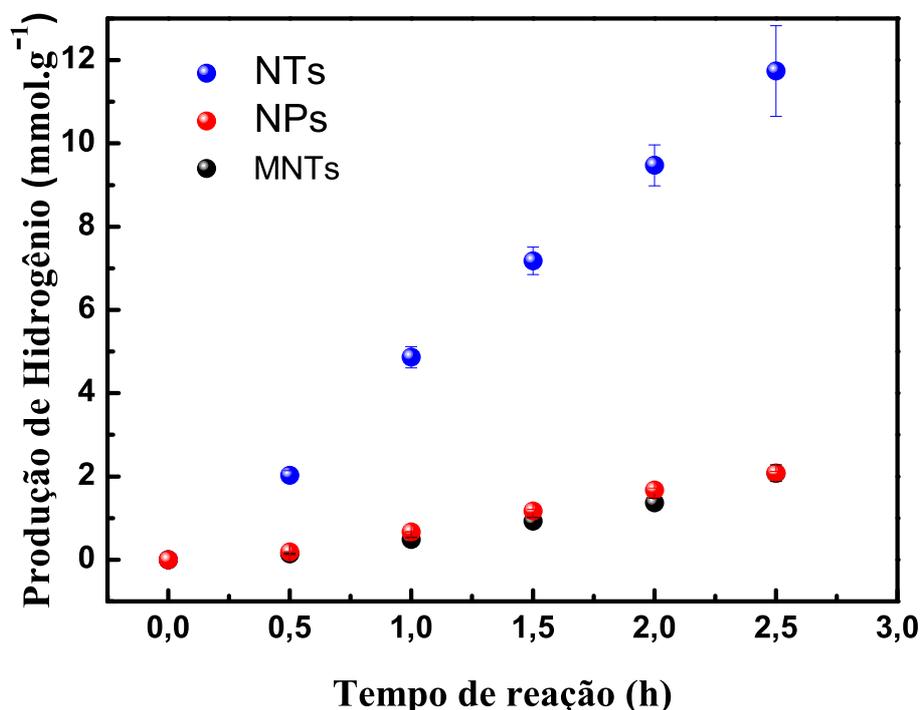


Fig. 2.6: Produção de H_2 por NTs, MNTS e NSs em solução de água e etanol.

2.3.3 Propriedades óticas

Reflexão difusa e espectro de extinção

Para entender o papel da interação da luz com estes sistemas, realizamos medidas espectrais de reflexão difusa das amostras em pó e medidas de extinção espectral da luz das amostras em solução como preparadas que estão apresentadas na figura 2.7 a) e b), respectivamente. Ambas medidas de reflexão difusa foram realizadas em um UV-Vis Varian Carry 5000. As medidas de reflexão difusa foram realizadas na amostra em pó colocada ao fundo de uma esfera integradora (acessório do espectrômetro) de modo que pudesse coletar a luz que era espalhada para trás (menos a retroespalhada). As medidas do espectro de extinção das três amostras foram obtidas para as amostras em soluções coloidais, como preparadas para a medida de produção de H_2 .

Não somente a forma, mas também a diversidade da estrutura cristalina apresentada, modificou as propriedades de absorção e refração dos materiais, bem como a

propagação da luz nestes meios desordenados. Como resultado direto, a eficiência de fotocatalise deve ter sido afetada pelas variações no coeficiente de absorção e também pelo caminho efetivo de propagação da luz dentro das amostras. Pode ser observado na Figura 2.7 a) que as três amostras apresentaram o mesmo valor para o "band gap", mas com diferenças observadas na região do UV e do IV próximo. Na figura 2.7 b) vemos que, em solução, as amostras apresentaram uma diferença bem mais significativa, principalmente na região do UV, próximo ao "gap". Isto indica que deve haver uma diferença entre a ACS das diferentes amostras. A figura 2.7b) apresenta os resultados de extinção das amostras, os resultados mostraram diferentes comportamentos para as amostras em solução. Para comprimentos de onda mais curtos, próximos ao "gap", os nanotubos apresentaram valores de extinção maiores que as nanoesferas com um máximo cerca de 2,4 vezes em 263 nm. Acima de 500 nm os nanotubos apresentam valores menores que as nanoesferas. Devido à dificuldade de separar as contribuições da absorção e do espalhamento dos dados de extinção, realizamos análises teóricas da SCS e da ACS para nanotubos e nanoesferas.

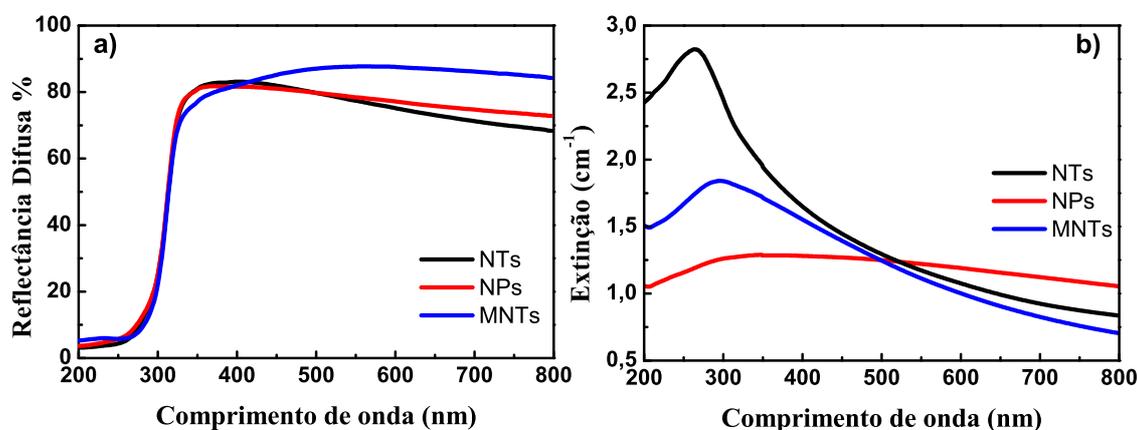


Fig. 2.7: a) Espectro de reflexão difusa das amostras de nanoesferas (NSs), nanotubos (NTs) e nanotubos modificados (MNTs) em pó, b) espectro de extinção das amostras em solução.

Claramente, a diferença na produção de hidrogênio foi influenciada, tanto pelo espalhamento, quanto pela absorção da luz. Apesar da SCS total dos NTs ser maior que das NSs, devemos atentar ao fato de que para os NTs o espalhamento é direcionado para dentro da amostra em pequenos ângulos de desvio, ao contrário do caso das esferas, como

discutido na seção 2.1.2. Note que a quantidade de luz refletida para ângulos maiores é bem maior para as NSs que para os NTs, de modo que para um coloide composto por NTs em solução a quantidade de luz que irá penetrar no sistema é muito maior. Assim, ao invés de desperdiçar radiação espalhando-a para fora do reator, os NTs tendem agora a espalhar para dentro do sistema possibilitando assim que a luz incidente que seria desperdiçada, por um sistema composto por NSs, seja absorvida posteriormente por outras partículas no reator.

Elipsometria

De acordo com o modelo introduzido na seção 2.2, as seções de choque de absorção dependem dos valores das permissividades elétricas (ϵ) da solução e dos catalisadores. Para medir a ϵ da solução utilizamos um elipsometro SOPRA GES-5E e os dados analisados pelo software WinElli do equipamento. Na figura 2.8 podemos observar que para a solução de água e etanol, tanto as partes real e imaginária da constante dielétrica aumentam para a região do UV, aqui podemos observar que os valores para $\text{Im}[\epsilon]$ são muito pequenos, tornando a absorção praticamente desprezível. Os valores para a permissividade elétrica do Ta_2O_5 foram extraídos de [25] onde tanto as partes real e imaginária crescem bruscamente na região do UV como reproduzido na figura 2.8 a).

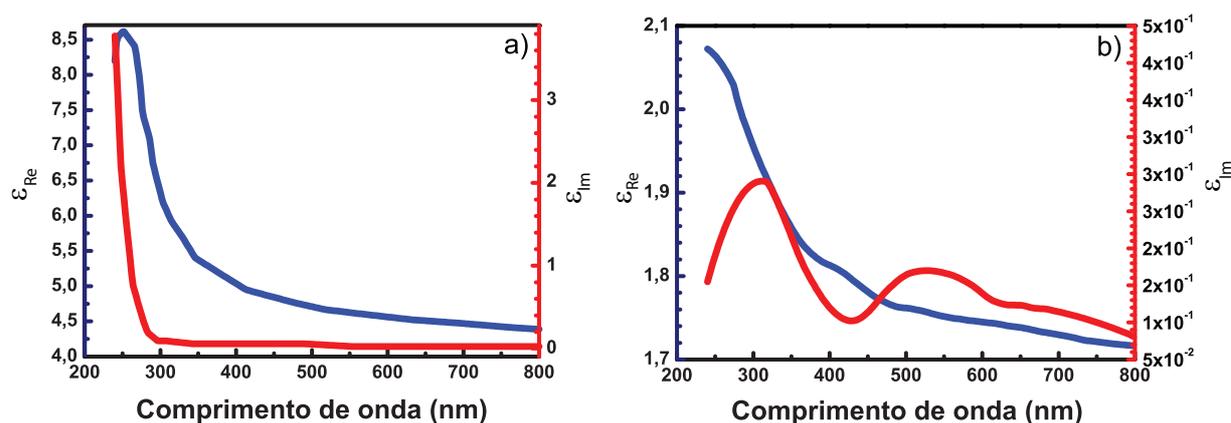


Fig. 2.8: Partes real (azul) e imaginária (vermelho) da permissividade elétrica. a) permissividade elétrica do pentóxido de tântalo [25] e b) permissividade elétrica da solução.

Análise pelo modelo teórico

Para avaliar a contribuição do espalhamento de luz, realizamos uma análise segundo a aproximação Rayleigh-Gans que se baseou no princípio de superposição para obtermos uma expressão analítica das SCS para os NTs e comparamos aos resultados derivados com as nanoesferas [17] da amostra padrão. A SCS foi calculada para nanotubos muito longos onde realizamos uma média para considerar todas as possíveis orientações em respeito ao campo eletromagnético incidente (detalhes na seção 2.1). Como foi visto, demonstramos as SCS para os nanotubos e nanoesferas, as equações 2.13 e 2.8 são conhecidas como fator de forma para NTs e NSs, respectivamente. Podemos observar na figura 2.4 que a distribuição angular da luz espalhada apresenta uma dependência notável de acordo com a forma do espalhador. A SCS dos NTs possui uma distribuição pronunciada para pequenos ângulos, transmitindo uma grande parte da luz quando comparada com as nanoesferas quando $\theta \sim 0$. Adicionalmente, vale mencionar que a razão entre as seções de choque de espalhamento apontam para uma quantidade total de luz espalhada bem maior para os NTs que para as NSs (Figura 2.3).

Através dos dados da permissividade elétrica na região entre 250 e 800 nm averiguamos o comportamento da razão entre a seção de choque de absorção desses dois componentes como expressos na equação 2.39. Na figura 2.9 podemos destacar dois pontos importantes que são estritamente dependentes da forma e da permissividade elétrica das partículas. Note que na razão existe um mínimo de espalhamento em 274 nm onde o espalhamento total dos NTs corresponde a pouco mais de 4,4 vezes que o espalhamento total de luz para as NSs (dependência intrínseca da forma) e a absorção dos nanotubos aumentam em relação a das esferas principalmente na região do gap, para energias acima de 4 eV (310 nm).

Como expresso pela equação 2.3 o decréscimo relativo na SCS para NTs está implícito na razão do fator de forma, $N\varphi_{NT}(kl)/\varphi_{NS}(kr)$, e representa um decaimento no espalhamento total para a região onde $l > \lambda > r$. Nos dados experimentais, o espectro de reflexão difusa apresenta um aumento na região do visível para os NTs, que é maior do que para NSs. A medida de extinção no UV, é maior que para as NSs, isto está de acordo com o resultado predito para a razão das ACSs, que tem um valor constante cerca de 3.6

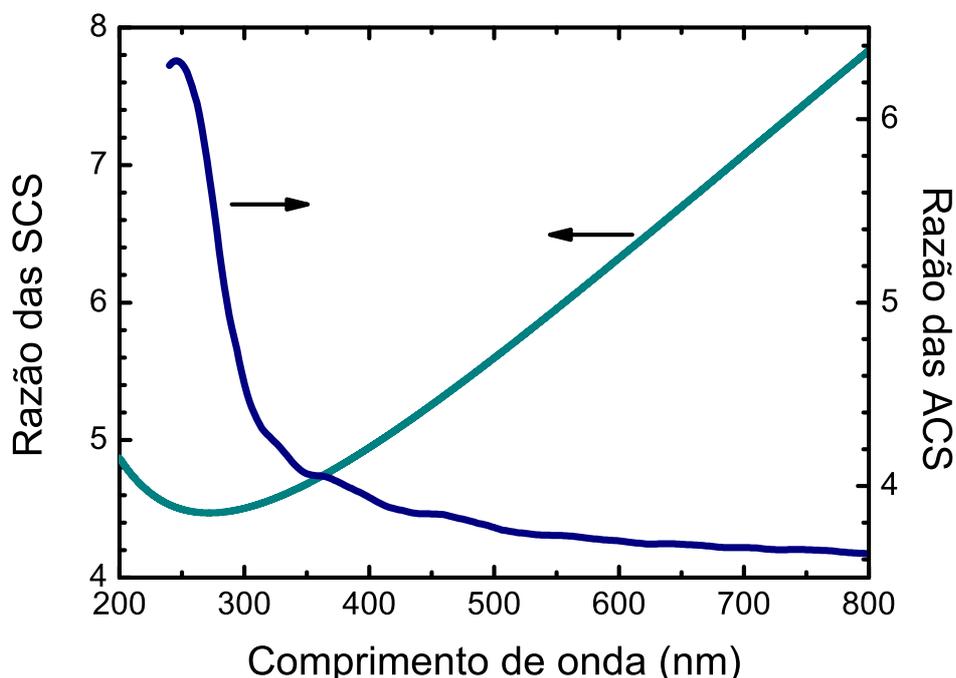


Fig. 2.9: Razão das seções de choque de espalhamento e absorção entre nanotubos e nanoesferas. $N=42$ mínimo de 4,47 em 274 nm

vezes maior na região visível e aumenta para 6.3 na região do UV. A extinção produzida por NTs no espectro visível é maior que das NSs mas, como predito pela figura 2.4, uma grande fração da luz espalhada pelos NTs é coletada pela medida fotométrica nesta direção em comparação as NSs.

2.3.4 Dependência do rendimento quântico aparente com a distribuição angular do espalhamento

Uma técnica padrão para determinar a eficiência de um sistema fotocatalítico é a medida do rendimento quântico aparente (AQY - *aparent quantum yield*). O rendimento quântico para uma reação fotoquímica é definido como a razão entre a reação induzida por um fóton e o número total de fótons incidentes sobre o fotocatalisador [77]. O AQY do sistema fotocatalisador foi medido utilizando ferrioxalato de potássio excitado em 254 nm [78]. O AQY dos NTs, MNTs e NSs foram medidos por actinometria química utilizando

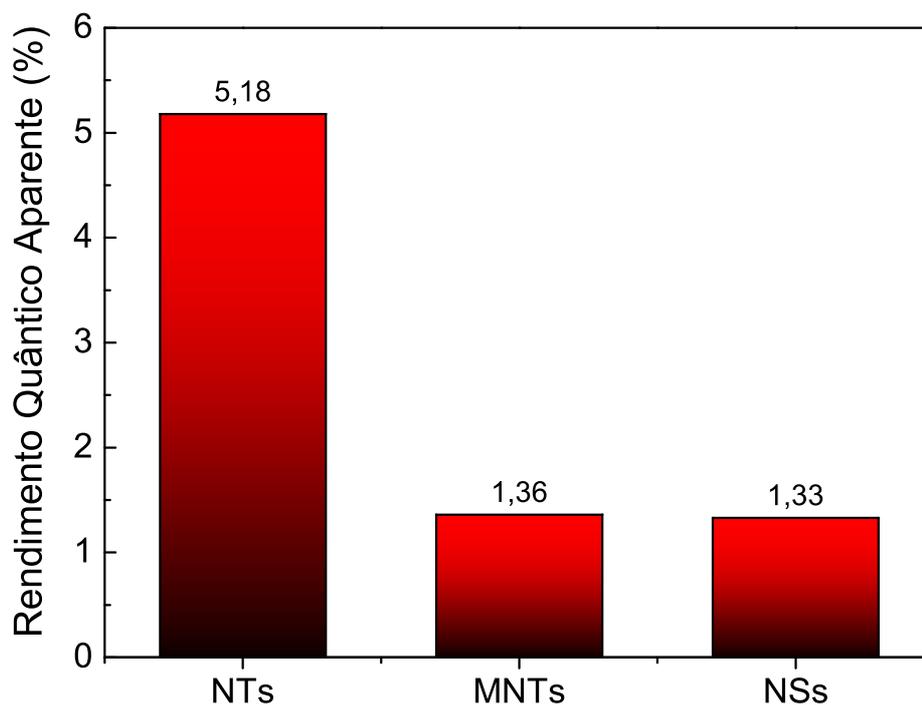


Fig. 2.10: *Rendimento quântico aparente dos nanotubos, nanotubos modificados e nanoesferas.*

ferroxalato de potássio. Os resultados do AQY são apresentados na figura 2.10. Os nanotubos apresentaram um rendimento quântico aparente extraordinário quando comparados aos MNTs e as NSs. Os nanotubos apresentaram um AQY de 5,18% enquanto os MNTs e as NSs apresentaram 1,36% e 1,33%, respectivamente [23].

Como observamos na figura 2.11, que representa a distribuição angular da intensidade de luz espalhada, os nanotubos espalham preferencialmente em uma região angular estreita, enquanto o espalhamento de luz para as nanoesferas é distribuído para ângulos maiores, com uma reflexão muito mais pronunciada. Assim, na SCS total dos nanotubos, uma grande quantidade de luz espalhada corresponde a pequenos desvios no vetor de onda e, contribuem para um grande comprimento de penetração da luz no meio desordenado, permitindo uma interação mais efetiva da luz com a solução coloidal. Por outro lado, para as nanoesferas, a distribuição angular da luz espalhada diminui a quantidade de luz que penetra na solução coloidal, podendo ainda estar em um regime de espalhamento múltiplo. Esta característica difusiva pode ser observada a olho nu. A solução composta por nano-

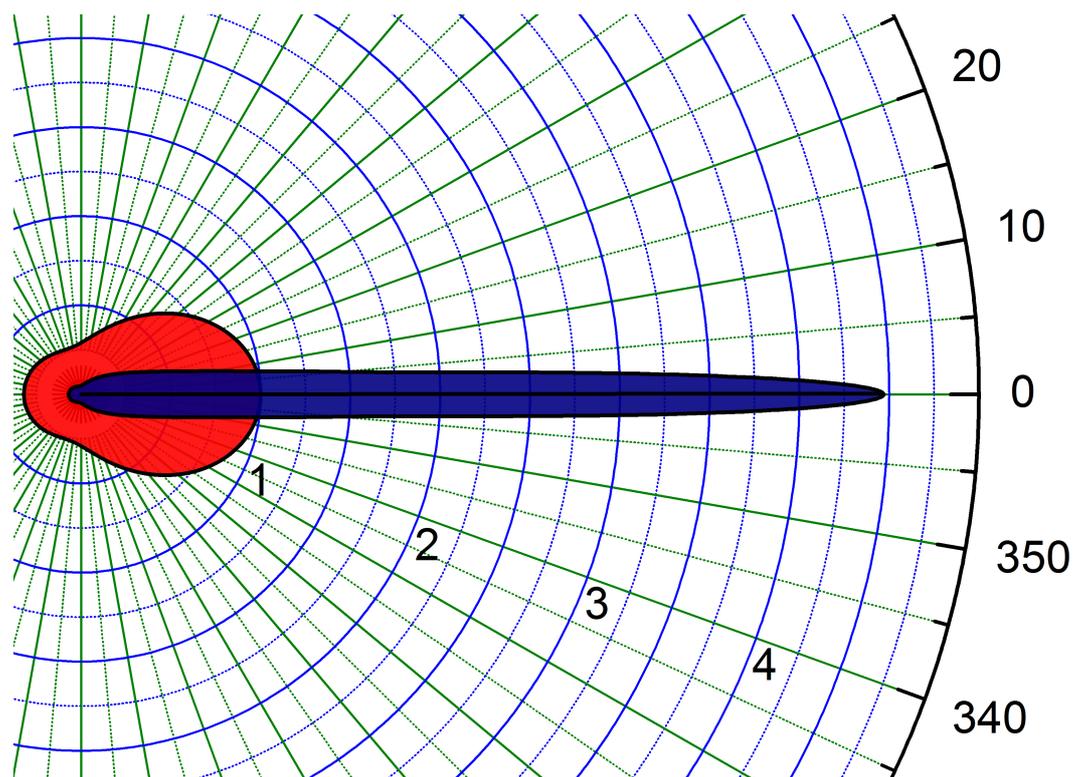


Fig. 2.11: *Variação angular da intensidade de luz espalhada por NTs em azul e por NSs em vermelho para 274 nm. Para uma boa visualização, multiplicamos a curva dos NTs pelo fator de normalização correspondente ao valor mínimo da razão entre as seções de choque da figura 2.3.*

tubos é praticamente translúcida quando comparada a solução leitosa das nanoesferas em solução.

Para confirmar que a distribuição angular é responsável para a diferença sobre os resultados de produção de hidrogênio, um experimento adicional foi realizado para minimizar as perdas devido ao espalhamento durante a produção de H_2 . Recobrimos a superfície do reator fotocatalítico com uma camada de alumínio e deixamos uma janela de 5x5 cm para a entrada da luz. As medidas de produção de H_2 foram então realizadas sob as mesmas condições experimentais que discutidas anteriormente quando o fator entre a eficiência catalítica entre os nanotubos e as nanoesferas apresentaram um fator de 5,5 vezes maior para os nanotubos quando realizados no reator transparente. O resultado da produção de H_2 no reator recoberto foi de 3,5 maiores para os NTs com respeito as NSs, i.e, a diferença na produção entre os nanotubos e as nanoesferas diminuiu 36,6% quando

comparados ao caso onde as perdas por espalhamento não foram minimizadas, mesmo assim continuou maior que as NSs.

A introdução de um reator refletor, ou mesmo de uma esfera integradora, consiste em um método apropriado para avaliar efetivamente a eficiência fotocatalítica, eliminando o fator de coleta de luz pelos coloides. Assim, fatores relativos à superfície fotocatalítica, como o da avaliação da superfície química disponível, podem ser avaliados independentemente.

2.4 Conclusão

Em resumo, nanocatalisadores com forma tubular foram preparados pelo método de anodização e apresentaram uma alta atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio e atividade superior que para nanocatalisadores com formato esférico. O aumento de captação de luz foi estudado de forma extensiva teóricamente e experimentalmente, onde observamos a dependência da absorção e do espalhamento de luz com respeito a forma dos catalisadores. Concluímos que suspensões coloidais com nanotubos são mais produtivas que com nanoesferas para dispositivos que operem em produção em larga escala, onde eles minimizam as perdas por espalhamento, aumentando a penetração de luz na solução. Estes resultados são um exemplo caro de como desenvolver e aplicar a propagação de luz em meios desordenados a fim de maximizar processos fotocatalíticos, isto aliados ao desenvolvimento e características de área superficial, regiões ativas e cristalinidade dos catalisadores.

Capítulo 3

Pontos Quânticos de Carbono

3.1 Introdução

Nanopartículas de carbono, geralmente chamadas de C-dots são uma categoria promissora de pontos quânticos semicondutores. Elas têm atraído muita atenção desde sua descoberta em 2004 [26]. Xu e colaboradores estavam sintetizando nanotubos de carbono de única camada pelo método de descarga em arco, e alguns fragmentos (impurezas) de carbono com um diâmetro médio de 1 nm apresentavam uma notável fluorescência com um espectro de emissão bem largo como pode ser observado na figura 3.1. Suas propriedades de fotoluminescência (PL) e absorção podem depender do tamanho [29], o que seria uma assinatura de pontos quânticos [28]. Na maioria dos casos a PL destes C-dots é ainda sintonizável pelo comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) [27, 29, 30]. A origem desse comportamento pode ser atribuída aos diferentes tamanhos de partículas [27] ou dos diferentes estados de armadilha emissores [31]. Entretanto, os C-dots produzidos por eletro-oxidação química de grafite não apresentam uma PL dependente de λ_{ex} [30].

C-dots possuem uma PL fisicamente, quimicamente e fotoquimicamente estável [D]. Eles são materiais promissores para SERS [32] e aplicações fotocatalíticas [29]. São bons doadores e receptores de elétrons possibilitando o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos [33]. Entre suas aplicações a que mais tem se destacado é seu potencial para aplicações biológicas "in vivo" e "in vitro" devido sua alta compatibilidade biológica, diferentemente dos pontos quânticos comuns de sulfetos, selenetos ou teluretos de zinco ou cádmio [35], que são altamente nocivos. Um grande número de publicações tem demonstrado que os C-dots apresentam um grau negligenciável de toxicidade.

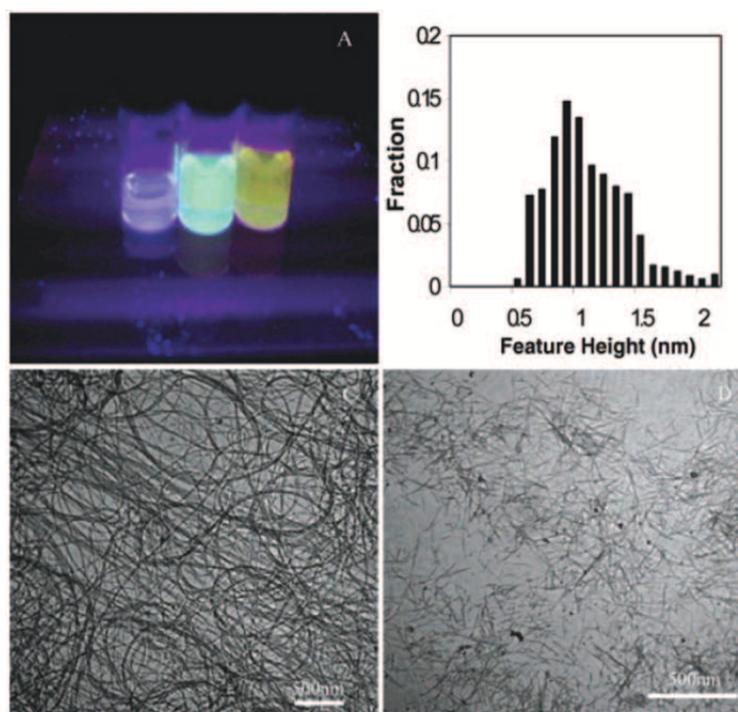


Fig. 3.1: *SWNTs com as impurezas, a) fluorescência sob irradiação UV, b) histograma da distribuição de tamanhos, c) e d) Imagens de TEM dos SWNTs com os C-dots [26]*

Além disto, foi observado que dependendo do processo de síntese, C-dots podem apresentar ganho quando excitados por laser operando em $\lambda_{ex} = 266nm$ à temperatura ambiente [36]. Isto nos induz a crer que estes sistemas podem ser usados como meio de ganho para realizar dispositivos nanoestruturados com aplicações em laser.

3.2 Propriedades Gerais de Fluorescência de C-dots

Tanto do ponto de vista fundamental, quanto do ponto de vista de aplicação, fotoluminescência é uma das mais fascinantes características dos C-dots. Todavia, alguns aspectos são bem conhecidos e estabelecidos, e são brevemente revistos aqui pela relevância em distintas aplicações.

Um aspecto da fotoluminescência destas nanopartículas é a clara dependência do comprimento de onda de emissão e da intensidade da fotoluminescência em função do comprimento de onda de excitação. Se isto é devido aos diferentes tamanhos das nano-

partículas, diferentes ligações emissivas na superfície das partículas ou um mecanismo físico-químico correntemente ainda não resolvido não está definido. Similarmente, o requerimento da passivação da superfície para que haja a PL é pouco entendido, mas sugere que está relacionado ao método de síntese. Por exemplo, somente após o tratamento da superfície por certas substâncias orgânicas fazem C-dots produzidos por ablação a laser apresentarem uma intensa fotoluminescência [35, 38]. Os espectros de fotoluminescência resultantes são geralmente largos, entre o visível e infravermelho próximo, dependentes do comprimento de onda de excitação [27, 30]. Os C-dots apresentam uma alta absorção na região do ultra-violeta em torno de 260-320 nm, com uma cauda que se estende na região do espectro visível[37].

O requerimento da passivação da superfície para a geração de luminescência é aparentemente compartilhada pelos C-dots e QDs, para as quais o mecanismo amplamente aceito para a luminescência é recombinação radiativa de éxcitons. Hu [35] e Li [79] [37] afirmaram que os grupos carboxilatos formados sobre a superfície da partícula são a origem da fotoluminescência. A irradiação por laser produziu alguns radicais contendo carbono e oxigênio, e os grupos contendo oxigênio sobre a superfície do carbono poderiam ser a origem da luminescência. Na figura 3.2 observamos o modelo proposto por Hu et. al. [35] para a produção e passivação da superfície. Contudo, o comportamento óptico pode ser um reflexo da distribuição de diferentes sítios emissivos sobre cada C-dot [27]. O mecanismo atribuído por Sun et. al. para a origem da fluorescência foi a presença de armadilhas na superfície, que se tornam emissivas sob passivação [30]. Eles explicaram que deve haver um efeito de confinamento quântico de estados de armadilhas sobre a superfície de maneira que os C-dots possam exibir tão intensa fluorescência sob passivação da superfície ao invés de ser um efeito devido à recombinação de éxcitons [39], similarmente ao efeito observado em nanocristais de sílica [40].

Li et al. apresentaram uma evidência de que a origem da PL é o confinamento quântico e demonstraram que suas propriedades ópticas, como absorção e fluorescência, são dependentes dos tamanho dos C-dots preparados [29]. Para confirmar que a emissão vem dos fragmentos de tamanhos quantizados do grafite, as nanopartículas foram tratadas por plasma de hidrogênio para remover o oxigênio da superfície. Observe na figura 3.3 como a coloração e a fluorescência são diferentes para cada tipo de tamanho. Uma série de

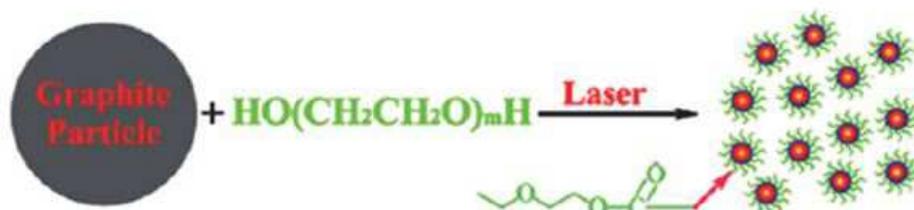


Fig. 3.2: Esquema da passivação de C-dots produzidos por ablação em PEG [35].

experimentos controlados mostraram que não houve nenhuma variação óbvia no espectro de fotoluminescência dos C-dots antes e depois do plasma de hidrogênio. Para confirmar e explicar porque a emissão é originária do tamanho quântico dos fragmentos de grafite dos C-dots, eles realizaram cálculos teóricos para investigar a relação entre luminescência e tamanho de agregados.

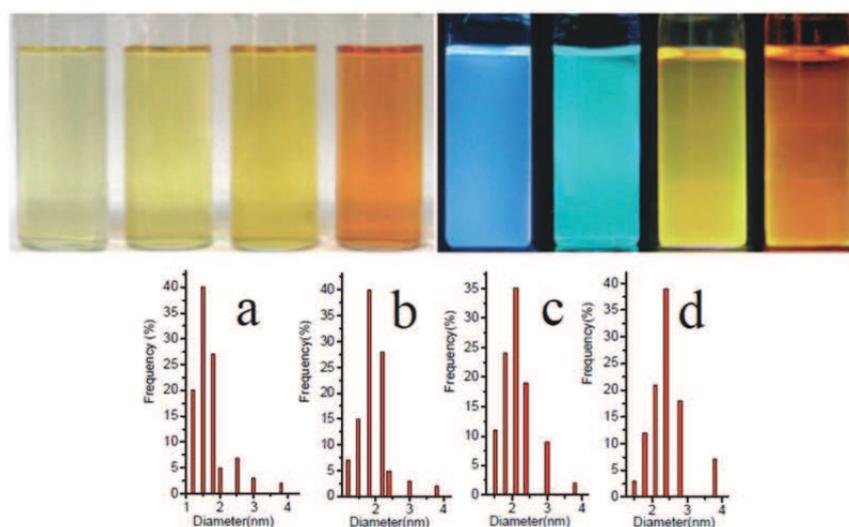


Fig. 3.3: Fotografia de 4 amostras de C-dots com diferentes tamanhos em luz visível e excitadas por UV [29].

O rendimento quântico de fluorescência (QY - quantum yield) dos C-dots varia com o método de fabricação e a superfície química envolvida [27, 37]. C-dots com aproximadamente 5 nm produzidos por ablação a laser apresentam um QY entre 4 e 10%, dependendo do comprimento de onda de excitação [30]. C-dots de 7 nm obtidos por decomposição térmica apresentaram um QY de somente 3%, que foi virtualmente independente

do comprimento de onda de excitação [41]. C-dots menores, entre 4-6 nm produzidos através de decomposição térmica sobre NaY, apresentaram uma maior emissão deslocada para o azul, como esperado devido aos efeitos de confinamento e sempre menores QYs [85]. Por outro lado, o QY dos C-dots pode ser dependente da passivação da superfície como relatado em muitos estudos [43, 44, 45]. C-dots a partir de ablação à laser com PEG_{1500N} tinham QY maior que quando passivados por PPEI-EI [30]. Quando revestidos com ZnO/ZnS e PEG_{1500N}, o QY dos C-dots ($\lambda_{ex} = 440nm$) aumenta para 45 e 50% respectivamente [44]. O aumento do rendimento quântico dos C-dots baseados em cobrimento por Zn é atribuído à uma secundária e mais efetiva passivação da superfície em combinação com o agente de passivação PEG. O agente de passivação também pode afetar o QY, tal como C-dots produzidos em processo de passivação/ablação por laser [43]. Interessantemente se o C-dot tem uma casca contendo metal ou está associado com uma nanoestrutura metálica, isto resultará em um alto rendimento quântico [46, 45].

A PL dos C-dots é muito estável [29, 31, 30, 45]. Sua aparência e suas propriedades de fotoluminescência permanecem invariantes após um ano de armazenamento em ar sob temperatura ambiente [29]. Após muitas horas de exposição contínua os resultados de microscopia confocal de varredura dos C-dots mostraram que a fluorescência não pisca e não reduz a sua intensidade [30]. A intensidade de fotoluminescência dos C-dots preparados por método de passivação a laser decresce somente 4.5/100, mesmo após 4h de irradiação 3.4, ao passo que outros materiais fluorescentes tais como nanoesferas de poliestireno poderiam clarear dentro de 0.5 h, indicando a boa fotoestabilidade dos C-dots [47].

O decaimento do tempo de vida de fluorescência de C-dots produzidos por ablação tem um comportamento multiexponencial com tempos de vida médio de estado excitado de 5 ns para emissão em 450 nm e 4.4 ns para emissão em 640 nm, ambos excitados em 407 nm [30]. A natureza multiexponencial do tempo de vida sugere a presença dos diferentes sítios emissivos ou mesmo da formação de multi-éxcitons.

3.3 Líquidos Iônicos

De modo geral, líquidos iônicos (ILs) podem ser definidos como eletrólitos líquidos compostos inteiramente de íons (cátions e ânions). Atualmente, misturas puras ou eutéicas

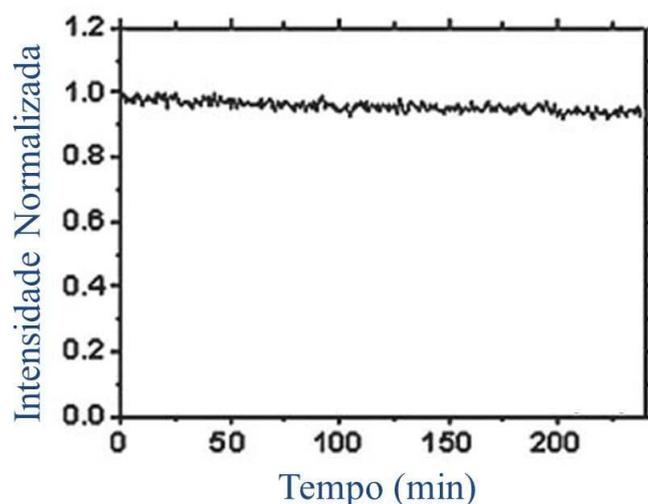


Fig. 3.4: *Variação da intensidade de fluorescência dos C-dots em função do tempo [47].*

de sais que fundem abaixo de 100°C são considerados ILs. Os ILs primários são compostos pela combinação de apenas um tipo de cátion e um tipo de ânion. Eles diferem dos sais de amônio clássicos em ao menos um aspecto muito importante: eles possuem estruturas auto-organizáveis, principalmente através de ligações de hidrogênio e interação eletrostática. À esta organização dá-se o nome de efeito líquido iônico [51].

Dentre suas propriedades físico-químicas, podemos destacar que os ILs são: (i) bons solventes para uma variedade de materiais orgânicos e inorgânicos e, combinações não usuais de reagentes podem ser adquiridas na mesma fase; (ii) compostos de íons de baixa coordenação, possuindo potencial para serem altamente polares; (iii) hidrofóbicos, podendo também ser usados como fases polares imissíveis em água; (iv) não voláteis, podendo ser administrados em ambientes de ultra alto vácuo. (v) estáveis termicamente e quimicamente [51, 53]. Todas estas propriedades podem ser controladas com a escolha de diferentes cátions e ânions.

A partir do ano 2000 os ILs começaram a ser utilizados como agentes estabilizadores de nanopartículas, primeiramente para Pd [54] e Ir [55] produzidas por métodos eletroquímicos. Também foi observado que estas partículas se aglomeravam formando partículas grandes que poderiam ser fragmentadas através de irradiação à laser [56]. Para a estabilização, os líquidos iônicos podem se auto organizar para se adaptar às NPs. Pode ser observado na figura 3.5 como um IL se ajusta à uma partícula metálica pequena por meio

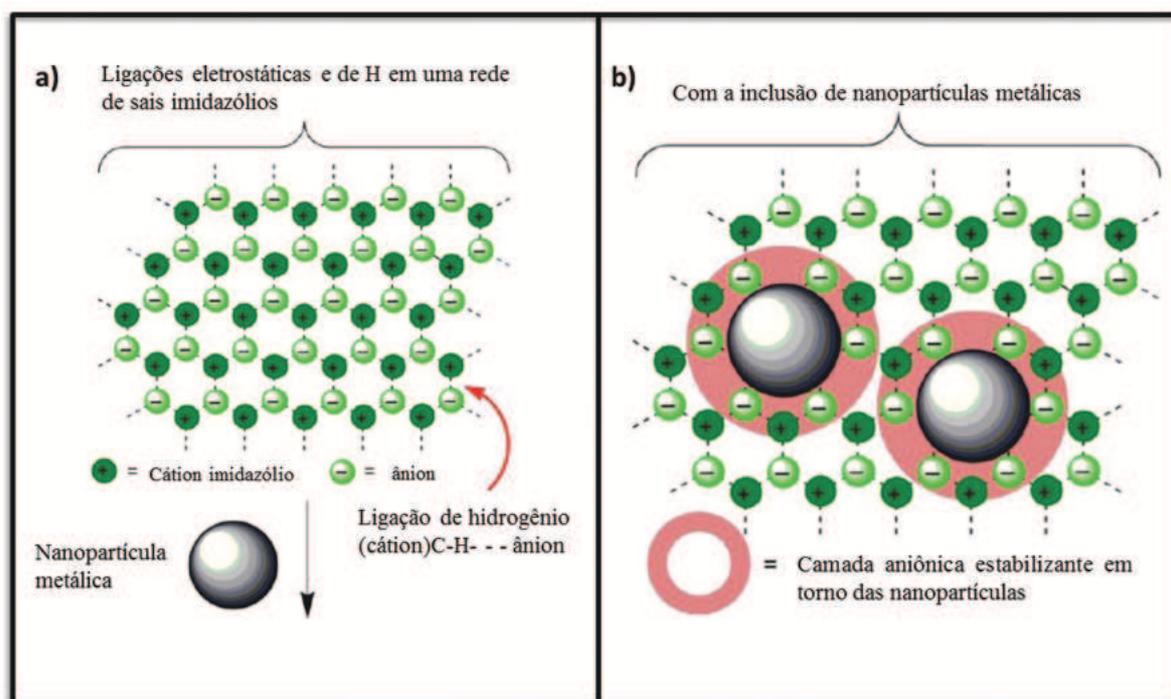


Fig. 3.5: a) Esquema de auto-organização de ILs. b) Inclusão de NPs metálicas em uma rede de ILs, onde existe uma estabilização estérica e eletrostática (eletroestérica) é sugerida pela formação de camadas primárias de ânions e cátions ao redor das NPs. [52]

da estabilização eletrostática.

3.4 Síntese e Caracterização Óptica de C-dots em Líquidos Iônicos

Em ablação a laser, C-dots são geralmente formados a partir da ablação de um alvo sólido de grafite ou da quebra de partículas de pó de grafite dissolvidas em um meio hospedeiro. Este meio também é responsável por estabilizar e geralmente passivar a superfície das partículas formando um coloide fluorescente. Devido as interações que podem surgir durante o processo de síntese dos C-dots, a escolha do meio deve ser muito importante, pois o mesmo deve ser físico-quimicamente estável durante o processo de irradiação e dispor de um bom mecanismo de estabilização para as nanopartículas formadas. [24,25].

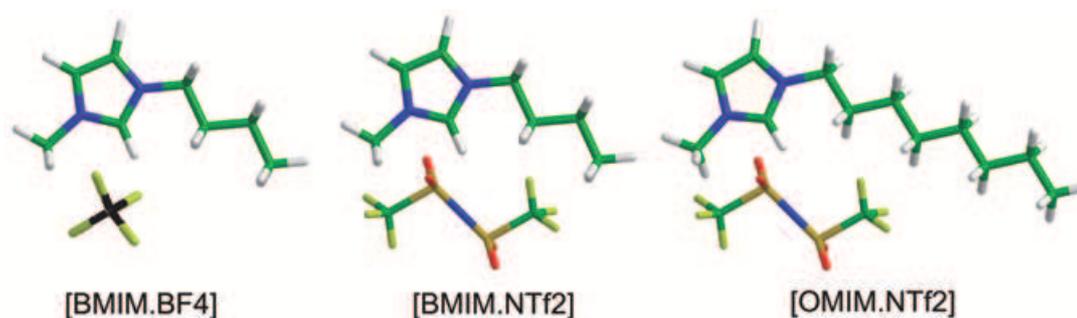


Fig. 3.6: Representação das moléculas dos três líquidos Iônicos utilizados neste trabalho. Cada cor representa um elemento químico específico: verde, azul, branco, preto, laranja, amarelo e vermelho correspondem a carbono, nitrogênio, hidrogênio, bóro, enxofre, flúor, oxigênio, respectivamente.

Como vimos na seção anterior, ILs são excelente meios para produzir e estabilizar nanopartículas metálicas produzidas por ablação a laser. Adicionalmente, a síntese de NPs por ablação a laser dentro de ILs elimina precursores químicos, agentes estabilizadores descartando seguintes processos purificação. Nestes meios as nanopartículas podem ser estabilizadas por dois tipos: estéricas e/ou por uma camada protetora eletrostática. [26]. Neste trabalho, exploramos estas características dos ILs, onde C-dots fluorescentes foram produzidos por ablação a laser em três diferentes ILs, *1-n-butil-3-metilimidazólio-tetrafluoroborato* (*BMI.BF₄*), *1-n-butil-3-metilimidazólio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida* (*BMI.NTf₂*) e *1-octil-3-metilimidazólio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida* (*OMI.NTf₂*), a figura 3.6 representa a estrutura molecular destes ILs. Os ILs utilizados neste trabalho foram sintetizados no Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA), do departamento de química da UFRGS, segundo o método reportado anteriormente pelo grupo do professor Jairton Dupont [27]. As propriedades fotofísicas dos C-dots produzidos neste trabalho foram investigadas por espectroscopia de absorção UV-Vis, fluorescência de estado sólido, rendimento quântico de fluorescência e fluorescência resolvida temporalmente.

3.4.1 Síntese e formação dos C-dots

Para produzir os C-dots em ILs, utilizamos um laser Nd:YAG (Quantel YG781) pulsado, operando em 1064 nm, com pulsos de 8 ns, taxa de repetição de 10 Hz com

energia por pulso de aproximadamente 100 mJ. O perfil do feixe é quase gaussiano com cintura de aproximadamente 1 cm. As soluções originais eram constituídas de pó de grafite dissolvidos nos respectivos ILs em uma proporção de 1 mg/mL e apresentaram uma coloração escura (preta). As amostras foram irradiadas, durante 2 h sob agitação, pelo feixe sem ser focalizado. Após a irradiação as soluções apresentaram uma coloração em tom de marrom escuro, isto porque nem todas as partículas em suspensão possuíam dimensões nanométricas. Para separar as grandes partículas suspensas na solução das nanopartículas formadas pela irradiação a laser, estes coloides foram então submetidos a um processo de centrifugação durante 40 minutos em 6000 rpm, similar ao método aplicado por Hu [35] e apresentado na figura 3.7.

Também devemos destacar que após o processo de centrifugação, foi observado, devido à quantidade de partículas precipitadas ao fundo do microtubo (Eppendorf), que uma maior quantidade nanopartículas foi produzida e estabilizada nos ILs com o ânion NTf_2 do que nos demais agentes estabilizantes. Acreditamos que o mecanismo de formação e estabilização das nanopartículas é similar ao proposto previamente por Hu, onde

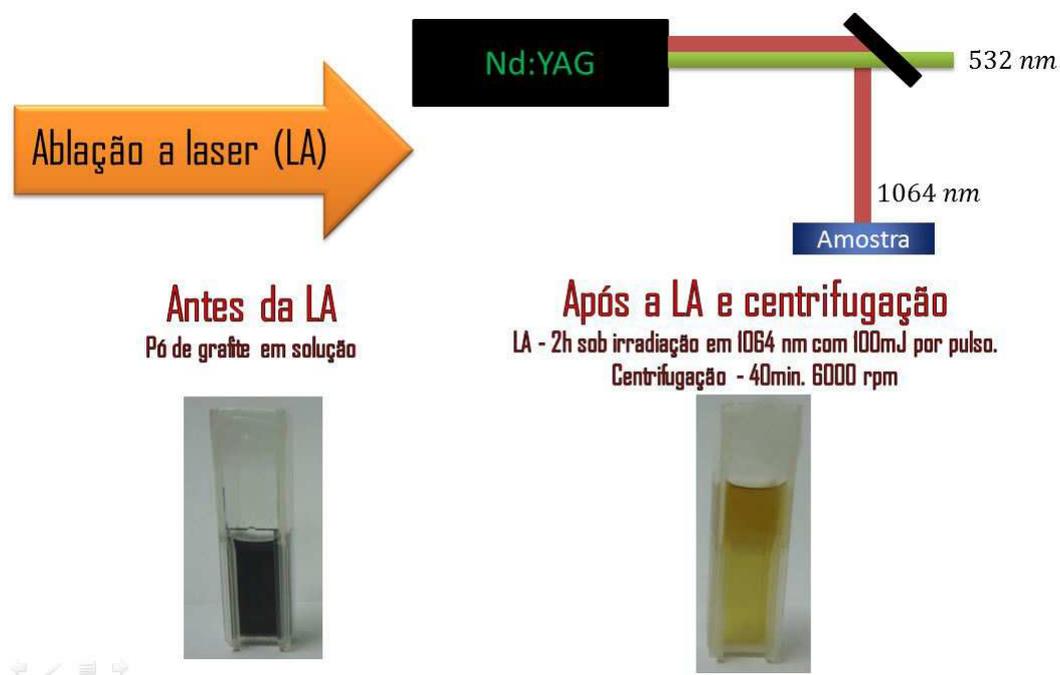


Fig. 3.7: Esquema do processo de síntese das nanopartículas de carbono com imagens das amostras antes e depois do processo de produção e separação dos C-dots.

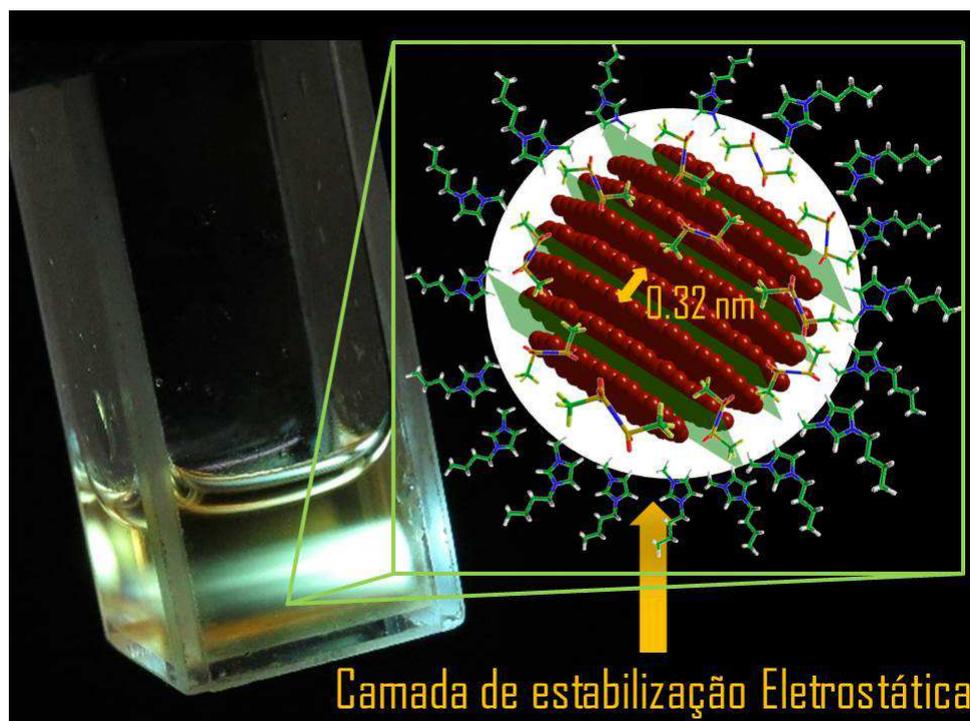


Fig. 3.8: Esquema de estabilização eletrostática dos C-dots produzidos.

as partículas de carbono são aquecidas até um estado de plasma, e a condensação deste estado de plasma após o pulso do laser induziu a formação dos C-dots. No caso dos ILs, outro ponto importante a ser observado é o fato de que estes líquidos são sais formados por ânions e cátions interagindo entre si e com as nanopartículas através de forças eletrostáticas. Quando o pulso do laser interage com as nanopartículas, vários elétrons podem ser ejetados. Isto cria uma deficiência eletrônica sobre a superfície de cada C-dot, deste modo os ânions são atraídos à superfície das nanopartículas formando então uma camada protetora. Esta camada protetora das nanopartículas é de extrema importância sobre o processo de estabilização eletrostática dos C-dots nestes meios.

Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), foram realizadas em parceria com o "*National Center for Electron Microscopy LBNL, Berkeley, California (USA)*". Para estas análises, as amostras foram diluídas em acetona e submetidas à agitação ultrassônica durante 30 minutos e então depositadas em grades de cobre recobertas por carbono (*mesh* 400). As imagens de TEM das amostras produzidas em BMI.BF₄,

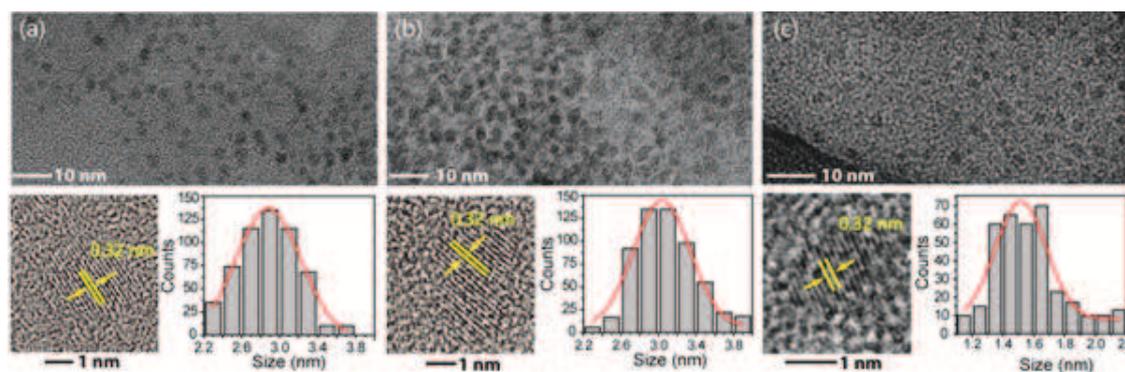


Fig. 3.9: *Imagens de TEM e HRTEM de C-dots em a) BMI-NTf₂ e b) OMI-NTf₂. A figura c) é um histograma da distribuição do tamanho das partículas.*

OMI.NTf₂ e BMI.NTf₂ (Figura 3.9) apresentam uma boa dispersão dos C-dots sobre os grides com diâmetro médio de 2,9 nm, 3,0 nm e 1,5 nm respectivamente. Como podemos observar as partículas estabilizadas pelo ânion OMI possuem um tamanho menor que quando preparadas em BMI, esta diferença de tamanho pode ser resultado do longo comprimento da cadeia alquil lateral do cátion (efeito de nanodomínios não polares), como observado anteriormente para nanopartículas metálicas [80, 81]. Adicionalmente, utilizamos a técnica de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) para estudar a estrutura cristalina das nanopartículas formadas. As análises de HRTEM demonstram que a distância de rede de 0,32 nm estão de acordo com o plano (002) do grafite [83] que é diferente do reportado para nanopartículas de carbono produzidas pelo mesmo método em PEG₂₀₀ [82].

Absorção de infravermelho

Como em muitos casos a passivação da superfície foi dada como a origem da fluorescência dos C-dots, investigamos também os espectros de absorção de infravermelho dos ILs puros e comparamos aos das amostras. As medidas de absorção de infravermelho foram realizadas em um FT-IR ALPHA (Platinum ATR) da Bruker, que mede a absorção de infravermelho por atenuação da reflexão interna total (ATR). A ATR é uma técnica de amostragem bem simples que descarta qualquer preparação da amostra para se realizar a medida. Basicamente neste tipo de equipamento existe um diamante onde apenas uma pequena quantidade de amostra é depositada, para líquidos apenas uma gotícula (100 μ L) é necessária. Uma das vantagens é que não se tornam necessários procedimentos

de preparação da amostra.

Através das medidas de ATR não foi possível observar sinais adicionais nos espectros das amostras quando comparados aos do solvente puro. Este resultado pode ser relacionado ao (i) tipo de estabilização provido pelos ILs [84, 80], (ii) a baixa passivação da superfície da nanopartículas e/ou (iii) a concentração de C-dots nos ILs é baixa o suficiente para evitar sua detecção. Entretanto, este tipo de análise tem sido empregada com sucesso em outros sistemas [85, 86], como para C-dots produzidos por ablação a laser em PEG₂₀₀ [87], onde as espécies em suas superfície levam a uma intensa diferença no espectro de FTIR entre o meio estabilizante e as amostras. Como referência, produzimos pelo mesmo método de ablação nanopartículas em PEG₂₀₀ (figura 3.10 (a)), onde foi possível observar uma banda de absorção localizada em torno de 1650 cm⁻¹. Isto indica que a superfície das nanopartículas foram passivadas e oxidadas, como reportado previamente na literatura e descartando as dúvidas sobre o funcionamento de nosso sistema. Nanopartículas de carbono produzidas por métodos de micro-ondas com BMI.BF₄ como precursor, também demonstraram mudanças significativas no espectro de absorção de InfraVermelho [88, 89]. Com isto, nossos resultados sobre absorção de IR são inconclusivos, entretanto indicam que as partículas formadas devem ser estabilizadas majoritariamente por interação eletrostática (efeito líquido iônico).

3.4.2 Propriedades fotofísicas

Absorção e fluorescência

Os espectros de absorção (UV-Vis) das amostras foram medidos em temperatura ambiente por um espectrômetro Shimadzu uv2450PC e os espectros de PL foram realizados em um espectrofluorímetro Shimadzu RF5301PC utilizando fendas de excitação/emissão (3.0/3.0 nm). Em ambas as medidas as amostras foram dispostas em cubetas de quartzo e 10x2 mm. Como observado na figura 3.11 os C-dots apresentaram uma intensa absorção na região do ultravioleta com uma cauda que se estende até o infravermelho, este comportamento de absorção é característico de nanopartículas de carbono [27]. Os espectros de fluorescência dos C-dots em ILs (C-dots@ILs) na figura 3.11 foram obtidos com o comprimento de excitação de 360 nm. Desde que o meio hospedeiro seja não emissivo na região do vi-

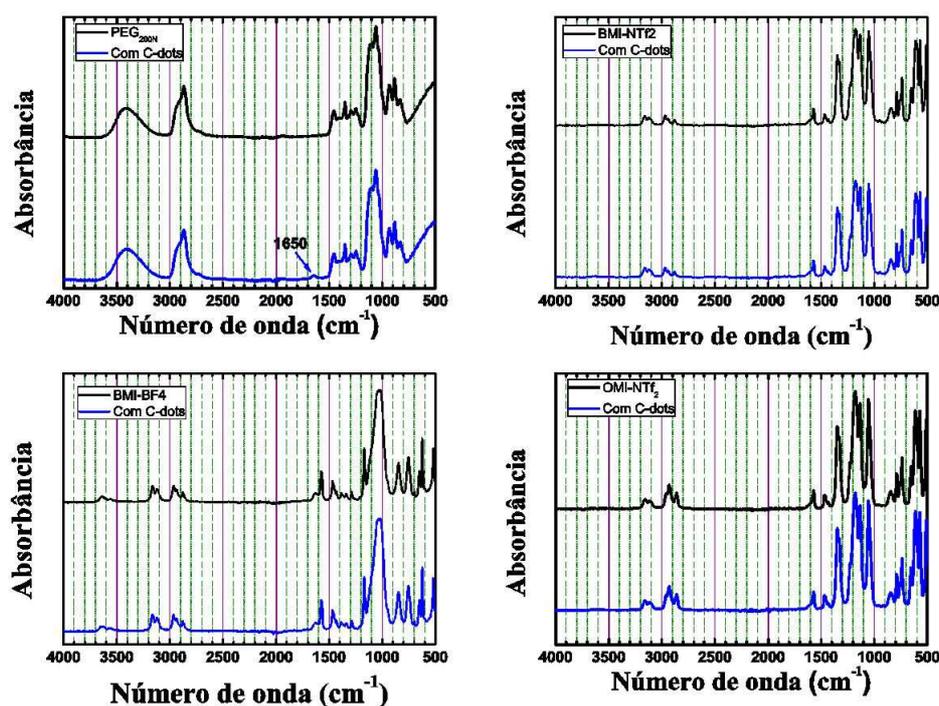


Fig. 3.10: Medidas de absorção no infravermelho feitas por ATR. As curvas em preto correspondem aos resultados obtidos para o solvente puro e em azul para as amostras com C-dots.

sível, a fluorescência emitida pode ser atribuída totalmente aos C-dots. Contudo, pôde ser observado neste trabalho que os ILs também foram responsáveis pela fluorescência das amostras. Na fig 3.11 apresentamos as emissões de ILs puros (vermelho) bem como das amostras (C-dot@ILs em preto) e estimamos a emissão dos C-dots puros (verde), através da subtração da fluorescência dos respectivos ILs das amostras. Os espectros de fluorescência observados apresentam um pico em torno de 450 nm e uma banda larga de emissão com largura média a meia altura (FWHM) de aproximadamente 106 nm.

O espectro de fluorescência de uma molécula simples apresenta um máximo de emissão fixo em um determinado comprimento de onda, entretanto no caso de uma molécula mais complexa como os líquidos iônicos o pico do espectro de fluorescência pode ser sintonizado de acordo com o comprimento de onda de excitação. As amostras com C-dots também apresentaram esta característica de sintonização. Na figura 3.12 Pode ser observada uma larga fluorescência variando a partir do UV para a região do visível. Isto pode ser devido a uma forte dependência da fluorescência ao tamanho das partículas (assinatura de pontos

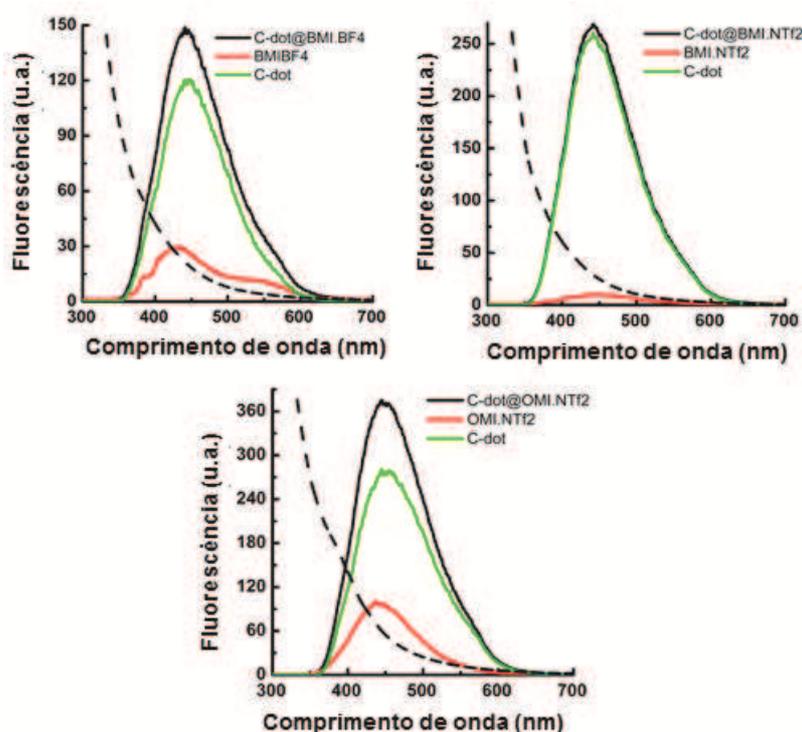


Fig. 3.11: Resultados dos espectros de Absorbância (linha trastejada) e Fluorescência (Linhas contínuas). As linhas contínuas em preto correspondem as suspensões coloidais, em vermelho são apresentados os espectros de fluorescência dos ILs puros e em verde os resultados para os C-dots descontando o valor da fluorescência do estabilizante [57].

quânticos) ou de diferentes estados de armadilha emissivos na superfície das partículas ou ainda um mecanismo ainda não compreendido. Se for devido a uma diferença no tamanho das partículas, para um determinado comprimento de onda de excitação, excitamos predominantemente uma classe de partículas explorando o confinamento quântico de tais. Na figura 3.12 podemos observar a fluorescência dos três líquidos iônicos puros e das três amostras produzidas, onde observamos que tanto a intensidade da fluorescência quanto a posição do pico são dependentes do comprimento de onda. Vale mencionar também que a largura a meia altura (FWHM) se mostrou ser dependente do comprimento de onda de excitação (figura 3.12), onde uma larga emissão pode ser observada até a excitação em 400 nm, seguida por um platô em λ_{ex} 400 - 460 nm e uma diminuição significativa da largura a meia altura (~ 70 nm), refletida pela emissão mais estreita a partir da excitação em 480

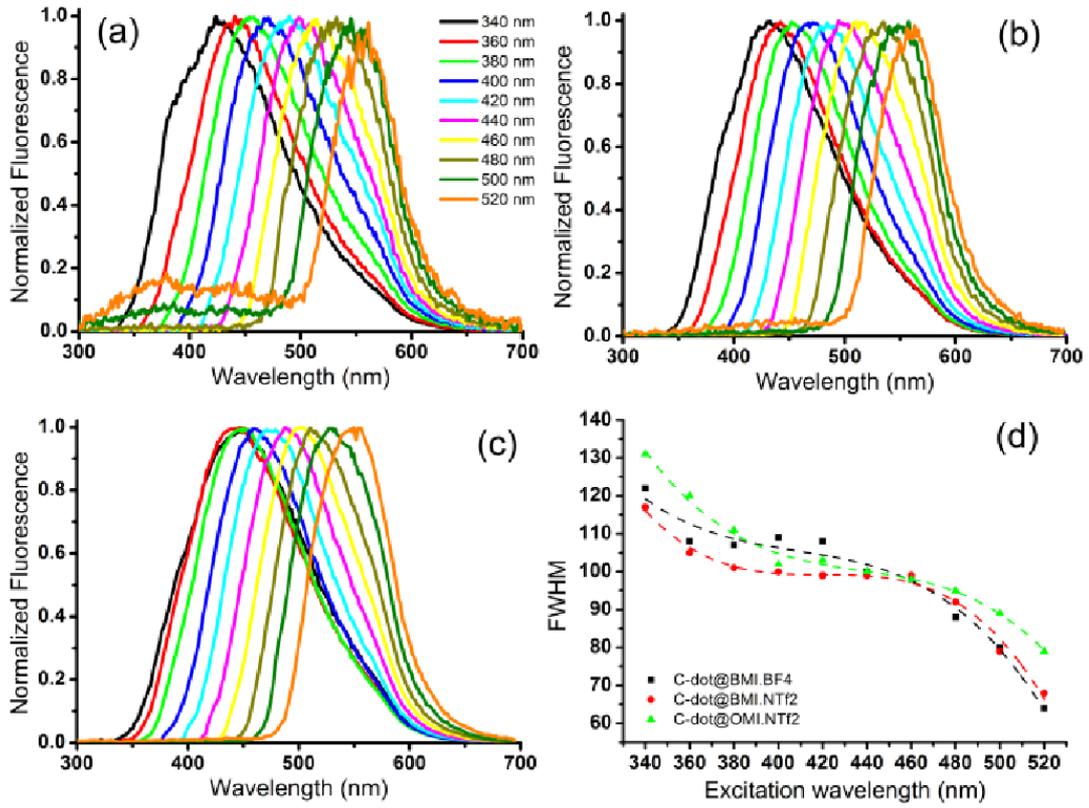


Fig. 3.12: *Curvas de fluorescência normalizadas para diferentes comprimentos de excitação de C-dots em (a) BMI.BF₄, (b) BMI.NTf₂ and (c) OMI.NTf₂. A dependência da FWHM pelo comprimento de excitação é também disposta em (d).*

nm.

Rendimento Quântico

Para se determinar a eficiência de um fluoróforo é necessário conhecer o rendimento quântico de fluorescência do mesmo. Várias técnicas e metodologias são aplicadas para avaliar esta característica, entretanto utilizamos um método comparativo entre a amostra investigada e uma determinada amostra padrão. Neste método o rendimento quântico de fluorescência pode ser obtido através seguinte equação [57]

$$(\Phi_{FL})_S = \frac{A_R F_S n_S^2}{A_S F_R n_R^2} (\Phi_{FL})_R, \quad (3.1)$$

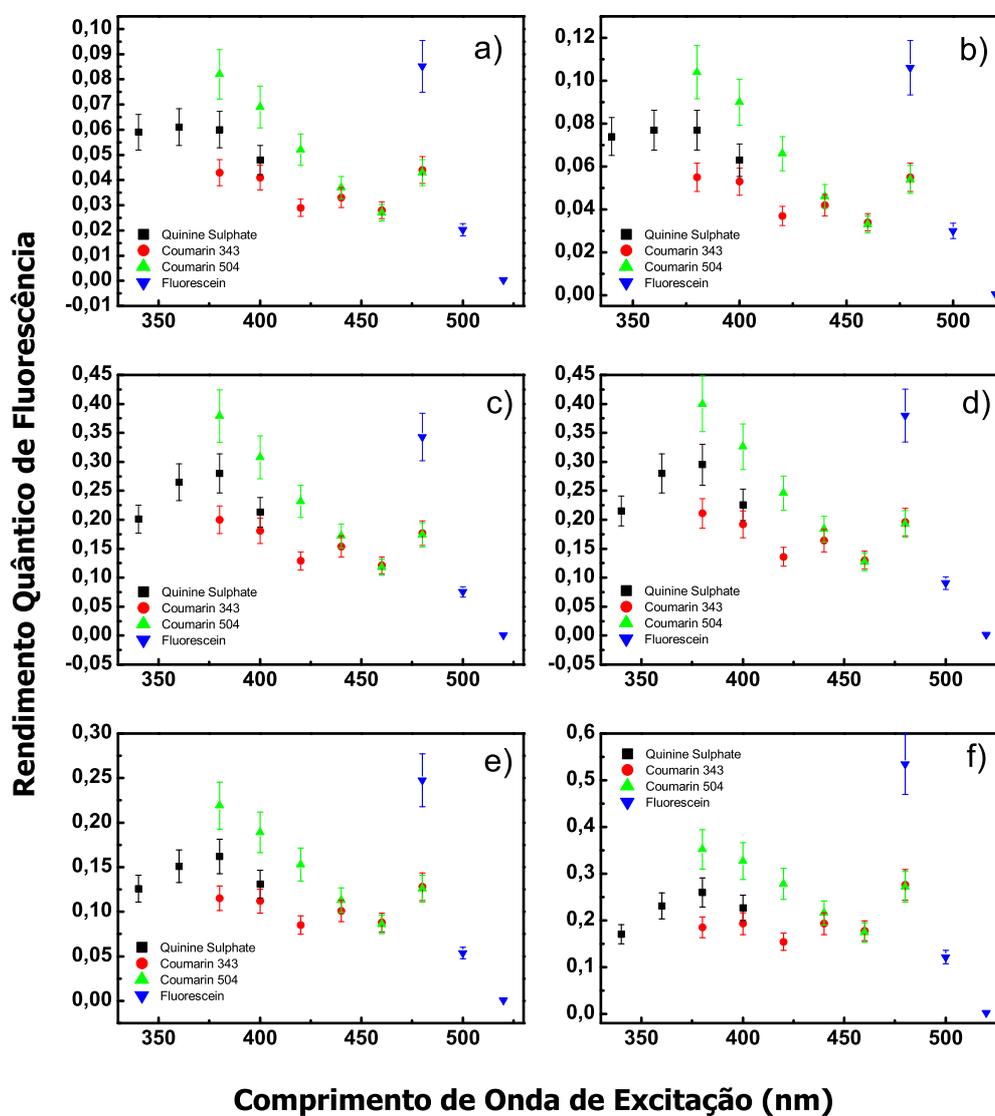


Fig. 3.13: *Rendimento quântico de fluorescência. As figuras na coluna à direita correspondem às amostras coloidais e à esquerda apresentam o QY das amostras descontando o valor da fluorescência dos ILs. As figuras a) e b) correspondem às amostras produzidas em BMI.BF₄; c) e d) corresponde às amostras produzidas em BMI.NTf₂; e) e f) correspondem às amostras produzidas em OMI.NTf₂*

onde S significa amostra, R referência, A absorvância, F a área de emissão abaixo da curva e n é o índice de refração.

Devido à dependência da intensidade de fluorescência pelo comprimento de onda de excitação, o rendimento quântico de fluorescência (Φ_{FL}) dos C-dots foi avaliado para diferentes comprimentos de onda, a fim de cobrir todo o intervalo da fluorescência emitida (300 - 700 nm). Como amostras padrão [36-38] foram utilizados Sulfato de Quinino em 0,1N H₂SO₄ ($\Phi_{FL} = 0,55$), Fluoresceína 0,1M NaOH ($\Phi_{FL} = 0,89$), Cumarinas 343 e 504 ($\Phi_{FL} = 0,63$ e $0,68$, respectivamente) em etanol. Na figura 3.13 são apresentados os resultados do rendimento quântico dos C-dots produzidos nos três diferentes líquidos iônicos. Devido os líquidos iônicos apresentaram fluorescências nos mesmos intervalos de excitação, os valores foram calculados descontando a emissão do respectivo IL puro (esquerda) e coloide (direita).

Os resultados para o rendimento quântico de fluorescência foram dependentes das referências utilizadas (para o mesmo intervalo), bem como o comprimento de onda de excitação, como já reportado na literatura [35]. Os valores obtidos neste trabalho são maiores que os reportados para C-dots produzidos por ablação a laser [35, 27]. Embora o Φ_{FL} variasse com o λ_{ex} pudemos calcular um rendimento quântico médio $\langle \Phi_{FL} \rangle$ de 4%, 18% e 12% para os C-dots estabilizados em BMI.BF₄, BMI.NTf₂ e OMI.NTf₂, respectivamente. Levando em conta a emissão a partir dos ILs, estes valores aumentaram para 5%, 19% e 20%, respectivamente. Os valores mais altos de Φ_{FL} foram obtidos sob excitação em 380 nm onde observamos os valores de 29% e 30% para os C-dots puros e C-dot@BMI.NTf₂ e em 480 nm para os C-dots produzidos em OMI.NTf₂ (17% e 36% para puros e C-dot@OMI.NTf₂, respectivamente).

Tempo de vida

O tempo de vida de fluorescência foi obtido em por contagem de único fóton temporalmente correlacionado (TCSPC) utilizando um fluorômetro FL920 da "Edinburgh Analytical Instruments" e como fonte de excitação dois EPLED em 310 nm com intervalo temporal entre os pulsos de 200 ns (taxa de repetição de 5 MHz). O tempo de aquisição dos dados foi deixado livre até que atingisse uma contagem de aproximadamente 10000 fótons. As

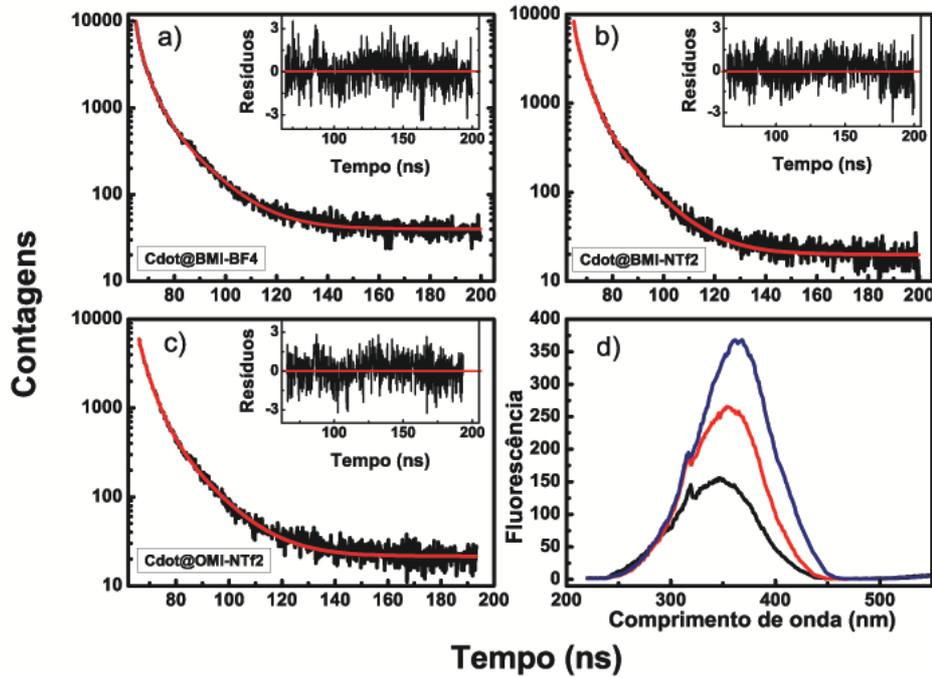


Fig. 3.14: Tempo de vida de fluorescência correspondente às três amostras são apresentadas nas figuras a), b) e c), onde em preto temos os resultados experimentais e em vermelho o ajuste teórico. Nos insets são apresentadas as curvas correspondendo aos resíduos. A figura d) apresenta o espectro de fluorescência das três amostras excitadas em 310 nm.

curvas de decaimento foram analisadas através do software F9000 (Analysis of Lifetime Data). Um método não linear de análises de mínimos quadrados foi empregado para ajustar as curvas de decaimento a uma soma de exponenciais. Para um bom ajuste o valor de χ^2 deve ficar próximo de 1 e os resíduos entre 3 e -3. Os dados experimentais foram ajustados pela seguinte equação:

$$f(t) = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2} + B_3 e^{-t/\tau_3} \quad (3.2)$$

onde t é a variável temporal, τ é o tempo de vida, A e B são coeficientes. O tempo médio de fluorescência $\langle \tau \rangle$ foi então calculado segundo:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i B_i \tau_i^2}{\sum_i B_i \tau_i} \quad (3.3)$$

As curvas de decaimento e seus respectivos ajustes são apresentados na figura 3.14. As contagens foram obtidas para o comprimento de onda de máxima fluorescência quando excitadas por 310 nm, como pode ser visto na figura 3.14 d). Através dos ajustes pudemos observar que os tempo de vida de fluorescência foram de aproximadamente: 1,01 ns, 3,70 ns e 12,94 ns para a amostra produzida em BMI.BF₄; 1,00 ns, 3,81 ns e 12,47 ns para a amostra produzida em BMI.NTf₂ e 1,23 ns, 3,97 ns e 12,53 ns para a amostra produzida em OMI.NTf₂. Os tempos médios de vida foram de 7,57 ns, 7,59 ns e 7,30 ns para as amostras produzidas em BMI.BF₄, BMI.NTf₂ e OMI.NTf₂, respectivamente.

3.4.3 Conclusão

A partir dos resultados obtidos, podemos concluir então que os ILs imidazólicos estudados aqui são bons agentes estabilizantes para C-dots produzidos por ablação a laser. As nanopartículas produzidas aqui apresentaram um tamanho médio de 1,5 e 3,0 nm dependendo do IL utilizado. É esperado aqui que os C-dots sejam estabilizados majoritariamente por uma camada eletrostática do IL, desde que as nanopartículas produzidas por ablação a laser tenha um deficit de elétrons em sua superfície devido a ejeção de elétrons durante a quebra do precursor. Esta interação (estabilização) se demonstrou muito importante para a formação, estabilização e as propriedades de PL das partículas. A variação do ânion do IL afetou drasticamente o rendimento quântico de fluorescência. De fato o potencial eletrostático na nanopartícula é afetado pela camada estabilizante carregada. O cátion influenciou o tamanho das nanopartículas, onde os C-dots@OMI apresentaram um tamanho médio de partículas em cerca de metade que quando produzidas em BMI. Isto pode ser atribuído ao longo comprimento da cadeia alquil lateral do cátion que ajuda na formação e estabilização das nanopartículas durante o processo de ablação. Os C-dots obtidos nos ILs apresentaram uma intensa e sintonizável fluorescência de banda larga sob excitação UV-Vis. Os comportamento multiexponencial dos tempos de vida de fluorescência para cada amostra podem ser atribuídas a emissão radiativa de recombinação de multi-éxcitons devido ao fato de que não houve nenhum sinal adicional sobre a absorção de IV. O rendi-

mento quântico de fluorescência e intensidade foram dependentes do comprimento de onda de excitação e maiores que para C-dots preparados pela mesma metodologia em PEG₂₀₀.

Capítulo 4

Amplificação da Luz em Meios Desordenados

4.1 O Laser Convencional

O laser é um dispositivo que produz radiação com algumas características únicas e muito especiais com aplicações em diversas áreas da ciência. Seu nome foi introduzido em 1959 por Gordon Gould e vem do acrônimo para Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, ou seja, amplificação da luz por emissão estimulada de radiação. Em geral um laser é composto basicamente por meio de ganho, uma cavidade e um sistema de bombeio. Neste capítulo introduziremos os conceitos básicos para compreendermos o funcionamento de um laser, estes conceitos são: absorção linear, emissão espontânea, emissão estimulada, equações de taxa, inversão de população e o oscilador ótico. Feito isto estudaremos outras formas de realimentar um sistema destes, iniciaremos estudando o transporte da luz em meios espalhadores com localização fraca da luz e como isto pode prover a realimentação para um sistema composto por partículas espalhadoras imersas em corantes, gerando o laser aleatório não ressonante. Na última parte do capítulo apresentaremos o trabalho realizado neste doutorado.

4.1.1 Absorção e emissão da luz

A interação entre fótons e átomos com elétrons em várias órbitas atômicas pode ocorrer de várias formas. Contudo, consideraremos aqui apenas os casos de absorção linear, emissão espontânea (fluorescência) e emissão estimulada. Na figura 4.1, temos

representado um diagrama para um sistema composto por dois níveis de energia e a relação dos processos com os coeficientes A e B de Einstein. No diagrama a) observamos os átomos no estado fundamental de energia E_1 ao absorver um fóton e ir para o estado excitado E_2 , o coeficiente B_{12} é o coeficiente de Einstein para este processo de absorção; no b) observamos o decaimento radiativo espontâneo de um átomo que sai do estado E_2 e vai para o estado E_1 , A_{21} é o coeficiente de Einstein associado a este decaimento radiativo; no c) observamos um átomo no estado excitado E_2 que ao passar um fóton com energia de $\hbar\omega$ o mesmo é estimulado a decair radiativamente liberando outro fóton de mesma energia $\hbar\omega$, o coeficiente de Einstein relacionado a este processo é o B_{21} . Este fóton liberado é uma cópia do fóton que estimulou esta transição, ele tem o mesmo comprimento de onda, segue na mesma direção espacial, possui a mesma polarização e preserva a mesma fase do que o estimula. De fato, para o funcionamento do laser, é necessário usualmente ter inversão de população. O tipo de laser abordado neste capítulo será excitado por radiação eletromagnética, mais a frente sistemas de três e quatro níveis.

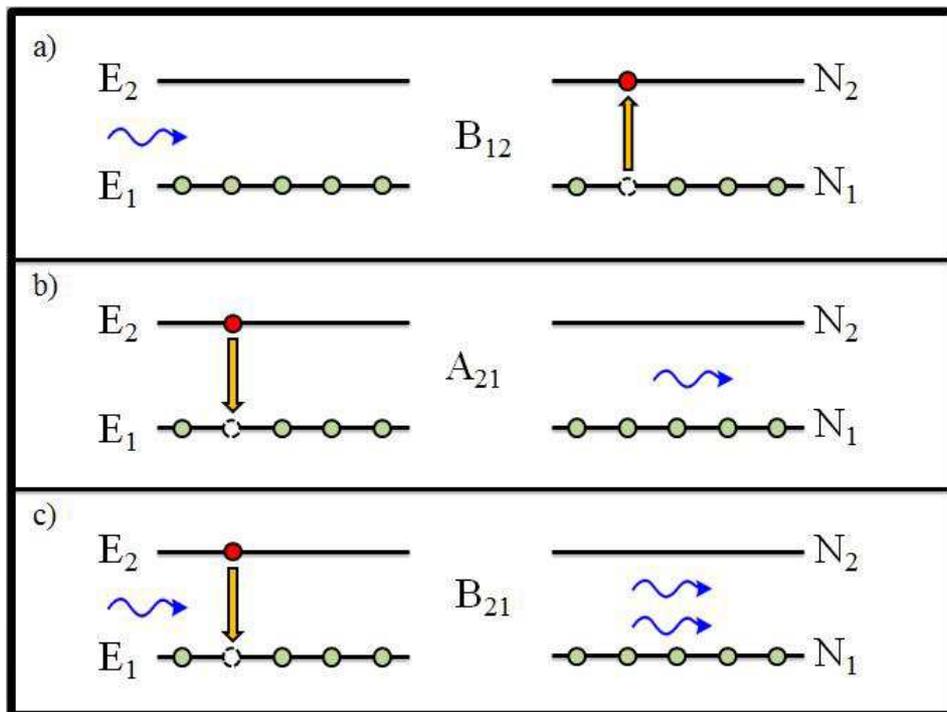


Fig. 4.1: Diagrama das interações entre a luz e a matéria; a) absorção, b) Emissão espontânea e c) emissão estimulada.

Equações de taxa

Considere que um conjunto de N átomos, dos quais N_1 estão no estado 1 e N_2 no estado 2, e assumamos que este conjunto é iluminado por fótons de frequência angular ω , tal que esta frequência está relacionada a diferença de energia entre os estados 1 e 2, onde $\hbar\omega = E_2 - E_1$, a intensidade deste feixe de fótons é dada por $I(\omega)$. Na temperatura T , no equilíbrio, o número de fótons absorvidos é igual ao número de fótons emitidos. O número de fótons absorvidos por unidade de tempo é proporcional a probabilidade de transição B_{12} para um salto eletrônico dos estados 1 para 2, para a intensidade incidente $I(\omega)$ e para o número de átomos no conjunto N_1 . Uma simples inversão dos índices 1 e 2 dá o número de elétrons por unidade de tempo que decaem do estado 2 relaxando no estado 1 devido à influência do campo eletromagnético. A última contribuição para a interação não depende da intensidade do campo aplicado, mas somente do número de elétrons no estado 2 e da probabilidade de transição A_{21} . Podemos escrever de forma simples estes processos segundo uma simples equação de conservação de energia ou número de fótons, onde temos que

$$N_1 B_{12} I(\omega) = N_2 B_{21} I(\omega) + N_2 A_{21} \quad (4.1)$$

Segundo a lei de Boltzmann, para uma dada temperatura T temos a distribuição de população dada por $N_2/N_1 = \exp(\hbar\omega/kT)$. Se aplicarmos na equação acima, obtemos

$$I(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{12} \exp(\hbar\omega/kT) - B_{21}} \quad (4.2)$$

É importante notar que a equação 4.4 de distribuição é exatamente equivalente à distribuição de Plank (equação 4.1). Isto não seria possível se Einstein não tivesse considerado a emissão estimulada. Além disso, ao compararmos as expressões 4.1 e 4.4, observamos que $B_{12} = B_{21}$ (para estados não degenerados), onde a probabilidade de um elétron ser absorvido é igual probabilidade de ser emitido por estimulação.

4.1.2 Amplificação da Luz por emissão estimulada

Sendo N o número de átomos em um material com um sistema de dois níveis (E_1 e E_2) e comprimento L , onde incide radiação de intensidade I_0 . Ao passar por um comprimento dz a radiação irá interagir com o sistema, de forma que podemos equacionar este problema da seguinte maneira

$$\frac{dI}{dz} = -(N_2 - N_1)\alpha_A I \quad (4.3)$$

onde $\alpha_A \propto B_{12}$. Resolvendo esta equação para uma amostra de comprimento L , observamos que a intensidade transmitida será dada por

$$I(\omega) = I_0 \exp(-\Delta N \alpha_A L). \quad (4.4)$$

É imprescindível notar que o meio que estava em equilíbrio termodinâmico e a distribuição era segundo a distribuição de Boltzmann, ou seja, ($N_1 > N_2$). Isto significa o seguinte: existem mais átomos no estado fundamental que no estado excitado que são hábeis para emitir um fóton. Quando $N_1 = N_2$ a absorção é chamada de saturada, desta maneira os processos de absorção e emissão igualam-se em taxas e o número de fótons permanece constante ao longo da distância de propagação.

Quando $N_2 > N_1$, existem mais átomos no estado excitado que átomos no estado fundamental. Dizemos que este material apresenta inversão de população. A expressão acima é compreendida de outra forma, onde a absorção se torna negativa ou como mais usualmente é chamada de ganho. Este processo é muito similar ao que chamamos de reação em cadeia: em um meio com inversão de população cada fóton estimula a emissão de outro fóton que gera outro e assim por diante. Devido aos fótons emitidos serem ressonantes com o sistema de dois níveis, alguns deles são reabsorvidos; também, alguns elétrons disponíveis no estado excitado não contribuem para a emissão estimulada devido à emissão espontânea.

Inversão de População e Bombeio Ótico

Para que a luz comece a ser amplificada por emissão estimulada é necessário que haja inversão de população no sistema, ou seja, $N_2 > N_1$. Sendo assim, o fator de Boltzmann

deve ser menor que 1. Se aumentarmos a temperatura do sistema observamos que este termo tende a 1, de maneira que é impossível obter a inversão de população desta forma. Focaremos aqui em sistemas de laser cujos quais a inversão de população é obtida através de um bombeamento ótico realizado por outro laser ou outra fonte luminosa. Para sistemas de dois níveis, com excitação incoerente, não é possível obter inversão de população, o que conseguimos é chegar na condição de saturação de absorção, onde $N_1 = N_2$. Os materiais utilizados como meios de ganho são sistemas de três, quatro ou mais níveis. Abaixo descreveremos as equações de taxa e explicaremos como funciona a inversão de população nestes meios.

Inversão de população em sistemas de dois ou três níveis

Consideremos um sistema de três níveis de energia, como representado na figura 4.2, sendo bombeado por um laser que está em ressonância com os estados 1 e 3. A probabilidade dos elétrons serem promovidos do estado 1 para o estado 2 é dado por W_{13} que leva em conta a seção cruzada de absorção do material e a luz que entra. O decaimento de um elétron do estado 3 para o estado 1 é lento e sua probabilidade é dada por W_{31} . Para o decaimento do nível 3 para o nível 2 o decaimento rápido e não radiativo, probabilidade é dada por W_{32} . O decaimento do estado 2 para o estado 1 é lento e radiativo com probabilidade W_{21} . Se analisarmos as probabilidades de decaimento vemos que $W_{32} \gg W_{31}$ e $W_{21} \ll W_{32}$. Desta maneira a população do estado 3 decai com maior probabilidade para o estado 2 que para o estado 1, o estado 2 é chamado de metaestável. Do estado 2 eles decaem para o estado um emitindo espontaneamente um fóton cada. Quando a taxa de bombeio é suficientemente grande para sobrepor a emissão espontânea, $W_{13} \gg W_{21}$, de maneira que o estado 2 fica mais populado que o estado 1. Desta maneira, obtemos inversão de população, ou seja, o estado excitado 2 está mais populado que o estado fundamental 1. É importante notar que para se obter inversão de população neste sistema consideramos que (i) a taxa de bombeio é grande o suficiente para superara o decaimento espontâneo de 2 para 1, (ii) o decaimento eletrônico do estado 3 para o estado 2 é muito mais rápido que o decaimento do estado 3 para o estado 1 e, (iii) o tempo em que os elétrons ficam no estado 2 é grande o suficiente para que o meta estado fique suficientemente ocupado. Como vimos para que ocorra inversão de população no sistema,

precisamos de vários fatores contribuindo, o primeiro laser (laser de rubi) funcionava sob este regime, o rubi é um sistema de três níveis. Os sistemas que têm se mostrado mais eficientes para laser são os de 4 níveis, nestes sistemas o estado 3 é populado e quando está estável a população dos estados 4 e 2 podem se aproximar de zero e a inversão de população pode ser maior que em sistemas de três níveis ($N_3 - N_2 \gg N_2$). Isto é o mecanismo dos lasers de Argônio, Criptônio, Neodímio e lasers de corantes.

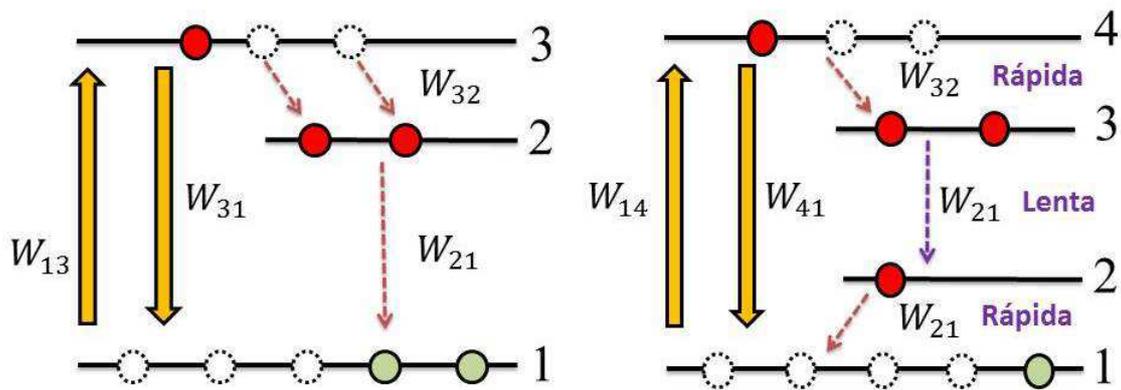


Fig. 4.2: Diagrama das interações entre a luz e a matéria para sistema de três níveis (esquerda) e quatro níveis (direita)

4.1.3 Amplificação da emissão espontânea e Oscilador Ótico

Em sistemas com alto ganho, ao aumentar a intensidade de bombeamento, é possível observar que o espectro de fluorescência fica mais estreito e a intensidade de luz que sai da amostra tem um comportamento exponencial ou uma variação em sua dependência mostrando um ponto de limiar em relação à Intensidade de bombeio. Isto ocorre devido a amplificação da emissão espontânea (ASE). A ASE não é um fenômeno puramente espontâneo, mas os fótons emitidos espontaneamente são amplificados dentro do mesmo espectro frequências do ganho máximo. Para se obter a ASE é necessário que o meio de ganho seja submetido a um bombeamento com altas potências, pois a amplificação em um sistema deve acontecer ao longo de uma única passagem da luz pelo meio. A ASE emite luz em todas as direções possíveis e os estados de polarização são distribuídos aleatoriamente.

De fato, como podemos perceber, ela apresenta baixa coerência e o que define seu pico de emissão é o meio de ganho utilizado.

O que chamamos de laser é formalmente um oscilador ótico, que é constituído por uma cavidade e um meio amplificador. Na figura 4.3 podemos observar um esquema de um oscilador, onde um meio de ganho é posto dentro de uma cavidade ótica formada por dois espelhos R_1 e R_2 e bombeado por um feixe de luz. Em uma cavidade os espelhos são altamente refletivos, sendo R_1 um espelho que reflete aproximadamente 100% e $R_2 \approx 98\%$. Esta cavidade tem dois papéis importantes, selecionar o comprimento de onda de emissão/amplificação e prover um mecanismo de realimentação. Ao proporcionar um mecanismo de realimentação ela faz com que os fótons do bombeio atravessem o meio de ganho várias vezes, aumentando a probabilidade deles serem absorvidos. A distância que separa os espelhos determina os modos de uma cavidade ressonante. Os primeiros fótons emitidos são oriundos da emissão espontânea, com a cavidade temos um confinamento dos fótons que são ressonantes com os modos, de modo que, ao estimularem outros, estes serão amplificados e estarão de acordo com os modos da cavidade produzindo um feixe de luz (de acordo com a configuração dos espelhos) direcional e com um alto grau de coerência. Para os lasers em geral o processo de realimentação é, de fato, um mecanismo extremamente importante.

4.2 O Laser Aleatório

Em 2008, Wiersma definiu o Laser Aleatório da seguinte forma: Uma estrutura ótica ou material que satisfaz dois critérios: (i) a luz é espalhada múltiplas vezes devido a aleatoriedade da distribuição espacial dos espalhadores do sistema e é amplificada por emissão estimulada; (ii) Existe um limiar, devido ao múltiplo espalhamento e acima deste o ganho total é maior que a perda total. Como definido, conseguimos compreender alguns aspectos que serão considerados nesta seção. Basicamente, um laser comum é composto por um meio de ganho que é posto dentro de uma cavidade; em contraste, um laser aleatório não possui uma cavidade bem definida. O mecanismo de realimentação é aleatório que é provido por espalhadores aleatoriamente distribuídos dentro do meio amplificador. Nas subseções seguintes estudaremos como algumas características da difusão da luz quando

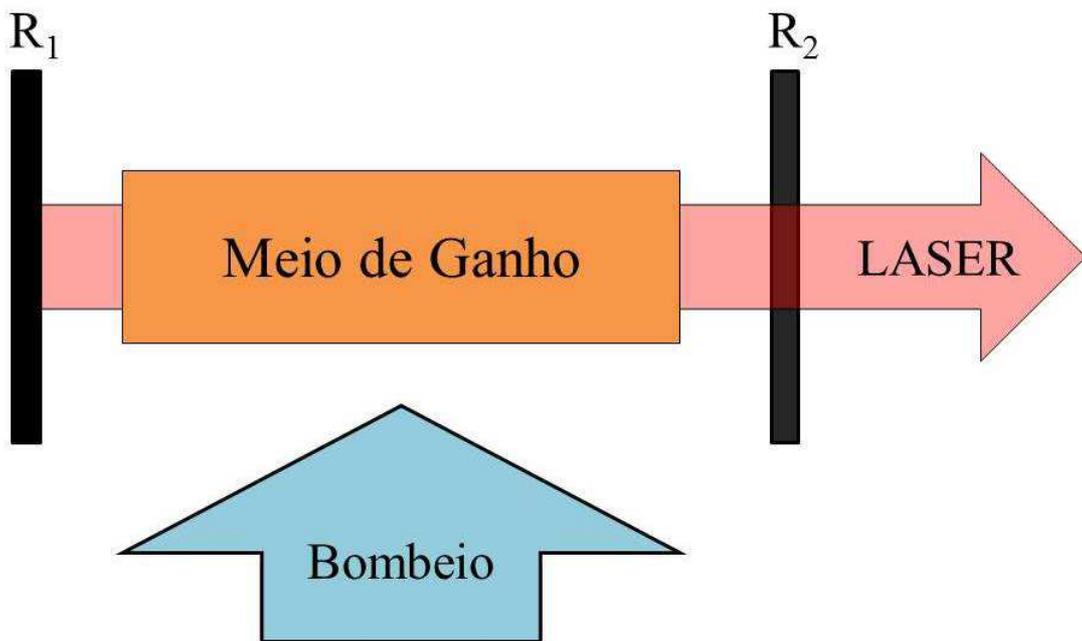


Fig. 4.3: *Esquema de um Oscilador Ótico (Laser)*

trafega em meios em que sofra múltiplos espalhamentos.

4.2.1 Regimes de Transporte e Localização da Luz

Consideremos agora um feixe de luz atravessando um meio espalhador sob o regime de espalhamento elástico. A maneira como ela será espalhada depende principalmente da forma, da parte real do índice de refração, da densidade de espalhadores e o tamanho do meio que ela irá percorrer. Baseado na densidade de espalhadores, a luz poderá ser espalhada principalmente em três regimes: balístico, difusivo (localização fraca) e o regime de localização de Anderson. A diferença entre estes três regimes está nas relações entre o livre caminho médio de espalhamento l_s , livre caminho médio de transporte l_t e no comprimento do meio de ganho L .

No regime balístico a luz que entra em um meio espalhador será espalhada somente uma vez. Para que isto seja possível é necessário que a condição $L \lesssim l_s$ seja obedecida. O livre caminho médio de espalhamento representa a distância média percorrida por um fóton entre dois espalhamentos sucessivos e é dado por $l_s = 1/n\sigma_s$. Ainda no regime difusivo, devemos atentar ao fato de que a luz é espalhada devido à distribuição aleatória

dos espalhadores, mas a luz sai da amostra antes que sua direção seja completamente aleatorizada. No regime difusivo temos que $\lambda < l_s < L$, neste caso, a luz segue um caminho aleatório através do sistema caracterizado pelo coeficiente de difusão $D = (1/3)vl_t$, onde v é a velocidade de transporte e l_t é a distância que a luz percorre até ser completamente aleatorizada, e é associada ao livre caminho médio por $l_t = l_s/(1 + \langle \cos\theta \rangle)$ sendo θ o ângulo de espalhamento. De fato, a distância que a luz percorrerá até sair do sistema é dada por $l = vL^2/D$. O terceiro regime é quando a luz pode ser espacialmente localizada. No regime de localização a condição de Ioffe-Regel, $l_t \sim \lambda/2\pi$, deve ser obedecida. A localização da luz pode facilmente ser obtida para sistemas 1D e 2D se eles forem grandes o suficientes, contudo, a localização tridimensional da luz é muito mais complicada para se obter e difícil de ser observada [90] [91].

4.2.2 Localização da Luz em Meios Espalhadores Aleatórios

A localização de Anderson foi primeiramente estudado em sólidos, onde a origem vem da interferência de elétrons que têm sofrido múltiplos espalhamentos devido a defeitos nos materiais [65]. Apesar de ter várias similaridades com a localização de elétrons, devemos destacar que fótons não interagem entre si [67]. Na figura 4.4b), podemos observar um esquema da localização de Anderson para a luz [67]. Considere uma fonte de luz em um meio desordenado em uma posição A . A fonte de luz está em um ponto A , onde as esferas simbolizam os elementos espalhadores. O caminho aleatório da luz que retorna à fonte pode ser seguido em duas direções opostas. As duas ondas que se propagam em direções opostas ao longo deste circuito adquirirá a mesma fase e portanto interferem construtivamente em A . Isto leva para uma probabilidade maior de a onda que volta para A e conseqüentemente uma probabilidade menor de ondas propagando para outro lugar. No regime de localização, o sistema se comporta como um isolante não absorvedor. A luz que incide, por exemplo, em uma fenda poderia ser quase completamente refletida e a transmissão poderia decair exponencialmente com a largura da fenda.

No regime de difusão, deve ser possível observar o precursor da localização de Anderson conhecido como localização fraca [70]. Como a localização de Anderson, a localização fraca também foi inicialmente estudada para elétrons [66]. Nesta abordagem, o

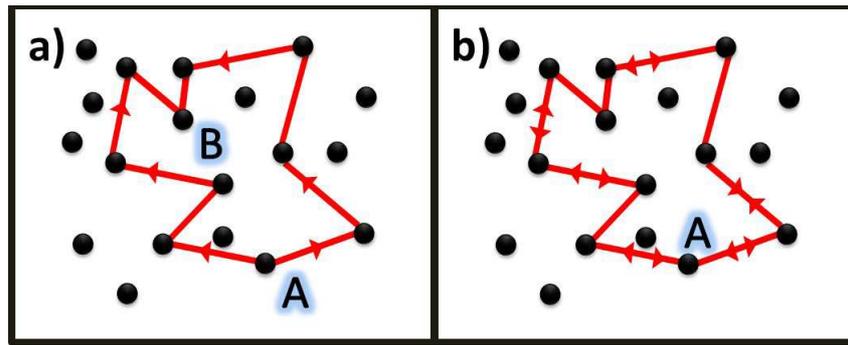


Fig. 4.4: Esquema da localização da luz [67]

transporte do ponto A para o ponto B é considerado em termos da propagação de pacotes de onda ao longo dos caminhos, cada caminho contribui para a probabilidade total de chegar a B a partir de A. Esta probabilidade é a soma de todas as contribuições quadráticas (soma coerente). As diferenças de fase entre os caminhos cancelarão todos os termos de interferência, então, a soma coerente será igual à soma incoerente, exceto quando A e B coincidirem (figura 4.4). As contribuições a partir do mesmo caminho, mas em direções opostas, irão interferir construtivamente [69]. Além do fato de ser um precursor da localização de Anderson, a localização fraca da luz revela outro aspecto muito importante do múltiplo espalhamento: o livre caminho médio de transporte da luz.

A assinatura da localização fraca da luz é o surgimento de um pico, similar a um cone, na luz retroespalhada, correspondendo em um aumento de um fator de 2 na intensidade da luz. A largura deste cone é associada ao livre caminho médio de transporte da luz em um meio com múltiplos espalhadores no regime difusivo. Para compreendermos melhor, consideremos uma onda plana incidindo sobre uma amostra com múltiplos espalhadores dispersos aleatoriamente, como na figura 4.5. Para o ângulo $\theta = 0$ temos o centro do cone que é devido à soma coerente entre os raios A e B. Este ponto brilhante tem algumas características específicas: i) A direção depende da direção do feixe de luz incidente e não da orientação da amostra; ii) Quando a luz incidente é polarizada, a luz espalhada neste ponto preserva sua polarização, enquanto a luz a sua volta é despolarizada, isto pode ser melhor observado para o caso de uma luz incidente polarizada circularmente onde a reflexão teria luz polarizada no sentido oposto; iii) em contraste a um *speckle* sua largura não é proporcional à área emitindo luz, mas ao inverso do livre caminho médio de

transporte. De fato, o retroespalhamento coerente tem origem na interferência construtiva entre cada caminho da luz e seu caminho reverso. Na direção exata do retroespalhamento ($k_{in} = -k_{out}$) ambos caminhos sempre têm o mesmo comprimento. Para pequenos desvios no ângulo da direção de retroespalhamento, a intensidade decai rapidamente para o valor da soma incoerente sobre todos os caminhos possíveis [70].

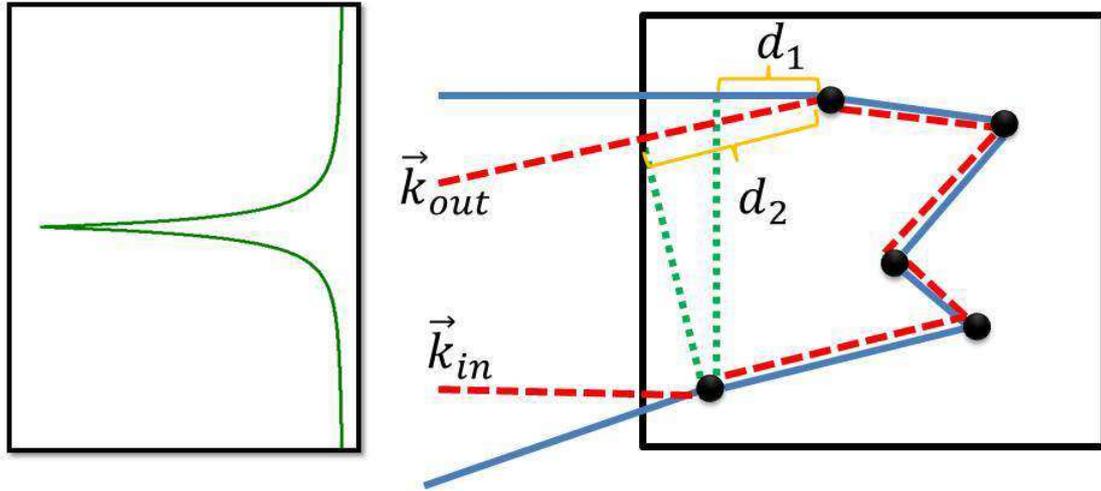


Fig. 4.5: A figura à esquerda representa a distribuição angular da intensidade de luz retroespalhada e a figura da direita os caminhos reversos da luz

Para compreender a origem e o cone com aumento de intensidade, devemos examinar a natureza do espalhamento do fóton dentro da suspensão coloidal. O modelo mais utilizado para esta investigação é de que os fótons percorrem caminhos aleatórios (*random walk*) sob regime de difusão com um passo médio com tamanho dado pelo livre caminho médio de transporte l_t . Contudo, a onda se comporta como uma onda eletromagnética e não como uma partícula clássica. De modo que devemos considerar os processos de interferência entre os caminhos de espalhamento. Esta interferência entre os caminhos reversos que dá a origem ao cone de retroespalhamento coerente. Na figura 4.5, podemos observar um esquema de caminhos reversos, onde a diferença de fase é dada por

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(d_2 - d_1) \quad (4.5)$$

onde $d_2 - d_1$ é o comprimento da diferença entre os caminhos. Se restringirmos nossa análise

para pequenos ângulos de θ em relação ao retroespalhamento (miliradianos) é possível demonstrar que deve existir um ângulo crítico para que a condição de coerência seja válida dado por

$$\theta_c \approx \frac{\lambda}{\sqrt{2l_t s}} \quad (4.6)$$

onde s é o comprimento do caminho total de espalhamento. Este resultado tem implicações muito importantes sobre a forma do cone de retroespalhamento coerente e leva em conta o fator de aumento, ou seja, de que a razão entre os valores máximos e mínimos de intensidade seja 2. Para dentro do intervalo do ângulo crítico a soma é coerente e para fora a soma é incoerente. Outra implicação para a forma do cone é que os valores muito grandes do caminho total s só contribuirão coerentemente dentro de um pequeno ângulo sobre a direção do retroespalhamento. Isto implica em que a largura máxima do ângulo crítico do cone é obtido para valores em que $s = l_t$, o que resulta em

$$\theta_{max} \approx \frac{\lambda}{l_t \sqrt{2}}. \quad (4.7)$$

Wolf *et al.* [70] demonstraram através da aproximação de difusão que a forma do cone pode ser dada pela expressão

$$I(\theta) = \frac{3}{16\pi} \left[\frac{7}{3} + \frac{1}{(1 + k\theta l_t)^2} \left(1 + \frac{1 - e^{-\frac{4k\theta l_t}{3}}}{k\theta l_t} \right) \right]. \quad (4.8)$$

É importante mencionar que esta equação é válida para a situação em que a polarização detetada seja igual a polarização incidente.

4.2.3 Amplificação da luz em meios com localização fraca e forte

Como vimos antes, um laser é usualmente construído a partir de dois elementos básicos: uma material que provê ganho óptico através de emissão estimulada e uma cavidade

ótica que confina a luz parcialmente provendo um mecanismo de realimentação. Quando o ganho total na cavidade é maior que as perdas, o sistema alcança o limiar a tem ação laser. A cavidade determina os modos de emissão que determinam a direção de saída e sua frequência. Lasers aleatórios funcionam sobre os mesmo princípios, mas os modos e o regime de operação são determinados pelo múltiplo espalhamento e não por uma cavidade [72], ou seja, enquanto em um laser convencional o espalhamento é responsável por perdas, em um laser aleatório o espalhamento é responsável por prover a realimentação do sistema.

A ideia de se obter ação laser em materiais desordenados com ganho foi primeiramente discutida teoricamente por Letokhov [73] nos anos 60. Ele demonstrou que era possível um processo de difusão com amplificação, uma situação onde o ganho total é proporcional ao volume é obtido, ao passo que as perdas sejam proporcionais à superfície total. Existe portanto, um volume crítico sobre qual o ganho torna-se maior que as perdas e a intensidade diverge. Se o ganho depende do comprimento de onda, este modelo também prediz que o espectro de emissão se estreita a partir do limiar com uma intensidade máxima no comprimento de onda equivalente ao de máximo ganho.

O primeiro trabalho experimental nesta área foi realizado por Lawandy *et. al.* [7], que consiste em utilizar micropartículas suspensas em um corante. A vantagem de tal sistema é que a quantidade de espalhadores pode ser facilmente controlada sem alterar a concentração de corante do meio de ganho. A este material foi atribuído o nome de "laser paint", como isto constitui um laser que pode ser pintado diretamente sobre uma superfície e a ação laser ser observada principalmente na direção de retroespalhamento.

Neste tipo de laser aleatório desenvolvido por Lawandy *et. al.* [7] os espalhadores têm o papel de aumentar o tempo da luz dentro da amostra, de modo que aumente a probabilidade da emissão espontânea ser amplificada. O regime de realimentação é chamado então de não ressonante ou incoerente. Entre suas características de funcionamento estão um baixo limiar, estreitamento da linha de emissão e o aumento coerente da luz emitida na direção do retroespalhamento, como demonstrado em [92]. Neste sistema temos a localização fraca da luz. De fato, mesmo nestes sistemas podem existir os picos devido aos modos ressonantes. Como nestes sistemas existem o movimento browniano e a competição entre modos, assinaturas destes modos instáveis podem aparecer em regime de pulso único[93].

Existe também outro tipo de laser aleatório que funciona sob o regime de loca-

lização "forte" da luz. Neste sistema, ao aumentar a intensidade de bombeio a emissão atinge o limiar, acima disto sobre o espectro de fluorescência surgem picos bem finos que são devido aos modos ressonantes criados pelos espalhadores [94]. Estes modos podem ser localizados em um determinado ponto da amostra ou estendidos sobre ela [95]. Devido a esta emissão com picos característicos dos modos ressonantes, o processo de realimentação deste tipo de laser aleatório é conhecido como ressonante ou coerente.

4.3 Comparação Entre Lasers Aleatórios em Sistemas com Esferas e Tubos

Nesta tese investigamos a diferença entre um laser aleatório sob o regime difusivo composto por nanotubos de Ta_2O_5 imersos em uma solução de PEG_{200} e rodamina. Ao final comparamos com um sistema onde os espalhadores eram esféricos. Neste estudo pudemos caracterizar o livre caminho médio de transporte da luz por medidas de retroespalhamento coerente da luz, além de observar o limiar de ação laser e as características de emissão em tais sistemas. Os resultados serão descritos nas subseções abaixo.

4.3.1 Síntese e Caracterização dos Espalhadores

Os nanotubos utilizados neste trabalho foram sintetizados pelo método de anodização. Este processo é basicamente uma reação eletrolítica que consiste em crescer uma camada de óxido sobre uma superfície metálica. Com a adição de íons de flúor na composição do eletrólito, é possível criar algumas estruturas porosas bem como geometrias tubulares. Como eletrólito, nós usamos uma solução composta por 150 mL de H_2SO_4 , 5 mL de H_2O e 1,8 mL de HF. Os eletrodos utilizados eram formados por uma placa de tântalo e como contra eletrodo uma placa de cobre. A síntese dos nanotubos foi realizada à temperatura ambiente e sob agitação ultrassônica. O tempo de anodização foi de 20 min com uma tensão de 50 V e rampa de 1 V/s. As esferas foram adquiridas da Sigma Aldrich.

Na figura 4.6, temos uma imagem dos espalhadores obtida por microscopia eletrônica de varredura, onde podemos observar a morfologia das amostras. Os nanotubos preparados possuem em média 12 μm de comprimento e a largura das paredes em torno

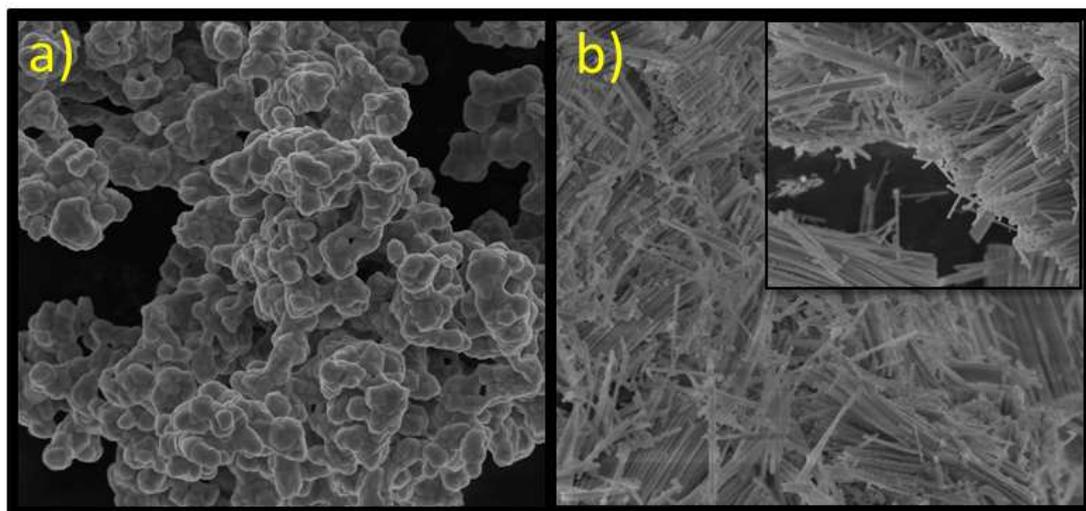


Fig. 4.6: *Microscopia dos espalhadores, a) Imagem das nanoesferas e b) imagem dos nanotubos*

de 40 nm. As esferas apresentaram um diâmetro médio de 100 nm. Após preparadas, as partículas foram dispersas em um meio de ganho composto por rodamina 6G diluída em PEG₂₀₀ em uma proporção de 1 mg/mL. A escolha do PEG se deu pelo fato de que quando diluíamos os espalhadores em metanol os mesmos se precipitavam muito rápido. Tanto os nanotubos quanto as nanoesferas foram dispersos em uma proporção de 20 mg/mL.

4.3.2 Medidas de retroespalhamento coerente da luz

Para saber se os sistemas estavam sob regime difusivo e caracterizar o livre caminho médio de transporte da luz, realizamos medidas de retroespalhamento coerente. Na figura 4.7, podemos observar um esquema do aparato utilizado neste trabalho. Em nosso experimento utilizamos como fonte um laser de HeNe, contínuo, com emissão em 540 nm. O feixe foi então expandido por um telescópio (2). Após isto o feixe incidia sobre um divisor (50/50 %)(3) e uma de suas reflexões era bloqueada (4) e a luz que o transpassava incidia sobre a amostra. Ao incidir sobre a amostra, uma grande quantidade de luz era retrorefletida devido à parede da cubeta. Inclínamos levemente a cubeta para que a luz refletida não fosse na direção de retroespalhamento. A luz retroespalhada incidia novamente no divisor e uma parte refletida do sinal era coletada por uma lente (6), posicionada em sua distância focal à 40 cm da amostra. O sinal atravessava um polarizador (7) para filtrar

outras polarizações que não a original do laser e era coletada por uma câmera (Point Grey - FL3-U3-13Y3M-C) (8) dentro de uma caixa fechada (9) com apenas um pequeno orifício, o que evitava que a câmera recebesse luz de qualquer outra fonte se não a amostra.

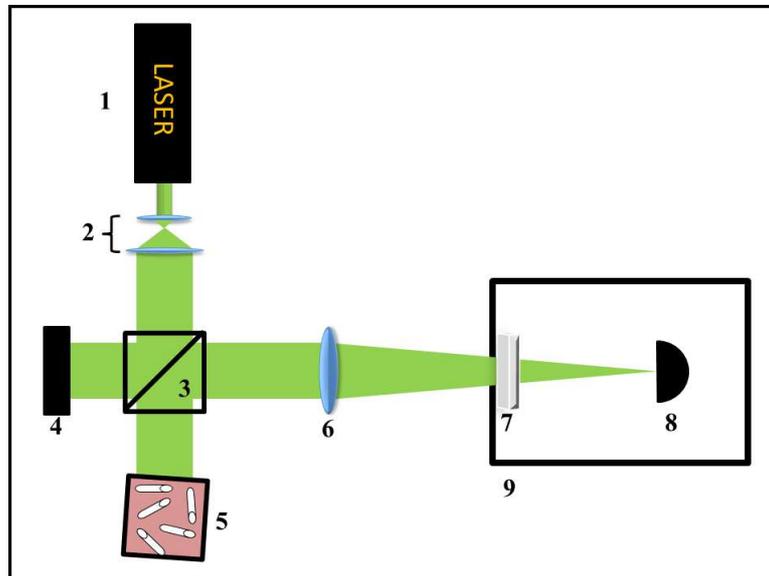


Fig. 4.7: Arranjo experimental para medição do retroespalhamento coerente

Na câmera era observado um fundo em cinza e um ponto claro como demonstra a figura 4.8. As imagens foram tratadas e tiveram as escalas convertidas em *mrad*. A escala da imagem da câmera estava em número de pixel, onde cada pixel tem dimensões de $4,8 \times 4,8 \mu\text{m}$, para converter para *mrad* foi utilizada a seguinte relação $\theta = x/f$ onde θ é o ângulo de espalhamento, x é a escala correspondente ao tamanho de cada pixel e f é a distância focal da lente, vale mencionar que a utilização desta relação se torna possível porque tanto a amostra quanto a câmera estão exatamente na distância focal da lente.

Na figura 4.9, demonstramos o resultado do retroespalhamento coerente normalizado com o ajuste teórico do cone de intensidade através da equação 4.8. Tanto em a) quanto em b) os dados se ajustaram satisfatoriamente com o previsto teoricamente, onde para as esferas a) o valor do livre caminho médio de transporte está em torno de 0,99 mm enquanto para os tubos b) o valor do livre caminho médio de transporte é aproximadamente 1,25 mm. Com este resultado podemos afirmar que estamos trabalhando no regime difusivo da luz, onde $\lambda < l_t < L$. Este resultado nos indica que podemos observar ação laser neste sistema.

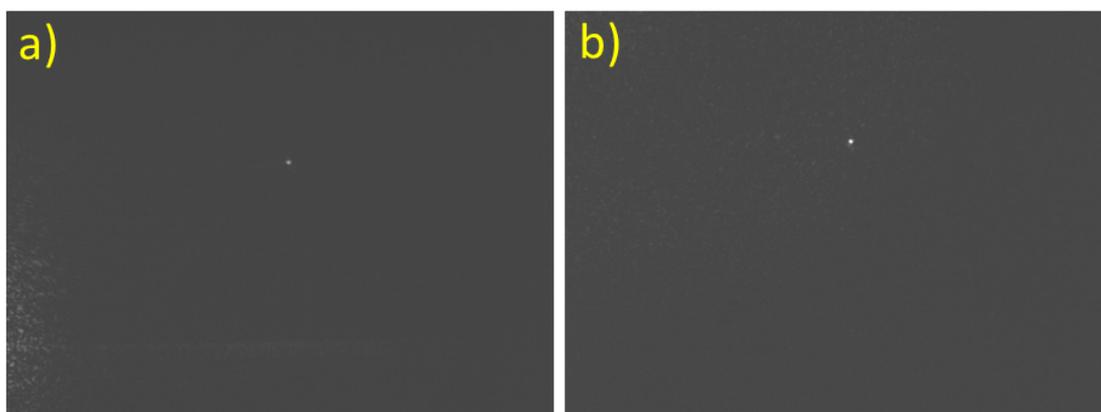


Fig. 4.8: Imagem de retroespalhamento coerente capturada pela câmera; a) cone de interferência de nanoesferas e b) cone de interferência de nanotubos.

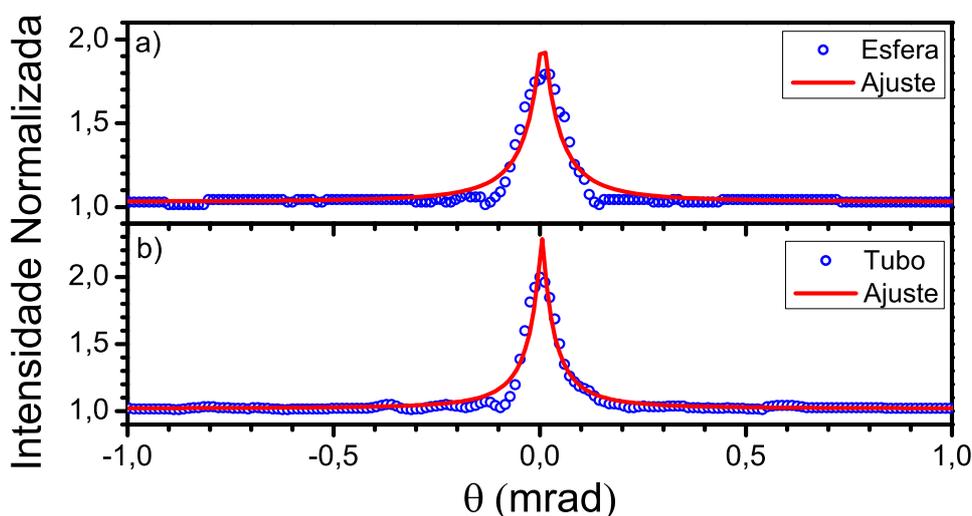


Fig. 4.9: Medidas experimentais e ajustes para determinação do livre caminho médio.

4.3.3 Ação Laser

Para investigar a ação laser nestes sistemas foi utilizado o segundo harmônico de um laser Nd:YAG (532 nm) com pulsos de 8 ns e taxa de repetição de 10 Hz. A figura 4.10 demonstra a montagem utilizada para a realização deste experimento. Para controlar a intensidade de bombeio, utilizamos um conjunto de dois polarizadores (1), quando o feixe de bombeio passava pelo conjunto de polarizadores ele era então focalizado por uma lente (3) de distância focal de 25 cm e incidia sobre a amostra e cintura média de 30 μm . As

amostras foram colocadas dentro de cubetas de quartzo (4), posicionadas à 45° em respeito incidência do feixe de bombeio. Perpendicular a parede da cubeta foram postos uma lente de distância focal de 10 cm (5) e um filtro RG 540 (6) para bloquear a linha de laser em 532 nm e podermos coletar adequadamente a luz emitida pelas amostras. No foco da lente, uma fibra ótica (7) coletava a emissão da amostra e transmitia este sinal à um espectrômetro CVI.

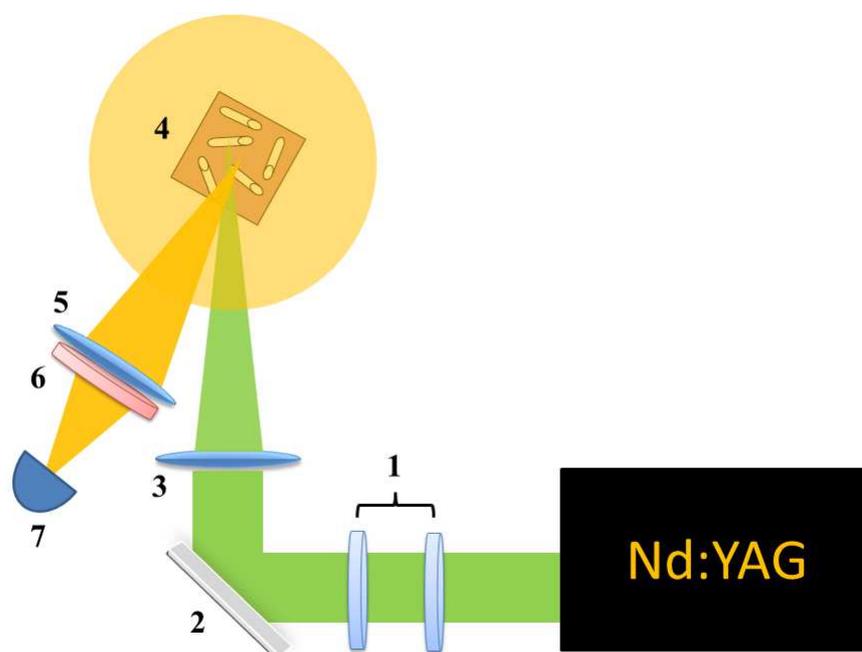


Fig. 4.10: *Arranjo experimental para investigação do efeito de laser aleatório.*

Diferentes medidas foram realizadas tanto para as amostras compostas por esferas quanto para amostras compostas por tubos. Nas figuras 4.11 a) e b) observamos o comportamento do espectro de emissão em função da energia de bombeio, tanto para as amostras contendo esferas quanto para as que continham nanotubos. As curvas em preto correspondem a fluorescência do corante (Rodamina B), ao passo que aumentamos a energia de bombeio, um pico estreito foi se pronunciando sobre o espectro de emissão, este pico é devido ao processo de amplificação. À medida que aumentamos ainda mais a energia de bombeio, este pico tornou-se cada vez mais pronunciado em respeito à fluorescência (emissão espontânea). Para acompanhar este comportamento, nas figuras b) e d) temos a altura do pico de fluorescência em função da energia de bombeio. Para as

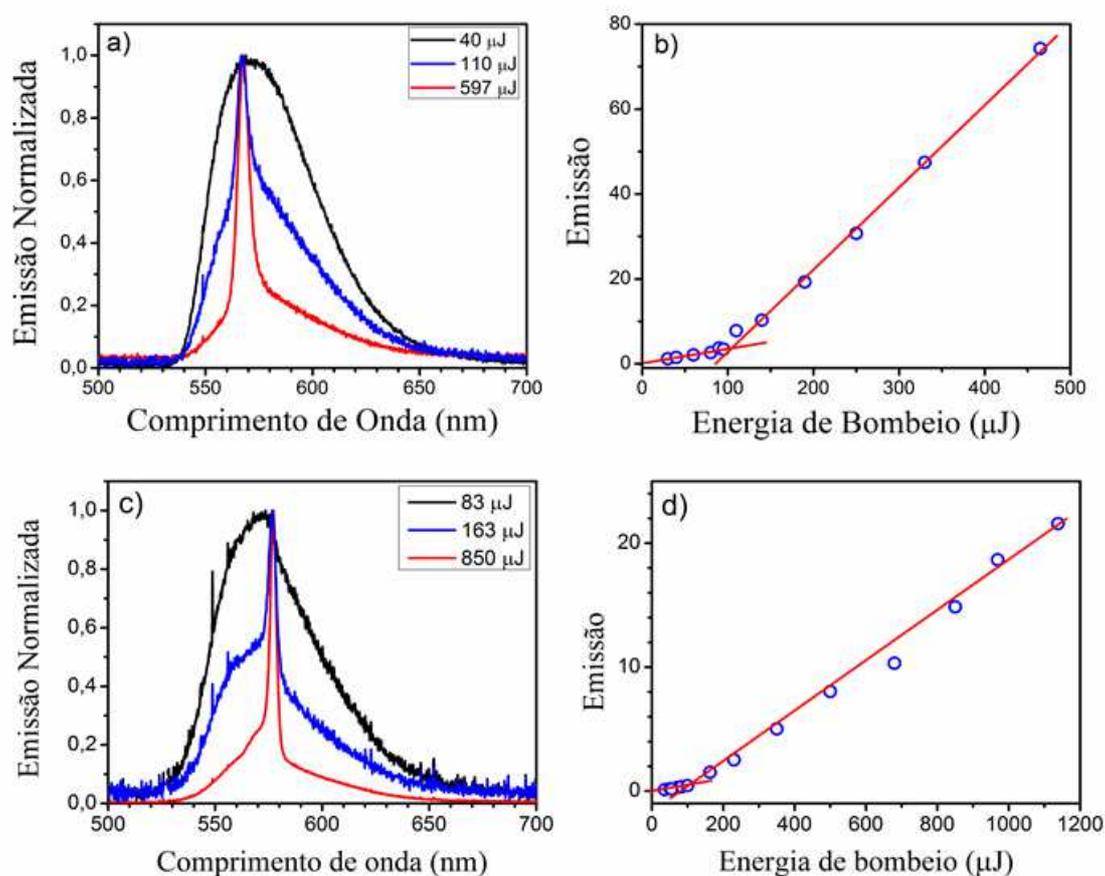


Fig. 4.11: Dependência da emissão de acordo com a energia de bombeio. a) e c) apresentam a variação espectral de acordo com a energia de bombeio para as amostras compostas por esferas e tubos, respectivamente. b) e d) correspondem a variação altura do pico em função da energia de bombeio para amostras com esferas e com tubos, respectivamente.

esferas (a) selecionamos a emissão em 567 nm, pois correspondia à posição espectral do pico originário da ação de laser aleatório. Podemos observar que neste ponto a emissão aumentava linearmente de acordo com a energia de bombeio. Quando a energia de bombeio chegava a valores de aproximadamente 100 μJ , o pico surgia e por sua vez apresentava uma nova dependência com a energia de bombeio, ainda linear mas com uma inclinação diferente. Isto decorre do fato de que em torno de 100 μJ o sistema alcançava o limiar para a ação laser e as perdas eram superadas pelo ganho. A amostra composta por nanotubos apresentou resultados similares a amostra composta por esferas, devemos destacar

que a única diferença pronunciada foi no lugar do pico, em 576 nm. No entanto, o limiar de operação se deu em torno de 100 μJ . Isto deve ser devido ao livre caminho médio de transporte ser quase igual dos dois, embora a seção de choque de espalhamento seja bem diferente para cada uma das amostras, o fator de preenchimento é praticamente o mesmo. Vale destacar que em nossos sistemas, a título de comparação, o número de espalhadores é bem diferente, pois preferimos fixar o fator de preenchimento (volume de espalhadores na amostra).

4.3.4 Conclusões

Neste capítulo foram investigados a ação de laser aleatório em dois sistemas distintos, compostos por nanotubos e por nanoesferas de Ta_2O_5 , suspensos em uma solução de Rodamina B dissolvida em PEG_{200} . Os nanotubos foram sintetizados em nosso laboratório (L3FNano) e as esferas adquiridas da Alfa Aesar, a caracterização morfológica das nanopartículas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Para caracterização do livre caminho médio de transporte da luz nestes sistemas, foram realizadas medidas de retroespalhamento coerente, o que revelou que tanto para tubos quanto para as esferas os valores de livre caminho médio de transporte foi muito próximo $l_t \sim 1$ mm. O fato de que estes valores do livre caminho médio de transporte serem quase os mesmos para os dois sistemas tem consequência nos valores do limiar de operação que são quase os mesmos. De fato, podemos concluir que obtivemos resultados satisfatórios quanto a síntese, caracterização e no desenvolvimento de sistemas de lasers aleatórios sob regime difusivo de nanopartículas com geometria tubular.

Capítulo 5

Conclusões Gerais

A conclusão deste trabalho pode ser dividida em três partes, como apresentada nos capítulos que introduzem cada assunto. Na primeira, estão contidos o estudo detalhado do processo de espalhamento e de absorção em sistemas compostos por colóides com nanopartículas com formas esféricas e tubulares, sendo investigada a influência da forma do espalhador na produção de hidrogênio por fotocatalise. Na segunda parte, produzimos nanopartículas de carbono por um método de fotoablação em líquidos iônicos e em soluções poliméricas que apresentaram uma fluorescência intensa e com um espectro de emissão bem largo, sistemas coloidais que apresentam um grande potencial para diversas aplicações. Na terceira parte, investigamos experimentalmente o livre caminho médio de transporte da luz em sistemas coloidais compostos por nanotubos e por nanoesferas e aplicamos estes sistemas no desenvolvimento de lasers aleatórios. Nos parágrafos a seguir faremos conclusões específicas sobre cada um destes trabalhos.

No capítulo dois, intitulado como *Influência da Forma do Catalisador na Fotólise* pudemos investigar através de métodos experimentais e teóricos a influência do espalhamento e da absorção na produção de gás hidrogênio por fotólise e sua dependência em respeito a forma do nanocatalisador. De fato, na vasta quantidade de trabalhos publicados, altas concentrações de catalisadores são utilizados e o espalhamento da luz é usualmente descartado. Todavia, demonstramos que o espalhamento da luz é um dos efeitos fundamentais e não deve ser descartado em qualquer análise comparativa sobre eficiência de um catalisador. O espalhamento e a absorção dependem da forma do catalisador tornando-se cruciais em qualquer processo de colheita de luz. Para se fazer qualquer análise significativa de produção de H₂ entre sistemas com catalisadores de diferentes formas ou tamanhos,

propomos que as medidas sejam feitas em reatores que não deixem a luz "escapar", e.g., estes reatores devem ser espelhados, funcionando como esferas integradoras. Mesmo sob estas condições neste trabalho concluímos que os nanotubos são muito mais eficientes para a produção de hidrogênio que nanoesferas, devido sua implicação sobre a secção cruzada de absorção.

No capítulo três, produzimos e caracterizamos nanopartículas de carbono em suspensão coloidal em diferentes líquidos iônicos. Pudemos concluir que tanto a formação quanto as propriedades fotofísicas destes sistemas dependem do meio hospedeiro. Observamos que a cadeia alquil lateral dos cátions influenciaram o tamanho das nanopartículas enquanto os ânions influenciaram seu rendimento quântico de fluorescência. Através de análises de espectro de absorção no infravermelho, não pudemos detectar nenhum grupo funcional na superfície destas nanopartículas quando sintetizadas nos líquidos iônicos, sugerindo que a estabilização foi majoritariamente eletrostática. Estas nanopartículas apresentaram uma fluorescência intensa e extremamente larga, abrangendo quase todo o espectro visível. O comportamento multiexponencial do tempo de vida de fluorescência e a dependência da posição do pico de fluorescência indicam que devem existir diferentes processos originando a fluorescência como recombinação radiativa de multi-éxcitons e esta sintonização pode estar ligada ao tamanho dos pontos quânticos produzidos. O rendimento quântico apresentou valores altos quando comparados com partículas produzidas pela mesma rota, entretanto muito abaixo de corantes aplicados no desenvolvimento de lasers.

No capítulo 4, aplicamos os nanotubos de Ta_2O_5 produzidos em nosso laboratório no desenvolvimento de um laser aleatório. Estas nanopartículas foram dispersas em suspensão coloidal onde o meio de ganho era provido por Rodamina B em PEG₂₀₀. Um laser aleatório é composto basicamente por espalhadores suportados em um corante, os espalhadores são responsáveis por prover a realimentação do sistema e o corante para prover a amplificação. Comparamos os resultados dos nanotubos com de nanoesferas e fixamos a quantidade de massa dos dois sistemas. O laser aleatório produzido e investigado neste trabalho opera no regime difusivo e o livre caminho médio de transporte foi em torno de 1 mm para os dois sistemas, o que implicou em um mesmo valor de limiar de operação para ambos. Isto já era esperado para estes sistemas, entretanto houve um deslocamento da posição do pico, o que não podemos afirmar que se deve a forma do hospedeiro e que pode

ser devido a degradação da rodamina, ou algum outro fator não investigado nesta tese.

Por fim, destacamos que nesta tese foram desenvolvidos trabalhos realmente únicos e originais onde pudemos sintetizar, caracterizar e aplicar nanopartículas semicondutoras em áreas compreendidas dentre fotônica, tanto voltada para produção de combustível (H_2) quanto para desenvolvimento de fontes de luz. Ademais, esta tese abriu novas perguntas que nos guia para algumas perspectivas de trabalhos futuros como: (i) utilizar outro método de síntese de nanopartículas de carbono a fim de que elas apresentem maiores valores de rendimento quântico podendo ser aplicadas com sucesso no desenvolvimento de lasers aleatórios. Utilizar as nanoestruturas tubulares aderidos em substratos como FTO ou ITO. Explorar as características de emissão das nanopartículas de carbono visando a produção de LEDs orgânicos.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* 281, 1647 (1998); N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, *Journal of Catalysis* 223, 232 (2004).
- [2] G. Sberveglieri, editor. *Gas sensors*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishing, 1992; U. Kirner, K.D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer and W.F. Chu., *Sensors and Actuators B: Chemical* 1, 103 (1990).
- [3] G.V. Samsonov, "The oxide handbook". New York: Wiley, 1982; A. K. Sharma, *Thin Solid Films* 208, 48 (1992).
- [4] Yang, S.-T.; Cao, L.; Luo, P. G.; Lu, F.; Wang, X.; Wang, H.; Meziani, M. J.; Liu, Y.; Qi, G.; Sun, Y.-P. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 11308 (2009).
- [5] Zhang, X.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Kalytchuk, S.; Kershaw, S. V.; Wang, Y.; Wang, P.; Zhang, T.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Cui, T.; Wang, Y.; Zhao, J.; Yu, W. W.; Rogach, A. L. *ACS Nano*, 7, 11234 (2013).
- [6] Zhang, Y.; Hu, Y.; Lin, J.; Fan, Y.; Li, Y.; Lv, Y.; Liu, X. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 25454 (2016).
- [7] N. Lawandy, R. Balachandran, A. S. L. Gomes, and E. Sauvain, *Nature* 368, 436 (1994).
- [8] J. C. Marchenoir, J.P. Loup, J. Masson, *Thin Solid Films* 66, 357 (1980).
- [9] L. Arsov, M. Froehlicher, M. Froment, A. Hugot-le-Goff, *J. Chim Phys* 3, 275 (1975).
- [10] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, D. Ross, *Electrochimica Acta* 28, 973 (1983).

- [11] J. Yahalom, J. Zahavi, *Electrochimica Acta* 15, 1429 (1970).
- [12] J. C. Marchenoir, J. Gautron, J.P. Loup, "Metaux Corrosion-industrie", 1977.
- [13] J. L. Delplancke, R. Winand, *Electrochimica Acta* 33, 1551 (1988).
- [14] J. M. Macak, S. P. Albu, P. Schmuki, *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters (RRL)* 1, 181 (2007).
- [15] M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, R. Bertholdo, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *J. Non-Crystalline Solids* 351, 1846 (2005).
- [16] B. Kumar, S. K. S. Patel, N. S. Gajbhiye, R. K. Thareja, *Journal of laser applications*, 25, 042012-1 (2013).
- [17] van de Hulst, H. C. Chap. 7. *Scattering by Small Particles*; Dover, (1981).
- [18] J. Giblin, M. J. Kuno, *Phys. Cem. Lett* 1, 3340, (2010).
- [19] S. H. Chen, M. Holz and P. Tartaglia, *Applied Optics* 16, 187 (1977).
- [20] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media*; Pergamon: New York, pp 34-41 (1984).
- [21] K. D. Machado, *Eletromagnetismo*, 1, Toda palavra editora (2012)
- [22] Gonçalves, R. V., Migowski, P., Wender, H., Eberhardt, D., Weibel, D. E., Sonaglio, F. v. C., Zapata, M. J. M., Dupont, J., Feil, A. F., Teixeira, S. R. *J. Phys. Chem. C.*, 116, 14022 (2012).
- [23] R. V. Gonçalves, Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: Um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio, 2012, tese (Doutorado em Física), UFRGS (2012).
- [24] R. V. Gonçalves, P. Migowski, H. Wender, D. Eberhardt, D. E. Weibel, F. C. Sonaglio, M. J. M. Zapata, J. Dupont, A. F. Feil, and S. R. Teixeira, *J. Phys. Chem. C*, 116, 14022 (2012).

- [25] E. Franke, C. L. Trimble, M. J. DeVries, J. A. Woollam, M. Schubert and F. Frost J. Appl. Phys. 88, 5166 (2000).
- [26] X. Y. Xu, R. Ray, Y. L. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker and W. A. Scrivens, J. Am. Chem. Soc., 126, 12736 (2004).
- [27] S. N. Baker and G. A. Baker, Angew. Chem., Int. Ed., 49, 6726 (2010).
- [28] Z. H. Kang, Y. Liu and S. T. Lee, Nanoscale, 2011, 3, 777.
- [29] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C. H. A. Tsang, X. Yang and, S. T. Lee, "Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design", Angew. Chem. Int. Ed., 49, 4430-4434 (2010).
- [30] Ya-Ping Sun, B. Zhou, Yi Lin, W. Wang, K. A. Shiral Fernando, P. Pathak, M. J. Mezziani, B. A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P. G. Luo, H. Yang, M. E. Kose, B. Chen, L. M. Veca and Su-Yuan Xie; J. AM. CHEM. SOC. 128, 7756 (2006).
- [31] Q. L. Zhao, Z. L. Zhang, B. H. Huang, J. Peng, M. Zhang and D. W. Pang, Chem. Commun. 5116 (2008).
- [32] P. H. Luo, C. Li and G. Q. Shi, Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 7360 (2012).
- [33] X. Wang, L. Cao, F. S. Lu, M. J. Mezziani, H. Li, G. Qi, B. Zhou, B. A. Harruff, F. Kermarrec and Y. P. Sun, Chem. Commun. 3774. (2009).
- [34] L. Cao, X. Wang, M. J. Mezziani, F. Lu, H. Wang, P. G. Luo, Y. Lin, B. A. Harruff, L. M. Veca, D. Murray, S. Y. Xie, and Y. P. Sun, J. Am. Chem. Soc. 129, 11318 (2007).
- [35] S. L. Hu, K. Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N. Q. Zhao and, X. W. Du, "One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation", J. Mater. Chem. 19, 484 (2009).
- [36] W. F. Zhang, L. B. Tang, S. F. Yu and S. P. Lau, Opt. Mat. Exp. 2, 491 (2012).
- [37] H. Li, Z. Kang, Y. L. and S. T. Lee J. Mater. Chem. 22, 24230 (2012).
- [38] S. L. Hu, K. Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N. Q. Zhao and X. W. Du, J. Mater. Chem. 19, 484 (2009).

- [39] Y. Suda, T. Ono, M. Akazawa, Y. Sakai, J. Tsujino, N. Homma, *Thin Solid Films* 415, 15 (2002).
- [40] W. L. Wilson, P. F. Szajowski and L. E. Brus, *Science*, 262, 1242 (1993).
- [41] A. B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, M. Karakassides and E. P. Giannelis, *Small* 4, 455 (2008).
- [42] A. B. Bourlinos, A. Stassinopoulos, D. Anglos, R. Zboril, V. Georgakilas and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 20, 4539 (2008).
- [43] S. L. Hu, K. Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N. Q. Zhao and X. W. Du, *J. Mater. Chem.* 19, 484 (2009).
- [44] Y. P. Sun, X. Wang, F. S. Lu, L. Cao, M. J. Mezziani, P. J. G. Luo, L. R. Gu and L. M. Veca, *J. Phys. Chem. C* 112, 18295 (2008).
- [45] H. Peng and J. Travas-Sejdic, *Chem. Mater.* 21, 5563 (2009).
- [46] L. Tian, D. Ghosh, W. Chen, S. Pradhan, X. Chang and S. Chen, *Chem. Mater.* 21, 2803 (2009).
- [47] S. L. Hu, J. Liu, J. L. Yang, Y. Z. Wang and S. R. Cao, *J. Nanopart. Res.* 13, 7247 (2011).
- [48] H. P. Liu, T. Ye and C. D. Mao, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46, 6473 (2007).
- [49] Q. L. Zhao, Z. L. Zhang, B. H. Huang, J. Peng, M. Zhang and D. W. Pang, *Chem. Commun.* 5116 (2008).
- [50] H. T. Li, H. Ming, Y. Liu, H. Yu, X. D. He, H. Huang, K. M. Pan, Z. H. Kang and S. T. Lee, *New J. Chem.* 35, 2666 (2011).
- [51] J. Dupont; R. F. Souza, and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102, 3667 (2002).
- [52] H. Wender, Síntese de nanopartículas metálicas por deposição física de vapor em líquidos iônicos e óleos vegetais, 2011, Tese (Doutorado em Física), Instituto de física, UFRGS (2011).

- [53] T. Welton, *Chem. Rev.* 99, 2071 (1999)
- [54] R. R. Deshmukh, R. Rajagopal and K. V. Srinivasan, *Chem. Comm.* 1544 (2001).
- [55] J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 4228 (2002).
- [56] M. A. Gelesky, A. P. Umpierre, G. Machado, R. R. B. Correia, W. C. Magno, J. Morais, G. E. and J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 4588 (2005).
- [57] H. P. S. Castro, V. S. Souza, J. D. Scholten, J. H. Dias, J. A. Fernandes, F. S. Rodembusch, R. dos Reis, J. Dupont, S. R. Teixeira, R. R. B. Correia, *Chemistry ? A European Journal* 22, 138 (2016).
- [58] M. Sheik-Bahae, A. A. Said e E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* 14, 955 (1989).
- [59] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* 26, 760 (1990).
- [60] A. Gnoli, L. Razzari e M. Righini, *Optic Express* 13, 7976, (2005).
- [61] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R.S. Moore, S. P. S. Porto e J. R. J. Whinnery, *Appl. Phys.* 36, 3 (1965).
- [62] A. J. Twarowski e D. S. Kliger, *Chem. Phys.* 20, 253 (1977).
- [63] M. Falconieri e G. Salvetti, *Appl. Phys. B: Lasers and Optics* 69, 133 (1999).
- [64] M. Falconieri, *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* 1, 662 (1999).
- [65] P. W. Anderson, *Phys. Rev. B.* 109, 1492 (1958).
- [66] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett* 42, 673 (1979).
- [67] D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk and R. Righini. *Nature* 390, 671 (1997).
- [68] M. P. Van Albada and A. Lagendijk, *Phys. Rev. Lett* 55, 2692 (1985).
- [69] D. E. Khmel'nitskii, *Physica* 126B, 235 (1984).

- [70] P. E. Wolf and G. Maret, *Phys. Rev. Lett* 55, 2696 (1985).
- [71] S. S. Wiersma, M. P. van Albada and A. Lagendijk, *Rev. Sci. Instrum.* 66, 5473 (1995).
- [72] D. S. Wiersma, *Nature Physics*, 4, 359 (2008).
- [73] V. S. Letokhov, *Sov. Phys. JETP* 26, 835 (1968).
- [74] A. D. A'Bear, Boddy, L.; Jones, T. H. *Global Change Biology*, 18, 1823 (2012).
- [75] H. S. Hong, Lee, K. S. *J. Alloys Compd.*, 360, 198 (2003).
- [76] A. Kudo, Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 253 (2009).
- [77] H. J. Kuhn, Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. *Pure Appl. Chem.*, 76, 2105 (2004).
- [78] C. G. Hatchard, Parker, C. A. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 235, 518 (1956).
- [79] X. Li, Wang, H.; Shimizu, Y.; Pyatenko, A.; Kawaguchi, K.; Koshizaki, N. *Chemical communications*, 47, 932 (2011).
- [80] A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, *J. Phys. Chem. B*, 109, 9148 (2005).
- [81] T. Nakajima, Y. Matsuo, *Carbon*, 32, 469 (1994).
- [82] C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 348, 243 (2006).
- [83] L. Cao, X. Wang, M. J. Meziani, F. Lu, H. Wang, P. G. Luo, Y. Lin, B. A. Harruff, L. M. Veca, D. Murray, S.-Y. Xie, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11318 (2007).
- [84] H. Zhu, X. Wang, Y. Li, Z. Wang, F. Yang, X. Yang, *Chem. Commun.*, 5118 (2009).
- [85] M. A. Rizzo, G. H. Springer, B. Granada, D. W. Piston, *Nature Biotechnol.*, 22, 445 (2004).
- [86] A. Safavi, F. Sedaghati, H. Shahbaazi and E. Farjami, *RSC Adv.*, 2, 7367 (2012).
- [87] S. L. Hu, K. Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N. Q. Zhao and X. W. Du, *J. Mater. Chem.*, 19, 484 (2009).

-
- [88] H. Liu, T. Ye and C. Mao, *Angew. Chem.*, 119, 6593 (2007).
- [89] Z. Yang, M. Xu, Y. Liu, F. He, F. Gao, Y. Su, H. Wei and Y. Zhang, *Nanoscale*, 6, 1890 (2014).
- [90] S. Mujumdar, Ricci, M.; Torre, R.; Wiersma, D. *Physical Review Letters*, 93, 53903 (2004).
- [91] S. John, *Physical Review Letters*, 58, 2486 (1987).
- [92] D. S. Wiersma, van Albada, M. P.; and Ad Lagendijk, *Phys. Rev. Lett.* 75, 1739 (1995).
- [93] A. S. L.Gomes, Carvalho, M. T.; Dominguez, C. T.; De Araújo, C. B.; Prasad, P. N.; Zhang, 5 C; Zhang, F.; Xia, T.; Kumar, N.; Hahm, J. I.; Liu, J.; Wang, Z. L.; Xu, J. *Optics Express*, 22, 14305?14310 (2014).
- [94] H. Cao, Zhao, Y. G.; Ong, H. C.; Ho, S. T.; Dai, J. Y.; Wu, J. Y.; Chang, R. P. H. *Applied Physics Letters*, 73, 3656 (1998).
- [95] K. L. van der Molen, Tjerkstra, R. W.; Mosk, A. P.; and Ad Lagendijk *Phys. Rev. Lett.* 98, 143901 (2007).