

MILTON LOPES DE LANA JUNIOR

NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO AQUOSO SEMICONDUTOR E PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS DE CdTe: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

Orientadora: Prof^a Dr.^a Mariana da Costa Novo Pimenta Brandão

Coorientadora: Prof^a Dr.^a Andreza Germana da Silva Subtil.

VIÇOSA-MINAS GERAIS
2019

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

L43n
2019 Lana Junior, Milton lopes de, 1988-
Nanocompósitos de polímero aquoso semicondutor e pontos
quânticos coloidais de CdTe : produção e caracterização /
Milton lopes de Lana Junior. – Viçosa, MG, 2019.
100 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Mariana da Costa Novo Pimenta Brandao.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 85-93.

1. Energia - Transferência. 2. Grupos quânticos.
3. Nanocompósitos (Materiais). 4. Polímeros. 5. Fluorescência.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física.
Programa de Pós-Graduação em Física. II. Título.

CDD 22. ed. 537.6221

MILTON LOPES DE LANA JUNIOR


NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO AQUOSO SEMICONDUTOR E PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS DE CdTe: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

APROVADA: 16 de setembro de 2019.

Assentimento:


Milton Lopes de Lana Junior


Mariana da Costa Novo Pimenta Brandão
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, aos meus pais, Milton e Eledilce, por sempre terem me apoiado e auxiliado com todo o possível e o impossível para a realização do meu sonho.

À minha esposa Laynara, pelo amor, carinho e amizade durante esses anos. Obrigado por tornar meus dias mais felizes.

Às minhas orientadoras, Andreza e Mariana, por toda atenção, paciência e orientação durante a realização desse trabalho.

Ao Professor Colaborador Luiz Alberto Cury, da UFMG, pela disponibilidade em nos atender sempre que precisávamos.

Aos Professores Colaboradores Maria José Valenzuela Bell e Virgílio Carvalho dos Anjos, da UFJF, por sempre abrirem as portas de seu laboratório.

À Thamiris R. Cardoso, pela ajuda nas medidas de fluorescência dinâmica.

À Paula D. C. Souza, pelos primeiros ensinamentos na utilização da esfera integradora.

Aos meus amigos, Ray N. Maronesi e Diego L. Ferreira, pelas conversas, ensinamento, companheirismo e, principalmente, pelo bom humor.

Aos amigos da “Salinha”, pelas conversas, discursões e brincadeiras. Sentirei saudades!

Ao CNPQ e à FAPEMIG pelo financiamento de projetos para compra de equipamentos.

À Universidade Federal de Viçosa que forneceu toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

“O mundo é um lugar perigoso de se viver, não por causa daqueles que fazem o mal, mas sim por causa daqueles que observam e deixam o mal acontecer. ”

(Albert Einstein)

RESUMO

JUNIOR, Milton Lopes de Lana, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2019. Nanocompósito de polímero aquoso semiconductor e pontos quânticos coloidais de CdTe: produção e caracterização. Orientadora: Prof.^a Dr.^a Mariana da Costa Novo Pimenta Brandão. Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Andreza Germana da Silva Subtil.

Estudos visando a compreensão de processos de transferência de energia em nanocompósitos produzidos pela associação de pontos quânticos (PQs) e polímero utilizam, em geral, os nanocristais como doadores de energia e as moléculas do polímero como aceitadoras. A produção de nanocompósitos nos quais um polímero solúvel em água é a espécie doadora de energia e os pontos quânticos é a espécie aceitadora é particularmente difícil devido à baixa eficiência quântica de fluorescência e curtos tempos de vida do estado excitado dessas moléculas quando comparadas aos PQs. Neste trabalho sintetizou-se e associou-se pontos quânticos coloidais de telureto de cádmio (CdTe), estabilizados com ácido tioglicólico (TGA), com o polímero semiconductor luminescente aquoso Poly {[2,5-bis (2- (N, N-dietilamino) etoxi) -1,4-fenileno] -alt-1,4-fenileno} (PPP-DBE) para a produção de nanocompósitos que favorecessem os polímeros como doadores e os PQs como aceitadores. As amostras produzidas foram caracterizadas por absorção UV-VIS, fluorescência no estado estacionária e fluorescência resolvida no tempo. Os resultados obtidos mostraram, para um conjunto específico de amostras, a intensificação da emissão e da eficiência quântica de fluorescência dos PQs no nanocompósito e a diminuição do tempo de vida de fluorescência do polímero. Portanto, verificou-se a ocorrência de transferência de energia do polímero para os pontos quânticos, especialmente para amostras cuja a relação de monômeros de PPP-DBE por número de PQs em solução é de aproximadamente 465, alcançando um aumento de 11,34% na eficiência quântica de fluorescência dos nanocristais de CdTe.

Palavras chaves: Transferência de energia. Pontos quânticos coloidais. Nanocompósitos. Polímero aquoso. Fluorescência.

ABSTRACT

JUNIOR, Milton Lopes de Lana, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2019. Nanocomposite of water-soluble semiconductor polymer and CdTe colloidal quantum dots: production and characterization. Adviser: Prof.^a Dr.^a Mariana da Costa Novo Pimenta Brandão. Co-adviser: Prof.^a Dr.^a Andreza Germana da Silva Subtil.

Studies aiming to understand processes of energy transfer in nanocomposites produced by the association of quantum dots (QDs) and polymer, in general, use nanocrystals as energy's donor and polymer's molecules as acceptors. The production of nanocomposites in which a water-soluble polymer is the energy donor species and quantum dots is the acceptor species is particularly difficult due to the low fluorescence quantum yield and short fluorescence lifetimes of these molecules when compared to the QDs. In this work, we synthesized and associated colloidal cadmium telluride (CdTe) quantum dots, stabilized with thioglycolic acid (TGA), with the aqueous luminescent semiconductor polymer Poly {[2,5-bis (2- (N, N-diethylamino) ethoxy) -1,4-phenylene] -alt-1,4-phenylene} (PPP-DBE) to produce nanocomposites that favors the polymers as donors and QDs as acceptors. The samples produced were characterized by absorption, steady-state fluorescence and time-resolved fluorescence. Our results showed, for a specific set of samples, the intensification of the emission and of the fluorescence quantum yield for the QDs in the nanocomposite and the decrease of the polymer lifetime. Thus, we verified the occurrence of energy transfer from the polymer to the quantum dots, especially for samples in which the ratio of PPP-DBE monomers per number of QDs in solution is approximately 465, achieving an increase of 11.34% on the QDs' fluorescence quantum yield.

Keywords: Energy Transfer. Colloidal Quantum Dots. Nanocomposites. Water-soluble Polymer. Fluorescence.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	DE ÁTOMOS À MATERIAIS.....	13
2.1	O CRESCIMENTO DO SISTEMA.....	13
2.2	PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES	18
2.3	POLÍMERO CONJUGADOS	23
2.4	NANOCOMPÓSITOS.....	24
3.	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA	26
3.1	RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	26
3.2	ABSORÇÃO DE LUZ.....	28
3.3	PROCESSOS FOTOFÍSICOS	30
3.3.1	PROCESSOS INTRAMOLECULARES	30
3.3.2	PROCESSOS INTERMOLECULARES	35
3.3.2.1	TRANSFERENCIA DE ENERGIA	35
4.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO	42
4.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO	42
4.2	ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO	43
4.2.1	FOTOLUMINESCÊNCIA DO ESTADO ESTACIONÁRIO	43
4.2.2	FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO	44
4.3	EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE FLUORESCÊNCIA.....	50
4.4	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	54
5.	AMOSTRAS: PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	57
5.1	SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS DE CdTe	57
5.2	PREPARO DA SOLUÇÃO DE POLÍMERO	60
5.3	PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	61
6.	RESULTADOS: CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	72
7.	CONCLUSÕES	84
8.	REFERÊNCIAS	85

APÊNDICE A – RESULTADOS COMPLEMENTARES DOS PONTOS QUÂNTICOS E DOS NANOCOMPÓSITOS	94
APÊNDICE B - ARTIGOS PUBLICADOS RELACIONADOS AO TEMA	96
APÊNDICE C - PRÊMIO DE MELHOR PÔSTER- I SBM PR-JF.....	98

1. INTRODUÇÃO

Diversos dispositivos criados pelo homem nos vários campos da ciência só foram possíveis devido ao aproveitamento adequado das propriedades físico-químicas dos compostos que o constituem. Porém, em muitos casos, esses materiais apresentam limitações em certas propriedades que requerem seu aperfeiçoamento e desenvolvimento de novos equipamentos. A manipulação da matéria em escala nanométrica (nanomateriais) e a modificação e/ou intensificação de suas propriedades físico-químicas levou a grandes avanços na criação de novos dispositivos em diversas áreas, tais como, medicina, eletrônica e engenharias ¹⁻⁴.

Dentre os nanomateriais estão os pontos quânticos (PQs), que se caracterizam por apresentarem tamanhos da ordem de alguns nanômetros nas três dimensões espaciais. Este confinamento proporciona características únicas a esses nanomateriais tais como ampla absorção, pico de emissão com estreita largura a meia altura e baixa fotodegradação. Por isso, os PQs têm sido amplamente utilizados como, por exemplo, em marcadores biológicos ⁵.

Na busca de dispositivos com características físico-química cada vez melhores, pesquisas têm sido realizadas para combinar diversos tipos de substâncias e formar novos materiais com propriedades apreciáveis ⁶⁻⁸. Com este intuito, nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânico têm atraído grande atenção devido suas propriedades optoeletrônicas ⁹⁻¹¹. Um desses novos compostos consiste na combinação de pontos quânticos semicondutores com polímeros formando um nanocompósito, que pode apresentar propriedades ópticas e/ou eletrônicas aprimoradas ou distintas dos materiais de origem ¹². Esses nanocompósitos têm sido o foco de interesse de pesquisas em dispositivos possibilitando, por exemplo, a fabricação de novos diodos emissores de luz ^{13,14} e em física básica, sendo uma das áreas o estudo de processos de transferência de energia entre as duas espécies ¹⁵.

Nanocompósitos de pontos quânticos coloidais com polímeros conjugados luminescentes têm, na maioria das vezes, o intuito de aumentar a eficiência de fluorescência de algum dos dois materiais. Este melhoramento pode ocorrer por meio de transferência de energia entre eles, transferência essa que pode ser por duas formas: radiativa e não radiativa. Ambos os tipos de transferência consistem em uma espécie doadora, que está no estado excitado, que transfere energia de forma

radiativa ou não radiativa (com emissão ou sem emissão de fótons, respectivamente) para a outra espécie (aceitadora), que se encontra no estado fundamental. A espécie aceitadora é promovida ao estado excitado e a espécie doadora retorna para seu estado fundamental ¹⁶.

Na grande maioria dos trabalhos na literatura que estudam pontos quânticos associados com polímeros, os nanocristais semicondutores são utilizados como a espécie que fornece energia para as moléculas do polímero ^{15,17,18}. Isso se dá devido ao fato de terem baixa fotodegradação, longos tempos de vida do estado excitado e eficiência quântica de fluorescência superior aos dos polímeros luminescentes ^{19,20}. Estas características possibilitam longos tempos de excitação e favorecem a escolha do comprimento de onda de excitação devido ao seu largo espectro de absorção, tornando-os assim melhores doadores.

Fatores como a baixa eficiência quântica de fluorescência e baixos tempos de vida dos polímeros aquosos dificultam a produção de nanocompósitos, nos quais as moléculas de polímeros são a espécie doadora e os nanocristais a espécie aceitadora. Esta dificuldade despertou em nosso grupo de pesquisa o interesse em produzir e estudar nanocompósitos que propiciassem a transferência de energia de polímeros para pontos quânticos com o intuito de entender melhor esse processo. Os estudos consistiram em associar pontos quânticos coloidais de telureto de cádmio (CdTe) com o polímero luminescente poli[(2,5-bis(2-(brometo de N,N-dietilamônio)etóxi)-1,4-fenileno)-alt-1,4-fenileno], que emite predominantemente no azul, nomeado PPP-DBE neste trabalho. Os nanocristais utilizados foram sintetizados por uma rota aquosa usando como agente estabilizante o ácido tioglicólico (TGA). Por meio da combinação destes materiais, visou-se produzir um nanocompósito que possibilitasse um aumento da eficiência quântica de fluorescência dos pontos quânticos e, por meio das caracterizações ópticas do material produzido, verificar a ocorrência de transferência de energia entre as duas espécies.

Com o intuito de descrever os passos e conceitos utilizados para a produção e caracterização dos nanocompósitos dividiu-se este trabalho em capítulos. No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre os pontos quânticos, polímeros e nanocompósitos. No capítulo 3 são apresentados os princípios básicos sobre a interação da luz com a matéria, fenômenos da absorção e emissão de fótons por um material e, no mesmo contexto, a transferência de energia entre dois compostos. No

capítulo 4 são discutidas as técnicas de caracterizações e metodologias utilizadas. No capítulo 5 estão descritos os métodos de síntese dos pontos quânticos, o preparo da solução de polímero e a produção dos nanocompósitos. No capítulo 6 estão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos nanocompósitos e, por fim, no capítulo 7 estão as devidas conclusões e perspectivas do trabalho.

2. DE ÁTOMOS À MATERIAIS

Este capítulo consiste em uma breve descrição dos três diferentes tipos de materiais estudados no presente trabalho: pontos quânticos, polímeros e nanocompósitos. Porém, para a melhor compreensão desses assuntos, primeiramente serão apresentados conceitos básicos de orbitais atômicos e moleculares e da estrutura eletrônica de cada sistema.

2.1 O CRESCIMENTO DO SISTEMA

Um átomo é essencialmente uma unidade básica da matéria que consiste em um núcleo central de carga elétrica positiva envolto por uma nuvem eletrônica. No caso de átomos neutros, os números de elétrons e cargas positivas, prótons, são iguais e por meio desses números se identifica cada tipo de átomo, elemento químico ²¹.

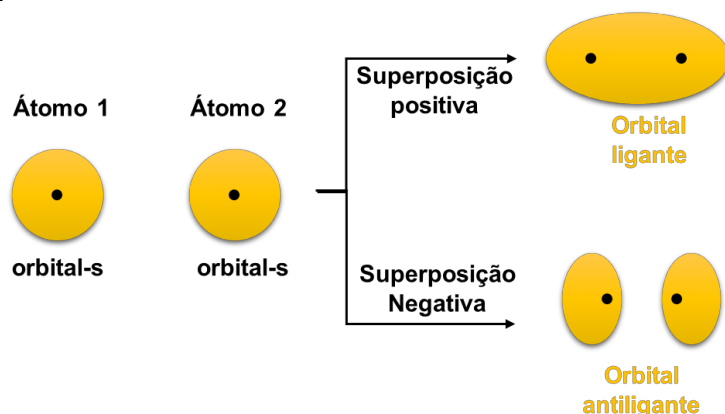
Os elétrons no átomo possuem estados muito bem definidos relacionados a um único valor de energia, descritos por uma função de onda. Na linguagem da química o termo mais utilizado para as funções de onda é orbital atômico ²². Portanto, cada orbital atômico corresponde à uma região no espaço onde é elevada a probabilidade de se encontrar o elétron. Dependendo de sua energia e seu momento angular, estes orbitais podem apresentar forma esférica (orbital s), semelhante a um halter com dois lóbulos (orbital p) ou mais complicada (orbitais d e f) ²¹.

A estrutura eletrônica de um átomo consiste no arranjo dos níveis de energia e funções de onda dos elétrons ao redor do núcleo. Alterações nesta estrutura podem ser geradas através da combinação de pelo menos dois átomos para se formar uma estrutura estável. A interação entre estes dois átomos é definida como uma ligação que pode ser de dois tipos principais: ligação covalente ou ligação iônica. No primeiro caso, um elétron de um átomo é “compartilhado” com um outro núcleo, ou seja, orbita coletivamente por mais de um núcleo. Já no segundo caso, um destes elementos perde uma certa quantidade de elétrons para um outro, ficando carregado positivamente, enquanto o segundo fica carregado negativamente. Essa diferença de cargas elétricas provoca uma interação eletrostática entre os dois átomos sem o “compartilhamento” de elétrons, portanto, a ligação iônica é uma ligação mais fraca

que a ligação covalente. A combinação de dois ou mais átomos através de ligações covalentes formam a estrutura chamada de molecular ²³.

Na teoria dos orbitais moleculares, as ligações covalentes entre dois átomos dão origem a novos orbitais, orbitais moleculares, visto que o elétron compartilhado sofre interações de dois núcleos provocando mudanças nos seus níveis de energia e na densidade de probabilidade. Este novo orbital consiste na superposição dos orbitais atômicos de cada um dos átomos presentes na ligação. A superposição entre os orbitais atômicos corresponde a superposição de funções de ondas em fase (positiva) e fora de fase (negativa). No primeiro caso, os lóbulos envolvidos se fundem formando apenas um lóbulo chamado de orbital ligante. No segundo caso, não ocorre tal junção dos lóbulos, aparecendo um plano nodal entre eles, chamado de orbital antiligante ²⁴. A Figura 1 ilustra, de modo esquemático, a forma de um orbital ligante e antiligante obtidos por combinações lineares dos orbitais atômicos esféricos.

Figura 1: Representação da combinação linear dos orbitais atômicos esféricos (orbitais s) formando os orbitais moleculares.

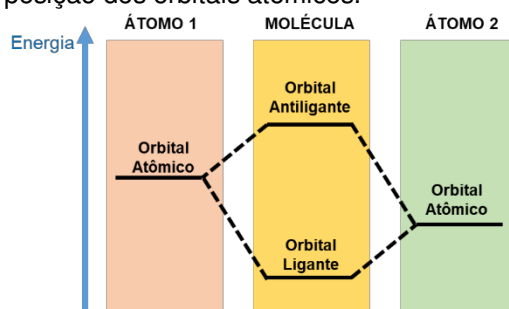


No caso de uma combinação de dois átomos através da interação dos orbitais não esféricos é possível obter outros orbitais moleculares além dos discutidos anteriormente. Por exemplo, entre os orbitais p pode se obter até três conjuntos de orbitais moleculares, devido a interação de cada componente desse orbital (p_x , p_y e p_z). Se o eixo de união entre os dois átomos corresponde ao eixo x, então a superposição dos orbitais p_x poderá produzir um orbital ligante ou antiligante, como já observado anteriormente. Nesta situação, os orbitais formados são simétricos ao redor do eixo de união e são chamados de orbital molecular σ , para o caso de orbital ligante, e orbital molecular σ^* , para o caso de orbital antiligante. Existe ainda um segundo tipo de interação que ocorre devido a superposição dos orbitais

perpendiculares ao eixo internuclear, orbitais p_y e/ou p_z . Em cada caso o resultado é um orbital ligante com dois lóbulos e um orbital antiligante com quatro lóbulos. Portanto, estes orbitais não são simétricos ao eixo x e levam o nome de orbital molecular π , no caso de superposição positiva, e orbital molecular π^* , no caso de superposição negativa. As ligações π são, geralmente, mais fracas energeticamente do que as ligações σ ²⁴.

Com o surgimento do orbital molecular ligante entre dois átomos há um aumento da densidade eletrônica na região internuclear, minimizando a repulsão entre os núcleos e, conseqüentemente, diminuindo a energia potencial do sistema. De forma oposta, o orbital molecular antiligante apresenta uma energia potencial maior. Portanto, a energia do orbital σ ou π é sempre menor do que a dos orbitais atômicos dos átomos envolvidos, enquanto a energia do orbital σ^* ou π^* é maior. A Figura 2 demonstra de forma simplificada um diagrama de níveis de energia dos orbitais atômicos e moleculares ligantes e antiligantes.

Figura 2: Diagrama dos níveis de energia para os orbitais moleculares ligantes e antiligantes que podem ser obtidos pela superposição dos orbitais atômicos.

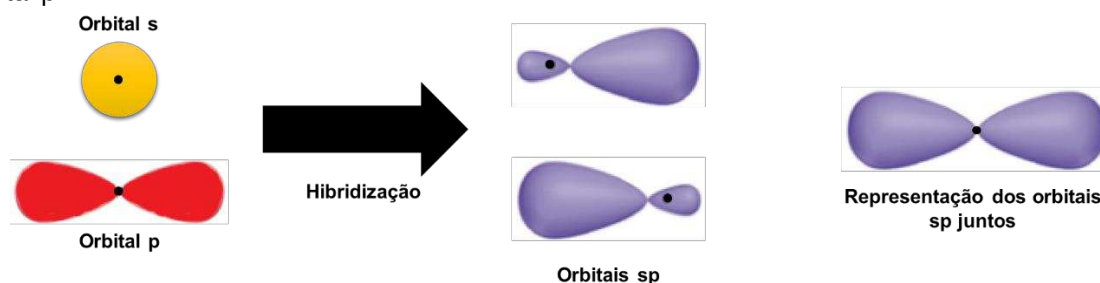


O orbital molecular σ sempre existirá quando ocorre a ligação entre dois átomos. Esse orbital pode estar acompanhado, ou não, pelo orbital molecular π , e o número de orbitais moleculares π determina o tipo de ligação. A presença de apenas um orbital molecular σ corresponde a uma ligação definida como simples. Ligação dupla consiste na presença de um orbital molecular σ e um orbital molecular π . Já a ligação tripla contém um orbital molecular σ e dois orbitais moleculares π .

Quando o número de átomos cresce para formar uma molécula os conceitos de superposição dos orbitais atômicos não são, geralmente, capazes de descrever a estrutura geométrica molecular observada. Para explicar tal estrutura é necessário introduzir o conceito de orbital híbrido, que consiste em uma combinação de orbitais

atômicos. Deste modo, a ligação entre os átomos é originada pela superposição desses novos orbitais. No caso mais simples, combinam-se um orbital s e um orbital p de um mesmo átomo formando dois orbitais híbridos definidos “sp” e este processo é chamado de hibridização. Estes novos orbitais, apresentam dois lóbulos da mesma forma que os orbitais p, mas com tamanhos diferentes, ou seja, um lóbulo é maior que o outro. Além disso, os orbitais sp formados são iguais em formato, porém os seus lóbulos maiores apontam em sentidos opostos. A Figura 3 ilustra, de forma simplificada, o processo de hibridização para criar os orbitais sp.

Figura 3: Representação dos orbitais híbridos sp formados a partir da mistura do orbital s com um orbital p.



Além do orbital sp podem-se formar outros através da combinação de diferentes orbitais atômicos, nos quais temos:

- sp^2 , criado da mistura de um orbital 2s com dois orbitais de 2p, por exemplo, $2p_x$ e $2p_y$;
- sp^3 , criado da mistura de um orbital 2s com os três orbitais 2p;
- sp^3d , criado da mistura de um orbital 3s com os três orbitais 3p e, ainda, um orbital 3d;
- sp^3d^2 , criado da mistura de um orbital 3s com os três orbitais 3p e, ainda, dois orbitais 3d.

O número de orbitais combinados produzirá o mesmo número de orbitais híbridos, porém, com formas diferentes ²⁵. Assim sendo, a combinação de orbitais atômicos ou híbridos formam os orbitais moleculares ligantes e antiligante. Uma molécula apresenta todos os seus orbitais ligantes totalmente ocupados, ao passo que todos os orbitais antiligantes estão desocupados. Deste modo, define-se dois orbitais: HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) que corresponde ao

estado ocupado de maior energia e; LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) que corresponde ao estado desocupado de menor energia.

A cada orbital molecular formado tem-se um valor possível de energia, portanto, uma molécula de poucos átomos contém uma estrutura energética discreta. Porém, ao passo que o número de átomos cresce estes valores de energia ficam cada vez mais próximos até formarem um contínuo de valores de energia, chamados de bandas de energia. Das possíveis bandas formadas, se destacam as bandas ligantes e antiligantes. Assim, o orbital HOMO corresponde ao estado de maior energia da banda ligante e o LUMO ao estado de menor energia da banda antiligante ¹⁶. A diferença energética entre estes níveis é definida como energia de *gap* (E_g) ²⁶.

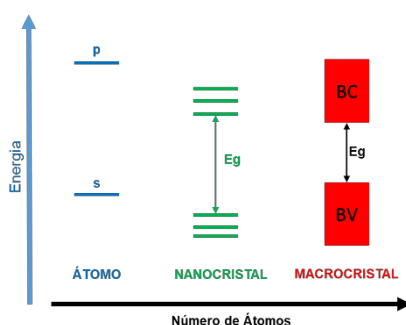
Mudanças nos níveis de energia são, também, observadas durante a formação de um cristal periódico. Quando o tamanho de um sistema poliatômico se torna gradualmente maior, os cálculos de estrutura eletrônica em termos de combinações de orbitais atômicos tornam-se inviáveis ²⁷. No entanto, no caso de cristais periódicos infinitos, surgem simplificações. Ao considerar uma simetria de translação perfeita da estrutura cristalina e negligenciando a superfície do sólido, a estrutura eletrônica de um sólido cristalino pode ser descrita em termos de combinações de funções de ondas periódicas, funções de Bloch. Deste modo, os elétrons são descritos como uma superposição de ondas planas que se estendem em todo o material ²⁸. Assim, os níveis de energia discretos tornam-se bandas de energia. Entre estas bandas formadas se destacam, para o estudo das propriedades elétricas e ópticas desses materiais, as bandas de valência (BV) e de condução (BC). A primeira delas é definida como sendo a última banda que contém seus níveis de energia completamente preenchidos por elétrons na temperatura de 0 K. Portanto, a próxima banda não apresenta nenhum estado energético ocupado, chamada de banda de condução. Entre estas bandas existem valores de energia que o elétron não pode assumir, chamada de região proibida. A diferença energética entre o nível mais energético da banda de valência e o nível de energia mais baixo da banda de condução é definida como energia de *gap* (E_g) e corresponde ao valor mínimo de energia que um elétron necessita para se mover da BV para a BC ²⁹.

Cristais semicondutores apresentam, a 0 K, a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução completamente vazia, funcionando nesta temperatura como um isolante. Entretanto, o aumento da temperatura proporciona a

excitação de alguns elétrons da banda BV possibilitando, assim, a passagem de elétrons da BV para estados vazios da banda BC, deixando vacâncias (estados vazios) na banda de valência. Essas vacâncias se comportam como partículas de cargas positivas e podem ser chamadas de buracos. Portanto, a banda BV não é mais totalmente preenchida e nem a banda BC é totalmente vazia. Desta forma o material pode transportar cargas elétricas quando submetido a um campo elétrico ²⁸.

A medida que o número de átomos cresce para formar um macrocristal, a estrutura de níveis discretos de energia tende para bandas de energia. No entanto, em materiais semicondutores muito pequenos, alguns nanômetros de dimensões e poucas centenas ou centenas de milhares de átomos, a suposição de tamanho infinito considerando simetria de translação perfeita (negligenciando a superfície do material) não é mais válida. Neste caso, a redução das dimensões nas três direções espaciais de um macrocristal para valores menores ou compatíveis ao raio de Bohr do éxciton, distância média entre o par elétron-buraco no material, provoca o confinamento do elétron e, conseqüentemente, os níveis de energia que eram um quase-contínuo tornam-se um conjunto de valores discretos ³⁰. Como resultado direto disso, à medida que o confinamento é atingido, o valor da energia do *gap* aumenta, alterando as propriedades optoeletrônicas do material ³¹. Estes tipos de sistemas são chamados de nanocristais ou pontos quânticos. A Figura 4 ilustra, de forma resumida, as mudanças dos níveis de energia do átomo com o aumento do número de ligações no sistema.

Figura 4: Ilustração do diagrama de níveis de energia dependendo do número de átomos no sistema.



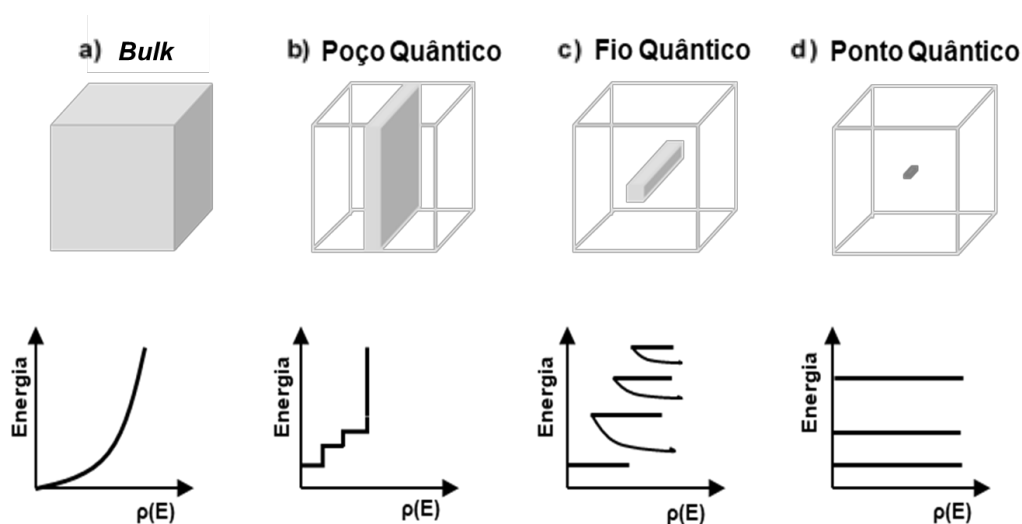
2.2 PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES

Pontos quânticos é o termo utilizado para se referir a nanopartículas, geralmente semicondutores, constituídos por algumas centenas ou centenas de

milhares de átomos e que apresentam um tamanho na ordem de poucos nanômetros³². Devido ao seu diminuto tamanho, se comporta como um poço de potencial que confina os elétrons nas três dimensões espaciais, em uma região com o tamanho da ordem do comprimento de onda de De Broglie dos elétrons do material³³. Este forte confinamento provoca alterações em suas propriedades físicas-químicas. No entanto, na maioria dos materiais, a estrutura cristalina do nanocristal é similar ao seu macrocristal, *bulk*³⁴.

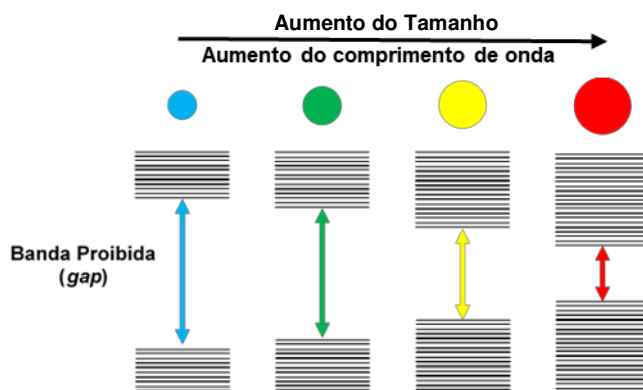
Em um macrocristal o número de átomos em sua superfície corresponde a uma porção muito pequena do todo. Entretanto, com a diminuição das dimensões desse material, o número de átomos da superfície torna-se uma fração considerável do total de átomos. Essa mudança provoca alterações no espectro energético e nas propriedades dinâmicas dos portadores de carga³⁵. Uma dessas propriedades é a função densidade de estados eletrônicos que muda consideravelmente com o confinamento do sistema. No *bulk*, a densidade de estado $\rho(E)$ é caracterizada como uma função contínua da energia (Figura 5(a)). Entretanto, se uma das três dimensões for reduzida a uma espessura do comprimento de onda do elétron no material, limitando o movimento eletrônico em uma das direções espaciais, verifica-se alterações nos níveis de energia que o elétron pode ocupar. Como consequência, ocorrem mudanças na função densidade de estados. Neste caso, o *bulk* passa a ser chamado de poço quântico, Figura 5(b). Já a limitação de duas dimensões, formando os fios quânticos, resulta na diminuição da sobreposição das funções de onda possíveis para o elétron e torna a função densidade de estados caracterizada por singularidades, Figura 5(c). No caso dos pontos quânticos, um dos materiais que serão estudados, todas as três dimensões espaciais são confinadas, o que provoca a transição do quase-contínuo de níveis de energia para um conjunto de níveis discretos permitindo apenas certos valores para a densidade de estados^{30,36} como pode-se observar na Figura 5(d).

Figura 5: Representação esquemática das mudanças de densidades de energia em função do confinamento quântico: **(a)** *bulk*; **(b)** poço quântico; **(c)** fio quântico; **(d)** ponto quântico. (Adaptado de ³⁶).



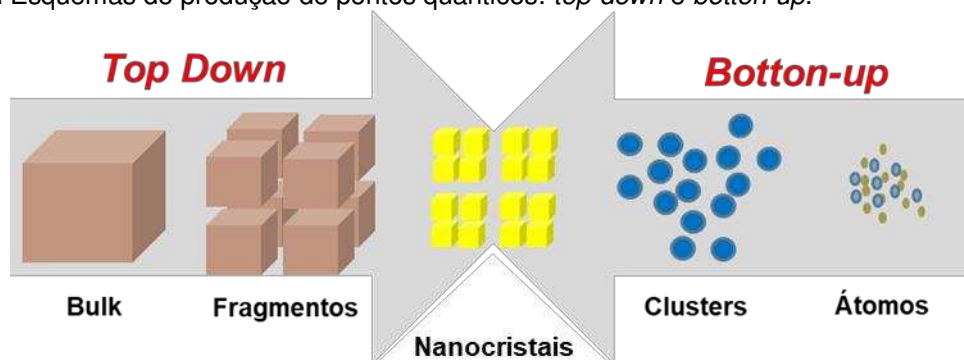
Outra diferença também observada entre o macrocristal e os pontos quânticos é o fato da energia do *gap* ser função do tamanho dos nanocristais. A medida que diminuem as dimensões de confinamento do elétron, o valor da energia do *gap* aumenta, alterando as propriedades optoeletrônicas do material ³¹. Portanto, modificações nos comportamentos de absorção e emissão de fótons são obtidas alterando-se apenas os tamanhos dos pontos quânticos, Figura 6. O crescimento das dimensões dos nanocristais leva a um deslocamento tanto da banda fundamental de absorção, quanto da banda de emissão, para comprimentos de ondas maiores, ou seja, a absorbância e fotoluminescência são parâmetros fortemente dependentes do tamanho dos nanocristais semicondutores ³⁷. Além disso, estes materiais apresentam características ópticas únicas tais como o largo espectro de excitação, o que permite uma maior escolha de comprimento de onda de excitação, e alta fotoestabilidade, possibilitando uma exposição a luz durante longos períodos sem sua degradação ^{38,39}. Por isso, os pontos quânticos podem ser utilizados em diversas áreas da ciência e tecnologia ⁴⁰.

Figura 6: Esquema representativo das mudanças na banda proibida (*gap*) com o tamanho dos nanocristais. As cores simbolizam os comprimentos de ondas de emissão médios.



Os pontos quânticos podem ser produzidos utilizando duas abordagens: *top-down* e *bottom-up*, Figura 7. O primeiro método consiste na desconstrução de um macrocristal até formar um nanocristal. Um exemplo dessa estratégia é a litografia por feixe de elétrons. Já o segundo método, consiste na construção das nanopartículas através da união de átomos ou íons. Exemplos dessa estratégia são as técnicas de química coloidal. Por meio dos métodos *bottom-up* é possível obter tamanhos mais uniformes (monodispersos) do que pelo outro método ⁴¹.

Figura 7: Esquemas de produção de pontos quânticos: *top-down* e *bottom-up*.

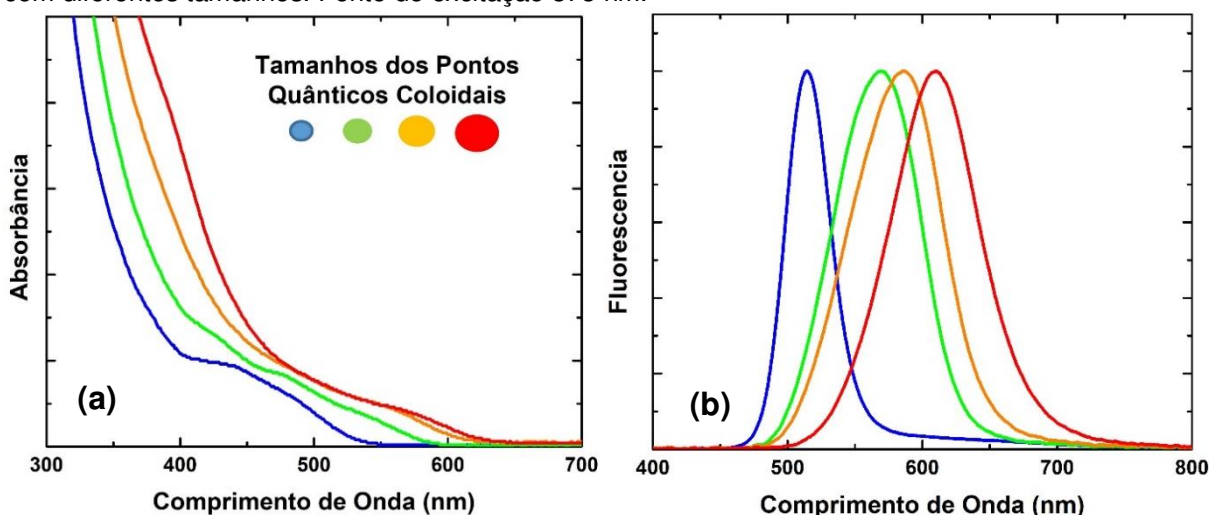


As nanopartículas semicondutoras obtidas pela rota de química coloidal são chamadas de pontos quânticos coloidais. Normalmente são compostas por um núcleo de material inorgânico revestido por uma camada de moléculas orgânicas ⁴². As camadas de revestimento são utilizadas para dificultar a agregação dos núcleos evitando o crescimento dos pontos quânticos e, portanto, tornando-os mais estáveis e monodispersos ⁴³. Estas moléculas orgânicas são chamadas de agentes estabilizantes.

Por meio de processos químicos os nanocristais são sintetizados tanto em meios orgânicos quanto em meios aquosos, através de rotas organometálicas e aquosas ⁴⁴⁻⁴⁷, respectivamente. Nas rotas organometálicas, a utilização de solventes orgânicos tóxicos, o elevado custo dos reagentes e a necessidade de temperaturas altas são as grandes desvantagens destes métodos ⁴². Já a síntese coloidal aquosa utiliza, na maioria das vezes, reagentes de menor custo, baixa toxicidade e os procedimentos experimentais são mais simples ⁴¹. Basicamente, as rotas aquosas são resumidas na mistura de dois precursores em uma solução aquosa contendo agentes estabilizantes, como por exemplo, tióis, dodecil benzeno de sódio, dodecil sulfato de sódio (SDS) ou ácido tioglicólico (*thioglicolic acid-TGA*). Os agentes estabilizantes são utilizados a fim de inibir o crescimento exagerado das nanopartículas e, ao mesmo tempo, diminuir defeitos de superfícies ⁴⁸⁻⁵⁰. Em ambas as vias de síntese na abordagem química de coloides, características ópticas, que são dependentes dos tamanhos das nanopartículas, são controladas pela variação de parâmetros como a temperatura e tempo de síntese, tipos e razões molares dos reagentes ⁵¹. Na Figura 8 é possível observar os deslocamentos causados nos espectros de absorção e emissão de pontos quânticos coloidais de telureto de cádmio (CdTe) devido a alterações nos tamanhos dos mesmos.

Devido a boa reprodutibilidade e características ópticas únicas dos pontos quânticos coloidais. Eles têm atraído grande interesse para diversas aplicações, por exemplo, marcadores biológicos, biosensores, LEDs (*Light Emitting Diode*), lasers, telas planas, memórias de computadores e células solares ⁵²⁻⁵⁵.

Figura 8:(a) Espectros de absorção óptica e (b) espectro de emissão de pontos quânticos de CdTe com diferentes tamanhos. Fonte de excitação 378 nm.



2.3 POLÍMERO CONJUGADOS

Polímeros são em geral moléculas orgânicas compostas por inúmeras unidades simples que se repetem, unidades estas conhecidas como monômeros. Polímeros que apresentam apenas a repetição de um tipo de unidade básica são chamados de homopolímeros, enquanto cadeias de polímero que são constituídas por mais de um tipo de monômero são chamadas de copolímeros ⁵⁶. Os polímeros são amplamente utilizados pela sociedade devido, principalmente, suas excelentes propriedades mecânicas, como a flexibilidade. Por isso, polímeros estão presentes em quase tudo que está a nossa volta, por exemplo, nos computadores, utensílios domésticos, materiais escolares, eletrodomésticos, etc.

Até a segunda metade da década de 70 os polímeros eram conhecidos por serem bons isolantes térmicos e elétricos, além das suas características mecânicas. No entanto, uma nova área de pesquisa de polímeros surgiu através dos trabalhos de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid ⁵⁷. Eles demonstraram experimentalmente a possibilidade de condução elétrica em meios poliméricos. Hoje, essa nova classe de material, é conhecida como polímeros conjugados e engloba polímeros que apresentam características condutoras e semicondutoras. Basicamente, esses polímeros são caracterizados pela permutação de ligações químicas simples e duplas entre os átomos de carbono em sua estrutura ⁵⁸. Como já mencionado anteriormente, as ligações duplas apresentam uma ligação σ e uma ligação π . A primeira delas é responsável por manter a estrutura da molécula, visto que é a ligação mais forte. Já na ligação π , os elétrons da ligação são deslocalizados ao longo da cadeia e, portanto, responsáveis pelas propriedades ópticas e eletrônicas do material ⁵⁹.

Na presença de um grande número de átomos com alternâncias de ligações químicas simples e duplas as bandas ligantes e antiligantes desses materiais são associadas as ligações π e ligações π^* , respectivamente. A diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO é uma característica importante no estudo dos polímeros conjugados. Por meio da energia do *gap* podemos inferir sobre as propriedades condutoras, semicondutoras ou isolante do polímero. Basicamente, os polímeros condutores apresentam os estados HOMO e LUMO sobrepostos, enquanto os isolantes exibem estes estados bem espaçados energeticamente, e os semicondutores são materiais intermediários. Em geral, polímeros conjugados são

moléculas semicondutoras com E_g na ordem de 1,5 a 3,0 eV ⁶⁰, mas pode-se criar polímeros condutores com a introdução de dopantes na sua estrutura ⁶¹.

Alguns polímeros semicondutores possuem a propriedade de emitir luz visível após serem excitados, via a incidência de luz ou através da aplicação de um campo elétrico, por exemplo. Dentre este grupo de polímeros existe uma classe solúvel em água, denominada CPE (do inglês *Conjugated Polyelectrolyte*). Estes são polímeros formados por duas partes distintas: uma parte consiste em uma estrutura central que apresenta alternância das ligações duplas e, portanto, responsável pelas propriedades ópticas; e a outra, são cadeias laterais iônicas, que fornecem a solubilidade em água e permitem fortes interações eletrostáticas ^{62,63}. Porém, a parte central tende a se aglomerar em ambientes aquosos fazendo com que o polímero tenha uma baixa eficiência quântica de fluorescência ⁶⁴. Estes polímeros apresentam grande potencial na fabricação de sensores biológicos e químicos altamente sensíveis ⁶⁴⁻⁶⁶.

2.4 NANOCOMPÓSITOS

Um compósito é a combinação de dois ou mais componentes diferentes em forma e/ou composição. Quando um dos constituintes do compósito está na escala nanométrica o mesmo é chamado de nanocompósito ⁶⁷. Seu comportamento macroscópico surge da combinação das propriedades de seus componentes e suas interações mútuas.

A junção de materiais distintos possibilita, muitas vezes, a criação de novos sistemas que executam tarefas mais complexas e eficientes como, por exemplo, sistemas que trazem uma maior taxa de decomposição de poluentes ⁶⁸, melhores catalisadores para eletro-oxidação de álcoois ⁶⁹, uma resposta seletiva e sensível para uma determinada biomolécula ⁶², uma conversão aprimorada de luz mais eficientes ⁷⁰. Portanto, é necessário o estudo de física básica com o intuito de entender os mecanismos relacionadas a essa associação, como estudo de processos de transferência de energia entre as duas espécies ¹⁵.

Em âmbito geral, os nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânico têm atraído grande atenção devido à suas propriedades optoeletrônicas. Um desses novos compostos consiste na combinação de pontos quânticos semicondutores com

polímeros, formando um nanocompósito. Como resultado, a interação molecular entre o polímero e as nanopartículas poderá apresentar modificações em pelo menos uma das propriedades ópticas e/ou eletrônicas dos materiais de origem ¹².

O estudo das propriedades ópticas de cada espécie, separadamente, e do nanocompósito pode ajudar a elucidar os processos que ocorrem interespécies. Para tal, é necessário entender a interação da radiação com a matéria e seus fenômenos.

3. INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

O presente capítulo tem por objetivo descrever os fenômenos de absorção e emissão de luz, além da transferência de energia não radiativa entre dois compostos distintos.

3.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A propagação de energia na forma de ondas constituídas pela oscilação dos campos elétricos e magnéticos, perpendiculares entre si, é definida como radiação eletromagnética. A energia transportada por esse tipo de onda assume valores discretos, ou seja, ela é quantizada. O *quantum* dessa radiação é chamado de fóton e a energia (E) de cada fóton de frequência ν é:

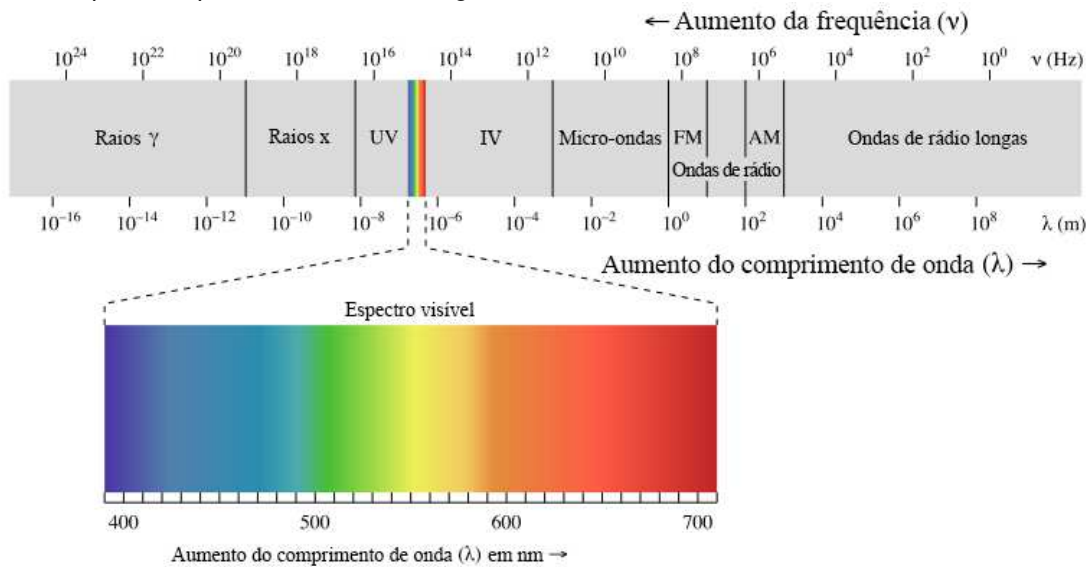
$$E = h\nu, \quad (1)$$

em que h é a constante de Planck com valor de $4,14 \times 10^{-15}$ eV. Sabe-se que a frequência é função do comprimento de onda da luz (λ):

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (2)$$

na qual c corresponde à velocidade da luz no vácuo. Portanto, como h e c são constantes, a energia pode ser organizada de maneira contínua em função de seu comprimento de onda ou de sua frequência, gerando o que é conhecido como espectro eletromagnético, Figura 9.

Figura 9: Espectro representativo eletromagnético da luz ⁷¹.

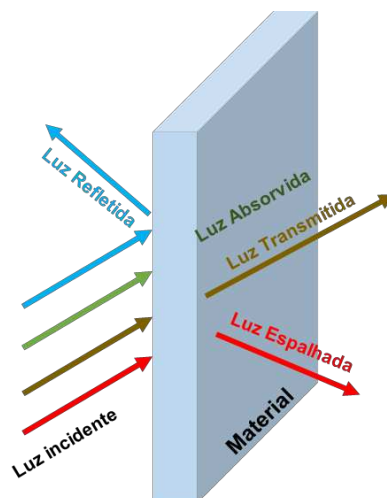


Pode-se classificar a radiação em ionizante e não-ionizante segundo as possíveis mudanças provocadas na estrutura atômica ou molecular da matéria. A radiação ionizante corresponde a altos valores da frequência, maiores que 10^{16} Hz, e são aquelas capazes de romper a ligação entre o elétron e o núcleo do material, como exemplo, o efeito fotoelétrico ⁷². Já o segundo tipo, corresponde a valores de frequência inferiores a 10^{16} Hz e provocam apenas alterações temporárias, como a absorção de luz.

Como o foco deste trabalho é compreender as respostas da interação da luz com o nanocompósito produzido, sem que exista a destruição de nenhum de seus componentes, serão utilizados apenas radiações não-ionizantes durante os procedimentos experimentais. Assim, a palavra radiação refere-se neste trabalho apenas à radiação não-ionizante.

Quando se incide radiação, luz, em um material, ela pode ser espalhada, absorvida, transmitida ou refletida pela superfície do mesmo (Figura 10), ainda que em intensidades muito baixas. Características estruturais da matéria e aspectos da luz, como o comprimento de onda, determinam os detalhes dessa interação ⁷³.

Figura 10: Representação dos diferentes processos que podem ocorrer com a luz ao ser incidida em um material.



Dentre estas possíveis interações da luz com a matéria será discutido, na seção seguinte a absorção da luz pelo material e suas possíveis consequências.

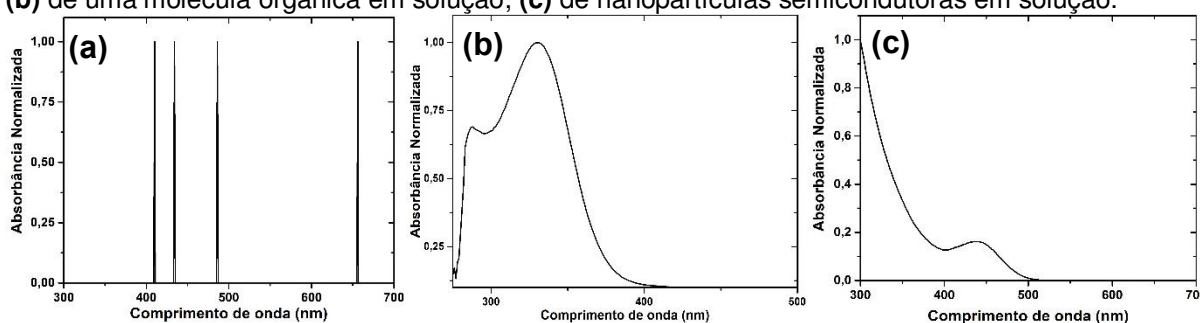
3.2 ABSORÇÃO DE LUZ

Ao se incidir luz policromática em um material este absorve fótons com certos comprimentos de ondas. A energia desses fótons absorvidos corresponde às transições possíveis entre os níveis de energia do estado fundamental e dos estados excitados deste material. Estes estados dependem da estrutura molecular da substância analisada e, portanto, cada composto apresenta um espectro de absorção de luz característico relacionado com sua estrutura eletrônica ⁷⁴. Deste modo, a absorbância caracteriza quais comprimentos de onda podem produzir uma excitação eletrônica no material.

No caso de um átomo, por exemplo, a incidência de fótons com energia correspondente à diferença energética entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado desse elemento, pode provocar alterações nos estados ocupados pelos elétrons neste material devido a absorção desses fótons ⁷⁵. Um elétron no estado fundamental ganha energia e transiciona para um nível de energia mais elevado deixando uma vacância (buraco), uma ligação incompleta, no estado fundamental, formando um par elétron/buraco (éxciton). Como os níveis de energia de um átomo são discretos, o espectro de absorção consiste em linhas espectrais (Figura 11(a)). Quando átomos se aproximam para formar um material, como por exemplo materiais

orgânicos e pontos quânticos, os níveis eletrônicos mais externos de cada átomo são influenciados pelos seus vizinhos, causando mudanças nestes estados e/ou o surgimento de bandas contínuas de energia, o que provoca um alargamento no espectro de absorção como mostra a Figura 11(b) de uma molécula orgânica e Figura 11(c) de um ponto quântico.

Figura 11: Espectro de absorção em função do comprimento de onda: **(a)** de um átomo de hidrogênio; **(b)** de uma molécula orgânica em solução; **(c)** de nanopartículas semicondutoras em solução.



Ao se incidir luz monocromática de comprimento de onda λ e de intensidade I_{λ}^0 em uma substância absorvedora, observa-se que a luz, ao passar através de uma espessura l do meio, tem a sua intensidade diminuída para I_{λ} devido ao fenômeno de absorção. Esta redução da intensidade depende da espessura, da quantidade de espécie absorvedora presente no caminho da luz, ou seja, da concentração molar c , e da capacidade que esta espécie tem em absorver tal comprimento de onda de incidência, definida como coeficiente de extinção molar $\varepsilon(\lambda)$. A expressão matemática que relaciona estes parâmetros com a quantidade de luz absorvida pela substância é conhecida como Lei de Lambert-Beer ⁷⁶, dada pela Equação (3).

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lc, \quad (3)$$

em que $A(\lambda)$ é definido como absorvância ou densidade óptica do meio e pode ser obtida pela seguinte expressão:

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}}\right). \quad (4)$$

A linearidade da lei de Lambert-Beer com a concentração apresenta limitações. O aumento da concentração acarreta a diminuição da distância média entre as

espécies, possibilitando a existência de autoabsorção, formação de agregados, efeito de filtro interno provocando alterações nos valores da absorbância. Portanto, esta lei é válida apenas para uma espécie absorvedora em soluções muito diluídas.

A absorção de radiação por um átomo ou molécula causa uma transição eletrônica para estados mais energéticos. Os estados excitados são menos estáveis que os estados fundamentais e o elétron tende a permanecer em estados mais estáveis (quanto menor o valor energético mais estável é o nível). Portanto, o átomo ou molécula excitado retorna para seu nível energético fundamental (o par elétron/buraco tende a se recombinar) liberando energia, que pode ser na forma de emissão de luz ⁷⁷.

3.3 PROCESSOS FOTOFÍSICOS

Uma vez que a espécie é excitada pela absorção de fótons, ela pode retornar para seu estado fundamental sem qualquer alteração na sua composição, ou seja, a espécie não sofre nenhuma mudança química. Neste caso, os processos de desativação envolvidos são chamados de processos fotofísicos.

O processo de desativação em um átomo pode ser por dois mecanismos: com emissão de fótons, recombinação radiativa; e sem emissão de fótons, recombinação não radiativa. Quando o processo de recombinação radiativa é proveniente da energia absorvida por meio da absorção de fótons pelo material, ele é chamado de fotoluminescência ⁷⁸.

No caso de moléculas no estado excitado, existem diversos mecanismos não radiativos por meio dos quais ela pode retornar para o estado fundamental. Esses processos são divididos em dois tipos: processos intramoleculares e intermoleculares.

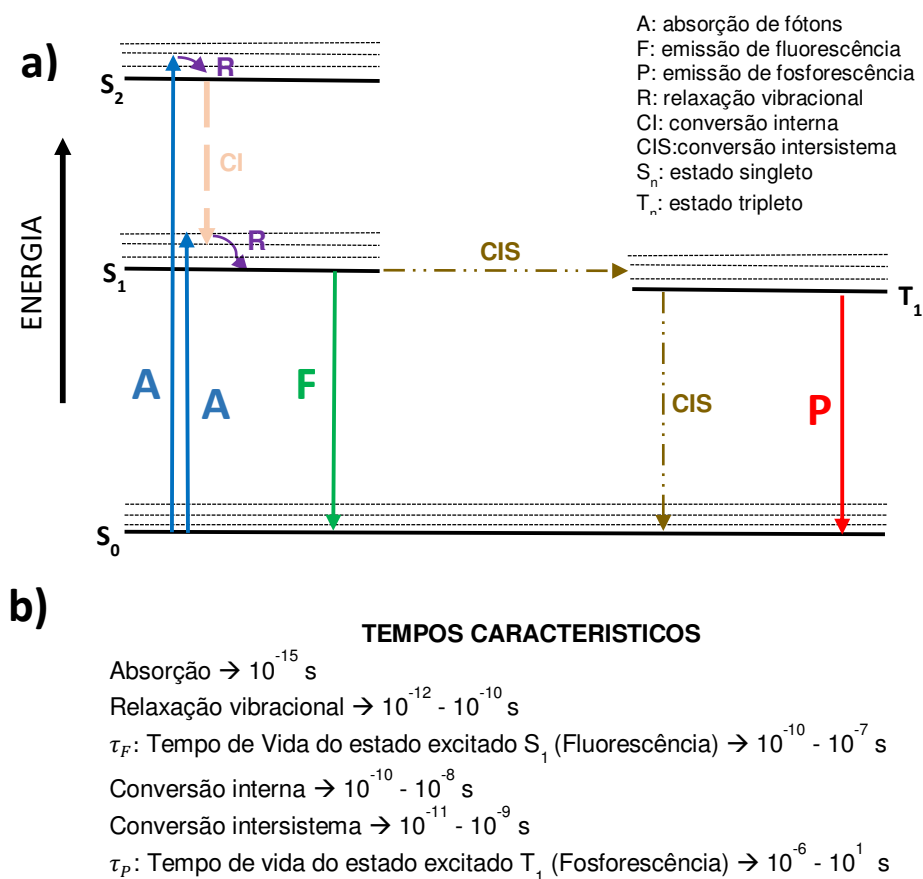
3.3.1 PROCESSOS INTRAMOLECULARES

Os processos intramoleculares são aqueles intrínsecos à molécula e devido às suas estruturas energéticas mais complexas, vários processos podem ocorrer antes da emissão de um fóton. Tais processos geralmente são representados pelo diagrama de Jablonski, Figura 12(a). Este retrata apenas processo intramoleculares, portanto

não envolve processos intermoleculares, como por exemplo, a transferência de energia interespecies ⁷⁸.

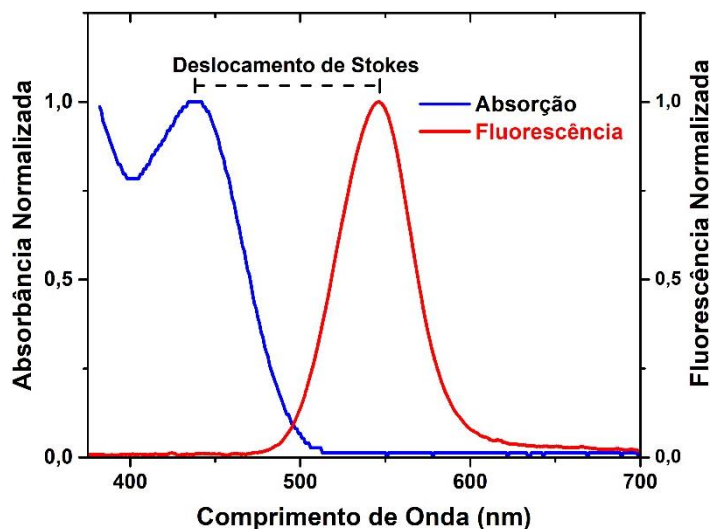
O fóton absorvido pode apresentar energia superior à diferença entre o primeiro estado singleto excitado, S_1 , e o estado singleto fundamental, S_0 , excitando o material para um nível vibracional do segundo estado singleto excitado, S_2 , por exemplo. Em seguida, o material pode perder uma pequena parcela da energia e decair para o modo vibracional de menor energia do estado S_2 , por um processo conhecido como relaxação vibracional, R. Posteriormente, ele pode transicionar para o estado S_1 sem emitir fótons. Esta transição entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin é definida como conversão interna, CI. Uma vez no estado S_1 , o material decai, por R, até atingir o primeiro nível vibracional do estado S_1 . O estado S_1 de menor energia pode ser despovoado através da transição para o estado singleto S_0 ou para o estado tripleto T_1 . A transição para o estado S_0 é possível através de processos não-radiativos, conversão interna e relaxação vibracional, ou por meio da emissão de fótons, conhecido como fluorescência, F. Já na transição para o estado T_1 , o material sofre um processo não radiativo definido como conversão intersistema, CIS, transição entre dois estados eletrônicos sem a emissão de fótons, mas com inversão de spin. No entanto, na maioria dos sistemas moleculares o processo CIS de S_1 para T_1 é bastante ineficiente apesar do estado tripleto ter menor energia, pois trata de uma transição proibida ⁷⁹, que pode ser observada quando há um forte acoplamento spin-orbita ¹⁶. O material no estado tripleto T_1 pode ser despovoado e retornar para seu estado S_0 por duas vias de desativação: cruzamento intersistema ou pela emissão de fótons definido como fosforescência, P ¹⁶. Cada um desses processos possuem um tempo característico (tempo médio entre a absorção de fótons e o final de um determinado processo, neste caso a emissão de fótons) que depende das propriedades do material. A fosforescência usualmente possui menor intensidade, tempos de vida do estado excitado característicos mais longos e posição espectral diferente em relação à fluorescência. Pode-se observar na Figura12(b) a ordem de grandeza destes tempos característicos em moléculas.

Figura 12:(a) Diagrama de Jablonski. As linhas contínuas horizontais representam os níveis eletrônicos (S_0 , S_1 , S_2 e T_1) e as linhas pontilhadas são os respectivos modos vibracionais de cada nível. A linha em amarelo vertical representa as conversões internas e as linhas em marrom, da esquerda para a direita, e as verticais, representam as conversões intersistemas dos estados singletos para os estados tripleto via uma interação spin-órbita. **(b)** Tempos de decaimento característico para cada processo intermolecular ¹⁶.



Geralmente os fótons emitidos por um material fotoluminescente apresentam energias menores que dos fótons absorvidos, devido a perdas de energia por processos não-radiativos durante a desativação do estado excitado. Assim, existe uma diferença entre os comprimentos de onda de absorção e emissão característicos definida como deslocamento de Stokes ⁷⁸, como exemplificado na Figura 13 que apresenta as curvas de absorção e emissão de pontos quânticos coloidais de CdTe.

Figura 13: Espectros de absorção (azul) e de fotoluminescência (vermelho) de uma amostra de pontos quânticos coloidais de CdTe.



A quantidade de fótons emitidos (n_e) corresponde a uma parcela dos fótons absorvido (n_a) pelo material. Assim, pode-se expressar o quão efetivo é o material para converter a energia dos fótons absorvidos em fluorescência através da razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos, Equação 5. Define-se esta fração como sendo a eficiência quântica de fluorescência (ϕ_F)¹⁶.

$$\phi_F = \frac{n_e}{n_a}. \quad (5)$$

Os fótons absorvidos irão promover a transição de um número n_0 de elementos da espécie fluorescente do estado fundamental para o estado excitado. Ao longo do tempo essa população ($n(t)$) diminuirá por meio de processos radiativos ou não radiativos. Conseqüentemente, após um intervalo de tempo dt , a diminuição do número de elementos no estado excitado, $dn(t)$, depende dos processos de despopulação do estado excitado, ou seja, depende da soma das taxas de decaimentos radiativo, Γ , e não radiativos, k_{NR} (Equação 6)⁷⁹.

$$dn(t) = -(\Gamma + k_{NR})n(t)dt. \quad (6)$$

A taxa de decaimento não radiativo corresponde a soma das taxas de decaimento de conversão interna e intersistema ($k_{NR} = k_{CI} + k_{CIS}$).

As taxas de decaimentos radiativo e não radiativo são típicas de cada espécie fluorescente e o inverso da soma de todas elas corresponde ao tempo médio de permanência de uma molécula ou átomo no seu estado excitado antes de uma emissão, Equação 7. Define-se este intervalo de tempo como tempo de vida do estado excitado, τ , sendo uma propriedade intrínseca dos materiais ¹⁹.

$$\tau = \frac{1}{(\Gamma + k_{NR})}. \quad (7)$$

Considerando que cada elemento excitado tem a mesma probabilidade de decair para o estado fundamental em um determinado intervalo de tempo, tem-se que o número de elementos no estado excitado decai exponencialmente com o tempo t ¹⁶. Integrando a Equação 6 têm-se a:

$$n(t) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (8)$$

A eficiência quântica de fluorescência e o tempo de vida do estado excitado de um material são grandezas mensuráveis. É possível, também, definir ϕ_F por meio das taxas de decaimento radiativo e não radiativo, Equação 9.

$$\phi_F = \frac{\Gamma}{(\Gamma + k_{NR})}. \quad (9)$$

Em um material que não apresenta interações interespecies é possível estimar as taxas de decaimentos não radiativos, k_{NR} , e radiativo, Γ , por meio de ϕ_F e τ quando esses são obtidos nas mesmas condições experimentais, Equação 10 e 11.

$$k_{NR} = \frac{1 - \phi_F}{\tau}. \quad (10)$$

$$\Gamma = \frac{\phi_F}{\tau}. \quad (11)$$

No entanto, as Equação 10 e 11 não são válidas quando existe processos intermoleculares, por exemplo, quando ocorrem processos de transferência de energia interespecies.

3.3.2 PROCESSOS INTERMOLECULARES

No processo de desativação a espécie excitada pode interagir com uma outra que está no estado fundamental, de forma a provocar alterações nas taxas de decaimento k_{NR} e Γ . Mudanças nas propriedades da fluorescência da espécie excitada podem ser observadas se tais interações ocorrerem em uma escala de tempo comparável ao tempo de vida do estado excitado da espécie emissora. Dentre as possíveis interações intermoleculares (colisão com átomos pesados, transferência de elétrons, formação de excímeros ou exciplexos, transferência de prótons, transferência de energia e outros) será destaque neste trabalho, apenas, os processos de transferência de energia.

3.3.2.1 TRANSFERENCIA DE ENERGIA

No processo de desativação a espécie excitada pode interagir com outra que está no estado fundamental, de forma que ocorra uma transferência de energia entre as mesmas. A espécie excitada decai para o seu estado fundamental transferindo uma parcela de energia para outra espécie que está no estado fundamental e essa, por sua vez, passa para o estado excitado. Neste contexto, no caso de heterotransferência, a espécie que transfere energia é chamada de doador (D) e a que recebe energia é denominada aceitador (A). Portanto, após a transferência, a espécie aceitadora é promovida ao estado excitado (A^*) e a espécie doadora (D^*) retorna para seu estado fundamental:

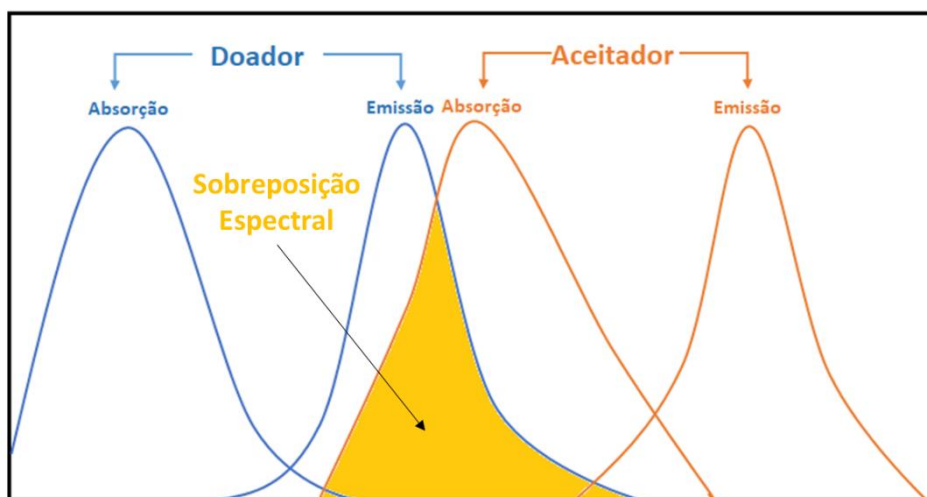


No entanto, se as espécies envolvidas são idênticas, tem-se uma homotransferência:



Geralmente, para que ocorra a transferência de energia entre duas espécies, é necessário que exista uma sobreposição entre o espectro de absorção do aceitador com o espectro de emissão do doador ⁸⁰, como pode ser visto na Figura 14. Esta sobreposição garante que a energia transferida pela espécie doadora (energia equivalente à sua emissão) corresponde à faixa de energia necessária para excitar a espécie aceitadora (energia equivalente à sua absorção).

Figura 14: Ilustração da sobreposição dos espectros de absorção do aceitador com o espectro de emissão do doador no caso de uma heterotransferência.



A transferência de energia radiativa envolve a emissão de fótons pela espécie doadora, devido ao processo de decaimento para o estado fundamental, e sucessivamente a absorção destes fótons pela outra espécie que está no estado fundamental ¹⁶:

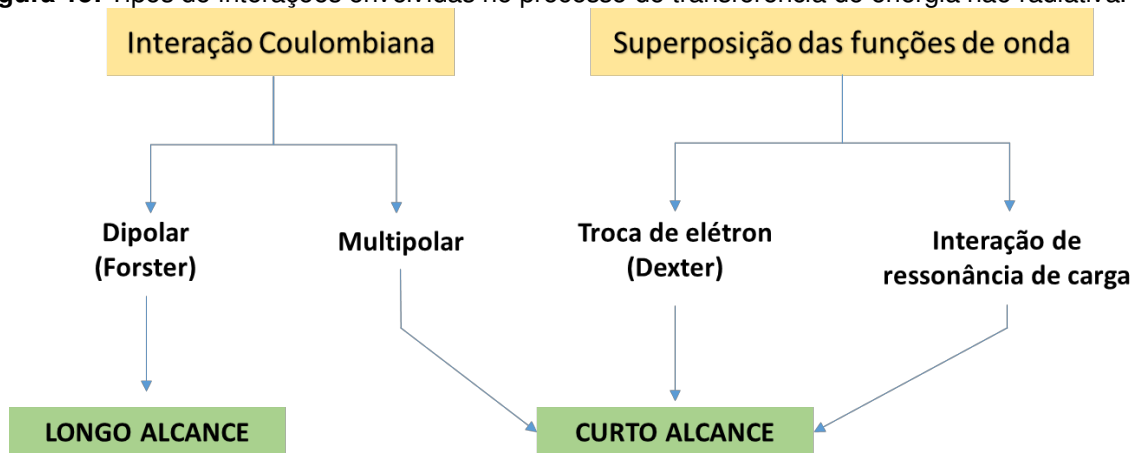


Não é necessária nenhuma interação entre as duas espécies, de forma que o fenômeno pode ocorrer através de quaisquer distâncias de separação entre o doador e o aceitador. A eficiência desta transferência é dependente da concentração das espécies, da eficiência quântica de fluorescência do doador e da absorbância do aceitador ⁸¹.

A transferência radiativa resulta na diminuição da intensidade de fluorescência do doador na região de sobreposição espectral. No caso especial, na qual a transferência de energia radiativa é entre espécies semelhantes (homotransferência) observa-se, também, que o decaimento de fluorescência da espécie torna-se mais longo ⁸².

Na transferência de energia não radiativa ocorre uma interação de curto ou longo alcance entre as duas espécies. As interações podem ser, principalmente, devido à superposição das funções de onda de cada espécie e/ou Coulombianas. As interações devido a superposição das funções de onda são de curto alcance e incluem a troca de elétrons (Mecanismo de Dexter) e as de ressonância de carga. Já, as interações Coulombianas consistem em eletrostática dipolar, de longo alcance (Mecanismos de Förster), e em eletrostática multipolar, de curto alcance. A Figura 15 ilustra de forma esquemática as interações possíveis entre as espécies, doadora e aceitadora, na transferência de energia não radiativa.

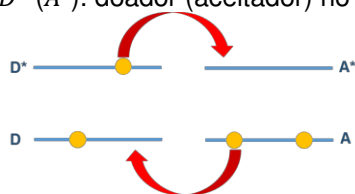
Figura 15: Tipos de interações envolvidas no processo de transferência de energia não radiativa.



Para transições permitidas entre as espécies D e A, isto é, transições entre estados singletos-singletos, Equação 12, as interações Coulombianas são predominantes, mesmo em curta distância. Para transições proibidas, transições entre estados singletos-tripletos, as interações eletrostáticas são negligenciadas e a interação de troca de elétrons se destaca, porém, apenas em curtas distâncias (menores que 10 Å) ¹⁶. As interações mais discutidas na literatura são os mecanismos de Dexter e de Förster.

No mecanismo de Dexter, também conhecido como troca de elétrons, as espécies devem apresentar uma distância muito pequena entre elas (doador-aceitador) devido a necessidade da superposição dos orbitais. Basicamente, o elétron no estado excitado do doador (D^*) é transferido para o estado excitado do aceitador (A^*), ao mesmo tempo que um elétron do estado fundamental do aceitador (A), passa para o estado fundamental do doador (D). Assim, o doador retorna para o estado fundamental, ao passo que o aceitador transiciona para o seu estado excitado, Figura 16 ¹⁶.

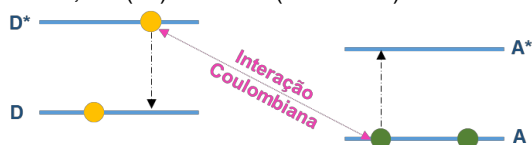
Figura 16: Esquema representativo da transferência de energia pelo Método de Dexter. $D(A)$: doador (aceitador) no estado fundamental; $D^* (A^*)$: doador (aceitador) no estado excitado.



A descrição da transferência de energia pelo Mecanismo de Dexter depende das constantes de interação orbital e dos raios médios nos estados inicial e final dos orbitais envolvidos, porém essas variáveis são de difícil medição experimental ⁸⁰.

No Mecanismo de Förster o dipolo do doador entra em ressonância com o dipolo do aceitador, interação Coulombiana, e transfere energia para a espécie aceitadora. A espécie doadora decai para seu estado fundamental e a aceitadora é promovida para o estado excitado, Figura 17. Este mecanismo também é conhecido como Transferência de Energia Ressonante (do inglês *Resonance Energy Transfer*-RET) ⁷⁸.

Figura 17: Esquema representativo da transferência de energia pelo método de Förster. $D (A)$: doador (aceitador) no estado fundamental; $D^* (A^*)$: doador (aceitador) no estado excitado.



Förster, em 1948, demonstrou que a taxa de transferência de energia entre dois materiais ($k_T(r)$) é inversamente proporcional a sexta potência da distância entre eles (r). Além disso, características individuais do doador (sua eficiência quântica de fluorescência ($\phi_{F,D}$) e seu tempo de vida do estado excitado (τ_D)) e características da

interação (distância de separação entre as duas espécies, índice de refração do meio que elas estão embebidas (n), do fator de orientação relativo entre os dois dipolos (k), da sobreposição dos espectros de absorção do aceitador com a de emissão do doador) interferem no valor da taxa de transferência de energia entre dois compostos⁸³, Equação 15. Apesar de Förster ter relacionado $k_T(r)$ com o inverso da sexta potência da distância entre o doador e o aceitador, existem trabalhos na literatura nos quais a taxa de transferência de energia é inversamente proporcional à distância em diferentes potências^{84,85}.

$$k_T(r) = \frac{\phi_{F,D} k^2}{\tau_D r^6} \left(\frac{900(\ln 10) \phi_{F,D} k^2}{128\pi^5 n^4 N} \right) J, \quad (15)$$

em que N é o número de Avogadro e J é a integral de sobreposição expressa pela Equação 17.

$$J = \int_0^\infty F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (16)$$

na qual $F_D(\lambda)$ é a intensidade normalizada de fluorescência em função do comprimento de onda do doador, sem a presença do aceitador, $\epsilon_A(\lambda)$ é a função do coeficiente de extinção molar do aceitador e λ o comprimento de onda.

A distância entre o doador e o aceitador na qual a probabilidade de transferência é igual à probabilidade de decaimento radiativo é definido como Raio de Förster, R_0 , e expressa pela Equação 17. Portanto, pode-se reescrever $k_T(r)$ como função do Raio de Förster, Equação 18.

$$R_0^6 = \left(\frac{900(\ln 10) \phi_{F,D} k^2}{128\pi^5 n^4 N} \right) J. \quad (17)$$

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left[\frac{R_0}{r} \right]^6. \quad (18)$$

Como parte da energia adquirida pela espécie doadora é transferida para a espécie aceitadora, é possível calcular o rendimento desse processo através da fração entre o número de fótons absorvidos pelo doador com a energia transferida

para o aceitador. Esta fração é definida como a eficiência da transferência de energia, φ_T , e depende de $k_T(r)$ e τ_D da seguinte forma:

$$\varphi_T = \frac{k_T(r)}{1/\tau_D + k_T(r)}. \quad (19)$$

Através da Equação 18 pode-se rescrever a eficiência da transferência de energia em função da distância entre as espécies (doador/aceitador), Equação 20.

$$\varphi_T = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}. \quad (20)$$

A eficiência da transferência de energia pode, também, ser obtida por meio de valores dos tempos de vida do estado excitado do doador na presença e ausência do aceitador, τ_{DA} e τ_D , respectivamente ⁸⁶, como segue:

$$\varphi_T = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}. \quad (21)$$

Como em ambos os processos de transferência de energia não radiativa entre as duas espécies, o doador transfere uma boa parte da sua energia adquirida pela absorção de fótons para o aceitador, o doador pode apresentar uma diminuição tanto na sua eficiência quântica de fluorescência quanto no seu tempo de vida do estado excitado ^{19,79}.

As transferências de energia radiativa e não radiativa apresentam diferentes efeitos nas características da emissão de fluorescências do doador, o que nos permite distinguir os dois tipos de processos. A Tabela 1 apresenta, de forma resumida, as características da emissão do doador nas transferências de energia radiativa e não radiativa.

Tabela 1: Distinção entre transferência de energia radiativa e não radiativa.

CARACTERÍSTICAS DA EMISSÃO DO DOADOR	TRANSFERENCIA RADIATIVA	TRANSFERÊNCIA NÃO RADIATIVA
Espectro de fluorescência	Modifica	Modifica
Intensidade de fluorescência no estado estacionário	Diminui	Diminui
Decaimento de Fluorescência	Mais longo (Homotransferência) Sem alteração (Heterotransferência)	Sem alteração (homotransferência) Mais Curto (Heterotransferência)

4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de espectroscopia de absorção e de emissão (fotoluminescência no estado estacionária e a fotoluminescência resolvida no tempo) foram as principais técnicas experimentais de caracterização utilizadas neste trabalho. Particularmente, foi utilizado o Método da Esfera Integradora para obter valores da eficiência quântica de fluorescência. Para determinar o tamanho médio dos nanocristais produzidos usou-se a Microscopia de Força Atômica.

Todas as caracterizações ópticas foram realizadas em solução e em temperatura ambiente.

4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO

Neste trabalho os espectros de absorção foram obtidos usando-se um espectrômetro Shimadzu UV-Vis-1501 no Laboratório de Química Verde Coloidal e Macromolecular do Departamento de Química da UFV e no Laboratório de Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais do Departamento de Física da UFJF.

Para obter o espectro de absorção, as amostras em solução, foram inseridas em uma cubeta de quartzo e, em seguida, introduzidas no espectrômetro UV-Vis, onde a amostra foi submetida a uma excitação luminosa proveniente de uma lâmpada policromática. Os dados das intensidades da luz transmitida por comprimento de onda foram obtidos utilizando uma rede de difração que separa os diferentes comprimentos de onda da luz proveniente da amostra (feixe transmitido). Certos comprimentos de onda do feixe incidente são absorvidos e outros são transmitidos pela amostra. A partir dos sinais de luz transmitidos, o aparelho forneceu um espectro dos comprimentos de onda absorvido pelo material.

As medidas foram realizadas utilizando uma janela espectral de 190 a 550 nm e com baixa velocidade de varredura. A linha de base, *baseline*, foi subtraída de todos os espectros considerando como referência uma cubeta de quartzo contendo água deionizada. Para *baseline* foram realizados diversos testes utilizando soluções aquosas de ácido tioglicólico na mesma concentração presente nos pontos quânticos coloidais de CdTe e em todos os casos não se observou alterações no espectro de absorção em comparação com a água deionizada.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO

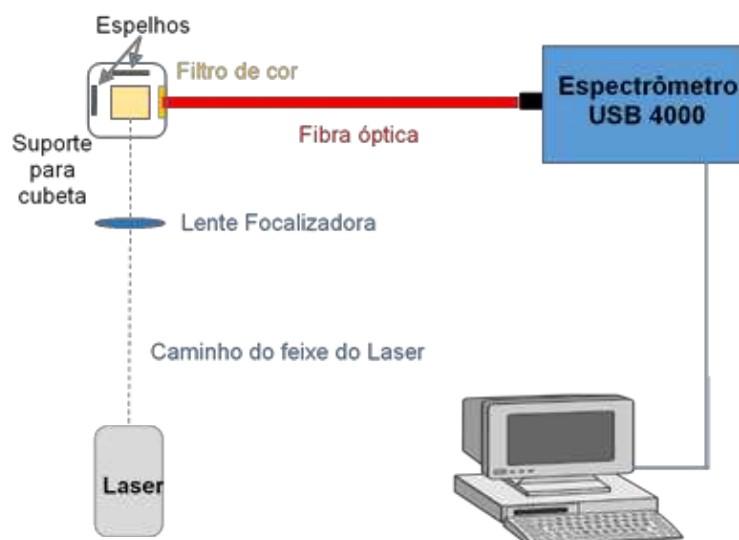
A espectroscopia de emissão, também chamada de fotoluminescência, pode ser dividida em dois tipos: a fotoluminescência no estado estacionário e a fotoluminescência resolvida no tempo.

4.2.1 FOTOLUMINESCÊNCIA DO ESTADO ESTACIONÁRIO

Fotoluminescência no estado estacionário é o tipo mais comum de espectroscopia de emissão e fornece o espectro de emissão da amostra analisada. Geralmente é obtida utilizando como fonte de excitação uma luz monocromática, com comprimento de onda característico na faixa de absorção da amostra.

Neste trabalho as caracterizações das amostras por fotoluminescência no estado estacionário foram feitas utilizando um espectrômetro modelo USB4000 - *Ocean Optics*, um laser ultravioleta (UV) da marca *Coherent*, modelo *Cube*, com um comprimento de onda de emissão de 378 nm e potência de saída ajustável a até 16 mW (a qual é controlada por um software que acompanha o laser), uma fibra óptica (*Ocean Optics*- modelo 727-733-2447) e um sistema óptico planejado para medidas de soluções, como ilustrado no esquema da Figura 18. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Produção de Nanoestruturas Semicondutoras no Departamento de Física da UFV.

Figura 18: Esquema do aparato experimental para a caracterização por fotoluminescência no estado estacionário.



Para efetuar as medidas de fotoluminescência no estado estacionário das amostras, estas foram colocadas em uma cubeta de quartzo a qual, por sua vez, foi posta no suporte para cubetas. A excitação da amostra foi feita por meio de um feixe de luz, proveniente do laser, sendo focalizado por uma lente apropriada. A luz emitida foi coletada e levada até um espectrômetro através de uma fibra óptica. Antes da entrada da fibra óptica foi colocado um filtro de cor que transmite luz apenas para comprimentos de onda acima de 400 nm para evitar a coleta da luz proveniente do laser que foi espalhada pela amostra. Para maximizar a absorção da luz e ampliar o sinal coletado, o suporte de cubetas contém dois espelhos: um que reflete a luz do laser transmitida pela amostra, fazendo com que esta seja novamente incidida na mesma, e um outro espelho posicionado do lado oposto à fibra óptica, direcionando o sinal da emissão. O espectrômetro converte a intensidade de luz em um sinal eletrônico que é interpretado por um software do mesmo, fornecendo o espectro de emissão da amostra.

4.2.2 FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

Na fotoluminescência resolvida no tempo a amostra é excitada utilizando, geralmente, pulsos de luz monocromáticos e os fótons emitidos durante os intervalos de tempo entre dois pulsos são coletados, fornecendo, assim, o tempo de vida do estado excitado da amostra.

O decaimento temporal da amostra no estado excitado é governado pela Equação 8, contudo, experimentalmente, é impossível obter o número de espécies no estado excitado ($n(t)$). No entanto, podemos correlacionar a intensidade de fluorescência $I(t)$ com $n(t)$, visto que elas são proporcionais⁷⁸. Portanto, a Equação 8 pode ser reescrita em função das intensidades de fluorescência dependente do tempo ($I(t)$), Equação 22.

$$I(t) = I_0 e^{\frac{-t}{\tau}}, \quad (22)$$

na qual I_0 é a intensidade de fluorescência no tempo $t = 0$ e τ corresponde ao tempo de vida do estado excitado singleto.

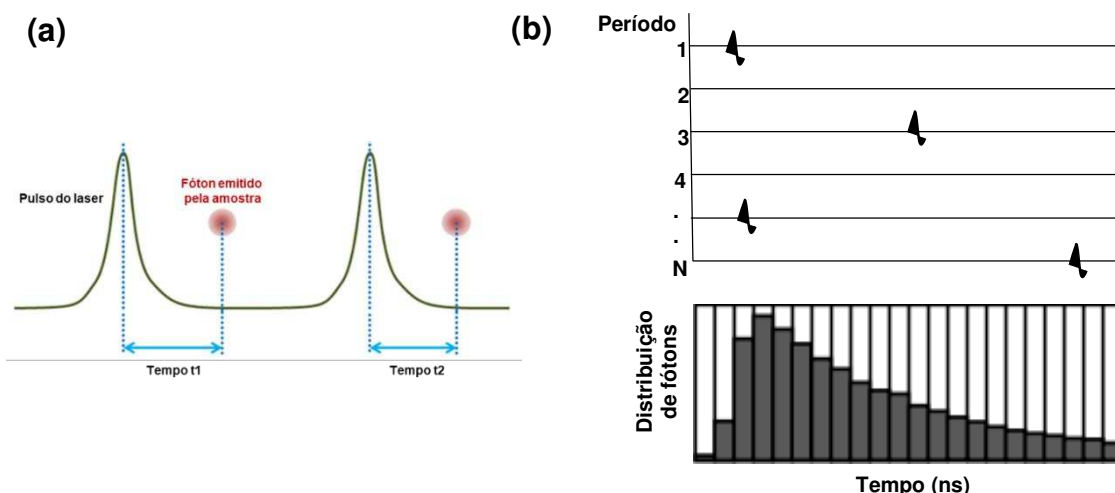
A Equação 22 representa o decaimento da intensidade de fluorescência de substâncias que apresentam apenas um tempo de vida do estado excitado. Porém, existem espécies que podem apresentar mais de um tempo de vida do estado excitado ou, ainda, substâncias formadas por mais de uma espécie emissora. Neste caso, o decaimento pode ser descrito por um modelo multiexponencial governado pela Equação 23 ⁷⁹. Em especial, os pontos quânticos apresentam modelos de decaimento tri-exponenciais ⁸⁷.

$$I(t) = \sum_i B_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (23)$$

em que B_i corresponde à contribuição da i -ésima espécie na intensidade de fluorescência e τ_i é o tempo de vida do estado excitado da i -ésima espécie.

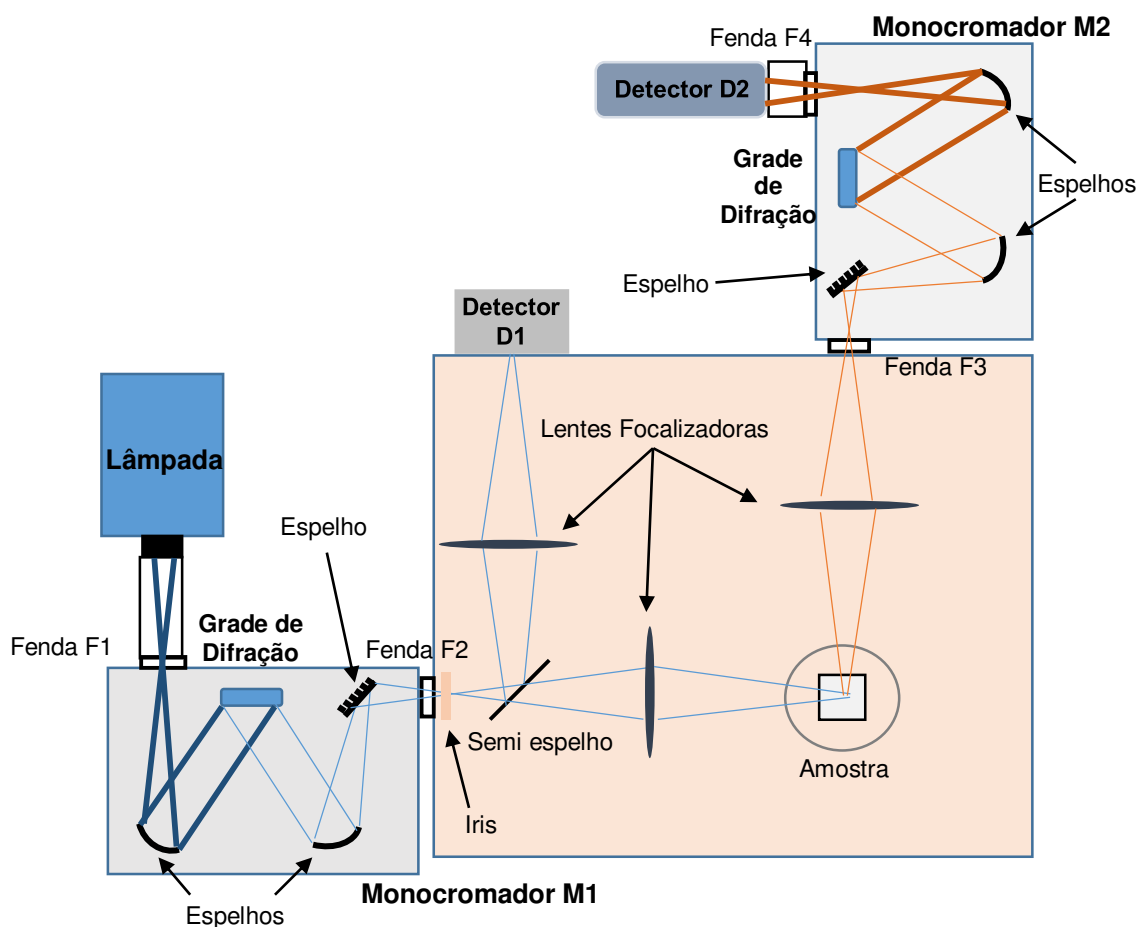
Um método experimental de se obter o tempo de vida do estado excitado de materiais fluorescentes se baseia na técnica de contagem de fóton único correlacionado no tempo (*Time Correlated Single Photon Counting*- TCSPC). O princípio básico deste método é a capacidade de coletar e registrar repetidamente fótons individuais. Para isso, um pulso de luz infinitamente curto excita a amostra que, após um determinado tempo emite um fóton que é detectado e o intervalo de tempo entre absorção e emissão é determinado. Normalmente, o pulso de luz é dividido em dois, de tal forma que um fotodiodo coleta o sinal de referência ao mesmo tempo em que a luz incide na amostra. O sinal de referência serve para iniciar um cronômetro. Quando o primeiro fóton emitido for detectado, o cronômetro é parado e o intervalo de tempo (entre a excitação e emissão) é obtido ⁷⁹. Este processo é repetido e o intervalo de tempo obtido para cada fóton é armazenado, Figura 19(a). Os tempos medidos são agrupados em faixas temporais em um histograma, Figura 19(b), e são chamadas de canais. As larguras dessas faixas de tempo correspondem à precisão das medidas. O número máximo de canais é fixo para cada equipamento e o intervalo de tempo associado a este canal depende do tempo entre dois pulsos subsequentes. Quanto maior for este tempo, maior será o intervalo temporal de cada canal e menor será a resolução. Utiliza-se nesta técnica uma excitação com baixa intensidade e alta taxa de repetição, deste modo a probabilidade de coletar um fóton em um período de sinal é menor que 1 ⁸⁸. Consequentemente, existem períodos onde não há coleta de fóton durante a excitação, Figura 19(b).

Figura 19: (a) Esquema representativo da obtenção subsequente do tempo entre a absorção e emissão de um fóton pela amostra. (b) Representação do princípio geral do TCSPC. O início de cada período corresponde a um novo pulso de luz, e cada \blacktriangle corresponde ao primeiro fóton detectado. Cada coluna no histograma corresponde a um canal e fornece a soma do número de fótons neste canal durante o processo de medida.



As medidas de fotoluminescência resolvida no tempo foram realizadas no Laboratório do Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais do Departamento de Física da UFJF, utilizando o equipamento F900, da *Edinburgh Instruments*, cuja fonte de excitação é uma lâmpada ultra rápida, de nanosegundo, de arco de corrente preenchida com hidrogênio, de frequência de 40 kHz, tensão de 6,8 kV e pressão variável de 0,4 a 0,7 bar. A detecção dos fótons emitidos foi feita com o espectrômetro modelo FL920, da *Edinburgh Instruments*, e uma fotomultiplicadora com corrente escura de 100 contagens por segundo⁸⁹. Um esquema do equipamento utilizado para medida de fotoluminescência resolvida no tempo pode ser observado na Figura 20.

Figura 20: Esquema do equipamento utilizado para as medidas de fotoluminescência resolvida no tempo.



A lâmpada possui um feixe com um amplo espectro de radiação que entra dentro de um monocromador (M1) por uma fenda, F1. Através deste monocromador o usuário ajusta o melhor comprimento de onda de excitação para dada amostra. O feixe de luz monocromático sai de M1 por uma segunda fenda, F2, e passa por uma íris, que permite o ajuste da intensidade desse feixe. Logo após, o feixe é dividido por um semi espelho, parte segue para amostra, enquanto a outra parte vai em sentido a um detector D1 e inicia um tipo de cronômetro. Ambos os feixes são focalizados por meio de lentes em seus devidos destinos, que estão localizados a uma mesma distância do semi espelho. Ao chegar na amostra, o feixe é absorvido pelas espécies ali presentes que sofrem transições eletrônicas do estado fundamental para o estado excitado e, em seguida, retornam para o estado inicial emitindo fótons. Estes são focalizados por uma lente no monocromador M2, passando pela fenda F3. Em M2, o comprimento de onda característico da emissão da amostra (comprimento de onda de

coleta) é selecionado e direcionado para um segundo detector, D2, saindo por meio de uma fenda, F4. Em D2 ocorre a coleta dos fótons individuais e mediante ao tempo transcorrido entre a excitação e a emissão o sinal é armazenado no canal correspondente no histograma.

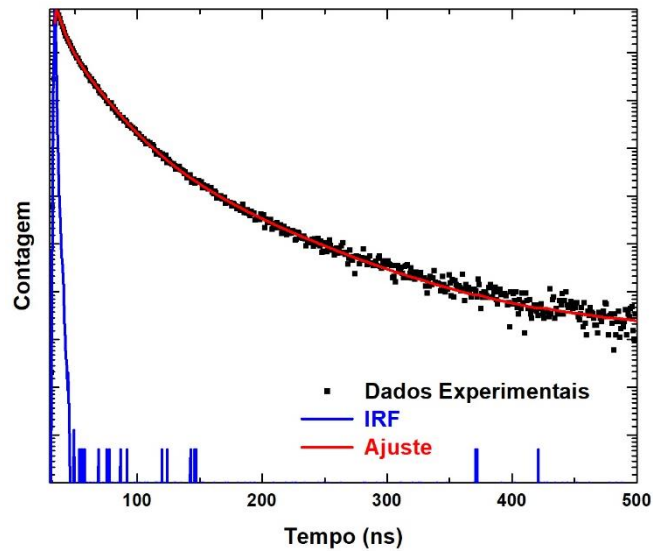
Como o pulso de luz não é exatamente uma função delta e a instrumentação apresenta um certo tempo de resposta eletrônico, o dado experimental deve ser deconvolvido com uma função de resposta do equipamento conhecida como IRF (*Instrument Response Function*), obtida utilizando uma solução de dispersão pura com os mesmos parâmetros da medida da amostra ⁸⁸. Para as medidas desse trabalho utilizou-se como solução de dispersão uma mistura de leite de vaca (100 µl) em água deionizada (1,4 ml). O leite é constituído de partículas grandes apresentando um coeficiente de espalhamento baixo o suficiente para evitar o alongamento do pulso de luz e alto o suficiente para excluir possível fluorescência de fundo ⁹⁰.

Para realizar a medida a amostra foi introduzida dentro de uma cubeta de quartzo, que por sua vez foi colocada dentro da câmara da amostra do equipamento, protegida da luz ambiente. Para evitar problemas de reflexão do pulso de luz em M2, a cubeta foi posicionada a um ângulo de 45° em relação a direção do feixe incidente e, também, a um ângulo de 45° em relação a vertical. Em todas as medidas utilizou-se como fonte de excitação o comprimento de onda de 334 nm, que corresponde ao pico mais intenso de absorção do polímero PPP-DBE, e o decaimento da intensidade de fluorescência foi obtido da coleta de fótons com comprimento de onda de 415 nm ou 600 nm, comprimentos de ondas relacionados as maiores emissões do polímero e do ponto quântico coloidal de CdTe, respectivamente. Limitou-se o valor de contagens por segundo que chega ao detector em 2000 cps para realizar as medidas do decaimento de fluorescência com o objetivo de obter uma baixa intensidade de excitação.

O tempo entre dois pulsos de luz deve ser superior ao tempo de vida do estado excitado da amostra, permitindo assim que a amostra retorne totalmente para seu estado fundamental entre dois pulsos consecutivos. Para as medidas de decaimento de fluorescência do polímero utilizou-se janelas temporais de 50 ns (tempo entre dois pulsos) coletando fótons por uma hora. Para as medidas de decaimento de fluorescência do ponto quântico usou-se janelas temporais de 500 ns até atingir o número de 20000 fótons em um canal.

Os dados de decaimento temporal de fluorescência foram obtidos por meio da deconvolução do sinal medido com a curva IRF e do ajuste de modelos multiexponenciais utilizando o software fornecido pela *Edinburgh Instruments*. Na deconvolução dos dados referentes à emissão do polímero utilizou-se um decaimento bi-exponencial como ajuste. Para os dados referentes à emissão do ponto quântico, utilizou-se um decaimento tri-exponencial como ajuste. Na Figura 21 estão exemplificado os dados experimentais, a curva IRF e o ajuste da fluorescência resolvida no tempo de uma amostra de PQ de CdTe.

Figura 21: Dados de decaimento temporal de fluorescência de uma amostra de pontos quânticos de CdTe.



Com os valores de τ_i e B_i calculou-se para cada amostra a amplitude média do tempo de vida $\langle\tau\rangle_a$, Equação 24 ⁹¹.

$$\langle\tau\rangle_a = \frac{\sum b_i \tau_i}{\sum b_i}, \quad (24)$$

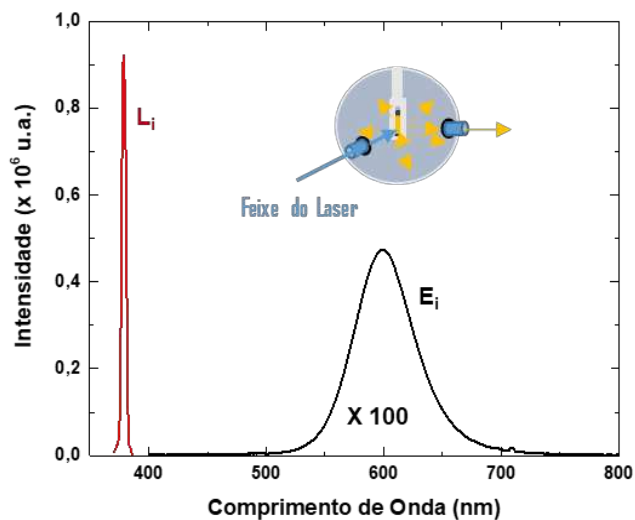
em que b_i, τ_i ($i = 1, 2$ ou 3) são os coeficientes normalizados e os tempos de vida obtidos dos ajustes, respectivamente. Este parâmetro é importante para a comparação com valores disponíveis na literatura em sistemas de estudos semelhantes ⁹²⁻⁹⁴.

4.3 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE FLUORESCÊNCIA

A técnica que foi utilizada para a determinação da eficiência quântica de luminescência nesse trabalho é conhecida na literatura como Método da Esfera Integradora ^{95,96}. Nesse método é necessário o uso de uma esfera integradora que permite a excitação da amostra em seu interior. Essa esfera é recoberta interiormente pelo composto Sulfato de Bário, que apresenta uma alta refletividade, o que diminui as perdas de sinal luminoso dentro da mesma. Além disso, apresenta três aberturas: uma para entrada do feixe de luz do laser, outra para a inserção da amostra em seu interior e uma última abertura para a saída de luz proveniente do laser e da emissão da amostra.

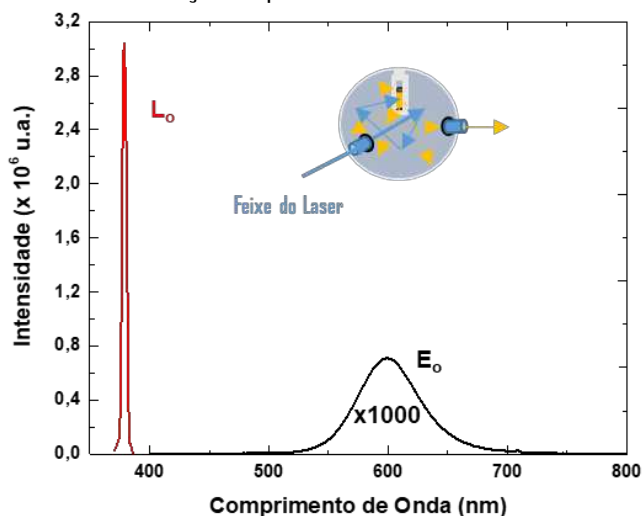
Os valores da eficiência quântica de fluorescência são obtidos através de três etapas. Na primeira etapa, a amostra é colocada no centro da esfera e o feixe de luz do laser incide diretamente na mesma (incidência direta). Parte desse feixe é absorvido e a outra parte é transmitida. O feixe transmitido é refletido nas paredes da esfera, podendo incidir novamente na amostra. Tal processo pode ocorrer inúmeras vezes. Não obstante, os fótons do laser que não foram absorvidos pela amostra e, também, os fótons provenientes da emissão da amostra, podem sair da esfera e serem coletados pelo espectrômetro ao passar pela abertura de saída. Deste modo, pode-se coletar dois sinais: o espectro de incidência direta da amostra (E_i), que consiste no sinal proveniente da emissão da amostra, e a emissão do laser (L_i). Um exemplo de espectros correspondentes à posição de incidência direta, E_i e L_i , podem ser observados na Figura 22.

Figura 22: Os espectros de emissões do laser, em vermelho, e de uma amostra de pontos quânticos coloidais de CdTe, em preto, correspondem à posição de incidência direta, L_i e E_i , respectivamente. O esquema representativo dessa condição experimental é mostrado no interior da figura.



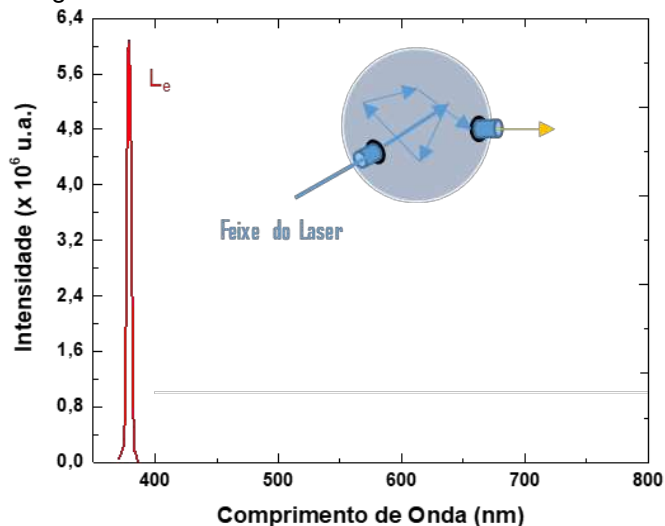
Na segunda etapa, coloca-se a amostra deslocada do centro da esfera, de modo que o feixe do laser não incida diretamente sobre a mesma. Assim, o feixe de luz do laser só incidirá na amostra após ser refletido pela parede da esfera. De forma análoga à etapa anterior, obtêm-se os espectros de emissão da amostra e de emissão do laser separadamente. Neste caso, a emissão da amostra corresponde a uma incidência oblíqua, e os espectros coletados são chamados de E_o , para a amostra, e L_o , para o laser. Na Figura 23 estão representados exemplos dos espectros E_o e L_o . Devido ao fato da incidência ser oblíqua na segunda etapa, a amostra absorve uma parcela menor de energia do feixe de luz do laser em comparação à primeira etapa. Desta forma, a emissão E_o é menor que a emissão E_i e L_o é maior que o da emissão L_i .

Figura 23: Os espectros de emissões do laser, em vermelho, e de uma amostra de pontos quânticos coloidais de CdTe, em preto, correspondem à posição de incidência oblíqua, L_o e E_o , respectivamente. O esquema representativo dessa condição experimental é mostrado no interior da figura.



Na última etapa, retira-se a amostra da esfera e coleta-se apenas a luz emitida pelo laser após sofrer múltiplas reflexões na parede da esfera. Neste caso, o espectro obtido da emissão do laser é chamado de L_e (Figura 24).

Figura 24: Espectro de emissão do laser, L_e . O esquema representativo dessa condição experimental é mostrado no interior da figura.



Dos espectros obtidos em todas as etapas calcula-se a área integrada abaixo de cada uma das curvas. A partir dos dados obtidos da emissão do laser (L_i , L_o e L_e), ou seja, dos fótons que não foram absorvidos pela amostra, determina-se o valor da absorbância (A) da amostra, utilizando a Equação 25. O termo $(L_o - L_i)$ corresponde a quantidade incidente efetiva do laser menos a quantidade que não foi absorvida pela

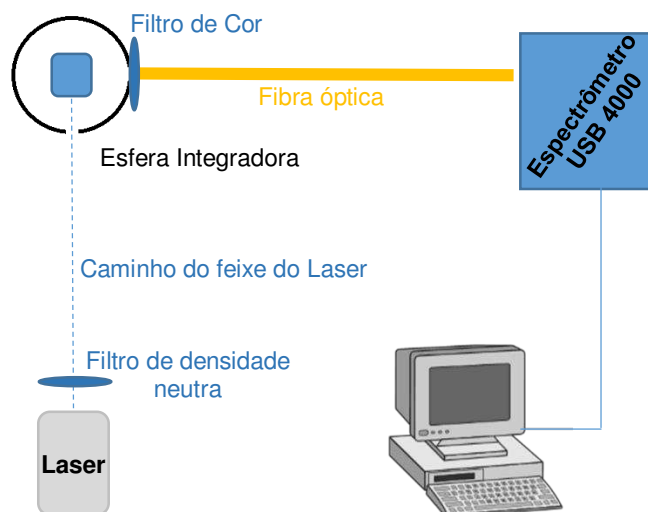
amostra ⁹⁵. Por meio da Equação 26 a eficiência quântica de fluorescência (φ_F) é obtida. Para isso, são utilizados os valores de A e das áreas integradas das curvas de emissões da amostra, por incidência direta (E_i) e oblíqua (E_o), e emissão do laser sem nenhuma amostra na esfera (L_e) ⁹⁷. O termo $(1 - A)E_o$ representa as possíveis emissões da amostra proveniente de várias excitações que são provocadas pelo feixe do laser que é refletido nas paredes da esfera durante a incidência direta. Portanto, a subtração deste termo na emissão da amostra por incidência direta corresponde a uma correção de segunda ordem da emissão da mesma. O termo L_eA representa o total de fótons disponíveis que foram absorvidos pela amostra. Portanto, temos a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos, o que fornece a eficiência quântica de fluorescência como já mencionado, Equação 5.

$$A = \frac{L_o - L_i}{L_o}. \quad (25)$$

$$\varphi_F = \frac{E_i - (1 - A)E_o}{L_eA}. \quad (26)$$

Neste trabalho, tais medidas foram realizadas no Departamento de Física da UFV. Utilizou-se uma esfera integradora da LabSphere, um laser ultravioleta (UV) da marca *Coherent*, modelo Cube, com um comprimento de onda de emissão de 378 nm e potência de saída ajustável a até 16 mW (a qual é controlada por um software que acompanha o laser) e um espectrômetro modelo USB4000 - *Ocean Optics* para coletar os sinais de emissão da amostra. Um esquema do aparato experimental pode ser visto na Figura 25.

Figura 25: Ilustração da montagem experimental usada nas medidas de eficiência quântica de luminescência, usando uma esfera integradora.



As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo e previamente agitadas por 5 minutos no ultrassom para evitar possíveis agregações de materiais nas soluções durante as medidas. Utilizando o aparato experimental da Figura 25, os sinais individuais da emissão da amostra ou do laser em cada etapa foram obtidos mantendo a potência de saída do laser fixa. O filtro de densidade neutra, posicionado logo após o laser, tem a função de diminuir a intensidade do feixe coletado pelo espectrômetro, sendo utilizado apenas nas medidas do sinal da emissão do laser (L_i , L_o e L_e). O filtro de cor, posicionado na frente da fibra óptica, tem a propriedade de não transmitir fótons com comprimentos de onda inferiores a 400 nm, ou seja, ele não transmite o sinal do laser. O mesmo é usado nas medidas da emissão da amostra para cada etapa (E_i ou E_o). A utilização dos filtros é necessária, em cada caso, para evitar a saturação do sinal no espectrômetro.

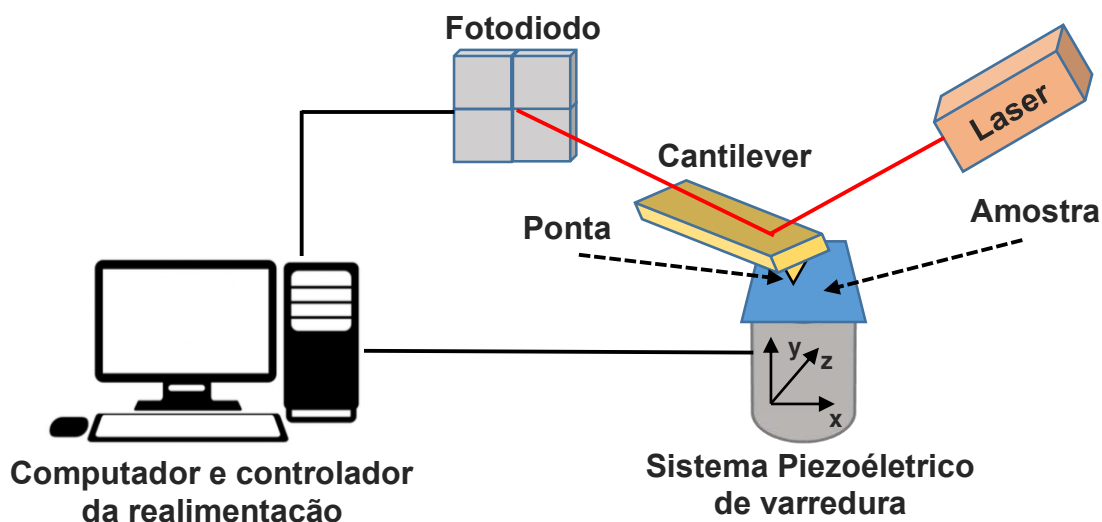
4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica ou AFM (do inglês *Atomic Force Microscopy*) se destaca pela possibilidade de obter imagens tridimensionais da superfície de um material. Neste tipo de sistema os átomos que compõem a ponta do microscópio interagem com os átomos da superfície da amostra durante a varredura. Dependendo da distância entre ponta-superfície, estas interações podem ser atrativas ou repulsivas. A medida que a ponta se aproxima do material seus átomos interagem

atrativamente com os átomos da superfície. Mas, quando a distância ponta-superfície se torna da ordem da separação interatômica ($\approx 0,5$ nm) as nuvens eletrônicas começam a se sobrepor e a interação entre os dois corpos passa a ser repulsiva ⁹⁸. Através de um conjunto de componentes o equipamento monitora a variação desta interação e fornece a imagem topográfica da superfície da amostra.

Durante a varredura, um suporte conectado à ponta, o *cantilever*, sofre deflexões devido a interação entre ponta-superfície. Em regiões onde se sobressai forças atrativas ele se deforma em direção à amostra e em regiões no qual predomina as forças repulsivas ele se curva na direção oposta ao material. Esta deflexão é monitorada por um feixe de laser que é refletido no *cantilever* e direcionado a um fotodetector, Figura 26. Um sistema de *scanner* piezoelétrico movimenta a sonda (ponta+*cantilever*) ou a amostra para manter uma força ou uma altura constante entre ponta e superfície, controlada através de um circuito de realimentação, *feedback*. A variação no *scanner* corresponde à variação topográficas da superfície do material. Esta informação é enviada para um *software* que constrói uma imagem digitalizada da superfície do material ⁹⁹.

Figura 26: Ilustração dos principais componentes do AFM.



As medidas de AFM deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Nanoscopia no Departamento de Física da UFV utilizando um microscópio de varredura por sonda multifuncional NT-MDT-NTEGRA Prima, no modo intermitente (a sonda é forçada a oscilar em uma frequência próxima a de ressonância permitindo que a ponta toque levemente a amostra periodicamente). Para isso, usou-se pontas

do tipo NSG-10, da marca NT-MDT, com constante elástica de 11,8 N/m e frequência de ressonância de 240 KHz. Após a varredura da superfície da amostra, histogramas da distribuição de alturas foram gerados através do software livre *Gwyddion*. Considerando que os pontos quânticos apresentam formas esféricas, a medida da altura corresponde ao diâmetro dos nanocristais ¹⁰⁰.

Para tais medidas as amostras passaram por um procedimento de preparo obtendo pontos quânticos bem distribuídos ao longo do substrato. Optou-se pela utilização da mica como substrato, devido sua superfície ser consideravelmente plana e com alto caráter hidrofílico, o que permite a adesão dos nanocristais. A deposição dos nanocristais sobre a mica foi realizada por meio do gotejamento de 10 µL da solução de pontos quânticos. Após 15 minutos, submergiu-se cuidadosamente a mica contendo a solução de PQs em água deionizada, à temperatura ambiente. Assim, somente o excesso de nanocristais na superfície são retirados, permanecendo apenas aqueles que aderiram à mica. Depois de 10 minutos, retirou-se o substrato da água e levou-o para secar dentro de um forno evaporador com temperatura fixa de 80 °C por cerca de 24 horas. Após a secagem, o sistema (mica+PQs) está pronto para ser analisada pelo AFM.

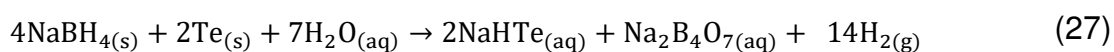
5. AMOSTRAS: PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Este capítulo tem por objetivo descrever o processo de obtenção das amostras de nanocompósitos utilizadas neste trabalho. Para isso, primeiramente serão apresentados os procedimentos de preparo dos compostos que darão origem aos nanocompósitos: pontos quânticos coloidais de CdTe e solução do polímero PPP-DBE. Em seguida, será discutido o estudo realizado para produção dos nanocompósitos. Este estudo envolve a seleção dos pontos quânticos coloidais e análise de concentrações de polímeros e de nanocristais para a obtenção dos nanocompósitos. Todo este processo de obtenção do melhor grupo de amostras de nanocompósitos foi baseado em medidas de emissão e absorção de soluções de polímero puras, com TGA e com os pontos quânticos.

5.1 SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS DE CDTE

Os pontos quânticos coloidais de telureto de cádmio, CdTe, foram sintetizados em meio aquoso seguindo a técnica descrita na literatura ⁴¹. Foi utilizado o agente estabilizante TGA (ácido tioglicólico-C₂H₄O₂S), para evitar o crescimento descontrolado das nanopartículas e assim formar a fase macroscópica.

Esta rota de produção consiste em duas etapas. A primeira e mais crítica é a redução do elemento calcogênio, telúrio. Inicialmente, em um balão, foram introduzidos os compostos borohidreto de sódio (NaBH₄, 3,56 mmol), telúrio (Te, 0,59 mmol) e água deionizada (10 mL). Esta solução foi submetida a uma agitação magnética constante em temperatura ambiente. Para evitar problemas de oxidação do telúrio, durante sua redução, um fluxo de argônio (gás inerte) foi utilizado. Após a redução do telúrio, cerca de 3 h depois do início da agitação magnética, a solução apresentou uma coloração roxa característica do íon de Te²⁻, indicando que ocorreu a formação do precursor hidreto de telúrio e sódio (NaHTe). O processo de redução do Te pode ser representado pela seguinte reação química:



Em seguida, a solução contendo Te reduzido foi transferida para um outro balão contendo 100 ml de água deionizada e degaseada, para evitar problemas de oxidação

do Te pelo oxigênio. No processo de desgaseificação um fluxo de nitrogênio foi borbulhado dentro da água durante 10 minutos e mantido após a introdução da solução contendo Te reduzido. Nomeamos esta nova solução de solução de estoque.

Em paralelo, a solução de precursor de cádmio foi preparada misturando-se cloreto de cádmio (CdCl_2 , 1,11 mmol), TGA (2,88 mmol) e água deionizada (125 mL), dentro de um balão de 3 bocas. Logo após, o Ph dessa solução foi ajustado para 11,1 através da adição gradativa de uma solução de 1M de hidróxido de sódio (NaOH). Após o ajuste do Ph, colocou-se o balão dentro de um recipiente contendo silicone que por sua vez estava sobre uma chapa de aquecimento. Portanto, ao ligar a chapa de aquecimento o balão de reação é aquecido por igual. As bocas do balão foram vedadas com septos de borracha e com um condensador, como mostra a Figura 27. Um dos septos de borracha apresenta uma abertura permitindo a entrada de um fluxo constante de gás argônio. O condensador foi utilizado para diminuir a perda de material da solução, durante o aquecimento, por meio da evaporação.

No início da segunda etapa, introduziu-se a mangueira com fluxo de argônio na solução para retirar o oxigênio dissolvido na mesma e na atmosfera. Após 10 minutos foram adicionados 40 mL da solução de estoque e iniciou-se o aquecimento mantendo a temperatura de 100 °C. A partir desse momento os pontos quânticos de CdTe começam a ser formados. O processo pode ser representado pela seguinte reação química:

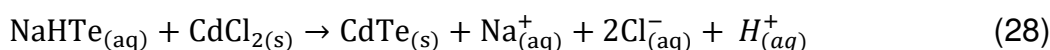
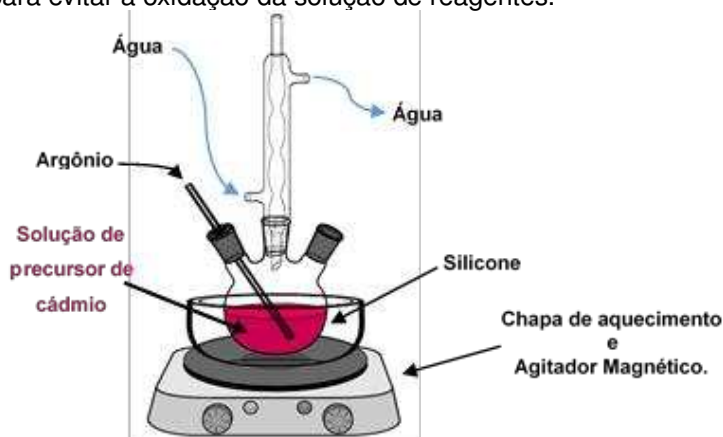
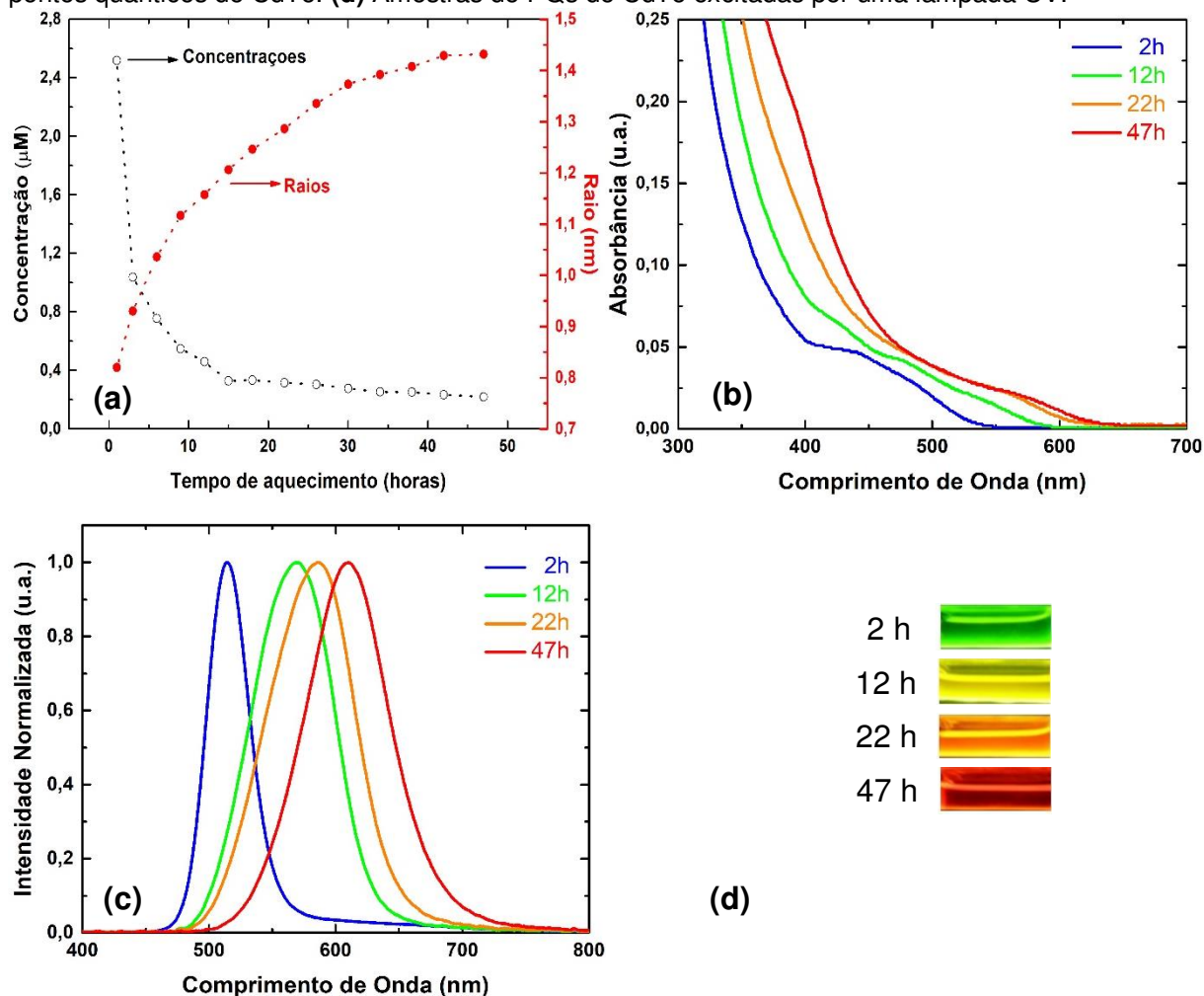


Figura 27: Aparato experimental da síntese de pontos quânticos coloidais de CdTe. O balão de reação é colocado dentro de um recipiente que contém silicone e este é aquecido. O condensador é utilizado para diminuir as perdas de material por meio da evaporação da água. Um fluxo constante de gás argônio é utilizado para evitar a oxidação da solução de reagentes.



As propriedades ópticas (absorção e emissão) e concentração das nanopartículas variam com o tempo de síntese (a partir do início do aquecimento). Quanto maior o tempo de aquecimento, maiores são os tamanhos dos nanocristais produzidos (Figura 28(a)). Por consequência, maiores são os comprimentos de onda do pico de absorção fundamental (Figura 28(b)) e do pico de emissão (Figura 28(c)). No entanto, ocorre a diminuição da concentração de pontos quânticos em solução (Figura 28(a)). Os pontos quânticos obtidos apresentam comprimentos de ondas do pico máximo de emissão que variam do verde ao vermelho (Figura 28(d)).

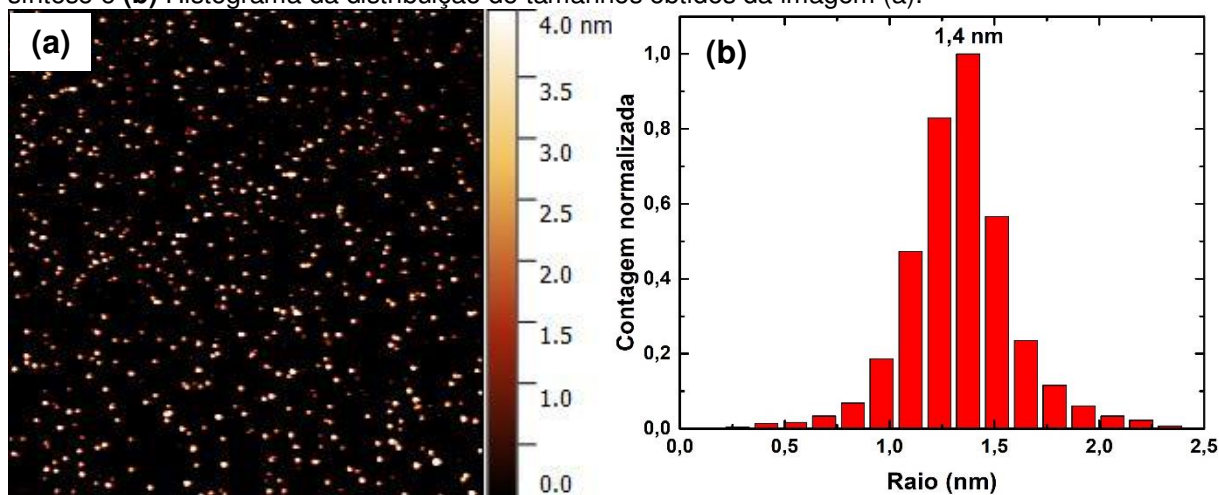
Figura 28: (a) Evolução temporal da concentração e do tamanho de pontos quânticos coloidais de CdTe (PQs) em solução ¹⁰¹. (b) Espectro de absorção óptica e (c) espectro de emissão de diferentes pontos quânticos de CdTe. (d) Amostras de PQs de CdTe excitadas por uma lâmpada UV.



A distribuição de tamanho dos pontos quânticos coloidais de CdTe utilizados neste trabalho foi obtida por meio de Microscopia de Força Atômica (AFM). Na Figura 29(a) pode-se observar a imagem de AFM da solução de pontos quânticos coloidais de CdTe obtidos com 47 horas de síntese. É possível notar que esses apresentaram

um tamanho mais provável de 1,4 nm (Figura 29(b)) que corresponde ao valor esperado após 47 horas de síntese como pode ser visto na Figura 28(a).

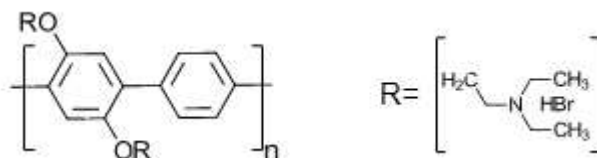
Figura 29: (a) Imagem de AFM da solução de pontos quânticos coloidais de CdTe com 47 horas de síntese e (b) Histograma da distribuição de tamanhos obtidos da imagem (a).



5.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE POLÍMERO

Para a produção dos nanocompósitos utilizou-se o polímero semiconductor luminescente aquoso poli[(2,5-bis(2-(brometo de N,N-dietilamônio)etóxi)-1,4-fenileno)-alt-1,4-fenileno], aqui denominado de PPP-DBE, adquirido da empresa *Sigma Aldrich* (678074-300g). Na Figura 30 é possível verificar a forma estrutural desse polímero.

Figura 30: Forma estrutural do polímero aquoso poli[(2,5-bis(2-(brometo de N,N-dietilamônio)etóxi)-1,4-fenileno)-alt-1,4-fenileno].

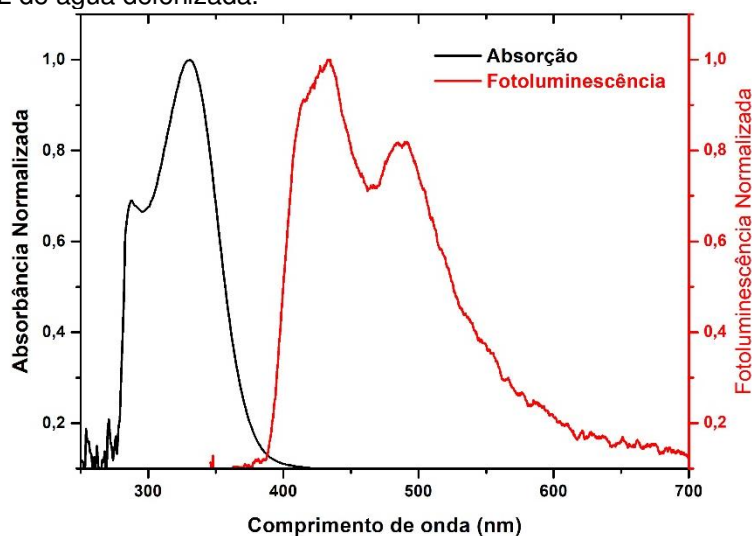


Apesar do PPP-DBE ser um polímero aquoso, sua dissolução em água é muito lenta. Deste modo, para uma melhor diluição quando combinado com as soluções de pontos quânticos coloidais de CdTe, para a produção dos nanocompósitos, preparou-se uma solução do polímero DBE com o solvente dimetilsulfóxido (DMSO - (CH₃)₂SO) na concentração de 1 g/L. Após a mistura do polímero no solvente DMSO, a solução permaneceu sob agitação por 30 min e protegida da luz para evitar possíveis

fotodegradações. Em seguida, ela foi armazenada em um recipiente fechado e no abrigo da luz. Nomeamos a solução do polímero diluído em DMSO de solução de polímero.

A solução de polímero diluída em água na concentração de 6,25 mg/L (25 μ L de solução de polímero em 4,0 mL de água deionizada) apresenta espectro de absorção na região do ultravioleta (UV) e uma emissão predominantemente entre 400 e 500 nm, como pode-se observado na Figura 31.

Figura 31: Espectro de absorção (preto) e de fotoluminescência (vermelho) de 25 μ L de solução de polímero em 4,0 mL de água deionizada.



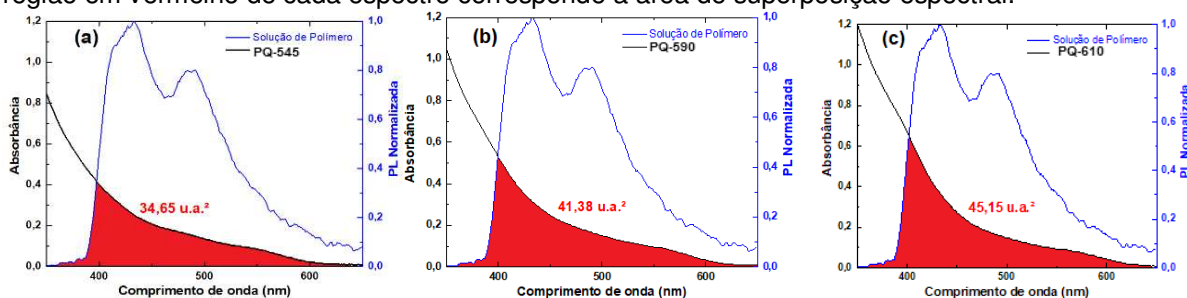
5.3 PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Como já mencionado anteriormente, quanto maior a sobreposição dos espectros de emissão da espécie doadora com o espectro de absorção da espécie aceitadora, maior será a probabilidade de existir transferência de energia entre as duas espécies. Dessa forma, foi analisada a área da sobreposição do espectro de emissão do polímero com os espectros de absorção das soluções de pontos quânticos cujos picos de emissão estão centrados em comprimentos de onda diferentes: PQ-545 (545 nm), PQ-590 (590 nm) e PQ-610 (610 nm). A Figura 32 apresenta as áreas da sobreposição espectral entre o espectro de emissão do polímero e os de absorção dos diferentes pontos quânticos.

Dentre estas três amostras pode-se observar que o espectro de absorção da amostra PQ-610 apresenta uma maior área de sobreposição com o espectro de

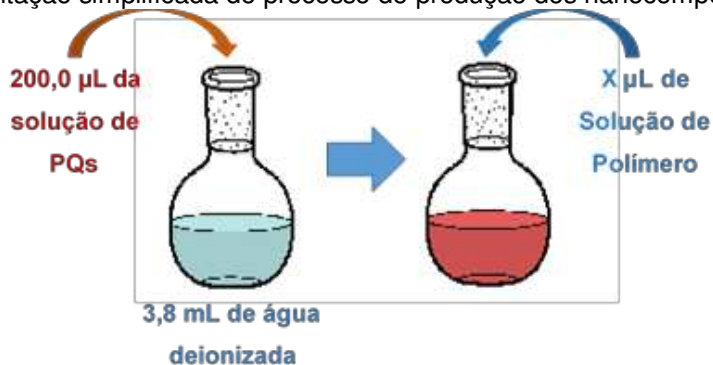
emissão da solução de polímero (Figura 32(c)). Portanto, definiu-se que a solução de pontos quânticos coloidais de CdTe com 47 h de síntese (PQ-610) corresponde a melhor solução de nanocristais para a mistura com a solução do polímero e, assim, produzir nanocompósitos com maior probabilidade de transferência de energia entre as moléculas de polímero com os nanocristais.

Figura 32: Espectro de emissão normalizado da solução de polímero (azul) e de absorção de três pontos quânticos de CdTe diferentes: **(a)** PQ-545 (preto); **(b)** PQ-590 (preto); **(c)** PQ-610 (preto). A região em vermelho de cada espectro corresponde a área de superposição espectral.



Após selecionados os pontos quânticos com maior área de sobreposição (PQ-610), iniciou-se o estudo das concentrações ideais de solução de pontos quânticos, solução de polímero e água. Para facilitar a comparação dos resultados foram mantidas fixas as quantidades de solução de ponto quântico e água (3,8 mL de água deionizada e 200 μ L de pontos quânticos), variando apenas a quantidade adicionada de solução de polímero. A Figura 33 mostra, de forma simplificada, a sequência de introdução das soluções de ponto quântico e de polímero para a produção dos nanocompósitos.

Figura 33: Representação simplificada do processo de produção dos nanocompósitos.



Durantes os testes da variação do volume de solução de polímero introduzidas nos nanocristais observou-se que as soluções finais com adição de volumes

superiores a 150 μL de solução de polímero apresentaram uma mistura visivelmente não homogênea (saturada). Assim, foram realizados testes com volumes inferiores a 150 μL de solução de polímero. Na Tabela 2 estão listadas as quantidades de solução de polímero usadas no preparo de cada amostra de nanocompósito, o número de monômeros de polímero (PPP-DBE) em solução (N_M) e, também, a razão entre o número de monômeros de PPP-DBE pelo número de pontos quânticos em solução (N_{PQ}).

Tabela 2: Quantidade de solução de polímero referente a cada amostra de nanocompósitos produzida com os devidos números de monômeros de polímero e o valor estimado da razão entre o número de monômeros por pontos quânticos.

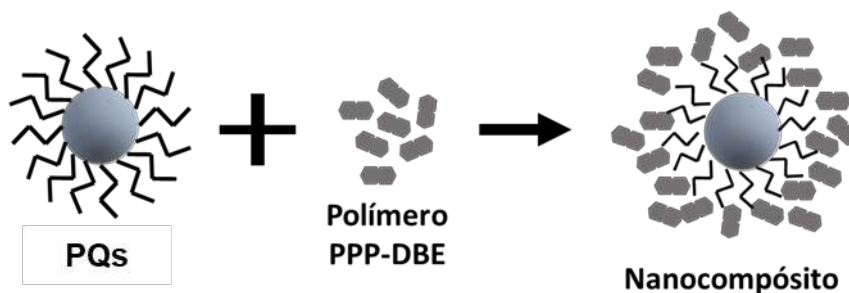
Amostra	Solução de Polímero (μL)	Número Aproximado de Monômeros de PPP-DBE em Solução (N_M) ($\times 10^{14}$)	Concentração Aproximada de PPP-DBE em Solução (μM)	Razão Aproximado do Número de Monômeros de PPP-DBE por PQ's (N_M / N_{PQ})
N1	1	8	0,33	31
N5	5	40	1,66	155
N10	10	80	3,31	310
N15	15	120	4,96	465
N20	20	160	6,61	620
N 25	25	200	8,25	775
N 50	50	400	16,41	1550
N 75	75	600	24,45	2325
N 85	85	680	27,64	2635
N 100	100	800	32,41	3100
N 110	110	880	35,56	3410
N 125	125	1000	40,26	3875

Para encontrar o número de monômeros de polímero ou o número de pontos quânticos coloidais em cada amostra de nanocompósito da Tabela 1 foi necessário calcular a quantidade de moles de cada uma destas entidades e, assim, utilizando o Número de Avogadro obteve-se os valores de N_M e N_{PQ} . Para o polímero, calculou-se, primeiramente, sua massa através do volume adicionado da solução de polímero e da sua concentração (1,0 g/L). Dada a massa, a quantidade de mol foi obtida pela razão entre a massa pelo peso molecular médio deste polímero, 745 g/mol (*Sigma Aldrich*). No caso dos pontos quânticos, o número de mol foi encontrado por meio do

volume introduzido nos nanocompósitos, mesmo valor a todas as amostras, e da concentração prevista para estas amostras, 0,21836 μM (0,21836 $\mu\text{mol/L}$), Figura 28(a). Por exemplo, a quantidade de polímero introduzida na amostra N50 é de 50 μL e a quantidade de solução de ponto quântico é igual a 200 μL . Portanto, há aproximadamente 4×10^{16} monômeros de PPP-DBE e $2,6 \times 10^{13}$ pontos quânticos em solução, isto é, para cada nanocristal em solução existe, em média, 1550 monômeros de PPP-DBE.

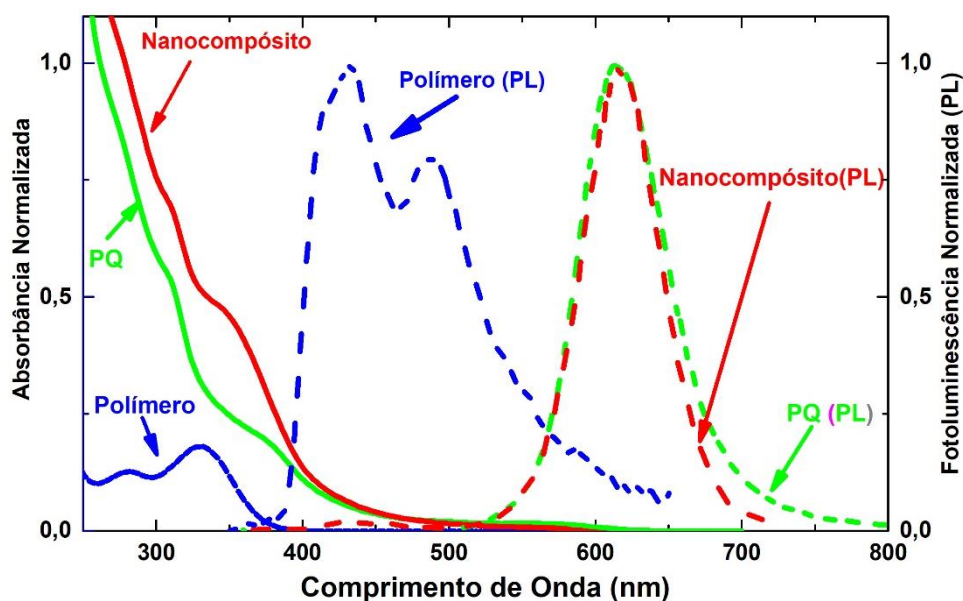
Como pode-se perceber na Tabela 2 as amostras de nanocompósitos estudadas apresentam um enorme número de monômeros de polímero por pontos quânticos em solução. Além disso, o polímero PPP-DBE apresenta um tamanho pequeno, alguns angströms ⁶⁴, em relação ao ponto quântico coloidal de CdTe utilizado, raio de alguns poucos nanômetros. Desta forma, um possível diagrama representativo da combinação entre os dois compostos em solução está exposto na Figura 34.

Figura 34: Diagrama representativo do polímero PPP-DBE, pontos quânticos coloidais de CdTe estabilizados com TGA e o nanocompósitos produzidos pela combinação de polímeros e pontos quânticos.



Nota-se que a solução de nanocompósito produzida pela mistura da solução de polímero com a solução de pontos quânticos não provoca alterações nas regiões de emissão do polímero (375 a 500 nm) e do ponto quântico (500 a 700 nm), Figura 35. Além disso, o espectro de absorção da solução de nanocompósito corresponde a combinação da absorção das moléculas de polímero e absorção dos nanocristais, como resultado, ambas as espécies competem por fótons incidentes com comprimentos de onda entre 250 e 400 nm. Portanto, pode-se inferir que não há degradação de nenhum dos componentes na formação dos nanocompósitos.

Figura 35: Espectro de absorção normalizado (linhas contínuas) e espectro de fotoluminescência normalizado (linhas tracejadas) da solução de: polímero (em azul); pontos quântico coloidais de CdTe (em verde) e; nanocompósito (em vermelho).



Como as soluções de nanocompósitos possuem pontos quânticos coloidais, moléculas de polímero e de TGA, existe a possibilidade de diversas interações entre estes elementos. Assim, para entender o comportamento das moléculas de polímero e dos pontos quânticos juntos em solução, teve-se a necessidade de realizar, primeiramente, um estudo das possíveis interações entre moléculas de polímero com elas mesmas e com as moléculas de TGA. Para isso, foram preparadas soluções aquosas contendo apenas moléculas de polímero e moléculas de polímero com o agente estabilizante TGA. Essas soluções foram nomeadas como amostras referências. O esquema de preparo destas amostras seguiu a metodologia ilustrada na Figura 33 sendo:

- Solução de polímero referência → coloca-se água deionizada ao invés de pontos quânticos. Representada pela letra P;
- Solução de polímero com TGA → coloca-se a solução de TGA ao invés dos pontos quânticos. Representada pela letra T.

Desta forma, têm-se dois conjuntos de amostras de referências que contêm apenas polímero em solução (Grupo de Amostras P) e polímero com TGA em solução (Grupo de Amostras T). As amostras de ambos os conjuntos estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3: Grupo de Amostras P: Variação da quantidade de solução de polímero introduzidas em 4,0 mL de água deionizada. Grupo de Amostra T: Variação da quantidade de solução de polímero introduzidas na mistura de 3,8 mL de água deionizada com 200 µL de solução de TGA.

	Amostra	Solução de Polímero (µL)	Número de Monômeros de PPP- DBE em solução (N_M) (x10¹⁴)
Grupo de Amostras P	P1	1	8
	P5	5	40
	P10	10	80
	P15	15	120
	P20	20	160
	P25	25	200
	P50	50	400
	P75	75	600
	P85	85	680
	P100	100	800
	P110	110	880
	P125	125	1000
Grupo de Amostras T	T1	1	8
	T5	5	40
	T10	10	80
	T15	15	120
	T20	20	160
	T25	25	200
	T50	50	400
	T75	75	600
	T85	85	680
	T100	100	800
	T110	110	880
	T125	125	1000

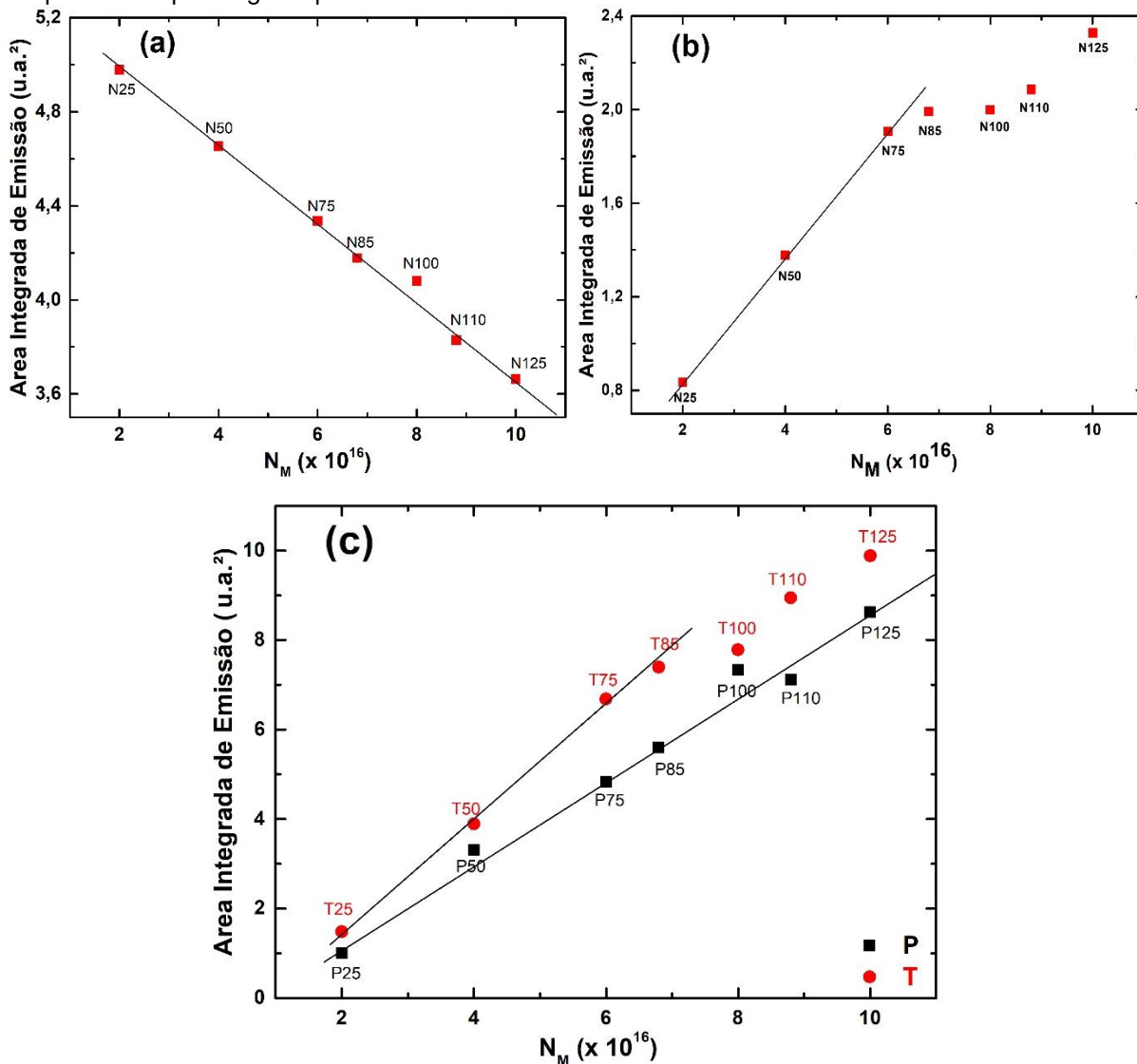
Para compreender as possíveis interações entre as moléculas de polímero com os outros elementos do nanocompósito (PQ's e TGA) que alteram a sua emissão foram realizadas, primeiramente, medidas de fotoluminescência no estado estacionário nas amostras de nanocompósito e de referência para quantidades de monômeros de polímero, em solução, superiores a $2,0 \times 10^{16}$. Portanto, analisou-se o comportamento das amostras N25 a N125, P25 a P125 e T25 a T125.

No caso de soluções altamente diluídas as intensidades de fluorescência são proporcionais às concentrações das espécies emissoras^{16,102} e das propriedades do

meio ¹⁰³. Assim, espera-se que a emissão dos pontos quânticos diminua e a emissão do polímero aumente com o aumento da concentração de polímeros na solução, visto que, o aumento do volume de solução de polímero adicionado faz com que a concentração de pontos quânticos na solução final diminua e a concentração de polímeros aumente, podendo gerar modificações nas propriedades do meio. Como observado na Figura 36(a), a área integrada correspondente a emissão dos pontos quânticos (500 a 700 nm) nas amostras de nanocompósitos N25 a N125 diminui linearmente com o aumento da concentração de polímero em solução. No entanto, quando se observa a área integrada na região correspondente ao polímero (375 a 500 nm) nos nanocompósitos, Figura 36(b), o comportamento linear ocorre apenas para quantidades inferiores a 6×10^{16} de monômeros de polímero, amostra N75. Possivelmente, a perda de linearidade se dá devido à efeitos de filtro e autoabsorção (absorção da luz emitida pelas moléculas do próprio polímero) ¹⁰².

No caso da emissão das amostras de referência, Figura 36(c), tem-se uma tendência de aumento linear da área integrada de emissão com o aumento da concentração de polímeros para as amostras P's, como esperado. Entretanto, não é possível garantir essa mesma linearidade da área integrada de emissão para as amostras T's a partir das quantidades de monômeros de polímero superiores a $6,8 \times 10^{16}$ (T85 ou maiores). Isso pode indicar uma possível interação entre as moléculas do polímero com as moléculas do TGA para maiores concentrações de polímero. Observa-se, também, que a presença de TGA aumenta a emissão do polímero (devido a maior área integrada de emissão). Geralmente, a luminescência de um polímero é fortemente dependente da conformação de sua cadeia ¹⁰⁴ e pode ser alterada pelo o ambiente ao seu redor ¹⁰⁵. Portanto, este aumento da emissão do PPP-DBE na presença de TGA pode ser devido a uma interação eletrostática entre a carga negativa presente no grupo carboxílico do TGA com a carga positiva da estrutura iônica do polímero, que poderia modificar a conformidade do polímero.

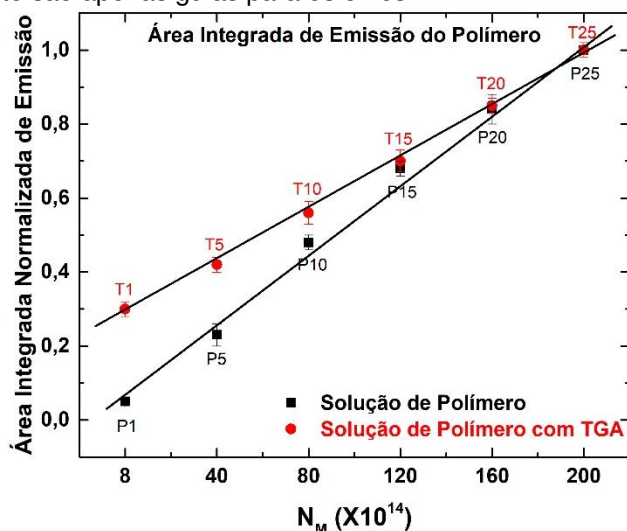
Figura 36: Área integrada correspondente a emissão das: **(a)** nanopartículas (500 a 700 nm) dos espectros de emissão das amostras da Tabela 1; **(b)** moléculas do polímero (375 a 500 nm) dos espectros de emissão das amostras da Tabela 1; **(c)** moléculas do polímero das amostras de referência da Tabelas 2: apenas amostras P's (em preto) e amostras T's (em vermelho). Nos gráficos as linhas em preto são apenas guias para os olhos.



Devido ao comportamento das amostras N's e T's para quantidades de monômeros de polímero maiores que $6,0 \times 10^{16}$ decidiu-se estudar amostras de nanocompósitos com quantidades de soluções de polímero inferiores a 25 μL para evitar efeitos indesejáveis (processos de autoabsorção e interação entre as moléculas de TGA e de polímero). Neste estudo utilizou-se concentrações de solução de polímero nas amostras de referência variando de 1 a 25 μL , ou seja, amostras P1 a P25 e T1 a T25 da Tabela 2. É possível notar na Figura 37 que a emissão do polímero é amplificada na presença de TGA, como já pontuado. Além disso, a linearidade da

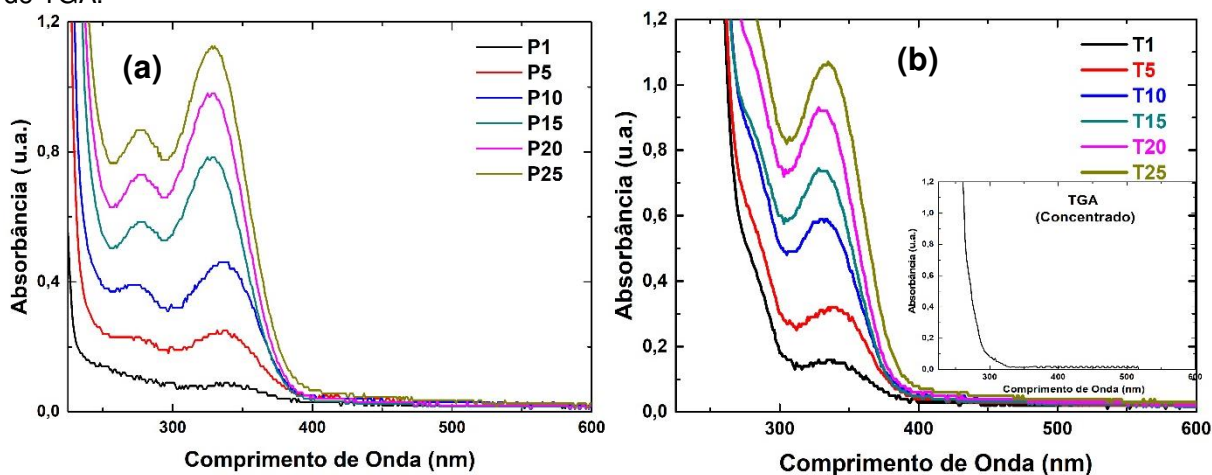
área de emissão com a concentração é mantida para ambos os grupos de amostras, P's e T's, como desejado.

Figura 37: Áreas integradas normalizada de emissão das amostras de referência P's e T's relativas às quantidades de polímero entre 1 e 25 μL . A normalização foi obtida dividindo os valores das áreas pelo valor máximo encontrado em cada caso, P25 e T25, para as amostras P's e T's, respectivamente. No gráfico as linhas em preto são apenas guias para os olhos.



Além da emissão das amostras de referência P's e T's observou-se os seus espectros de absorção, Figura 38. É possível notar que o polímero PPP-DBE em solução aquosa apresenta dois picos de absorção centrados em, aproximadamente, 276 nm e 334 nm e que suas intensidades são proporcionais às concentrações de polímero, como pode ser visto na Figura 38(a). Já na Figura 38(b) têm-se as curvas de absorção das amostras de polímero na presença de TGA. Nas concentrações de TGA utilizadas para o preparo das amostras T's não foi possível obter nenhum espectro de absorção. No entanto, foi possível obter o espectro de absorção de uma amostra concentrada de TGA. Porém, a presença dessas moléculas em solução provoca alterações na absorção do polímero para comprimentos de ondas menores que 300 nm que, possivelmente, são devidos há alguma interação entre as moléculas de PPP-DBE e o agente estabilizante.

Figura 38: Espectros de absorção das amostras de: **(a)** P's listadas na Tabela 2 e **(b)** T's listados na Tabela 2. Na (b) o gráfico *inset* corresponde a absorção de uma solução aquosa com alta concentração de TGA.



A análise do comportamento das amostras referência P1 a P25 e T1 a T25 indica que a emissão do polímero nesta faixa de concentração não apresenta efeitos de filtro e autoabsorção. Para compreender as possíveis alterações nas propriedades óticas dos nanocristais nos nanocompósitos teve-se a necessidade de acrescentar um outro grupo de amostras de referência, Grupo de Amostras Q, que consiste em soluções aquosas de pontos quânticos coloidais nas mesmas concentrações que as devidas amostras de nanocompósitos. O procedimento de preparo destas amostras seguiu o esquema representado na Figura 33, porém colocou-se o mesmo volume de água deionizada ao invés da solução de polímero. Estas amostras foram simbolizadas pela letra Q e estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4: Grupo de Amostras Q. Variação da quantidade de água deionizada introduzida na mistura de 200 μL de solução de pontos quânticos com 3,8 mL de água deionizada.

Amostra	Água (μL)	Número Aproximado de Pontos Quânticos em Solução por Volume ($N_{\text{PQ}}/\text{Volume}$) ($\times 10^{12}$)
Q25	25	6534
Q20	20	6542
Q15	15	6550
Q10	10	6558
Q5	5	6566
Q1	1	6573
Q0	0	6575

Para cada amostra de nanocompósito entre N1 e N25 foram preparadas 3 outras amostras de referência. Por exemplo, a amostra N25 contém 25 μL de solução de polímero e 200 μL da solução de pontos quânticos em 3,8 mL de água. As três outras amostras relacionadas a N25 são as amostras Q25, P25 e T25, cada uma destas tem os seguintes compostos e quantidades em 3,8 mL de água deionizada:

- N25, 25 μL de solução de polímero e 200 μL de pontos quânticos;
- Q25, 25 μL de água deionizada e 200 μL de pontos quânticos;
- P25, 25 μL de solução de polímero e 200 μL de água deionizada;
- T25, 25 μL de solução de polímero e 200 μL de solução de TGA.

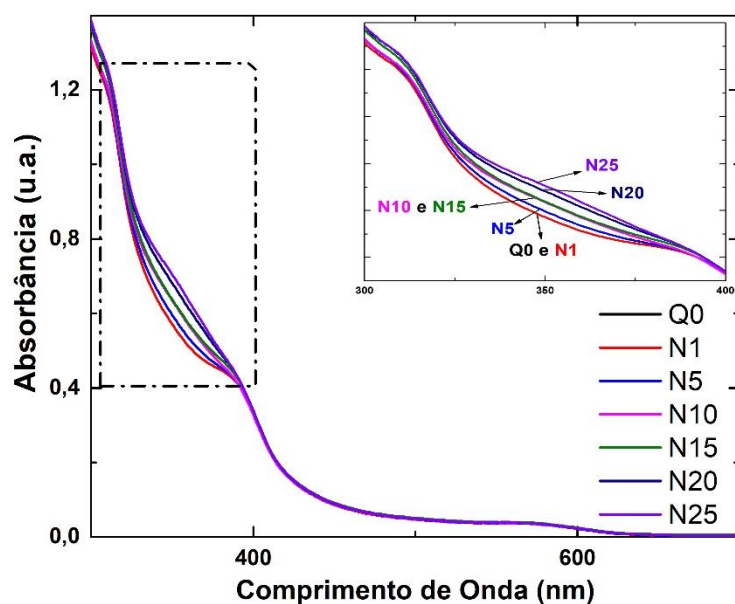
Assim sendo, o estudo das propriedades ópticas do grupo de amostras de nanocompósitos selecionados, N1 a N25, e das devidas amostras de referência será discutido no próximo capítulo. Para essa faixa de concentrações, levando em consideração os resultados das amostras P's e T's, quaisquer alterações apresentadas nas propriedades ópticas do nanocompósito são provocadas, possivelmente, pela interação entre os PPP-DBE e os PQ's.

6. RESULTADOS: CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização óptica do grupo de amostras de nanocompósitos selecionado, N1 a N25, e suas respectivas referências (P's, T's e Q's).

As soluções de nanocompósitos produzidas entre N1 a N25 apresentam curvas de absorção semelhantes ao da solução de ponto quântico (Q0), como pode-se ser visto na Figura 39. Porém, na região de máxima absorção do polímero, entre 300 a 400 nm, observa-se que a intensidade de absorção aumenta com o crescimento do número de monômeros de polímero em solução, como era de se esperar. Na Figura I no Apêndice A podem ser vistos o espectro de absorção de todas as amostras Q's.

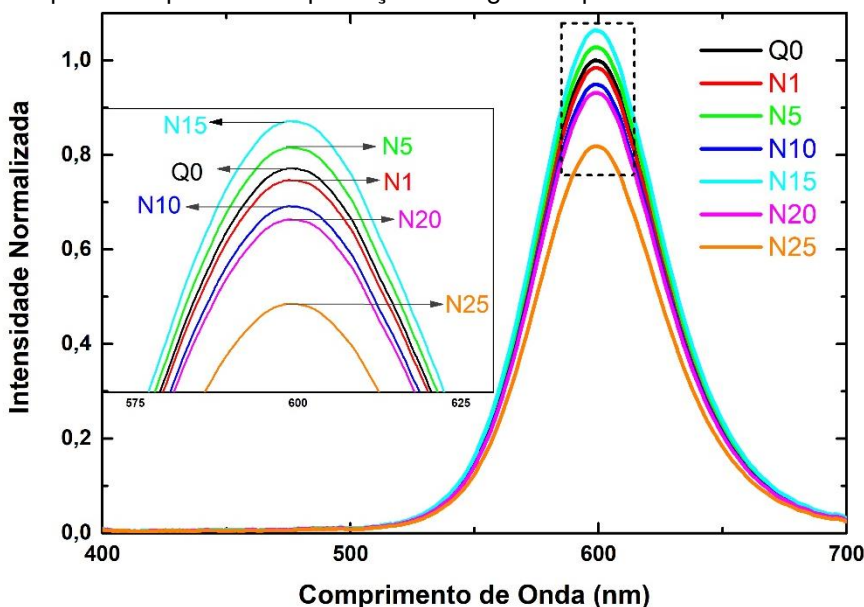
Figura 39: Espectros de absorção das amostras de nanocompósito de N1 a N25 e de pontos quânticos Q0. *Inset:* gráfico que corresponde à amplificação da região da máxima absorção do polímero (300 nm a 400nm).



Na Figura 40 podem ser vistos os espectros normalizados de emissão das amostras N1 a N25 quando excitados com comprimento de onda de 378 nm. A normalização foi feita em relação à Q0 (amostra de referência, amostra de PQs puros). Nestas amostras de nanocompósitos, utilizando o aparato experimental descrito anteriormente, não foi possível observar a emissão correspondente ao polímero, região entre 350 e 500 nm. Isso se dá, possivelmente, em função da baixa concentração do PPP-DBE, da competição entre as moléculas de polímeros e pontos quânticos pelos fótons incidentes, e possíveis processos de transferência de energia

interespécies. Além disso, pode-se notar que a intensidade de emissão das amostras N5 e N15 são claramente maiores quando comparadas com a amostra Q0. Entretanto, as demais amostras de nanocompósito apresentaram uma perda na intensidade de emissão em comparação com a amostra de PQs puros.

Figura 40: Espectros normalizados de emissão das amostras de nanocompósito de N1 a N25 (Tabela 2) e da amostra de referência Q0 (Tabela 4). Os espectros foram normalizados em relação a amostra Q0. *Inset:* gráfico que corresponde à amplificação da região do pico de emissão das amostras.



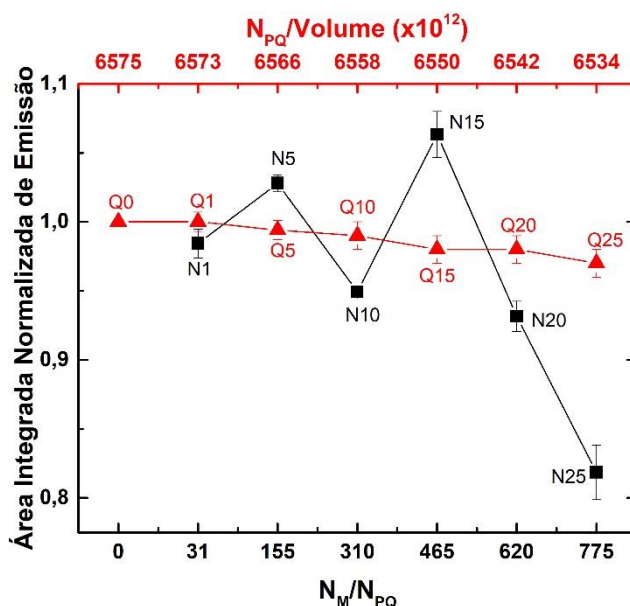
Com o objetivo de comparar a emissão dos nanocompósitos (N1 a N25) com as amostras de pontos quânticos (Q0 a Q25) calculou-se a área integrada de emissão, normalizada em relação a Q0, na região correspondentes aos PQs, Figura 41. A área integrada de emissão das amostras de referência Q's apresentou uma redução linear com a diminuição da concentração de pontos quânticos em solução, como era esperado. Por outro lado, a área integrada de emissão das amostras de nanocompósitos exibiu um comportamento não linear com a redução da concentração de pontos quânticos em solução (aumento da concentração de polímeros). Os espectros utilizados para o cálculo das áreas integradas de emissão das amostras Q's e N's (em triplicatas) podem ser vistos na Figura II e III do Apêndice A, respectivamente. As barras de erro foram obtidas utilizando o desvio padrão das áreas integradas para cada amostra.

As amostras N5 ($N_M/N_{PQ} = 155$) e N15 ($N_M/N_{PQ} = 465$) apresentaram uma elevada área integrada de emissão se comparada às demais amostras. Em especial,

a amostra N15 exibiu um aumento superior a 8% da emissão em relação aos nanocristais puros (Q0). Este comportamento sugere a ocorrência de processos de transferência de energia entre o polímero (doador) e os pontos quânticos coloidais de CdTe (aceitador). Processos evidenciados pelo aumento da intensidade de emissão dos nanocristais na amostra N15, apesar da competição entre as duas espécies (doador e aceitador) pelos fótons incidentes.

Foi verificado em estudos sobre transferência de energia ^{18,106,107}, quando ambos os compostos competem para absorverem os mesmos fótons incidentes, o aumento da intensidade de emissão do aceitador na presença do doador, em concordância com os resultados apresentados na Figura 41.

Figura 41: Áreas integradas normalizadas de emissão da região correspondente ao ponto quântico (500 a 700 nm) para as amostras de referências Q's (triângulos em vermelho) pela concentração de nanocristais em solução e para as amostras N's (quadrados em preto) pela razão entre o número de monômeros em solução (N_M) e o número de pontos quânticos em solução (N_{PQ}). Os dados foram normalizados em relação a amostra Q0. No gráfico as linhas em vermelho e preto são apenas guias para os olhos.



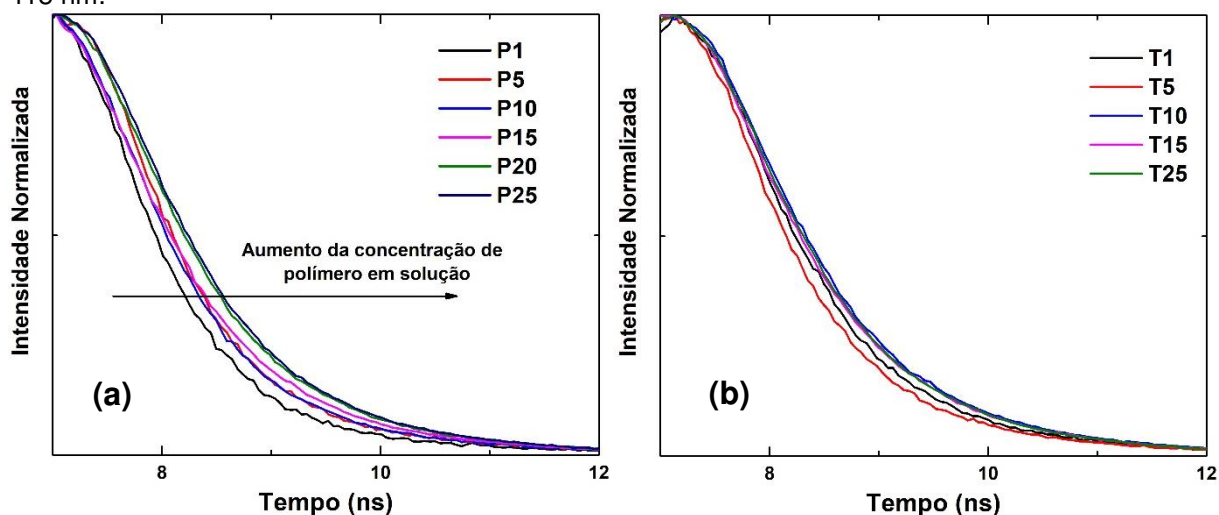
A existência de transferência de energia não radiativa entre dois compostos pode provocar alterações nos parâmetros da fluorescência resolvida no tempo desses elementos. A ocorrência de tal processo entre as espécies doador e aceitador pode levar a uma diminuição no tempo de vida do estado excitado do doador, devido ao aumento da taxa de decaimentos não radiativos ¹⁰⁸. Em geral, essas transferências ocorrem muito rapidamente e o tempo de vida do estado excitado do aceitador não necessariamente é afetado ⁸⁶. Para corroborar com a hipótese de que está ocorrendo

transferência de energia das moléculas de polímero para os pontos quânticos, foram realizados estudos do tempo de vida do estado excitado das moléculas de polímero e dos pontos quânticos nas amostras de nanocompósitos (N's) e nas referências (Q's, P's e T's).

Para compreender o comportamento dos parâmetros da fluorescência resolvida no tempo do polímero e dos pontos quânticos separadamente com a variação das suas concentrações, foram realizados, primeiramente, estudos do tempo de vida do estado excitado das amostras de referências (P's, T's e Q's). Em seguida, observou-se o comportamento das amostras de nanocompósitos e comparou-se com os obtidos das amostras P's, T's e Q's.

Na Figura 42 estão apresentadas as curvas experimentais de decaimento de fluorescência das amostras P's e T's. Em ambos casos, os dados foram obtidos a partir da coleta de fótons com comprimento de onda do pico máximo de emissão do polímero, 415 nm. Pode-se notar que o decaimento temporal da solução que contém apenas polímeros torna-se cada vez mais lento com o aumento da concentração dessas moléculas. Isso indica possíveis interações entre as moléculas de polímero com o aumento de sua concentração, por exemplo, auto-agregação. Entretanto, a presença de TGA na solução de polímeros altera este comportamento. O decaimento de fluorescência das amostras T's não apresenta uma relação direta com a variação da concentração de polímeros em solução. Ocorreu um problema técnico com a amostra T20 e os resultados de seu decaimento não foram inclusos.

Figura 42: Curva experimentais de decaimento de fluorescência das diferentes concentrações de polímeros para as amostras de referência (a) P's e (b) T's. Fonte de excitação 334 nm e emissão em 415 nm.



Os dados de decaimento temporal da Figura 42 foram deconvoluídos com a curva IRF e utilizou-se um modelo biexponencial, Equação 17, como ajuste. Os dados obtidos do ajuste apresentaram valores médios de χ^2 de 1,3 e 1,6 para as amostras P's e T's, respectivamente. Uma possível explicação desses valores é a baixa intensidade de emissão do polímero e tempos de vida de fluorescência próximos à resolução temporal ($\sim 0,1$ ns). Por meio desse ajuste foram obtidos os dois tempos de vida de fluorescência (τ_1 e τ_2) e os coeficientes B_1 e B_2 do polímero para as amostras P's e T's. O valor da amplitude média do tempo de vida $\langle \tau \rangle_a$ (Equação 18) foi calculado para estas amostras para comparação com os valores obtidos das amostras de polímero na presença de pontos quânticos, amostras N's. Todos estes valores estão descritos na Tabela 5.

Nota-se na Tabela 5 que o valor da amplitude média do tempo de vida do estado excitado do polímero torna-se cada vez mais lento com o aumento da concentração de polímero em solução nas amostras P's, com exceção da amostra P25, o que reflete o comportamento observado na Figura 42(a). O comportamento da amostra P25 pode ser explicado pela existência de alguma autointeração das moléculas de polímero devido a variação da concentração. Observa-se, também, que a presença de moléculas de TGA alteram os valores de $\langle \tau \rangle_a$ do polímero e seu comportamento com a variação da concentração de polímeros em solução. Pode-se perceber que o decaimento da fluorescência das moléculas do polímero torna-se ligeiramente mais longo na presença de moléculas de TGA. A existência de transferência de energia radiativa entre as moléculas do polímero, homotransferência, resultaria na mudança do tempo de vida do estado excitado para tempos mais lentos em conjunto com a diminuição da intensidade da fluorescência do estado estacionário, Tabela 1. Porém, na Figura 37 observa-se o aumento da intensidade de emissão com o crescimento da concentração de polímeros em solução em ambos os grupos de amostras (P's e T's), descartando a existência transferência de energia radiativa entre as moléculas de polímero. Por outro lado, este crescimento da intensidade de emissão juntamente com tempos de vida mais lentos podem implicar em um aumento da sua eficiência quântica de fluorescência ⁷⁸.

Tabela 5: Coeficientes obtidos dos ajustes das curvas de fluorescência resolvida no tempo utilizando o modelo de decaimento biexponencial das amostras de polímero na ausência e presença de moléculas de TGA, amostras P's e T's da Figura 42. Fonte de excitação 334 nm e análise da emissão em 415 nm. Os erros correspondem a erros obtidos pelo ajuste.

	$B_1(\%)$	τ_1 (ns)	$B_2(\%)$	τ_2 (ns)	$\langle\tau\rangle_a$ (ns)
P1	99,02	0,36±0,05	0,98	1,95±0,06	0,38±0,01
P5	98,76	0,412±0,005	1,24	2,13±0,06	0,43±0,02
P10	92,08	0,408±0,008	7,92	1,13±0,02	0,46±0,03
P15	87,45	0,558±0,009	12,55	1,11±0,03	0,63±0,04
P20	92,84	0,628±0,005	7,16	1,23±0,02	0,67±0,02
P25	78,57	0,55±0,01	21,43	1,00±0,02	0,65±0,07
T1	96,05	0,53±0,06	3,95	1,55±0,04	0,57±0,04
T5	92,97	0,426±0,007	7,03	1,23±0,02	0,48±0,05
T10	98,01	0,709±0,004	1,99	1,80±0,05	0,73±0,03
T15	98,53	0,718±0,03	1,47	1,82±0,05	0,73±0,02
T25	99,23	0,72±0,02	0,77	2,12±0,06	0,73±0,09

No caso das amostras de Q's, as curvas de decaimento de fluorescência foram obtidas coletando fótons com comprimento de onda do pico máximo de emissão do PQ, 600 nm. Não se observou alterações consideráveis no decaimento de fluorescência destas amostras com a redução da concentração dos PQ's em solução. Os parâmetros de decaimento de fluorescência foram obtidos a partir da deconvolução dos dados experimentais com o IRF e utilizou-se um modelo de decaimento tri-exponencial governado pela Equação 17, obtendo três tempos de vida do estado excitado (τ_1 , τ_2 e τ_3), Tabela 6. O valor da amplitude média do tempo de vida $\langle\tau\rangle_a$ (Equações 18) foi calculado e encontra-se na faixa de tempos discutidos na literatura para pontos quânticos de CdTe solúveis em água, de 14,0 a 22,9 ns⁹²⁻⁹⁴.

Tabela 6: Coeficientes obtidos dos ajustes das curvas de fluorescência resolvida no tempo utilizando o modelo de decaimento tri-exponencial da amostra de pontos quânticos. Fonte de excitação 334 nm e análise da emissão em 600 nm. Os erros correspondem a erros obtidos pelo ajuste.

	$B_1(\%)$	τ_1 (ns)	$B_2(\%)$	τ_2 (ns)	$B_3(\%)$	τ_3 (ns)	χ^2	$\langle\tau\rangle_a$ (ns)
Q0	47,05	7,3±0,2	46,34	27,4±0,4	6,61	83±2	1,216	21,6±0,9

Apesar da absorção dos nanocristais semicondutores ser bem compreendida, a emissão dessas nanopartículas é ainda intrigante, devido ao fato das propriedades características da geração e recombinação dos multiéxcitons em pontos quânticos coloidais não serem ainda bem estabelecidas ^{19,94,109,110}. Acredita-se que a origem dos três diferentes tempos de vida do estado estacionário dos pontos quânticos se deve a existência de vários estados excitônicos (mono-, bi-, tri-excitônico) ¹⁹. O tempo de vida do estado excitado mais rápido (τ_1) corresponde à recombinação dos tri- e bi-éxciton, enquanto, o mais longo (τ_3) corresponde ao sinal do éxciton. O tempo intermediário está relacionado com a recombinação do éxciton carregado, conhecido como *trion* ^{111,112}, que apresenta tempo de vida do estado excitado quatro vezes mais lento que o do bi-éxciton ¹⁰⁹. O trion carregado negativamente é formado por dois elétrons e um buraco, já trion carregado positivamente é constituído de um elétron e dois buracos (Figura 43) ¹¹². Os coeficientes B_i são amplitudes associadas aos seus respectivos tempos de vida ¹¹³.

Figura 43: Esquema representativo dos estados éxciton, trion (negativo e positivo), bi-éxciton e tri-éxciton. $1S_e$ ($1S_h$) corresponde ao primeiro nível excitado do elétron (buraco).



Foram feitos estudos do decaimento de fluorescência de cada um dos nanocompósitos com o objetivo de comparar com o comportamento individual do PPP-DBE e dos PQs. Utilizou-se o mesmo comprimento de onda de excitação (334 nm) e, em cada caso, o mesmo comprimento de onda de coleta: pontos quânticos em 600 nm e polímero em 415 nm. As curvas de decaimento obtidas para cada um desses comprimentos de ondas foram deconvoluídas com o IRF e ajustadas utilizando o modelo apropriado. Os resultados obtidos para os nanocompósitos, no comprimento de onda de emissão dos pontos quânticos (600 nm), apresentaram um decaimento tipo tri-exponencial, Tabela 7.

Tabela 7: Coeficientes obtidos dos ajustes das curvas de fluorescência resolvida no tempo, utilizando o modelo de decaimento tri-exponencial, para as amostras de nanocompósito. Fonte de excitação 334 nm e análise da emissão em 600 nm. Os erros correspondem a erros obtidos pelo ajuste.

	$B_1(\%)$	τ_1 (ns)	$B_2(\%)$	τ_2 (ns)	$B_3(\%)$	τ_3 (ns)	χ^2	$\langle\tau\rangle_a$ (ns)
N1	43,12	6,7±0,2	49,59	25,9±0,4	7,29	78±1	1,105	21,4±0,9
N5	45,24	7,5±0,2	48,13	27,1±0,4	6,62	81±2	1,085	21,8±0,9
N10	45,95	7,4±0,2	47,76	27,5±0,4	6,29	83±4	1,121	21,8±0,9
N15	45,05	6,9±0,2	48,65	27,0±0,4	6,30	85±2	1,250	21,6±0,9
N20	45,28	6,8±0,2	47,42	25,7±0,4	7,30	77±1	1,109	20,9±0,9
N25	50,35	6,9±0,2	43,62	26,9±0,4	6,03	84±2	1,155	20,3±0,9

Comparando os dados das Tabela 6 e Tabela 7, é possível notar que os tempos de vida do estado de excitado dos pontos quânticos não apresentaram diferenças significativas com o aumento da concentração de PPP-DBE no meio, assim como os seus respectivos coeficientes e as amplitudes médias dos tempos de vida. As curvas experimentais de decaimento de fluorescência das diferentes concentrações de polímeros para as amostras de nanocompósito N1 a N25 e a amostra Q0 podem ser vistas na Figura IV no Apêndice A.

As curvas de decaimento de fluorescência adquiridas dos nanocompósitos no comprimento de onda de emissão das moléculas de polímero (415 nm) exibiram um decaimento tipo bi-exponencial, Tabela 8.

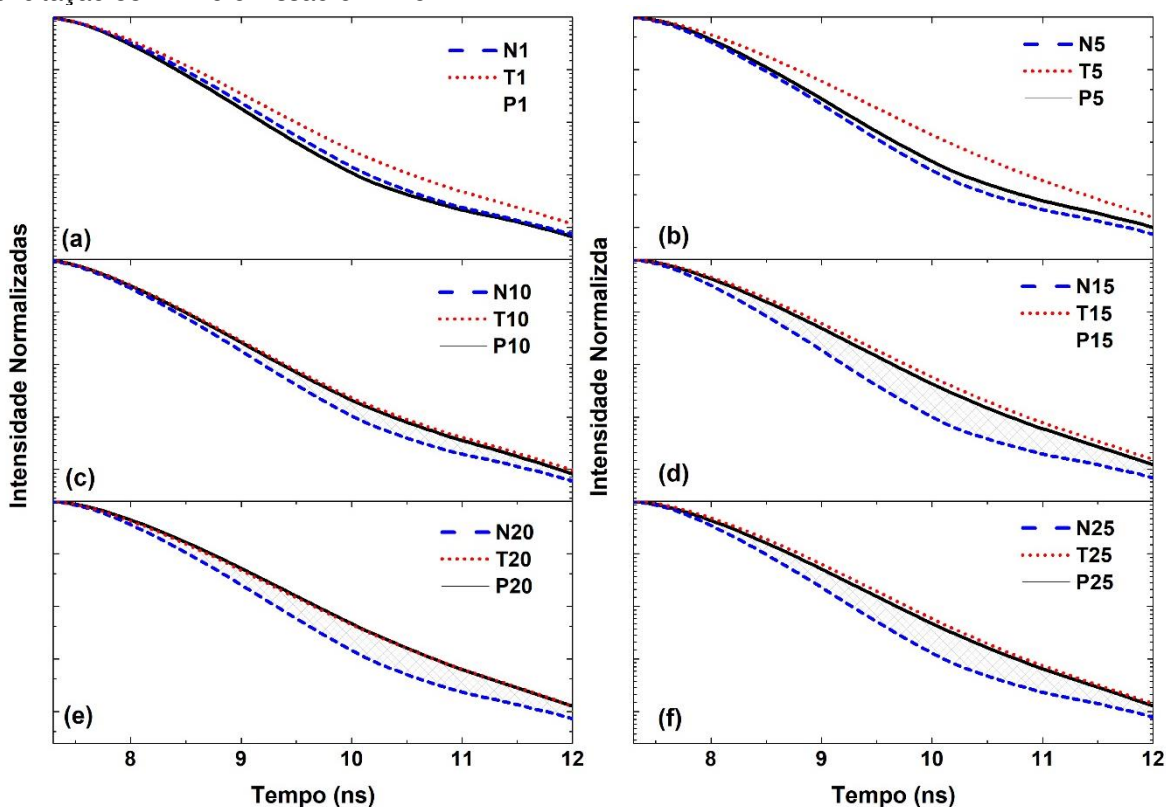
Tabela 8: Coeficientes obtidos dos ajustes das curvas de fluorescência resolvida no tempo utilizando modelo de decaimento bi-exponencial das amostras de nanocompósitos. Fonte de excitação 334 nm e análise da emissão em 415 nm.

	$B_1(\%)$	τ_1 (ns)	$B_2(\%)$	τ_2 (ns)	$\langle\tau\rangle_a$ (ns)
N1	99,63	0,466±0,004	0,37	3,7±0,1	0,48±0,01
N5	99,66	0,403±0,005	0,34	3,8±0,1	0,41±0,02
N10	99,66	0,447±0,004	0,34	3,7±0,1	0,46±0,01
N15	99,66	0,363±0,005	0,34	3,5±0,1	0,37±0,01
N20	99,64	0,433±0,004	0,36	3,5±0,1	0,44±0,02
N25	99,58	0,408±0,004	0,42	3,4±0,1	0,42±0,01

Destaca-se na Tabela 8 o valor $\langle\tau\rangle_a$ da amostra N15 que é significativamente mais rápido quando comparado com os demais. No entanto, o valor da amplitude média do tempo de vida do estado excitado das amostras N's não se tornou mais lento com a concentração de PPP-DBE em solução como observado para as amostras P's

(Tabela 5). Por outro lado, os valores de $\langle \tau \rangle_a$ são mais curtos para as amostras N's exceto para N1, em comparação com as amostras P's (Tabela 5). A maior diferença entre os valores de $\langle \tau \rangle_a$ quando comparado o nanocompósito e o polímero é para a amostra N15. Este comportamento é enfatizado na Figura 44 que relaciona as curvas de decaimento de fluorescência das amostras N's com as suas respectivas amostras de referência P's e T's.

Figura 44: Curva de decaimento de fluorescência das amostras de nanocompósitos N's (linha tracejada em azul), amostras de referências de polímero P's (linha contínua em preto) e amostras de referências de polímeros com TGA T's (linha pontilhada em vermelho) na sequência: **(a)** N1, P1 e T1; **(b)** N5, P5 e T5; **(c)** N10, P10 e T10; **(d)** N15, P15 e T15; **(e)** N20, P20, T20 e **(f)** N25, P25 e T25. Nos gráficos a região hachurada representa a diferença entre as curvas de P's e N's para cada caso. Fonte de excitação 334 nm e emissão em 415 nm.

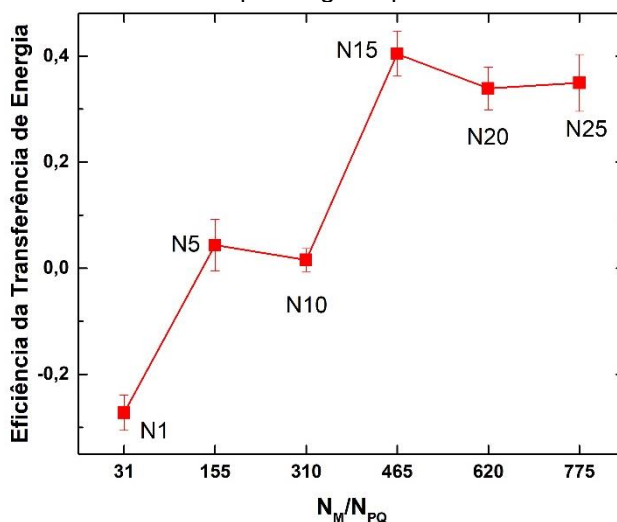


Os resultados obtidos do decaimento de fluorescência das moléculas de polímero na presença e na ausência de pontos quânticos sugerem o aumento de mecanismos não radiativos durante o seu processo de desexcitação. A diminuição dos valores de $\langle \tau \rangle_a$ dos nanocompósitos na região do polímero, principalmente para a amostra N15, é um forte indicativo da existência da transferência de energia entre os dois compostos. Assim, uma parcela de energia absorvida pelo polímero é, possivelmente, transferida para os pontos quânticos e, como já mencionado

anteriormente, o rendimento desse processo é conhecido como eficiência da transferência de energia. É possível calcular este rendimento por meio dos valores do tempo de vida do estado excitado do doador na presença e na ausência do aceitador (Equação 21). Vale ressaltar que essa grandeza não é afetada pela competição entre as duas espécies pelos fótons incidentes, visto que, o tempo de vida do estado excitado de uma espécie emissora independe do número de fótons absorvidos.

Na Figura 45 pode-se observar os valores da eficiência de transferência de energia das moléculas de polímero obtidos utilizando os valores da amplitude média do tempo de vida do estado excitado do polímero nas amostras P's (Tabela 4) e N's (Tabela 8). Nota-se que a amostra de nanocompósito N15 ($N_M/N_{PQ} = 465$) apresentou o maior valor, portanto, nestas condições as moléculas de polímero exibiram a maior perda de energia absorvida por processos não radiativos provocados pela existência de PQs no meio. O valor negativo na amostra N1 pode ser devido a alguma interação entre as moléculas de polímero com as de TGA que se destaca em relação a interação do polímero com os pontos quânticos nestas proporções. Porém, quando a razão entre o número de monômeros de polímero em solução com o número de pontos quânticos em solução cresce, a interação PPP-DBE/PQ se sobressai. Portanto, a combinação do polímero PPP-DBE com os pontos quânticos coloidais de CdTe em certas proporções entre as amostras N1 ($N_M/N_{PQ} = 31$) a N25 ($N_M/N_{PQ} = 775$) implicou em decaimentos de fluorescência mais rápidos para o polímero e, conseqüentemente, um aumento de processos não radiativos no mesmo.

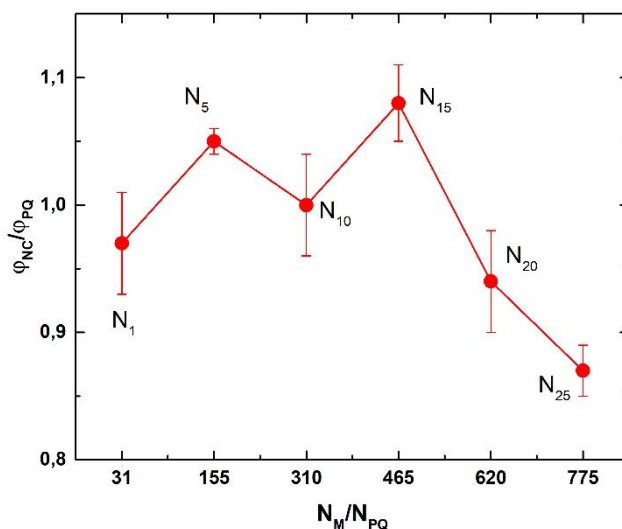
Figura 45: Eficiência da transferência de energia de todas as amostras de nanocompósitos pela razão entre o número de monômeros de polímero em solução N_M e o número de pontos quânticos em solução N_{PQ} . No gráfico as linhas em vermelho são apenas guias para os olhos.



Caso a energia transferida pelo polímero no nanocompósito fosse para os nanocristais, estes exibiriam um aumento da sua população no estado excitado e, portanto, uma ampliação da sua emissão, o que foi observado nas amostras N5 e N15 (Figura 41). Conseqüentemente, os nanocristais apresentariam um aumento da eficiência quântica de fluorescência, visto que, o número de fótons absorvidos pelos nanocristais se mantém inalterado. Para confirmar essa observação, foram realizadas medidas de eficiência quântica de fluorescência pelo método da esfera integradora nas amostras de nanocompósitos e nas amostras de referências Q's. Nesse método, quando as espécies competem pelos fótons incidentes, normalmente subestima-se o valor da eficiência quântica de fluorescência (Equação 5), pois não há uma forma exata de contabilizar a razão de fótons absorvidos por cada espécie.

As eficiências quânticas de fluorescência das amostras Q's apresentaram valores próximos, sendo obtido um valor médio de $(22,5 \pm 0,4)$ %. Isso era esperado, pois as amostras de pontos quânticos apresentaram pouca redução da sua emissão com a diminuição da concentração de PQ's em solução (Figura 41). A Figura 46 exhibe a razão das eficiências quânticas de fluorescência de cada amostra de nanocompósito pela respectiva amostra de pontos quânticos (φ_N/φ_{PQ}) *versus* a razão de monômeros de polímero pelo número de pontos quânticos em solução (N_M/N_{PQ}). Mais uma vez, as amostras N5 e N15 se destacaram das demais. Elas apresentam os maiores valores da eficiência quântica de fluorescência, sendo que o máximo rendimento foi obtido pela amostra N15 ($N_M/N_{QD} = 465$), exibindo um ganho de 11 % em relação as amostras Q's de referência.

Figura 46: Razão da eficiência quântica de fluorescência do nanocompósito pela respectiva amostra de ponto quântico (φ_N/φ_{PQ}) versus a razão de monômeros de polímero em solução pelo número de pontos quânticos em solução (N_M/N_{PQ}). No gráfico as linhas em vermelho são apenas guias para os olhos.



O resultado da análise da eficiência quântica de fluorescência dos nanocompósitos e das amostras Q's de referência (Figura 46) valida os resultados obtidos para as áreas integradas normalizadas de emissão de fluorescência (Figura 41), tempo de vida do estado excitado (Figura 44) e eficiência de transferência de energia (Figura 45). Este conjunto de resultados confirma a existência de transferência de energia das moléculas do polímero PPP-DBE para os pontos quânticos coloidais de CdTe.

Observou-se que o comportamento do conjunto de resultados apresentados (emissão, decaimento de fluorescência e eficiência quântica de fluorescência) para os nanocompósitos foi reprodutível para diferentes repetições de preparo utilizando nanocristais de sínteses distintas.

Vale ressaltar que na literatura encontram-se estudos da associação de polímeros com pontos quânticos coloidais, entretanto, geralmente, os trabalhos utilizam polímeros não aquosos e correspondem à transferência de energia do nanocristal para as moléculas de polímero. Portanto, segundo nosso conhecimento, este é um dos primeiros estudos de nanocompósitos em solução com polímeros aquosos fornecendo energia para os pontos quânticos. Esse tipo de combinação entre materiais orgânicos e inorgânicos em solução aquosa pode fornecer um meio interessante para aplicações biológicas, no entanto mais estudos são necessários para elucidar completamente a conformação do nanocompósito.

7. CONCLUSÕES

Nanocompósitos foram produzidos com sucesso a partir da mistura de pontos quânticos coloidais de CdTe com o polímero aquoso semiconductor luminescente PPP-DBE. Por meio de medidas de fotoluminescência conseguiu-se, em um grupo selecionado de amostras, resultados que indicam a ocorrência de processos de transferência de energia das moléculas do polímero (doador) para os pontos quânticos coloidais (aceitador), um fato pouco observado na literatura.

Dentre o grupo de amostras estudado se destaca o nanocompósito N15 que foi produzido na proporção de aproximadamente 465 monômeros de PPP-DBE por ponto quântico em solução (465:1). Esta amostra apresentou um aumento da emissão dos nanocristais, uma maior eficiência de transferência de energia (representada pela redução do tempo de vida do estado excitado do polímero e sem demonstrar alterações no decaimento de fluorescência dos pontos quânticos) e uma elevação da eficiência quântica de fluorescência quando comparada com as amostras de referências de pontos quânticos.

O nanocompósito produzido pela associação PPP-DBE/PQs permitiu a transferência de energia do polímero para pontos quânticos, atingindo 40% de eficiência de transferência de energia e 11,34% de aumento no rendimento quântico dos PQs, embora o rendimento quântico do polímero puro esteja abaixo de 1% em solução.

Os bons resultados obtidos com este trabalho abriram várias perspectivas futuras. Dentre elas a possibilidade de estudar a contribuição de diferentes agentes estabilizantes na interação polímero/nanocristal e suas consequências para a transferência de energia. Surgiu, também, o interesse em analisar quais alterações nos parâmetros ópticos este polímero sofreria e provocaria em outros tipos de nanocristais, tais como, pontos quânticos coloidais semicondutores encapsulados.

8. REFERÊNCIAS

1. Marchesan, S. & Prato, M. Nanomaterials for (Nano)medicine. *ACS Med. Chem. Lett.* **4**, 147–149 (2013).
2. Wegner, K. D., Jin, Z., Linden, S., Jennings, T. L. & Hildebrandt, N. Quantum-dot-based Forster resonance energy transfer immunoassay for sensitive clinical diagnostics of low-volume serum samples. *ACS Nano* **7**, 7411–7419 (2013).
3. Miao, J., Miyauchi, M., Simmons, T. J., Dordick, J. S. & Linhardt, R. J. Electrospinning of Nanomaterials and Applications in Electronic Components and Devices. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 5507–5519 (2010).
4. Nasution, A., Imran, I. & Abdullah, M. Improvement of concrete durability by nanomaterials. *Procedia Eng.* **125**, 608–612 (2015).
5. Abbasi, E. *et al.* Biomedical and biological applications of quantum dots Biomedical and biological applications of quantum dots. *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.* **44**, 885–891 (2016).
6. Xia, Y., He, Z., Su, J., Liu, Y. & Tang, B. Fabrication and Photocatalytic Property of Novel SrTiO₃/Bi₅O₇I Nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett.* **13**, 148–157 (2018).
7. Singh, U., Kumari, N., Jha, A. K. & Chandra, K. P. Silver Nanoparticles Added PVDF / ZnO Nanocomposites : Synthesis and Characterization. *AIP Conf. Proc.* **1953**, 030056 (2018).
8. Aricò, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M.; Van Schalkwijk, W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater.* **4**, 366–377 (2005).
9. Sygletou, M., Kyriazi, M. E., Kanaras, A. G. & Stratakis, E. Anion exchange in inorganic perovskite nanocrystal polymer composites. *Chem. Sci.* **9**, 8121–8126 (2018).
10. Kanaujia, P. K., Singh, A. & Prakash, G. V. Silicon-Based Inorganic – Organic Hybrid Nanocomposites for Optoelectronic Applications. *Energy Technol.* **5**, 1795–1799 (2017).
11. Jung, J., Yoon, Y. J. & Lin, Z. Semiconducting organic – inorganic nanocomposites by intimately tethering conjugated polymers to inorganic tetrapods †. *Nanoscale* **8**, 8887–8898 (2016).
12. Stoferle, T., Scherf, U. & Mahrt, R. F. Energy Transfer in Hybrid Organic

- /Inorganic Nanocomposites. *Nano Lett.* **9**, 453–456 (2009).
13. Tessler, N., Medvedev, V., Kazes, M., Kan, S. & Banin, U. Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes. *Science (80-.)*. **295**, 1506–1508 (2002).
 14. Coe, S., Woo, W. K., Bawendi, M. & Bulović, V. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature* **420**, 800–803 (2002).
 15. Dna, Q. D. D. *et al.* Cascaded FRET in Conjugated Polymer / Complexes for DNA Hybridization Detection. *ACS Nano* **3**, 4127–4131 (2009).
 16. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. WILEY-VCH **8**, (2001).
 17. Abreu, A. S., Oliveira, M., Machado, A. V, Moura, I. & De, A. S. Hybrid nanocomposites of a fluorescent block copolymer and quantum dots : An efficient way for energy transfer. *Dye. Pigment.* **141**, 29–37 (2017).
 18. Lutich, A. A. *et al.* Energy Transfer versus Charge Separation in Type-II Hybrid Organic - Inorganic Nanocomposites. *Nano Lett.* **9**, 2636–2640 (2009).
 19. Berezin, M. Y. & Achilefu, S. Fluorescence Lifetime Measurements and Biological Imaging. *Chem. Rev.* **110**, 2641–2684 (2010).
 20. Resch-genger, U., Grabolle, M., Cavaliere-jaricot, S. & Nitschke, R. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nat. Met* **5**, 763–775 (2008).
 21. Lemay, H. E. & Burdge, J. R. *Química a ciência central*. (Pearson Prentice Hall, 2005).
 22. Sakurai, J. J., Napolitano, J. & Dahmen, R. S. *Modern Quantum Mechanics*. (Bookman, 2013).
 23. Eisberg, R. & Resnick, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas Editora Campus*. (Campus, 1979).
 24. Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. (Cambridge University Press, 2003).
 25. McMurry, J. *Química Organica*. (Cengage Learning, 2016).
 26. Hümmelgen, I. A. & Roman, L. S. Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores . *Polímeros* **8**, 55–63 (1998).
 27. Harrison, W. A. *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*. (Dover Publications, 1989).

28. Kittel, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. (LTC).
29. ASHCROFT, W. N. & MERMIN, N. D. *Física do Estado Sólido*. (Cengage Do Brasil, 2011).
30. Weller, H. Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **32**, 41–53 (1993).
31. Rogach, A. L. *et al.* Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **100**, 1772–1778 (1996).
32. Klimov, V. *Nanocrystal Quantum Dots*. (CRC Press, 2010). doi:10.1002/1521-3773(20010316)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C
33. Jorge, P., Martins, M. A., Trindade, T., Santos, J. L. & Farahi, F. Optical Fiber Sensing Using Quantum Dots. *Sensors* **7**, 3489–3534 (2007).
34. Pradeep, T. *Nano: The Essentials Understanding Nanoscience and nanotechnology*. (Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 2007). doi:10.1036/0071548297
35. Konstantatos, G. & Sargent, E. H. *Colloidal Quantum Dot Optoelectronics and Photovoltaics*. Cambridge University Press (2013). doi:http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781139022750
36. Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science (80-.)*. **271**, 933–937 (1996).
37. Rogach, A. L. *et al.* Organization of matter on different size scales: Monodisperse nanocrystals and their superstructures. *Adv. Funct. Mater.* **12**, 653–664 (2002).
38. Jaiswal, J. K., Mattoussi, H., Mauro, J. M. & Simon, S. M. Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates. *Nat. Biotechnol.* **21**, 47–51 (2003).
39. Wu, X. *et al.* Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol.* **21**, 41–46 (2003).
40. Smirnov, M. S. *et al.* Luminescence properties of hydrophilic hybrid associates of colloidal CdS quantum dots and methylene blue. *J. Lumin.* **156**, 212–218 (2014).

41. Silva, F. O., Viol, L. C. D. S., Ferreira, D. L., Alves, J. L. A. & Schiavon, M. A. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Quim. Nova* **33**, 1933–1939 (2010).
42. Zhao, H. & Rosei, F. Colloidal Quantum Dots for Solar Technologies. *CHEM* **3**, 229–258 (2017).
43. Mansur, H. S. Quantum dots and nanocomposites. *Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol* **2**, 113–129 (2010).
44. Dabbousi, B. O. *et al.* (CdSe) ZnS Core - Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463–9475 (1997).
45. Lesnyak, V., Gaponik, N. & Eychmu, A. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2905–2929 (2013).
46. Sargent, B. E. H. Infrared Quantum Dots. *Adv. Mater.* **17**, 515–522 (2005).
47. Zhao, H. Effect of CdS shell thickness on the optical properties of water-soluble, amphiphilic polymer-encapsulated PbS/CdS core/shell quantum dots. *J. Mater. Chem.* **21**, 17483–17491 (2011).
48. Unni, C., Philip, D., Smitha, S. L., Nissamudeen, K. M. & Gopchandran, K. G. Aqueous synthesis and characterization of CdS , CdS : Zn ²⁺ and CdS : Cu ²⁺ quantum dots. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **72**, 827–832 (2009).
49. He, R., You, X., Tian, H., Gao, F. & Cui, D. Synthesis of CdTe colloidal quantum dots (QDs) in water. *Angew. Chemie Int. Ed.* **32**, 325–329 (2008).
50. Maronesi, R. N. *et al.* A facile synthesis route for preparing aqueous colloidal CdS quantum dots with size-tunable optical properties. *J. Lumin.* **202**, 489–496 (2018).
51. Peng, Z. A. & Peng, X. Formation of High-Quality CdTe , CdSe , and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 183–184 (2001).
52. Dna, S., Zhang, C., Yeh, H., Kuroki, M. T. & Wang, T. Single-quantum-dot-based DNA nanosensor. *Nat. Mater.* **4**, 826–831 (2005).
53. Jamieson, T. *et al.* Biological applications of quantum dots. *Biomaterials* **28**, 4717–4732 (2007).
54. Wood, V. & Bulović, V. Colloidal quantum dot light-emitting devices. *Nano Rev.* **1**, 5202–5010 (2010).

55. Loss, D. & DiVincenzo, D. P. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A* **57**, 120–126 (1998).
56. Ebewele, R. O. *Polymmer Science and Technology*. (CRC press, 2000).
57. CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
58. Alsahhi, M. S., Alam, J., Dass, L. A. & Raja, M. Recent Advances in Conjugated Polymers for Light Emitting Devices. *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 2036–2054 (2011).
59. Woo, Y. & Heeger, A. J. Semiconducting polymers: the Third Generation. *chem Soc. Rev.* **39**, 2354–2371 (2010).
60. Mcquade, D. T., Pullen, A. E. & Swager, T. M. Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **100**, 2537–2574 (2000).
61. Salaneck, W. R., Friend, R. H. & Bre, J. L. Electronic Structure of Conjugated Polymers: Consequences of Electron-Lattice Coupling. *Phys. Rep.* **319**, 231–251 (1999).
62. Pallares, R. M., Sutarlie, L., Thanh, N. T. K. & Su, X. Fluorescence sensing of protein-DNA interactions using conjugated polyelectrolytes and graphene oxide. *Sensors Actuators, B Chem.* **271**, 97–103 (2018).
63. Tang, Y., Liu, Z., Zhu, L., Han, Y. & Wang, Y. Aggregation behavior of sodium lauryl ether sulfate with a positively bicharged organic salt and effects of the mixture on fluorescent properties of conjugated polyelectrolytes. *Langmuir* **31**, 2104–2111 (2015).
64. Al-Attar, H. A. & Monkman, A. P. Room-temperature phosphorescence from films of isolated water-soluble conjugated polymers in hydrogen-bonded matrices. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 3824–3832 (2012).
65. Wang, B., Han, J., Bender, M., Seehafer, K. & Bunz, U. H. F. Array-Based Sensing of Explosives by Water-Soluble Poly(p-phenyleneethynylene)s. *Macromolecules* **50**, 4126–4131 (2017).
66. Hu, Z. et al. Self-Doped N-Type Water/Alcohol Soluble-Conjugated Polymers with Tailored Backbones and Polar Groups for Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Sol. RRL* **1**, 1700055 (2017).
67. Thomas, S. P., Stephen, R., Bandyopadhyay, S. & Thomas, S. Polymer nanocomposites : Preparation properties and. *GAK Gummi Fasern Kunstst.* **2**, 49–56 (2007).

68. Chakraborty, A. K. & Kebede, M. A. Efficient Decomposition of Organic Pollutants Over In₂O₃/TiO₂ Nanocomposite Photocatalyst Under Visible Light Irradiation. *J. Clust. Sci.* **23**, 247–257 (2012).
69. Kalinke, A. H. & Zarbin, J. G. Nanocompósitos Entre Nanotubos de Carono e Nanopartículas de Platina: Preparação, Caracterização e Aplicação em Eletro-oxidação de Álcoois. *Quim. Nova* **37**, 1289–1296 (2014).
70. Wang, J. T. W. *et al.* Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells. *Nano Lett.* **14**, 724–730 (2014).
71. Electromagnetic Radiation. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Fundamentals_of_Spectroscopy/Electromagnetic_Radiation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Fundamentals_of_Spectroscopy/Electromagnetic_Radiation) 294–326 (2015).
72. Yoshimura, E. M. Física das Radiações : interação da radiação com a matéria Radiation Physics : interaction of radiation with matter. *Rev. Bras. Física Médica* **3**, 57–67 (2009).
73. Flammer, J., Mozaffarieh, M. & Bebie, H. *Basic Sciences in Ophthalmology*. (Springer Science & Business Media, 2013). doi:10.1007/978-3-642-32261-7
74. Bohren, C. F. & Wiley, J. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. (John Wiley & Sons, 1983).
75. Weisskopf, V. F. How Light Interacts with Matter. *Sci. Am.* **219**, 60–71 (1968).
76. Swinehart, F. The Beer-Lambert. *J. Chem. Educ.* **39**, 333–335 (1962).
77. Brundle, C. R., Evans, C. A. & Wilson, S. *Encyclopedia of Materials characterization*. (Gulf Professional Publishing, 1992).
78. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer (2006). doi:10.1007/978-0-387-46312-4
79. Sauer, M., Hofkens, J. & Enderlein, J. *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*. (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2011).
80. Souza, E. R. & Sigoli, F. A. Princípios Fundamentais e Modelos Transferência de Energia Inter e Intramolecular. *Qui* **35**, 1841–1847 (2012).
81. Omary, A. M. & Pateerson, H. . Luminescence Theory. in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (ed. Tranter, G. E.) 1186–1207 (Elsevier, 1999).

82. Valeur, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. WILEY-VCH **8**, (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001).
83. Suhling, K. *et al.* Fluorescence lifetime imaging (FLIM): Basic concepts and some recent developments. *Med. Photonics* **27**, 3–40 (2015).
84. MAY, V. & KUHN, O. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. (John Wiley & Sons, 2008).
85. Scully, S. R. & McGehee, M. D. Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors. *J. Appl. Phys.* **100**, 1–5 (2006).
86. Gadella, T. W. J. *Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology*. **33**, (2009).
87. Boehme, S. C., Walvis, T. A., Infante, I. & Grozema, F. C. Electrochemical Control over Photoinduced Electron Transfer and Trapping in CdSe-CdTe Quantum-Dot Solids. *ACS Nano* **8**, 7067–7077 (2014).
88. BECKER, W. *Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques*. (Springer Science & Business Media, 2005).
89. Instructions, O. *F 900 Fluorescence Spectrometer Software*. (Edinburgh Instruments Limited, 2004).
90. Fluorescence, T. 5 Application of Modern TCSPC Techniques. in *Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques* (ed. Castleman A.W., Toennies J., Z. W.) (Springer, Berlin, Heidelberg, 2005). doi:https://doi.org/10.1007/3-540-28882-1_5
91. Sillen, A. & Engelborghs, Y. The Correct Use of “ Average ” Fluorescence Parameters. **67**, 475–486 (1998).
92. Wuister, S. F., Swart, I., Driel, F. Van, Hickey, S. G. & Donega, C. D. M. Highly Luminescent Water-Soluble CdTe Quantum Dots. *Nano Lett.* **3**, 503–507 (2003).
93. Haro-González, P., Martínez-Maestro, L., Martín, I. R., García-Solé, J. & Jaque, D. High-sensitivity fluorescence lifetime thermal sensing based on CdTe quantum dots. *Small* **8**, 2652–2658 (2012).
94. Schlegel, G., Bohnenberger, J., Potapova, I. & Mews, A. Fluorescence Decay Time of Single Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 4 (2002).
95. Pålsson, B. L. & Monkman, A. P. Measurements of Solid-State Photoluminescence Quantum Yields of Films Using a Fluorimeter. *Adv. Mater.*

- 14**, 757–758 (2002).
96. MELO, J. C., WITTMANN, H. F. & FRIEND, R. H. An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. *Adv. Mater.* **9**, 230–232 (1997).
 97. Silva, A. G., Malachias, A. & Cury, L. A. A simplified model for direct experimental determination of energy transfer quantum efficiency as a function of donor-acceptor interaction distance. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 053301- (2018).
 98. Neves, B. R. A. Microscopia de varredura por sonda mecânica : uma introdução. *Cerâmica* **44**, 212 (1998).
 99. Pinto, E. P., Quaresma, G., Duarte, H. & Filho, F. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. *Estação Científica (UNIFAP)* **3**, 41–50 (2013).
 100. Grobelny, J. *et al.* Size Measurement of Nanoparticles Using Atomic Force Microscopy. in *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery, Methods in Molecular Biology*, **697**, 71–82 (2011).
 101. FERREIRA, D. L. Estudos Teórico e Experimental de Nanocristais Semicondutores Coloidais: Determinação do “Bandgap ”, da Distribuição de Tamanhos e da Cinética de Crescimento de Partículas Eséricas em Solução. (UFV, 2018).
 102. Kubista, M., Sjoback, R., Eriksson, S. & Albinsson, B. Experimental Correction for the Inner-filter Effect in Fluorescence Spectra. *Analyst* **119**, 417–419 (1994).
 103. Pickup, J. C., Hussain, F., Evans, N. D., Rolinski, O. J. & Birch, D. J. S. Fluorescence-based glucose sensors. *Biosens. Bioelectron.* **20**, 2555–2565 (2005).
 104. Wang, P. *et al.* Chain conformation dependent fluorescence of blue-emitting poly (arylene ether nitrile). *J. Lumin.* **179**, 622–628 (2016).
 105. Terra, I. A. A., Sanfelice, R. C., Valente, G. T. & Correa, D. S. Optical sensor based on fluorescent PMMA / PFO electrospun nanofibers for monitoring volatile organic compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* **135**, 46128(1–7) (2018).
 106. Anni, M., Manna, L., Cingolani, R., Valerini, D. & Cretí, A. Förster energy transfer from blue-emitting polymers to colloidal CdSe / ZnS core shell quantum dots Förster energy transfer from blue-emitting polymers to colloidal CdSe / ZnS core shell quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4169–4171 (2012).

107. Clapp, A. R. *et al.* Fluorescence Resonance Energy Transfer Between Quantum Dot Donors and Dye-Labeled Protein Acceptors – Förster resonance energy transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 301–310 (2004).
108. Chou, K. & Dennis, A. Förster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors. *Sensors* **15**, 13288–13325 (2015).
109. Park, Y. S., Bae, W. K., Pietryga, J. M. & Klimov, V. I. Auger Recombination of Biexcitons and Negative and Positive Trions in Individual Quantum Dots. *ACS Nano* **8**, 7288–7296 (2014).
110. Fisher, B., Caruge, J. M., Chan, Y. T., Halpert, J. & Bawendi, M. G. Multiexciton fluorescence from semiconductor nanocrystals. *Chem. Phys.* **318**, 71–81 (2005).
111. Xu, X. & Li, X. Enhanced emission of charged-exciton polaritons from colloidal quantum dots on a SiN/SiO₂ slab waveguide. *Sci. Reports* **5**, 9760 (2015).
112. Javaux, C. *et al.* Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 206–212 (2013).
113. Espinobarro-Velazquez, D. *et al.* Effect of chloride passivation on recombination dynamics in CdTe colloidal quantum dots. *ChemPhysChem* **16**, 1239–1244 (2015).

APÊNDICE A – RESULTADOS COMPLEMENTARES DOS PONTOS QUÂNTICOS E DOS NANOCOMPÓSITOS

Figura XLVII: Espectro de absorção das amostras de referência Q's (Tabela 4).

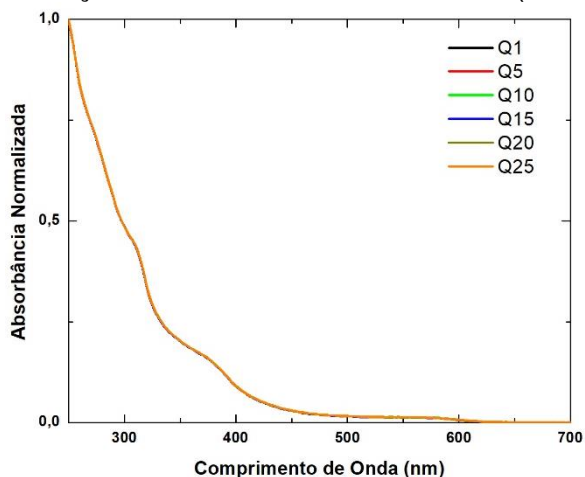


Figura XLVIII: Espectros normalizados de emissão das amostras de referência Q's (Tabela 4) que foram utilizado para o cálculo da área integrada normalizada da emissão da região correspondente ao ponto quântico (500 a 700 nm) na Figura 41. Cada grupo (Grupo 1, 2 e 3) corresponde a uma nova repetição de preparo e caracterização das amostras Q's. Todos os espectros foram normalizados em função da amostra Q0.

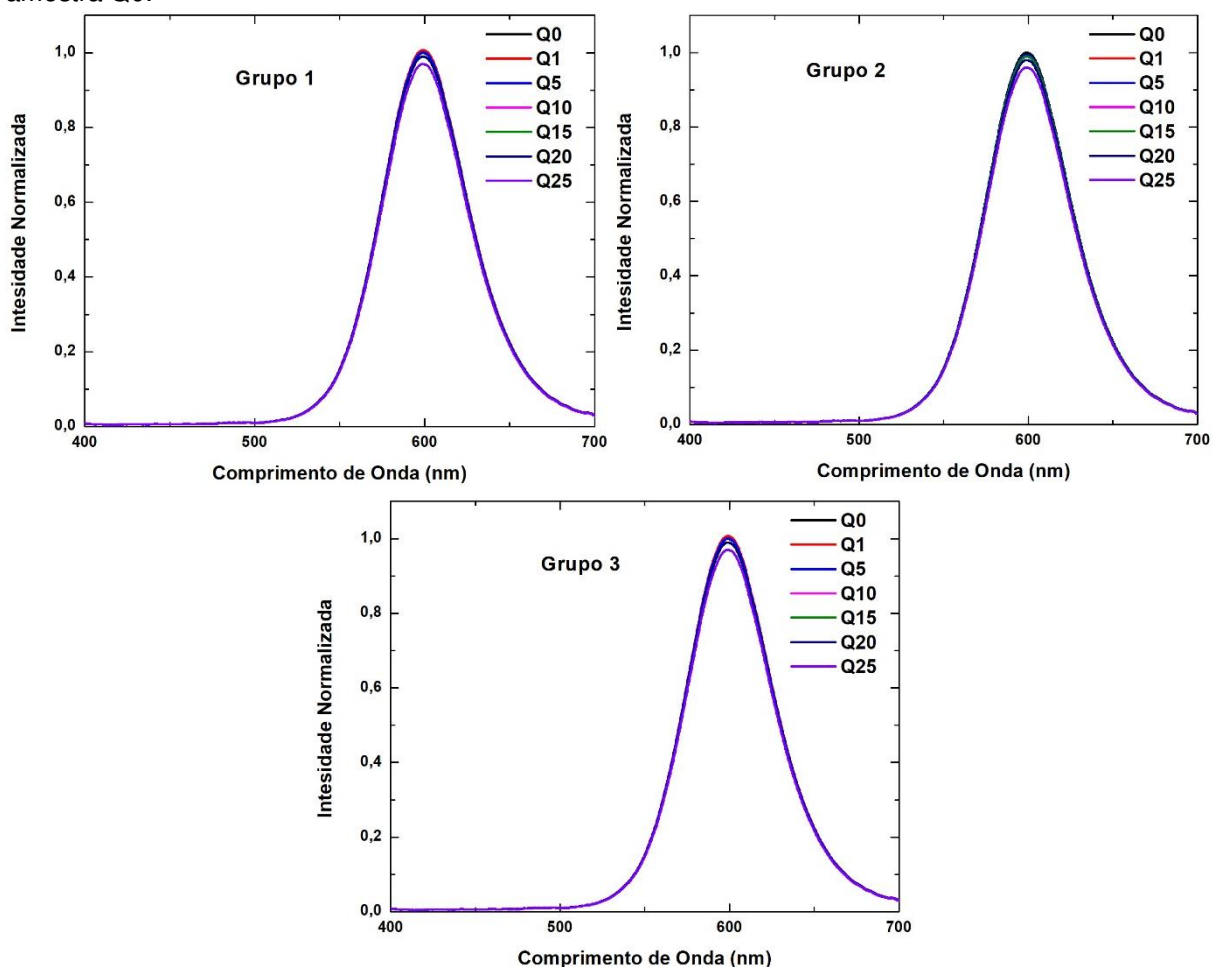


Figura XLIX: Espectros normalizado de emissão das amostras N's (Tabela 2) e da amostras Q0, que foram utilizado para o cálculo da área integrada normalizada da emissão da região correspondente ao ponto quântico (500 a 700 nm) da Figura 41. Cada grupo (Grupo 1, 2 e 3) corresponde a uma nova repetição de preparo e caracterização das amostras de nanocompósito. Todos os espectros foram normalizados em função da amostra Q0.

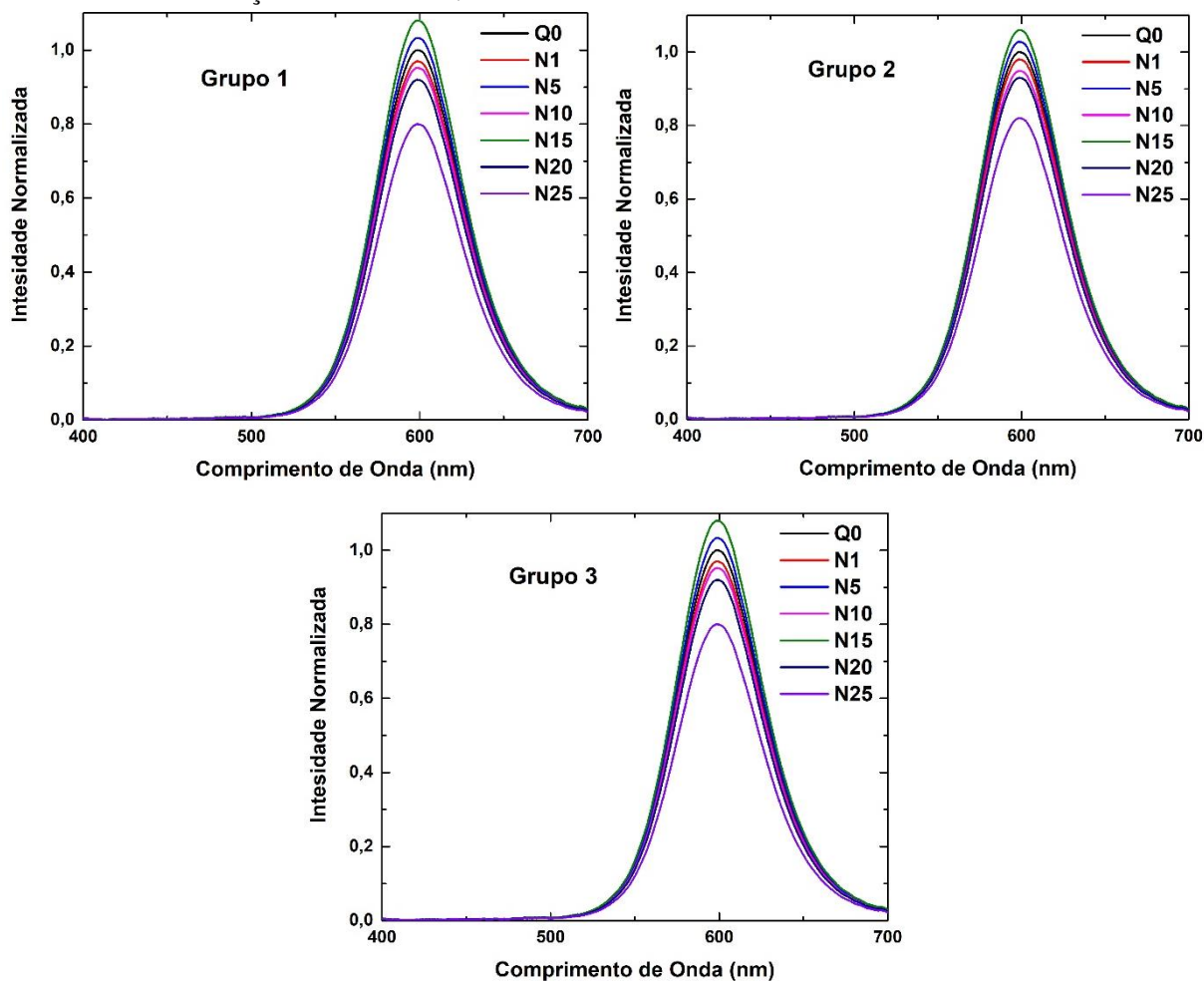
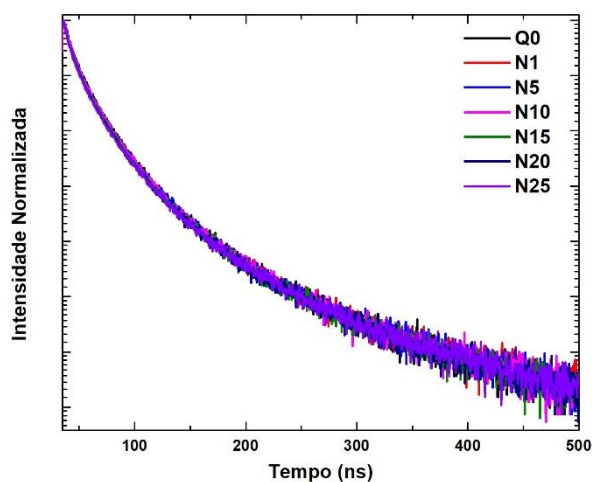


Figura L: Curva experimentais de decaimento de fluorescência das diferentes concentrações de polímeros para as amostras de nanocompósito N1 a N25 (Tabela 2) e a amostra Q0. Fonte de excitação 334 nm e emissão em 600 nm.





Investigations on the interaction of water-soluble semiconductor polymer with thioglycolic acid (TGA) capped CdTe quantum dots

Milton Lopes de Lana Junior^a, Thamiris Ranquine Cardoso^b, Paula D.C. Souza^c, Virgílio de Carvalho dos Anjos^b, Maria José V. Bell^b, Lutz Alberto Cury^c, Andreza Germana da Silva Subtil^a, Mariana P. Brandao^{a,*}

^a Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa, Av. P.H. Rolfs, s/n Campus Universitário, 360570-900, Viçosa, MG, Brazil

^b Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Rua José Lourenço Kelmer, 5/n São Pedro, 36036-900, Juiz de Fora, MG, Brazil

^c Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Energy transfer
Quantum dots
Nanocomposites
Water-soluble polymer
Fluorescence

ABSTRACT

Studies of nanocomposites produced by the association of quantum dots (QDs) and polymers, in general, use the nanocrystals as the energy's donor and the polymer's molecules as acceptors. The production of nanocomposites in which a water-soluble polymer is the energy donor species and the quantum dots the acceptors species is particularly difficult due to low luminescence quantum yield and low fluorescence lifetimes of these molecules when compared to the QDs. In this work, we associated colloidal CdTe QDs stabilized with thioglycolic acid (TGA) with water-soluble semiconductor luminescent polymer Poly([2,5-bis(2-(N,N-diethylamino)ethoxy)-1,4-phenylene]-alt-1,4-phenylene) (PPE-DBE) to produce nanocomposites that favors the polymers as donors and QDs as acceptors. We characterized the composites by absorption, static fluorescence, and dynamic fluorescence. Our results showed the intensification of the QDs emission and its quantum yield on the nanocomposite and the decrease of the polymer lifetime. Thus, we verified the occurrence of energy transfer from the polymer to the quantum dots, especially for samples which the ratio of PPP-DBE monomers per number of QDs in solution is approximately 465, achieving an increase of 11.34% on the QDs' fluorescence quantum yield.

1. Introduction

Quantum dots attracted a lot of attention in the last decades because its diversity of applications, for example in biological markers, biosensors, LEDs (Light Emitting Diode), laser, flat screens, computer's memory and solar cells [1–9]. This range of applications is due to the quantum dots unique physicochemical properties such as ample absorption, localized emission, and photochemical stability [10–13]. Quantum dots are semiconductors materials with few nanometers in size presenting optical and electronic properties dependent of its dimensions [12,14]. They can be synthesized by different techniques [15–17], among those, the colloidal synthesis has lower costs, mostly low toxicity and simpler experimental procedures [18].

Water-soluble conjugated polymers also attracted attention lately, due to their great potential for biological and chemical sensors fabrication, Organic Light Emitting Diode (OLEDs), organic photovoltaic cells and optoelectronic devices production [19–21]. Conjugated

polyelectrolytes (CPEs) are polymers formed by two components: one part consist in a π -delocalized backbone responsible for the optical properties, the second part consist in lateral ionic chains that provide water solubility and allows strong electrostatic interaction [22,23]. Nonetheless, the backbone part tends to aggregate in water environments, resulting in polymers with low luminescence quantum yield [20].

Apart from the applications of quantum dots and CPEs separately, their association to produce nanocomposites can provide unique photophysical properties, promising applications for optoelectronic devices and biological sensors, and better understanding on basic physics for instance on energy transfer process between two species [22,24,25]. Several studies associate quantum dots and polymers [25–27], however the majority of these association studies applied the nanocrystals as the energy's donor for the polymer's molecules (acceptors). Justifiably, since the quantum dots have ample absorption spectrum, low photo-degradation, larger lifetimes and quantum yield when compared to the

* Corresponding author.

E-mail address: mariana.brandao@ufv.br (M.P. Brandao).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.001>

Received 12 April 2019; Received in revised form 1 May 2019; Accepted 2 May 2019

Available online 15 May 2019

0925-3467/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



A facile synthesis route for preparing aqueous colloidal CdS quantum dots with size-tunable optical properties



R.N. Maronesi, D.L. Ferreira*, M.L. Lana Jr., M.S. Couto, S.O. Ferreira, A.G. Silva

Departamento de Física, CCE, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa, Minas Gerais, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords

CdS quantum dots
Chemical synthesis
Quantum confinement effect
Bandgap equation
Particle size calculation
Size distribution analysis

ABSTRACT

A simple one-pot route for the chemical synthesis of CdS colloidal quantum dots in aqueous medium was developed. In this wet chemical preparation, the anionic surfactant SDS (sodium dodecylsulfate) was used as the organic stabilizer added to the solution of chemical precursors containing the appropriate sources of the metallic cation (Cd^{2+}) and the chalcogenide anion (S^{2-}). The optical characterization was performed by means of ultraviolet-visible absorption and photoluminescence spectroscopy. Particle size distributions were obtained from the statistical analysis of atomic force microscopy (AFM) images generated for several quantum dot samples. The maximum of each AFM histogram was correlated to the size determined from absorption onset measurements combined with a well-established effective mass model for the size-dependent bandgap of spherical semiconductor quantum dots. An alternative theoretical model capable of providing improved size estimates was also proposed and implemented. From a simple experimental protocol based on the variation of the chalcogenide precursor concentration in the reaction medium, CdS quantum dots with size-tunable optical absorption and emission were synthesized.

1. Introduction

The goal of producing high quality semiconductor nanocrystals or quantum dots has been quite relevant in material science research over the past years. These nano-sized systems display size-dependent optical properties that can be tuned by controlling the initial descriptive variables of the preparative procedure such as concentration of the chemical precursors, surface passivants, pH of the reaction mixture, etc.

In the framework of the colloidal chemistry approaches, two main strategies have been used for synthesizing colloidal quantum dots: the organometallic [1,2] and the aqueous medium routes [3,4]. The first one is based on the high temperature thermolysis of chemical precursors in a TOP/TOPO (trioctyl phosphine/trioctyl phosphine oxide) reaction mixture. This technique produced high quality quantum dots in terms of crystallinity and size uniformity in spite of its poor reproducibility, high cost, and the traditionally used hazardous reactants. The second one occurs in a purely aqueous medium composed of appropriate chemical precursors and also stabilizing agents commonly represented by polyphosphates or thiols. This technique provided alternative synthetic conditions for the preparation of semiconductor quantum dots in the II-VI and III-V binary systems. In general, the great contribution of the aqueous medium route is its relative simplicity and greater reproducibility when compared to the synthesis involving organometallics, besides being

much cheaper. As a variation of this synthetic procedure, instead of phosphates and thiols, specific surfactants may also be used as stabilizing agents added to the solution of chemical precursors containing the metal and anion sources. Organic molecules with different chain lengths and head groups have been used as cationic (cetyltrimethylammonium bromide-CTAB, tetradecyltrimethylammonium bromide-TTAB, dodecyltrimethylammonium bromide-DTAB) or anionic surfactants (sodium laurate-SL, sodium dodecylsulfate-SDS, sodium dodecylbenzene sulfonate-SDBS). In this context, Mehta et al. [5,6] studied how the growth, stability and optical properties of ZnS colloidal quantum dots are modifiable through the interactions between these different organic molecules with the surface of the particle. CdS quantum dots have also been synthesized using similar approaches with the organic surfactants CTAB [7] and CPC (Cetylpyridinium chloride) [8] in a pentanol-hexane reaction medium. Zou et al. [9], in turn, reported the possibility of shape, size and phase control of CdS quantum dots by varying the concentration of different surfactants (CTAC, CTAB, CTAOH) in a 1-octadecene reaction medium.

In the present work, we report on a new wet chemical route for the synthesis of CdS colloidal quantum dots in aqueous medium in which suitable precursor solutions are used as sources of the chalcogenide anion (S^{2-}) and the metal ion (Cd^{2+}) in the presence of the stabilizing agent SDS, a long chain anionic surfactant. We succeeded in producing

* Corresponding author.

Email address: diagolmaronesi@gmail.com (D.L. Ferreira).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.021>

Received 6 December 2017; Received in revised form 17 April 2018; Accepted 8 June 2018

Available online 15 June 2018

0022-2313/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



I SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE
MATERIAIS E PESQUISAS RELACIONADAS
I SBM & PR
10 a 13/04/2018, Juiz de Fora – MG

Nanocompósitos de pontos quânticos coloidais e polímeros semicondutores luminescentes: produção e caracterização.

Milton Lopes de Lana Junior¹(*), Andreza Germana da Silva Subtil¹, Mariana da Costa Novo Pimenta Brandão¹

¹Universidade Federal de Viçosa- UFV, Campus Universitário Viçosa-MG, Brasil.

* miltonsf@gmail.com.

Resumo: Nanocompósitos tem atraído grande atenção dos pesquisadores devido a possibilidade de melhorar alguma das propriedade físico-química de um de seus componentes. Em particular, pode-se melhorar as propriedades de emissão de pontos quânticos coloidais unindo-se com polímeros semicondutores luminescentes, onde este pode ser excitado com uma fonte específica de luz e transferir energia sem a emissão de fótons, transferência não radiativa, para o ponto quântico aumentando a sua emissão e por sua vez a eficiência quântica de luminescência. Por tanto neste trabalho tentamos produzir um nanocompósito a partir de pontos quânticos coloidais de CdTe com o polímero luminescente poli[[2,5-bis(2-(brometo de N,N-dietilamônio) etóxi)-1,4-fenileno]-alt-1,4-fenileno] e, também, investigamos as propriedades ópticas desse novo material através de espectros de PL e UV-vis. Obtivemos um aumento significativo na eficiência quântica de luminescência com relação ao ponto quântico sozinho, sem a presença de moléculas de polímero.

Palavras-Chave: nanopartículas, sistemas híbridos, CdTe, polímero luminescente, fluorescência.

INTRODUÇÃO

Além da possibilidade de utilizar os pontos quânticos (PQ) e os polímeros separadamente em dispositivos, pode-se agrupa-los formando um composto chamado de nanocompósito (NC), ou sistema híbrido, que apresenta propriedades ópticas e eletrônicas não observadas em nenhum deles separadamente [1]. Esta junção possibilita a existência de transferência de energia não radiativa entre os dois compostos.

Este trabalho teve o objetivo a produção de NC utilizando PQ de CdTe como aceitadores e como doador o polímero luminescente poli[[2,5-bis(2-(brometo de N,N-dietilamônio) etóxi)-1,4-fenileno]-alt-1,4-fenileno], DBE.

Foram produzidas diversas amostras de nanocompósitos variando as concentrações de polímero. Do grupo de amostras produzidas, classificou-se como melhor amostra aquela que

apresentar a maior eficiência quântica de luminescência.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os nanocompósitos foram obtidos a partir da mistura de nanocristais de CdTe com o polímero DBE em diversas quantidades. As nanopartículas de CdTe foram sintetizadas em meio aquoso utilizando como agente estabilizante o ácido tioglicólico, seguindo a técnica descrita na literatura [2].

Para a caracterização das amostras utilizou-se as técnicas de fotoluminescência (PL), UV-Vis e sua eficiência quântica de luminescência (ϕ) foi obtida pelo Método de Esfera Integradora.

A técnica de PL foi realizada utilizando um espectrômetro modelo USB4000 - Ocean Optics, um laser ultravioleta (375 nm) da marca Coherent, e um sistema ótico.

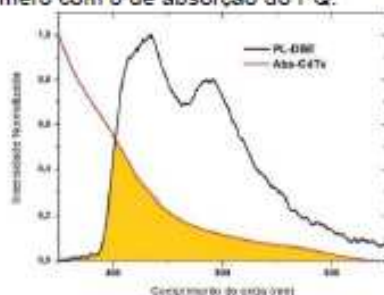
Os espectros de absorção foram obtidos utilizando o espectrômetro Shimadzu UV-Vis-1501, no Laboratório de Química Verde Coloidal e Macromolecular do Departamento de Química da UFV ou no Laboratório de Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais do Departamento de Física da UFJF.

Já os dados de ϕ foram obtidos pelo Método da Esfera Integradora como descrito na referência [3] e foram realizados no Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas de Polímeros Conjugados do Centro de Ciências Exatas (ICEX) na UFMG.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

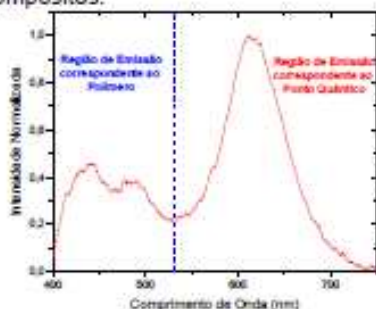
Escolheu-se a partir dos espectros de PL e de UV-vis dos PQ e do polímero DBE a melhor amostra de nanocristais que possibilita, teoricamente, a transferência de energia entre as moléculas do polímero (doador) e as dos PQ (aceitador) que é observado pela superposição dos espectros de emissão do doador com o de absorção do aceitador, Figura 1.

Figura 1: Superposição dos espectros de emissão do polímero com o de absorção do PQ.



Em seguida, misturou-se as soluções de PQ, polímero e água e através da PL observou-se que as propriedades ópticas de cada um dos compostos não foi alterada na mistura, é possível ver no espectro de PL do nanocompósito (Figura 2) a emissão do polímero (PQ) nas mesmas regiões e formatos quando não há a presença do PQ (polímero).

Figura 2: Espectro de PL de uma amostra de nanocompósitos.



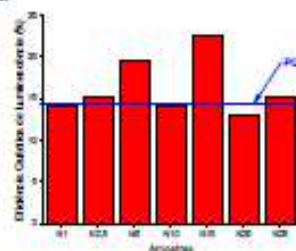
Estudou-se as quantidades de polímero fixando as quantidades de PQ e água na mistura, e encontrou-se um grupo de 7 amostras, Tabela 1, que apresenta boa emissão na região do ponto quântico.

Tabela 1: Amostras estudadas.

Amostra	Polímero(μ l)	Amostra	Polímero(μ l)
N25	25,0	N5	5,0
N20	20,0	N2,5	N2,5
N15	15,0	N1	1,0
N10	10,0		

Através do Método da esfera integradora pode-se obter que algumas amostras (N2,5, N5, N15 e N25) apresentaram valores de eficiência quântica de luminescência maior que o valor do ponto quântico puro (linha horizontal em azul na Figura 3), ou seja, possivelmente nestas concentrações existe a transferências de energia não radiativa entre moléculas de polímero com as moléculas dos PQ.

Figura 3: Valores das eficiências quânticas de luminescências calculadas pelo Método da Esfera Integradora.



CONCLUSÕES

Produziu-se nanocompósitos a partir de pontos quânticos coloidais de CdTe com polímero aquoso, DBE. Conseguiu-se com sistema um aumento da eficiência quântica de fluorescência dos pontos quânticos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos os Colaboradores Prof^o Luiz Alberto Cury (UFMG), Prof^o Virgílio Carvalho dos Anjos (UFJF) e Prof^a Maria José Valenzuela Bell (UFJF).

Agradecemos também as agências financiadoras CAPES, FAPEMIG e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] STOFERLE, T.; SCHERF, U.; MAHRT, R. F.; "Energy Transfer in Hybrid Organic /Inorganic Nanocomposites," *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 453–456, 2009.
- [2] SILVA, F. O.; VIOL, L. C. D. S.; FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A.; SCHIAVON, M. A.; "O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais," *Quim. Nova*, vol. 33, no. 9, pp. 1933–1939, 2010.
- [3] BRENDA, B.A.C.; CURY, L.A., "Efeitos de Estados Agregados nas Propriedades Ópticas de Filmes Finos Poliméricos," Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.



I SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE MATERIAIS E PESQUISAS RELACIONADAS

SBM & PR 10 a 13/04/2018, Juiz de Fora – MG

CERTIFICADO

O Comitê Organizador certifica que o trabalho PT51-Nanocompósitos de Pontos Quânticos Coloidais e Polímeros Semicondutores Luminescentes: Produção e Caracterização. Tendo como autores Milton Lopes de Lana Junior, Andreza Germana da Silva Subtil e Mariana da Costa Novo Pimenta Brandão apresentado por Milton Lopes de Lana Junior (UFV) foi premiado como o **MELHOR Pôster** durante o I SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE MATERIAIS E PESQUISAS RELACIONADAS, realizado de 10 a 13 de Abril de 2018 em Juiz de Fora, MG, Brasil.

Juiz de Fora, 22 de Abril de 2018



UNIVERSIDADE
FEDERAL DE JUIZ DE FORA

Profa. Dra. Zélia Ludwig

Coordenadora Geral do I SBM & PR