

Guilherme Azevedo Alves

**Transferência de Energia Ressonante entre
Pontos Quânticos, Zinco Ftalocianina e
Praseodímio**

Brasil

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A474t Alves, Guilherme Azevedo, 1987-
2016 Transferência de energia ressonante entre pontos quânticos, zinco
ftalocianina e praseodímio / Guilherme Azevedo Alves. - 2016.
100 f. : il.

Orientador: Adamo Ferreira Gomes do Monte.

Coorientador: José Maria Villas-Bôas.

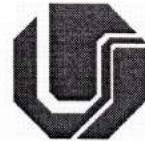
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Física.

Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Energia - Transferência - Teses. I. Monte,
Adamo Ferreira Gomes do. II. Villas-Bôas, José Maria. III. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. IV.
Título.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**



GUILHERME AZEVEDO ALVES

Tese apresentada a coordenação do Programa de Pós-graduação em física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Doutor em Física.

Uberlândia, 02 de Fevereiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. José Maria Villas-Bôas
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Alexandre Marletta
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade
Universidade Federal de Uberlândia/UFU

Prof. Dr. Ana Maria de Paula
Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG

Prof. Dr. Antônio Alvaro Ranha Neves
Universidade Federal do ABC/UFABC

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Doutor Adamo Ferreira Gomes do Monte, por me supervisionar desde minha iniciação científica e pela supervisão ao longo deste trabalho. Também, por sua amizade e confiança.

Ao meu coorientador, Professor Doutor José Maria Villas-Bôas, que apesar de coorientador, também é merecedor do crédito de orientador, pela excelente supervisão na parte teórica do trabalho.

Aos pesquisadores do laboratório do Professor Doutor Noélio, que forneceu as amostras de vidro dopadas com Praseodímio.

À minha colega de laboratório, Doutora Vanessa, que me ajudou com as medidas nas amostras de Praseodímio.

Aos meus colegas de trabalho, Doutor William e Mestre Antônio, pelo auxílio na parte teórica do trabalho.

Às agências de fomento, CAPES, CNPQ e FAPEMIG, pelo auxílio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho os processos de transferência de energia entre pontos quânticos semicondutores (PQs) foram investigados, através de simulações computacionais e medidas experimentais de varredura superficial da microluminescência (MSST). Foram simulados, bem como realizadas medidas em pontos quânticos de seleneto de cádmio com cobertura esférica de sulfeto de zinco (CdSe/ZnS). Primeiramente foram escritos os Hamiltonianos para dois e três pontos quânticos acoplados através do potencial de Förster. O potencial de Förster descreve a transferência de energia através de uma interação dipolar, sem a transferência de carga, entre duas partículas que apresentam níveis de energia em ressonância. Foram realizadas simulações sobre a média ocupacional de cada um dos estados dos Hamiltonianos, através dos valores encontrados foi possível encontrar os valores das energias do laser e da dessintonia de energia entre os pontos quânticos que favorecem a população de cada um dos estados dos Hamiltonianos. Com os valores foi possível simular também a evolução temporal dos Hamiltonianos, nas situações em que um laser contínuo ou um laser pulsado excita o sistema. Na parte experimental foi estuda a difusão de energia em sistemas PQ-PQ, PQ-Zinco Ftalocianina (ZnPc) e entre íons de Praseodímio. Para tal objetivo, foram empregadas técnicas de fotoluminescência, absorção óptica e varredura superficial da microluminescência, técnica a qual permite a medida direta do comprimento de difusão da energia, que é uma alternativa para substituir medidas com resolução temporal. Através das simulações foi possível encontrar os melhores parâmetros, tais como, energia e potência do laser e energia dos pontos quânticos que favorecem a população de cada estado do Hamiltoniano. Para o sistema formado por uma cadeia linear de três pontos quânticos foi possível encontrar o melhor conjunto de parâmetros para uma máxima migração de energia ao longo da cadeia. Na parte experimental foi observada a dependência do comprimento de difusão com a concentração de PQs, o que demonstrou ser a melhor evidência do acoplamento FRET, observação também realizadas nas amostras de Praseodímio. Observou-se também a transferência de energia entre PQs de tamanhos diferentes.

Palavras-chaves: Pontos Quânticos, CdSe/ZnS, Zinco Ftalocianina, Praseodímio, Microluminescência, Matriz Densidade.

Abstract

In the present work the energy transfer processes between semiconductor quantum dots (QDs) were investigated through computer simulations and microluminescence surface scan technique (MSST) measurements. It was simulated, and measurements were performed in cadmium selenide covered with zinc sulfide (CdSe/ZnS) quantum dots. Initially, it was written the Hamiltonian for two and three quantum dots coupled through Förster potential. The Förster potential describes the energy transfer through a dipole interaction, without charge transfer, since the two particles have energy levels in resonance. It was simulated the average occupation of each state of the Hamiltonian, using the average occupation simulations it was found the values of energy laser, laser power and quantum dots detuning that favor the population of each Hamiltonian state. Using the found values it was also possible to simulate the Hamiltonian time evolution, in the simulations where a continuous wavelength (cw) laser or a pulsed laser excites the system. In the experimental section it was studied the energy diffusion of QD-QD, QD-Zinc phthalocyanine (ZnPc) systems, and between praseodymium ions. For this purpose, photoluminescence, optical absorption, and microluminescence scan surface were applied. The MSST allows the direct measurement of energy diffusion length, alternatively to time resolved measurements. The simulations had shown the best set of parameters, such as laser and quantum dots detuning increase the population of each Hamiltonian state. For the system consisting of a linear chain of three quantum dots was possible to find the best set of parameters for maximum energy migration along the chain. In the experimental section it was observed the dependence of the diffusion length with the concentration of QDs, an evidence of FRET coupling, the same observation also on praseodymium samples. It also noted the energy transfer between QDs of different sizes.

Key-words: quantum dots, CdSe/ZnS, Zinc Phthalocyanine, praseodymium, microluminescence, density matrix.

Lista de ilustrações

Figura 3.2 – Diagrama de energia do sistema. Os termos $\hbar\omega_{L1}$ e $\hbar\omega_{L2}$ representam as energias do lasers que excitam os pontos quânticos doador e aceitador, respectivamente. δ a dessintonia (<i>detunning</i>) entre a energia do laser e a energia do ponto quântico aceitador, δ_x a diferença de energia entre ponto quântico doador e ponto quântico aceitador, V_F o potencial de Förster e todos os termos representados pela letra grega Γ às taxas de decaimento espontâneo.	30
Figura 4.1 – Autoestados do sistema composto por dois PQs, excitados simultaneamente e acoplados via FRET, em função da dessintonia entre laser e ponto quântico aceitador. É observado em (a), (b) e (d) que para valores longe da ressonância cada autoestado é composto por apenas um estado da base original e perto da ressonância há uma mistura de estados. Em (c) é visto que o autoestado $ \lambda_2\rangle$ não depende de δ	39
Figura 4.2 – Autovalores do sistema composto por dois PQs, excitados simultaneamente e acoplados via FRET, em função da dessintonia entre laser e ponto quântico aceitador. São observados vários anticruzamentos perto da ressonância e também que o autoestado λ_2 não se anticruza com nenhum outro estado do sistema.	40
Figura 4.3 – Ocupação média do estado fundamental do sistema ($P_{0,0}$) em função da dessintonia entre o laser o PQ aceitador ($\delta = \hbar(\omega_L - \omega_A)$) e a dessintonia entre os PQ aceitador e PQ doador ($\delta_x = \hbar(\omega_D - \omega_A)$) para $V_F = 0,1 \text{ meV}$. O estado inicial do sistema corresponde ao estado fundamental. As regiões escuras do gráficos representam toda a população no estado fundamental, enquanto as regiões mais claras representam uma mudança da população para outros estados do sistema.	41
Figura 4.4 – Ocupação média dos estados (a) fundamental ($P_{0,0}$), (b) doador ($P_{1,0}$), (c) aceitador ($P_{0,1}$) e (d) doador-aceitador ($P_{1,1}$) em função das dessintonias entre laser e o PQ aceitador (δ) e entre aceitador e doador (δ_x).	42
Figura 4.5 – Ocupação média de todos os estados do sistema em função da dessintonia entre o laser o PQ aceitador ($\delta = \hbar\omega_L - \hbar\omega_A$) para $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$, $V_F = 0,1 \text{ meV}$ e $\Omega = 0,1 \Theta$. O estado inicial do sistema corresponde ao estado fundamental.	42
Figura 4.6 – Evolução do estado $ 1,0\rangle$ usando um laser contínuo como fonte de excitação. Parâmetros: $\delta = -0,427 \text{ meV}$, $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$, $\Omega_L = 0,005 \Theta$ e $V_F = 0,1 \text{ meV}$. A população oscila entre o estado fundamental e o estado $ 1,0\rangle$	43

Figura 4.7 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $ 1, 0\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = -0,427 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando ambos os PQs. Laser encontra-se em ressonância com o estado $ 1, 0\rangle$	44
Figura 4.8 – Evolução da população do estado $ 1, 0\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,005 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,05 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega_L = 1 \Theta$. Para intensidades mais altas do laser o sistema alcança outros estados estacionários. As populações oscilam tão rapidamente que não é possível observá-las estando o gráfico na escala de nanossegundos.	45
Figura 4.9 – Ocupação média de todos os estados do Hamiltoniano em função de δ . Foram usados os mesmos parâmetros da Figura 4.5, exceto Ω , valendo aqui $\Omega = 1 \Theta$. As linhas pontilhadas representam os valores da desintonia que favorecem os acoplamentos para $\Omega = 0,1 \Theta$. É visto que para $\Omega = 1 \Theta$ esses valores não favorecem mais a ocupação dos estados individuais.	46
Figura 4.10 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $ 1, 1\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = -0,1999 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando ambos os PQs.	46
Figura 4.11 – Evolução da população do estado $ 1, 1\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,01 \Theta$ em (b) $\Omega_L = 0,02 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega_L = 1 \Theta$. São observadas oscilações bem definidas entre os estados fundamental e $ 1, 1\rangle$	47
Figura 4.12 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $ 0, 1\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = 0,022 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando os dois PQs e fora de ressonância com ambos os estados.	48
Figura 4.13 – Evolução da população do estado $ 0, 1\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,002 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,01 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega_L = 1 \Theta$. A medida que a intensidade do laser aumenta outros estados passam a ser populados.	49
Figura 4.14 – Evolução da população do estado $ 1, 0\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,02 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,1 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega_L = 1 \Theta$	51
Figura 4.15 – Evolução da população do estado $ 1, 1\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,05 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,1 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega_L = 1 \Theta$. Nas Figuras (c) e (d) a população oscila rapidamente durante o tempo que o laser interage com o sistema.	52
Figura 4.16 – Evolução da população do estado $ 1, 0\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,05 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,1 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega = 1 \Theta$. São observadas oscilações da população do estado de interesse durante a passagem do pulso.	53

Figura 4.17–Evolução da população do estado $ 1, 0\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0, 05 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0, 1 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0, 5 \Theta$ e em (d) $\Omega = 1 \Theta$	54
Figura 4.18–Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $ 1, 0\rangle$. $\delta_x = -0, 4 \text{ meV}$ e $\delta = -0, 1999 \text{ meV}$. Laser pulsado excitando ambos os PQs.	55
Figura 4.19–Evolução da população do estado $ 1, 1\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0, 05 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0, 1 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0, 5 \Theta$ e em (d) $\Omega = 1 \Theta$	56
Figura 4.20–Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $ 1, 1\rangle$. $\delta_x = -0, 4 \text{ meV}$ e $\delta = -0, 1999 \text{ meV}$. Laser pulsado excitando ambos os PQs.	56
Figura 4.21–Evolução da população do estado $ 0, 1\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0, 05$, em (b) $\Omega_L = 0, 1$, em (c) $\Omega_L = 0, 5$ e em (d) $\Omega = 1$	57
Figura 4.22–Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $ 0, 1\rangle$. $\delta_x = -0, 4 \text{ meV}$ e $\delta = 0, 022 \text{ meV}$. Laser pulsado excitando ambos os PQs.	57
Figura 4.23–Esquema simplificado do sistema estudado. É admitido, neste caso, que o laser excita apenas o ponto quântico doador.	58
Figura 4.24–Autoestados para um sistema composto por dois pontos quânticos, acoplados via FRET, onde apenas o ponto quântico doador é excitado pelo laser, em função da dessintonia entre laser e PQ aceitador. É observado que perto da ressonância todos os autoestados são compostos por uma mistura dos estados da base.	59
Figura 4.25–Autovalores para um sistema composto por dois pontos quânticos, acoplados via FRET, onde apenas o ponto quântico doador é excitado pelo laser. São observados anticruzamentos entre todos os auto-estados.	60
Figura 4.26–Ocupação média do estado fundamental do sistema ($P_{0,0}$) em função da dessintonia entre o laser o PQ aceitador ($\delta = \hbar(\omega_L - \omega_A)$) e a dessintonia entre os PQ aceitador e PQ doador ($\delta_x = \hbar(\omega_D - \omega_A)$) para $V_F = 0, 1 \text{ meV}$. O estado inicial do sistema corresponde ao estado fundamental.	61
Figura 4.27–Ocupação média dos estados (a) fundamental ($P_{0,0}$), (b) doador ($P_{1,0}$), (c) aceitador ($P_{0,1}$) e (d) doador-aceitador ($P_{1,1}$) em função das dessintonias entre laser e o PQ aceitador (δ) e entre aceitador e doador (δ_x). Em (c) é visto que mesmo o laser não acoplando com o estado $ 0, 1\rangle$ sua ocupação média não é nula.	61
Figura 4.28–Ocupação média de todos os estados do sistema em função da dessintonia entre o laser o PQ aceitador ($\delta = \hbar(\omega_L - \omega_A)$) para $\delta_x = \hbar(\omega_D - \omega_A) = -0, 4 \text{ meV}$ e $V_F = 0, 1 \text{ meV}$. O estado inicial do sistema corresponde ao estado fundamental.	62

Figura 4.29–Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $ 0, 1\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = -0,423 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando apenas ponto quântico doador. O laser encontra-se praticamente em ressonância com o estado $ 1, 0\rangle$.	62
Figura 4.30–Evolução da população do estado $ 1, 0\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega = 0,01 \Theta$, em (b) $\Omega = 0,1 \Theta$, em (c) $\Omega = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega = 1 \Theta$. A frequência das oscilações é proporcional à intensidade do laser.	63
Figura 4.31–Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $ 1, 1\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = -0,19 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando apenas ponto quântico doador.	63
Figura 4.32–Evolução da população do estado $ 1, 1\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega = 0,08 \Theta$, em (b) $\Omega = 0,1 \Theta$, em (c) $\Omega = 0,15 \Theta$ e em (d) $\Omega = 0,2 \Theta$. A intensidade do laser foi variada apenas uma ordem de grandeza, entretanto a população no estado $ 1, 1\rangle$ variou drasticamente.	64
Figura 4.33–Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $ 0, 1\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = 0,025 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando apenas ponto quântico doador.	64
Figura 4.34–Evolução da população do estado $ 0, 1\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega = 0,001 \Theta$, em (b) $\Omega = 0,005 \Theta$, em (c) $\Omega = 0,01 \Theta$ e em (d) $\Omega = 0,1 \Theta$.	65
Figura 4.35–Evolução da população do estado $ 0, 1\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega = 0,1 \Theta$, em (b) $\Omega = 0,5 \Theta$, em (c) $\Omega = 1 \Theta$ e em (d) $\Omega = 1,5 \Theta$. São observadas oscilações bem definidas entre os estados $ 1, 0\rangle$ e $ 0, 1\rangle$.	66
Figura 4.36–Representação esquemática de três pontos quânticos acoplados via FRET.	67
Figura 4.37–Representação esquemática dos níveis de energia de 3 PQs, acoplados via FRET, com todas as possibilidades de acoplamento, assumindo que três lasers de frequências $\hbar\omega_{L1}$, $\hbar\omega_{L2}$ e $\hbar\omega_{L3}$ excitam os PQs 1, 2 e 3, respectivamente.	67
Figura 4.38–Representação da cadeia linear de pontos quânticos acoplados via FRET.	69
Figura 4.39–3 QD, 1 laser, $\delta_1 = \omega_2 - \omega_1$, $\omega_1 = \omega_3$, $V_{12} = V_{23} = 0,1 \text{ meV}$ e $V_{13} = 0$. Em (a) a ocupação média do estado Fundamental e em (b) a ocupação média do estado $ 3\rangle$.	70
Figura 4.40–Média ocupacional do sistema em função de δ , mantendo-se $\delta_1 = -0,25 \text{ meV}$. A linha pontilhada destava o valor de maior intensidade do acoplamento entre o estado fundamental e o estado $ 3\rangle$.	70

Figura 4.41–Evolução temporal do estado $ 3\rangle$. Parâmetros: $\delta = 0,04 \text{ meV}$, $\delta_1 = -0,25 \text{ meV}$, $V_{12} = V_{23} = 0,1 \text{ meV}$, $V_{13} = 0$, $\Omega_2 = \Omega_3 = 0$. Em (a) usando um laser contínuo com $\Omega_1 = 0,08 \Theta$ e em (b) um laser pulsado com $\Omega_1 = 1 \Theta$	71
Figura 4.42–Evolução temporal do estado $ 6\rangle$. Parâmetros: $\delta = -0,174 \text{ meV}$, $\delta_1 = -0,25 \text{ meV}$, $V_{12} = V_{23} = 0,1 \text{ meV}$, $V_{13} = 0$, $\Omega_2 = \Omega_3 = 0$. Em (a) usando um laser contínuo com $\Omega_1 = 0,08 \Theta$ e em (b) um laser pulsado com $\Omega_1 = 1 \Theta$	72
Figura 5.1 – Aparato experimental da técnica de Varredura Superficial da Microluminescência. Uma lente objetiva focaliza o feixe de laser em uma área da ordem de micrômetros na superfície da amostra.	74
Figura 5.2 – Sobreposição espectral de aproximadamente 100%, amostra contendo dois tamanhos médios de PQs de CdSe/ZnS. Doador $3,59 \text{ nm}$ e Aceitador $4,06 \text{ nm}$	76
Figura 5.3 – Perfil do laser de diodo usado para excitar as amostras. Ajustado por uma função gaussiana de largura a meia altura de $2,17 \mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$. Potência média 5 mW e comprimento de onda de 405 nm	77
Figura 5.4 – Microluminescência resolvida espacialmente de amostra contendo apenas pontos quânticos aceitadores, medida com comprimento de onda de 615 nm (área vermelha) e amostra contendo pontos quânticos doadores e pontos quântico aceitadores, também medida em 615 nm (área azul). A intensidade e a distância radial da luminescência na amostra contendo PQs doadores e aceitadores é maior quando comparada com a amostra que contém apenas aceitadores.	78
Figura 5.5 – Varredura superficial da microluminescência em função da concentração para amostras contendo pontos quânticos de $4,06 \text{ nm}$ de tamanho.	79
Figura 5.6 – Diminuição do comprimento de difusão em função do aumento da concentração de pontos quânticos. Concentração normalizada em $50.10^{-5} \text{ mg}/\mu\text{L}$. A linha contínua não representa ajuste, apenas um guia para evidenciar a diminuição do comprimento de difusão.	79
Figura 5.7 – Molécula de Zinco Ftalocianina (AMIN; NAZIR; SCHWINGENSCHLÖGL, 2013).	81
Figura 5.8 – Sobreposição do espectro de absorção óptica e do espectro de fotoluminescência dos Pontos Quânticos de CdSe/ZnS em tolueno.	82
Figura 5.9 – Sobreposição do espectro de absorção óptica e do espectro de fotoluminescência da Ftalocianina em Tolueno.	83
Figura 5.10–Sobreposição entre o espectro de absorção óptica da Zinco Ftalocianina e do espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos.	83

Figura 5.11–Sobreposição do espectro de absorção óptica dos PQs e do espectro de fotoluminescência da Zinco Ftalocianina.	84
Figura 5.12–Espectro de Fotoluminescência das amostras contendo pontos quânticos e Zinco Ftalocianina.	85
Figura 5.13–Fotoluminescência para amostras de PQ e ZnPc em que a concentração de PQs foi variada de 0 a 0,4 mg/µL.	86
Figura 5.14–Em (a) medidas de varredura superficial da microluminescência em 630 nm. Em (b) L_D em função da concentração, ajustado teoricamente. Diminuição do comprimento de difusão com o aumento da concentração de PQs, assinatura de transferência ressonante de energia.	86
Figura 5.15–Em (a) medidas de varredura superficial da microluminescência em 685 nm. Em (b) L_D em função da concentração, ajustado teoricamente.	87
Figura 5.16–Em (a) medidas de varredura superficial da microluminescência em 707 nm. Em (b) L_D em função da concentração, ajustado teoricamente. Aumento do comprimento de difusão em 707 nm é proporcional à concentração de PQs.	87
Figura 5.17–Em (a) medidas de varredura superficial da microluminescência em 744 nm. Em (b) L_D em função da concentração, ajustado teoricamente.	88
Figura 5.18–Espectro de fotoluminescência da amostra PANK dopada com Pr^{3+} . Concentração de Pr^{3+} variando de 1 wt% a 5 wt% (MARTINS et al., 2014).	90
Figura 5.19–Representação esquemática do diagrama de Jablonski para o íon Pr^{3+}	90
Figura 5.20–Medidas de tempo de vida para amostras PANK em função da concentração. Em (a) medidas para o nível 3P_0 e em (b) para o nível 1D_2 (MARTINS et al., 2014).	91
Figura 5.21–Curva da distribuição espacial de energia ajustada de acordo com a teoria de difusão. Medida realizada para emissão em 608nm. A curva total é mostrada no <i>inset</i> , pontos pretos representam os dados experimentais e a curva azul o laser usado na excitação da amostra.	92
Figura 5.22– L_D em função da concentração de Pr^{3+} para cada uma das linhas de emissão do Pr^{3+} . Em (a) 490 nm, em (b) 642 nm e em (c) 608 nm.	93

Sumário

	Introdução	15
1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	18
2.1	Pontos Quânticos Semicondutores	18
2.2	Transferência de Energia	22
2.3	Difusão de Energia	26
3	HAMILTONIANO DE DOIS PONTOS QUÂNTICOS ACOPLADOS VIA FRET	29
3.1	Eliminação da Dependência Temporal	31
3.2	Operador Matriz Densidade	32
3.3	Média Ocupacional	37
4	RESULTADOS TEÓRICOS	38
4.1	Laser Excitando Pontos Quânticos Doador e Aceitador Simultaneamente	38
4.1.1	Excitação com Laser Contínuo	43
4.1.2	Excitação com Laser Pulsado	49
4.1.2.1	Pulso com duração na escala de Nanossegundos	50
4.1.2.2	Pulso com duração na escala de Picossegundos	53
4.2	Laser Excitando Apenas PQ Doador	58
4.3	Três Pontos Quânticos acoplados via FRET	66
4.3.1	Conclusões do Capítulo	72
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	73
5.1	Varredura Superficial da Microluminescência	73
5.2	Transferência de Energia entre Pontos Quânticos de Seleneto de Cádmio	75
5.2.1	Conclusões da Seção	80
5.3	Transferência de Energia entre Pontos Quânticos e Zinco Ftalocianina	81
5.3.1	Conclusões da Seção	87
5.4	Transferência de Energia entre Íons Terra-rara de Praseodímio	89
5.4.1	Conclusões da Seção	93
6	CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	94

1 Introdução

Nanotecnologia é um dos ramos da ciência que mais vem crescendo nas últimas décadas, tornado-se uma grande área de estudos e pesquisas interdisciplinares. Dentre as várias áreas que a nanotecnologia abrange, umas das principais, de interesse físico, são as nanopartículas semicondutoras (NP) por suas propriedades únicas. A propriedade mais relevante é a relação da dimensão da NP com o confinamento de energia dos portadores. Quanto menor for a nanopartícula, mais discretos serão os níveis de energia dos portadores (ROSSETTI; NAKAHARA; BRUS, 1983), isso faz com que haja um desvio para o azul (*blueshift*) da energia de emissão da nanopartícula. Dessa forma, tanto propriedades ópticas quanto eletrônicas são alteradas.

Quando as nanopartículas têm seu tamanho diminuído seus níveis de energia se tornam discretos, podendo chegar ao ponto de se assemelharem a átomos, quando isso acontece têm-se os pontos quânticos (PQs) (KASTNER, 1993). Pontos quânticos podem ser classificados quanto ao método de crescimento dos mesmos, podendo ser crescidos pelo método de autoformação (*self-assembled*) (MITZI; CHONDROUDIS; KAGAN, 2001) e também através de solução coloidal (PETROFF; LORKE; IMAMOGLU, 2001). PQs vêm atraindo a atenção de pesquisadores não só pelas possibilidades de aplicações tecnológicas, tais como: fabricação de lasers (KLIMOV et al., 2007), construção de células solares (NOZIK, 2002), marcadores biológicos (HO; LEONG, 2010), mas também por interesse no estudo de física fundamental, por exemplo: propriedades ópticas não lineares (KAYANUMA, 1993) e transferência de energia (KAGAN et al., 1996; PARASCANDOLO; SAVONA, 2005; LYO, 2009; LUNZ et al., 2011).

As técnicas de absorção óptica (AO), luminescência e fotocorrente são bastante utilizadas com o intuito de entender as propriedades ópticas e eletrônicas de PQs. Quando a luminescência das amostras é proveniente de excitação óptica, geralmente luz laser, o termo fotoluminescência é usado. Enquanto que a fotocorrente consiste na medida de corrente elétrica da amostra causada por excitação óptica da mesma (WILSON; HAWKES, 1989).

Todas as técnicas citadas anteriormente apresentam uma grande dificuldade, de natureza experimental, de serem aplicadas em um único PQ, apresentando como resultado informação do *ensemble* de PQs. Como os pontos quânticos não estão isolados, podem apresentar entre si acoplamentos eletrônicos entre as NPs envolvidas. No caso do acoplamento entre duas nanopartículas, a nanopartícula que cede a energia é chamada comumente como doadora (D) e a nanopartícula que absorve essa energia de aceitadora (A). Esse acoplamento pode ocorrer devido à transferência direta de cargas (BOZKURT et al.,

2012), transferência radiativa de energia (LYO, 2009), quando um fóton é emitido por uma nanopartícula e absorvido pela outra ou então, através de um processo de transferência de energia não-radiativo ressonante, também conhecido como *Förster Resonance Energy Transfer* ou *Fluorescence Resonance Energy Transfer* (FRET), processo conhecido na literatura como sendo ocasionado via fótons virtuais (FÖRSTER, 1948).

FRET vem sendo estudado vastamente em corantes orgânicos. Muitas vezes sendo aplicado como uma poderosa técnica espectroscópica capaz de determinar a distância média entre moléculas (MURAIH; PALMER, 2012; LEE et al., 2012; PU et al., 2012). A vantagem de se estudar FRET usando como sistema pontos quânticos vem de suas propriedades únicas que superam algumas limitações dos corantes orgânicos, tais como, o fato da emissão depender, dentre outros fatores, do tamanho da nanopartícula. Isso faz com que seja possível estudar sistemas que cobrem todo o espectro visível da luz, incluindo o infravermelho, que nesse caso é característico de PQs de PbS (CALAWA, 1973). Outra vantagem com relação às moléculas orgânicas é, assim como na emissão, o fato da absorção óptica depender do tamanho e da forma da nanopartícula. Esse fato resulta em uma facilidade experimental na fotoexcitação das amostras. Também, PQs apresentam alta fotoestabilidade, ou seja, não se degradam quando expostos à luz, se comparados com moléculas orgânicas, permitindo assim a excitação no regime de alta potência sem alterar as propriedades ou danificar as amostras (PENG et al., 2007).

O acoplamento do tipo FRET pode ser simulado computacionalmente, via matriz densidade, desde que se conheça o Hamiltoniano do sistema. Através das simulações é possível encontrar, de forma altamente precisa, as condições necessárias para acoplamento entre dois pontos quânticos. As condições citadas anteriormente podem ser o tipo de laser que excita o sistema, contínuo ou pulsado, a diferença de energia entre o laser e os estados excitados dos pontos quânticos, bem como as diferenças de *gap* entre dois pontos quânticos vizinhos.

Diante dos interesses tecnológicos e científicos mencionados anteriormente, é proposto neste trabalho um estudo do processo de transferência de energia ressonante entre pontos quânticos de CdSe/ZnS, entre pontos quânticos de CdSe/ZnS e a molécula orgânica de Zinco Ftalocianina e entre íons de Praseodímio. Para alcançar este objetivo, é proposta a realização de simulações computacionais a fim de verificar a influência do acoplamento da radiação eletromagnética com PQs. É proposto também, a análise do papel que o potencial FRET desempenha na população de cada estado dos pontos quânticos. Estudou-se também a dependência de alguns parâmetros, tais como, frequência do laser de bombeio, diferença da energia de *gap* dos pontos quânticos, dentre outros, para maximizar a transferência de energia ressonante. Na parte experimental, é estudada a transferência de energia entre pontos quânticos e a molécula orgânica de Zinco Ftalocianina e também a transferência de energia entre íons terras-raras de praseodímio. Este estudo baseia-se nas condições

para haver transferência de energia ressonante, por exemplo a superposição espectral, o que garante a existência de níveis de energia de moléculas vizinhas em ressonância. Propõe-se a medição de forma direta do comprimento de difusão espacial da energia, possível através da migração de energia entre pares. Para as medidas do comprimento de difusão aplicou-se a técnica de Varredura Superficial da Microluminescência (MSST), que tem como principal vantagem a simplicidade do aparato experimental ao ser comparado com medidas transientes.

O trabalho foi dividido em três partes: Na primeira parte são descritos os fundamentos teóricos mais gerais, tais como o confinamento de energia em pontos quânticos, transferência e difusão de energia. A segunda parte é composta exclusivamente pela análise teórica da transferência de energia ressonante, neste capítulo são inclusos os fundamentos teóricos específicos usados para as simulações. A terceira parte é composta por todos os resultados experimentais do trabalho, divididos por seções. Em cada seção são apresentados os resultados para uma determinada amostra estudada: PQ-PQ (CdSe/ZnS), PQ-ZnPc e íons de Praseodímio.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Pontos Quânticos Semicondutores

A Figura 2.1 mostra a densidade de estados para quatro estruturas físicas: *bulk*, poço quântico, fio quântico e ponto quântico. Nos materiais *bulk* os portadores podem se movimentar livremente nas três dimensões espaciais, não apresentam confinamento quântico, logo suas densidades de estados são contínuas. Quando o movimento dos portadores deixa de ser livre em uma das dimensões, diz-se que os portadores estão confinados naquela dimensão, a consequência direta desta limitação é uma mudança na densidade de estados, que deixa de ser contínua, neste caso a estrutura é chamada de poço quântico. Quando o confinamento ocorre em duas dimensões espaciais, tem-se o fio quântico e quando o confinamento acontece nas três dimensões espaciais, tem-se os pontos quânticos.

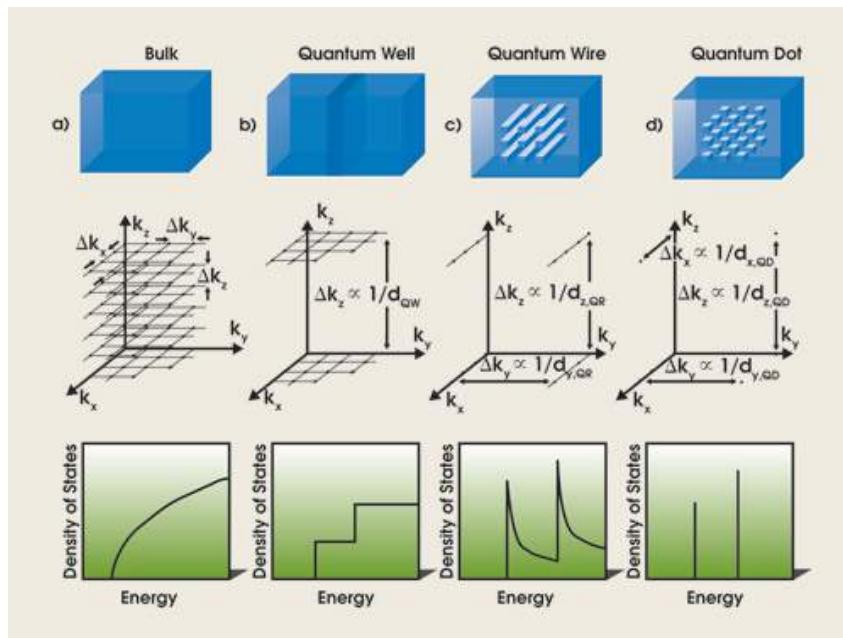


Figura 2.1 – Diferenças na energia de confinamento para materiais *bulk*, poço quântico, fio quântico e ponto quântico. De cima para baixo: Estruturas de interesse, valores permitidos de \mathbf{k} e gráfico da densidade de estados para cada estrutura. Figura retirada da referência (HOOGLAND, 2014).

Ponto quântico (PQ) pode ser definido como qualquer sistema que seja capaz de confinar portadores de carga nas três dimensões espaciais. O tamanho dos pontos quânticos é da ordem de nanômetros, podendo variar de poucos a dezenas de nanômetros. A medida que o tamanho dos pontos quânticos diminui, o confinamento quântico aumenta, influenciando diretamente as propriedades ópticas dos PQs. A principal consequência é que

seus níveis de energia se tornam cada vez mais espaçados, fazendo com que os pontos quânticos apresentem níveis de energia semelhantes a átomos, muitas vezes chamados por esse motivo de átomos artificiais (KASTNER, 1993; GRAHN, 1999). Este fato atribui aos pontos quânticos uma facilidade, do ponto de vista experimental, de criar partículas que possuem os espectros de emissão e absorção óptica sintonizáveis, o que aumenta consideravelmente as possibilidades de aplicações tecnológicas.

A faixa em que a energia de confinamento (energia de *gap*) varia, para vários pontos quânticos já estudados, é mostrada na Figura 2.2. Como pode ser observado na figura, a faixa espectral em que PQs podem absorver e emitir cobre todo o espectro visível, bem como o infravermelho.

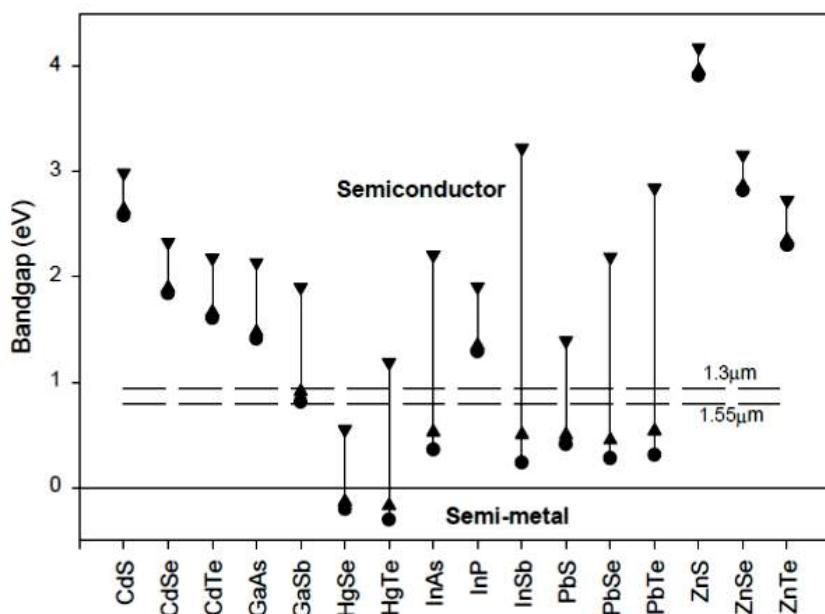


Figura 2.2 – Círculos fechados representam energia do material *bulk*, triângulos à faixa da energia de *gap* dos PQs e a faixa pontilhada aos PQs de interesse para aplicações em telecomunicações, para nanopartículas com tamanho variando de 3 a 10 nm. Figura baseada na referência (HARRISON et al., 2009).

Pontos quânticos podem ser fabricados através do crescimento epitaxial auto-organizado, neste tipo de pontos quânticos, materiais semicondutores são crescidos camada a camada. Quando uma camada de material semicondutor é crescida sobre outra com parâmetro de rede ligeiramente diferente (e também energia de *gap* diferente) aparecem tensões superficiais na rede cristalina, essas tensões são aliviadas com o surgimento de pequenas ilhas. Devido à diferença de energia de *gap* entre a ilha e a vizinhança, os portadores de carga são confinados nessas regiões (BIMBERG; GRUNDMANN; LEDENTSOV, 1999).

PQs também podem ser fabricados usando precursores metálicos, processo que é realizado pela adissorção de algum metal, por exemplo Au ou Na sobre uma superfície de

Cu, formando-se pequenas ilhas onde os elétrons são confinados (LINDBERG; HELLSING, 2005).

Outro tipo de fabricação de PQs é através de solução coloidal (YI; MOORE, 1990). Nesse tipo de preparação os precursores, juntamente com surfactantes e solventes, são misturados em solução, que é aquecida, permitindo o processo de agregação dos íons. Este processo é chamado de nucleação e ocorre espontaneamente. O tamanho das nanopartículas é determinado pelo tempo da reação. Os precursores podem ser sulfeto de chumbo (PbS), seleneto de chumbo (PbSe) (ELLINGSON et al., 2005), seleneto de cádmio (CdSe), sulfureto de cádmio (CdS) (ALIVISATOS, 1996), arseneto de índio (InAs), fosfeto de índio (InP) (CHITHRANI et al., 2004), dentre outros.

Quando PQs são fabricados usando apenas dois elementos químicos como precursores, como os citados anteriormente, são ditos binários e podem ser classificados como núcleo (*core*). A fim de modificar as propriedades de confinamento quântico, bem como neutralizar ligações pendentes na superfície do núcleo, um revestimento de material semicondutor pode ser crescido ao redor do núcleo, nesse caso, são classificados como núcleo/casca (*core/shell*). Na Figura 2.3 é mostrada a estrutura de bandas para um ponto quântico do tipo *core/shell*. Nesse caso, tanto elétrons quanto buracos são confinados no núcleo do PQ, também chamados de PQs tipo-I.

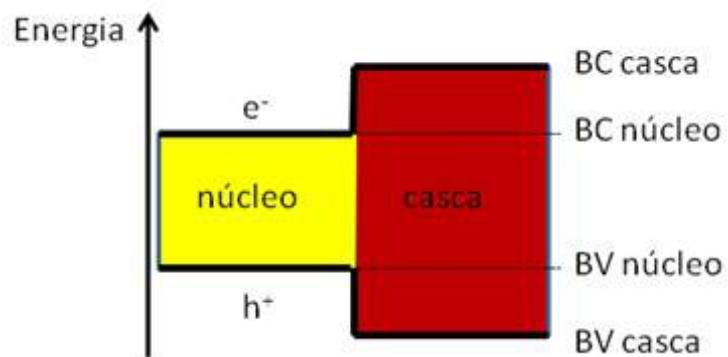


Figura 2.3 – Estrutura de bandas de um ponto quântico do tipo-I. Nesse caso tanto elétrons quanto buracos são confinados no núcleo do ponto quântico.

Entretanto, PQs *core/shell* podem ser fabricados com o intuito de confinar apenas elétrons ou apenas buracos no núcleo, como mostrado na Figura 2.4, nesse caso são chamados de tipo-II (HARRISON et al., 2009).

Os pontos quânticos estudados neste trabalho são compostos por CdSe/ZnS, núcleo/casca, do Tipo-I. Esquema simplificado mostrado na Figura 2.5.

O confinamento pode ser dividido como fraco, intermediário e forte. Para definir cada regime é necessário comparar o raio do ponto quântico (R) com o raio de Bohr do exciton (a_{Bexc}), sendo definido da seguinte maneira: confinamento fraco $R \gg a_{Bexc}$,

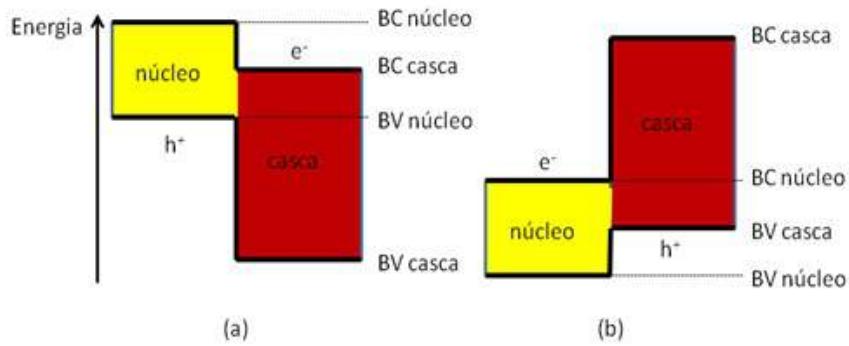


Figura 2.4 – Estrutura de bandas de um ponto quântico do tipo-II. Nesse caso apenas um dos portadores é confinado no núcleo. Em (a) estrutura de bandas para o confinamento de buracos (h^+) no núcleo e em (b) para o confinamento de elétrons (e^-).

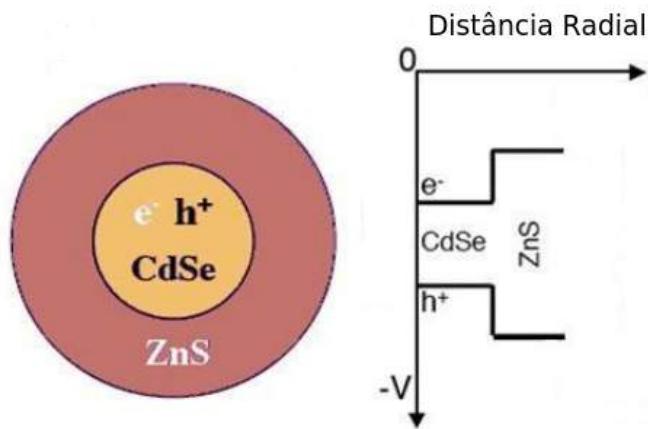


Figura 2.5 – À esquerda, ilustração de um ponto quântico de CdSe/ZnS, onde o núcleo é formado por CdSe e a casca por ZnS (estrutura Tipo-I), elétrons e buracos confinados no núcleo. À direita, estrutura de bandas.

confinamento intermediário $R \approx a_{Bexc}$ e confinamento forte $R \ll a_{Bexc}$. As energias de confinamento E_{conf} para os três regimes são dadas por (BRUS, 1984; ÉFROS; ÉFROS, 1982):

Confinamento fraco:

$$E_{conf} = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2}, \quad (2.1)$$

em que E_g é a energia de *gap* do material *bulk*, E_{ex} corresponde à energia de ligação do exciton no material *bulk* e $M = m_e^* + m_b^*$, onde m_e^* e m_b^* , representam as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente.

Confinamento intermediário:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.8 \frac{e^2}{\varepsilon R}, \quad (2.2)$$

em que $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b}$.

Confinamento forte:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu R^2}, \quad (2.3)$$

em que χ_{nl} é a n -ésima raiz na função de Bessel $J_l(k_{nl}r)$ de ordem l .

Como a_{Bexc} é uma propriedade de determinado material semicondutor, os regimes de confinamento podem ser variados uma vez variado o tamanho do PQ.

2.2 Transferência de Energia

Quando doador e aceitador apresentam níveis em ressonância e uma distância relativamente pequena, eles podem interagir via multipolos e transferir energia não radiativamente. Descrito da forma mais simples possível na Figura 2.6:

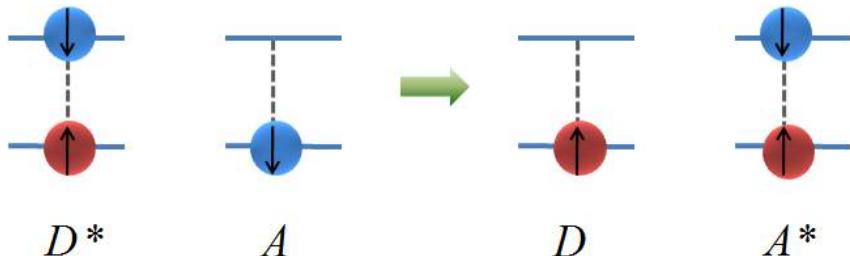


Figura 2.6 – Esquema simplificado de FRET. Inicialmente o doador apresenta-se no estado excitado (D^*) e o aceitador no estado fundamental (A), após a transferência de energia, doador (D) no estado fundamental e aceitador no estado excitado (A^*).

A taxa de transferência de energia ressonante entre duas partículas vizinhas ($k_T(r)$), pode ser deduzida a partir da regra de outro de Fermi (MAY; KÜHN, 2000), sendo dada por:

$$k_T(r) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m,n} \sum_{p,q} f(E_{D^*}^m) f(E_A^n) | \langle \Psi_{D^*}^m \Psi_A^n | J_{Coul} | \Psi_D^p \Psi_{A^*}^q \rangle |^2 \delta(E_{D^*}^m + E_A^n - E_D^p - E_{A^*}^q). \quad (2.4)$$

A equação acima é escrita para um caso geral, considerando que pode haver mais de um estado excitado tanto para doador quanto para aceitador, bem como, mais de um estado fundamental para ambos. Na equação 2.4, $f(E_{D^*}^m)$ descreve a população do estado m do doador excitado (D^*), o qual possui uma energia $E_{D^*}^m$. $f(E_A^n)$ representa a população do

estado n do aceitador no estado fundamental (A) com uma energia E_A^n . A função de onda do estado inicial do sistema é representada por $\Psi_{D^*}^m \Psi_A^n$, onde $\Psi_{D^*}^m$ corresponde à função de onda do estado m do doador excitado e Ψ_A^n à função de onda do estado n do aceitador. A função de onda do estado final do sistema é representada por $\Psi_D^p \Psi_{A^*}^q$, onde Ψ_D^p representa o estado p do doador no estado fundamental e $\Psi_{A^*}^q$ o estado q do aceitador excitado. J_{Coul} corresponde à interação coulombiana entre os portadores de carga do doador e os portadores de carga do aceitador.

As funções de onda podem ser separadas em uma parte eletrônica e uma parte vibracional. Portanto, pode ser escrito:

$$\langle \Psi_{D^*}^m \Psi_A^n | J_{Coul} | \Psi_D^p \Psi_{A^*}^q \rangle = \langle \psi_{D^*}(\vec{r}_1) \psi_A(\vec{r}_2) | J_{Coul} | \psi_D(\vec{r}_1) \psi_{A^*}(\vec{r}_2) \rangle \langle \chi_{D^*}^m | \chi_D^p \rangle \langle \chi_A^n | \chi_{A^*}^q \rangle, \quad (2.5)$$

onde as funções ψ e χ representam, respectivamente, as funções de onda eletrônica e vibracional, de acordo com os índices já descritos acima.

A função delta de Dirac que aparece na Equação 2.4 pode ser dividida em duas partes, da seguinte maneira:

$$\delta(E_{D^*}^m + E_A^n - E_D^p - E_{A^*}^q) = \int \delta(E_{D^*}^m - E_D^p - E) \delta(E_A^n - E_{A^*}^q + E) dE. \quad (2.6)$$

Recorrendo ao fato de que a forma de linha da emissão ($F_D(E)$) e a forma de linha da absorção ($A_A(E)$) são dadas por:

$$F_D(E) = \sum_{m,p} f(E_{D^*}^m) \langle \chi_{D^*}^m | \chi_D^p \rangle^2 \delta(E_{D^*}^m - E_D^p - E), \quad (2.7)$$

$$A_A(E) = \sum_{n,q} f(E_A^n) \langle \chi_A^n | \chi_{A^*}^q \rangle^2 \delta(E_A^n - E_{A^*}^q + E). \quad (2.8)$$

As funções $F_D(E)$ e $A_A(E)$ podem ser escritas de uma forma alternativa, de modo que possam ser relacionadas com dados experimentais, da seguinte forma:

$$F_D(E) = \frac{E^{-3} f_D(E)}{\int E^{-3} f_D(E) dE}, \quad (2.9)$$

$$A_A(E) = \frac{E^{-1} \epsilon_A(E)}{\int E^{-1} \epsilon_A(E) dE}, \quad (2.10)$$

onde $f_D(E)$ é o espectro de fotoluminescência do doador e $\epsilon_A(E)$ o espectro de absorção do aceitador (MAY; KÜHN, 2000; HENNEBICQ et al., 2005; POPE; SVENBERG, 1999).

Combinando as equações 2.4, 2.6, 2.7 e 2.8 tem-se (MAY; KÜHN, 2000; POPE; SVENBERG, 1999):

$$k_T = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \int F_D(E) A_A(E) dE, \quad (2.11)$$

em que V_{DA} corresponde ao potencial de interação entre doador e aceitador, sendo dado por:

$$V_{DA} = \langle \psi_{D*}(\vec{r}_1) \psi_A(\vec{r}_2) | J_{Coul} | \psi_D(\vec{r}_1) \psi_{A*}(\vec{r}_2) \rangle. \quad (2.12)$$

A integral da equação 2.11 é chamada de integral de *overlap* ($J(E)$) e corresponde à sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador. Na Figura 2.7 é mostrado um exemplo, de uma amostra de Zinco Ftalocianina. A curva de absorção óptica em vermelho, fotoluminescência em azul e a área em amarelo representando a sobreposição das curvas.

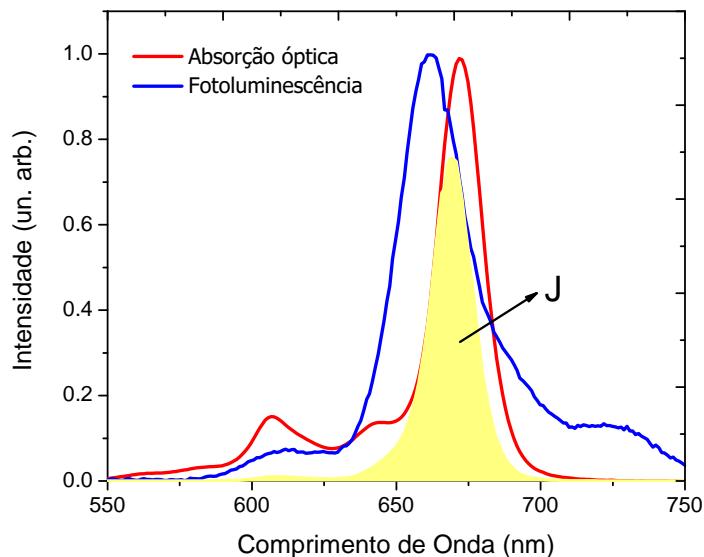


Figura 2.7 – A letra J representa a integral de *overlap* entre os espectros de fotoluminescência e absorção óptica. Amostra de Zinco Ftalocianina, medidas realizadas em nosso laboratório.

Theodor Förster (FÖRSTER, 1948) foi quem primeiro formulou teoricamente as equações de taxa para o caso de transferência de energia não-radiativa. Förster mostrou que a taxa de transferência de energia é inversamente proporcional à sexta potência da distância de interação (R), centro a centro, entre as partículas envolvidas. Isso mostra que o processo de transferência de energia não-radiativo é fortemente dependente da distância doador-aceitador, sendo o processo dominante, em relação aos outros processos de transferência de energia, quando doador-aceitador estão muito próximos.

Uma vez que duas partículas D e A não estão neutros, existe portanto uma interação Coulombiana entre o par, dada por:

$$V_{DA} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho_D(\vec{r}') \rho_A(\vec{r}'')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} dV' dV''. \quad (2.13)$$

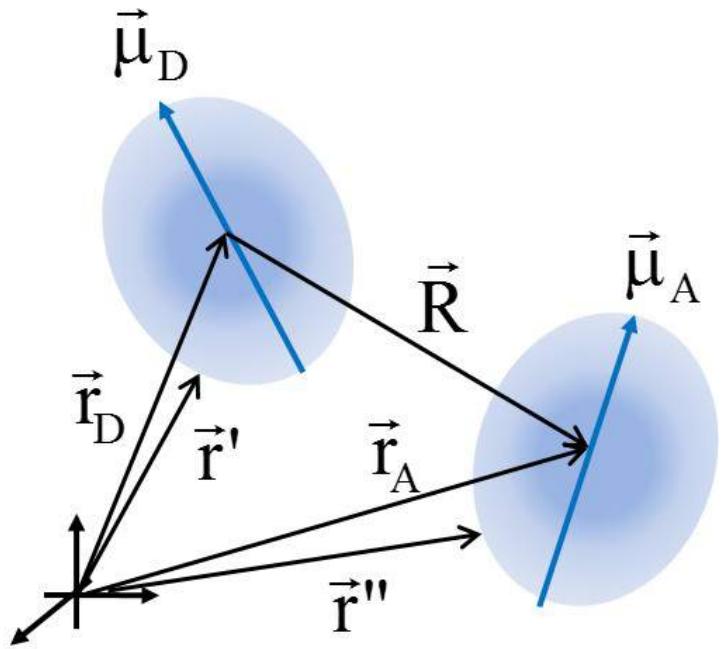


Figura 2.8 – Ilustração de duas distribuições de cargas D e A , que se interagem via dipolo-dipolo.

Se as regiões que as densidades de cargas ρ_D e ρ_A ocupam forem muito menores que a separação entre elas \vec{R} , o potencial dado pela equação 2.13 pode ser expandido em uma série de Taylor, sendo dado por:

$$V_{DA}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q_D q_A}{R} + \frac{q_D \vec{\mu}_A \cdot \vec{R}}{R^3} - \frac{q_A \vec{\mu}_D \cdot \vec{R}}{R^3} + \frac{R^2 \vec{\mu}_D \cdot \vec{\mu}_A - 3(\vec{\mu}_D \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_A \cdot \vec{R})}{R^5} + \dots \right], \quad (2.14)$$

onde $\vec{R} \equiv \vec{r}_D - \vec{r}_A$ e, $\vec{\mu}_D$ e $\vec{\mu}_A$ representam os momentos de dipolo das partículas D e A, respectivamente. Uma ilustração da disposição espacial das partículas é mostrada na Figura 2.8.

O primeiro termo da expansão é o termo de interação carga-carga, ele só é diferente de zero se as partículas possuírem uma carga líquida. Os segundo e terceiro termos descrevem a relação carga-dipolo, o que exige que pelo menos uma partícula possua uma carga líquida. O quarto termo relaciona a interação dipolo-dipolo, não exige que alguma das partículas possua uma carga líquida. Por depender de R^{-3} é fortemente dependente da distância entre as partículas. Termos de ordens maiores apenas são relevantes para distâncias menores ainda, podendo ser desprezados.

Considerando apenas o termo de interação dipolo-dipolo na equação 2.14 e usando a notação de Förster ($V_{DA} = V_F$), a mesma pode ser reescrita como:

$$|V_F| = \frac{|\kappa|}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\vec{\mu}_D||\vec{\mu}_A|}{R^3}. \quad (2.15)$$

A equação 2.15 é chamada de potencial de Förster. O termo κ está relacionado com a orientação dos dipolos, considerando que os dipolos se apresentam como distribuição aleatória $\kappa = 2/3$ (LAKOWICZ, 1999).

Substituindo a equação 2.15 na equação 2.11, tem-se:

$$k_T(r) = \frac{|\kappa|^2}{8\hbar\pi\varepsilon_0^2} \frac{|\vec{\mu}_D|^2|\vec{\mu}_A|^2}{R_{DA}^6} \int F_D(E)A_A(E)dE. \quad (2.16)$$

A equação 2.16 é mais comum de ser encontrada na literatura na forma:

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (2.17)$$

o termo τ_D na equação 2.17 corresponde ao tempo de vida do doador, R_0 é chamado de distância de Förster ou raio de Förster, corresponde à distância em que a eficiência da transferência de energia é de 50%, ou seja, 50% da energia absorvida pelo aceitador é transferida para o doador. R_0 é função da integral de sobreposição dos espectros de emissão normalizado do doador e do coeficiente molar de absorção do aceitador $J(\lambda)$, sendo dado pela equação 2.18.

$$R_0 = \left[\frac{0.529k^2QE_DJ(\lambda)}{N_A n^4} \right]^{\frac{1}{6}}. \quad (2.18)$$

Na equação 2.18, QE_D descreve a eficiência quântica do doador na ausência de aceitadores, N_A é o número de Avogrado e n o índice de refração da amostra. O termo $J(\lambda)$ é dado pela equação 2.19.

$$J(\lambda) = \int_0^\infty f_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4d\lambda, \quad (2.19)$$

em que $f_D(\lambda)$ corresponde ao espectro de emissão do doador e $\epsilon_A(\lambda)$ ao espectro de absorção do aceitador.

Dexter (DEXTER, 1953) generalizou a teoria de Förster considerando outros termos da expansão multipolar, deduzindo então a equação de taxa como:

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^s. \quad (2.20)$$

Para a interação dipolo-dipolo $s = 6$, para interação dipolo-quadruplo $s = 8$ e para interações quadrupolo-quadruplo $s = 10$.

2.3 Difusão de Energia

Uma vez que há uma região do espaço com uma densidade de cargas ou energia muito grande a tendência natural é ocorrer um processo de difusão, de modo a tentar manter o sistema de forma mais homogênea possível. Regiões de alta densidade de portadores, em materiais semicondutores, podem ser criadas através de aplicação de campo elétrico ou excitação laser. A energia pode se difundir de várias maneiras, por exemplo:

migração de energia, difusão de portadores, difusão de fótons. A difusão de portadores em semicondutores é um processo bem conhecido, sendo regido pela seguinte equação (REZENDE, 2004):

$$D_{n(p)} \nabla^2 n(p) - \frac{\partial n(p)}{\partial t} = 0, \quad (2.21)$$

onde n e p correspondem às densidades de elétrons e buracos, respectivamente, e $D_{n(p)}$ ao coeficiente de difusão de elétrons ou de buracos.

A equação 2.21 representa a forma mais simples de difusão, pois leva em conta apenas a concentração de portadores, entretanto a concentração de portadores pode variar, aumentando caso haja geração de portadores, simultaneamente ao processo de difusão. Por exemplo, quando um laser contínuo excita o sistema, podendo ser representado pelo termo $G(\vec{r}, t)$. Caso haja diminuição da densidade de portadores, por exemplo, devido à recombinação, inclui-se o termo $R(\vec{r}, t)$. A equação de difusão passa, então, a ser dada por (SZE, 1981):

$$\frac{\partial}{\partial t} N(\vec{r}, t) = [G(\vec{r}, t) - R(\vec{r}, t)] + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_N, \quad (2.22)$$

em que N pode representar tanto elétrons, buracos, exicitons ou fótons. \vec{j} é chamado de corrente de difusão, dado por:

$$\vec{j}_N = -eD_N \vec{\nabla} N + e\mu_N N \vec{E}, \quad (2.23)$$

onde \vec{E} representa o campo elétrico externo (caso haja).

Se $G(\vec{r}, t)$ corresponder a excitação em uma área muito pequena se comparada com as dimensões da difusão, pode ser aproximado por uma função gaussiana. $R(\vec{r}, t)$ é dado por:

$$R(\vec{r}, t) = q(r) N + [1 - q(r)] B \tau_s N^2, \quad (2.24)$$

B é uma constante, $q(r)$ é uma função que descreve a transição, de recombinação quadrática quando $q(r) = 0$, para recombinação linear, quando $q(r) = 1$ e r a distância a partir da posição central onde o laser incide sobre a amostra (*spot* do laser). O comprimento de difusão (L_D) é relacionado com a coeficiente de difusão por $L_D = \sqrt{6D_N \tau_s}$. Uma vez que na difusão a energia passa por várias partículas até parar de difundir, τ_s corresponde ao tempo médio que a energia demora para ir de uma partícula a outra.

Com as considerações acima, a equação 2.22, no estado estacionário, apresenta a seguinte solução assintótica (POWELL, 1998):

$$N(r) = N_0 \frac{1}{\sqrt{\frac{r}{L_D}}} e^{\frac{-r}{L_D}}, \quad (2.25)$$

onde N_0 é uma constante de normalização.

O comprimento de difusão corresponde à distância máxima, a partir do *spot* do laser, que a energia se difunde dentro da amostra, independente de qual processo de transferência

de energia intermediário que ocorre. Uma representação da difusão de energia, para um sistema composto por pontos quânticos doadores e aceitadores, é mostrada na Figura 2.9.

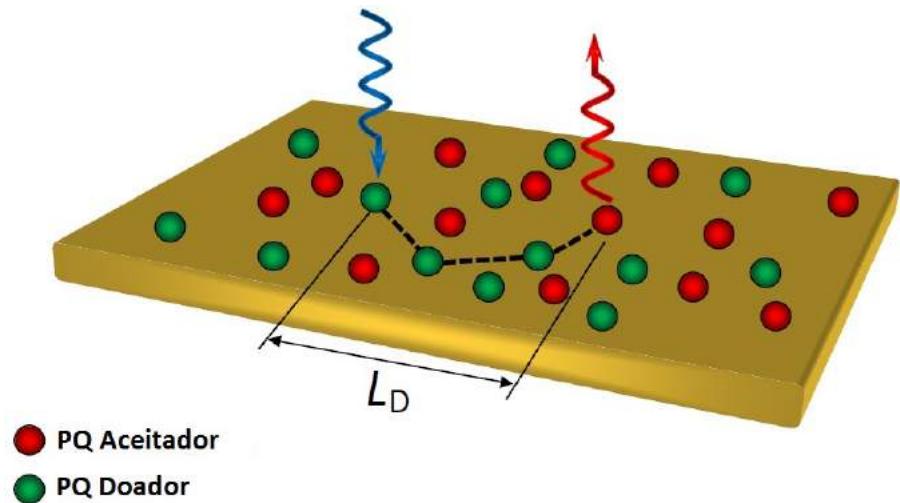


Figura 2.9 – Representação do processo de difusão de energia. L_D corresponde à distância máxima que a energia se difunde ao longo da amostra.

3 Hamiltoniano de Dois Pontos Quânticos Acoplados via FRET

Um dos sistemas ao qual se propõe o estudo neste trabalho é ilustrado na Figura 3.1.

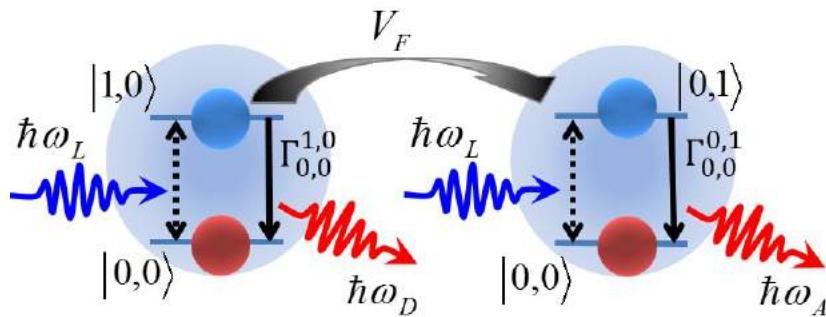


Figura 3.1 – Ilustração de transferência de energia entre dois PQs. O PQ da esquerda corresponde ao doador e o PQ da direita ao aceitador, $\hbar\omega_L$ é a energia de excitação do sistema, V_F o termo de acoplamento (no caso estudado FRET), $\hbar\omega_D$ à luminescência do doador e $\hbar\omega_A$ à luminescência do aceitador. Os termos $\Gamma_{0,0}^{1,0}$ e $\Gamma_{0,0}^{0,1}$ correspondem às taxas de decaimento espontâneo.

O sistema corresponde a dois pontos quânticos acoplados via FRET, em que os níveis $|1,0\rangle$ e $|0,1\rangle$ são aproximadamente ressonantes, correspondendo, respectivamente, a 1 exciton no PQ da esquerda e 1 exciton no PQ da direita. O termo de acoplamento é descrito por V_F e está relacionado com a equação de taxa através da equação 3.1.

$$k_T = \frac{2\pi}{\hbar} V_F^2 J(\lambda). \quad (3.1)$$

A equação 3.1 é uma forma alternativa de escrever a equação 2.17. Na Figura 3.1, o termo $\Gamma_{0,0}^{1,0}$ descreve o decaimento espontâneo do nível $|1,0\rangle$ para o nível $|0,0\rangle$ e o termo $\Gamma_{0,0}^{0,1}$ ao decaimento espontâneo do nível $|0,1\rangle$ para o nível $|0,0\rangle$, $\hbar\omega_L$ é a energia de excitação do laser e $\hbar\omega$ a energia de emissão do PQ aceitador.

Para haver FRET a distância entre os pontos quânticos tem que ser da ordem de nanômetros (LYO, 2009). No modelo proposto o laser é focalizado na amostra em uma área da ordem de micrômetros, dessa forma, admite-se que o laser sempre excita mais de um PQ e que esse processo ocorre simultaneamente em ambos os PQs. Como muitos PQs são excitados também existe a possibilidade de serem gerados dois excitons no sistema, ou seja, 1 exciton no PQ da esquerda e 1 exciton no PQ da direita, simultaneamente, sendo necessário mais um estado no sistema, representado por $|1,1\rangle$. Assim, o diagrama de energias fica dado pela Figura 3.2.

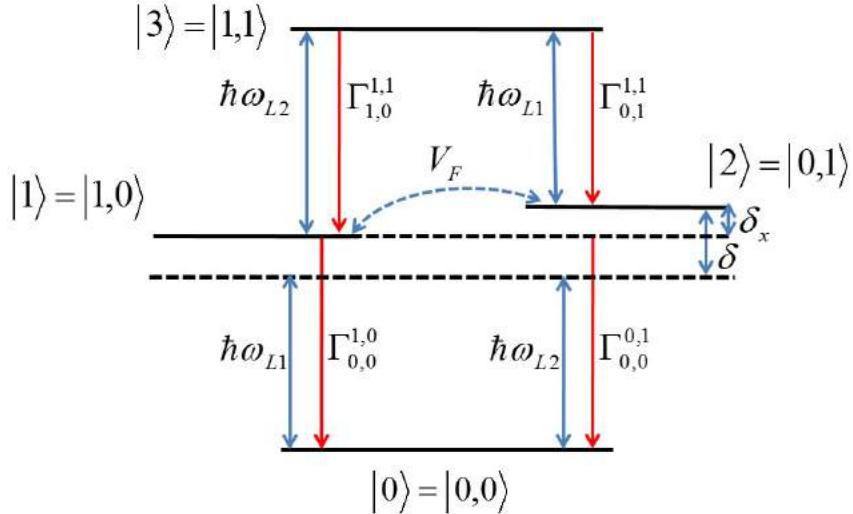


Figura 3.2 – Diagrama de energia do sistema. Os termos $\hbar\omega_{L1}$ e $\hbar\omega_{L2}$ representam as energias do lasers que excitam os pontos quânticos doador e aceitador, respectivamente. δ a dessintonia (*detunning*) entre a energia do laser e a energia do ponto quântico aceitador, δ_x a diferença de energia entre ponto quântico doador e ponto quântico aceitador, V_F o potencial de Förster e todos os termos representados pela letra grega Γ às taxas de decaimento espontâneo.

O Hamiltoniano na base $\{|0\rangle = |0,0\rangle, |1\rangle = |1,0\rangle, |2\rangle = |0,1\rangle, |3\rangle = |1,1\rangle\}$, em que $|0,0\rangle$ representa o estado fundamental, $|0,1\rangle$ o estado aceitador, $|1,0\rangle$ o estado doador e $|1,1\rangle$ o estado doador-aceitador é dado por:

$$H = \sum E_i |i\rangle \langle i| \quad (3.2) \\ + \frac{\hbar\Omega_D}{2} [(e^{i\omega_{L1}t} + e^{-i\omega_{L1}t})(|0,0\rangle \langle 1,0| + |1,0\rangle \langle 0,0|)] \\ + \frac{\hbar\Omega_A}{2} [(e^{i\omega_{L2}t} + e^{-i\omega_{L2}t})(|0,0\rangle \langle 0,1| + |0,1\rangle \langle 0,0|)] \\ + V_F(|1,0\rangle \langle 0,1| + |0,1\rangle \langle 1,0|).$$

O somatório (que é realizado nos estados $|0,0\rangle$, $|1,0\rangle$, $|0,1\rangle$ e $|1,1\rangle$) corresponde ao Hamiltoniano dos pontos quânticos, representando as energias de cada um dos estados. $E_{0,0}$ corresponde ao estado fundamental do sistema com energia nula, $E_{1,0} = \hbar\omega_A$ e $E_{0,1} = \hbar\omega_D$ representam a energia de *gap* dos PQs aceitador e doador, respectivamente. Por último, $E_{1,1} = \hbar\omega_A + \hbar\omega_D$ à soma das energias dos estados aceitador e doador.

Os segundo e terceiro termos representam o Hamiltoniano de interação devido ao laser. ω_{L1} e ω_{L2} são as frequências dos laser incidentes nos pontos quânticos doador e aceitador, respectivamente. Ω_A e Ω_D são as frequências de Rabi para os lasers que excitam os pontos quânticos, ou seja, os elementos de matriz que relacionam a transição eletrônica entre dois níveis com o campo de radiação que incide sobre os mesmos. Seus valores são dados por:

$$\Omega_A \simeq \frac{1}{2\hbar} \langle 0,0 | \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) | 1,0 \rangle, \quad (3.3)$$

$$\Omega_D \simeq \frac{1}{2\hbar} \langle 0, 0 | \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) | 0, 1 \rangle. \quad (3.4)$$

Nas equações 3.3 e 3.4 $\vec{\mu}$ representa o momento de dipolo elétrico e E a intensidade do campo elétrico do laser incidente.

No Hamiltoniano, os termos $\hbar\Omega_D(e^{i\omega_{L1}t})|1, 0\rangle\langle 0, 0|$ e $\hbar\Omega_A(e^{i\omega_{L2}t})|0, 1\rangle\langle 0, 0|$, descrevem a emissão de um fóton combinado com as transições de $|0, 0\rangle$ para $|1, 0\rangle$ e de $|0, 0\rangle$ para $|0, 1\rangle$, respectivamente. Estes termos, conhecidos na literatura como termos contra-girantes, na média não apresentam contribuição significativa, portanto podem ser desprezados do Hamiltoniano. Esta aproximação é conhecida como aproximação de ondas girantes (*Rotating Wave Approximation (RWA)*) (PURI, 2001).

No quarto termo do Hamiltoniano, V_F é o potencial de Förster que acopla os estados $|1, 0\rangle\langle 0, 1|$ (transferência direta de energia) e $|0, 1\rangle\langle 1, 0|$ (*back-transfer*) (POWELL, 1998).

3.1 Eliminação da Dependência Temporal

O Hamiltoniano pode ser simplificado eliminando sua dependência temporal, o que facilita os cálculos, bem como, a interpretação do sistema. Para a eliminação da dependência temporal o seguinte operador unitário é utilizado, Equação 3.5 (SAKURAI, 1994).

$$U = \sum e^{-i\lambda_j t} |j\rangle\langle j|. \quad (3.5)$$

O somatório é realizado nos estados do Hamiltoniano $|0, 0\rangle$, $|1, 0\rangle$, $|0, 1\rangle$ e $|1, 1\rangle$. Este operador unitário pode ser aplicado na função de onda, tal que:

$$|\psi\rangle = U|\psi'\rangle. \quad (3.6)$$

Substituindo a nova função de onda, equação 3.6, na equação de Schröedinger, equação 3.7:

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle, \quad (3.7)$$

tem-se:

$$i\hbar \left(\frac{dU}{dt}|\psi'\rangle + U \frac{d|\psi'\rangle}{dt} \right) = HU|\psi'\rangle. \quad (3.8)$$

Multiplicado a equação 3.8 por U^\dagger e usando a relação $U^\dagger U = 1$, obtem-se:

$$i\hbar \frac{d|\psi'\rangle}{dt} = \left(U^\dagger HU - i\hbar U^\dagger \frac{dU}{dt} \right) |\psi'\rangle. \quad (3.9)$$

A equação 3.9 pode ser interpretada como a equação de Schröedinger para o Hamiltoniano efetivo (H'):

$$H' = U^\dagger H U - i\hbar U^\dagger \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right). \quad (3.10)$$

Calculando o Hamiltoniano efetivo com relação ao Hamiltoniano da equação 3.11, tem-se:

$$\begin{aligned} H' = & \hbar\lambda_0 |0,0\rangle\langle 0,0| + \hbar(\omega_D + \lambda_1) |1,0\rangle\langle 1,0| + \hbar(\omega_A + \lambda_2) |0,1\rangle\langle 0,1| \\ & + \hbar(\omega_A + \omega_D + \lambda_3) |1,1\rangle\langle 1,1| + \frac{\hbar\Omega_A}{2} e^{i(-\omega_{L1}-\lambda_1+\lambda_0)t} |1,0\rangle\langle 0,0| \\ & + \frac{\hbar\Omega_A}{2} e^{i(\omega_{L1}+\lambda_1-\lambda_0)t} |0,0\rangle\langle 1,0| + \frac{\hbar\Omega_A}{2} e^{i(-\omega_{L1}+\lambda_2-\lambda_3)t} |1,1\rangle\langle 0,1| \\ & + \frac{\hbar\Omega_A}{2} e^{i(\omega_{L1}-\lambda_2+\lambda_3)t} |0,1\rangle\langle 1,1| + \frac{\hbar\Omega_D}{2} e^{i(-\omega_{L2}-\lambda_2+\lambda_0)t} |0,1\rangle\langle 0,0| \\ & + \frac{\hbar\Omega_D}{2} e^{i(\omega_{L2}-\lambda_0+\lambda_2)t} |0,0\rangle\langle 0,1| + \frac{\hbar\Omega_D}{2} e^{i(-\omega_{L2}-\lambda_3+\lambda_1)t} |1,1\rangle\langle 1,0| \\ & + \frac{\hbar\Omega_D}{2} e^{i(\omega_{L2}-\lambda_1+\lambda_3)t} |1,1\rangle\langle 1,1| + V_F [e^{(\lambda_2-\lambda_1)t} |1,0\rangle\langle 0,1| + e^{(\lambda_1-\lambda_2)t} |0,1\rangle\langle 1,0|]. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Os argumentos das funções exponenciais se tornam nulos para $\lambda_0 = 0$, $\lambda_1 = -\omega_{L1}$, $\lambda_2 = -\omega_{L2}$ e $\lambda_3 = -2\omega_{L1}$. Outra condição encontrada para os argumentos das funções serem nulos é $\omega_{L1} = \omega_{L2}$, ou seja, a dependência temporal do Hamiltoniano apenas é removida se ambos os lasers que excitam o sistema possuem a mesma frequência.

Assim, a transformada unitária que remove completamente a dependência temporal do Hamiltoniano é:

$$U = |0,0\rangle\langle 0,0| + e^{i\omega_{L1}t} [|1,0\rangle\langle 1,0| + |0,1\rangle\langle 0,1|] + e^{2i\omega_{L1}t} |1,1\rangle\langle 1,1|. \quad (3.12)$$

Portanto, o Hamiltoniano independente do tempo passa a ser dado por:

$$\begin{aligned} H' = & -\delta |1,0\rangle\langle 1,0| + (\delta_x - \delta) |0,1\rangle\langle 0,1| + (\delta_x - 2\delta) |1,1\rangle\langle 1,1| \\ & + \frac{\hbar\Omega_A}{2} (|0,0\rangle\langle 1,0| + |0,1\rangle\langle 1,1| + |1,1\rangle\langle 0,1| + |1,0\rangle\langle 0,0|) \\ & + \frac{\hbar\Omega_D}{2} (|0,0\rangle\langle 0,1| + |0,1\rangle\langle 0,0| + |1,0\rangle\langle 1,1| + |1,1\rangle\langle 1,0|) \\ & + V_F (|0,1\rangle\langle 1,0| + |1,0\rangle\langle 0,1|), \end{aligned} \quad (3.13)$$

em que $\delta \equiv \hbar(\omega_L - \omega_A)$ e $\delta_x \equiv \hbar(\omega_D - \omega_A)$.

3.2 Operador Matriz Densidade

Uma das possibilidades de modelagem de FRET em pontos quânticos é via equação mestre (SCULLY; ZUBAIRY, 1997). A equação mestre no formalismo de Lindblad pode

ser aplicada a um sistema de dois pontos quânticos acoplados via FRET desde que o tempo de coerência seja muito menor que a escala temporal dos experimentos (AL-AHMADI, 2006):

Seja um sistema físico, em que é possível escrever um vetor $|\psi\rangle$ que contenha todas as informações a respeito do sistema. Uma das formas de extrair informação sobre esse sistema é calcular o valor esperado de um operador O , o qual dá a informação desejada. Dessa forma:

$$\langle O \rangle = \langle \psi | O | \psi \rangle. \quad (3.14)$$

Entretanto, é possível que o estado $|\psi\rangle$ seja desconhecido. Seja P_ψ a probabilidade do sistema estar no estar $|\psi\rangle$. Dessa forma, a média do operador O no *ensemble* é dada por:

$$\langle\langle O \rangle\rangle = \sum_{\psi} P_{\psi} \langle \psi | O | \psi \rangle. \quad (3.15)$$

Introduzindo a relação de completude:

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1. \quad (3.16)$$

Tem-se:

$$\begin{aligned} \langle\langle O \rangle\rangle &= \sum_n \sum_{\psi} P_{\psi} \langle \psi | O | n \rangle \langle n | \psi \rangle \\ \langle\langle O \rangle\rangle &= \sum_n \sum_{\psi} P_{\psi} \langle n | \psi \rangle \langle \psi | O | n \rangle \\ \langle\langle O \rangle\rangle &= \sum_n \langle n | \rho O | n \rangle. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Onde ρ , chamado de operador matriz densidade, é dado por:

$$\rho = \sum_{\psi} P_{\psi} |\psi\rangle \langle \psi|. \quad (3.18)$$

Portanto, o valor esperado de um determinado operador O pode ser calculado por:

$$\langle\langle O \rangle\rangle_{ensemble} = Tr(O\rho). \quad (3.19)$$

Seja um estado misto, composto por $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ e P_1 a probabilidade de se encontrar o sistema do estado $|\psi_1\rangle$, para este caso ρ é dado por:

$$\rho = P_1 |\psi_1\rangle \langle \psi_1| + (1 - P_1) |\psi_2\rangle \langle \psi_2|. \quad (3.20)$$

Se $P_\psi = 0$ para todos os estados do sistema, exceto para um determinado estado $|\psi_0\rangle$, tem-se que:

$$\rho = |\psi_0\rangle \langle \psi_0|. \quad (3.21)$$

Caso isto ocorra, o estado em questão é chamado de estado puro. Para um estado puro, tem-se que $Tr(\rho) = 1$ e $Tr(\rho^2) = 1$. A evolução temporal do Hamiltoniano, usando o operador matriz densidade, pode ser obtida a partir da equação de Schrödinger:

$$\frac{d|\psi\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar}H|\psi\rangle. \quad (3.22)$$

Derivando a Equação 3.18, em relação ao tempo, tem-se:

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{\psi} P_{\psi} \left(\frac{d|\psi\rangle}{dt} \langle\psi| + |\psi\rangle \frac{d\langle\psi|}{dt} \right). \quad (3.23)$$

Substituindo a equação 3.22 na equação 3.23:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho]. \quad (3.24)$$

A equação 3.24 é chamada de Von Neumann ou Equação Mestre. Ela é usada, muitas vezes, ao invés da equação de Schrödinger. Tem como principal vantagem não ser necessário conhecer o estado em que o sistema se encontra, mas apenas a probabilidade do sistema estar em determinado estado, o que é dado pelo operador matriz densidade ρ .

Para casos mais realistas, as perdas de coerência, tais como: emissão espontânea, decaimento por multifôtons, etc, devem ser considerados. A fim de incluir tais decaimentos é introduzido um novo operador \mathcal{L} , chamado de operador de Liouville. Portanto, a nova equação do movimento, chamada de Equação Mestre no formalismo de Liouville, passa a ser dada por:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \rho(t)] + \mathcal{L}(\rho(t)). \quad (3.25)$$

Neste trabalho, assumiu-se que a única perda de coerência é através da emissão espontânea. Não foram considerados acoplamentos via multifôtons, ou seja, o modelo é valido para o regime de temperatura de $T \simeq 0$. Para o caso da emissão espontânea a função de $\mathcal{L}(\rho(t))$ é dada por:

$$\mathcal{L}(\rho(t)) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Gamma_j^i (2|j\rangle\langle i| \rho(t) |i\rangle\langle j| - \rho(t) |i\rangle\langle i| - |i\rangle\langle i| \rho(t)), \quad (3.26)$$

em que i corresponde ao estado emissor e j ao estado para o qual o sistema relaxa.

O operador $\mathcal{L}(\rho)$ é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\rho(t)) &= \frac{1}{2} \Gamma_{0,0}^{1,0} (2|0,0\rangle\langle 1,0| \rho |0,1\rangle\langle 0,0| - \rho |1,0\rangle\langle 1,0| - |1,0\rangle\langle 1,0| \rho) \\ &+ \frac{1}{2} \Gamma_{0,0}^{0,1} (2|0,0\rangle\langle 0,1| \rho |0,1\rangle\langle 0,0| - \rho |0,1\rangle\langle 0,1| - |0,1\rangle\langle 0,1| \rho) \\ &+ \frac{1}{2} \Gamma_{1,0}^{1,1} (2|1,0\rangle\langle 1,1| \rho |1,1\rangle\langle 1,0| - \rho |1,1\rangle\langle 1,1| - |1,1\rangle\langle 1,1| \rho) \\ &+ \frac{1}{2} \Gamma_{0,1}^{1,1} (2|0,1\rangle\langle 1,1| \rho |1,1\rangle\langle 0,1| - \rho |1,1\rangle\langle 1,1| - |1,1\rangle\langle 1,1| \rho). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Para o caso de dois pontos quânticos a equação 3.25 foi calculada de forma analítica e os 16 termos associados ao operador ρ são escritos abaixo. Para simplificar a notação foi feito $\rho_{00,00} \equiv \langle 0, 0 | \rho | 0, 0 \rangle$, e assim por diante.

$$\frac{d\rho_{00,00}}{dt} = i\Omega_{L1}(\rho_{00,10} - \rho_{10,00}) + i\Omega_{L2}(\rho_{00,01} - \rho_{01,00}) + \Gamma_{0,0}^{1,0}\rho_{10,10} + \Gamma_{0,0}^{0,1}\rho_{01,10}. \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{00,01}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{00,11} - \rho_{10,01}) + i\Omega_{L2}(\rho_{00,00} - \rho_{01,01}) + i(\omega_D - \omega_{L2})\rho_{00,01} + \\ &+ i\frac{V_F}{\hbar}\rho_{00,10} - \frac{\Gamma_{0,0}^{0,1}}{2}\rho_{00,01}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{00,10}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{00,00} - \rho_{10,10}) + i\Omega_{L2}(\rho_{00,11} - \rho_{01,10}) + i(\omega_A - \omega_{L1})\rho_{00,10} \\ &+ i\frac{V_F}{\hbar}\rho_{00,01} - \frac{\Gamma_{0,0}^{1,0}}{2}\rho_{00,10}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{00,11}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{00,01} - \rho_{10,11}) + i\Omega_{L2}(\rho_{00,10} - \rho_{01,11}) + \\ &+ i(\omega_A + \omega_D - \omega_{L1} - \omega_{L2})\rho_{00,11} - \frac{\rho_{00,11}}{2}(\Gamma_{1,0}^{1,1} + \Gamma_{0,1}^{1,1}). \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{01,00}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{01,10} - \rho_{11,00}) + i\Omega_{L2}(\rho_{01,01} - \rho_{00,00}) - i(\omega_D - \omega_{L2})\rho_{01,00} + \\ &- i\frac{V_F}{\hbar}\rho_{10,00} - \frac{\Gamma_{0,0}^{0,1}}{2}\rho_{01,00}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{01,01}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{01,11} - \rho_{11,01}) + i\Omega_{L2}(\rho_{01,00} - \rho_{00,01}) + \\ &+ i\frac{V_F}{\hbar}(\rho_{01,10} - \rho_{10,01}) + \frac{\Gamma_{0,1}^{1,1}}{2}\rho_{11,11} - \frac{\Gamma_{0,0}^{0,1}}{2}\rho_{01,01}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{01,10}}{dt} &= -i\Omega_{L1}\rho_{11,10} - i\Omega_{L2}\rho_{00,10} + i(\omega_A - \omega_{L1})\rho_{01,10} + \\ &- i(\omega_D - \omega_{L2})\rho_{01,10} + i\frac{V_F}{\hbar}(\rho_{01,01} - \rho_{10,10}) - \frac{\rho_{01,10}}{2}(\Gamma_{0,0}^{1,0} + \Gamma_{0,0}^{0,1}). \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{01,11}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{01,01} - \rho_{11,11}) + i\Omega_{L2}(\rho_{01,10} - \rho_{00,11}) - i(\omega_D - \omega_{L2})\rho_{01,11} + \\ &- i\frac{V_F}{\hbar}\rho_{10,11} + i(\omega_A + \omega_D - \omega_{L1} - \omega_{L2})\rho_{01,11} - \frac{\rho_{01,11}}{2}(\Gamma_{00}^{01} + \Gamma_{01}^{11} + \Gamma_{10}^{11}). \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{10,00}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{10,10} - \rho_{00,00}) + i\Omega_{L2}(\rho_{10,01} - \rho_{11,00}) - i(\omega_A - \omega_{L1})\rho_{10,00} + (3.36) \\ &- i\frac{V_F}{\hbar}\rho_{01,00} - \frac{\Gamma_{0,0}^{1,0}}{2}\rho_{10,00}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{10,01}}{dt} &= i\Omega_{L1}\rho_{10,11} + i\Omega_{L2}\rho_{10,00} + i(\delta_x + \omega_{L1} - \omega_{L2})\rho_{10,01} + (3.37) \\ &+ i\frac{V_F}{\hbar}(\rho_{10,10} - \rho_{01,01}) - \frac{\rho_{10,01}}{2}(\Gamma_{0,0}^{1,0} + \Gamma_{0,0}^{0,1}). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{10,10}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{10,00} - \rho_{00,10}) + i\Omega_{L2}(\rho_{10,11} - \rho_{11,10}) + (3.38) \\ &+ i\frac{V_F}{\hbar}(\rho_{10,01} - \rho_{01,10}) + \Gamma_{1,0}^{1,1}\rho_{11,11} - \Gamma_{0,0}^{1,0}\rho_{10,10}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{10,11}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{10,01} - \rho_{00,11}) + i\Omega_{L2}(\rho_{10,10} - \rho_{11,11}) - i\delta_1\rho_{10,11} + (3.39) \\ &+ i(\omega_A + \omega_D - \omega_{L1} - \omega_{L2})\rho_{10,11} - i\frac{V_F}{\hbar}\rho_{10,11} - \frac{\rho_{10,11}}{2}(\Gamma_{0,0}^{1,0} + \Gamma_{1,0}^{1,1} + \Gamma_{0,1}^{1,1}). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{11,00}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{11,10} - \rho_{01,00}) + i\Omega_{L2}(\rho_{11,01} - \rho_{10,00}) + (3.40) \\ &- i(\omega_A + \omega_D - \omega_{L1} - \omega_{L2})\rho_{11,00} - \frac{\rho_{11,00}}{2}(\Gamma_{1,0}^{1,1} + \Gamma_{0,1}^{1,1}). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{11,01}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{11,11} - \rho_{01,01}) + i\Omega_{L2}(\rho_{11,00} - \rho_{10,01}) + i\delta_2\rho_{11,01} + (3.41) \\ &- i(\omega_A + \omega_D - \omega_{L1} - \omega_{L2})\rho_{11,01} + i\frac{V_F}{\hbar}\rho_{11,1,0} - \frac{\rho_{11,01}}{2}(\Gamma_{0,0}^{0,1} + \Gamma_{0,1}^{1,1} + \Gamma_{1,0}^{1,1}). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{11,10}}{dt} &= i\Omega_{L1}(\rho_{11,00} - \rho_{01,10}) + i\Omega_{L2}(\rho_{11,11} - \rho_{10,10}) + i\delta_1\rho_{11,10} + (3.42) \\ &- i(\omega_A + \omega_D - \omega_{L1} - \omega_{L2})\rho_{11,10} - \frac{\rho_{11,10}}{2}(\Gamma_{0,0}^{1,0} + \Gamma_{1,0}^{1,1} + \Gamma_{0,1}^{1,1}). \end{aligned}$$

$$\frac{d\rho_{11,11}}{dt} = i\Omega_{L1}(\rho_{11,01} - \rho_{01,11}) + i\Omega_{L2}(\rho_{11,10} - \rho_{10,11}) - \rho_{11,11}(\Gamma_{1,0}^{1,1} + \Gamma_{0,1}^{1,1}). \quad (3.43)$$

Na Seção 3.1, foi visto que a dependência temporal do Hamiltoniano só é removida se $\omega_{L1} = \omega_{L2}$, portanto nas equações 3.28 a 3.43, foi feito $\omega_{L1} = \omega_{L2}$.

3.3 Média Ocupacional

A média ocupacional de um estado i qualquer é definida como:

$$\langle P_i \rangle = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} P_i(t) dt, \quad (3.44)$$

em que P_i , é dado por:

$$P_i = |\langle i | \psi(t) \rangle|^2, \quad (3.45)$$

$|i\rangle$ é o estado o qual se quer calcular a ocupação média e $|\psi(t)\rangle$ é um estado do sistema escrito na base original. A fim de se encontrar a ocupação média dos estados estacionários faz-se $t_f \rightarrow \infty$.

4 Resultados Teóricos

4.1 Laser Excitando Pontos Quânticos Doador e Aceitador Simultaneamente

Primeiramente, foi simulada a situação em que dois pontos quânticos de CdSe são excitados simultaneamente, conforme mostrado na Figura 3.1. O tempo de vida (τ) de pontos quânticos de CdSe varia de $1,9\text{ ns}$ a 30 ns (CROOKER et al., 2002), para as simulações foram usados o tempo intermediário de 20 ns , que equivale, em unidades de energia, a $\hbar\Gamma_{0,1}^{1,1} = \hbar\Gamma_{1,0}^{1,1} \approx 2,1.10^{-4}\text{ meV}$.

O Hamiltoniano para esse sistema é dado pela equação 3.13. A partir desse Hamiltoniano os autovalores e autoestados foram encontrados numericamente, e são mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Na Figura 4.1 é visto que longe da ressonância os autoestados são compostos por apenas um estado da base, entretanto, na ressonância há uma troca de populações e os autoestados do Hamiltoniano passam a ser compostos por uma superposição dos estados da base original. Na Figura 4.1 (c) vê-se que mesmo na ressonância o estado $|\lambda_2\rangle$ permanece constante, ou seja, não se acopla com nenhum outro estado da base original, conhecido na literatura como estado protegido (BORGES, 2010).

É visto na Figura 4.2 que os autovalores do autoestado $|\lambda_2\rangle$ se mantém uma reta, não havendo portanto nenhum anticruzamento, o que mostra novamente que ele não se acopla com nenhum dos estados do Hamiltoniano. Por outro lado, é possível observar anticruzamentos entre os autoestados $|\lambda_0\rangle$ e $|\lambda_1\rangle$, bem como $|\lambda_1\rangle$ e $|\lambda_3\rangle$.

Para entender melhor o que acontece para essa situação específica o Hamiltoniano, equação 3.13, foi reescrito na base $\{|0'\rangle, |1'\rangle, |2'\rangle, |3'\rangle\}$, onde $|0'\rangle = |0\rangle, |1'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle), |2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$ e $|3'\rangle = |3\rangle$, sendo dado por:

$$H = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(\Omega_A + \Omega_D) & \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(\Omega_A - \Omega_D) & 0 \\ \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(\Omega_A + \Omega_D) & -\delta + \frac{\delta_x}{2} + V_F & \frac{-\delta_x}{2} & \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(\Omega_A + \Omega_D) \\ \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(\Omega_A - \Omega_D) & \frac{-\delta_x}{2} & -\delta + \frac{\delta_x}{2} - V_F & \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(\Omega_A - \Omega_D) \\ 0 & \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(\Omega_A + \Omega_D) & \frac{\hbar}{\sqrt{2}}(\Omega_A - \Omega_D) & \delta_x - 2\delta \end{bmatrix}, \quad (4.1)$$

que sob a condição $\Omega_A = \Omega_D$ e $\delta_x = 0$, o Hamiltoniano pode ser reescrito mudando a ordem dos estados. Se a nova ordem for $\{|0'\rangle, |1'\rangle, |3'\rangle, |2'\rangle\}$ o Hamiltoniano passa a ser dado por:

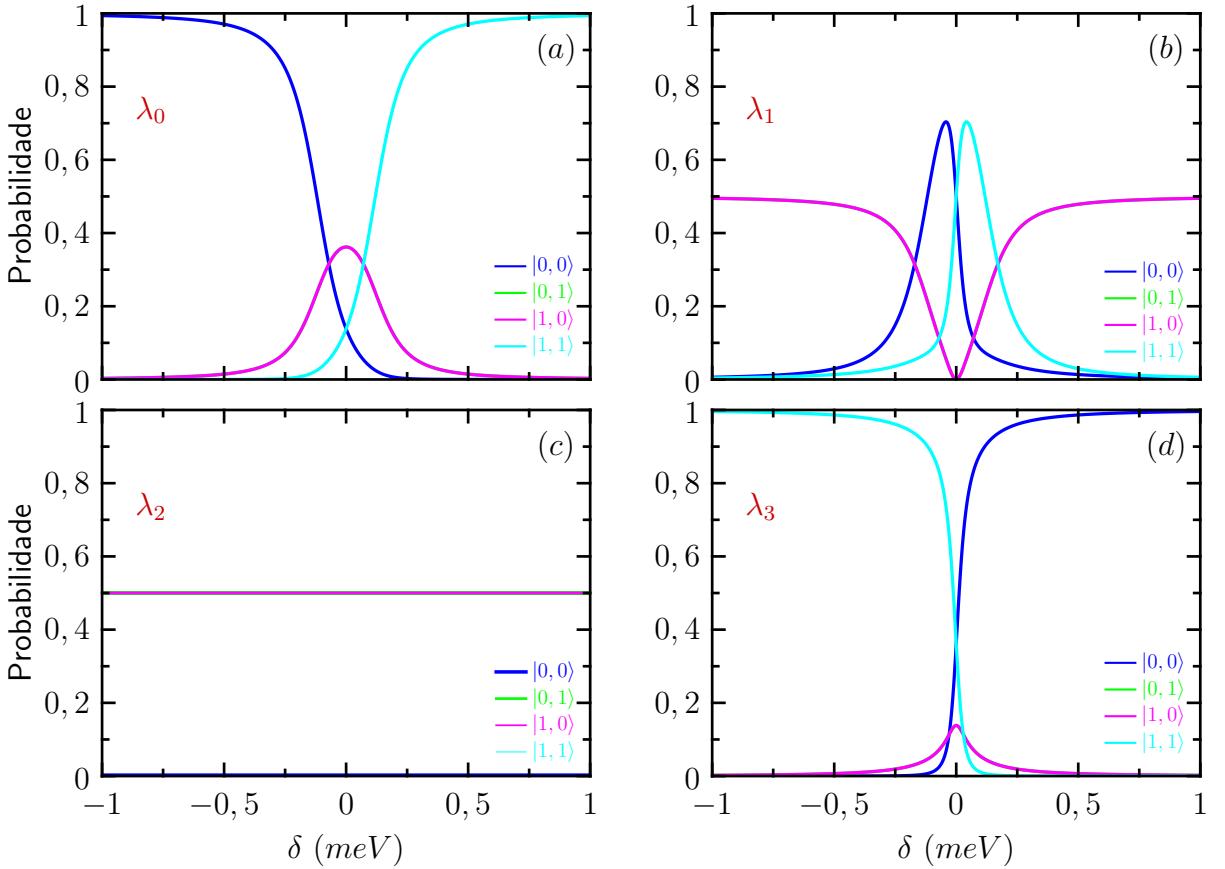


Figura 4.1 – Autoestados do sistema composto por dois PQs, excitados simultaneamente e acoplados via FRET, em função da dessintonia entre laser e ponto quântico aceitador. É observado em (a), (b) e (d) que para valores longe da ressonância cada autoestado é composto por apenas um estado da base original e perto da ressonância há uma mistura de estados. Em (c) é visto que o autoestado $|\lambda_2\rangle$ não depende de δ .

$$H = \begin{bmatrix} 0 & \hbar\Omega & 0 & 0 \\ \hbar\Omega & -\delta + V_F & \hbar\Omega & 0 \\ 0 & \hbar\Omega & -2\delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\delta - V_F \end{bmatrix}. \quad (4.2)$$

Observa-se então o aparecimento de uma matriz bloco diagonal, formada pelos estados $\{|0'\rangle, |1'\rangle, |3'\rangle\}$, portanto o estado $|2'\rangle$ para as condições citadas anteriormente não se acopla com nenhum outro estado do sistema.

A Figura 4.3 mostra a ocupação média do estado fundamental do sistema ($P_{0,0}$), em função da dessintonia de energia entre os pontos quânticos (δ) e da dessintonia entre laser e ponto quântico aceitador (δ_x). A energia do ponto quântico aceitador foi mantida fixa em 2,1 eV (AZEVEDO et al., 2014). Nas simulações a intensidade do laser foi simulada, a mesma foi escrita em função da frequência, sendo dada por $\Omega_D = \Omega_A = \Omega = 0,1 \Theta$

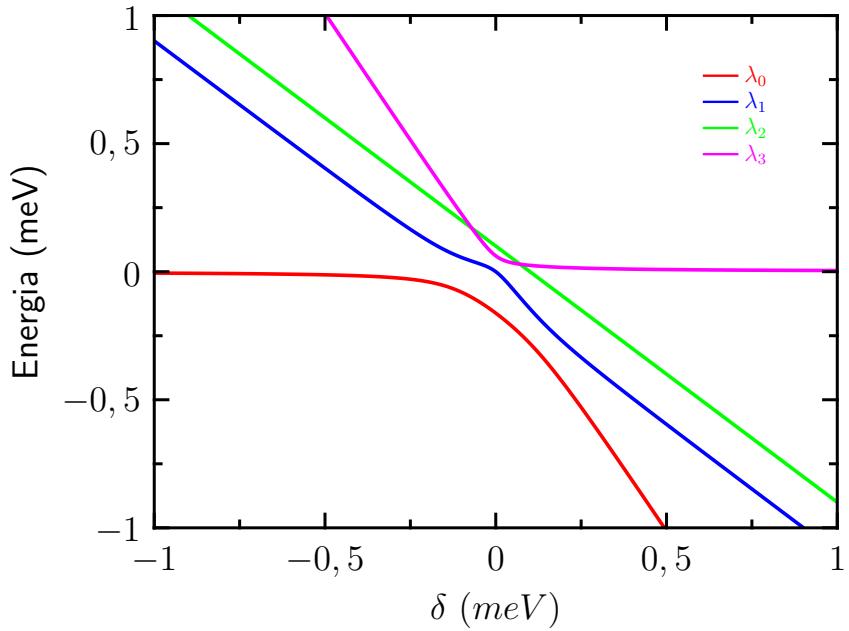


Figura 4.2 – Autovalores do sistema composto por dois PQs, excitados simultaneamente e acoplados via FRET, em função da dessintonia entre laser e ponto quântico aceitador. São observados vários anticruzamentos perto da ressonância e também que o autoestado λ_2 não se anticruza com nenhum outro estado do sistema.

(Θ corresponde a uma escala arbitrária, possuindo unidade de frequência), o potencial que acopla os pontos quânticos como $V_F = 0,1 \text{ meV}$ (AL-AHMADI, 2006) e também que toda a população encontra-se inicialmente no estado fundamental do mesmo. As regiões claras da Figura 4.3 representam as condições em que a média da população do estado fundamental diminui, dessa forma, outros estados do sistema são populados.

É possível observar três linhas azul esbranquiçadas, cada uma delas correspondendo a um acoplamento entre o estado fundamental e os outros estados do sistema. Na linha mais superior da figura é observado um ponto de descontinuidade, mesmo estando perto da ressonância a população permanece no estado fundamental, ou seja, uma situação em que não há acoplamento entre o estado fundamental e quaisquer outros estados do Hamiltoniano.

Para se ter uma precisão maior de quais estados são populados e quais são as condições para que isso aconteça, foi simulada a população média de cada estado do sistema separadamente, como mostrado na Figura 4.4.

Na Figura 4.4(a), como já mostrada anteriormente, descreve as condições em que o estado fundamental deixa de ser populado. É possível observar uma linha azul tendendo ao branco que começa em $\delta = -1 \text{ meV}$ e $\delta_x = -1 \text{ meV}$ e vai até o ponto $\delta = 0$ e $\delta_x = 1 \text{ meV}$. Para as condições energéticas descritas por essa curva, a população vai para o estado $|1, 0\rangle$, do ponto $\delta = -1 \text{ meV}$ e $\delta_x = -1 \text{ meV}$ até aproximadamente a completa ressonância do

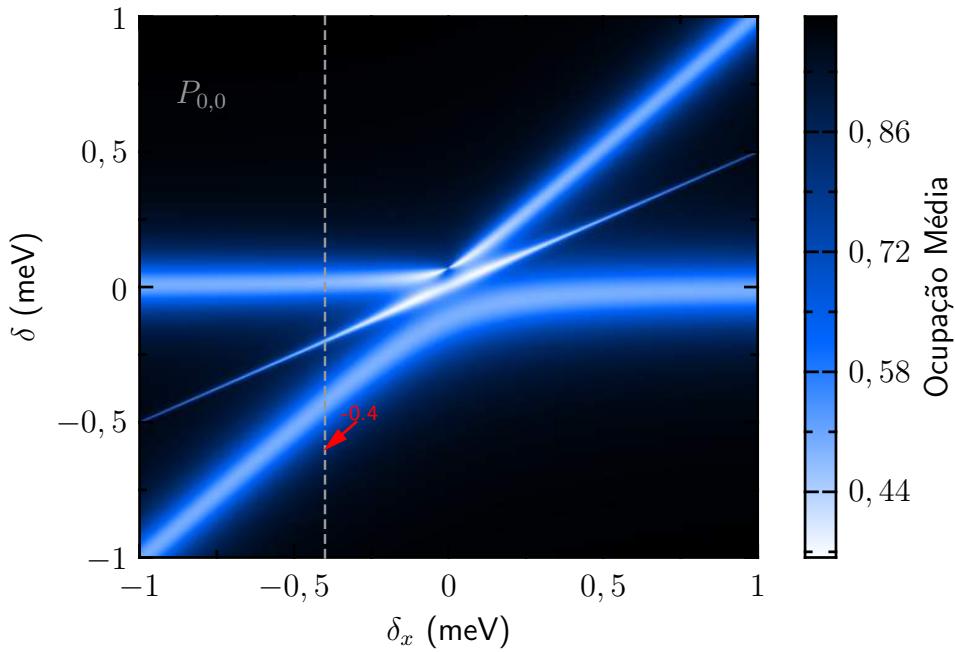


Figura 4.3 – Ocupação média do estado fundamental do sistema ($P_{0,0}$) em função da dessintonia entre o laser o PQ aceitador ($\delta = \hbar(\omega_L - \omega_A)$) e a dessintonia entre os PQ aceitador e PQ doador ($\delta_x = \hbar(\omega_D - \omega_A)$) para $V_F = 0,1 \text{ meV}$. O estado inicial do sistema corresponde ao estado fundamental. As regiões escuras do gráficos representam toda a população no estado fundamental, enquanto as regiões mais claras representam uma mudança da população para outros estados do sistema.

sistema, Figura 4.4(b). Da ressonância ao ponto $\delta = 0$ e $\delta_x = 1 \text{ meV}$ a população vai para o estado $|0,1\rangle$, Figura 4.4(c). Dessa forma seguindo ao longo da linha citada, é visto um acoplamento entre os estados $|1,0\rangle$ e $|0,1\rangle$. Analogamente para a linha azul esbranquiçada superior na Figura 4.4(a).

Uma vez encontradas as configurações energéticas que favorecem a população de cada um dos estados do sistema é interessante observar como o hamiltoniano do sistema evolui no tempo. Para se descobrir quantitativamente quais são essas configurações, primeiramente, foi fixado um valor para a dessintonia nas energias dos dois pontos quânticos $\hbar(\omega_D - \omega_A) = -0,4 \text{ meV}$ (valor escolhido arbitrariamente), o que é equivalente a um corte unidimensional na simulação da média ocupacional, conforme mostrado na linha pontilhada da Figura 4.3. A nova simulação da ocupação média é realizada em função de $\hbar(\omega_L - \omega_D)$, e é mostrada na Figura 4.5.

Na Figura 4.5 foram encontradas as dessintonias entre laser e aceitador que favorecem a população dos aceitador ($|1,0\rangle$), doador e aceitador simultaneamente ($|1,1\rangle$) e doador ($|0,1\rangle$). Nesse caso δ_x foi mantido fixo e δ foi variado, a fim de encontrar as condições ideais de população de cada estado. Os valores encontrados são $\delta = -0,427 \text{ meV}$, $\delta = -0,1999 \text{ meV}$ e $\delta = 0,022 \text{ meV}$, respectivamente. Esses valores foram inseridos no

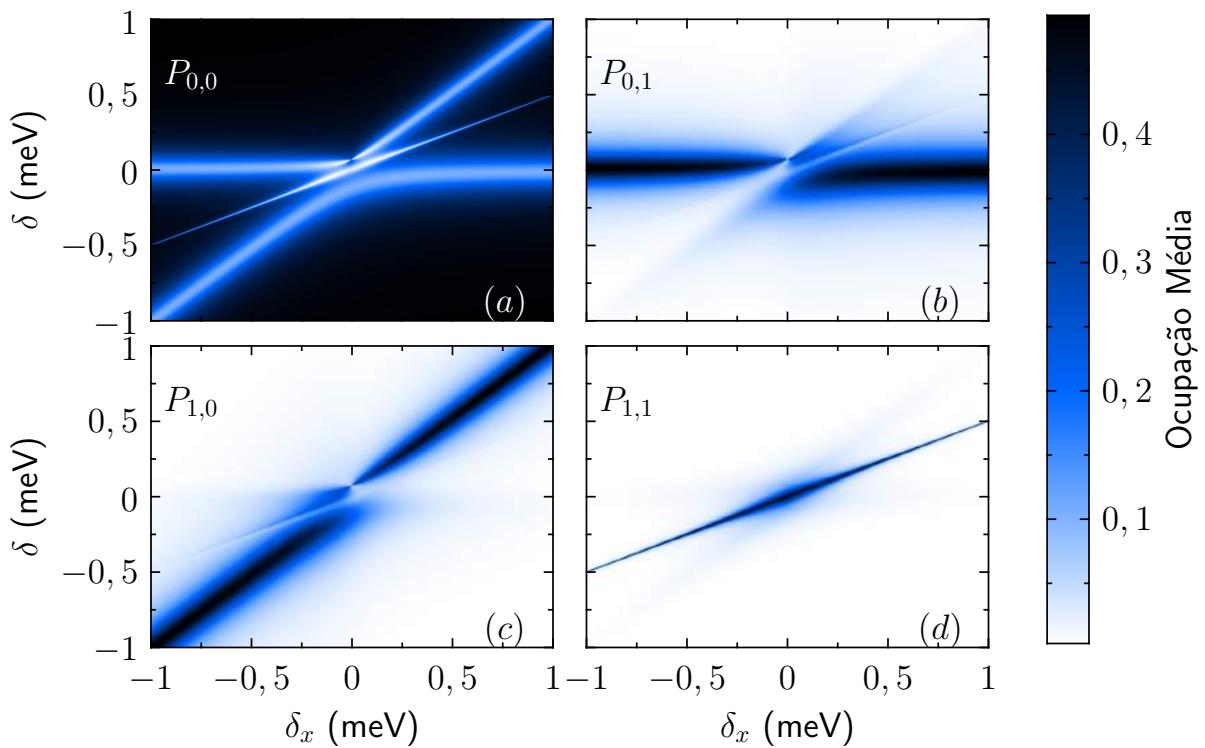


Figura 4.4 – Ocupação média dos estados (a) fundamental ($P_{0,0}$), (b) doador ($P_{1,0}$), (c) aceitador ($P_{0,1}$) e (d) doador-aceitador ($P_{1,1}$) em função das dessintonias entre laser e o PQ aceitador (δ) e entre aceitador e doador (δ_x).

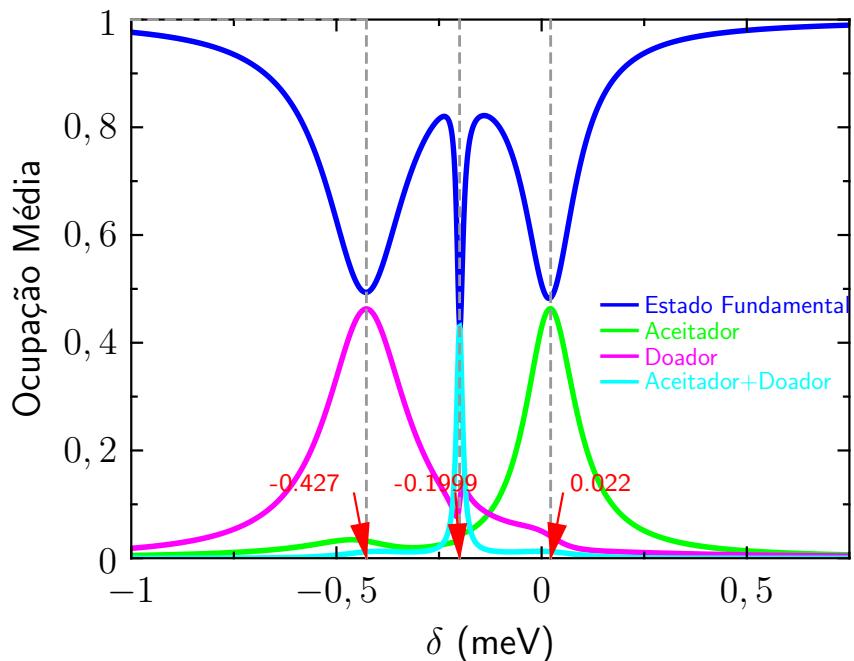


Figura 4.5 – Ocupação média de todos os estados do sistema em função da dessintonia entre o laser o PQ aceitador ($\delta = \hbar\omega_L - \hbar\omega_A$) para $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$, $V_F = 0,1 \text{ meV}$ e $\Omega = 0,1 \Theta$. O estado inicial do sistema corresponde ao estado fundamental.

Hamiltoniano do sistema, equação 3.13, e o mesmo foi evoluído no tempo em duas situações: usando como excitação um pulso de laser e um laser contínuo.

4.1.1 Excitação com Laser Contínuo

A situação em que um laser contínuo excita o sistema é mostrada na Figura 4.6. Primeiramente, foram usadas as configurações enérgicas ideais para ocupação do estado $|1, 0\rangle$, que são $V_F = 0,1 \text{ meV}$, $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = -0,427 \text{ meV}$, a intensidade do laser foi escolhida como sendo $\Omega = 0,005 \Theta$. Com esses parâmetros a população alterna entre o estado fundamental e o estado $|1, 0\rangle$, não há população apreciável no estado $|1, 1\rangle$ e para o estado $|0, 1\rangle$ a ocupação é aproximadamente nula.

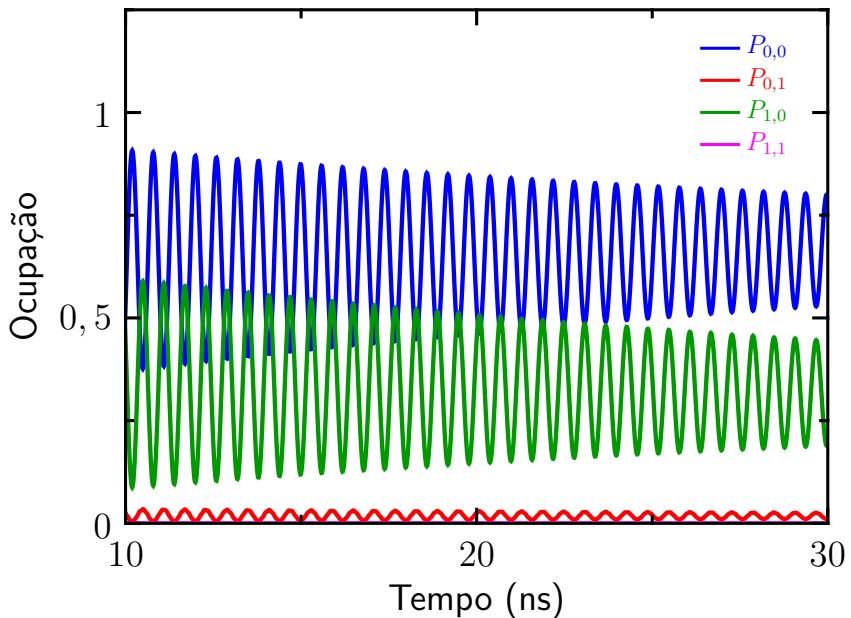


Figura 4.6 – Evolução do estado $|1, 0\rangle$ usando um laser contínuo como fonte de excitação. Parâmetros: $\delta = -0,427 \text{ meV}$, $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$, $\Omega_L = 0.005 \Theta$ e $V_F = 0,1 \text{ meV}$. A população oscila entre o estado fundamental e o estado $|1, 0\rangle$.

Uma ilustração dos níveis de energia do sistema, para esta configuração, é mostrada na Figura 4.7. A Figura 4.7, apesar de estar fora de escala, ajuda no entendimento do que ocorre no sistema. O laser não é suficiente para acoplar o estado fundamental ao estado $|0, 1\rangle$, uma vez que possuem uma diferença de $-0,427 \text{ meV}$, entretanto ele é praticamente ressonante com o estado $|1, 0\rangle$, por isso é visto a evolução temporal do estado $|1, 0\rangle$ e não do estado $|0, 1\rangle$. É visto também população no estado $|0, 1\rangle$, com intensidade bem menor, se comparada com os estados $|0, 0\rangle$ e $|1, 0\rangle$, esta população é proveniente do acoplamento FRET, bem como das flutuações de energia. As flutuações de energia são responsáveis por acoplamentos quando dois níveis estão fora (porém, próximos) da ressonância (SAKURAI, 1994).

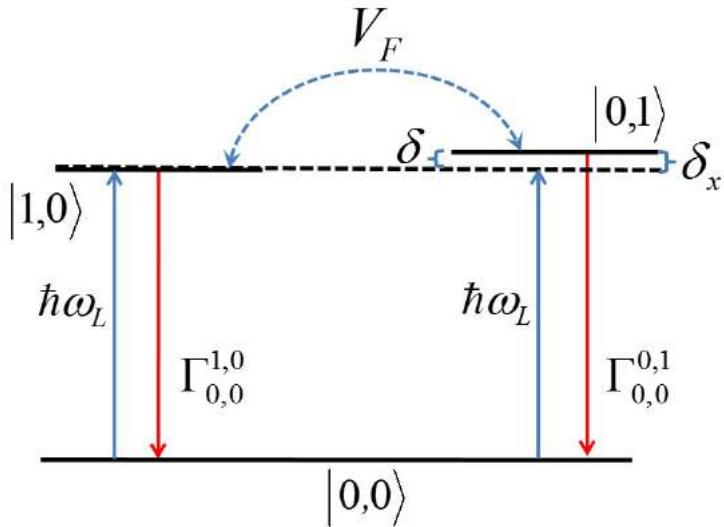


Figura 4.7 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $|1,0\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = -0,427 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando ambos os PQs. Laser encontra-se em ressonância com o estado $|1,0\rangle$.

Na Figura 4.8 a intensidade do laser foi variada três ordens de grandeza buscando encontrar o melhor valor para Ω_L que favoreça a ocupação do estado $|1,0\rangle$. Na Figura 4.8(a) é mostrada a mesma situação descrita anteriormente, entretanto, para tempos longos, da ordem de 100 ns, tempo no qual, aproximadamente, o sistema alcança seu estado estacionário. Para tempos superiores a 80 ns o sistema apresenta três estados estacionários, sendo que o estado $|0,1\rangle$ é praticamente nulo.

Na Figura 4.8(b) a intensidade do laser foi aumentada para $\Omega_L = 0,05 \Theta$. Com o aumento de uma ordem de grandeza na intensidade do laser é possível observar que a população do estado $|1,0\rangle$ aumenta e, no estado estacionário, apresenta um valor aproximadamente igual à população do estado fundamental, ou seja, para essa intensidade, a taxa de promoção de elétrons do estado fundamental para o estado $|1,0\rangle$ é igual à taxa de emissão espontânea $\Gamma_{0,0}^{1,0}$. Com o aumento de mais uma ordem de grandeza, $\Omega_L = 0,5 \Theta$, as populações dos estados $|0,1\rangle$ e $|1,1\rangle$, que anteriormente eram aproximadamente nulas, passam a ter uma intensidade considerável. Como explicado anteriormente, a probabilidade de ocupação do estado $|0,1\rangle$ é diferente de zero, uma vez aumentada a intensidade do laser significa um aumento no número de fôtons que interagem com o ponto quântico aceitador, consequentemente a probabilidade de acoplamento entre o estado fundamental e o estado $|0,1\rangle$ aumenta na mesma proporção, o que de fato é observado nas Figuras 4.8(b), 4.8(c) e 4.8(d). Como o estado $|1,1\rangle$ é uma sobreposição dos estados $|1,0\rangle$ e $|0,1\rangle$, sua ocupação é proporcional às populações de ambos estados, com o aumento de Ω_L a probabilidade de ocupação de ambos os PQs simultaneamente aumenta e consequentemente a população do estado $|1,1\rangle$, como visto na Figura 4.8. Nessa condição, o sistema passa a apresentar quatro estados estacionários, não sendo, portanto, possível ter um controle coerente do

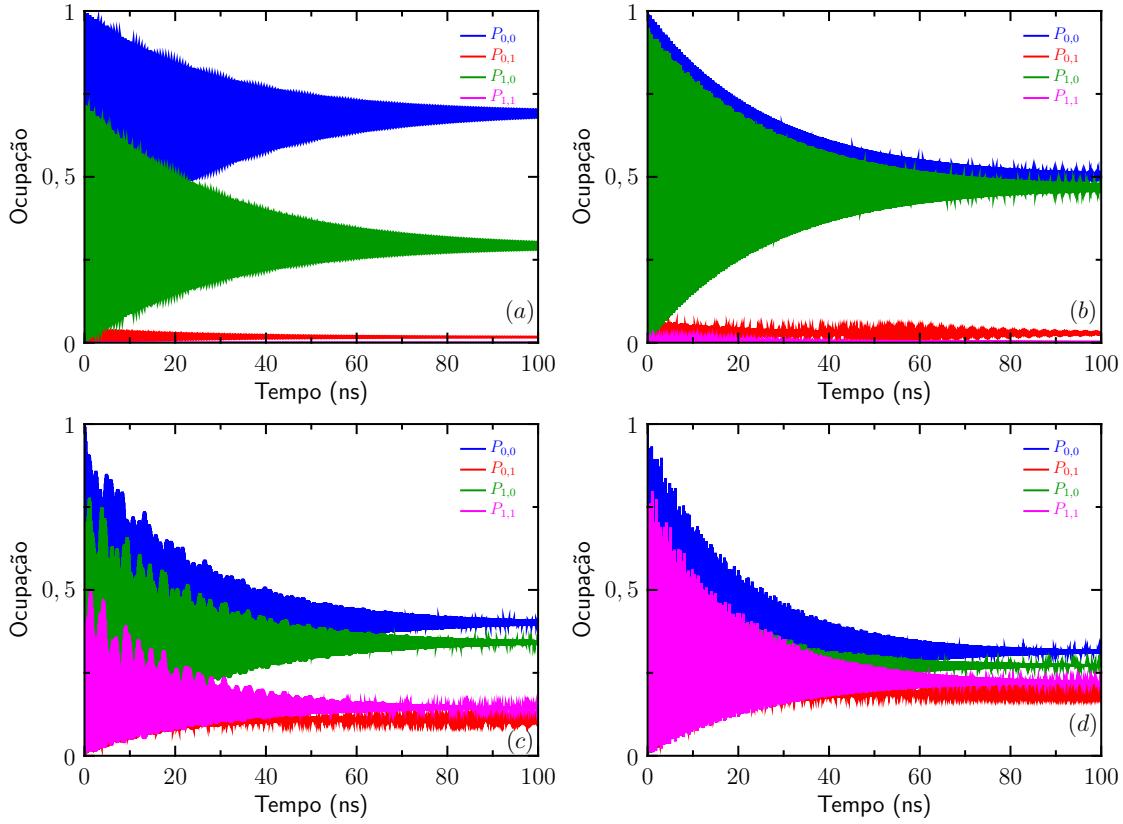


Figura 4.8 – Evolução da população do estado $|1, 0\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,005 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,05 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega_L = 1 \Theta$. Para intensidades mais altas do laser o sistema alcança outros estados estacionários. As populações oscilam tão rapidamente que não é possível observá-las estando o gráfico na escala de nanossegundos.

estado de interesse $|1, 0\rangle$. Se a intensidade for aumentada para $\Omega_L = 1 \Theta$, Figura 4.8(d), todos os estados do sistema são populados praticamente com a mesma intensidade. Isso se deve ao fato da intensidade do laser interferir nos níveis de energia, o que pode ser mostrado ao se plotar a ocupação média em função de δ , usando $\Omega = 1 \Theta$, como mostrado na Figura 4.9. Portanto, o melhor conjunto de parâmetros para se ter um controle coerente da situação em que apenas o PQ doador é populado, para $V_F = 0,1 \text{ meV}$ é encontrado como sendo: $\delta = -0,427 \text{ meV}$, $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$, $\Omega_L = 0,05 \Theta$.

As linhas pontilhadas na Figura 4.9 mostram os valores encontrados anteriormente para o acoplamento entre o estado fundamental e os estados do sistema. Na figura atual é visto que esses valores não correspondem mais aos acoplamentos anteriores. Dessa forma, vê-se que as diferenças de energia encontradas apenas são válidas para uma determinada faixa de intensidade do laser. Para intensidade mais alta é necessário encontrar novamente os valores das dessintonias. Além disso, não são observados acoplamentos diretos entre o estado fundamental e os estados excitados do sistema sem passar por estados intermediários.

O mesmo procedimento é repetido, entretanto usando as configurações energéticas

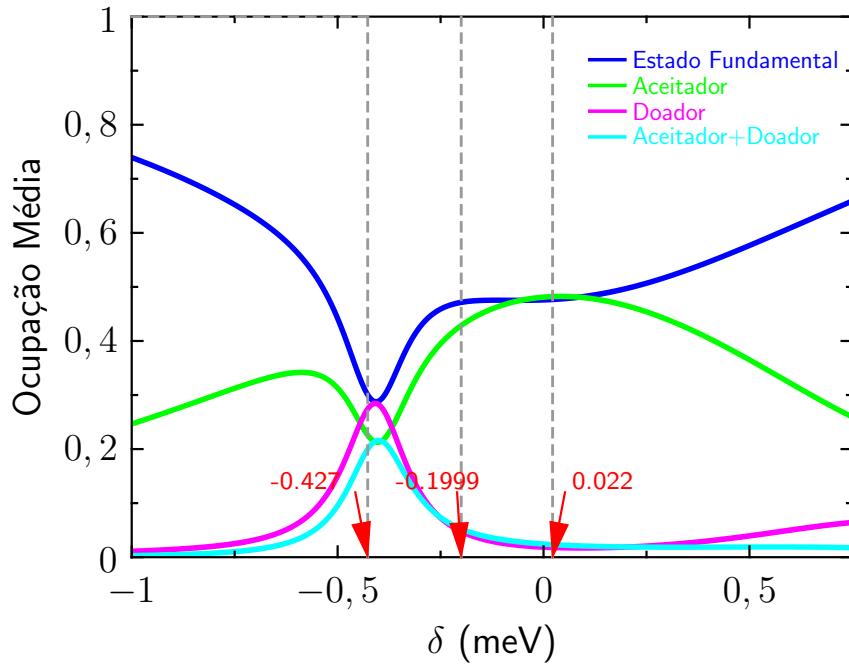


Figura 4.9 – Ocupação média de todos os estados do Hamiltoniano em função de δ . Foram usados os mesmos parâmetros da Figura 4.5, exceto Ω , valendo aqui $\Omega = 1 \Theta$. As linhas pontilhadas representam os valores da dessintonia que favorecem os acoplamentos para $\Omega = 0, 1 \Theta$. É visto que para $\Omega = 1 \Theta$ esses valores não favorecem mais a ocupação dos estados individuais.

para ocupação do estado $|1,1\rangle$ ($\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = -0,1999 \text{ meV}$). Uma ilustração dos níveis de energia é mostrada na Figura 4.10 e a evolução do Hamiltoniano é vista na Figura 4.11, sendo observado que o estado de interesse apresenta oscilações de Rabi bem definidas para a menor intensidade do laser, Figura 4.11(a).

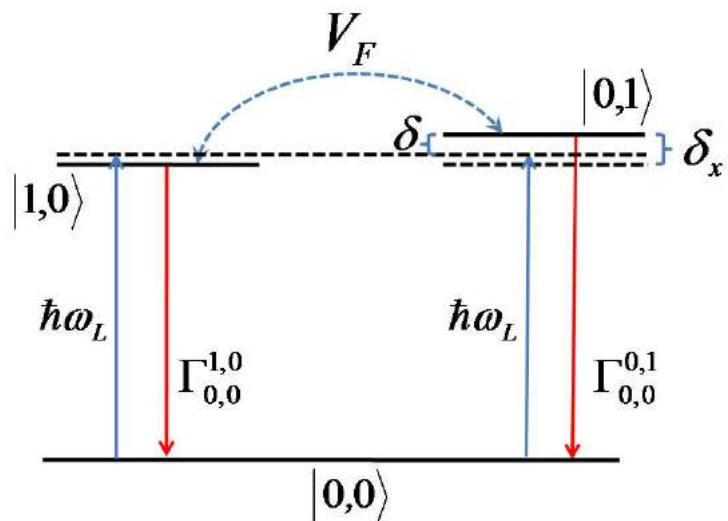


Figura 4.10 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $|1,1\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = -0,1999 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando ambos os PQs.

Como visto na Figura 4.10, o laser não está em ressonância com o estado $|1, 0\rangle$ e nem com o estado $|0, 1\rangle$, tem energia ligeiramente maior do que a energia do estado $|1, 0\rangle$ e ligeiramente menor do que a energia do estado $|0, 1\rangle$. Entretanto, quando observa-se a evolução temporal da população do estado $|1, 1\rangle$ (Figura 4.11) vê-se oscilações bem definidas entre o estado fundamental e o estado $|1, 1\rangle$, pode-se concluir então que a probabilidade de acoplamento do laser com cada um dos estados ($|1, 0\rangle$ e $|0, 1\rangle$) deve ser a mesma, uma vez que o laser está fora de ressonância com ambos, mas mesmo assim o acoplamento de ambos com o estado fundamental é máximo.

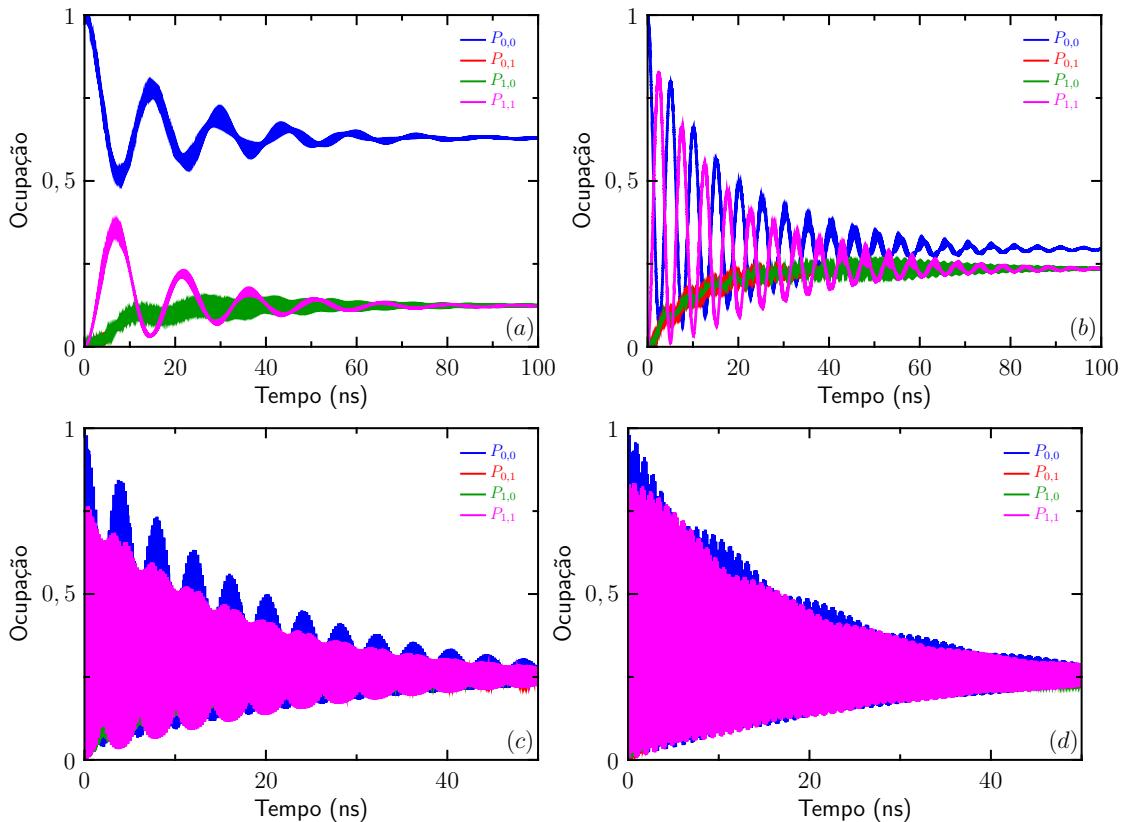


Figura 4.11 – Evolução da população do estado $|1, 1\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,01 \Theta$ em (b) $\Omega_L = 0,02 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega_L = 1 \Theta$. São observadas oscilações bem definidas entre os estados fundamental e $|1, 1\rangle$.

A medida que a intensidade é gradualmente aumentada é observado um aumento na frequência de Rabi, entretanto não é visto um aumento considerável na população dos estados individuais ($|1, 0\rangle$ e $|0, 1\rangle$). A existência de população nos estados $|1, 0\rangle$ e $|0, 1\rangle$ é devida ao fato de que a probabilidade de emissão espontânea de cada um dos estados é diferente, ou seja, cada um dos estados decai em tempos diferentes. Quando um dos estados decai ($|1, 0\rangle$ ou $|0, 1\rangle$), automaticamente o estado $|1, 1\rangle$ é desfeito, uma vez o que o estado $|1, 1\rangle$ é a soma dos estados $|1, 0\rangle$ e $|0, 1\rangle$.

O mesmo procedimento foi realizado para o estado $|0, 1\rangle$ ($\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e

$\delta = 0,022 \text{ meV}$), a ilustração dos níveis de energia para este caso é vista na Figura 4.12 e os resultados para várias intensidades do laser são mostrados na Figura 4.13.

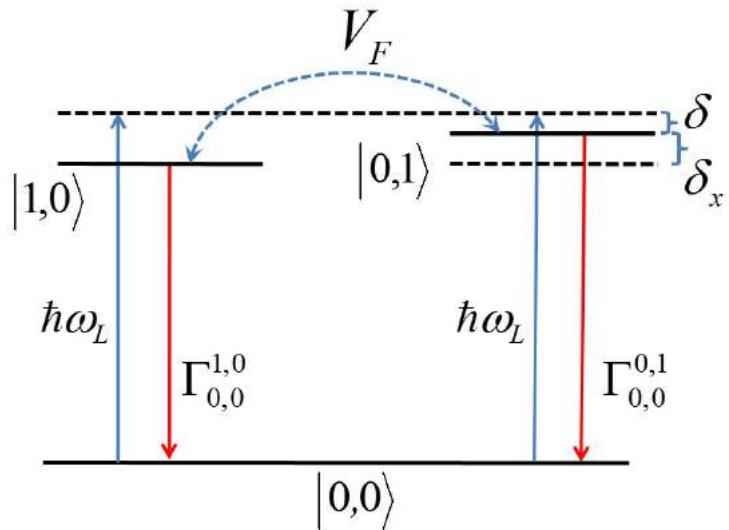


Figura 4.12 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $|0,1\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = 0,022 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando os dois PQs e fora de ressonância com ambos os estados.

É visto na Figura 4.13(a) que uma baixa intensidade do laser ($\Omega_L = 0,002 \Theta$) já é suficiente para popular o estado de interesse. A intensidade do laser começa a interferir na população dos outros estados apenas quando sua intensidade é aumentada de duas a três ordens de grandeza, Figuras 4.13(c) e 4.13(d). Neste caso, o laser é praticamente ressonante com o PQ aceitador ($\delta = 0,022 \text{ meV}$). A população no estado $|1,0\rangle$ é devida principalmente ao processo de *back-transfer* Aceitador→Doador, uma vez que o laser tem energia superior à energia do estado $|1,0\rangle$. Como o estado $|1,1\rangle$ é a soma dos estados $|1,0\rangle$ e $|0,1\rangle$, tanto o acoplamento do estado fundamental com o estado $|0,1\rangle$ quanto o processo de *back-transfer* devem ocorrer simultaneamente. Com o aumento da intensidade do laser, o que é equivalente a um aumento do número de fôtons e, consequentemente, aumento na taxa de promoção de elétrons do estado fundamental, a taxa de decaimento também varia, podendo ser diferente para cada estado, por isso é visto população nos estados individuais quando a intensidade do laser é aumentada.

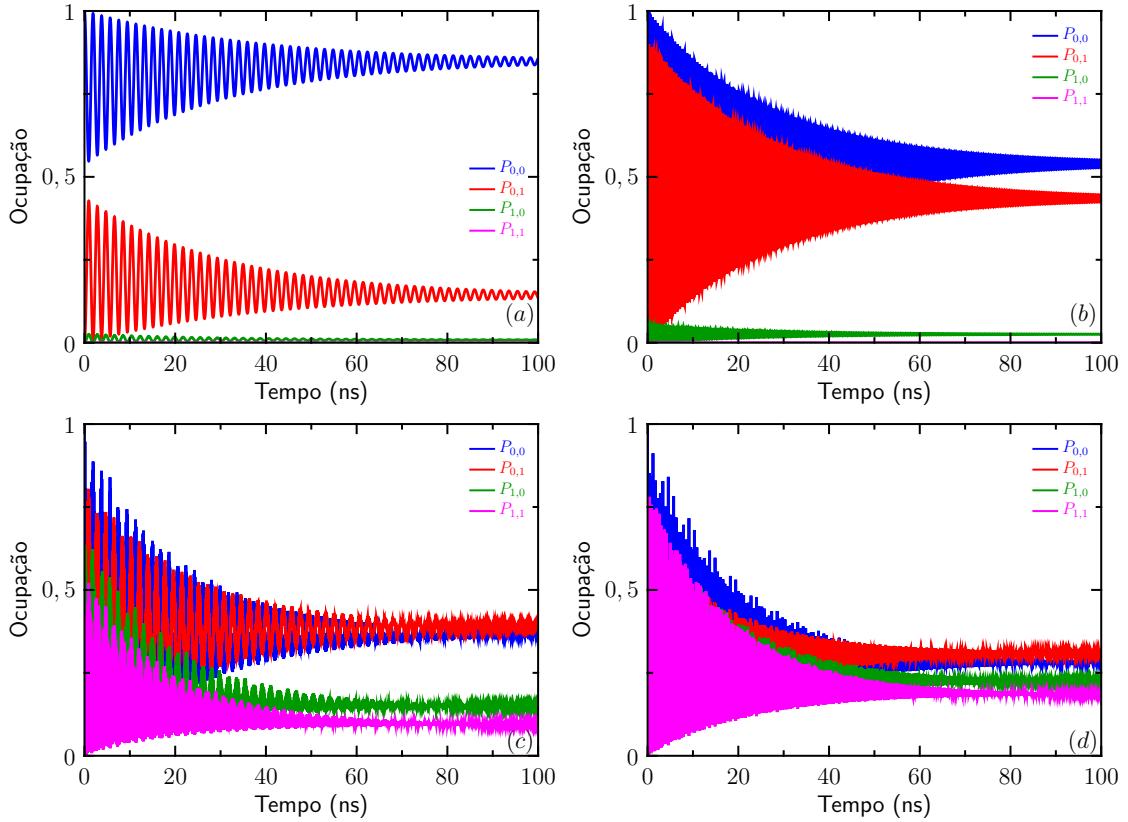


Figura 4.13 – Evolução da população do estado $|0, 1\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,002 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,01 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega_L = 1 \Theta$. A medida que a intensidade do laser aumenta outros estados passam a ser populados.

4.1.2 Excitação com Laser Pulsado

A situação em que um laser pulsado excita o sistema também foi simulada. Para isto, o pulso foi simulado como sendo uma função gaussiana normalizada, dado por:

$$\Omega_L(t) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(t-t_c)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.3)$$

onde t_c corresponde ao centro do pulso, σ à largura a meia altura do pulso e s é dado por:

$$s = \frac{t_d}{\sqrt{8\ln 2}}, \quad (4.4)$$

em que t_d corresponde à duração do pulso.

Em todos os casos simulados assumiu-se que um pulso de laser interage com o PQ doador e com o PQ aceitador simultaneamente, ambos os pulsos com mesma frequência e intensidade, centrados em 20 ns na evolução temporal e com duração de 4 ns , tem-se assim, $\Omega_D = \Omega_A = \Omega_L$.

A duração do pulso está relacionada à variação de energia que o laser pode sofrer

através do Princípio da Incerteza de Heisenberg. De acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg a incerteza no tempo de uma medida física (ΔE) é inversamente proporcional à incerteza na energia (Δt), o que pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (4.5)$$

Fazendo uma analogia com o pulso simulado e usando a largura do pulso de $\Delta t = 4 \text{ ns}$, encontra-se que $\Delta E \simeq 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ meV}$, ou seja, para um pulso de largura temporal de 4 ns a largura em energia é muito pequena, não afetando de forma significativa a distribuição da população, portanto o sistema deve apresentar um comportamento semelhante ao caso em que foi simulado usando um laser contínuo.

4.1.2.1 Pulso com duração na escala de Nanossegundos

Na Figura 4.14 é mostrada a simulação com os parâmetros encontrados anteriormente para a população do estado $|1,0\rangle$ ($\delta_x = -0,4 \text{ meV}$, $\delta = -0,427 \text{ meV}$ e $V_F = 0,1 \text{ meV}$), com o sistema iniciando no estado fundamental.

O pulso está centrado em 20 ns , entretanto, assim que o pulso começa a interagir com o sistema (aproximadamente no tempo $t = 15 \text{ ns}$) observa-se uma transferência da população do estado fundamental para o estado $|1,0\rangle$, que é o estado de interesse. Quando a interação chega no pico do pulso, o acoplamento é máximo, uma vez que o número de fôtons que interagem com o sistema é máximo. Outros estados também são populados, pela mesma razão da situação onde foi usado um laser contínuo. Ambos seguem a explicação da Figura 4.7.

Na Figura 4.15 o mesmo procedimento foi repetido, entretanto usando as configurações necessárias para população do estado $|1,1\rangle$, que são: $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$, $\delta = -1,999 \text{ meV}$ e $V_F = 0,1 \text{ meV}$. Basicamente, é visto uma proporcionalidade entre a intensidade do laser e a frequência das oscilações de Rabi. Os níveis de energia são definidos, na parte incoerente do Hamiltoniano, como tendo o mesmo tempo de vida. Entretanto, a probabilidade de decaimento espontâneo pode variar de um nível para o outro. Como, não necessariamente os níveis vão emitir ao mesmo tempo é visto população nos estados $|1,0\rangle$ e $|0,1\rangle$. Para o estado $|0,1\rangle$, a evolução temporal é mostrada na Figura 4.16, usando os parâmetros $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$, $\delta = 0,022 \text{ meV}$ e $V_F = 0,1 \text{ meV}$. Mesmo usando os parâmetros ideais para a população apenas do estado $|0,1\rangle$ a população do estado $|1,0\rangle$ não é nula, uma vez que fora da ressonância a população não decai instantaneamente para zero, como já observado para o caso em que um laser contínuo foi simulado.

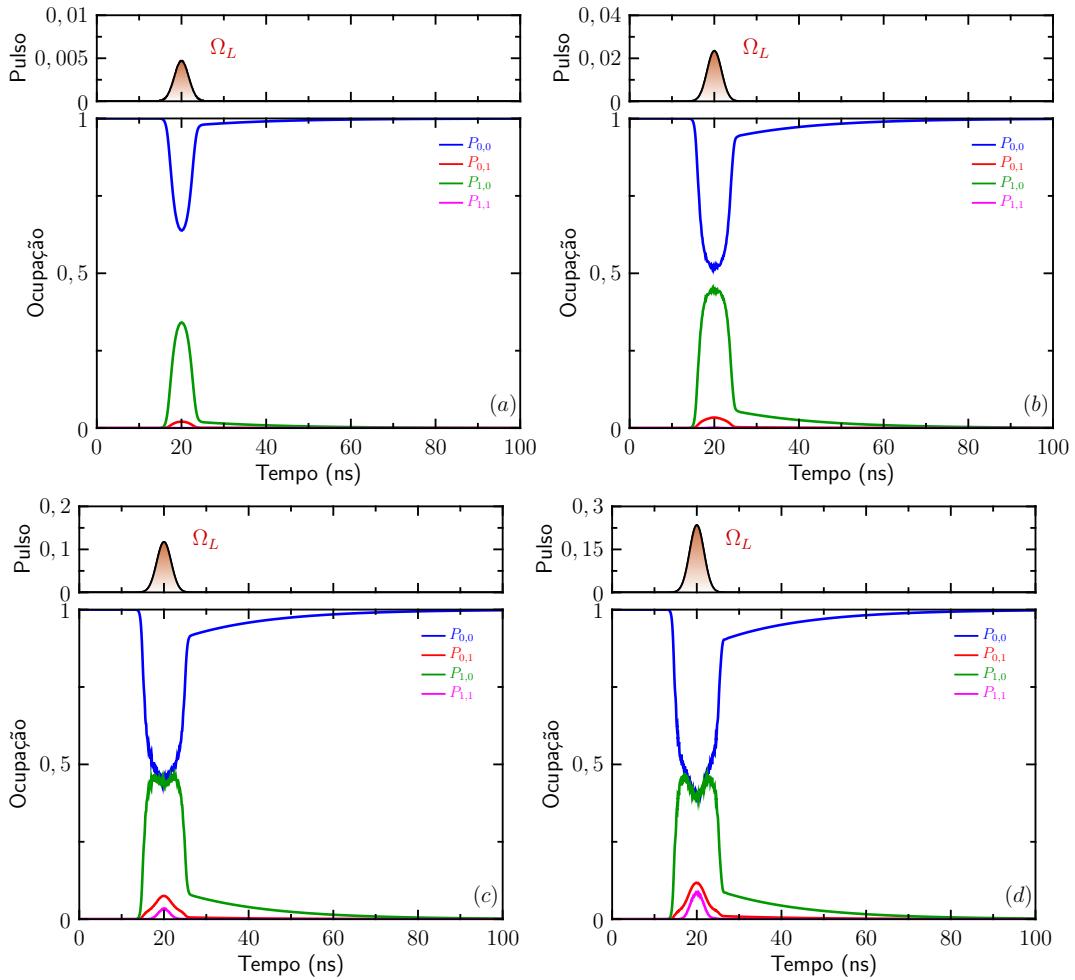


Figura 4.14 – Evolução da população do estado $|1,0\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,02 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,1 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega_L = 1 \Theta$.

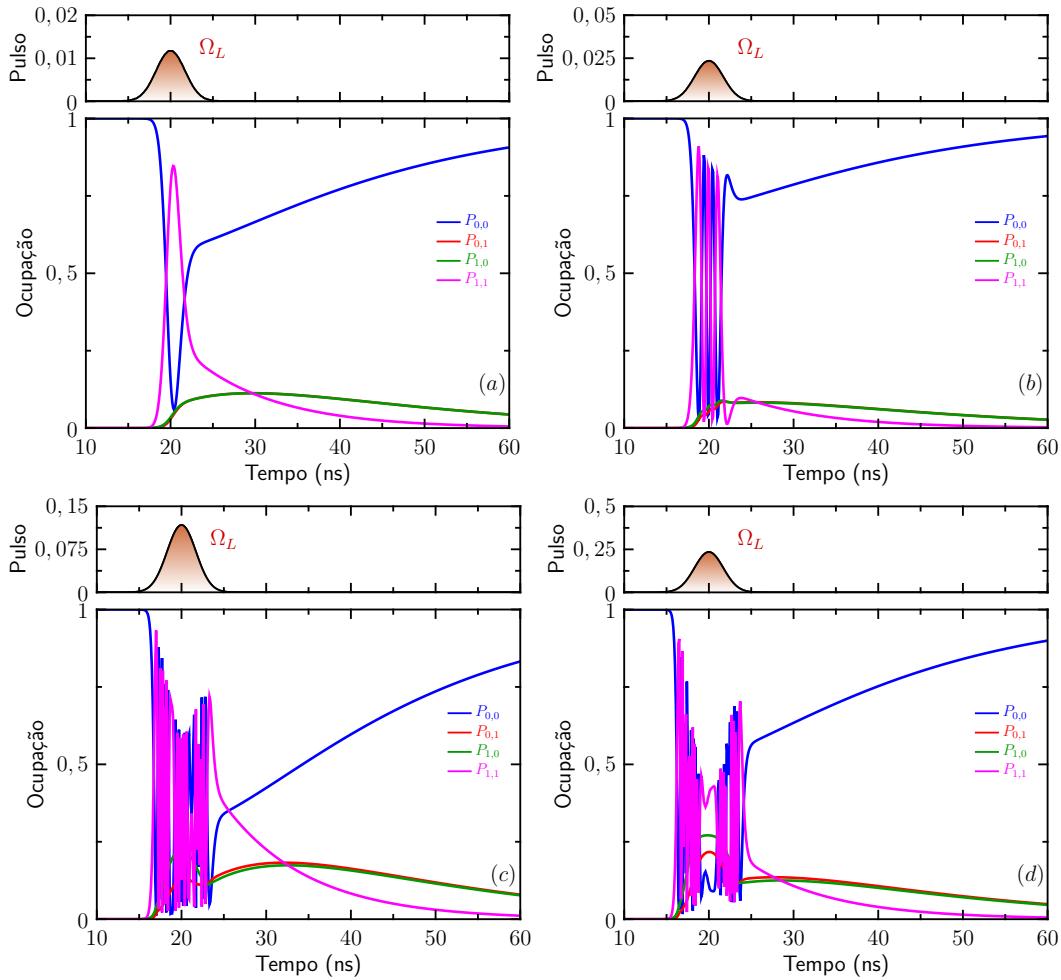


Figura 4.15 – Evolução da população do estado $|1,1\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,05 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,1 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega_L = 1 \Theta$. Nas Figuras (c) e (d) a população oscila rapidamente durante o tempo que o laser interage com o sistema.

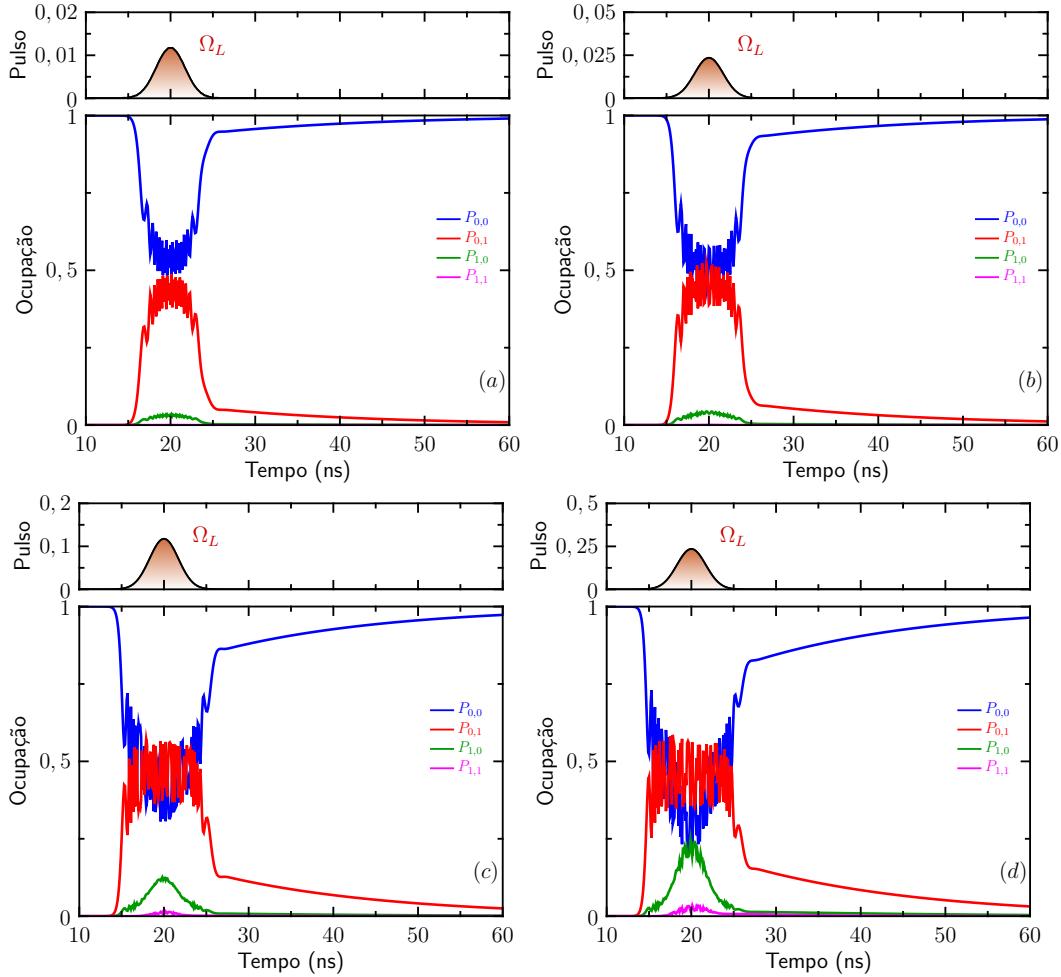


Figura 4.16 – Evolução da população do estado $|1,0\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,05 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,1 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega = 1 \Theta$. São observadas oscilações da população do estado de interesse durante a passagem do pulso.

4.1.2.2 Pulso com duração na escala de Picossegundos

Simulações também foram realizadas para um pulso na escala de picossegundos, centrado em 20 ps e com duração de 4 ps . Nesta escala de tempo $\Delta E \simeq 0,12 \text{ meV}$, ou seja, da mesma ordem de grandeza de δ e δ_x , espera-se dessa forma, alguma alteração quando comparado com o pulso de duração de nanossegundos.

Na nova situação, as simulações para o estado $|1,0\rangle$, parâmetros: $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta_x = -0,427 \text{ meV}$, para várias intensidades do pulso, são mostradas na Figura 4.17. O pulso interage com o sistema apenas no instante 20 ps , valor inserido arbitrariamente no Hamiltoniano, entretanto é observado uma troca de população entre os estados $|1,0\rangle$ e $|0,1\rangle$, para tempo maiores, mostrando assim o papel do potencial FRET, Figuras 4.17 (a), 4.17 (b) e 4.17 (c). Na Figura 4.17 (d) estas oscilações não são vistas, o sistema oscila apenas uma vez e decai para o estado fundamental. Como a intensidade do laser é muito alta ela promove um número muito grande de elétrons do estado fundamental para o estado

$|1, 0\rangle$ do sistema, não havendo estados disponíveis para todos os elétrons, possivelmente forçam um decaimento estimulado dos elétrons que já estão ocupando o estado.

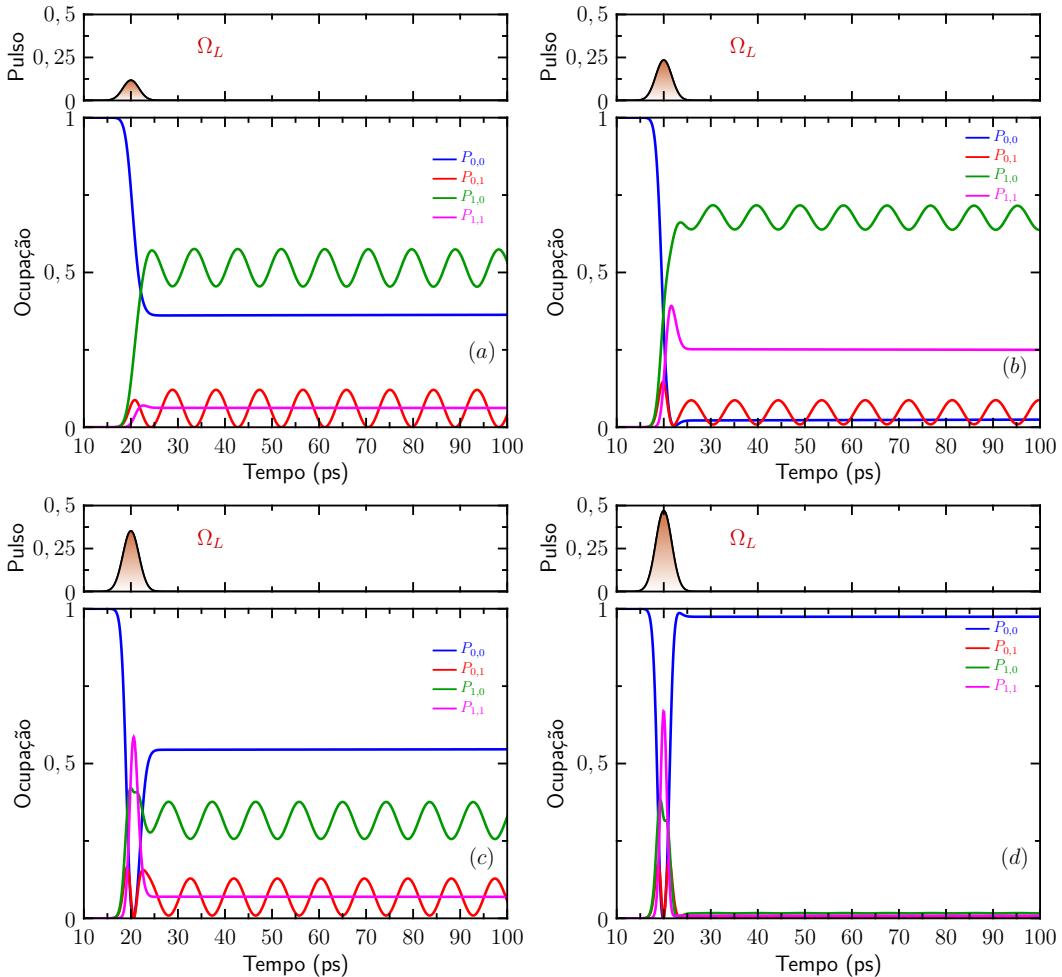


Figura 4.17 – Evolução da população do estado $|1, 0\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,05 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,1 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega = 1 \Theta$.

A configuração energética do sistema é mostrada na Figura 4.18. Na figura vê-se que o pico do pulso está em completa ressonância com o estado $|1, 0\rangle$. Por outro lado, devido à largura do pulso, já calculada, o estado $|0, 1\rangle$ também pode ser populado. Entretanto, não são observadas oscilações de Rabi entre o estado fundamental e os estados excitados, e sim, oscilações das populações entre os estados $|1, 0\rangle$ e $|0, 1\rangle$, o que é possível devido ao acoplamento FRET.

A evolução do estado $|1, 1\rangle$, vista na Figura 4.19, apresenta um comportamento muito semelhante ao observado na evolução do estado $|1, 0\rangle$, seguindo assim a mesma explicação. Onde, ao invés do laser estar em ressonância com o estado $|1, 0\rangle$, o estado é populado devido à largura da gaussiana que representa o laser. Na Figura 4.20, que mostra a representação dos níveis de energia, o laser não está em ressonância com nenhum dos estados

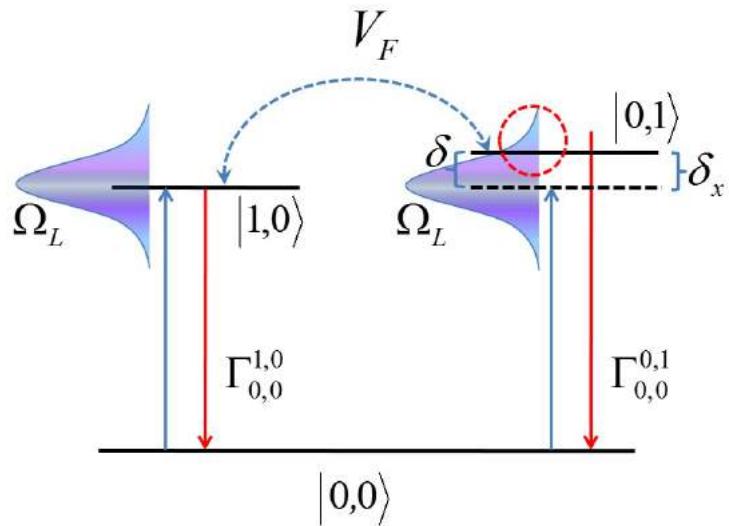


Figura 4.18 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $|1,0\rangle$. $\delta_x = -0,4\text{ meV}$ e $\delta = -0,1999\text{ meV}$. Laser pulsado excitando ambos os PQs.

porém, devido a seu alargamento, ambos os estados são populados aproximadamente com a mesma intensidade do laser e esta população oscila entre os dois estados.

Para o caso de um laser pulsado, de duração da ordem de ps excitar o sistema, usando as configurações para máximo acoplamento com o estado $|0,1\rangle$, a evolução temporal é mostrada na Figura 4.21 e a ilustração dos níveis de energia na Figura 4.22. São observadas oscilações entre os estados $|0,1\rangle$ e $|1,0\rangle$ devido ao potencial FRET, da mesma forma que descrito anteriormente. Apesar de apresentar o mesmo comportamento que o estado $|1,0\rangle$, na média, a população deste estado apresenta um valor maior. O fato da média ocupacional do estado de interesse não ser proporcional à intensidade do laser, sofrendo oscilações já foi observada (VILLAS-BÔAS; ULLOA; GOVOROV, 2005).

Desta forma, para se ter um controle efetivo da população dos estados do Hamiltoniano é necessário, não só saber as configurações energéticas que favorecem a população de cada nível, mas também, a intensidade do pulso aplicado e sua largura energética.

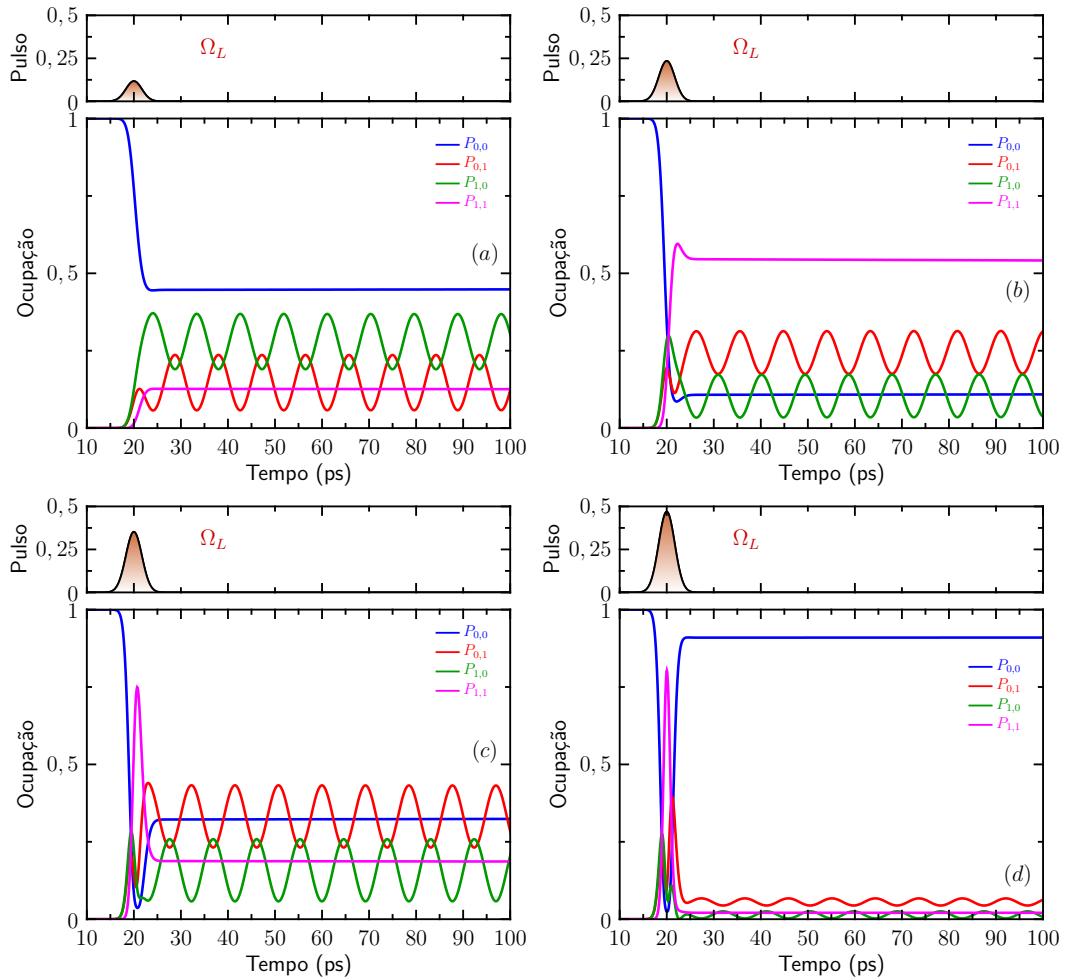


Figura 4.19 – Evolução da população do estado $|1,1\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,05 \Theta$, em (b) $\Omega_L = 0,1 \Theta$, em (c) $\Omega_L = 0,5 \Theta$ e em (d) $\Omega = 1 \Theta$.

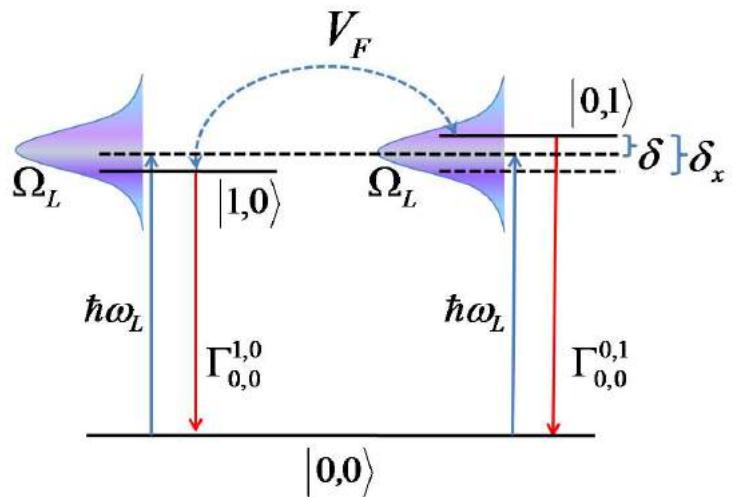


Figura 4.20 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $|1,1\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = -0,1999 \text{ meV}$. Laser pulsado excitando ambos os PQs.

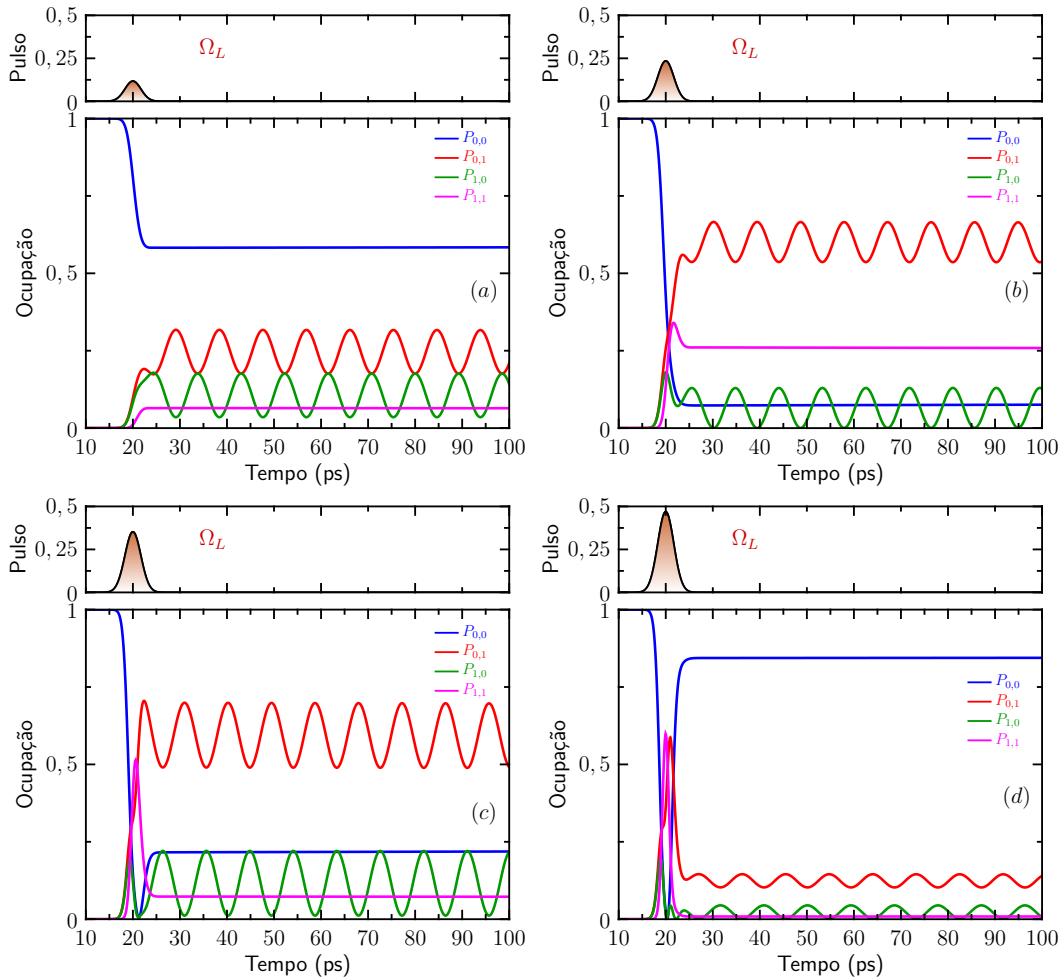


Figura 4.21 – Evolução da população do estado $|0, 1\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega_L = 0,05$, em (b) $\Omega_L = 0,1$, em (c) $\Omega_L = 0,5$ e em (d) $\Omega = 1$.

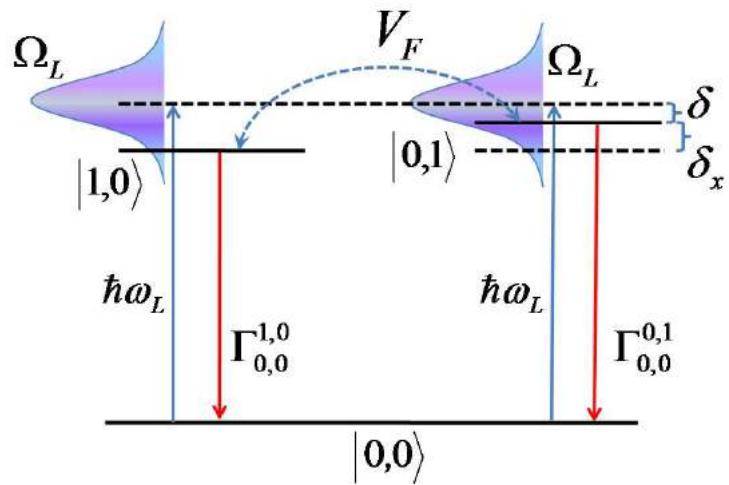


Figura 4.22 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $|0, 1\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = 0,022 \text{ meV}$. Laser pulsado excitando ambos os PQs.

4.2 Laser Excitando Apenas PQ Doador

Também foi simulada a situação de excitação de campo próximo, que consiste em uma técnica óptica, onde é possível excitar e medir grandezas como tempo de vida e fotoluminescência de uma única nanopartícula (YOSKOVITZ et al., 2010; FUJII et al., 2011). Neste caso, assumiu-se que apenas o doador é excitado e a dinâmica do sistema, para cada estado, foi estudada em função da intensidade do laser. Uma vez que o laser excita apenas o PQ doador qualquer emissão do PQ aceitador é devida ao acoplamento FRET. Esta situação é representada na Figura 4.23.

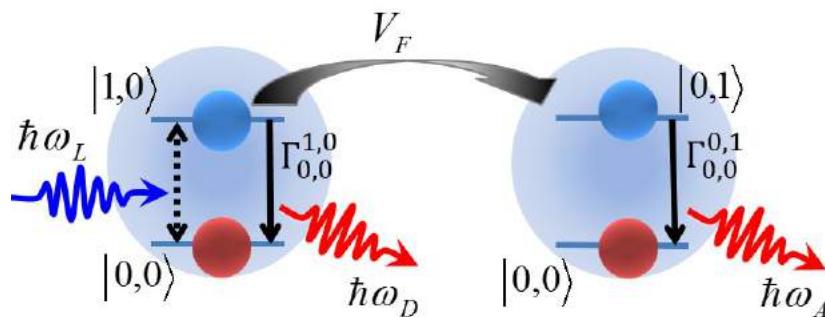


Figura 4.23 – Esquema simplificado do sistema estudado. É admitido, neste caso, que o laser excita apenas o ponto quântico doador.

Para descrever a nova situação, no Hamiltoniano encontrado anteriormente, Equação 3.13, é feito $\Omega_{L2} = 0$. Foram usados os mesmos parâmetros usados no caso anterior, que são: $\hbar\omega_A = \hbar\omega_D = 2,1 \text{ eV}$, $V_F = 0,1 \text{ meV}$ e $\tau_D = \tau_A = 20 \text{ ns}$.

Os autovetores do sistema são mostrados na Figura 4.24. Para regiões longe da ressonância, ou seja, $\delta \lesssim -0,5 \text{ meV}$ e $\delta \gtrsim 0,5 \text{ meV}$, os autovetores do Hamiltoniano só possuem contribuição de um estado da base, para os autovetores $|\lambda_0\rangle$ e $|\lambda_3\rangle$, enquanto $|\lambda_1\rangle$ e $|\lambda_2\rangle$, dependem de dois autoestados da base. Entretanto, perto da ressonância, o laser tem um papel fundamental, uma vez que passa a haver uma mistura de estados.

Para um estudo melhor do acoplamento FRET regiões de anticruzamento dos autovalores do Hamiltoniano são estudados e são mostrados na Figura 4.25.

Como pode ser visto na Figura 4.25, perto da ressonância, uma vez que a população no estado $|1,0\rangle$ começa a aumentar devido ao laser, são observados vários anticruzamentos devidos ao acoplamento FRET, dois anticruzamentos entre os autoestados $|\lambda_0\rangle$ e $|\lambda_1\rangle$, um anticruzamento entre os estados $|\lambda_1\rangle$ e $|\lambda_2\rangle$ e dois anticruzamentos entre $|\lambda_2\rangle$ e $|\lambda_3\rangle$.

Novamente, a média ocupacional do estado fundamental ($P_{0,0}$), em função de δ e δ_x é mostrada na Figura 4.26. A fim de analisar a ocupação média em função de δ , δ_x foi fixado em $-0,4 \text{ meV}$, conforme linha pontilhada na figura.

As médias ocupacionais de todos os estados do sistema são mostradas, separa-

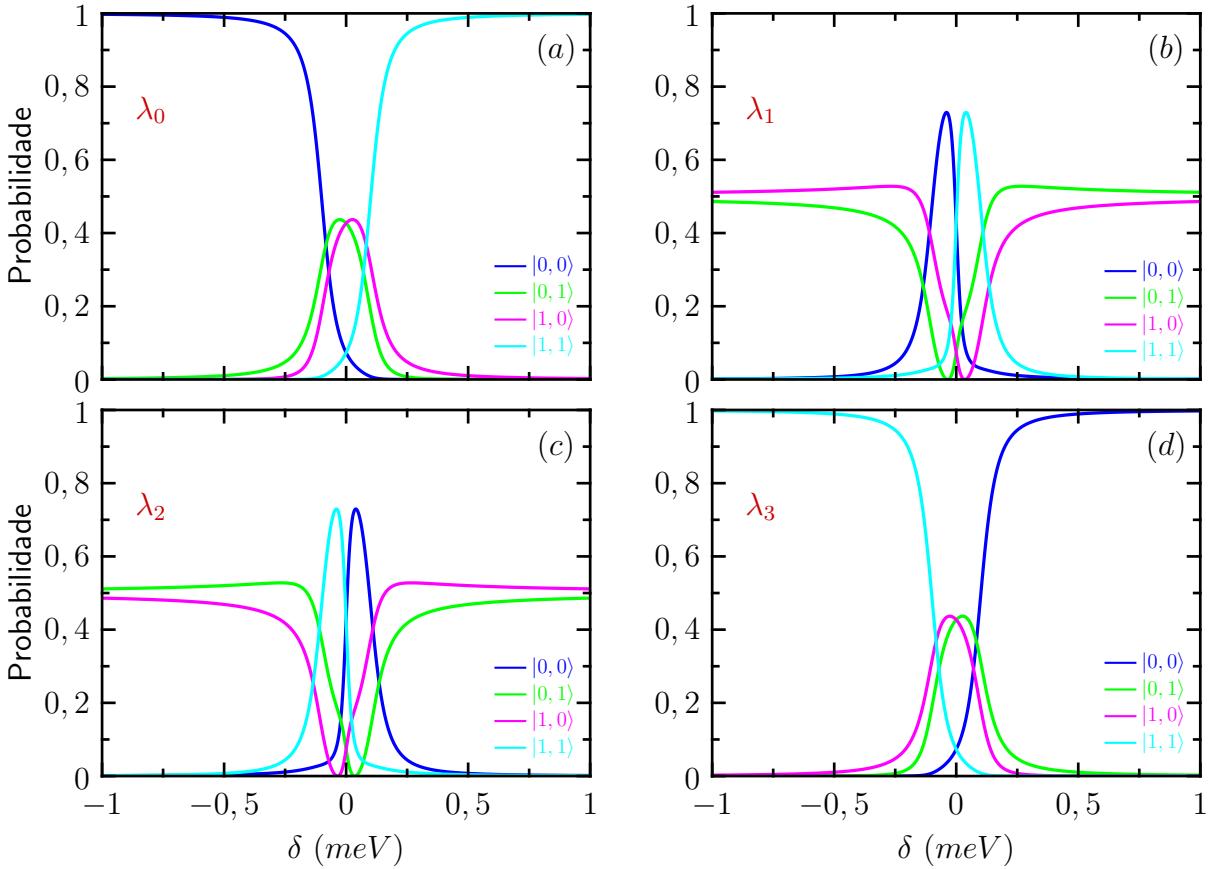


Figura 4.24 – Autoestados para um sistema composto por dois pontos quânticos, acoplados via FRET, onde apenas o ponto quântico doador é excitado pelo laser, em função da dessintonia entre laser e PQ aceitador. É observado que perto da ressonância todos os autoestados são compostos por uma mistura dos estados da base.

damente, na Figura 4.27. É interessante notar na Figura 4.27(c) as configurações para ocupação do estado $|0,1\rangle$, uma vez que esse estado não é excitado pelo laser.

Para saber com maior precisão quais são as condições para ocupação desse estado, a média ocupacional, em função de δ , foi simulada, Figura 4.28, onde foi usado o parâmetro $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$, escolhido, novamente, de forma arbitrária.

Uma ilustração com os níveis de energia para a ocupação do estado $|1,0\rangle$ é mostrada na Figura 4.29. A evolução da população do estado $|1,0\rangle$ é mostrada na Figura 4.30. Novamente, a intensidade do laser foi variada, de $\Omega = 0,01 \Theta$ até $\Omega = 1 \Theta$.

Para baixas intensidades do laser, Figuras 4.30 (a) e 4.30 (b), o sistema se comporta exatamente como previsto, ou seja, há uma troca de população entre estados fundamental e $|1,0\rangle$. Entretanto, quando a intensidade do laser começa a ficar muito alta, Figuras 4.30 (c) e 4.30 (d), as populações nos estados $|0,1\rangle$ e $|1,1\rangle$ deixam de ser nulas. É interessante notar que os estados $|0,1\rangle$ e $|1,1\rangle$ não são excitados pelo laser, dessa forma, a única forma de serem populados é através de potencial FRET. Por outro lado, a teoria de Förster

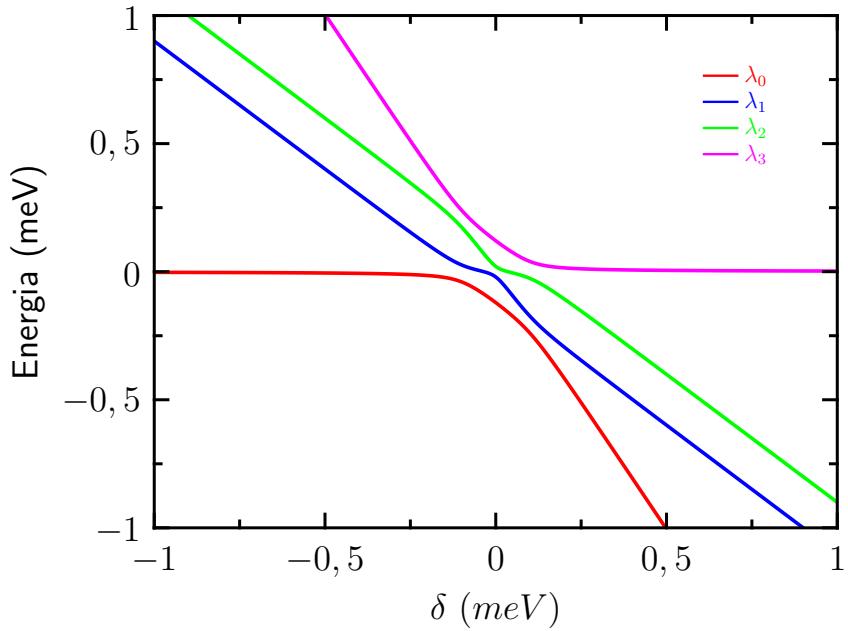


Figura 4.25 – Autovalores para um sistema composto por dois pontos quânticos, acoplados via FRET, onde apenas o ponto quântico doador é excitado pelo laser. São observados anticruzamentos entre todos os auto-estados.

afirma que é necessário que os níveis sejam ressonantes para haver acoplamento, entretanto, na Figura 4.30 é visto que mesmo não havendo completa ressonância dos níveis há uma probabilidade de acoplamento FRET.

A representação dos níveis de energia para ocupação do estado $|1, 1\rangle$ é mostrada na Figura 4.31. O estudo da evolução do estado $|1, 1\rangle$, para várias intensidades do laser de excitação é mostrado na Figura 4.32.

Para baixa intensidade do laser ($\Omega = 0,08 \Theta$), Figura 4.32 (a), é visto oscilações de Rabi entre o estado fundamental e o estado de interesse ($|1, 1\rangle$), troca que só é possível devida ao acoplamento FRET, conforme mostrado na Figura 4.31, uma vez que o laser não popula o estado $|0, 1\rangle$. Como as probabilidades de decaimento espontâneo não necessariamente são iguais para ambos pontos quânticos é observado também, população nos estados $|1, 0\rangle$ e $|0, 1\rangle$. Com o aumento da intensidade do laser para $\Omega = 0,1 \Theta$, Figuras 4.32 (b), o comportamento permanece inalterado, variando apenas as intensidades das populações dos estados. Quando a intensidade do laser aumenta para $\Omega = 0,15 \Theta$ em (b) e $\Omega = 0,2 \Theta$ em (c) é observado que a população do estado $|1, 1\rangle$ diminui enquanto a população do estado $|1, 0\rangle$ aumenta, para tal foi variada apenas uma ordem de grandeza na intensidade do laser, isto se deve ao fato, já explicado anteriormente, que a intensidade do laser alta desloca os níveis de energia.

Com o intuito de entender melhor a ocupação do ponto quântico aceitador, uma vez que o mesmo não é excitado pelo laser, a representação dos níveis é mostrada na Figura 4.33 e a evolução temporal do estado em questão foi simulada, Figura 4.34.

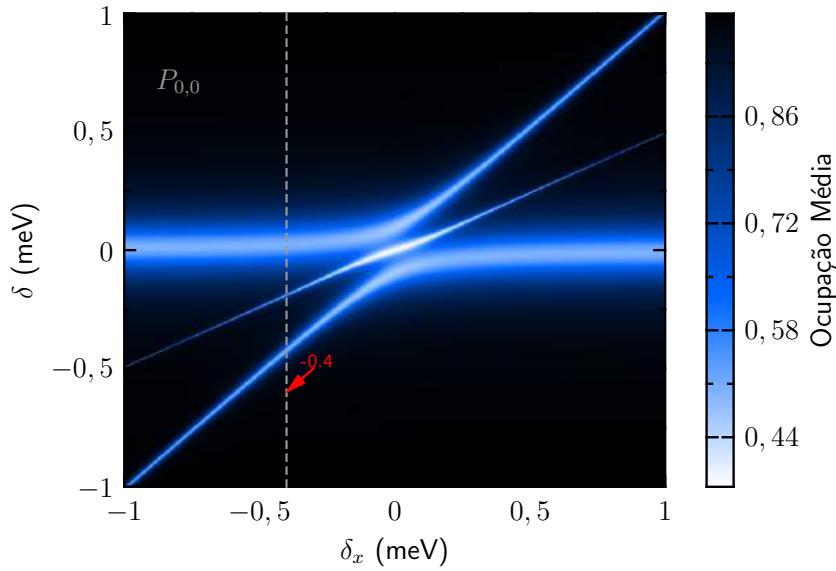


Figura 4.26 – Ocupação média do estado fundamental do sistema ($P_{0,0}$) em função da dessintonia entre o laser o PQ aceitador ($\delta = \hbar(\omega_L - \omega_A)$) e a dessintonia entre os PQ aceitador e PQ doador ($\delta_x = \hbar(\omega_D - \omega_A)$) para $V_F = 0,1 \text{ meV}$. O estado inicial do sistema corresponde ao estado fundamental.

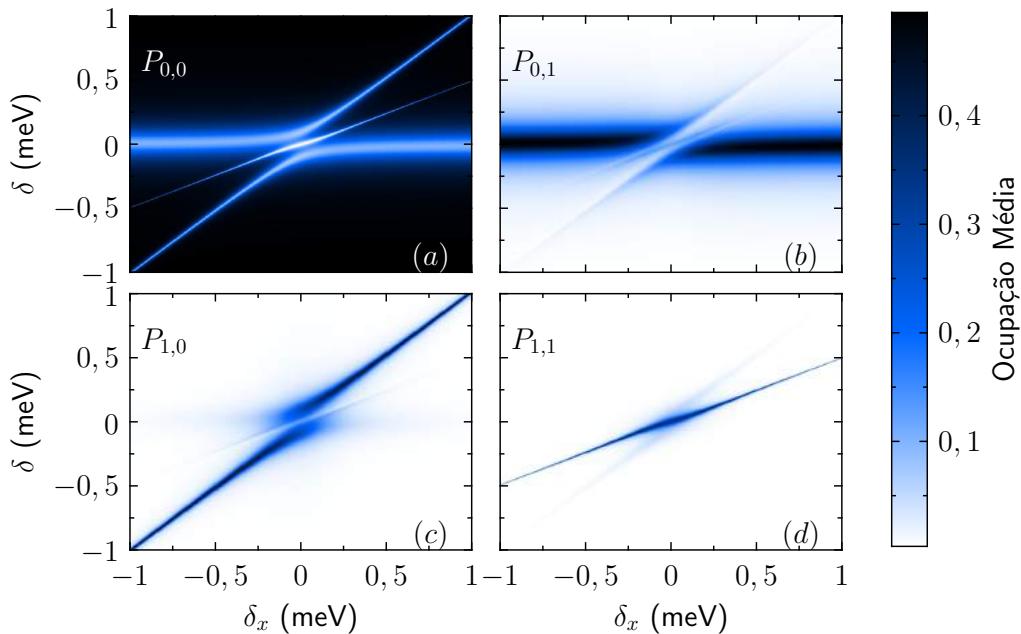


Figura 4.27 – Ocupação média dos estados (a) fundamental ($P_{0,0}$), (b) doador ($P_{1,0}$), (c) aceitador ($P_{0,1}$) e (d) doador-aceitador ($P_{1,1}$) em função das dessintonias entre laser e o PQ aceitador (δ) e entre aceitador e doador (δ_x). Em (c) é visto que mesmo o laser não acoplando com o estado $|0, 1\rangle$ sua ocupação média não é nula.

É interessante notar na Figura 4.34 que mesmo variando 3 ordens de grandeza na intensidade do laser é observado um acoplamento direto entre o nível fundamental e o nível $|0, 1\rangle$. Não é observado emissão considerável do nível que é excitado pelo laser ($|1, 0\rangle$),

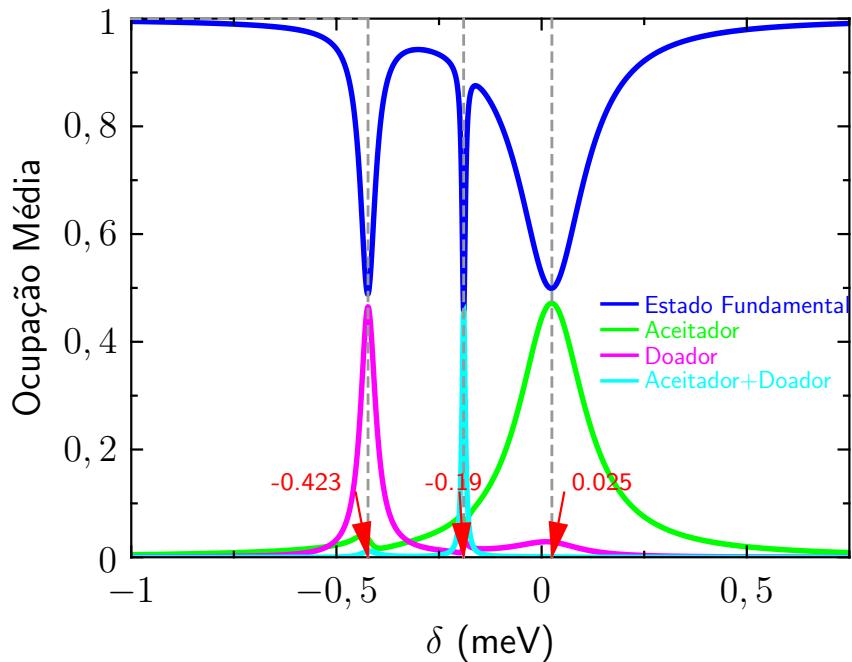


Figura 4.28 – Ocupação média de todos os estados do sistema em função da dessintonia entre o laser o PQ aceitador ($\delta = \hbar(\omega_L - \omega_A)$) para $\delta_x = \hbar(\omega_D - \omega_A) = -0,4 \text{ meV}$ e $V_F = 0,1 \text{ meV}$. O estado inicial do sistema corresponde ao estado fundamental.

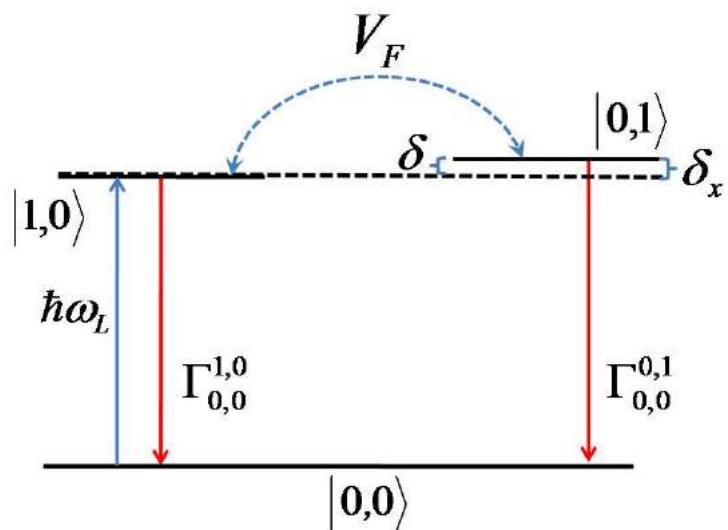


Figura 4.29 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $|0,1\rangle$. $\delta_x = -0,4 \text{ meV}$ e $\delta = -0,423 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando apenas ponto quântico doador. O laser encontra-se praticamente em ressonância com o estado $|1,0\rangle$.

a pequena emissão observada (se comparada com a emissão do nível $|0,1\rangle$) é devida ao processo de *back-transfer*, já descrito anteriormente.

Conforme visto na Figura 4.33, o laser induz a criação de nível virtual no PQ

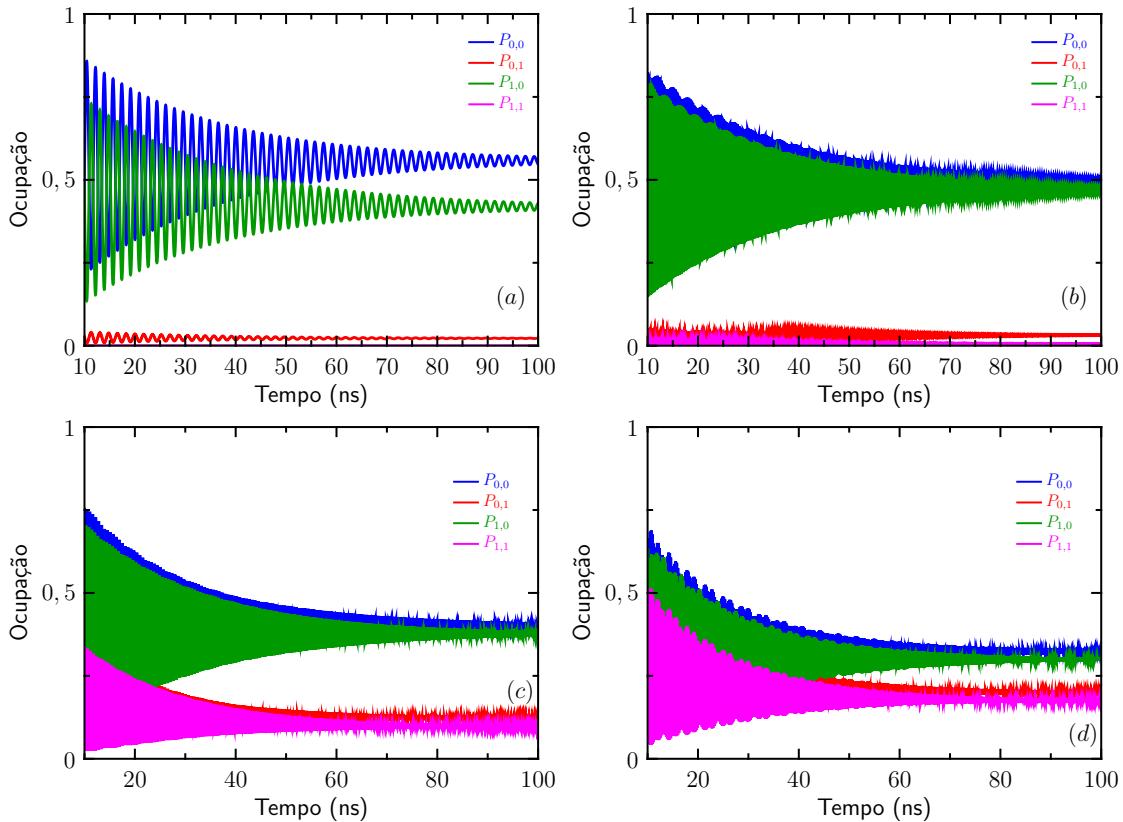


Figura 4.30 – Evolução da população do estado $|1, 0\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega = 0, 01 \Theta$, em (b) $\Omega = 0, 1 \Theta$, em (c) $\Omega = 0, 5 \Theta$ e em (d) $\Omega = 1 \Theta$. A frequência das oscilações é proporcional à intensidade do laser.

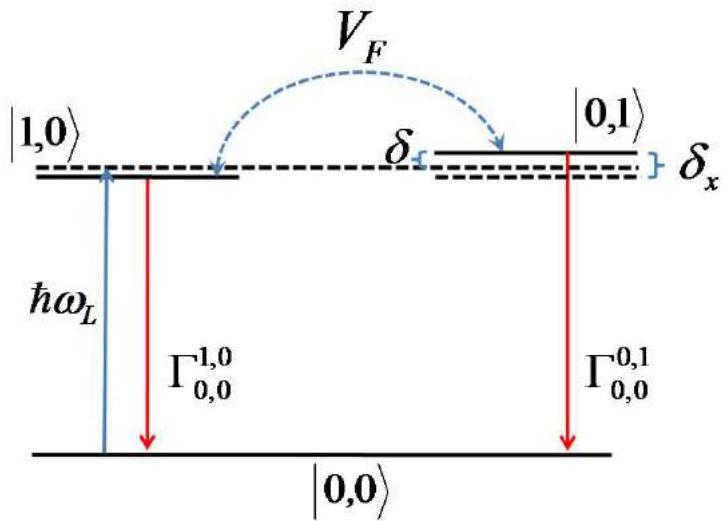


Figura 4.31 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $|1, 1\rangle$. $\delta_x = -0, 4 \text{ meV}$ e $\delta = -0, 19 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando apenas ponto quântico doador.

doador, que tem uma separação energética de $0, 425 \text{ meV}$, e a partir desse nível a energia é transferida para o PQ aceitador, que a propósito, não está em ressonância com o PQ

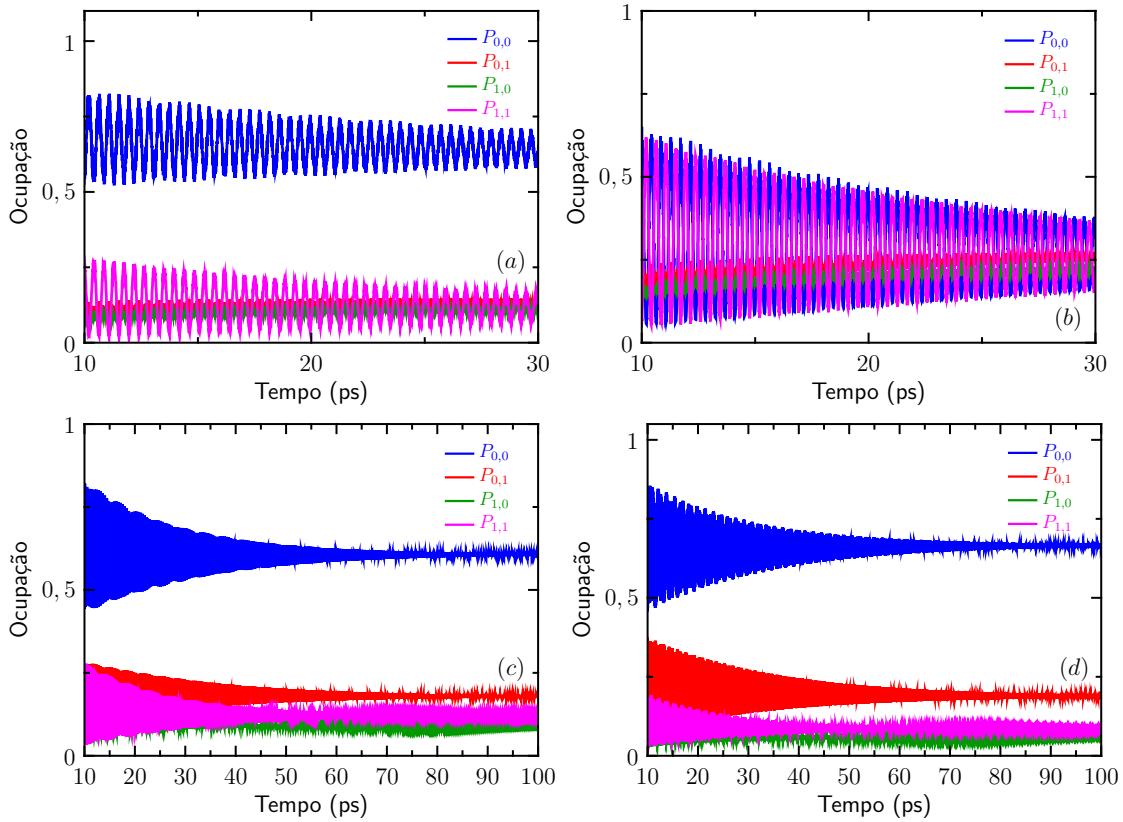


Figura 4.32 – Evolução da população do estado $|1, 1\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega = 0, 08 \Theta$, em (b) $\Omega = 0, 1 \Theta$, em (c) $\Omega = 0, 15 \Theta$ e em (d) $\Omega = 0, 2 \Theta$. A intensidade do laser foi variada apenas uma ordem de grandeza, entretanto a população no estado $|1, 1\rangle$ variou drasticamente.

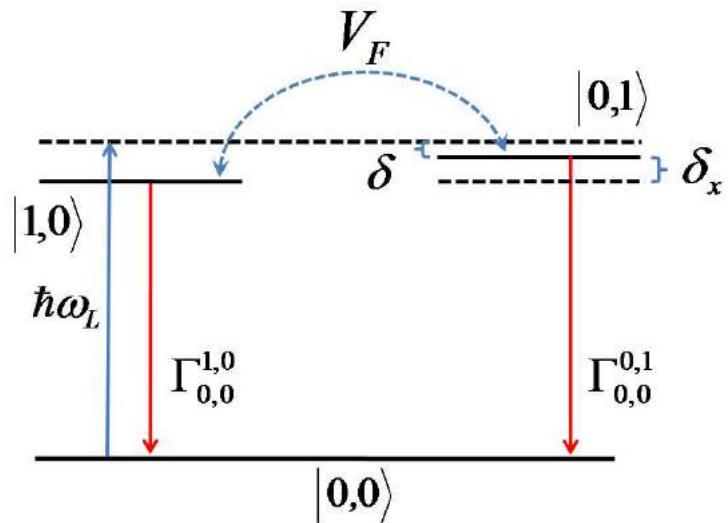


Figura 4.33 – Ilustração dos níveis de energia para ocupação do estado $|0, 1\rangle$. $\delta_x = -0, 4 \text{ meV}$ e $\delta = 0, 025 \text{ meV}$. Laser contínuo excitando apenas ponto quântico doador.

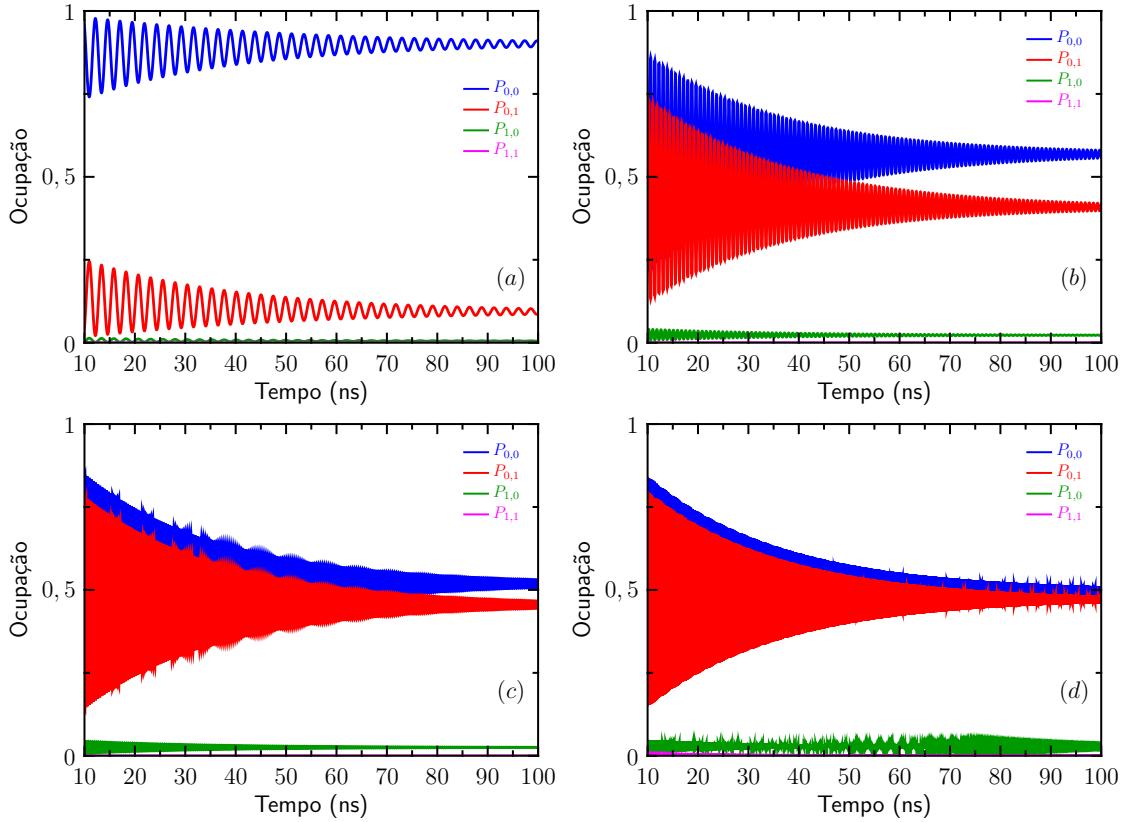


Figura 4.34 – Evolução da população do estado $|0, 1\rangle$ usando um laser contínuo. Intensidade em (a) $\Omega = 0,001 \Theta$, em (b) $\Omega = 0,005 \Theta$, em (c) $\Omega = 0,01 \Theta$ e em (d) $\Omega = 0,1 \Theta$.

doador, uma vez que possuem uma diferença em energia de $0,025 \text{ meV}$, contrariando as previsões da teoria de Förster, que afirma a necessidade de ressonância entre os níveis de energia.

A evolução temporal, para o estado $|0, 1\rangle$, usando como excitação um laser pulsado, assim como foi feito para o caso em que ambos os PQs são excitados é mostrado na Figura 4.35. As evoluções temporais usando laser pulsado para os outros estados não são apresentadas, uma vez que já foram bem discutidas anteriormente e não mostraram nenhum comportamento fora do esperado.

É interessante notar que quando a intensidade do laser está muito baixa, Figura 4.35 (a), apenas o estado $|0, 1\rangle$ é populado, ou seja, a população vai do estado fundamental diretamente para o estado $|0, 1\rangle$, sem passar pelo estado $|1, 0\rangle$, que a propósito, é o único estado que é acoplado com estado fundamental através do laser. Com o aumento da intensidade do laser são vistas oscilações de Rabi mais definidas, entre os estados $|1, 0\rangle$ e $|0, 1\rangle$, Figuras 4.35 (b) e 4.35 (c). Na Figura 4.35 (d), é visto uma troca mais intensa durante o momento em que o laser interage com o sistema e oscilações de Rabi com intensidade média menor do que nas Figuras (b) e (c), isto é devido ao fato já comentado anteriormente de que altas intensidades do laser alteram os níveis de energia.

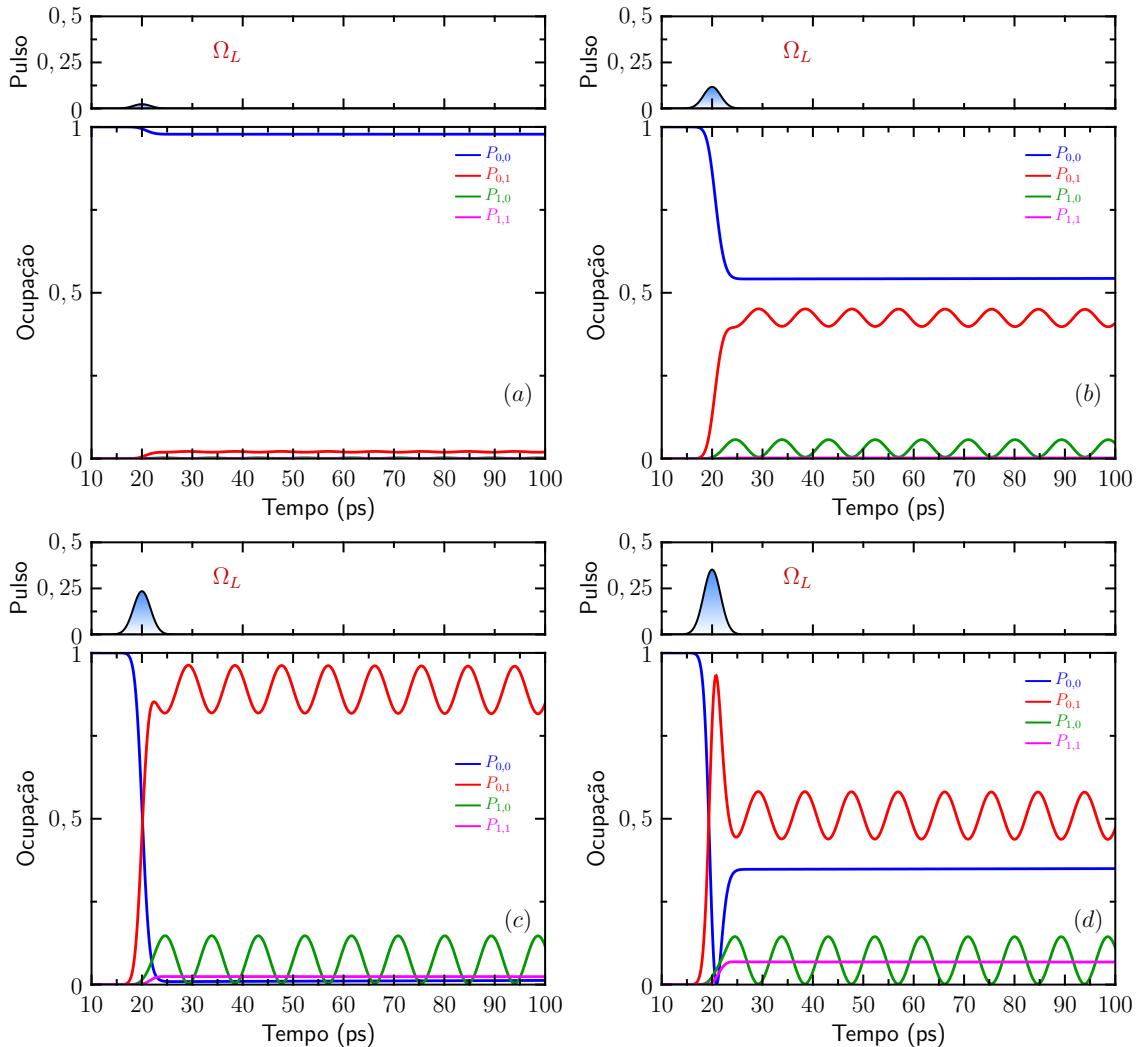


Figura 4.35 – Evolução da população do estado $|0, 1\rangle$, onde o sistema é excitado por um laser pulsado. Intensidade em (a) $\Omega = 0, 1 \Theta$, em (b) $\Omega = 0, 5 \Theta$, em (c) $\Omega = 1 \Theta$ e em (d) $\Omega = 1, 5 \Theta$. São observadas oscilações bem definidas entre os estados $|1, 0\rangle$ e $|0, 1\rangle$.

4.3 Três Pontos Quânticos acoplados via FRET

A Figura 4.36 representa a situação estudada neste capítulo. Consiste em 3 pontos quânticos acoplados via FRET.

A representação dos níveis de energia para este sistema é mostrada na Figura 4.37. A base escolhida é $\{|0\rangle = |0, 0, 0\rangle, |1\rangle = |1, 0, 0\rangle, |2\rangle = |0, 1, 0\rangle, |3\rangle = |0, 0, 1\rangle, |4\rangle = |1, 1, 0\rangle, |5\rangle = |0, 1, 1\rangle, |6\rangle = |1, 0, 1\rangle, |7\rangle = |1, 1, 1\rangle\}$.

Na base escolhida, o Hamiltoniano geral é dado por:

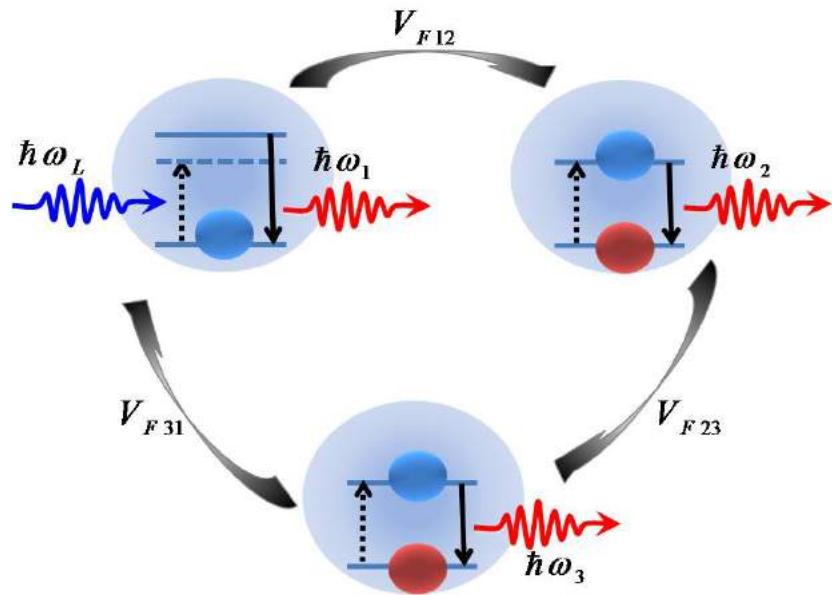


Figura 4.36 – Representação esquemática de três pontos quânticos acoplados via FRET.

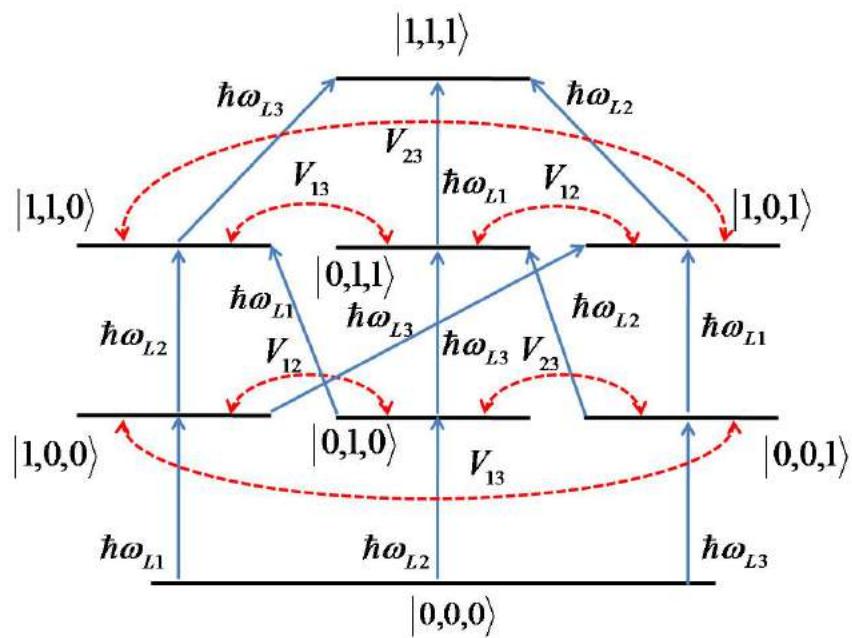


Figura 4.37 – Representação esquemática dos níveis de energia de 3 PQs, acoplados via FRET, com todas as possibilidades de acoplamento, assumindo que três lasers de frequências $\hbar\omega_{L1}$, $\hbar\omega_{L2}$ e $\hbar\omega_{L3}$ excitam os PQs 1, 2 e 3, respectivamente.

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{i=0}^7 E_i |i\rangle\langle i| \\
& + \frac{\hbar\Omega_1}{2} [(e^{i\omega_{L1}t} + e^{-i\omega_{L1}t})(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0| + |2\rangle\langle 4| + |4\rangle\langle 2| \\
& + |3\rangle\langle 5| + |5\rangle\langle 3| + |6\rangle\langle 7| + |7\rangle\langle 6|)] \\
& + \frac{\hbar\Omega_2}{2} [(e^{i\omega_{L2}t} + e^{-i\omega_{L2}t})(|0\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 4| + |4\rangle\langle 1| \\
& + |3\rangle\langle 6| + |6\rangle\langle 3| + |5\rangle\langle 7| + |7\rangle\langle 5|)] + \\
& + \frac{\hbar\Omega_3}{2} [(e^{i\omega_{L3}t} + e^{-i\omega_{L3}t})(|0\rangle\langle 3| + |3\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 5| + |5\rangle\langle 1| \\
& + |2\rangle\langle 6| + |6\rangle\langle 2| + |4\rangle\langle 7| + |7\rangle\langle 4|)] \\
& + V_{12}(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| + |5\rangle\langle 6| + |6\rangle\langle 5|) \\
& + V_{13}(|1\rangle\langle 3| + |3\rangle\langle 1| + |4\rangle\langle 5| + |5\rangle\langle 4|) \\
& + V_{23}(|2\rangle\langle 3| + |3\rangle\langle 2| + |4\rangle\langle 6| + |6\rangle\langle 4|).
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Para essa situação, a transformada unitária que remove completamente a dependência temporal do Hamiltoniano foi encontrada como sendo:

$$\begin{aligned}
U = & |0\rangle\langle 0| + e^{i\omega_{L1}t} [|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| + |3\rangle\langle 3|] + e^{2i\omega_{L1}t} [|4\rangle\langle 4| + |5\rangle\langle 5| + |6\rangle\langle 6|] \\
& + e^{3i\omega_{L1}t} |7\rangle\langle 7|.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Foi visto que essa transformada só é válida para a situação em que $\omega_{L1} = \omega_{L2} = \omega_{L3} = \omega_L$, ou seja, só é possível remover completamente a dependência temporal do Hamiltoniano se todos os lasers que excitam o sistema possuírem a mesma frequência.

Aplicando a transformada unitária encontrada, o novo Hamiltoniano, agora independente do tempo, passa a ser dado por:

$$\begin{aligned}
H = & \hbar(\omega_1 - \omega_L) |1\rangle\langle 1| + \hbar(\omega_2 - \omega_L) |2\rangle\langle 2| + \hbar(\omega_3 - \omega_L) |3\rangle\langle 3| \\
& + \hbar(\omega_1 + \omega_2 - 2\omega_L) |4\rangle\langle 4| + \hbar(\omega_1 + \omega_3 - 2\omega_L) |5\rangle\langle 5| + \hbar(\omega_2 + \omega_3 - 2\omega_L) |6\rangle\langle 6| \\
& + \hbar(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - 3\omega_L) |7\rangle\langle 7| + \frac{\hbar\Omega_1}{2} (|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0| + |2\rangle\langle 4| + |4\rangle\langle 2| \\
& + |3\rangle\langle 5| + |5\rangle\langle 3| + |6\rangle\langle 7| + |7\rangle\langle 6|) + \frac{\hbar\Omega_2}{2} (|0\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 4| + |4\rangle\langle 1| \\
& + |3\rangle\langle 6| + |6\rangle\langle 3| + |5\rangle\langle 7|) + \frac{\hbar\Omega_3}{2} (|0\rangle\langle 3| + |3\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 5| + |5\rangle\langle 1| \\
& + |2\rangle\langle 6| + |6\rangle\langle 2| + |4\rangle\langle 7| + |7\rangle\langle 4|) + V_{12}(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| + |5\rangle\langle 6| + |6\rangle\langle 5|) \\
& + V_{13}(|1\rangle\langle 3| + |3\rangle\langle 1| + |4\rangle\langle 5| + |5\rangle\langle 4|) + V_{23}(|2\rangle\langle 3| + |3\rangle\langle 2| + |4\rangle\langle 6| + |6\rangle\langle 4|).
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Escrevendo o Hamiltoniano na forma matricial, na base $\{|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle, |5\rangle, |6\rangle, |7\rangle\}$

e definindo $\delta = \omega_L - \omega_1$, $\delta_1 = \omega_2 - \omega_1$ e $\delta_2 = \omega_3 - \omega_1$, tem-se:

$$H = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\hbar\Omega_1}{2} & \frac{\hbar\Omega_2}{2} & \frac{\hbar\Omega_3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\hbar\Omega_1}{2} & -\delta & V_{12} & V_{13} & \frac{\hbar\Omega_2}{2} & 0 & \frac{\hbar\Omega_3}{2} & 0 \\ \frac{\hbar\Omega_2}{2} & V_{12} & (\delta_1 - \delta) & V_{23} & \frac{\hbar\Omega_1}{2} & \frac{\hbar\Omega_3}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\hbar\Omega_3}{2} & V_{13} & V_{23} & (\delta_2 - \delta) & 0 & \frac{\hbar\Omega_2}{2} & \frac{\hbar\Omega_1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\hbar\Omega_2}{2} & \frac{\hbar\Omega_1}{2} & 0 & (\delta_1 - 2\delta) & V_{13} & V_{23} & \frac{\hbar\Omega_3}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\hbar\Omega_3}{2} & \frac{\hbar\Omega_2}{2} & V_{13} & (\delta_2 - 2\delta) & V_{12} & \frac{\hbar\Omega_1}{2} \\ 0 & \frac{\hbar\Omega_3}{2} & 0 & \frac{\hbar\Omega_1}{2} & V_{23} & V_{12} & (\delta_1 + \delta_2 - 2\delta) & \frac{\hbar\Omega_2}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\hbar\Omega_3}{2} & \frac{\hbar\Omega_1}{2} & \frac{\hbar\Omega_2}{2} & (\delta_1 + \delta_2 - 3\delta) \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Primeiramente, o sistema foi simplificado, sendo feito $V_{13} = 0$. Com isto, o sistema se reduz a uma cadeia linear composta por três pontos quânticos, conforme Figura 4.38. Assumiu-se também que o laser excita apenas o primeiro ponto quântico da cadeia, que é equivalente a fazer $\Omega_2 = 0$ e $\Omega_3 = 0$. Além disto, foi considerado que $V_{12} = V_{13} = V_F$.

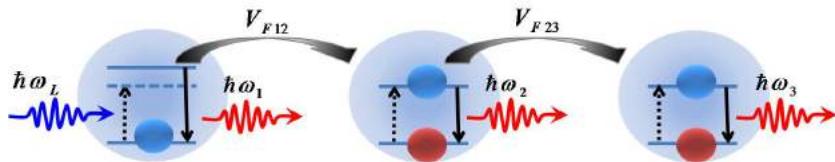


Figura 4.38 – Representação da cadeia linear de pontos quânticos acoplados via FRET.

A Figura 4.39 mostra a ocupação média dos estados fundamental e $|3\rangle$, respectivamente. As energias dos PQ_1 e PQ_3 da cadeia foram mantidas constantes e foram variadas as energias do laser o do PQ_2 , ou seja, $\delta_2 = 0$.

Escolhendo o valor arbitrário de $\delta_1 = -0,25 \text{ meV}$ na Figura 4.39(a), são observadas várias linhas que correspondem aos acoplamentos entre o estado fundamental e os outros estados do Hamiltoniano, sendo necessário portanto simular o acoplamento médio dos outros estados do Hamiltoniano para melhor entendimento. O estado $|3\rangle$ é o estado de interesse neste caso, uma vez que o mesmo corresponde ao estado excitado do último ponto quântico da cadeia (PQ_3), sua ocupação média é mostrada na Figura 4.39(b).

Para a simulação da ocupação média unidimensional, em função de δ , foi escolhido o valor arbitrário $\delta_1 = -0,25 \text{ meV}$, o resultado é mostrado na Figura 4.40. São observados no mínimo seis picos de acoplamento entre o estado fundamental e o estado $|3\rangle$, sendo escolhido para evolução do Hamiltoniano o valor de maior intensidade, correspondendo a $\delta = 0,04 \text{ meV}$, conforme linha pontilhada na Figura 4.40.

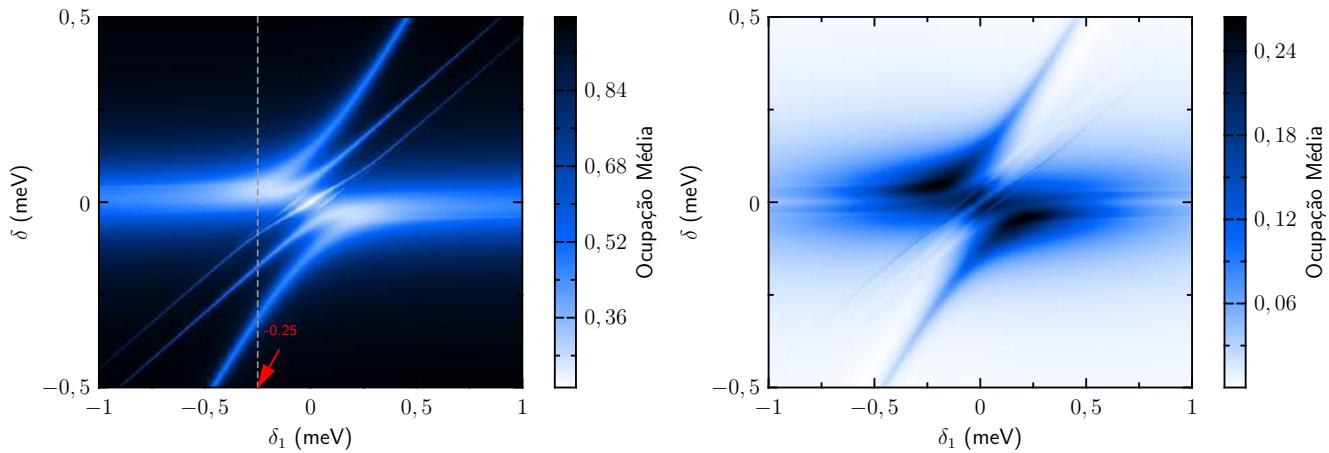


Figura 4.39 – 3 QD, 1 laser, $\delta_1 = \omega_2 - \omega_1$, $\omega_1 = \omega_3$, $V_{12} = V_{23} = 0,1 \text{ meV}$ e $V_{13} = 0$. Em (a) a ocupação média do estado Fundamental e em (b) a ocupação média do estado $|3\rangle$.

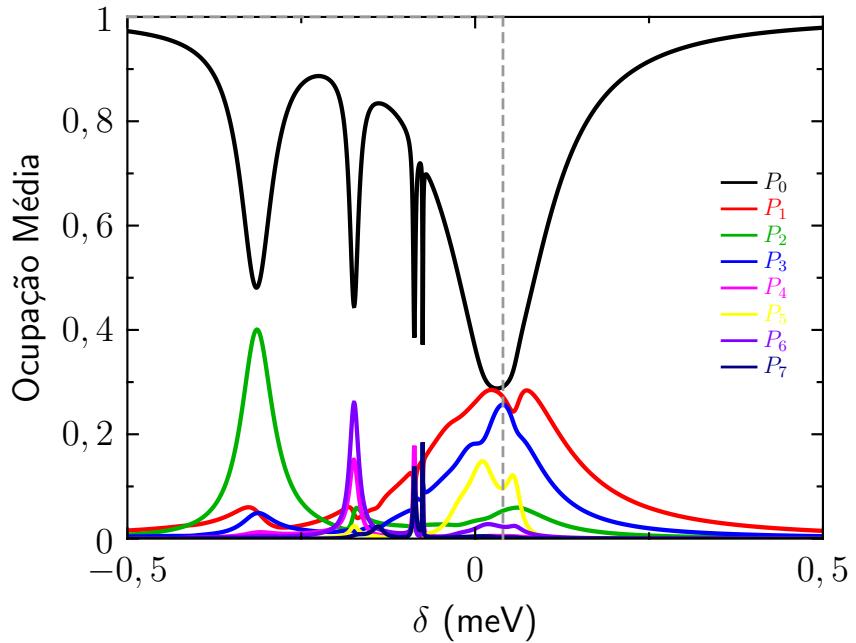


Figura 4.40 – Média ocupacional do sistema em função de δ , mantendo-se $\delta_1 = -0,25 \text{ meV}$. A linha pontilhada destava o valor de maior intensidade do acoplamento entre o estado fundamental e o estado $|3\rangle$.

É interessante notar, que a reta pontilhada da Figura 4.40 cruza as curvas vermelha, azul, amarela, verde e roxa (com menor intensidade), essas curvas correspondem respectivamente aos estados $|1\rangle = |1, 0, 0\rangle$, $|3\rangle = |0, 0, 1\rangle$, $|5\rangle = |0, 1, 1\rangle$, $|2\rangle = |0, 1, 0\rangle$ e $|6\rangle = |1, 0, 1\rangle$. É possível observar então, que nesta configuração todos estados que correspondem a um único exciton em um ponto quântico ou no outro são populados, ou seja, o laser excita o primeiro ponto quântico ($|1\rangle = |1, 0, 0\rangle$) e a população migra através do segundo ponto quântico ($|2\rangle = |0, 1, 0\rangle$) até popular o último ponto quântico da cadeia ($|3\rangle = |0, 0, 1\rangle$).

A evolução temporal do estado $|3\rangle$ para o caso de excitação através de um laser contínuo é mostrada na Figura 4.41, sendo usado os parâmetros $\delta = 0,04 \text{ meV}$ e $\delta_1 = -0,25 \text{ meV}$. Como observado, é possível um acoplamento entre o estado fundamental e o estado excitado do terceiro ponto da cadeia, desde que exista estados intermediários para a migração da excitação.

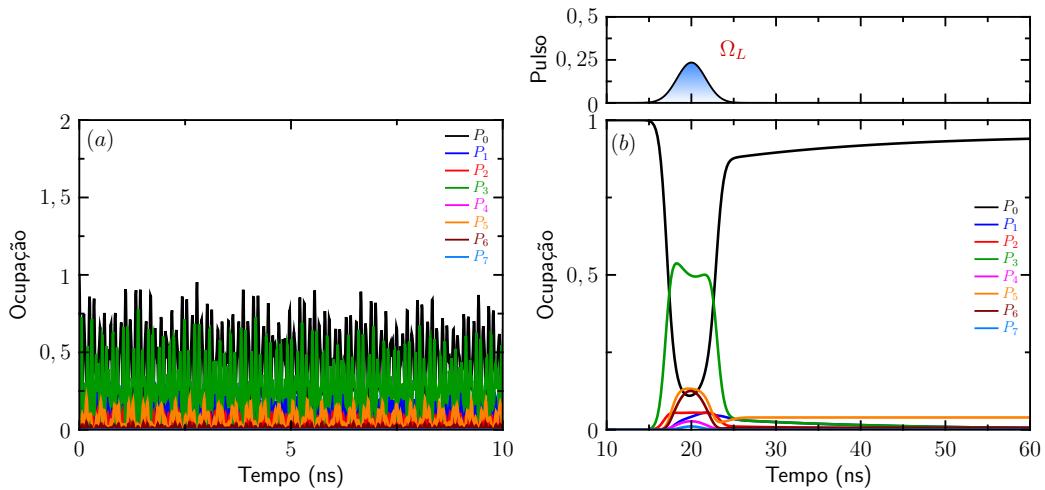


Figura 4.41 – Evolução temporal do estado $|3\rangle$. Parâmetros: $\delta = 0,04 \text{ meV}$, $\delta_1 = -0,25 \text{ meV}$, $V_{12} = V_{23} = 0,1 \text{ meV}$, $V_{13} = 0$, $\Omega_2 = \Omega_3 = 0$. Em (a) usando um laser contínuo com $\Omega_1 = 0,08 \Theta$ e em (b) um laser pulsado com $\Omega_1 = 1 \Theta$.

Outra possibilidade da migração alcançar o estado excitado do terceiro ponto quântico da cadeia é através do estudo do estado $|6\rangle$ do hamiltoniano, uma vez que o mesmo é composto por um éxciton no primeiro e no último ponto quântico da cadeia. A evolução temporal do estado $|6\rangle$ para o caso de excitação através de um laser contínuo é mostrada na Figura 4.42, com os parâmetros $\delta_1 = -0,25 \text{ meV}$ e $\delta = -0,174 \text{ meV}$.

São vistas oscilações de Rabi bem definidas entre o estado fundamental e os estados $|4\rangle$ e $|6\rangle$, sendo o estado $|6\rangle$ o de maior intensidade.

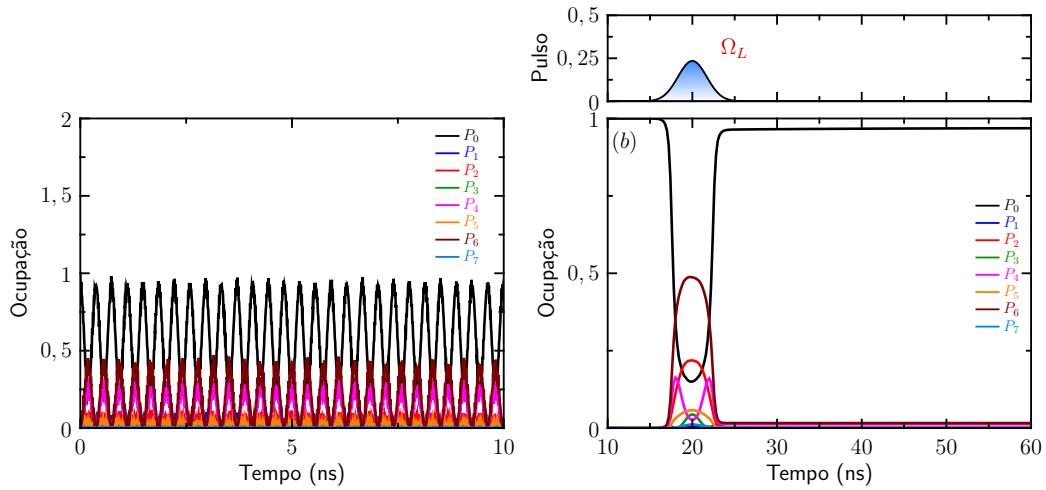


Figura 4.42 – Evolução temporal do estado $|6\rangle$. Parâmetros: $\delta = -0,174\text{ meV}$, $\delta_1 = -0,25\text{ meV}$, $V_{12} = V_{23} = 0,1\text{ meV}$, $V_{13} = 0$, $\Omega_2 = \Omega_3 = 0$. Em (a) usando um laser contínuo com $\Omega_1 = 0,08\Theta$ e em (b) um laser pulsado com $\Omega_1 = 1\Theta$.

4.3.1 Conclusões do Capítulo

As simulações mostraram que com a escolha certa dos parâmetros é possível popular cada estado do sistema com total controle. Tais parâmetros são a diferença de energia entre os níveis dos pontos quânticos, a diferença de energia entre o laser e os níveis de energia dos pontos quânticos e a intensidade do laser.

Ao contrário do previsto por Förster, foi possível observar transferência de energia mesmo não havendo ressonância entre os níveis de energia, sendo possível através dos níveis virtuais de energia criados pelo laser.

Nas simulações de uma cadeia linear de pontos quânticos é demonstrada a possibilidade de um processo de migração de energia ao longo da cadeia, sendo um dos requisitos necessários para aplicações em células solares, uma vez que as cargas geradas em uma célula fotovoltaica devem alcançar os terminais.

5 Procedimento Experimental

5.1 Varredura Superficial da Microluminescência

Quando um laser excita determinada amostra semicondutora, elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução, dependendo da intensidade do laser, passa a haver uma alta densidade de elétrons livres na banda de condução, bem como uma alta densidade de buracos na banda de valência. Devido à alta concentração de portadores na região em que o laser é focalizado, vários processos acontecem para diminuir esta alta concentração, tais como, recombinação radiativa e não-radiativa, reabsorção e difusão de portadores.

Na difusão, os portadores podem se deslocar grandes distâncias dentro da amostra (da ordem de micrômetros), antes de ocorrer o processo de recombinação. A difusão de portadores, e consequentemente a luminescência na amostra, apresenta um perfil gaussiano. A distância entre o ponto de focalização do laser e o ponto máximo em que é possível medir luminescência, ou seja, a distância entre o pico da gaussiana e a posição em que a gaussiana vai a zero é chamada de comprimento de difusão (L_D). Apesar do processo de difusão de portadores ser tridimensional, o comprimento de difusão é medido ao longo de uma superfície interna da amostra. Em coordenadas polares, L_D é a medida radial da difusão. Admite-se que o processo de difusão de portadores é homogêneo, ou seja, apresenta simetria angular, portanto, mede-se apenas em uma dimensão. Através da técnica de Varredura Superficial da Microluminescência (*Microluminescence Surface Scan Technique*-MSST) é possível medir de forma direta o comprimento de difusão dos portadores (MONTE et al., 1997). Detalhes do aparato experimental usado na técnica de Varredura Superficial da Microluminescência são mostrados na Figura 5.1.

As medidas de MSST foram realizadas a temperatura ambiente, usando um laser de diodo com emissão em 532 nm e potência $\sim 5\text{ mW}$. Um conjunto de lentes é usado para manter o feixe colimado. Além das lentes usadas exclusivamente para manter o laser colimado, uma lente objetiva ($10x$, $AN=0,28$) é usada para focalizar o laser na superfície da amostra em uma área de aproximadamente $2\text{ }\mu\text{m}$ (largura à meia altura). Após a absorção do laser pela amostra, possível transferência e migração de energia, a radiação emitida pela amostra é captada pela mesma objetiva e redirecionada no sentido contrário ao laser de excitação. Um divisor de feixe (*beam splitter*) é usado para direcionar a luz emitida pela amostra para o sistema de detecção. A luz que chega ao sistema de detecção é composta por radiação emitida pela amostra e radiação emitida pelo laser que sofre reflexão na superfície da amostra. Para garantir que a luz medida seja apenas a radiação proveniente da amostra um filtro colorido é usado para filtrar a luz que chega ao detector, bloqueando

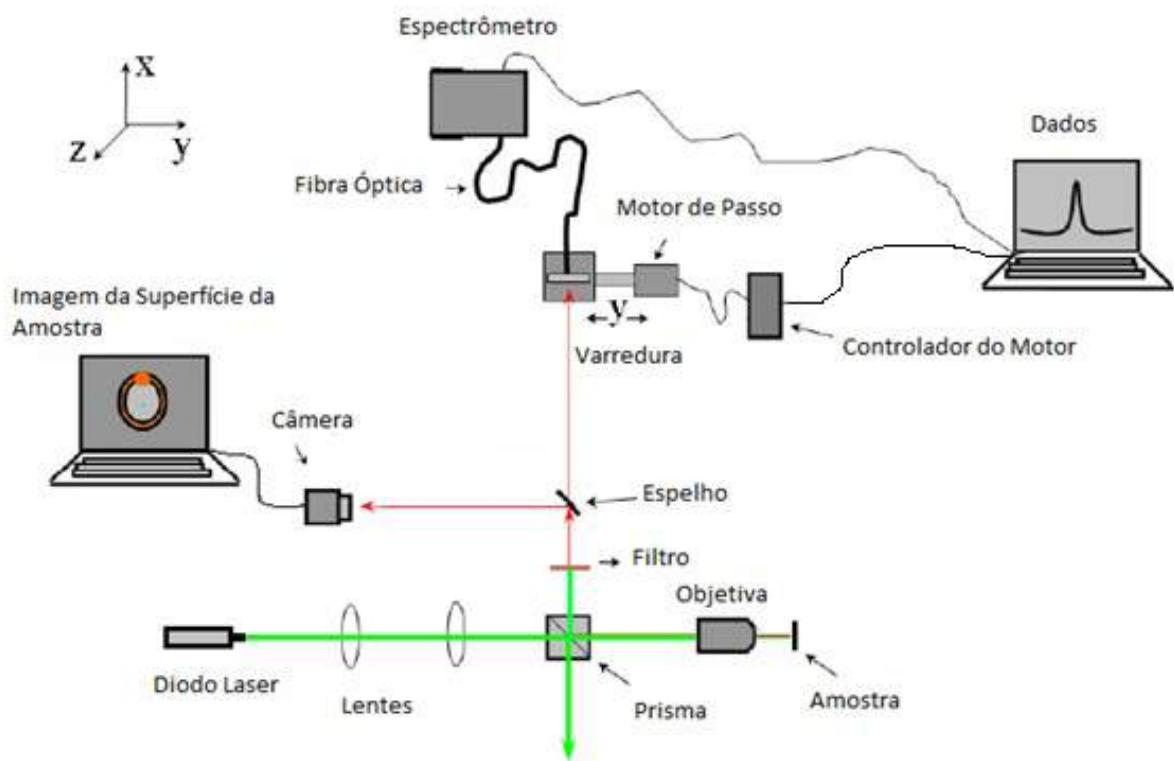


Figura 5.1 – Aparato experimental da técnica de Varredura Superficial da Microluminescência. Uma lente objetiva focaliza o feixe de laser em uma área da ordem de micrômetros na superfície da amostra.

a radiação do laser. Para verificar se a amostra está exatamente no plano de imagem da lente objetiva, um espelho retrátil é colocado após o filtro colorido. O espelho direciona a luz para uma câmera CCD ligada a um computador onde é visualizada a imagem da superfície da amostra, o que permite ajustar com maior precisão a posição da amostra.

No plano de imagem da lente objetiva é posicionado um motor de passo, ao qual é acoplada uma fibra óptica. O motor de passo faz uma varredura unidimensional ao longo da imagem formada pela luminescência da amostra, o que permite medir a luminescência ponto a ponto, com resolução de aproximadamente $1 \mu\text{m}$.

Uma fibra óptica com diâmetro de $50 \mu\text{m}$ é conectada a um espectrômetro modelo HR4000 fabricado pela empresa *Ocean Optics*. Um *software* específico, desenvolvido usando a linguagem de programação LABVIEW, é usado na aquisição dos dados. O mesmo é usado para registrar a intensidade de luz (com comprimento de onda ajustável) que chega ao detector em cada posição do motor.

5.2 Transferência de Energia entre Pontos Quânticos de Seleneto de Cádmio

Neste capítulo é abordada a transferência de energia entre PQs do tipo núcleo-casca, onde o núcleo é formado por Seleneto de Cádmio (CdSe) e a casca por Sulfeto de Zinco (ZnS), que tem como principal função aumentar o confinamento dos portadores, conforme esquema simplificado de estrutura de bandas mostrado na Figura 2.5.

Pontos quânticos de CdSe vêm sendo vastamente estudados principalmente por suas potenciais aplicações biológicas. Uma importante característica que não pode ser ignorada em amostras concentradas de PQs é a possibilidade de transferência de energia, por esse motivo TE em amostras de PQs vem sendo muito estudada (WU et al., 2015; KANG et al., 2015; CHOU; DENNIS, 2015).

Os pontos quânticos foram fabricados pela empresa *Sigma Aldrich*, através da técnica de solução coloidal em tolueno, também chamada de síntese organometálica. A síntese pode ser obtida seguindo as seguintes referências (YI; MOORE, 1990; ZHANG et al., 2001; MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993). Com o intuito de estudar a migração de energia, dois tamanhos de pontos quânticos foram usados. Informações sobre os PQs são mostradas na Tabela 5.1. Todas as medidas realizadas nas amostras de pontos quânticos foram feitas com os pontos quânticos em solução coloidal, os quais foram inseridos dentro de uma cubeta de 1 mm de espessura.

Tabela 5.1 – Classificação, energia do *gap*, comprimento de onda de absorção, comprimento de onda de emissão e tamanho do núcleo dos pontos quânticos estudados.

Classificação	E_g (eV)	λ_{Abs}	λ_{Em}	Tamanho (nm)
Aceitador	2,06	601	615	4,06
Doador	2,10	591	607	3,59

De acordo com as medidas de absorção ópticas realizadas, os pontos quânticos foram nomeados como Aceitadores para $\lambda_{Abs} = 601\text{ nm}$ e como Doadores para $\lambda_{Abs} = 591\text{ nm}$, foi possível calcular o tamanho médio dos núcleos, 4,06 nm e 3,59 nm , respectivamente. Com a medida da posição espectral do pico de absorção óptica é possível estimar o tamanho médio dos PQs através da seguinte fórmula empírica (YU et al., 2003):

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + 41,57, \quad (5.1)$$

em que D corresponde ao diâmetro médio do núcleo e λ ao comprimento de onda do pico de absorção óptica, ambos medidos em nanômetros. O erro no cálculo do tamanho dos PQs usando esta fórmula é de aproximadamente 10%, de acordo com os autores.

Um determinado *ensemble* de pontos quânticos apresenta uma distribuição de tamanhos, fazendo com que PQs de um mesmo *ensemble* possam ser tanto doadores

quanto aceitadores de energia, uma vez que PQs dentro do *ensemble* podem emitir no mesmo comprimento de onda que seus vizinhos absorvem. Por outro lado, quando duas amostras de pontos quânticos, cada uma com um tamanho médio de núcleo diferentes são misturadas, a sobreposição espectral pode ser drasticamente variada, reduzida ou ampliada, dependendo do interesse. Os tamanhos dos pontos quânticos usados aqui, foram escolhidos de tal forma que foi possível um *overlap* de aproximadamente 100%, conforme mostrado na Figura 5.2.

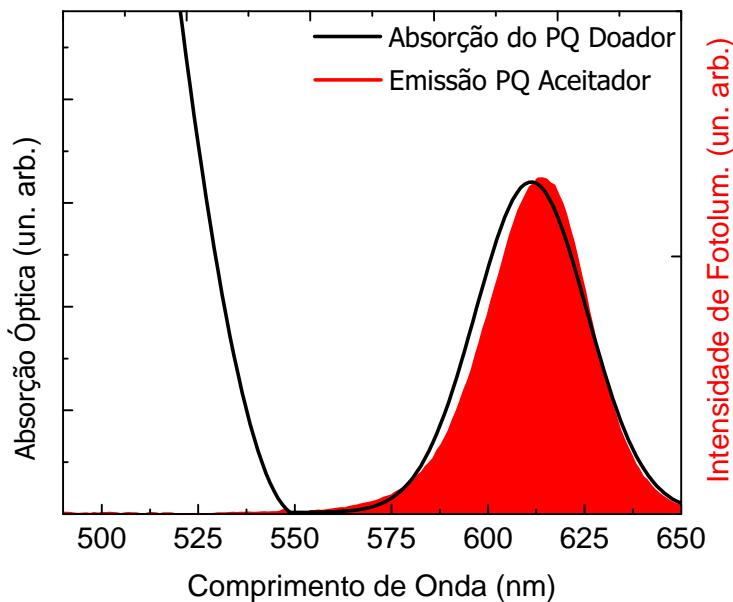


Figura 5.2 – Sobreposição espectral de aproximadamente 100%, amostra contendo dois tamanhos médios de PQs de CdSe/ZnS. Doador 3, 59 nm e Aceitador 4, 06 nm.

Um *overlap* de aproximadamente 100% significa que os níveis excitados do doador e do aceitador estão em ressonância, ou seja, a probabilidade de transferência de energia não-radiativa é máxima, desde que as partículas estejam próximas o suficiente.

O laser é focalizado dentro de uma área micrométrica, excitando portanto, doadores e aceitadores simultaneamente, dessa forma, a luminescência dos pontos quânticos doadores pode ser proveniente tanto pela excitação direta do laser quanto por transferência de energia não-radiativa. Entretanto, fora do *spot* do laser a luminescência é devida exclusivamente à transferência de energia, podendo ser radiativa ou não, dependendo principalmente da distância média entre partículas vizinhas.

O feixe do laser, que normalmente apresenta um perfil gaussiano, é focalizado em uma área de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ de diâmetro (valor encontrado através da largura a meia altura do ajuste gaussiano). Para realizar esta medida, o laser foi focalizado dentro da amostra, e ao invés de realizar a medida no comprimento de onda de emissão da amostra,

a medida é realizada no comprimento de onda do laser. O perfil do laser usado, bem como o ajuste são mostrados na Figura 5.3.

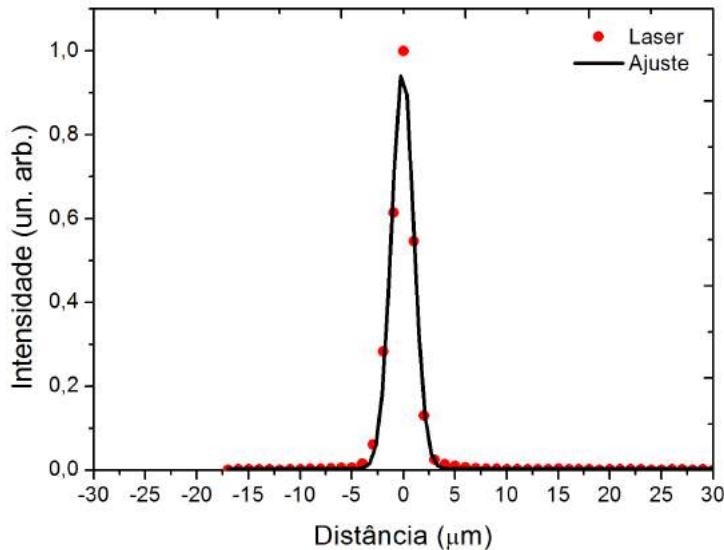


Figura 5.3 – Perfil do laser de diodo usado para excitar as amostras. Ajustado por uma função gaussiana de largura a meia altura de $2,17 \mu m \pm 0,04 \mu m$. Potência média 5 mW e comprimento de onda de 405 nm.

A Figura 5.4 mostra resultados de microluminescência, resolvida espacialmente (onde r é a distância radial a partir do *spot* do laser), de duas amostras: 1- contendo apenas os PQs que foram nomeados como aceitadores (área em vermelho) e 2- contendo doadores e aceitadores (área em azul), ambas medidas do comprimento de onda de emissão dos PQs aceitadores (615 nm).

Como mencionado anteriormente o laser excita uma área de poucos micrômetros, entretanto, observa-se emissão da superfície da amostra com um raio acima de $75 \mu m$ (área em vermelho). Isto é possível devido à migração de energia entre os pontos quânticos, uma vez que há uma distribuição de tamanhos dentro da amostra, o que ocasiona uma alta probabilidade de haver estados em ressonância entre os pontos quânticos.

Quando pontos quânticos doadores são adicionados, na amostra que contém pontos quânticos aceitadores, imediatamente, nota-se um aumento na intensidade da fotoluminescência, este aumento é mostrado em azul na Figura 5.4. As duas medidas são feitas em 615 nm, uma vez que o intuito é identificar mudanças na fotoluminescência do aceitador na ausência e na presença do doador. O *overlap* da amostra que contém doador e aceitador é maior que o *overlap* da amostra que contém apenas aceitadores, consequentemente a transferência de energia é mais eficiente, por isso o surgimento da área em azul. Outra observação muito importante é o fato de que o comprimento de difusão aumenta,

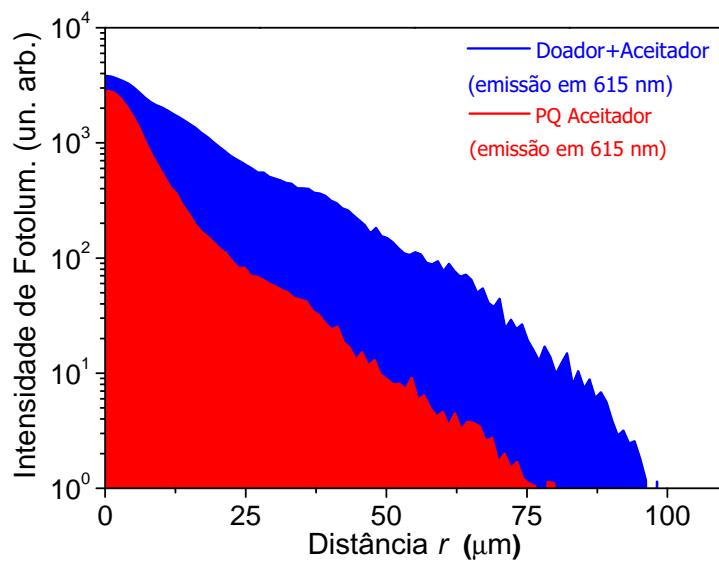


Figura 5.4 – Microluminescência resolvida espacialmente de amostra contendo apenas pontos quânticos aceitadores, medida com comprimento de onda de 615 nm (área vermelha) e amostra contendo pontos quânticos doadores e pontos quântico aceitadores, também medida em 615 nm (área azul). A intensidade e a distância radial da luminescência na amostra contendo PQs doadores e aceitadores é maior quando comparada com a amostra que contém apenas aceitadores.

quando comparado com a amostra que contém apenas aceitadores, passando a ser de aproximadamente $100\text{ }\mu\text{m}$.

O comprimento de difusão também foi medido em função da concentração de pontos quânticos. Foram feitos vários lotes de amostras com os pontos quânticos nomeados aceitadores, a concentração variou de $2,0\cdot10^{-5}\text{ mg}/\mu\text{L}$ a $50,0\cdot10^{-5}\text{ mg}/\mu\text{L}$. As curvas de varredura da microluminescência para seis concentrações diferentes são mostradas na Figura 5.5.

As curvas foram ajustadas de acordo com a equação 2.25 e os correspondentes valores de L_D são mostrados na Figura 5.6. A concentração foi normalizada, adotando-se o valor de referência de $50,0\cdot10^{-5}\text{ mg}/\mu\text{L}$.

É observado uma diminuição do comprimento de difusão a medida que a concentração de pontos quânticos aumenta. Com o aumento da concentração a distância média entre as nanopartículas diminui, consequentemente a distância e o tempo de cada passo diminui. Como o número de partículas vizinhas é alto a probabilidade da energia ser transferida de uma para a outra é grande, entretanto esse processo não se prolonga a grandes distâncias, a radiação fica presa em uma pequena região e acaba decaindo radiativa ou não-radiativamente, processo conhecido como *radiative trapping* (POWELL, 1998).

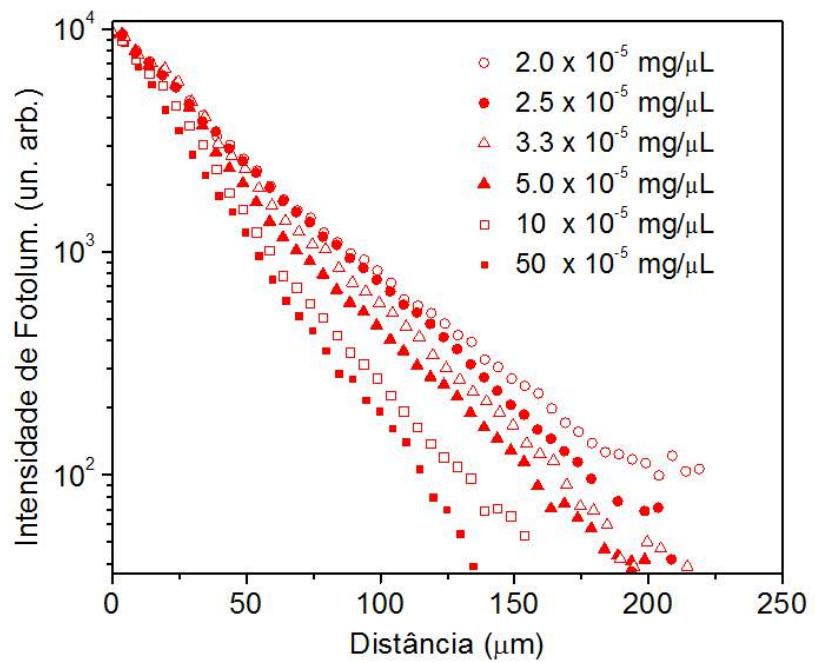


Figura 5.5 – Varredura superficial da microluminescência em função da concentração para amostras contendo pontos quânticos de 4,06 nm de tamanho.

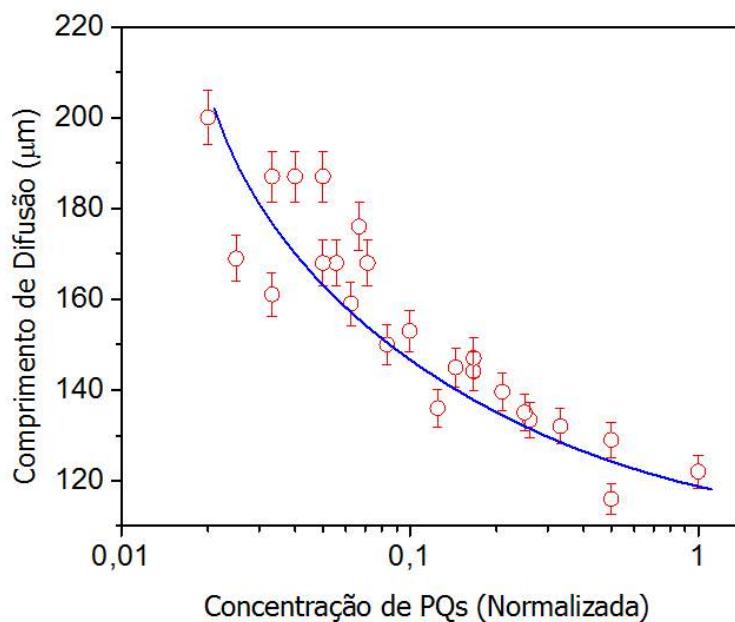


Figura 5.6 – Diminuição do comprimento de difusão em função do aumento da concentração de pontos quânticos. Concentração normalizada em $50 \cdot 10^{-5} \text{ mg}/\mu\text{L}$. A linha contínua não representa ajuste, apenas um guia para evidenciar a diminuição do comprimento de difusão.

Com a diminuição da concentração e consequente aumento da distância média entre as partículas, o comprimento de difusão aumenta até um valor máximo. Para distâncias

maiores, os processos de transferência de energia não-radiativos diminuem de forma que os processos radiativos passam a dominar (LYO, 2009). A concentração ideal em que o valor de L_D é máximo não foi encontrada, uma vez que exigiria um detector mais sensível, entretanto, o fato de haver uma concentração que maximiza o valor de L_D já foi medida pelo nosso grupo de pesquisa, em amostras de vidro dopados com os íons terra-rara neodímio e érbio (MARQUES et al., 2010; SERQUEIRA et al., 2006).

Para a amostra mais concentrada estima-se $R_0 \cong 6,7 \text{ nm}$, esta estimativa foi feita usando a seguinte expressão matemática (CHANDRASEKHAR, 1943):

$$\rho = 0,893 \left(\frac{3V}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5.2)$$

onde ρ representa a distância média entre duas partículas em solução, V o volume da cubeta e n o número de partículas dentro da cubeta.

De acordo com Lyo (LYO, 2009) quando a distância média entre duas partículas é aproximadamente igual a 10 nm o acoplamento FRET é cerca de três ordens de magnitude maior que a transferência de energia radiativa. Dessa forma é possível associar a diminuição do comprimento de difusão em altas concentrações como um indicativo de FRET, uma vez que a concentração das partículas neste trabalho estão dentro desta faixa de distância média. Resultados similares foram observados usando medidas transientes em um sistema de pontos quânticos análogo (LUNZ et al., 2011).

5.2.1 Conclusões da Seção

O fato dos resultados encontrados serem similares aos resultados medidos com técnicas transientes, mostra que a técnica empregada neste trabalho (MSST), que é uma técnica que mede grandezas relacionadas ao estado estacionário do sistema, é capaz de fornecer resultados compatíveis com técnicas resolvidas no tempo.

Observou-se o aumento na intensidade de fotoluminescência, bem como o aumento no comprimento de difusão, de pontos quânticos aceitadores quando na presença de pontos quânticos doadores, evidenciando o papel da transferência de energia não-radiativa em amostras contendo dois tamanhos médios de pontos quânticos.

Mostrou-se também que através da medida do comprimento de difusão, sendo uma medida na escala micrométrica, é possível observar evidências de FRET, fenômeno que ocorre na escala nanométrica.

5.3 Transferência de Energia entre Pontos Quânticos e Zinco Ftalocianina

Existem muitas terapias ao redor do mundo que têm como objetivo o tratamento de câncer. Uma terapia muito promissora nos últimos anos, de interesse tanto clínico como acadêmico, é a terapia fotodinâmica (PDT). Consiste, basicamente, na criação de oxigênio singuleto (1O_2) no interior de um tumor cancerígeno usando luz como agente catalizador (DOUGHERTY et al., 1998). Zinco ftalocianina (ZnPc) é uma molécula orgânica muito usada em PDT pois promove a criação de oxigênio singuleto de forma relativamente eficiente (JIA; JIA, 2012; MULI et al., 2014). Além da eficiência na criação de oxigênio singuleto é de fácil síntese e possui uma grande seção de choque de absorção na parte do infravermelho longo do espectro eletromagnético, dentro da janela óptica do tecido humano (PLAETZER et al., 2009). A representação da molécula de ZnPc é mostrada na Figura 5.7.

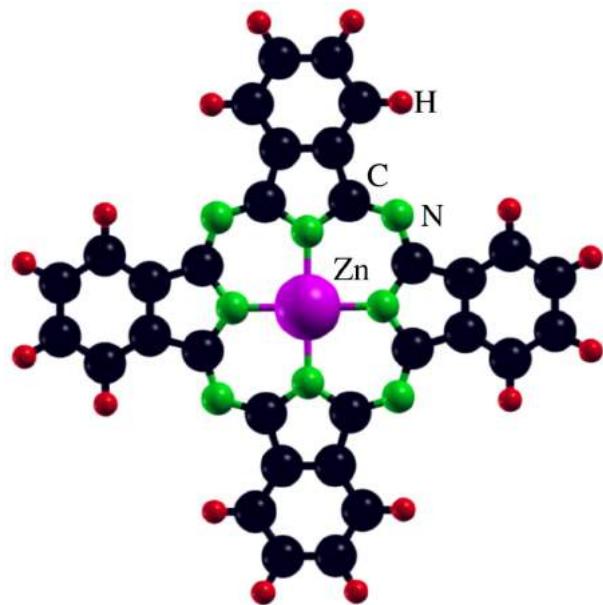


Figura 5.7 – Molécula de Zinco Ftalocianina (AMIN; NAZIR; SCHWINGENSCHLÖGL, 2013).

Pontos quânticos vêm sendo empregados como agentes doadores de energia para moléculas orgânicas, uma vez que é relativamente fácil variar o tamanho e portanto a sobreposição espectral dos pontos quânticos com as moléculas orgânicas (NYK et al., 2010; SHIVKUMAR et al., 2013; YAN et al., 2014). Com o intuito de aumentar a excitação das moléculas de ZnPc e, consequentemente, aumentar a produção de oxigênio singuleto, pontos quânticos de seleneto de cádmio (CdSe/ZnS) foram inseridos em amostras de ZnPc, uma vez que pontos quânticos de seleneto de cádmio apresentam uma absorção óptica que cobre boa parte do espectro visível (AZEVEDO et al., 2014).

As amostras foram constituídas pelos mesmos PQs estudados na seção anterior

(CdSe/ZnS), entretanto, adquiridos da empresa *Sigma-Aldrich* e Zinco ftalocianina em pó, também adquirida da empresa *Sigma-Aldrich*. Inicialmente, os PQs apresentavam a concentração nominal de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mg}/\mu\text{L}$. De acordo com as medidas ópticas, apresentam o pico de fotoluminescência em aproximadamente 630 nm ($\lambda_{em} = 630 \text{ nm}$), e um pico de absorção óptica em 601 nm ($\lambda_{abs} = 601 \text{ nm}$), Figura 5.8. Na Figura 5.8 é observado uma área considerável de sobreposição espectral, dessa forma, existe uma grande probabilidade de haver transferência de energia $PQ \rightarrow PQ$, fenômeno o qual já foi estudado por nosso grupo (AZEVEDO et al., 2014).

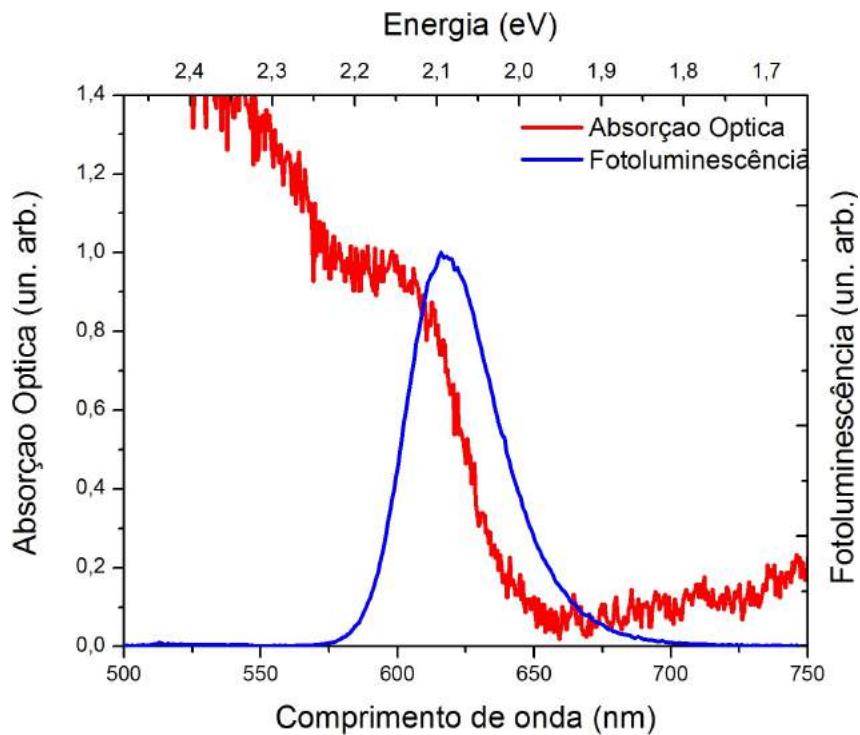


Figura 5.8 – Sobreposição do espectro de absorção óptica e do espectro de fotoluminescência dos Pontos Quânticos de CdSe/ZnS em tolueno.

A Zinco Ftalocianina foi diluída em tolueno até atingir o ponto de saturação da solução. Seus espectros de fotoluminescência e absorção óptica são mostrados na Figura 5.9. Na curva de absorção óptica é possível identificar dois picos mais intensos que correspondem às transições $S_0 \rightarrow S_1$ ($\lambda_{abs} = 673 \text{ nm}$) e $S_0 \rightarrow S_2$ ($\lambda_{abs} = 345 \text{ nm}$). Também é possível identificar dois picos de menor intensidade, $\lambda_{abs} = 645 \text{ nm}$ e $\lambda_{abs} = 606 \text{ nm}$, relacionados com transições vibracionais (SAVOLAINEN et al., 2008). No espectro de foluminescência é observado um deslocamento de 8 nm para maiores comprimentos de onda (*Stoke-shift*), centrado em 680 nm , e dois picos de menor intensidade $\lambda_{em} = 630 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 744 \text{ nm}$.

Como mencionado anteriormente, para haver transferência de energia do tipo FRET é necessário distância entre partículas na ordem de dezenas de nanômetros, o que deduz-se ocorrer em tais amostras uma vez que a solução está saturada de ZnPc. O outro requisito é

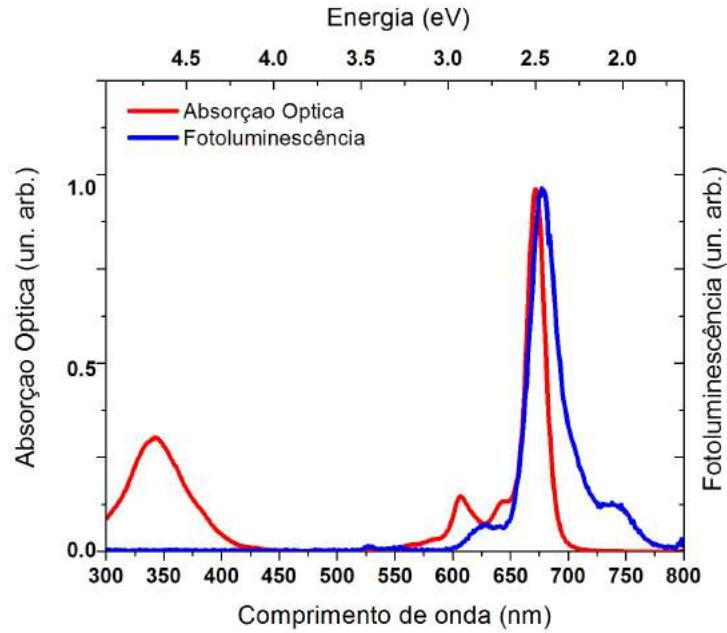


Figura 5.9 – Sobreposição do espectro de absorção óptica e do espectro de fotoluminescência da Ftalocianina em Tolueno.

a subreposição espectral entre PL do doador e absorção óptica do aceitador. A sobreposição espectral entre a PL dos PQs e a absorção óptica da ZnPc é mostrada na Figura 5.10.

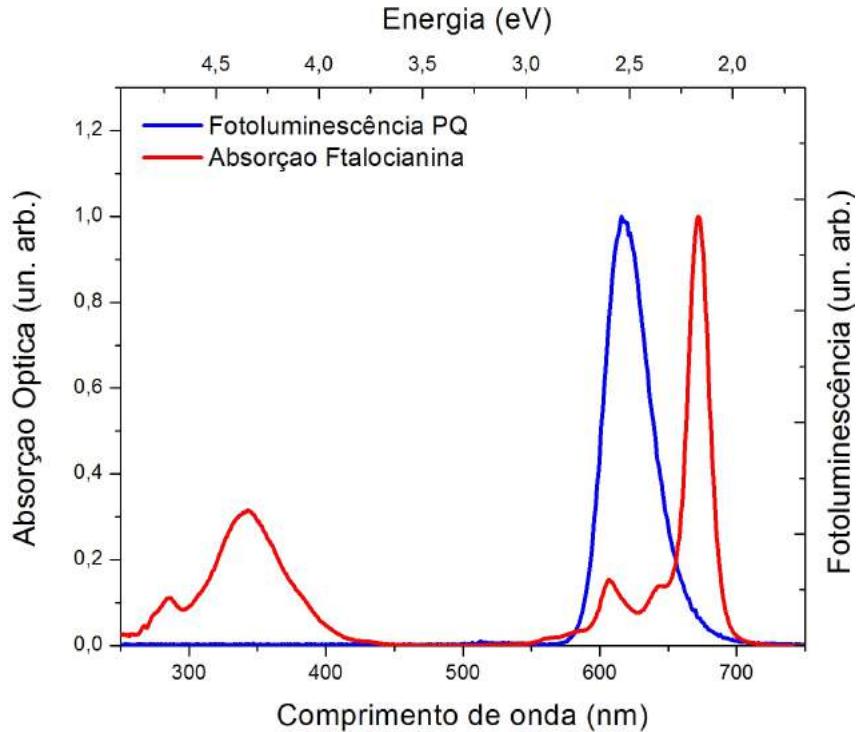


Figura 5.10 – Sobreposição entre o espectro de absorção óptica da Zinco Ftalocianina e do espectro de fotoluminescência dos pontos quânticos.

O espectro de fotoluminescência dos PQs sobrepõem completamente a absorção

óptica dos estados vibracionais da ZnPc e uma porcentagem sobropõe a absorção óptica da transição $S_0 \rightarrow S_1$. Com essas duas condições satisfeitas é esperado que haja transferência de energia entre PQ e ZnPc.

Com o intuito de analisar a possibilidade de haver TE da ZnPc para o PQ a sobreposição espectral entre a fotoluminescência da ZnPc e a absorção dos PQs é mostrada na Figura 5.11. Como pode ser observado a área de sobreposição é muito pequena, quanto comparada, por exemplo, com as Figuras 5.8 e 5.9, portanto a transferência de energia $ZnPc \rightarrow PQ$ será desprezada.

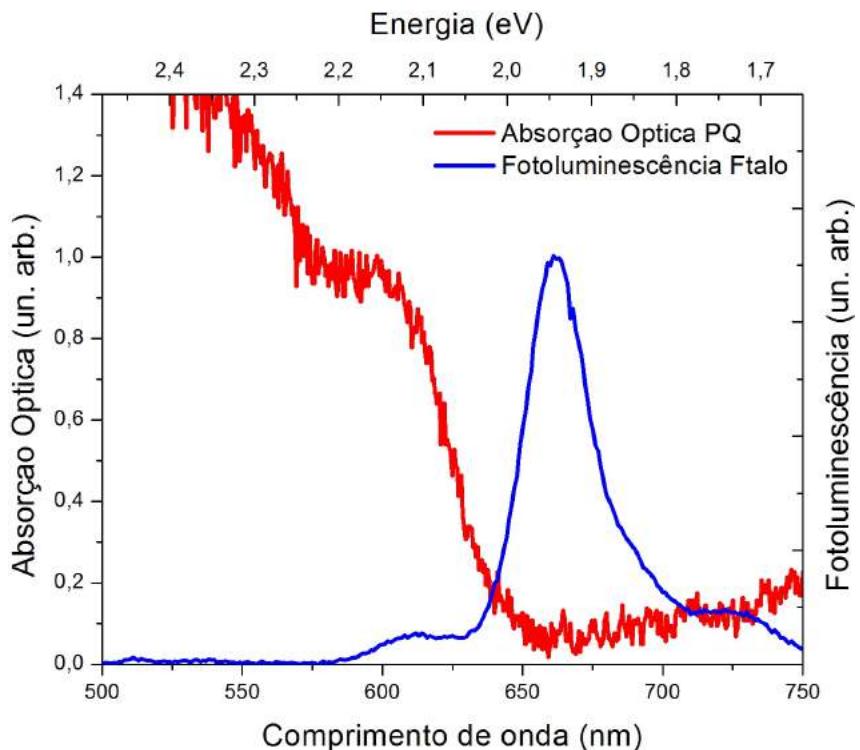


Figura 5.11 – Sobreposição do espectro de absorção óptica dos PQs e do espectro de fotoluminescência da Zinco Ftalocianina.

O espectro de fotoluminescência de uma das amostras contendo PQ e ZnPc é mostrado na Figura 5.12. É possível identificar quatro picos de fotoluminescência, $\lambda_1 = 629,9\text{ nm}$, $\lambda_2 = 685,2\text{ nm}$, $\lambda_3 = 707,4\text{ nm}$ e $\lambda_4 = 744,3\text{ nm}$. O primeiro comprimento de onda (λ_1) corresponde ao PQ e também à ZnPc, visto que ambos têm emissão em 630 nm . Os comprimentos de onda λ_2 e λ_4 correspondem a dois picos de emissão da ZnPc, λ_2 apresenta um deslocamento de 5 nm ao ser comparado com a fotoluminescência da amostra que contém apenas ZnPc, ocasionado, possivelmente, por processos de agregação. É interessante notar o aparecimento de um novo pico de PL, que não aparecia na amostra sem PQ, $\lambda_3 = 704\text{ nm}$, pico o qual, é característico da formação de oxigênio singlet (STEFFEN et al., 2008).

Com o intuito de melhor entendimento da formação de oxigênio singlet, um

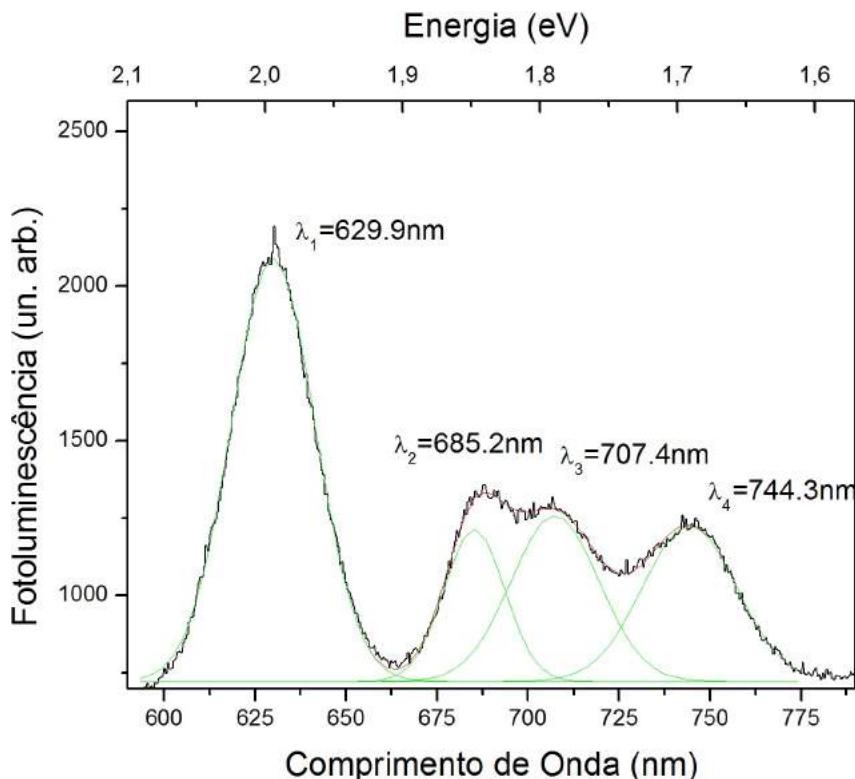


Figura 5.12 – Espectro de Fotoluminescência das amostras contendo pontos quânticos e Zinco Ftalocianina.

conjunto de amostras com diferentes concentrações do pontos quânticos foi fabricada. A concentração de PQs foi variada de 0 até $0,4\text{ mg}/\mu\text{L}$. A fotoluminescência desse conjunto de amostras é mostrada na Figura 5.13.

É possível observar um crescimento aparentemente linear da intensidade de PL com a concentração. Como as amostras apresentam quatro picos de fotoluminescência, para cada amostra foram realizadas quatro medidas de varredura da microluminescência, uma para cada comprimento de onda. Os resultados são mostrados nas Figuras 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17.

Para os comprimentos de onda 685 nm (Figura 5.15) e 744 nm (Figura 5.17) não houve alteração aparente no comprimento de difusão com a concentração, entretanto para o comprimento de onda 630 nm (Figura 5.14) foi observado uma diminuição do comprimento de difusão, comportamento observado nas amostras que continham apenas pontos quânticos, Seção 5.2, o que mostra que há transferência de energia ressonante tendo os PQs como Doadores de energia.

Na Figura 5.16 observa-se um aumento de L_D com a concentração, ou seja, além da formação do oxigênio singlet bimolecular é observado que a migração de energia neste comprimento de onda é diretamente proporcional à concentração de PQs.

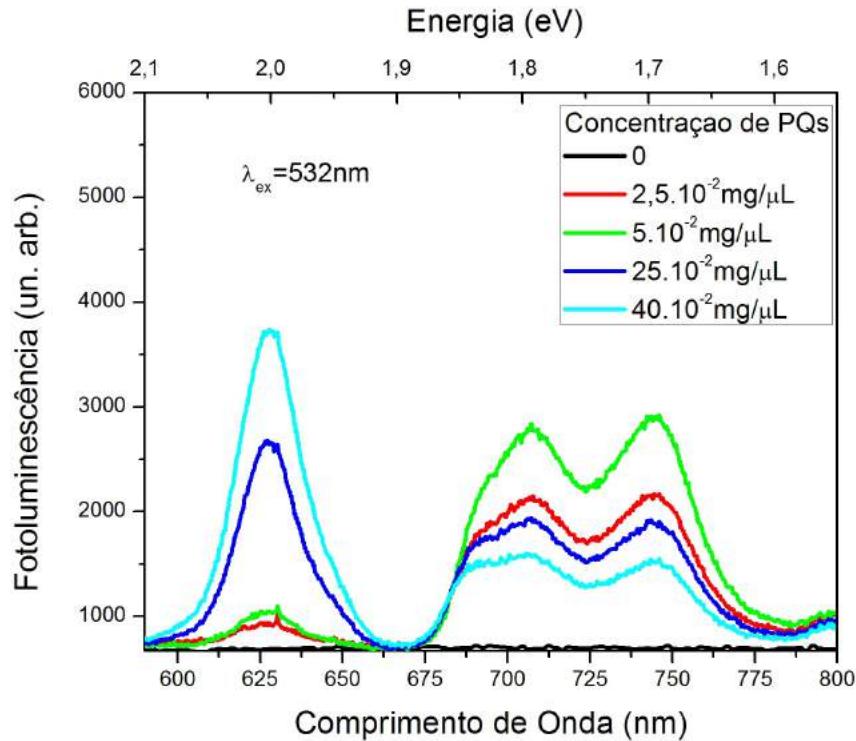


Figura 5.13 – Fotoluminescência para amostras de PQ e ZnPc em que a concentração de PQs foi variada de 0 a 0,4 mg/μL.

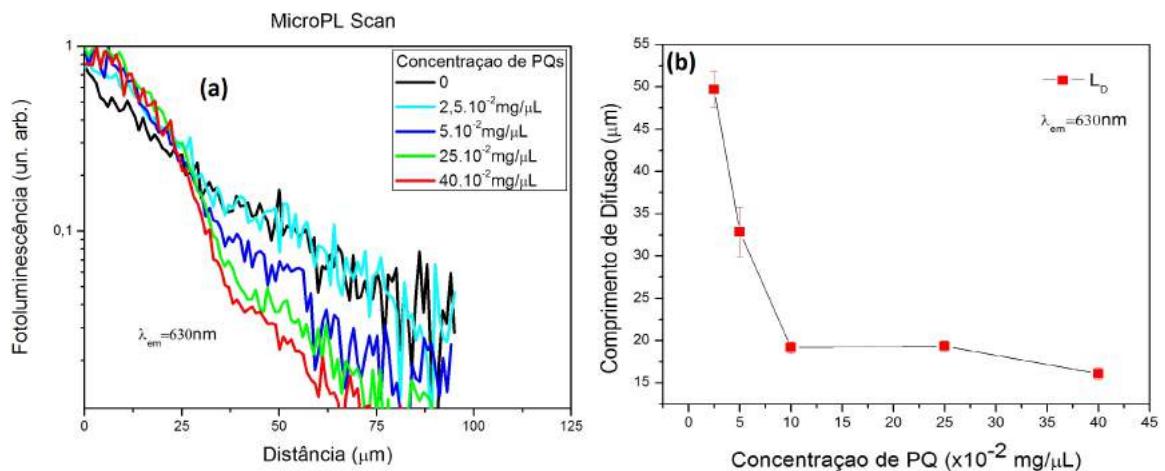


Figura 5.14 – Em (a) medidas de varredura superficial da microluminescência em 630 nm. Em (b) L_D em função da concentração, ajustado teoricamente. Diminuição do comprimento de difusão com o aumento da concentração de PQs, assinatura de transferência ressonante de energia.

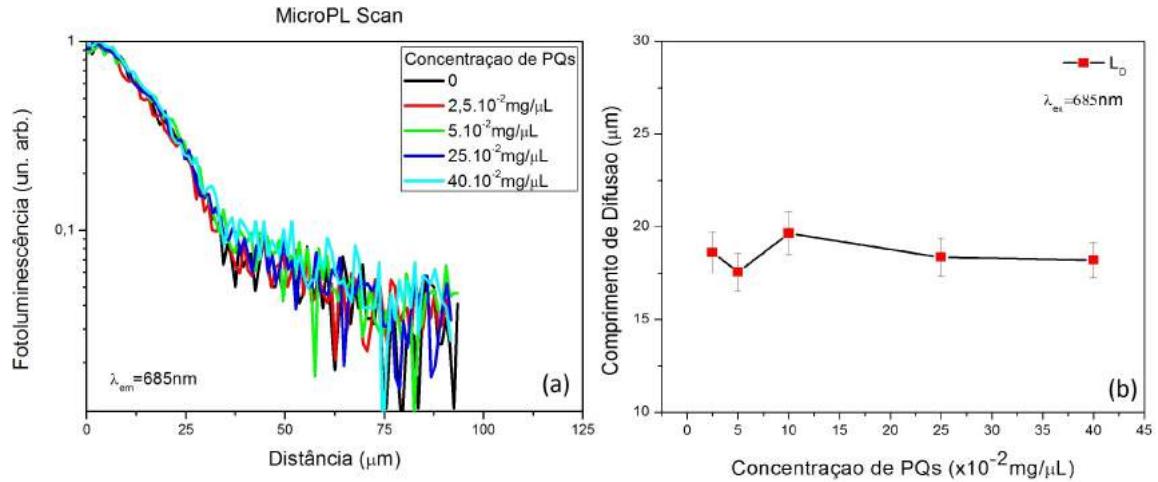


Figura 5.15 – Em (a) medidas de varredura superficial da microluminescência em 685 nm . Em (b) L_D em função da concentração, ajustado teoricamente.

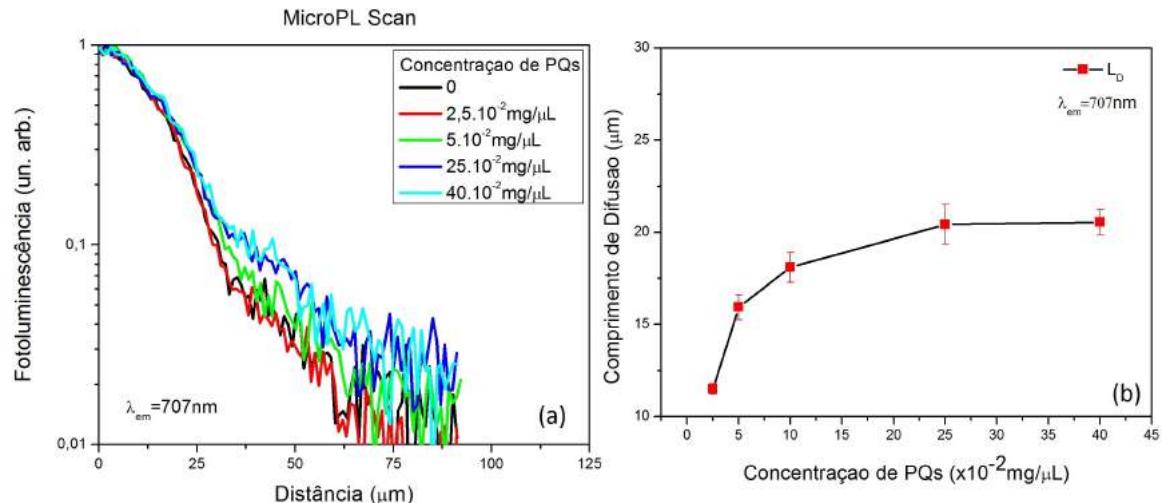


Figura 5.16 – Em (a) medidas de varredura superficial da microluminescência em 707 nm . Em (b) L_D em função da concentração, ajustado teoricamente. Aumento do comprimento de difusão em 707 nm é proporcional à concentração de PQs.

5.3.1 Conclusões da Seção

Foi possível observar a transferência de energia entre pontos quânticos e zinco ftalocianina, bem como medir o comprimento de difusão. Também foi observado a formação de oxigênio singuleto bimolecular, o que comprova a transferência de energia ressonante

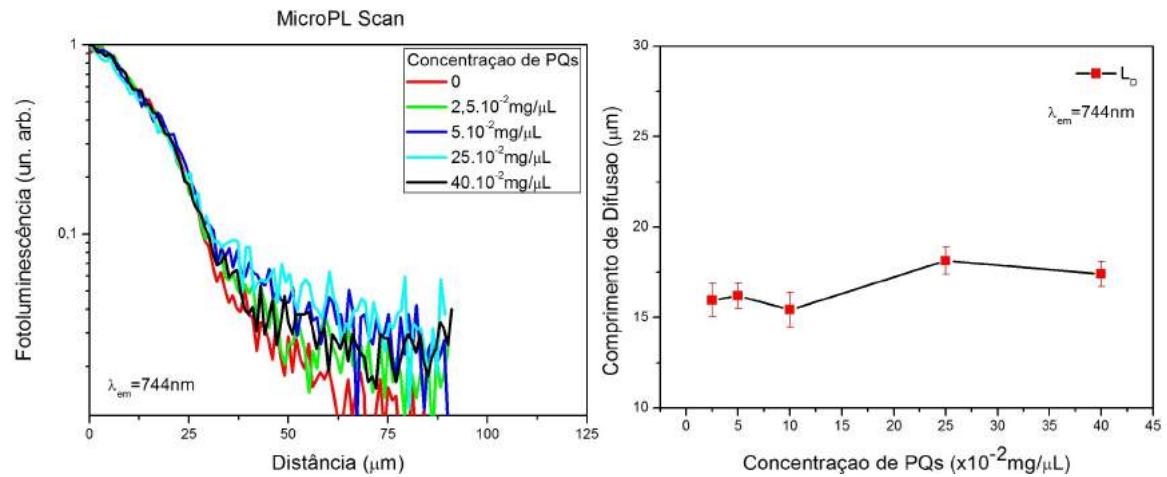


Figura 5.17 – Em (a) medidas de varredura superficial da microluminescência em 744 nm.
Em (b) L_D em função da concentração, ajustado teoricamente.

dos pontos quânticos para a Zinco Ftalocianina. O comprimento de difusão medido no comprimento de emissão do oxigênio singlet é proporcional à concentração de PQs.

5.4 Transferência de Energia entre Íons Terra-rara de Praseodímio

As propriedades ópticas de íons trivalentes de praseodímio (Pr^{3+}) tem sido estudadas em vários vidros e matrizes cristalinas, uma vez que os mesmos têm a propriedade de emitir radiação em uma faixa espectral que vai desde o visível até o infravermelho próximo (YANG et al., 2006). Por emitirem em uma faixa espectral tão vasta, estes íons terra-rara surgem como candidatos, dentre outras aplicações, como meios ativos para lasers de estado sólido (MALINOWSKI; JOUBERT; JACQUIER, 1993).

A eficiência de fotoluminescência é proporcional à concentração de íons até um certo valor limite, com o aumento da concentração e a consequente proximidade entre os íons aumenta a probabilidade de interação entre os mesmos, como por exemplo, a transferência de energia não-radiativa entre íons, fato observado também em amostras contendo pontos quânticos e amostras contendo pontos quânticos e Zinco Ftalocianina, Seções 5.2 e 5.3, respectivamente. Transferência de energia entre íons Pr^{3+} já foi observada para várias matrizes diferentes e é responsável pelo quenching da luminescência dos níveis emissores 1D_2 e 3P_0 (LORENZO; BAUSA; SOLE, 1995).

Amostras com matriz fosfato vítreo foram dopadas com íons Pr^{3+} , sintetizadas pelo método de fusão. Essa classe de amostras composta por P_2O_5 , Al_2O_3 , Na_2O e K_2O , foi denominada PANK. A composição nominal da matriz fosfato vítreo foi $40P_2O_5.20Al_2O_3.35Na_2O.5K_2O$ (em mol%). Os reagentes em pó foram misturados e fundidos em um cadiño de porcelana em uma atmosfera rica em carbono a $1350\text{ }^{\circ}C$ por 30 minutos. Os líquidos foram rapidamente resfriados entre placas de grafite em um forno a $250\text{ }^{\circ}C$. Depois foram aquecidos a $350\text{ }^{\circ}C$ durante 48 h para remoção de tensões internas. A matriz foi dopada com óxido de Praseodímio XPr_6O_{11} (99,9%), em que $X(wt\%)=1\text{--}10$ (com passo de 1) (MARTINS, 2013).

A Figura 5.18 mostra o espectro de fotoluminescência da amostra PANK excitada em 457 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3P_2$).

Em aproximadamente 600 nm a emissão $^1D_2 \rightarrow ^2H_4$ é dominante para baixas concentrações. Com o aumento da concentração de íons Pr^{3+} a emissão 1D_2 diminui e a emissão 3P_0 em 607 nm , que era suprimida pela emissão 1D_2 , começa a aparecer. Todos os outros picos que aparecem são devidos à emissão do nível 3P_0 , apresentam um pequeno aumento quando a concentração de Pr^{3+} é aumentada de 1 para 2 wt%, mas permanecem aproximadamente constantes para concentrações superiores. Uma figura esquemática representando todos os níveis emissores do íon Pr^{3+} é mostrada na Figura 5.19.

Medidas de tempo de vida são mostradas na Figura 5.20. Na Figura 5.20(a) é observado que o tempo de vida do nível 3P_0 reduz com o aumento da concentração em cerca de 29%. Na Figura 5.20(b) quando o nível considerado é o nível 1D_2 essa redução

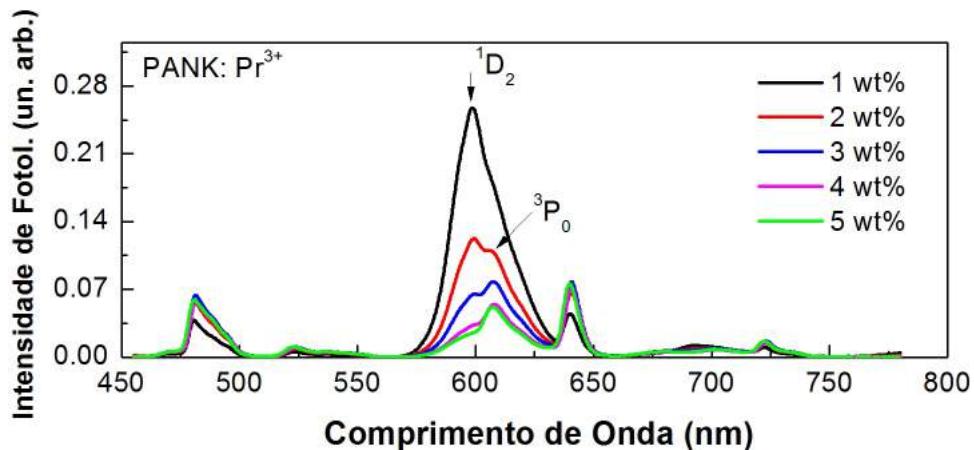


Figura 5.18 – Espectro de fotoluminescência da amostra PANK dopada com Pr^{3+} . Concentração de Pr^{3+} variando de 1 wt% a 5 wt% (MARTINS et al., 2014).

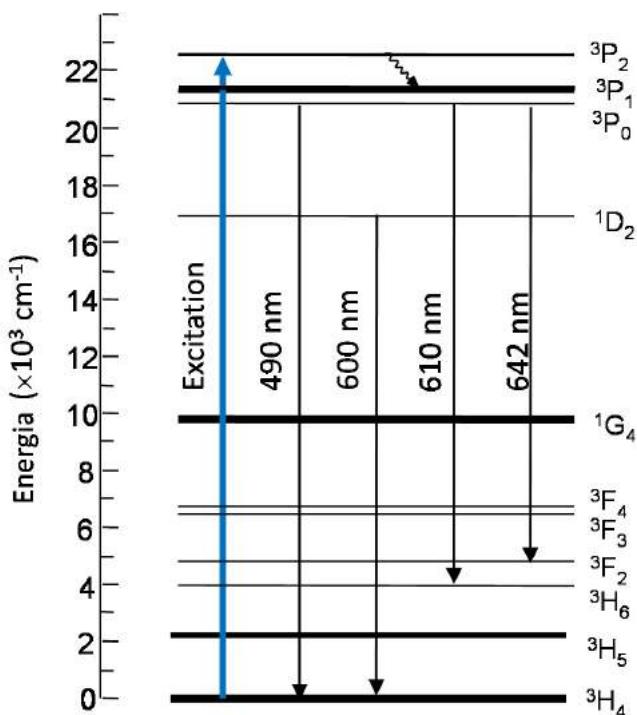


Figura 5.19 – Representação esquemática do diagrama de Jablonski para o íon Pr^{3+} .

chega a aproximadamente 85%. Esse fato indica que a emissão 3P_0 é mais sensível a relaxação não-radiativa quando comparada com a emissão 1D_2 . Por outro lado, a emissão 1D_2 é mais fortemente afetada por transferência de energia não-radiativa do que o nível 3P_0 . O nível 1D_2 pode ser populado através de decaimento multifônons do nível 3P_0 ou via relaxação cruzada ($^3P_0, ^3H_6$) \rightarrow ($^3H_4, ^1D_2$) (CHOI; BAIK; HEO, 2005; BALDA et al., 1999; LONGO et al., 1998).

Portanto, o tempo de vida nível 1D_2 é dado através de decaimento radiativo, decaimento multifônons para o nível 1G_4 e outro processo não-radiativo. A energia de gap

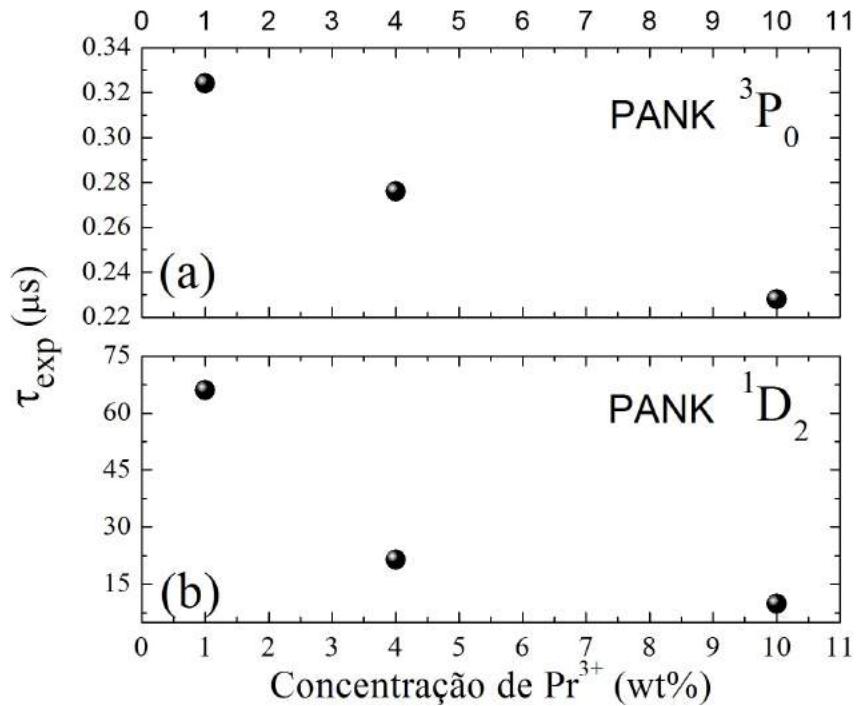


Figura 5.20 – Medidas de tempo de vida para amostras PANK em função da concentração. Em (a) medidas para o nível 3P_0 e em (b) para o nível 1D_2 (MARTINS et al., 2014).

entre os níveis 1D_2 e 1G_4 é aproximadamente $0,087\text{ eV}$ (7000 cm^{-1}), enquanto a energia de fônlons para a matriz vítreo fosfato é de cerca de $0,15\text{ eV}$ (1200 cm^{-1}) (DIGONNET, 2001), ou seja, 6 vezes maior. Como o decaimento por multifônlons é menos provável com o aumento da quantidade de fônlons envolvidos na transição, esse processo pode ser desprezado na transição $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$.

Para um melhor entendimento dos processos de migração de energia que podem ocorrer entre os íons Pr^{3+} , medidas de MSST foram realizadas nas amostras. Para cada amostra foram realizadas três medidas para os comprimentos de onda 490 nm , 608 nm e 642 nm , que correspondem às transições $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4 + ^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ e $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$, respectivamente, conforme Figura 5.19.

Na Figura 5.21 é mostrado um ajuste usando a equação 2.25 para amostra PANK dopada com 2 wt\% de Pr^{3+} , medida em 608 nm . Para o ajuste são usados apenas os valores positivos do eixo x para os dados experimentais, conforme a teoria descrita anteriormente, a curva contendo todos os valores experimentais é mostrada no inseto em que a curva azul representa o laser usado na excitação das amostras. Para essa amostra em particular foi encontrado $L_D = (21,6 \pm 0,5) \mu\text{m}$.

Os dados contendo todos os valores de L_D para cada um dos comprimentos de onda em função da concentração são mostrados na Figura 5.22. Nas Figuras 5.22(a) e 5.22(b) observa-se que o valor de L_D aumenta até a concentração $3,5\text{ wt\%}$, para a emissão

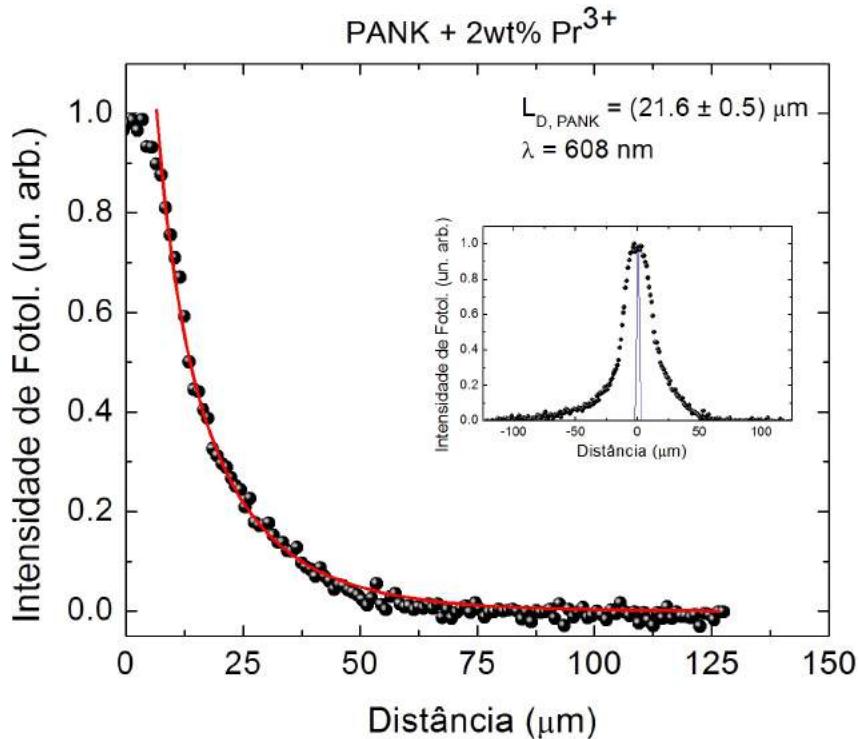


Figura 5.21 – Curva da distribuição espacial de energia ajustada de acordo com a teoria de difusão. Medida realizada para emissão em 608nm. A curva total é mostrada no *inset*, pontos pretos representam os dados experimentais e a curva azul o laser usado na excitação da amostra.

do nível 3P_0 , nos comprimentos de onda 490 nm e 642 nm, respectivamente. Para a emissão em 490 nm esse comportamento é atribuído à reabsorção do estado fundamental para o estado 3P_0 . Para a emissão em 642 nm não há absorção do estado fundamental esse comportamento pode ser um indicativo de uma reabsorção do estado excitado. Em ambos os casos é interessante notar um aumento no L_D para baixas concentrações e uma diminuição para mais altas concentrações. Para baixas concentrações a probabilidade de haver absorção e reemissão da energia de excitação aumenta com a concentração. Com o aumento da concentração e consequentemente a diminuição das distâncias médias entre os íons, começa a haver uma interação entre íons vizinhos. Acima de uma certa concentração, a proximidade entre os íons é de tal forma que os processos de transferência de energia, que poderiam ser desprezados para baixas concentrações, começam a serem significantes. Esses processos se comportam como canais de de-excitacão não-radiativos, ocasionando uma diminuição da difusão espacial da energia, dessa forma, diminuindo o L_D . Fenômeno o qual já foi observado para materiais dopados com neodímio e érbio por outros integrantes do nosso grupo (MARQUES et al., 2010; SERQUEIRA et al., 2006).

Quando as medidas de MSST são analisadas para o comprimento de onda 608nm, Figura 5.22(c), é observado que o valor da concentração além do qual o L_D começa a diminuir aumenta para 5 wt%. Foi demonstrado usando vidros fluoretos dopados com Pr^{3+}

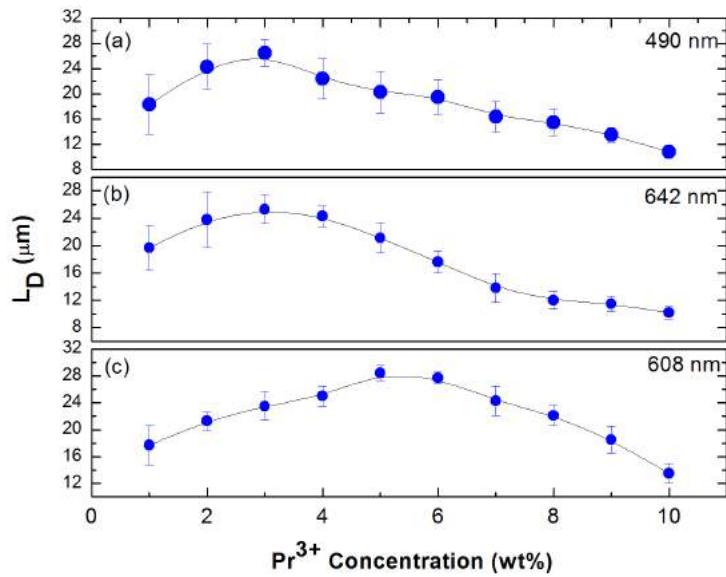


Figura 5.22 – L_D em função da concentração de Pr^{3+} para cada uma das linhas de emissão do Pr^{3+} . Em (a) 490 nm, em (b) 642 nm e em (c) 608 nm.

(Pr:ZBLAN) que a emissão do nível 1D_2 é mais sensível ao aumento da concentração de Pr^{3+} quando comparada com a emissão do nível 3P_0 (YANG et al., 2006). Com o aumento da concentração de Pr^{3+} há um aumento na intensidade de luminescência do nível 3P_0 e uma diminuição da emissão do nível 1D_2 , como observado na Figura 5.18. De fato, L_D apresenta contribuições dos dois níveis citados. Como há uma diminuição da emissão do nível 1D_2 é necessário uma concentração maior de íons para que o valor de L_D alcance seu máximo.

5.4.1 Conclusões da Seção

Nas amostras de vidro, dopadas com íons terras-rara de Praseodímio, foi possível medir a difusão da energia, nos comprimentos de onda de emissão do praseodímio, em função da concentração. As medidas mostraram que a difusão da energia depende fortemente da concentração de íons, sendo possível observar a existência de uma concentração que maximiza este processo. Além das medidas de MSST, as medidas de tempo de vida comprovam a transferência de energia, uma vez que o tempo de vida decai para amostras mais concentradas, fato já mostrado em outros sistemas como sendo uma das comprovações de transferência de energia entre íons.

6 Conclusões Gerais e Perspectivas Futuras

Neste trabalho foi investigado o processo de transferência de energia ressonante (FRET), tanto teórico quanto experimentalmente, para vários sistemas físicos. Na parte teórica foram investigados os processos de FRET em uma cadeia linear composta por dois ou por três pontos quânticos. Na parte experimental o processo de FRET foi investigado em amostras de pontos quânticos de CdSe/ZnS em função da concentração, amostras contendo pontos quânticos de CdSe/Zns e Zinco Ftalocianina e amostras de vídro dopadas com íons terras-rara de praseodímio.

As simulações mostraram que a eficiência da transferência de energia ressonante pode ser maximizada variando parâmetros como a diferença de energia entre os níveis de energia e a energia e intensidade do laser. Com a escolha correta dos parâmetros é possível controlar de forma coerente a população de cada estado do sistema. A intensidade do laser apresenta um papel fundamental, uma vez que a mesma pode ser responsável pela criação de níveis virtuais de energia nos pontos quânticos e uma efetiva transferência de energia entre o nível virtual e um nível real, fato este, não previsto pela teoria de Förster. Para altas intensidades do laser de bombeio observou-se também um deslocamento nos níveis de energia, o que afeta de forma significativa a dinâmica do sistema. Observou-se também que em uma cadeia linear de pontos quânticos é possível que o exciton migre ao longo da cadeia passando por estados intermediários.

As medidas experimentais, tanto em amostras de pontos quânticos quanto em amostras de praseodímio, mostraram que a técnica de Varredura Superficial da Microluminescência apresenta resultados compatíveis com medidas temporais, tendo como vantagem a simplicidade e o baixo custo do aparato experimental ao se comparar com o aparato experimental usado em medidas resolvidas no tempo. Além disso, apesar da técnica alcançar uma resolução micrométrica é possível estudar fenômenos que ocorrem em escala nanométrica, neste caso, a transferência de energia do tipo FRET.

Observou-se que processos de transferência de energia não podem ser desprezados em amostras concentradas de pontos quânticos. Há uma relação direta entre a concentração de pontos quânticos e o comprimento de difusão de portadores. Além disso, a migração da energia aumenta de forma significativa quando doadores são inseridos em amostras de aceitadores, uma vez que, além do laser criar excitons nos pontos quânticos aceitadores os PQs doadores aumenta a população nos aceitadores, devido à transferência direta de energia Doador-Aceitador.

Aplicando a técnica de MSST em amostras compostas por Zinco Ftalocianina e pontos quânticos de CdSe/ZnS observou-se a transferência de energia ressonante entre PQ-

ZnPc. Como a molécula de ZnPc não absorve no comprimento de onda emitido pelo laser, conclui-se que a fotoluminescência observada apenas pode ser resultado da transferência de energia PQ-ZnPc. Observou-se também um pico na fotoluminescência nas amostras atribuído à formação de oxigênio singuleto bimolecular pelas moléculas de ZnPc.

O comprimento de difusão de portadores também foi medido em amostras compostas por íons terras-rara, mostrando uma dependência do mesmo em função da concentração. A transferência de energia entre os íons também foi comprovada através de medidas de tempo de vida, onde foi mostrado que o tempo de vida diminui a medida que a concentração aumenta, devido à TE entre íons vizinhos.

Conclui-se que processos de transferência de energia ressonante não podem ser desprezados em amostras altamente concentradas de pontos quânticos, moléculas orgânicas ou íons terras-rara. Além da migração entre pares, a energia pode se difundir longas distâncias (longas, ao serem comparadas com a distância média entre pares de vizinhos). Este processos podem ser maximizados ou reduzidos dependendo da escolha correta de alguns parâmetros, tais como: energia do laser de bombeio, tamanho médio dos pontos quânticos e etc.

Como perspectivas futuras destaca-se o desenvolvimento de um modelo teórico que descreva a difusão de portadores levando em conta um número maior de pontos quânticos, de forma que seja possível comparar tal modelo com os dados experimentais. Sistemas compostos por pontos quânticos formados por outros precursores ou sistemas por outros íons terras-rara podem ser caracterizados pela técnica de MSST. Complementar às técnicas de caracterização ópticas já empregadas nos estudos destes materiais, principalmente em materiais que têm potencialidades para aplicações em células solares, por exemplo. Também, o estudo de amostras variando os solventes (amostras coloidais) ou matrizes (amostras sólidas), para identificar a influências dos mesmos na difusão da energia.

Referências

- AL-AHMADI, A. *Excitation Energy Transfer in Quantum-dot Solids*. Tese (Doutorado) — College of Arts and Sciences. Ohio University, Athens - OH, 2006.
- ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, v. 271, n. 5251, p. 933–937, 1996.
- AMIN, B.; NAZIR, S.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Molecular distortion and charge transfer effects in ZnPc/Cu(111). *Nature. Scientific Reports*, v. 3, p. 1705, 2013.
- AZEVEDO, G. et al. Fluorescence resonance energy transfer measured by spatial photon migration in CdSe-ZnS quantum dots colloidal systems as a function of concentration. *Applied Physics Letters*, v. 105, n. 203108, 2014.
- BALDA, R. et al. Spectroscopic properties of Pr^{3+} ions in fluorophosphate glass. *Optical Materials*, v. 13, p. 159–165, 1999.
- BIMBERG, D.; GRUNDMANN, M.; LEDENTSOV, N. N. *Quantum Dot Heterostructures*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1999.
- BORGES, H. S. *Controle coerente de estados quânticos em nanoestruturas semicondutoras*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2010.
- BOZKURT, E. et al. Photoinduced interactions between coumarin 151 and colloidal CdS nanoparticles in aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 236, p. 41–47, 2012.
- BRUS, L. Electron - electron and electron - hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, v. 80, n. 9, p. 4403–4409, 1984.
- CALAWA, A. Small bandgap lasers and their uses in spectroscopy. *Journal of Luminescence*, v. 7, n. 0, p. 477 – 500, 1973.
- CHANDRASEKHAR, S. Stochastic problems in physics and astronomy. *Reviews of Modern Physics*, v. 15, n. 1, 1943.
- CHITHRANI, D. et al. Optical spectroscopy of single, site-selected, InAs/InP self-assembled quantum dots. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 6, p. 978–980, 2004.
- CHOI, Y. G.; BAIK, J. H.; HEO, J. Spectroscopic properties of Pr^{3+} : $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ transition in SiO_2 -based glasses. *Chemical Physics Letters*, v. 406, p. 436–440, 2005.
- CHOU, K. F.; DENNIS, A. M. Förster resonance energy transfer between quantum dot donors and quantum dots acceptors. *Sensor*, v. 15, p. 13288–13325, 2015.
- CROOKER, S. et al. Spectrally resolved dynamics of energy transfer in quantum - dot assemblies: Towards engineered energy flows in artificial materials. *Physical Review Letters*, v. 89, n. 18, 2002.

- DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953.
- DIGONNET, M. J. F. *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. New York: Marcel Dekker, 2001.
- DOUGHERTY, T. J. et al. Photodynamic therapy. *Journal of the National Cancer Institute*, v. 90, n. 12, p. 889–905, 1998.
- ÉFROS, A.; ÉFROS, A. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Soviet Physics of Semiconductors*, v. 16, n. 05, p. 772 – 775, 1982.
- ELLINGSON, R. J. et al. Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots. *Nano Letters*, v. 5, n. 5, p. 865–871, 2005.
- FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik*, v. 437, p. 55 – 75, 1948.
- FUJII, T. et al. A fusion-spliced near-field optical fiber probe using photonic crystal fiber for nanoscale thermometry based on fluorescence-lifetime measurement of quantum dots. *Sensors*, v. 11, n. 9, p. 8358–8369, 2011.
- GRAHN, H. *Introduction to Semiconductor Physics*. 1^a. ed. New York: World Scientific Publishing, 1999.
- HARRISON, M. et al. Colloidal nanocrystals for telecommunications. complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dot. *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, n. 1-2, p. 295–307, Jan 2009.
- HENNEBICQ, E. et al. Exciton migration in rigid-rod conjugated polymers: An improved Förster model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 13, p. 4744–4762, 2005.
- HO, Y. P.; LEONG, K. W. Quantum dot - based theranostics. *Nanoscale*, v. 2, p. 60 – 68, 2010.
- HOOGLAND, S. 2014. Disponível em: <<http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=31908>>.
- JIA, X.; JIA, L. Nanoparticles improve biological functions of phthalocyanine photosensitizers used for photodynamic therapy. *Current Drug Metabolism*, v. 13, n. 8, p. 1119–1122, 2012.
- KAGAN, C. et al. Electronic energy transfer in CdSe quantum dot solids. *Physical Review Letters*, v. 76, p. 1517 – 1520, Feb 1996.
- KANG, T. et al. Minimizing the fluorescence quenching caused by uncontrolled aggregation of CdSe/CdS core/shell quantum dots for biosensor applications. *Sensor and Actuators B*, v. 222, p. 871–878, 2015.
- CASTNER, M. Artificial atoms. *Physics Today*, v. 46, n. 24, 1993.
- KAYANUMA, Y. Resonant interaction of photons with a random array of quantum dots. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 62, n. 1, p. 346 – 356, 1993.

- KLIMOV, V. et al. Single - exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. *Nature*, v. 447, p. 441–446, 2007.
- LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2^a. ed. New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999.
- LEE, I. et al. Direct observation of the formation of DNA triplexes by single - molecule FRET measurements. *Current Applied Physics*, v. 12, n. 4, p. 1027 – 1032, 2012.
- LINDBERG, V.; HELLSING, B. Metallic quantum dots. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, n. 13, 2005.
- LONGO, L. D. et al. Optical spectroscopy of zinc borate glass activated by Pr^{3+} ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 231, p. 178–188, 1998.
- LORENZO, A.; BAUSA, L. E.; SOLE, J. G. Optical spectroscopy of Pr^{3+} ions in $LiNbO_3$ [J]. *Physical Review B*, v. 51, n. 23, p. 16643–16650, 1995.
- LUNZ, M. et al. Concentration dependence of Förster resonant energy transfer between donor and acceptor nanocrystal quantum dot layers: Effect of donor-donor interactions. *Physical Review B*, v. 83, p. 115423, Mar 2011.
- LYO, S. Spectral and spatial transfer and diffusion of excitons in multiple quantum dot structures. *Physical Review B*, v. 79, p. 125328, Mar 2009.
- MALINOWSKI, M.; JOUBERT, M. F.; JACQUIER, B. Simultaneous laser action at blue and orange wavelengths in YAG: Pr^{3+} . *Physica Status Solidi (A)*, v. 140, n. 01, p. K49–K52, 1993.
- MARQUES, F. A. M. et al. Enhanced spatial energy transfer in Er-doped silica glasses. *Optical Materials*, v. 32, p. 1248–1250, 2010.
- MARTINS, V. M. *Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} e de pontos quânticos coloidais de CdSe/ZnS*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2013.
- MARTINS, V. M. et al. Spatial and temporal observation of energy transfer processes in pr-doped phosphate glasses. *Optical Materials*, v. 37, p. 387–390, 2014.
- MAY, V.; KÜHN, O. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems. A Theoretical Introduction*. Berlin: Wiley - VCH, 2000.
- MITZI, D.; CHONDROUDIS, K.; KAGAN, C. Organic-inorganic electronics. *Journal of Research and Development*, v. 45, n. 1, p. 29–45, Jan 2001.
- MONTE, A. et al. An experimental design for microluminescence. *Review of Scientific Instruments*, v. 68, n. 10, p. 3890–3892, 1997.
- MULI, D. K. et al. Asymmetric ZnPc-rhodamine B conjugates for mitochondrial targeted photodynamic therapy. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v. 24, n. 18, p. 4496–4500, 2014.

- MURAIH, J.; PALMER, M. Estimation of the subunit stoichiometry of the membrane-associated daptomycin oligomer by FRET. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, v. 1818, n. 7, p. 1642 – 1647, 2012.
- MURRAY, C.; NORRIS, D.; BAWENDI, M. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 19, p. 8706 – 8715, 1993.
- NOZIK, A. Quantum dot solar cells. *Physica E: Low - dimensional Systems and Nanostructures*, v. 14, n. 1 - 2, p. 115 – 120, 2002.
- NYK, M. et al. Fluorescence resonance energy transfer in a non-conjugated system of CdSe quantum dots/zinc-phthalocyanine. *Journal of Luminescence*, v. 130, p. 2487–2490, 2010.
- PARASCANDOLO, G.; SAVONA, V. Long - range radiative interaction between semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, v. 71, p. 045335, Jan 2005.
- PENG, H. et al. Preparation of water-soluble CdTe/CdS core/shell quantum dots with enhanced photostability. *Journal of Luminescence*, v. 127, n. 2, p. 721 – 726, 2007.
- PETROFF, M.; LORKE, A.; IMAMOGLU, A. Epitaxially self - assembled quantum dots. *Physics Today*, v. 54, n. 5, 2001.
- PLAETZER, K. et al. Photophysics and photochemistry of photodynamic therapy: fundamental aspects. *Lasers in Medical Science*, v. 24, n. 2, p. 259–268, 2009.
- POPE, M.; SVENBERG, C. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymer*. 2^a. ed. New York: Oxford Science Publications, 1999.
- POWELL, R. *Physics of Solid-State Lasers Materials*. 1^a. ed. New York: Springer - Verlag, 1998.
- PU, S. et al. A new photoinduced fluorescent switch based on a photochromic diarylethene with a rhodamine fluorophore. *Dyes and Pigments*, v. 94, n. 3, p. 416 – 422, 2012.
- PURI, R. R. *Mathematical Methods of Quantum Optics*. USA: Springer, 2001.
- REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- ROSSETTI, R.; NAKAHARA, S.; BRUS, L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. *The Journal of Chemical Physics*, v. 79, n. 2, p. 1086–1088, 1983.
- SAKURAI, J. *Modern Quantum Mechanics*. Revised ed. New York: Addison - Wesley, 1994.
- SAVOLAINEN, J. et al. Characterizing the functional dynamics of zinc phthalocyanine from femtoseconds to nanoseconds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 196, p. 99–105, 2008.
- SCULLY, M.; ZUBAIRY, M. *Quantum Optics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

- SERQUEIRA, E. O. et al. Spatial energy transfer in Nd^{3+} -doped glasses as a function of concentration. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 01, p. 3642–3646, 2006.
- SHIVKUMAR, M. A. et al. Fret from CdSe/ZnS core-shell quantum dots to fluorescein 27 dye. *Journal of Physical Chemistry*, v. 3, p. 40–48, 2013.
- STEFFEN, J. et al. Singlet molecular oxygen by direct excitation. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 7, p. 235–239, 2008.
- SZE, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1981.
- VILLAS-BÔAS, J. M.; ULLOA, S. E.; GOVOROV, A. O. Decoherence of rabi oscillations in a single quantum dot. *Physical Review Letters*, v. 94, p. 057404, Feb 2005.
- WILSON, J.; HAWKES, J. F. B. *Optoelectronics an introduction*. United Kingdom: Prentice Hall International Ltda, 1989.
- WU, M. et al. Energy transfer pathways in a quantum dot-based concentric FRET configuration. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, p. 26183–26195, 2015.
- YAN, Z. et al. Study on the fluorescence resonance energy transfer between CdS quantum dots and eosin Y. *Luminescence*, v. 30, p. 155–158, 2014.
- YANG, H. et al. Energy transfer and frequency upconversion in Pr^{3+} -doped ZBLAN glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 5469–5474, 2006.
- YI, H.; MOORE, J. Self - propagating high - temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder - compacted materials. *Journal of Materials Science*, v. 25, n. 2, p. 1159 – 1168, 1990. ISSN 0022 - 2461.
- YOSKOVITZ, E. et al. Nanoscale near-field imaging of excitons in single heterostructured nanorods. *Nano Letters*, v. 10, n. 8, p. 3068–3072, 2010.
- YU, W. et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chemistry of Materials*, v. 15, p. 2854 – 2860, 2003.
- ZHANG, W. et al. A simple synthesis of nanocrystalline binary metal chalcogenides in alkaline aqueous solution. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 161, n. 2, p. 184 – 189, 2001.