

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Sthanley Rita de Lima

Medidas de parâmetros termo-ópticos e de eficiência  
quântica da fluorescência em líquidos por  
interferometria e difração cônica de origem  
fototérmica.

UBERLÂNDIA – MG

FEV/2018

Sthanley Rita de Lima

Medidas de parâmetros termo-ópticos e de eficiência  
quântica da fluorescência em líquidos por  
interferometria e difração cônica de origem  
fototérmica

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Física do Insti-  
tuto de Física da Universidade Federal  
de Uberlândia, como parte dos requisi-  
tos para a obtenção do grau de mestre  
em física.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Viviane Pilla  
Coorientador: Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias

UBERLÂNDIA – MG

2018

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

---

L732m     Lima, Sthanley Rita de, 1988-  
2018        Medidas de parâmetros termo-ópticos e eficiência quântica da  
fluorescência de origem térmica em líquidos por interferometria e  
difração cônica [recurso eletrônico] / Sthanley Rita de Lima. - 2018.

Orientadora: Viviane Pilla.

Coorientador: Djalmir Nestor Messias.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.346>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. 2. Difração. 3. Interferômetros. 4. Fluorescência. I. Pilla,  
Viviane, 1972- (Orient.). II. Messias, Djalmir Nestor, 1977- (Coorient.).  
III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
Física. IV. Título.

---

CDU: 53

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

*“Transmita o que aprendeu. Força, mestria. Mas fraqueza, insensatez, fracasso também. Sim, fracasso acima de tudo. O maior professor, o fracasso é. Luke, nós somos o que eles crescem além. Esse é o verdadeiro fardo de todos os mestres.”*

**Yoda**

# Agradecimentos

À Deus por todas as oportunidades concedidas nessa existência.

Ao meu pai e meu irmão, que são meu porto seguro não importa a tempestade. Se um dia eu tiver a metade da força de vontade dos dois eu serei uma pessoa muito feliz por esse simples fato.

Ao vô Serafim e ao vô Chico pelos conselhos e pelos incentivos.

A Profa. Dra. Viviane Pilla pela orientação e pelos ensinamentos desde do início.

Ao Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias, pela coorientação neste trabalho e pelas frequentes dúvidas solucionadas.

Ao Prof. Dr. Acácio A. Andrade, pelas frequentes dúvidas solucionadas e pelas dicas durante as medidas feitas no laboratório.

A família Thomaz por me tratar tão bem e fazer com que eu me sinta sempre em casa, e em especial à Marina, que é e sempre foi a luz no fim do fim do túnel.

Ao José Carlos, pois sem ele o caminho das pedras seria mais difícil.

Ao Wellington (Morto) pelos momentos de descontração.

À família Assumpção pela amizade e carinho.

A CAPES pela bolsa concedida.

A FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

# Resumo

Neste trabalho, foi aplicado a técnica de Difração Cônica (DC) para determinar a eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ) em amostras líquidas. Este método se baseia na contagem de anéis observados no plano de observação, devido ao efeito de auto-modulação de fase espacial na frente de onda (AMFE) induzida termicamente. O efeito de AMFE induzido termicamente, consiste na possibilidade do feixe de excitação induzir uma variação de fase não linear ( $\Delta\phi$ ) em sua própria frente de onda devido à variação transversal no índice de refração, gerando um padrão de interferência em forma de anéis. Quando as propriedades termo-ópticas do material investigado são conhecidas, é possível determinar de forma direta o valor de  $\eta$ , medindo a absorção óptica da amostra e contando o número de anéis produzidos pela DC. Caso contrário, é necessário utilizar um método que não dependa dessas propriedades. Desta forma, foi proposto o método de Difração Cônica Normalizada (DCN), que elimina a dependência da condutividade térmica ( $K$ ) e do coeficiente termo-óptico  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  da amostra líquida investigada. Neste método, é possível calcular  $\eta$  do material fluorescente utilizando uma amostra de referência não fluorescente diluída no mesmo solvente de interesse. Além da determinação de  $\eta$ , também pode-se encontrar ( $K$ ) das amostras desconhecidas, desde que o  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  seja medido independentemente. Para determinar o  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  das amostras investigadas nesse trabalho, foi utilizado um interferômetro do tipo Mach-Zehnder. Os valores de  $K$  obtidos com esta abordagem do método de DC estão em acordo com a literatura. A técnica de DC foi aplicada em um cromóforo derivado da vitamina B6 diluída em diferentes solventes, em corantes naturais de antocianina extraídos em três solventes diferentes, e em pontos quânticos do tipo núcleo/casca de  $CdSe/CdS$  e  $CdSe/ZnS$  com diferentes tamanhos (1,9, 2,0 e 4,0 nm) funcionalizados com o grupo hidroxila (R-OH) ou carboxila (R-COOH), ou não funcionalizados em solução aquosa. O presente método proposto foi aplicado na caracterização de parâmetros termo-ópticos, podendo servir como uma abordagem óptica de baixo custo, para a determinação do valor de  $K$  em amostras líquidas desconhecidas.

**Palavras-chave:** Auto-modulação de fase espacial, Difração Cônica, Interferômetro do tipo Mach-Zehnder, Eficiência Quântica, Coeficiente Termo-Óptico, Vitamina B6, Antocianina, Pontos Quânticos.

# Abstract

In this work, we apply the Conical Diffraction technique (CD) to determine the fluorescence quantum efficiency ( $\eta$ ) of liquid samples based on the number of rings observed in the plane of observation due to self-phase modulation induced thermally (SPM). The thermally induced SPM effect consists of the possibility of the excitation beam inducing a nonlinear phase variation ( $\Delta\phi$ ) at its own wavefront due to the transverse variation in the refractive index, generating a ring interference pattern. When thermal properties are known in the investigated material, it is possible to determine directly the value of the  $\eta$  by measuring the optical absorption of the sample and counting the number of rings produced by the DC. Otherwise, it is necessary to use a method that does not depend on these properties. In this way, the Normalized Conical Diffraction (DCN) method was proposed, which eliminates the dependence of the thermal conductivity ( $K$ ) and the thermo-optical coefficient  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  of the investigated liquid sample. In this method, it is possible to calculate  $\eta$  of the fluorescent material using a non-fluorescent reference sample diluted in the same solvent of interest. Besides the determination of  $\eta$ , the thermal conductivity ( $K$ ) of the unknown solvent can also be found, since the thermo-optical coefficient  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  is measured independently. To determine the  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  of the samples investigated in this work, a Mach-Zehnder interferometer type was used. The values of  $K$  obtained with this approach are in agreement with the literature. The CD technique was applied in a chromophore derived from vitamin B6 diluted in different solvents, in anthocyanin extracted in three different solvents, and in *CdSe/CdS* and *CdSe/ZnS* core/shell QDs with different sizes (1.9, 2.0 and 4.0 nm) functionalized with hydroxyl (R-OH) and carboxyl (R-COOH) groups, or nonfunctionalized in aqueous solution. Therefore, the proposed method was applied in the characterization of thermo-optical parameters, and it can serve as a low cost optical approach for the determination of the  $K$  value in unknown liquid samples.

**Key-words:** Self-phase modulation, Conical Diffraction, Mach-Zehnder interferometer type, Quantum Efficiency, Thermo-Optical Coefficient, Vitamin B6, Anthocyanin, Quantum dots.

# Sumário

<b>Lista de Abreviações</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xvii</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Considerações Teóricas</b>	<b>6</b>
1.1 Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff . . . . .	6
1.2 Feixes Gaussianos . . . . .	7
1.3 Auto Modulação de Fase Espacial (AMFE) . . . . .	9
1.3.1 Variações do índice de refração devido a efeitos térmicos . . . . .	15
1.3.2 Diferença de Fase . . . . .	17
1.4 Breve Abordagem Histórica da Difração Cônica . . . . .	19
1.4.1 Abordagem Teórica da DC . . . . .	21
1.5 Interferometria Óptica . . . . .	24
1.5.1 Princípio da Superposição . . . . .	24
1.5.2 Interferômetro de Mach-Zehnder . . . . .	28
1.5.3 Determinação do Coeficiente Termo-Óptico utilizando o interferômetro de Mach-Zehnder . . . . .	29
<b>2 Técnicas Experimentais</b>	<b>31</b>
2.1 Interferômetro de Feixe Duplo de Braço Único . . . . .	31
2.2 Difração Cônica (DC) . . . . .	34
2.2.1 Técnica de DC manual . . . . .	34
2.2.2 Técnica de DC automatizada . . . . .	35
2.3 Difração Cônica Normalizada (DCN) . . . . .	40

2.4	Coeficiente de Absorção Óptica . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Amostras Utilizadas</b>	<b>43</b>
3.1	Vitamina B6 . . . . .	43
3.2	Antocianina . . . . .	44
3.3	Pontos Quânticos (PQs) . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>50</b>
4.1	Interferometria . . . . .	50
4.2	Amostra de Referência (Tinta Nanquim) . . . . .	51
4.2.1	Absorção e Fluorescência . . . . .	51
4.2.2	Difração Cônica . . . . .	52
4.3	Vitamina B6 . . . . .	54
4.3.1	Absorção e Fluorescência . . . . .	54
4.3.2	Difração Cônica (DC) . . . . .	55
4.3.3	Difração Cônica Normalizada (DCN) . . . . .	59
4.4	Antocianina . . . . .	59
4.4.1	Absorção e Fluorescência . . . . .	59
4.4.2	Difração Cônica (DC) . . . . .	61
4.4.3	Antocianina caracterizada em função do tempo . . . . .	62
4.4.3.1	Absorção e Fluorescência . . . . .	62
4.4.3.2	Monitoramento da eficiência quântica das soluções de antocianina extraída ao longo do ano . . . . .	63
4.5	Pontos Quânticos Semicondutores . . . . .	64
4.5.1	Fluorescência . . . . .	64
4.5.2	Difração Cônica . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Conclusão e Perspectivas Futuras</b>	<b>67</b>
	<b>Apêndice</b>	<b>70</b>
	<b>Apêndice A - Tinta Nanquim</b>	<b>70</b>
	<b>Apêndice B - Vitamina B6</b>	<b>72</b>
	<b>Apêndice C - Artigos Publicados</b>	<b>74</b>
	<b>Apêndice D - Trabalhos Apresentados em Congressos</b>	<b>76</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>77</b>

# Lista de Abreviações

<i>Abs</i>	Absorbância
AMFE	Auto-modulação de fase espacial
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Pressão
DAQ	Módulo de aquisição de dados
DC	Difração Cônica
DCN	Difração Cônica Normalizada
DF	Divisor de feixe
DN	Detector de normalização
FDMZ	Fotodetector Mach-Zehnder
GPOTM	Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais
IMZ	Interferômetro de Mach-Zehnder
PQs	Pontos Quânticos
SPM	Self-phase modulation induced thermally
TEH	Aquecedor termoelétrico
Vit B6	Cromóforos derivados da vitamina B6

# Lista de Símbolos

$\Delta T_{MZ}$	Diferença de temperatura entre os máximos e mínimos de temperatura
$\alpha$	Coefficiente de absorção da amostra
$\alpha_T$	Coefficiente de expansão térmico
$\chi^{(3)}$	Susceptibilidade não linear de terceira ordem
$\Delta n(r)$	Varição transversal do índice de refração
$\Delta T$	Gradiente de temperatura
$\delta$	Diferença de fase entre dois feixes
$\Delta\phi(x, y)$	Varição de fase
$\Delta\phi_0$	Varição de fase no foco
$\eta$	Eficiência quântica de fluorescência
$\frac{dn}{dT}$	Coefficiente termo-óptico
$\kappa$	Número de onda
$L_{eff}$	Comprimento efetivo da amostra
$\lambda$	Comprimento de onda da luz
$\langle\lambda_{em}\rangle$	Comprimento de onda médio de emissão
$\omega$	Frequência angular
$\omega(z)$	Raio do feixe ao longo do eixo de propagação
$\vec{\kappa}_1$	Vetor de onda para o feixe um
$\vec{\kappa}_2$	Vetor de onda para o feixe dois
$\vec{E}_{01}$	Amplitude do campo elétrico para o feixe 1
$\vec{E}_{02}$	Amplitude do campo elétrico para o feixe 2
$\vec{E}_T$	Campo elétrico resultante
$\phi(x, y)$	Fase adquirida pela frente de onda do feixe

$\phi_{Te}(r, t)$	Diferença de fase induzida termicamente
$\Psi$	Ângulo de difração
$\rho$	Densidade
$\theta$	Proporcional à diferença de fase no feixe
$\varepsilon(x_1, y_1)$	Amplitude complexa do campo elétrico no campo distante
$\varepsilon_1$	Fase adicionada ao campo elétrico do feixe 1
$\varepsilon_2$	Fase adicionada ao campo elétrico do feixe 2
$\varepsilon_i(x_0, y_0)$	Amplitude complexa do campo elétrico do campo incidente
$\varepsilon_t(x, y)$	Amplitude complexa do campo elétrico no plano de saída da amostra
$\varphi$	Fração de energia convertida em calor
$A_0$	Constante de normalização
$c_p$	Calor específico
$D$	Difusividade térmica
$d_{01}$	Distância entre os planos S e P da geometria da integral de difração
$G(r, r', t')$	Função de Green
$I(r)$	Intensidade do feixe
$J_0$	Função de Bessel modificada
$K$	Condutividade térmica
$L$	Espessura da cubeta
$L_0$	Espessura da cubeta na temperatura inicial
$N$	Número de anéis
$n_0$	Índice de refração linear
$n_2$	Índice de refração não linear
$P$	Potência do laser
$Q(r)$	Calor gerado pelo feixe
$R(z)$	Raio de curvatura da frente de onda do feixe
$t_c$	Constante de tempo térmico
$TEM_{00}$	Modo Gaussiano fundamental
$z_0$	Comprimento de Rayleigh

# Lista de Figuras

1	Ilustração relacionando os processos físicos que ocorrem nas técnicas fototérmicas devido à absorção da luz em um material, as grandezas físicas afetadas e técnicas utilizadas para medir as propriedades através de mudanças nos parâmetros termodinâmicos do material (Figura retirada da ref. [1]). . . . .	2
1.1	Geometria da Difração de Fresnel-Kirchhoff (Figura retirada ref. [16]). . . . .	6
1.2	Ilustra as várias formas de propagação de feixe laser Gaussiano (figura retirada da ref.[1]).	7
1.3	Perfil de intensidade de um laser Gaussiano no modo $TEM_{00}$ (figura retirada da ref.[1]).	8
1.4	Propagação de um feixe Gaussiano. A figura mostra à direita o perfil de intensidade do feixe no modo $TEM_{00}$ (figura Retirada de ref. [21]) . . . . .	9
1.5	(a) Representação dos efeitos de auto-focalização e (b) auto-desfocalização sofridas por um laser ao interagir com uma amostra que possua uma resposta ao quadrado do campo elétrico (figura retirada da ref. [23]). . . . .	10
1.6	(a) Ilustra o efeito de AMFT devido à variação transversal no índice de refração (figura retirada da ref.[25]). (b) Formação de padrões de anéis de interferência, devido ao efeito de AMFE, em uma solução contendo tinta e água ( $\alpha = 4.6 \text{ cm}^{-1}$ ). . . . .	11
1.7	Efeito de AMFE (a) perfil de fase $\phi$ em função de $r$ , para o caso $\Delta\phi_0 = 4$ , em duas posições diferentes $a$ e $b$ , apresentando fases $\Delta\phi_a$ e $\Delta\phi_b$ , respectivamente. (b) $\kappa n_0 \Psi$ em função de ( $r$ ) em que dois feixes em posições diferentes $a$ e $b$ , propagam-se paralelamente com o mesmo ângulo $\Psi(r)$ , porém com fases diferentes e que irão se interferir no campo distante originando a formação de anéis (figura retirada da ref. [19]). . . . .	12
1.8	Representação das frentes de onda de laser Gaussiano (figura retirada da ref. [36]). . .	18

1.9	Cálculo Numérico do efeito de AMFE para a formação de anéis no plano de observação quando: (a) $\theta = -4\pi$ , (b) $\theta = -6\pi$ , (c) $\theta = -8\pi$ e (d) $\theta = -10\pi$ (Figura retirada da ref. [38]). . . . .	19
1.10	Ilustração do efeito de AMFE em um líquido e da geometria de formação da Técnica de Difração Cônica. . . . .	22
1.11	(a) Predição numérica da intensidade em função da potência de excitação do laser. (b) relação do número de anéis em função da potência (Figura retirada da ref. [12]). . . . .	23
1.12	Ondas produzidas por duas fontes pontuais $S_1$ e $S_2$ que se sobrepõem no plano de observação, regiões de claro (Máx) e escuro (Min). . . . .	25
1.13	Intensidade dos campos superpostos em função da diferença de fase (figura retirada da ref. [54]). . . . .	27
1.14	Acima, a intensidade associada ao cosseno-quadrado e a diferença de fase. Abaixo, uma idealização das franjas de interferência associado ao cosseno-quadrado na interferência de duas ondas eletromagnéticas (figura retirada da ref. [54]). . . . .	27
1.15	Unidade básica do IMZ (figura retirada da ref. [56]). . . . .	28
1.16	Ilustra a figura de interferência causada pela interposição da amostra em um dos braços do interferômetro (Figura retirada da ref. [56]). . . . .	29
2.1	Aparato experimental do Interferômetro. DF1 e DF2 são os divisores de feixe e FDMZ e DN são fotodetectores de silício (Figura retirada da ref. [14]). . . . .	32
2.2	Mostra o suporte de cobre, em forma de U, contendo uma cubeta com água destilada utilizada na calibração do sistema. . . . .	32
2.3	Padrão de franjas de interferência para o interferômetro de feixe duplo de braço único para amostra de água destilada. . . . .	33
2.4	Coefficiente termo-óptico para água destilada obtido com o Interferômetro de duplo feixe de braço único (círculos pretos) e um refratômetro comercial (círculos brancos). . . . .	33

2.5	Aparato experimental da técnica de DC, onde (Ar) é o Laser de Argônio, (M) são espelhos, (P) Polarizador, (L) Lente Convergente, (S) Amostra, (O) plano de observação e (d) distância entre amostra e plano de observação. Medidas de formação de anéis em uma amostra um PQ de <i>CdSe/CdS</i> em uma cubeta de 2 mm com uma potência de 220 mW. . . . .	34
2.6	Aparato experimental utilizado na Técnica de DC. . . . .	35
2.7	Padrão de formação de anéis na amostra de tinta diluída em $H_2O$ ( $\alpha = 4,6 \text{ cm}^{-1}$ , com $\lambda = 514 \text{ nm}$ e $P = 180 \text{ mW}$ ). . . . .	36
2.8	Variação da intensidade do feixe em função da potência de excitação para tinta nanquim diluída em água. As inserções mostram o padrão de anéis no plano de observação com a cubeta nas posições (a) vertical e (b) horizontal. . . . .	37
2.9	Painel frontal do programa de aquisição (linguagem LabView) na aquisição da técnica de DC. Amostra de calibração, tinta nanquim diluída em $H_2O$ . . . . .	38
2.10	Número de anéis em função da potência. A linha sólida representa o ajuste linear dos dados seguindo a equação (1.39). O coeficiente linear obtido é $(29 \pm 1) W^{-1}$ . . . . .	38
2.11	Espectros de Absorbância e Fluorescência para a amostra de tinta diluída em $H_2O$ . . . . .	39
3.1	Estruturas moleculares (a) Perclorato de Cresyl violeta (b) Vitamina B6 e (c) Composto Final contendo Perclorato de Cresyl violeta e Vitamina B6 (Figura retirada da ref. [46]). O Composto (c) é denominado no texto como Vit B6 e estudado nesse trabalho. . . . .	44
3.2	Estrutura química dos principais tipos de Flavonoides (Figura Retirada da ref. [69]). . . . .	45
3.3	Foto da planta <i>Tradescantia pallida cv purpúrea</i> . . . . .	46
3.4	Principais componentes presentes no pigmento extraído da <i>Tradescantia pallida cv purpúrea</i> onde (I) triglicósido, (II) ácido ferúlico, (III) ácido caféico e (IV) glicose. (Fig. retirada da ref.[74]). . . . .	46

3.5	A esquerda um <i>bulk</i> semiconductor com banda de valência (BV) e banda de condução (BC) separadas por um <i>gap</i> de energia onde os estados são contínuos. A Figura do meio é caracterizada por estados atômicos discretos semelhante as energias que são determinadas pelo PQs. E no lado direito os níveis discretos e bem separados de um átomo (Figura Retirada da ref. [75]). . . . .	47
3.6	(a) Variação do comprimento de onda da luz em relação ao tamanho do PQ (Figura retirada da ref. [76]). (b) Nesta imagem, todas as amostras de PQ estão sendo excitadas com o mesmo comprimento de onda, porém emitem em diferentes comprimentos de onda, dependendo do tamanho da partícula. Abaixo é mostrada uma representação do efeito de confinamento quântico e o aumento de <i>gap</i> de energia à medida que o tamanho do PQ diminui (Figura retirada da ref. [31]). . . . .	48
3.7	(a) Estrutura geral do PQ tipo núcleo/casca CdSe/ZnS; (b) bandas de condução (BC) e banda de Valência (BV) do núcleo e da casca. $e^-$ e $h^+$ são os portadores de carga, elétron e buraco, respectivamente. (Figura retirada da ref. [31]). . . . .	49
4.1	(a) Espectro de absorção da tinta nanquim diluída nos solventes (I) $H_2O$ , (II) Etanol, (III) Acetona, (IV) DMSO e (V) Acetonitrila. (b) Espectro de fluorescência para os solventes (I) $H_2O$ , (II) Etanol, (III) Acetona, (IV) DMSO e (V) Acetonitrila. . . . .	51
4.2	Numero de anéis (N) em função da P (W) para tinta nanquim em diferentes solventes. (a) $H_2O$ , (b) acetonitrila, (c) DMSO, (d) etanol e (e) acetona. As linhas contínuas são os ajustes lineares dos dados experimentais ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ). . . . .	52
4.3	Parâmetros termo-ópticos para diferentes solventes (I = Acetona, II=Acetonitrila, III=DMSO, IV=Etanol, V=Água) em tinta nanquim. (a) Condutividade térmica $K$ , (b) Coeficiente angular $\beta$ por DC e (c) Coeficiente de absorção multiplicado pela espessura efetiva da amostra ( $\alpha L_{eff}$ ) (d) Coeficiente termo-óptico $\left(\left \frac{dn}{dT}\right \right)$ para os diferentes solventes. As linhas são guias para os olhos. . . . .	54
4.4	Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência da Vit B6 em diferentes solventes (I) Clorofórmio, (II) Acetonitrila, (III) Etanol, (IV) DMSO, (V) MiliQ. . . . .	55

4.5	A foto (a) e o gráfico em (c) foram obtidos aplicando a técnica de DC, em uma solução de Vit B6 diluída em clorofórmio (cubeta de 2 mm). (b) e (d) cálculo numérico para o efeito de AMFE. As Figuras b e d foram retiradas da ref. [38]. . . . .	56
4.6	Resultados da técnica de CD para a vitamina B6 diluída em diferentes solventes (a) clorofórmio, (b) etanol, (c) DMSO, (d) acetonitrila e (e) soluções aquosas. As linhas contínuas são os ajustes lineares dos dados experimentais, e os coeficientes angulares das retas ( $\beta$ ) são mostrados na Tabela 4.3. A inserção mostra a estrutura química do cromóforo derivado da Vit B6 usado. . . . .	56
4.7	Valores da $\eta$ para vários solventes (Clorofórmio, Acetonitrila, Etanol, DMSO e Água). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos. . . . .	57
4.8	Resultados da técnica de DC para o composto de vitamina B6 diluída em clorofórmio em diferentes concentrações: (a) 0, 2, (b) 0, 41 e (c) 1, 21 $cm^{-1}$ em 514,5 nm. As linhas contínuas são os ajustes lineares dos dados experimentais, e os parâmetros $\beta$ obtidos são (a) $(15,5 \pm 0,1)$ , (b) $(29,7 \pm 0,8)$ e (c) $(94 \pm 5)W^{-1}$ , respectivamente. . . . .	58
4.9	(I) Absorbância e (II) fluorescência de antocianina obtida a partir de folhas da planta <i>Tradescantia Pallida cv Purpurea</i> em (a) acetona, (b) etanol e (c) água ( $\alpha = 545 nm$ ) (Figura retirada da ref. [47]). . . . .	60
4.10	Número de anéis em função da potência do feixe de excitação para a antocianina em três solventes: (a) água, (b) acetona e (c) etanol. As linhas contínuas são os ajustes lineares dos dados experimentais, com a inclinação $\beta$ de (a) $(9,37 \pm 0,06) W^{-1}$ , (b) $(16,5 \pm 0,3) W^{-1}$ e (c) $(92 \pm 1) W^{-1}$ ( $L = 2mm$ ). . . . .	61
4.11	Espectro de fluorescência para a antocianina diluída em água para os tempos de centrifugação: (I) 30 min, (II) 60 min, (III) 120 min e (IV) 90 min. A inserção mostra o espectro de absorção da mesma amostra nos mesmos tempos de centrifugação (Figura retirada da ref. [99]). . . . .	62
4.12	$\eta$ em função dos meses do ano para duas amostras de antocianina. O símbolo em forma de estrela representa a amostra com maior exposição solar (I) e o círculo vermelho representa as amostras com menor tempo de exposição solar (II). . . . .	63
4.13	Espectro de fluorescência para as amostras de PQs suspensos em água, (a) $QD_1$ (b) $QD_2$ e (c) $QD_3$ , com $\alpha = 457 nm$ e cubeta de 1 cm. . . . .	65

4.14	Número de anéis (N) em função da potência para PQs em solução aquosa e $\alpha = 457 \text{ nm}$ . (I) tinta + $H_2O$ , (II) $QD_3$ , (III) $QD_2$ e (IV) $QD_1$ . O ajuste linear foi obtido utilizando a equação (1.4.4) e seus valores são mostrados na Tabela 4.8. . . . . .	65
A.1	Variação da intensidade do laser na formação de anéis em função de sua potência incidente em tinta nanquim diluída em acetona ( $\alpha = 4,4 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta = 521 \text{ W}^{-1}$ ). . . . .	70
A.2	Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em tinta nanquim diluída em acetonitrila ( $\alpha = 2,2 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta = 234 \text{ W}^{-1}$ ). . . . .	70
A.3	Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em tinta nanquim diluída em DMSO ( $\alpha = 3,4 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta = 300 \text{ W}^{-1}$ ). . . . .	71
A.4	Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em tinta nanquim diluída em água ( $\alpha = 4,60 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta = 28 \text{ W}^{-1}$ ). . . . .	71
B.1	Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em Vit B6, diluída em acetonitrila ( $\alpha = 1,22 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta = 51 \text{ W}^{-1}$ ). . . . .	72
B.2	Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em Vit B6, diluída em clorofórmio ( $\alpha = 1,20 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta = 98 \text{ W}^{-1}$ ). . . . .	72
B.3	Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em Vit B6, diluída em DMSO ( $\alpha = 1,20 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta = 57 \text{ W}^{-1}$ ). . . . .	73
B.4	Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em Vit B6, diluída em etanol ( $\alpha = 1,30 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta = 65 \text{ W}^{-1}$ ). . . . .	73
B.5	Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em Vit B6, diluída em água ( $\alpha = 1,80 \text{ cm}^{-1}$ e $\beta = 7,4 \text{ W}^{-1}$ ). . . . .	74

# Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros da calibração do sistema na técnica de DC. . . . .	39
4.1	Valores médios dos coeficientes termo-ópticos de diferentes solventes. . . . .	51
4.2	Valores obtidos com a técnica de DC automatizada para a amostra de tinta não fluorescente diluída em diferentes solventes. . . . .	53
4.3	Resultados obtidos usando a técnica de DC automatizada para o cromóforo derivado da Vit B6 em diferentes solventes. . . . .	57
4.4	Resultados para diferentes concentrações de Vit B6 diluída em clorofórmio utilizando a técnica de DC. . . . .	58
4.5	Resultados da eficiência quântica de fluorescência usando a técnica de DC e DCN ( $\eta_{DCN}$ ) para Vit B6. . . . .	59
4.6	Caracterização dos parâmetros termo-ópticos da antocianina extraída em diferentes solventes. . . . .	61
4.7	Nomenclatura utilizada para amostras de PQs do tipo núcleo/casca em solução aquosa. . . . .	64
4.8	Resultado dos parâmetros termo-ópticos obtidos com a técnica de DC, para PQ em solução aquosa. . . . .	66

# Introdução

O século XXI caracteriza-se por uma constante busca tecnológica pela inovação, miniaturização, desempenho, aumento das funcionalidades e aplicações tecnológicas de novos materiais. Essa constante busca tecnológica faz surgir, a cada dia, a necessidade por novos materiais com propriedades personalizadas [1] os quais têm sido aplicados nas mais variadas áreas da ciência. Na medicina há necessidade de novos materiais que sejam biocompatíveis e exibam comportamentos biológicos semelhantes aos de vários tipos de tecido humano. Na engenharia estrutural existem novas abordagens para a produção de materiais com propriedades para suportar tensão, se auto-repararem e monitorar danos estruturais. Semicondutores orgânicos e dispositivos nanoestruturados desenvolvem novas aplicações em optoeletrônica, tecnologia da informação e energias renováveis [2]. Portanto, o conhecimento das propriedades ópticas e termofísicas desses novos materiais são de fundamental importância para determinar sua aplicabilidade. Isso se deve ao fato de que o desempenho desses materiais está diretamente relacionado com as interações com agentes externos (como fontes de excitação) utilizadas em suas diferentes aplicações [1].

Existem várias técnicas que se aplicam diretamente ao conceito de interação mencionado acima. Dentre elas, as técnicas fototérmicas estão se tornando cada vez mais importantes com o avanço na concepção e produção desses novos materiais. As técnicas fototérmicas apresentam significativas vantagens em relação às técnicas tradicionais de caracterização de materiais, pois além de não haver o contato e destruição das amostras, elas são sensíveis em relação às propriedades térmicas e optoeletrônicas [2]. As técnicas fototérmicas, em particular, monitoram os processos de absorção e conversão de uma onda eletromagnética em energia térmica, em materiais sólidos, líquidos e gasosos permitindo o estudo de suas propriedades físicas.

O princípio básico do efeito fototérmico consiste na conversão de luz, absorvida, em calor, dentro de um determinado material. Quando a luz incidente interage com

a amostra parte da sua energia é absorvida provocando um aquecimento na amostra, devido à processos de decaimento não radiativo. As taxas de excitação/decaimento e a quantidade de estados excitados, controlam a produção de calor [1]. O aumento na temperatura, gerada pela absorção do feixe, modifica os parâmetros termodinâmicos do material e do meio ao seu redor. A absorção da luz não produz apenas efeito térmico na amostra, mas também pode gerar outros processos, tais como fluorescência [3], reação fotoquímica [4] e o efeito fotoelétrico [5]. A Figura 1 apresenta, de forma ilustrativa, algumas das etapas de transferência de energia que podem ocorrer na amostra.

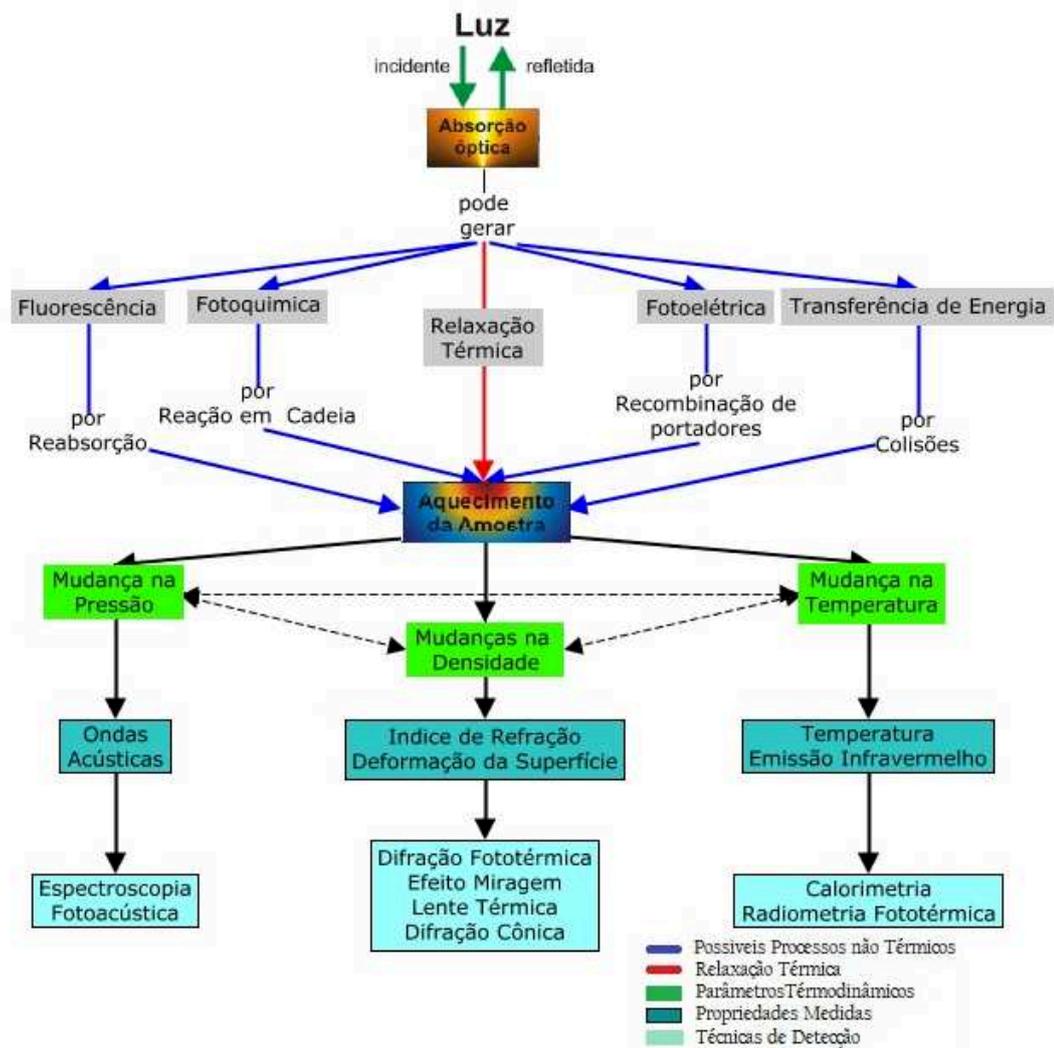


Figura 1: Ilustração relacionando os processos físicos que ocorrem nas técnicas fototérmicas devido à absorção da luz em um material, as grandezas físicas afetadas e técnicas utilizadas para medir as propriedades através de mudanças nos parâmetros termodinâmicos do material (Figura retirada da ref. [1]).

As variações que ocorrem nos parâmetros termodinâmicos (pressão, densidade e temperatura) devido aos efeitos fototérmicos podem ser detectados por meio de uma grande variedade de métodos para a obtenção dos parâmetros físicos da amostra. Na

Figura 1, é possível observar alguns dos métodos mais empregados na caracterização de materiais [1].

As variações ocorridas na pressão, geradas pelo aquecimento da amostra, são detectadas pelo método Fotoacústico, onde um microfone ou um transdutor de pressão são utilizados para o monitoramento das ondas acústicas [6]. Por outro lado, as variações na temperatura são objetos de estudo da Calorimetria e Radiometria Infravermelha. A variação na temperatura pode ser medida de forma direta ou indireta. Na forma direta são utilizados termopares ou termistores na Calorimetria [7]. Na forma indireta, monitora-se a emissão no infravermelho. A emissão no infravermelho está relacionada à temperatura da amostra e é detectada pela técnica de Radiometria Infravermelha [8].

Já as variações induzidas fototermicamente na densidade da amostra, provocam variações no índice de refração. Essas variações podem ser monitoradas por diversos princípios da propagação como difração, refração e interferência.

Uma modulação periódica no índice de refração induz o surgimento de uma grade de difração no volume do material. Essa grade fotoinduzida fará com que o laser sofra uma difração segundo a lei de Bragg. A quantidade de luz difratada é proporcional à variação no índice de refração e é quantificada pela técnica de Difração Fototérmica [9].

A técnica de Lente Térmica monitora a variação do índice de refração no caminho óptico da amostra. De acordo com o perfil do índice de refração, a amostra pode se comportar como uma lente divergente ou convergente, desfocalizando ou focalizando o feixe de prova quando ele atravessa a amostra [10]. Já a técnica de Efeito Miragem analisa os gradientes espaciais do índice de refração. Esses gradientes provocam uma alteração na direção de propagação do laser de prova, e este desvio do feixe está diretamente ligado a variação do índice de refração [11].

A técnica de Difração Cônica (DC) analisa o padrão de interferência que surge no plano de observação devido a variações transversais no índice de refração causada por um feixe Gaussiano que interage com a amostra. Essas variações geram uma auto-modulação de fase espacial (AMFE) termicamente induzida na frente de onda do laser. A auto-modulação de fase espacial transversal, sofrida pela frente de onda do laser ao interagir com a amostra, é responsável por gerar um padrão de interferência em forma de anéis, no feixe de luz transmitido, no plano de observação [12]. A AMFE gera uma difração em

forma de cone e pode ser descrita matematicamente utilizando a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff [12, 13] (capítulo 1, item 1.1). O cálculo teórico do perfil de intensidade do laser após atravessar um meio não linear, pode ser determinado usando a integral de difração e está de acordo com os resultados experimentais da técnica de Difração Cônica [12].

A técnica DC vem sendo utilizada para medir experimentalmente alguns parâmetros termo-ópticos de amostras líquidas, tais como: fração de energia convertida em calor ( $\varphi$ ) e a eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ) [12]. Para que os parâmetros ( $\varphi$ ) e ( $\eta$ ) possam ser obtidos é necessário ter informações espectroscópicas da amostra, como absorvância e fluorescência, e do coeficiente termo-óptico  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ .

Neste trabalho, foi utilizado um interferômetro de feixe duplo de braço único para a determinação de  $\frac{dn}{dT}$ . Este interferômetro permite determinar simultaneamente o coeficiente de expansão térmico ( $\alpha_T$ ) (Fabry-Perot) e o coeficiente termo-óptico  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  (Mach-Zehnder) de amostras transparentes com superfícies planas e paralelas. A medição simultânea de  $\alpha_T$  e  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  só é possível graças a um arranjo experimental permitindo a coleta das franjas de interferências provenientes das reflexões da superfície da amostra em um detector (Fabry-Perot) e, em outro detector, o padrão de interferência gerado pela mudança no índice de refração, causada por um aquecimento na amostra devido à presença de um Peltier (Mach-Zehnder). Esse interferômetro foi desenvolvido no Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais GPOTM pelo professor Dr. Sérgio Carlos Zilio e é capaz de caracterizar amostras sólidas e líquidas, com uma precisão da ordem de  $0,5 \times 10^{-6} K^{-1}$  para  $\alpha_T$  em sólidos e  $2 \times 10^{-6} K^{-1}$  para  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  em líquidos [14]. Neste trabalho são estudadas apenas amostras líquidas. Desta forma foi utilizada apenas a parte referente ao interferômetro do tipo Mac-Zehnder, para medir o  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  das amostras investigadas.

A técnica de DC foi proposta em 2009 [12] para determinação de  $\varphi \frac{dn}{dT}$ . A técnica DC foi otimizada e aplicada de forma automatizada para determinação dos parâmetros termo-ópticos de amostras líquidas fluorescentes e não fluorescentes. As soluções fluorescentes investigadas são: (a) cromóforos derivados da vitamina B6 (Vit B6), (b) Corante natural (antocianina) e (c) PQs do tipo núcleo/casca de *CdSe/CdS* funcionalizados com os grupos hidroxila (R-OH) ou carboxila (R-COOH) e *CdSe/ZnS* não funcionalizados.

As soluções não fluorescentes foram tinta nanquim diluída em diferentes solventes (Acetonitrila, Acetona, Água, DMSO e Etanol).

Para as soluções não fluorescentes investigadas, a técnica de DC foi aplicada com o intuito de determinar a condutividade térmica ( $K$ ) dos materiais. Para as soluções fluorescentes, foi proposto um novo método da técnica de DC, utilizando uma amostra de referência, não fluorescente. Esse método foi nomeado como Difração Cônica Normalizada (DCN). Com esse novo método não é preciso conhecer os valores de  $K$  e  $\frac{dn}{dT}$  dos solventes, desta forma o novo método é mais vantajoso em relação ao método tradicional da Técnica da DC. O novo método proposto DCN foi testado em soluções contendo Vit B6. A técnica automatizada de DC foi aplicada em soluções de Vit B6 em diferentes solventes (Acetonitrila, Água, Clorofórmio, Etanol e DMSO) e concentrações para determinação de  $\eta$  nesses materiais.

Como segundo estudo neste trabalho, foram realizadas as caracterizações termo-ópticas de soluções de corantes naturais (antocianina) extraídos da planta *Tradescantia pallida cv purpúrea* em diferentes solventes. Para o corante natural extraído em solução aquosa, o estudo de  $\eta$  foi realizado em função do tempo (meses da estação do ano) para folhas coletadas em regiões com predominância de sol e sombra. O último conjunto de amostras investigados aplicando a técnica de DC foram os PQs do tipo núcleo/casca de *CdSe/CdS*, funcionalizados com os grupos hidroxyla (R-OH) ou carboxila (R-COOH) e *CdSe/ZnS* (não funcionalizado) com tamanhos de 4, 1,9 e 2,0 nm, respectivamente.

# Capítulo 1

## Considerações Teóricas

Neste capítulo são apresentados os conceitos mais importantes para o entendimento do efeito de auto modulação espacial de fase, uma breve história da técnica de difração cônica e os principais conceitos sobre interferometria.

### 1.1 Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff

A integral de difração de Fresnel-Kirchhoff é usada em óptica para o cálculo de figuras de difração e outras aplicações [15]. Aqui, será abordada a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff aplicada em feixes Gaussianos para calcular a amplitude do campo elétrico de um feixe no campo distante, após passar por um meio não linear (no plano  $S$ ). Considerando que uma onda plana que se propaga na direção do versor  $\hat{n}$  seja difratada por um orifício finito no plano  $S$  (Figura 1.1) e incida no plano de observação  $P$ , situado a uma distância  $d_{01}$  do orifício.

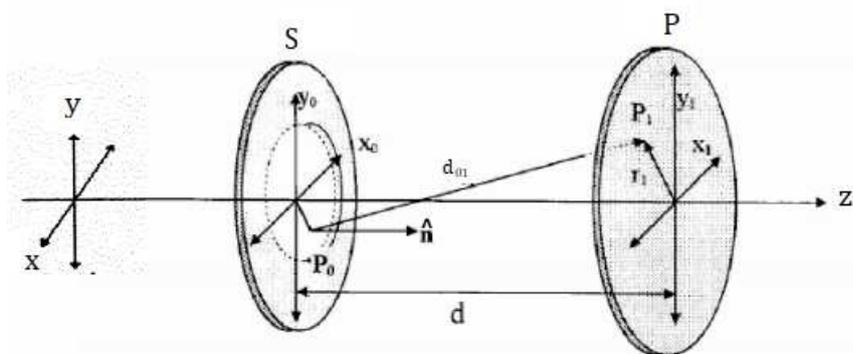


Figura 1.1: Geometria da Difração de Fresnel-Kirchhoff (Figura retirada ref. [16]).

Matematicamente, considerando o princípio de Huygens-Fresnel [17], o efeito de difração ilustrado na Figura 1.1 é expresso pela integral de difração de Fresnel-Kirchhoff

[18], na forma:

$$\varepsilon(x_1, y_1) = \frac{i}{\lambda} \iint \frac{e^{-ikd_{01}}}{d_{01}} \cos(n \cdot d_{01}) \varepsilon_i(x_0, y_0) dx_0 dy_0, \quad (1.1.1)$$

em que  $\varepsilon(x_1, y_1)$  representa a amplitude complexa do campo elétrico no campo distante,  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz e  $\varepsilon_i(x_0, y_0)$  é a amplitude complexa do campo elétrico do campo incidente. Para que a integral possa ser utilizada nos cálculos de figuras de difração, é necessário fazer algumas aproximações válidas para pequenos ângulos, como considerar a distância  $d$  muito maior que o máximo da abertura no plano  $S$ ,  $r_0 \ll d$  ( $r_0^2 = x_0^2 + y_0^2$ ) campo distante, e posicionar a fonte de luz centralmente localizada com relação à abertura da fenda  $\cos(n \cdot d_{01})$  [19].

## 1.2 Feixes Gaussianos

O laser é uma fonte de luz coerente, de alta energia e colimada. Por este motivo, ele é muito utilizado em experimentos de espectroscopia fototérmica. Um feixe é dito Gaussiano quando sua distribuição de intensidade em um plano perpendicular à sua direção de propagação é dada por uma Gaussiana, ou seja, sua intensidade é maior no centro e decai exponencialmente para as extremidades. Dessa forma, um feixe com perfil de intensidade Gaussiano pode apresentar vários modos transversais distintos e vários modos de propagação [1]. A Figura 1.2 apresenta os diversos modos de propagação de um feixe de laser Gaussiano.

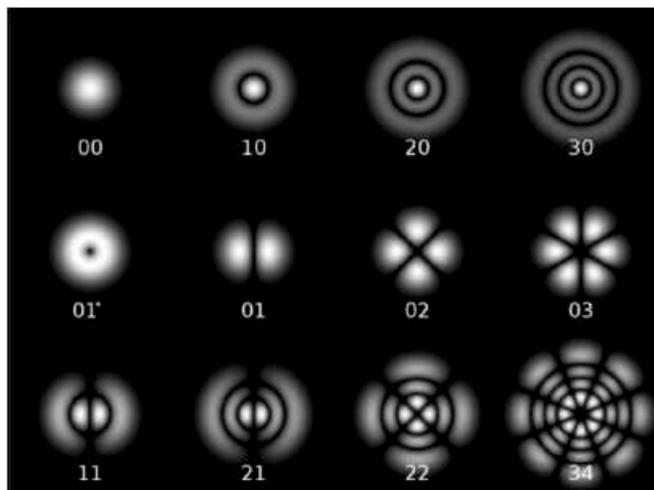


Figura 1.2: Ilustra as várias formas de propagação de feixe laser Gaussiano (figura retirada da ref.[1]).

Para descrever os modos usa-se a terminologia  $TEM_{mn}$  (“Transverse ElectroMag-

netic”) que se refere às ondas eletromagnéticas transversais em uma cavidade e os índices  $m$  e  $n$  são inteiros que identificam um modo transversal particular. Aqueles que operam no modo Gaussiano fundamental ( $TEM_{00}$ ) são os mais utilizados, devido a sua distribuição de intensidade e descrição matemática simples. Ela está representada na Figura 1.3, e é dada por [19]:

$$I(r, z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} e^{-\frac{2r^2}{\omega^2}}, \quad (1.2.1)$$

em que  $P$  é a potência do laser,  $z$  representa a direção de propagação e,  $\omega(z)$  é o raio do feixe ao longo do eixo de propagação.

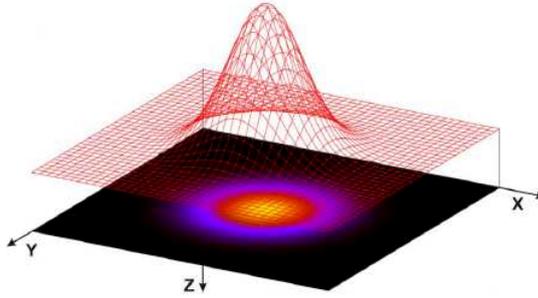


Figura 1.3: Perfil de intensidade de um laser Gaussiano no modo  $TEM_{00}$  (figura retirada da ref.[1]).

A Figura 1.4 ilustra a propagação de um feixe Gaussiano. Utilizando a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff para um feixe Gaussiano operando no modo fundamental, podemos expressar sua amplitude no plano incidente,  $\varepsilon_s(r_0, z)$  por [20]:

$$\varepsilon_s(r_0, z) = A_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} e^{-\left[ \frac{r_0^2}{\omega^2(z)} + i \frac{\kappa r_0^2}{2R(z)} + i \tan^{-1} \left( \frac{z}{z_0} \right) \right]}, \quad (1.2.2)$$

em que  $\omega_0$  é o raio da cintura no foco ( $z = 0$ ),  $\omega(z)$  é o raio da cintura do feixe quando a amostra está fora da posição focal e  $R(z)$  é o raio de curvatura da frente de onda do feixe. O comprimento de Rayleigh, região na qual o feixe permanece constante, é definido por  $z_0 = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ . É conveniente escrever a distância  $z$  em termos de uma nova variável adimensional  $x \equiv \frac{z}{z_0}$ , quando ela se encontra fora do foco. Assim, as grandezas que dependem de  $z$  devem ser substituídas. Logo, temos que:

$$\omega^2 = \omega_0^2(1 + x^2) \quad (1.2.3)$$

e

$$R(x) = \frac{z_0}{x}(x^2 + 1). \quad (1.2.4)$$

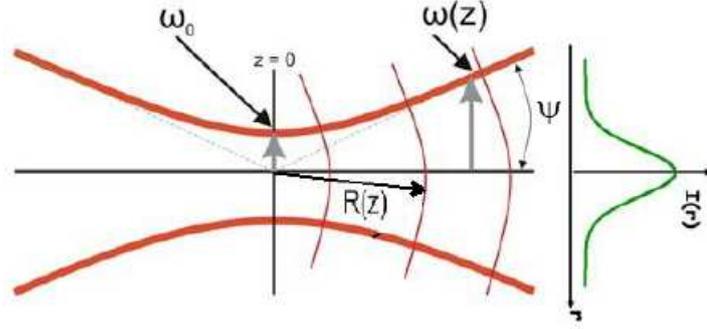


Figura 1.4: Propagação de um feixe Gaussiano. A figura mostra à direita o perfil de intensidade do feixe no modo  $TEM_{00}$  (figura Retirada de ref. [21])

Os feixes Gaussianos não seguem as leis da óptica geométrica pois eles sofrem um alargamento transversal no feixe logo após o ponto focal devido ao efeito de difração. Esse alargamento é representado por  $\Psi$  (Figura 1.4) e pode ser calculado através da relação:

$$\Psi = \frac{\omega(z)}{z} = \frac{\lambda}{\pi\omega_0} . \quad (1.2.5)$$

### 1.3 Auto Modulação de Fase Espacial (AMFE)

Um feixe Gaussiano ao se propagar através de um meio não linear de espessura  $L$ , sofre um deslocamento na sua frente de onda. Essa fase adquirida pode ser expressa por[22]:

$$\phi(x, y) = \frac{\kappa(x^2 + y^2)}{2R} + \Delta\phi(x, y) , \quad (1.3.1)$$

em que o primeiro termo da soma na equação 1.3.1, representa a contribuição da curvatura do feixe Gaussiano determinada pelo raio de curvatura  $R$ . O segundo termo representa a variação de fase, devido à variação transversal no índice de refração  $\Delta n(x, y)$ , induzida pelo feixe Gaussiano e é determinado por [19]:

$$\Delta\phi(x, y) = \kappa \int_0^L \Delta n(x, y, z) dz . \quad (1.3.2)$$

Considerando, por exemplo, qualquer meio que possua uma resposta ao quadrado do campo elétrico,  $\Delta n(x, y) = n_2 I(x, y)$ , onde  $n_2$  é o índice de refração não linear, que origina o efeito de AMFT e substituindo a intensidade do feixe Gaussiano, equação (1.2.1) na

equação (1.3.2) temos [19]:

$$\Delta\phi(x, y) = \frac{2\kappa n_2 PL}{\pi\omega^2} e^{-2\frac{(x^2 + y^2)}{\omega^2}}, \quad (1.3.3)$$

em que  $n_2$  é o índice de refração não linear.

Substituindo a equação (1.3.3) na equação (1.3.1) e considerando  $\Delta\phi_0 = \frac{2\kappa n_2 PL}{\pi\omega_0^2}$ , a variação de fase no foco, encontramos a fase total adquirida pelo feixe ao passar pela amostra, dada por [22]:

$$\phi(x, y) = \frac{\kappa(x^2 + y^2)}{2R} + \Delta\phi_0 e^{-2\frac{(x^2 + y^2)}{\omega^2}}. \quad (1.3.4)$$

Ao interagir com a amostra e modificar o seu índice de refração, a frente de onda do laser sofre uma auto-focalização ou uma auto-defocalização dependendo do valor de  $n_2$ . Quando  $n_2 > 0$ , o feixe sofre auto-focalização e auto-defocalização quando  $n_2 < 0$ . A Figura 1.5 ilustra esses dois processos. Para o efeito de auto-focalização, o feixe de luz, por possuir a parte central mais intensa, provoca um índice de refração mais intenso em seu centro, relativo às suas extremidades. Este fato implica numa diferença de caminho óptico que aumenta na região central do feixe, relativo às bordas fazendo com que o meio se comporte como uma lente convergente, Figura 1.5 (a). Para o caso de auto-defocalização, devido à combinação de um valor negativo do  $n_2$  e um feixe que possui intensidade maior no seu centro, o meio se comporta como uma lente divergente, pois o índice de refração é menor no centro relativo às extremidades, Figura 1.5 (b).

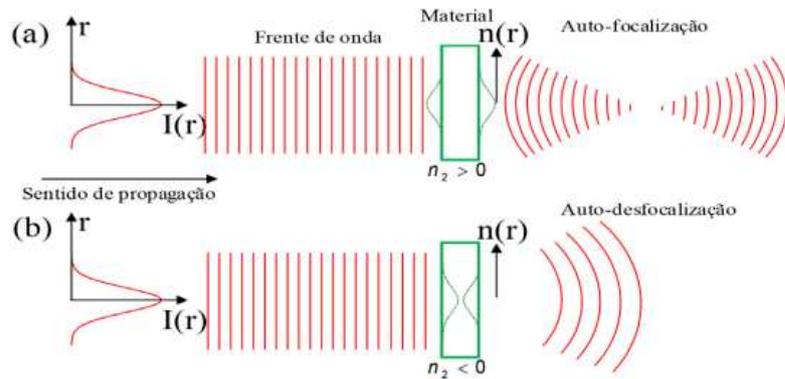


Figura 1.5: (a) Representação dos efeitos de auto-focalização e (b) auto-defocalização sofridas por um laser ao interagir com uma amostra que possua uma resposta ao quadrado do campo elétrico (figura retirada da ref. [23]).

Quando o efeito de AMFE é muito intenso, ele distorce a frente de onda de tal modo que surge um padrão de interferência, em forma de anéis, na luz transmitida  $\Delta\phi_0 \gg 2\pi$ , sendo o número destes aproximadamente igual a  $N \approx \frac{\Delta\phi_0}{2\pi}$  [24]. A Figura 1.6 (a) mostra uma ilustração da formação de anéis no perfil de intensidade, cujo meio não linear está situado em  $z = 0$ . A Figura 1.6 (b), mostra um exemplo experimental de formação de anéis em um líquido contendo tinta diluída em água. Nesse caso, foi utilizado um laser de Argônio em  $514nm$ , focalizado ( $z = 0$ ) na amostra com uma potência de aproximadamente  $180 mW$ , provocando o surgimento de cerca de cinco anéis.

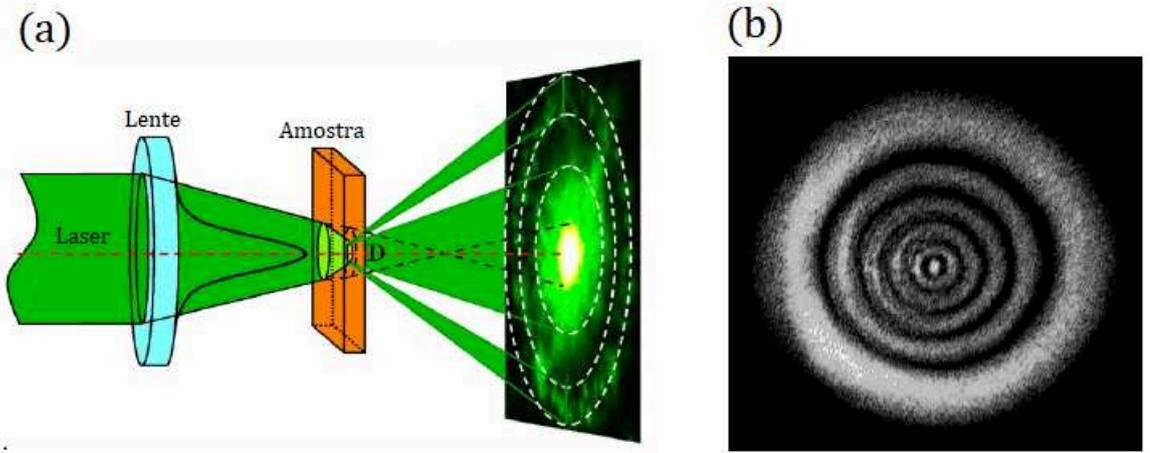


Figura 1.6: (a) Ilustra o efeito de AMFT devido à variação transversal no índice de refração (figura retirada da ref.[25]). (b) Formação de padrões de anéis de interferência, devido ao efeito de AMFE, em uma solução contendo tinta e água ( $\alpha = 4.6 cm^{-1}$ ).

Ao modular o índice de refração da amostra, o feixe sofre uma deflexão. Matematicamente, a equação que descreve a trajetória de deflexão de um raio que se propaga em um meio não linear com índice de refração  $\Delta n(r)$ , em uma distância  $r$  do seu eixo de propagação do feixe antes de incidir na amostra, é dada por [26]:

$$\Psi(r) = \left| \frac{\partial}{\partial r} \int_0^L \frac{\Delta n(r, z)}{n_0} dz \right|. \quad (1.3.5)$$

A Figura 1.7 faz uma ilustração para o caso da interferência de raios que constituem um feixe, que após atravessar um meio não linear saem paralelos, porém com diferentes fases  $\Delta\phi_a$  e  $\Delta\phi_b$ . Isto significa que dois raios incidindo em  $r_a$  e  $r_b$  saem paralelos  $\Psi(r_a) = \Psi(r_b)$  com o mesmo vetor de onda, e, portanto irão interferir [19, 24]. Esta interferência será construtiva ou destrutiva no plano de observação, dependendo da diferença de fase serem múltiplos pares ou ímpares de  $\pi$ ,  $\Delta\phi(r_a) - \Delta\phi(r_b) = m\pi$ , originando o surgimento

de anéis [19]. Por esse motivo, o número de anéis é dado por:

$$N = \frac{\Delta\phi_0}{2\pi} . \quad (1.3.6)$$

A Figura 1.7 (a) ilustra o perfil da variação de fase  $\phi(x, y)$  em função de  $r$ , da equação (1.3.4), onde  $\Delta\phi_0 = 4$ . Na Figura 8(b) mostra a derivada de  $\phi(x, y)$ , onde utilizando a equação (1.3.4) e a equação (1.3.5), é possível escrever em termos de  $\kappa n_0 \Psi(r)$ .

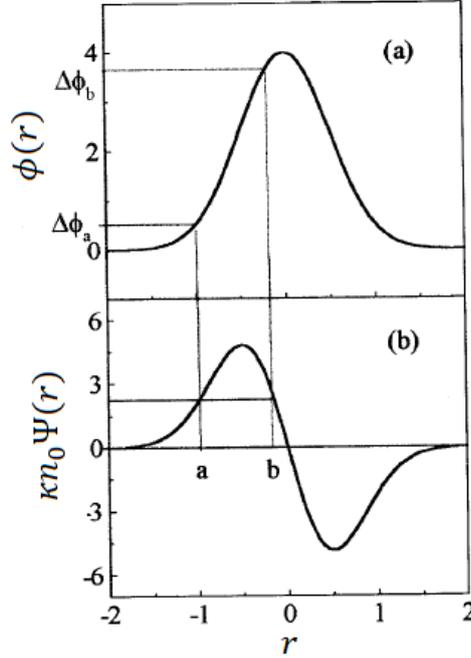


Figura 1.7: Efeito de AMFE (a) perfil de fase  $\phi$  em função de  $r$ , para o caso  $\Delta\phi_0 = 4$ , em duas posições diferentes  $a$  e  $b$ , apresentando fases  $\Delta\phi_a$  e  $\Delta\phi_b$ , respectivamente. (b)  $\kappa n_0 \Psi$  em função de  $(r)$  em que dois feixes em posições diferentes  $a$  e  $b$ , propagam-se paralelamente com o mesmo ângulo  $\Psi(r)$ , porém com fases diferentes e que irão se interferir no campo distante originando a formação de anéis (figura retirada da ref. [19]).

Passando a equação (1.3.4) para coordenadas cilíndricas e substituindo a equação (1.3.4) em equação (1.3.5), obtemos:

$$\Psi(r) = \frac{\omega}{\kappa n_0} \left| \frac{\kappa^2 r}{\omega r} - \frac{4r}{\omega^3} \Delta\phi_0 e^{\left(-2\frac{r^2}{\omega^2}\right)} \right| , \quad (1.3.7)$$

para o caso particular  $z = 0$ , temos que ( $R = \infty$ ), logo:

$$\Psi(r) = \frac{4r}{\kappa n_0 \omega_0^2} \Delta\phi_0 e^{\left(-2\frac{r^2}{\omega^2}\right)} . \quad (1.3.8)$$

Por fim, aplica-se a integral de difração para explicar o efeito de AMFE, com o aparecimento de anéis no perfil de intensidade na direção radial no campo distante. Para tanto, suporemos que um feixe Gaussiano incide em uma amostra opticamente fina ( $L \ll z_0$ ), colocada sobre a origem, na qual a intensidade axial do feixe seja máxima.

Antes de passar pela amostra, a amplitude do campo elétrico do feixe Gaussiano é dada pela equação (1.2.2). Como a amostra se encontra em  $z = 0$ , o termo  $e^{i \tan^{-1}(\frac{z}{z_0})} = 1$ ,  $\frac{\omega_0}{\omega(z)} = 1$ , pois, no foco, segundo a equação (1.2.3),  $\omega(z) = \omega_0$  e  $A_0 = \sqrt{\frac{2P}{\pi\omega^2}}$ . Dessa forma, temos que a amplitude complexa do campo antes de incidir na amostra é dada por [13]:

$$\varepsilon_i(x, y, z = 0, t) = \sqrt{\frac{2P}{\pi\omega^2}} e^{\left(-\frac{x_0^2 + y_0^2}{\omega^2}\right)} e^{\left(-i\kappa \frac{x_0^2 + y_0^2}{2R}\right)}, \quad (1.3.9)$$

em que  $\varepsilon_i$  representa a amplitude do feixe antes de interagir com a amostra que se encontra sobre o foco.

Logo após a propagação através do meio não linear, a amplitude complexa do campo elétrico no plano de saída da amostra será [13]:

$$\varepsilon_t(x, y, z = 0, t) = \sqrt{\frac{2P}{\pi\omega^2}} e^{\left(-\frac{\alpha L}{2}\right)} e^{\left(-\frac{x_0^2 + y_0^2}{\omega^2}\right)} e^{\left(-i\kappa \frac{x_0^2 + y_0^2}{2R}\right)} e^{i\phi(x, y, t)}, \quad (1.3.10)$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção da amostra, o termo  $e^{\left(-\frac{\alpha L}{2}\right)}$  representa uma atenuação do campo devido a absorção pela amostra e  $e^{i\phi(x, y, t)}$  representa a variação de fase causada pela interação com a amostra.

Aplicando a aproximação de Fresnel (campo próximo) na equação 1.1.1, a parte exponencial da integral é dada pelos 4 primeiros termos da expansão:

$$d_{01} = \sqrt{d^2 + (x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2} = d\sqrt{1 + \left(\frac{x_1 - x_0}{d}\right)^2 + \left(\frac{y_1 - y_0}{d}\right)^2}. \quad (1.3.11)$$

Usando a expansão  $\sqrt{1+b} = 1 + \frac{b}{2} - \frac{b^2}{8} + \dots$  com ( $b \rightarrow 0$ ). Desta forma  $d_{01}$  é escrita como:

$$d_{01} = d \left( 1 + \frac{x_1^2 + y_1^2}{2d^2} - \frac{x_1x_0 + y_1y_0}{d^2} + \frac{x_0^2 + y_0^2}{2d^2} \right). \quad (1.3.12)$$

e substituindo na equação 1.1.1 temos:

$$\varepsilon(x_1, y_1) = \frac{i}{\lambda} \iint \frac{e^{-i\kappa d \left( 1 + \frac{x_1^2 + y_1^2}{2d^2} - \frac{x_1 x_0 + y_1 y_0}{d^2} + \frac{x_0^2 + y_0^2}{2d^2} \right)}}{d \left( 1 + \frac{x_1^2 + y_1^2}{2d^2} - \frac{x_1 x_0 + y_1 y_0}{d^2} + \frac{x_0^2 + y_0^2}{2d^2} \right)} \cos(n \cdot d_{01}) \varepsilon_t(x_0, y_0) dx_0 dy_0. \quad (1.3.13)$$

Por fim, aplicando a aproximação de Fraunhofer (campo distante)  $x_0^2 + y_0^2 \ll d$ ,  $\cos(n \cdot d_{01}) = 1$ ,  $e^{-i\kappa \left( \frac{x_1^2 + y_1^2}{2d^2} \right)} = e^{-i\kappa \left( \frac{x_0^2 + y_0^2}{2d^2} \right)} = 1$  e substituindo a equação (1.3.10) na equação (1.3.13) podemos escrever o campo elétrico no campo distante como [13]:

$$\varepsilon(x_1, y_1) = C \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left( -\frac{(x_0^2 + y_0^2)}{\omega^2} \right)} e^{\left( -i\kappa \frac{(x_0^2 + y_0^2)}{2R} + i\phi(x, y, t) \right)} e^{\left( -i\kappa \frac{x_1 x_0 + y_1 y_0}{d} \right)} dy, \quad (1.3.14)$$

em que  $C = \sqrt{\frac{2P}{\pi\omega^2}} \frac{i\pi\omega^2}{\lambda d} e^{-i\kappa d} e^{\left( -\frac{\alpha L}{2} \right)}$ .

O perfil da intensidade do feixe Gaussiano no campo distante, aproximação de Fraunhofer, é dado por  $I(x_1, y_1, t) = |\varepsilon(x_1, y_1)|^2$  e pode ser expresso na forma [13],

$$I(x, y, t) = \left| C \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left( -\frac{(x_0^2 + y_0^2)}{\omega^2} \right)} e^{\left( -i\kappa \frac{(x_0^2 + y_0^2)}{2R} + i\phi(x, y, t) \right)} e^{\left( -i\kappa \frac{x_1 x_0 + y_1 y_0}{d} \right)} dy \right|^2, \quad (1.3.15)$$

A equação (1.3.15) reflete o efeito da mudança de fase adicional causada pela alteração do índice de refração no padrão de interferência no plano de observação e é adequada para meios não lineares em que a mudança do índice de refração é dependente da intensidade ( $\Delta n = n_2 I$ ). De fato, além do efeito Kerr, onde  $n_2$  tem origem eletrônica, existem vários outros mecanismos físicos [27–30], que podem induzir alterações no índice de refração, proporcional à intensidade da luz no meio [22]. Como exemplo, podemos citar o efeito Kerr de origem térmica. De acordo com a equação (1.3.15), não importa a origem do efeito Kerr que está agindo sobre a amostra, o padrão de interferência observado no plano de observação serão iguais, desde que as mudanças de fase adicionais sejam idênticas [22]. Ou seja, o efeito de deslocamento adicional sofrido pela frente de onda, causado pela alteração do índice de refração no campo distante é apenas relevante para a magnitude do deslocamento da frente de onda produzido após a passagem do feixe pelo meio.

De forma resumida, a equação (1.3.15) pode ser usada para calcular a distribuição de intensidade do campo distante quando a alteração do índice de refração é proporcional à intensidade da luz induzida por vários mecanismos diferentes [22].

### 1.3.1 Variações do índice de refração devido a efeitos térmicos

Quando a não linearidade ocorre em um líquido devido a efeitos térmicos, o índice de refração do material possui uma dependência com a temperatura, provocada pela absorção da energia do laser incidente. Surgirá neste caso, uma distribuição radial de temperatura na amostra semelhante ao perfil Gaussiano da intensidade do laser. Esse perfil induz uma variação no índice de refração que terá o mesmo perfil de variação da temperatura [31]. A variação no índice devido a efeitos térmicos pode ser escrita como:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) , \quad (1.3.16)$$

em que  $n_0$  é o índice de refração linear,  $\frac{dn}{dT}$  é o coeficiente termo-óptico e  $\Delta T$  é o gradiente de temperatura que será explicado na seção abaixo.

Quando um feixe incide sobre uma amostra, parte da sua energia é absorvida e convertida em calor devido os processos de decaimento não radiativos. Logo, pode-se escrever o calor gerado por unidade de comprimento e por unidade de tempo entre as distâncias do eixo  $r$  e  $r + dr$  como:

$$Q(r) = 2\pi\alpha I(r)rdr, \quad (1.3.17)$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $I(r)$  é dado pela equação (1.2.1). No caso da técnica de DC, o laser de excitação atua como fonte de calor na amostra, gerando uma distribuição de temperatura com simetria radial, devido ao perfil de intensidade do laser,  $\Delta T(r, t)$  em função do tempo.

A difusão de calor em um meio isotrópico com calor específico  $c_p$  e de densidade  $\rho$  e condutividade térmica  $K$ , pode ser escrita como [32]

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial T} [\Delta T(r, t)] - K \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r). \quad (1.3.18)$$

A solução da equação (1.3.18), para um meio infinito (nas direções axial e radial), tem as seguintes condições de contorno:  $\Delta T(r, 0) = 0$ , ou seja, não há variações de temperatura na amostra antes da formação da lente térmica e  $\Delta T(\infty, t) = 0$  para  $t > 0$ , ou seja, para grandes distâncias a partir do centro do feixe o calor já foi totalmente atenuado, e pode ser dada por [33]:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t) dr' dt' , \quad (1.3.19)$$

em que  $G(r, r', t)$  é a função de Green, de um material com difusividade térmica  $D = \frac{K}{\rho c_p}$  dada por:

$$G(r, r', t) = \frac{1}{4\pi K t} e^{\left[ -\frac{(r^2 + r'^2)}{4Dt'} \right]} J_0 \left( \frac{rr'}{2Dt'} \right) , \quad (1.3.20)$$

sendo  $J_0$  uma função de Bessel modificada de ordem zero [ $j_n(x) = i^{-n} J_n(ix)$ ].

Substituindo as equações (1.2.1), (1.3.17), (1.3.20) em (1.3.19) vemos que o aumento da temperatura na amostra pode ser escrito como:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t 2\pi\alpha \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} e^{-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}} \frac{1}{4\pi K t'} e^{\left[ -\frac{(r^2 + r'^2)}{4Dt'} \right]} J_0 \left( \frac{rr'}{2Dt'} \right) r' dr' dt' , \quad (1.3.21)$$

usando a equação de Watson [34]:

$$\int_0^\infty J_0(ar') e^{(-p^2 r'^2)} r' dt' = \frac{1}{2p^2} e^{\left( -\frac{a^2}{4p^2} \right)} , \quad (1.3.22)$$

Realizando as seguintes mudanças de variáveis:

$$a = \frac{ir}{2Dt'} \quad \text{e} \quad p^2 = \left( \frac{2}{\omega^2} + \frac{1}{4Dt'} \right) \quad (1.3.23)$$

e substituindo na equação (1.3.21), que descreve a distribuição de temperatura na amostra,

tem-se que:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P\alpha}{\pi\rho c_p \omega^2} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} e^{\left[-\frac{\frac{2r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right]} dt', \quad (1.3.24)$$

sendo  $t_c = \frac{\omega^2}{4D}$  a constante de tempo térmico característico. Essa constante representa o tempo de formação do efeito de lente térmica.

Substituindo a equação (1.3.24) na equação (1.3.16) encontra-se o índice de refração dependendo da temperatura em um material com linearidade de origem térmica, dado por:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{2P\alpha}{\pi\rho c_p \omega^2} \frac{dn}{dT} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} e^{\left[-\frac{\frac{2r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right]} dt'. \quad (1.3.25)$$

O calor gerado pela absorção, modula o índice refração dado pela equação (1.3.25), fazendo com que o meio se comporte como uma lente térmica. O sinal do  $\frac{dn}{dT}$  na equação (1.3.25) irá dizer se o índice de refração irá diminuir ou aumentar com a temperatura, fazendo com que a amostra se comporte como uma lente térmica convergente ou divergente. Lembrando que o índice de refração é dado pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio em que se propaga, isso indica que conforme o índice de refração aumenta, a velocidade da luz no meio diminui e a frente de onda do feixe sofre um atraso [35]. Esse atraso pode ser entendido como um aumento do caminho óptico, que devido à distribuição de intensidade de um feixe Gaussiano, aumenta na região central do feixe, relativo às bordas, fazendo com que o meio se comporte como uma lente convergente (Figura 1.5 (a)). Se o índice de refração diminuir, a velocidade da luz no meio aumenta, e o feixe ganha uma fase adicional, ou seja, esse ganho de fase é devido à redução do caminho óptico, mais intenso no centro do feixe, em relação às bordas, fazendo com que o meio se comporte como uma lente divergente análogo ao representado na Figura 1.5 (b).

### 1.3.2 Diferença de Fase

Ao interagir com a amostra, o feixe Gaussiano sofre uma mudança no caminho óptico devido a variação do índice de refração do meio com a temperatura, desta forma, as frentes de onda deste feixe se propagam através de caminhos ópticos diferentes, de

maneira que a fase relativa entre elas se altera ao longo do raio da amostra. A Figura 1.8 ilustra um feixe Gaussiano, em uma visão lateral, na forma de um cilindro com um gradiente de índice de refração, representado pelo degradê de cores do eixo (amarelo) para a superfície (azul) [36].

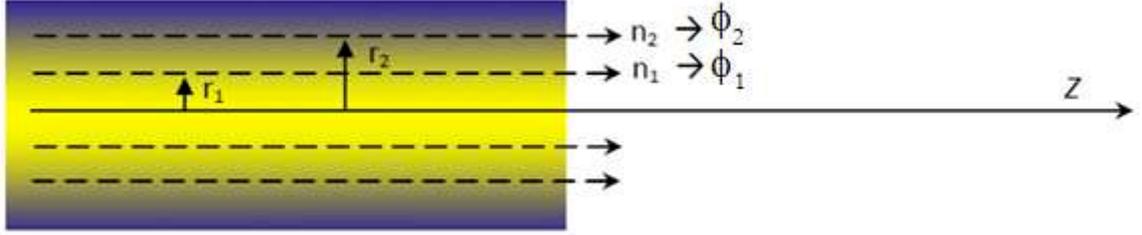


Figura 1.8: Representação das frentes de onda de laser Gaussiano (figura retirada da ref. [36]).

Na Figura 1.8, as frentes de ondas representadas pelas setas, estão associadas à diferença de fase  $\phi$ , que vai depender da posição  $r$  dessa frente de onda em relação ao centro do feixe e do índice de refração  $n$  do meio nessa posição. Essa diferença de fase existe também entre as frentes de onda, e é dada pela expressão [37]:

$$\phi_{Te}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L [n(r, t) - n(0, t)] dz, \quad (1.3.26)$$

em que  $\phi_{Te}(r, t)$  é a diferença de fase induzida termicamente e da qual obtemos uma nova expressão substituindo a equação (1.3.25) na equação (1.3.26)

$$\phi_{Te}(r, t) = \frac{4P\alpha L}{\lambda\rho c_p \omega^2} \frac{dn}{dT} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \left[ 1 - e^{\left(-\frac{2r^2}{\omega^2 \left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right)} \right] dt', \quad (1.3.27)$$

e lembrando da definição de  $t_c$ , isolando  $\omega^2 = t_c \frac{4K}{\rho c_p}$  e substituindo na equação (1.3.27) temos

$$\phi_{Te}(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \left[ 1 - e^{\left(-\frac{2r^2}{\omega^2 \left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right)} \right] dt', \quad (1.3.28)$$

em que [37]

$$\theta = -\frac{P\alpha L}{K\lambda} \frac{dn}{dT}. \quad (1.3.29)$$

O parâmetro  $\theta$  é proporcional à diferença de fase no feixe induzida pelo gradiente de

temperatura.

Ao substituir a diferença de fase de origem térmica, dada pela equação (1.3.28) no cálculo da intensidade do campo elétrico na presença de anéis de interferência (equação 1.3.15), é possível realizar o cálculo numérico do efeito de AMFE de origem térmica. Na Figura 1.9 é apresentado um exemplo de aplicação da equação (1.3.15), realizado por Karimzadeh [38].

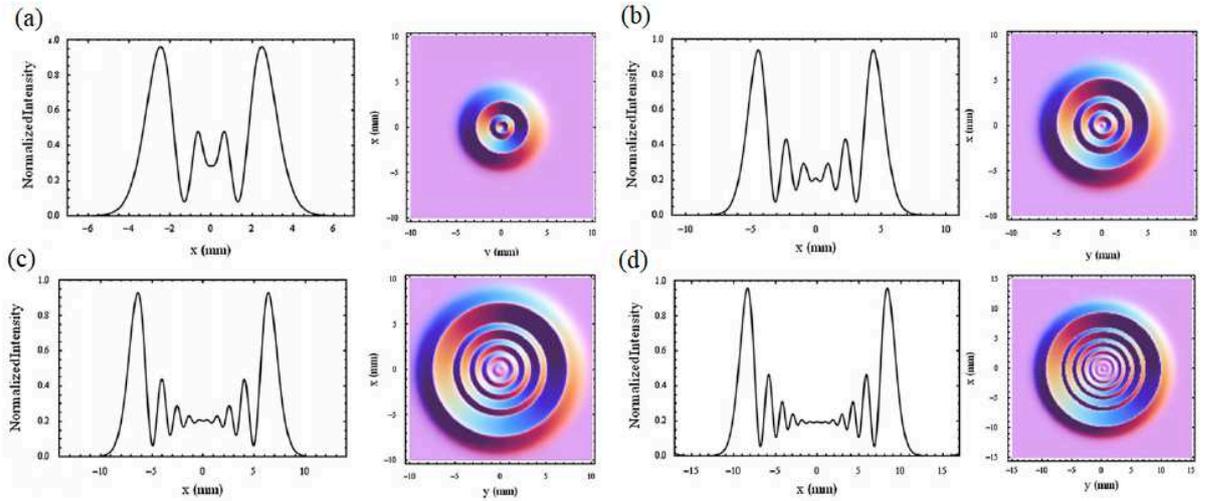


Figura 1.9: Cálculo Numérico do efeito de AMFE para a formação de anéis no plano de observação quando: (a)  $\theta = -4\pi$ , (b)  $\theta = -6\pi$ , (c)  $\theta = -8\pi$  e (d)  $\theta = -10\pi$  (Figura retirada da ref. [38]).

De acordo com a Figura 1.9 é possível observar que a intensidade do feixe de luz no campo de observação está mudando em acordo com a fase dada pela equação (1.3.29), que é dependente principalmente da potência do feixe incidente [12].

## 1.4 Breve Abordagem Histórica da Difração Cônica

Quando um feixe Gaussiano passa através de um meio não linear, um padrão de distribuição de intensidade em forma de anel concêntrico tende a se formar em plano de observação. Este fenômeno despertou um grande interesse entre pesquisadores desde que Callen [39] observou pela primeira vez uma distribuição de intensidade em forma de anéis no plano de observação de um feixe laser de  $He - Ne$  passando por um líquido não linear de  $CS_2$ , em 1967. Um fenômeno parecido foi observado por Durbin [24] em 1981, em cristais líquidos. Depois, esses padrões de interferência em forma de círculo foram observados em muitos meios não lineares. Os fenômenos observados em experimentos são, na maioria, um conjunto de anéis concêntricos [24, 26, 39, 40]. A principal diferença

entre esses padrões, é que a área central de alguns é escura, enquanto a área central dos outros é clara. Durante anos, os pesquisadores tentaram explicar esses fenômenos com base nas experiências observadas [22]. Em 1984, Santamato [40] explicou o padrão de interferência com um ponto brilhante na parte central observado atrás de um filme de cristal líquido. Ele descreveu a auto modulação de fase espacial produzida pelo laser ao passar por um filme de cristal líquido, por meio de uma integral de difração e discutiu o efeito da curvatura da frente de onda na estrutura do anel. Mais tarde, Yu [41] analisou o fenômeno do ponto escuro no padrão de interferência causado pela divergência de um feixe Gaussiano ao passar através de um meio não linear e considerou que a auto modulação de fase sofrida pela frente de onda do laser, divergência, era o resultado da mudança no índice de refração causada pelo calor induzido na amostra, mas eles não discutiram como a distribuição da intensidade se dava no plano de observação.

Em 2005, Deng [22] estudou a formação e evolução do padrão de interferência do feixe Gaussiano que passa através de um meio não linear, opticamente fino, por cálculo numérico usando a integral de difração de Fresnel-Kirchoff. Os resultados dos cálculos numéricos mostraram que, quando um feixe Gaussiano passa através de um meio não linear divergente, ou seja, o índice de refração é modulado de tal forma a divergir à frente de onda do laser e o padrão de distribuição de intensidade no plano de observação é uma série de anéis de interferência com o centro escuro e com um tamanho de distribuição maior; enquanto que quando um feixe Gaussiano passa através de um meio não linear convergente, no qual o índice de refração é modulado de tal maneira a fazer com que a frente de onda do laser sofra uma focalização, o padrão de distribuição de intensidade no plano de observação é uma série de anéis de interferência finos com um ponto central brilhante e um tamanho de distribuição mais estreito. Desde então, os modelos teóricos sobre o efeito de auto modulação de fase estão se tornando cada vez mais refinados. Como exemplo, Ramirez [42], calculou a intensidade no campo distante para diferentes: 1) posições da amostra em relação à cintura do Feixe Gaussiano, 2) deslocamentos de fase não lineares máximos e 3) valores diferentes do índice de refração fotoinduzido. Um resultado importante nesse trabalho é que o número de anéis não está apenas relacionado com a mudança de fase máxima; este número também está relacionado com a posição da amostra em relação à cintura do feixe. Por fim, em 2012, Karimzadeh [38] fez um modelo teórico para incorporar os efeitos de convecção sofridos durante os experimentos.

O artigo de Nascimento e colaboradores [43] de 2006 relaciona os cálculos numéricos com os experimentos a uma relação linear entre o número de anéis gerados e o desvio de fase sofrido em um meio não linear. Essa relação linear com o desvio de fase e com a intensidade do feixe, número de anéis, constituem a base da técnica de Difração Cônica.

A técnica de Difração Cônica surge em 2009 com Pilla [12] e colaboradores. A técnica baseia-se na contagem dos números de anéis surgidos no campo distante, plano de observação, devido ao efeito de AMFE induzido termicamente. Nesta técnica o número de anéis depende da fase adicional sofrida pela frente de onda do laser, ao passar por uma amostra, e possui uma relação linear com a intensidade do laser, Pilla, tendo conhecimento dessas questões e do artigo [44], que demonstra o desvio de fase da frente de onda, propôs a técnica de DC. Desde então, a técnica vem sendo empregada na caracterização de materiais.

A Difração Cônica vem sendo utilizada na caracterização de efeitos térmicos, fração de energia convertida em calor ( $\varphi$ ) e a eficiência quântica de fluorescência ( $\eta$ ) e na caracterização de efeitos eletrônicos,  $n_2$ , índice de refração não linear eletrônico e susceptibilidade não linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ . Para os materiais que possuem não linearidade de origem térmica, a DC vem sendo empregada em vários materiais, tais como: Pontos quânticos [3, 12, 45], e corantes naturais [46, 47]. Para os materiais que possuem não linearidade de origem eletrônica, a DC vem sendo empregada em vários materiais, tais como: efeitos não lineares do grafeno [48], nanosheets [49, 50], nanopartículas [51] e nanotubos de carbono [52].

### 1.4.1 Abordagem Teórica da DC

Os padrões de anéis de interferência observados no plano de observação no perfil do feixe laser após a propagação em um meio não linear devido a AMFE (induzida termicamente) são denominados de difração cônica (Figura 1.10) [3],[12],[45]. Normalmente, esses anéis surgem quando o efeito termico é alto ( $\phi(r, t) \gg 2\pi$ ).

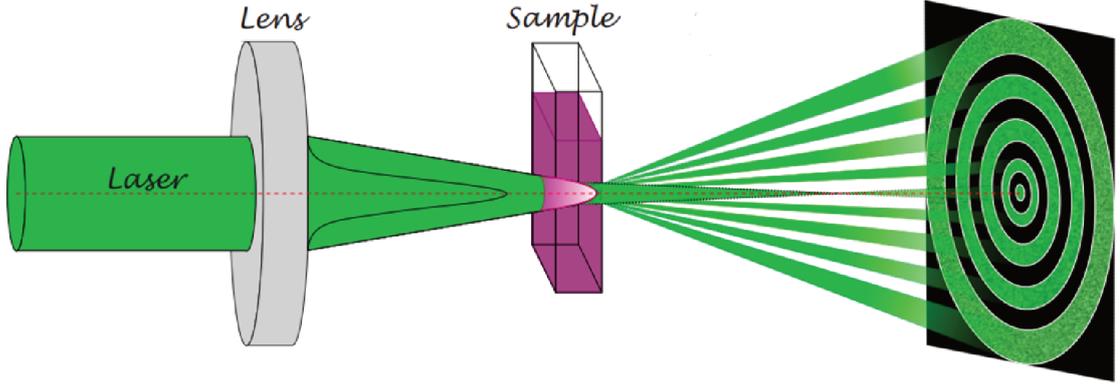


Figura 1.10: Ilustração do efeito de AMFE em um líquido e da geometria de formação da Técnica de Difração Cônica.

De acordo com a Figura 1.10, nota-se que a amostra está se comportando como um meio não linear térmico para o feixe. Por se tratar de um material líquido, o feixe sofre um efeito de auto-defocalização na sua frente de onda (Figura 1.5, Seção 1.3). Os anéis observados são matematicamente descritos pela equação (1.3.15). Sendo assim, a diferença de fase de origem térmica do feixe que interage com a amostra pode ser expressa na forma:

$$\theta = -\frac{P\alpha L_{eff}}{K\lambda} \varphi \frac{dn}{dT}, \quad (1.4.1)$$

que foi reescrita a partir da equação (1.3.29) acrescentando o termo  $\varphi$  que é a fração da energia absorvida transformada em calor, e a substituição de  $L$  por  $L_{eff} = \left(\frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}\right)$  que é a espessura efetiva da amostra normalizada pelo coeficiente de absorção da amostra.

Para materiais que não apresentam fluorescência, consideramos que toda a energia incidente está sendo transformada em calor,  $\varphi = 1$ . Se o material apresentar fluorescência,  $\varphi$  é reescrito, como:

$$\eta = (1 - \varphi) \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda}, \quad (1.4.2)$$

em que  $\eta$  é a eficiência quântica de fluorescência,  $\lambda$  o comprimento de onda de excitação e  $\langle \lambda_{em} \rangle$  é o comprimento de onda médio de emissão dado por

$$\langle \lambda_{em} \rangle = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda}, \quad (1.4.3)$$

Como já foi discutido na Seção 1.3, o feixe por ter várias frentes de ondas (Figura 1.8) e cada uma dessas frentes sofrerem um desvio, ao saírem paralelas ( $\Psi(r_a) = \Psi(r_b)$ ),

com o mesmo vetor de onda, irão se interferir quando a diferença de fase entre eles forem múltiplos inteiros de  $\pi$ , ou seja,  $\Delta\phi(r_a) - \Delta\phi(r_b) = m\pi$ . Por esse motivo, o número de anéis para uma mudança de fase induzida termicamente, é determinado substituindo  $\Delta\phi_0$ , na equação (1.3.6), pelo  $\phi_{Te}$  da equação (1.3.28) [44]. Desta forma o número de anéis pode ser determinado em função da potência do laser como [24]:

$$N = \frac{\alpha L_{eff}}{2\pi K\lambda} \varphi \frac{dn}{dT} P. \quad (1.4.4)$$

Um estudo realizado em 2009 por Pilla e colaboradores [12] mostra que o perfil de distribuição da intensidade do feixe se modifica com a variação da potência (Figura 1.11 (a)). O cálculo numérico mostrou o aumento linear do número de anéis em função da potência do feixe de excitação (Figura 1.11 (b)).

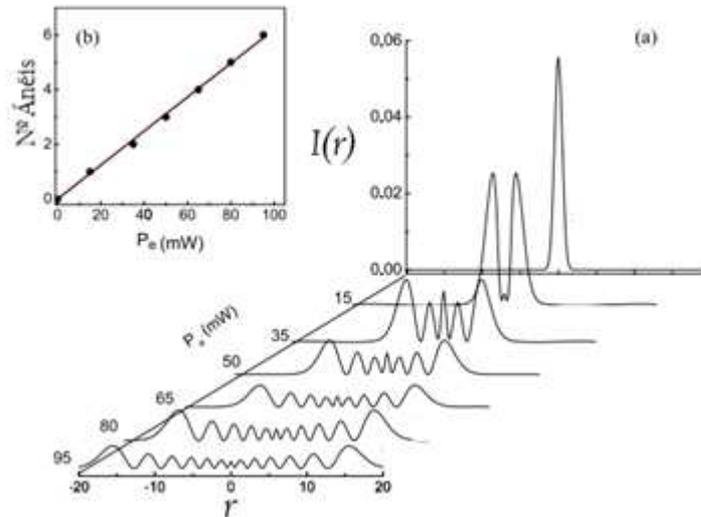


Figura 1.11: (a) Predição numérica da intensidade em função da potência de excitação do laser. (b) relação do número de anéis em função da potência (Figura retirada da ref. [12]).

Utilizando a equação (1.4.4) que descreve a relação linear entre  $N$  versus  $P$ , pode-se definir o coeficiente angular da reta, como sendo o parâmetro  $\beta$  dado por,

$$\beta = \frac{\alpha L_{eff}}{2\pi K\lambda} \varphi \frac{dn}{dT}, \quad (1.4.5)$$

o parâmetro  $\beta$  é de fundamental importância na aplicação da técnica de DC.

## 1.5 Interferometria Óptica

### 1.5.1 Princípio da Superposição

O Princípio da Superposição, no qual o campo elétrico total  $\vec{E}_T$  em qualquer ponto do espaço em que duas ondas ou mais ondas se sobrepõem, é igual à soma vetorial das ondas incidentes.

O fenômeno de interferência óptica é baseado no princípio da superposição e consiste na interação entre duas ou mais ondas eletromagnéticas, com geração de um padrão no qual a intensidade total pode ser maior ou menor que a soma das intensidades dos campos individuais que se superpuseram [15].

Como a interferência óptica pode ser descrita em termos da superposição do campo elétrico, efeito que ocorre em ondas coerentes, será apresentado abaixo o efeito em ondas monocromáticas.

O princípio da superposição permite construir o campo elétrico  $\vec{E}_T$ , gerado por ondas eletromagnéticas, monocromáticas e coerentes, em uma região arbitrária do espaço, a partir dos campos individuais das ondas eletromagnéticas,  $E_1, E_2, \dots$  geradas por fontes independentes ( $S_1$  e  $S_2$ ). Considerando que as ondas eletromagnéticas são linearmente polarizadas, podemos escrever os campos eletromagnéticos como:

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_{01} \cdot e^{i(\vec{\kappa}_1 \cdot \vec{r} - \omega t + \varepsilon_1)} \quad (1.5.1)$$

e

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_{02} \cdot e^{i(\vec{\kappa}_2 \cdot \vec{r} - \omega t + \varepsilon_2)} \quad (1.5.2)$$

em que  $\vec{E}_{01}$  e  $\vec{E}_{02}$  representam as amplitudes dos campos eletromagnéticos,  $\vec{\kappa}_1$  e  $\vec{\kappa}_2$  os vetores de onda,  $\omega$  a frequência angular e,  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$ , representam as fases adicionais adicionadas nos campos elétricos.

O campo resultante  $\vec{E}_T$ , vem da superposição de  $\vec{E}_1$  e  $\vec{E}_2$ , ou seja, da adição vetorial  $\vec{E}_T = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$ . Dessa forma, podemos escrever o campo resultante  $\vec{E}_T$  como:

$$\vec{E}_T = \left[ \vec{E}_{01} \cdot e^{i(\vec{\kappa}_1 \cdot \vec{r} + \varepsilon_1)} + \vec{E}_{02} \cdot e^{i(\vec{\kappa}_2 \cdot \vec{r} + \varepsilon_2)} \right] \cdot e^{-i\omega t}. \quad (1.5.3)$$

A Figura 1.12 mostra os campos  $\vec{E}_1$  e  $\vec{E}_2$  provenientes das fontes  $S_1$  e  $S_2$ , respectivamente, e a superposição dos campos, regiões de claro (Máx) e escuro (Min) no plano de observação.

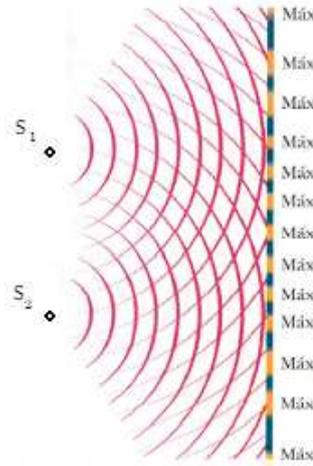


Figura 1.12: Ondas produzidas por duas fontes pontuais  $S_1$  e  $S_2$  que se sobrepõem no plano de observação, regiões de claro (Máx) e escuro (Min).

A intensidade  $I$  de uma onda monocromática é definida como a quantidade de energia a qual passa, em uma unidade de tempo, uma unidade de área perpendicular à direção do fluxo de energia. Para uma onda plana, tem-se:

$$I = \varepsilon_0 c \langle |\vec{E}|^2 \rangle, \quad (1.5.4)$$

em que  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $c$  a velocidade da luz no vácuo. Como o  $\vec{E}$  é um número complexo, podemos utilizar a propriedade do quadrado do módulo ( $|z|^2 = z \cdot z^*$ ). Logo, a equação (1.5.4) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$I = \varepsilon_0 c \langle \vec{E}_T + \vec{E}_T^* \rangle = \varepsilon_0 c \langle (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) \cdot (\vec{E}_1^* + \vec{E}_2^*) \rangle, \quad (1.5.5)$$

logo

$$I = \varepsilon_0 c \langle |\vec{E}_1|^2 + |\vec{E}_2|^2 + \vec{E}_2 \vec{E}_1^* + \vec{E}_1 \vec{E}_2^* \rangle, \quad (1.5.6)$$

e substituindo a equação (1.5.4) na equação (1.5.6) tem-se:

$$I = I_1 + I_2 + \varepsilon_0 c \langle \vec{E}_2 \cdot \vec{E}_1^* + \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2^* \rangle, \quad (1.5.7)$$

sendo os dois últimos termos responsáveis pela interferência. Escrevendo  $\vec{E}_2 \cdot \vec{E}_1^*$  e  $\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2^*$  da (1.5.7) com o auxílio das equações (1.5.1) e (1.5.2), obtém-se:

$$\langle \vec{E}_2 \cdot \vec{E}_1^* \rangle = \vec{E}_{02} \cdot e^{i(\vec{\kappa}_2 \cdot \vec{r} - \omega t + \varepsilon_2)} \cdot \vec{E}_{01} \cdot e^{i(\vec{\kappa}_1 \cdot \vec{r} - \omega t + \varepsilon_1)}, \quad (1.5.8)$$

desta forma:

$$\langle \vec{E}_2 \cdot \vec{E}_1^* \rangle = \langle \vec{E}_{02} \cdot \vec{E}_{01} \rangle \cdot e^{i[(\vec{\kappa}_2 - \vec{\kappa}_1) \cdot \vec{r} + (\varepsilon_2 + \varepsilon_1)]} \quad (1.5.9)$$

e

$$\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2^* \rangle = \langle \vec{E}_{01} \cdot \vec{E}_{02} \rangle \cdot e^{-i[(\vec{\kappa}_2 - \vec{\kappa}_1) \cdot \vec{r} + (\varepsilon_2 + \varepsilon_1)]} \quad (1.5.10)$$

e substituindo os termos das exponenciais por  $\delta$ :

$$\delta = (\vec{\kappa}_2 - \vec{\kappa}_1) \cdot \vec{r} + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1), \quad (1.5.11)$$

em que  $\delta$  representa a diferença de fase entre as ondas. Supondo que  $\vec{E}_{01}$  e  $\vec{E}_{02}$  são paralelos, lembrando que:  $I_1 = \varepsilon_0 c \langle |\vec{E}_1|^2 \rangle$  e  $I_2 = \varepsilon_0 c \langle |\vec{E}_2|^2 \rangle$ , e utilizando  $e^{i\delta} + e^{-i\delta} = 2 \cos(\delta)$ , pode-se escrever a intensidade da seguinte maneira:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos(\delta), \quad (1.5.12)$$

onde o último termo, da equação (1.5.12) é o resultado da mistura dos campos  $\vec{E}_1$  e  $\vec{E}_2$ , variando com a diferença de fase entre os campos e dando origem ao fenômeno de interferência [53].

Analisando a equação (1.5.12) percebe-se que a intensidade apresenta máximos quando:

$$\begin{cases} \delta = 0, 2\pi, 4\pi, \dots = (2m\pi) \\ I_{max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} = \left(\sqrt{I_1} + \sqrt{I_2}\right)^2 \end{cases} \quad (1.5.13)$$

ou seja, quando  $\delta = 2m\pi$ , com  $m = (1, 2, 3, \dots)$ , tem-se uma interferência construtiva, pois devido ao último termo da equação (1.5.12), a  $I_{max}$  é maior que a soma ( $I_1 + I_2$ ). Por outro lado, quando:

$$\begin{cases} \delta = 0, 3\pi, 5\pi, \dots = (2m + 1)\pi \\ I_{min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} = \left(\sqrt{I_1} - \sqrt{I_2}\right)^2 \end{cases} \quad (1.5.14)$$

tem-se uma interferência destrutiva, pois  $I_{min}$  é menor que a soma ( $I_1 + I_2$ ). A Figura 14 mostra como a intensidade  $I$  está variando com a diferença de fase  $\delta$ .

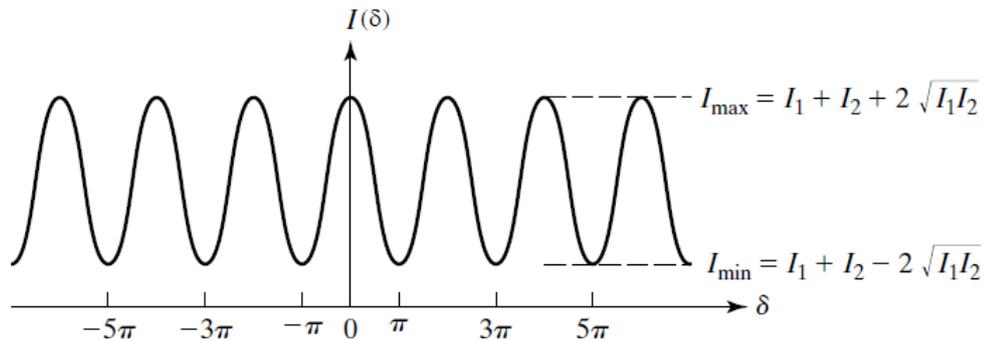


Figura 1.13: Intensidade dos campos superpostos em função da diferença de fase (figura retirada da ref. [54]).

No caso particular, quando as amplitudes das duas ondas são iguais,  $\vec{E}_{01} = \vec{E}_{02}$ , isto é,  $I_1 = I_2 = I_0$ , e utilizando a identidade trigonométrica  $(1 + \cos \delta) = 2 \cos^2 \left( \frac{\delta}{2} \right)$ , a equação (1.5.12) reduz-se a forma:

$$I = 4I_0 \cos^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad (1.5.15)$$

A Figura 1.14 mostra como a intensidade  $I$  está variando com a diferença de fase  $\delta$  de acordo com a equação (1.5.15) e ilustra o padrão de interferência que surge no anteparo.

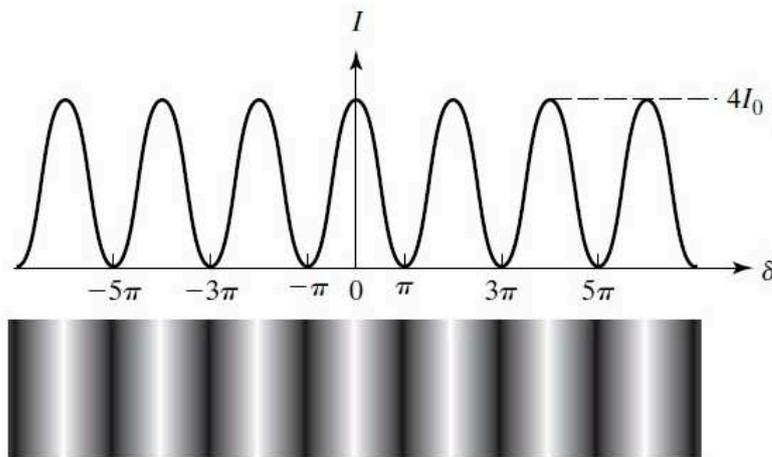


Figura 1.14: Acima, a intensidade associada ao cosseno-quadrado e a diferença de fase. Abaixo, uma idealização das franjas de interferência associado ao cosseno-quadrado na interferência de duas ondas eletromagnéticas (figura retirada da ref. [54]).

## 1.5.2 Interferômetro de Mach-Zehnder

Em algumas aplicações, é desejável ter um arranjo óptico em que dois feixes viajam por caminhos ópticos diferentes antes de serem recombinados, produzindo um padrão de interferência [55]. Este requisito levou ao desenvolvimento de uma série de interferômetros. Nessa classe de dispositivos interferométricos que utilizam dois feixes, costuma-se dividir a frente de onda do laser e isto pode ser realizado de diferentes maneiras e configurações [53]. As configurações mais conhecidas nessa classe de dispositivos interferométricos, são os interferômetros de Michelson, Mach-Zehnder e Sagnac.

O interferômetro de Mach-Zehnder (IMZ) foi proposto por Ludwig Zehnder em 1891 [1] e foi posteriormente modificado por Ludwig Mach em 1892 [2]. O interferômetro foi criado utilizando o fenômeno de interferência da luz para medir a diferença de fase entre dois feixes de luz, no qual um dos feixes tem seu caminho óptico alterado pela presença de uma amostra [56]. Conforme ilustrado na Figura 1.15 a estrutura básica do interferômetro de Mach-Zehnder é composta por dois divisores de feixe (50% do feixe é refletido e os outros 50% transmitido) e dois espelhos refletores. O feixe de luz coerente proveniente do laser tem sua frente de onda dividida em dois percursos ópticos, um em cada ramo, após ser colimada e passar pelo primeiro divisor de feixe  $DF_1$ . Os dois feixes divididos são refletidos para o segundo divisor de feixe  $DF_2$  pelos espelhos  $E_1$  e  $E_2$  de forma a se recombinarem. O padrão de interferência pode ser observado em qualquer um dos detectores ( $DT_1$  ou  $DT_2$ ) ao variar a posição de um dos espelhos [53].

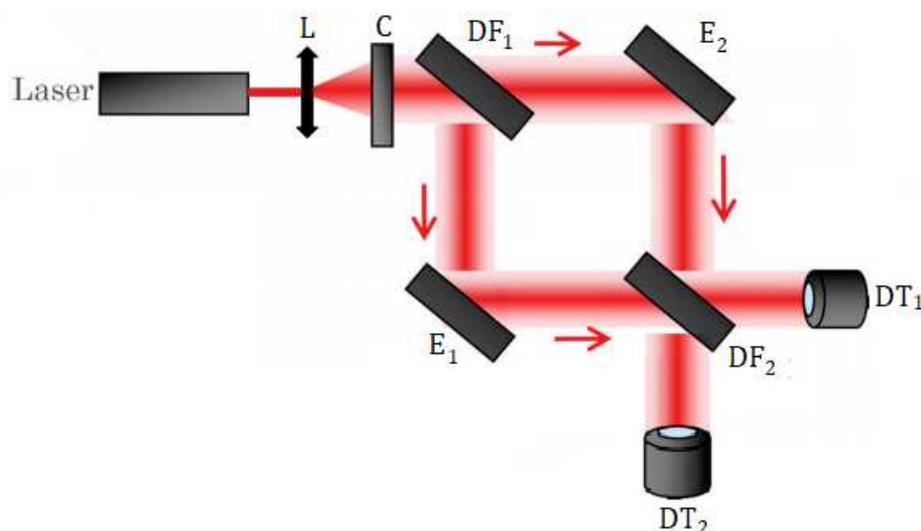


Figura 1.15: Unidade básica do IMZ (figura retirada da ref. [56]).

O IMZ vem sendo utilizado para determinar o índice de refração [57] e o coeficiente termo-óptico  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  [14] de amostras transparentes.

### 1.5.3 Determinação do Coeficiente Termo-Óptico utilizando o interferômetro de Mach-Zehnder

A interposição de um objeto em algum dos braços do interferômetro, resultará em uma diferença no comprimento do caminho óptico entre os feixes, causada por exemplo, pela variação do índice de refração, gerando um padrão de interferência conforme ilustrado na Figura 1.16.

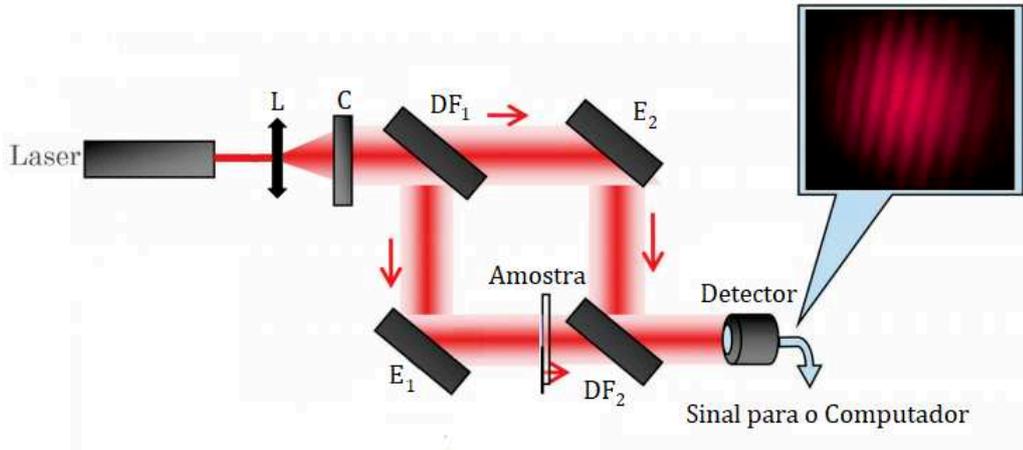


Figura 1.16: Ilustra a figura de interferência causada pela interposição da amostra em um dos braços do interferômetro (Figura retirada da ref. [56]).

Utilizando o interferômetro de Mach-Zehnder é possível calcular o coeficiente termo-óptico de amostras líquidas e transparentes. No interferômetro, a diferença de fase entre os feixes é dada pela equação (1.5.11) que pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\delta = (\vec{\kappa}_2 - \vec{\kappa}_1) \cdot \vec{r}, \quad (1.5.16)$$

em que foi considerado que não existe diferença de fase adicional, ou seja,  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0)$ . Levando em conta a correção no comprimento de onda causado pela presença da amostra, e que  $\vec{r} = L \hat{i}$ , onde L representa a espessura da cubeta, temos que:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n - 1)L, \quad (1.5.17)$$

em que  $n$  representa o índice de refração da amostra e  $\lambda$  o comprimento de onda no

vácuo. Variando a temperatura, tanto  $n$  quanto  $L$  mudam, como uma consequência da expansão térmica e do efeito termo-óptico  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ , respectivamente. Devido à variação na temperatura, tanto  $n$  quanto  $L$  devem ser corrigidos. Essa correção é dada por:

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT}\Delta T \quad (1.5.18)$$

e

$$L = L_0(1 + \alpha_T\Delta T) \quad (1.5.19)$$

em que  $n_0$  e  $L_0$  são índice de refração e comprimento da cubeta, respectivamente, na temperatura inicial,  $\alpha_T$  é o coeficiente de expansão térmico, e  $\Delta T$  a variação da temperatura.

Utilizando um aquecedor termoelétrico (TEH) com base no efeito Peltier para alterar a temperatura da amostra e substituindo as equações (1.5.18) e (1.5.19) na equação (1.5.17), temos que:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \left[ \left( n_0 + \frac{dn}{dT}\Delta T \right) - 1 \right] \cdot [L_0(1 + \alpha_T\Delta T)], \quad (1.5.20)$$

e considerando  $\alpha_T = 0$ , pois a cubeta não sofre expansão térmica em suas dimensões, a diferença de fase pode ser escrita como sendo

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \left[ (n_0 - 1) + \frac{dn}{dT}\Delta T \right] L_0. \quad (1.5.21)$$

A interferência será construtiva ou destrutiva, dependendo da diferença de fase serem múltiplos pares ou ímpares de  $\pi$ . Logo, temos

$$\delta_A - \delta_B = m\pi, \quad (1.5.22)$$

Substituindo a equação (1.5.21) na equação (1.5.22) encontramos a expressão para o coeficiente termo-óptico utilizando o interferômetro de Mach-Zehnder, dada por

$$\frac{dn}{dT} = m \frac{\lambda}{2L_0\Delta T_{MZ}} \quad (1.5.23)$$

em que  $\Delta T_{MZ}$ , representa a diferença entre um máximo e mínimo consecutivo de temperatura, neste caso  $m = 1$  [14].

# Capítulo 2

## Técnicas Experimentais

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas e seus respectivos procedimentos de calibração com um material conhecido na literatura.

### 2.1 Interferômetro de Feixe Duplo de Braço Único

A determinação do parâmetro de coeficiente termo-óptico  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  é muito importante na aplicação da técnica de DC. Para medir esse parâmetro utilizamos um interferômetro de feixe duplo de braço único semelhante ao interferômetro de Mach-Zehnder.

A configuração experimental utilizada nesse trabalho é semelhante à Figura 2.1. O equipamento utiliza um laser de diodo em  $532\text{ nm}$ , que incide sobre um divisor de feixe (DF1) de vidro. Devido ao seu processo de fabricação, o divisor de feixe possui superfícies planas e paralelas permitindo reflexão do feixe, com quase a mesma intensidade. Neste esquema, a luz proveniente do laser é refletida pela primeira e pela segunda face do (DF1), gerando dois novos feixes, que seguem os caminhos 1 e 2, mostrados na Figura 2.1. O feixe que segue o caminho 1, sofre reflexão na primeira face do (DF1), passa pelo interior da amostra e sofre reflexão na primeira face e segunda face do (DF2). A primeira reflexão no (DF2), do caminho 1, é desprezada e a segunda reflexão é direcionada para o fotodetector Mach-Zehnder (FDMZ). O feixe que segue o caminho 2, sofre reflexão na segunda face do (DF1), não interage com a amostra e sofre reflexão nas primeira e segunda faces do (DF2). A primeira reflexão no (DF2), do caminho 2, é direcionada para o (FDMZ) e a segunda reflexão, tem uma parte desprezada e uma parte direcionada para um detector de normalização (DN) que tem a função de corrigir qualquer flutuação de intensidade no

laser. Após todas essas reflexões, os feixes 1 e 2 se encontram na primeira face do (DF2) com uma diferença de fase dada pela equação 1.5.21 e seguem juntos até o (FDMZ), que faz a leitura da interferência gerada pela interação dos feixes.

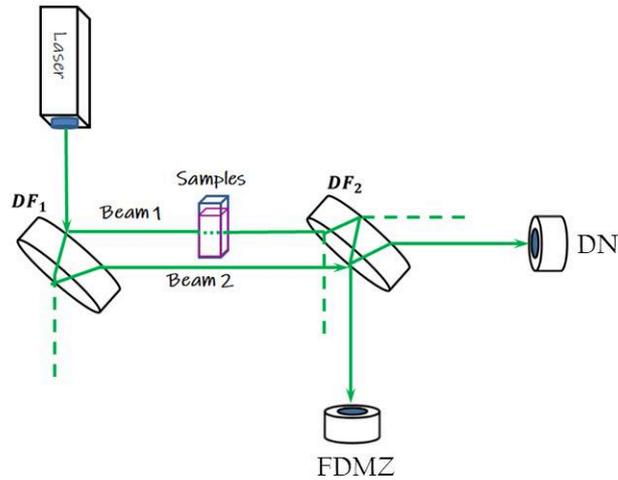


Figura 2.1: Aparato experimental do Interferômetro. DF1 e DF2 são os divisores de feixe e FDMZ e DN são fotodetectores de silício (Figura retirada da ref. [14]).

A Figura 2.2 mostra uma fotografia do experimento. Sobre uma cerâmica, quadrado branco no centro da foto, é fixado um suporte em forma de U, contendo o líquido que provoca uma variação no percurso óptico, devido a mudança do caminho óptico, consequência de alterações no índice de refração.

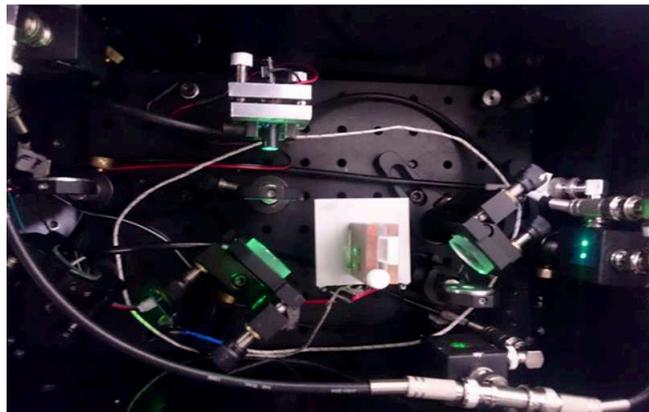


Figura 2.2: Mostra o suporte de cobre, em forma de U, contendo uma cubeta com água destilada utilizada na calibração do sistema.

À medida que a temperatura da amostra sofre alterações, tanto  $n$  como  $L$  também sofrem alterações, como consequência do efeito termo-óptico. À medida que a temperatura da amostra é alterada, modifica-se a diferença de caminho óptico e consequentemente a diferença de fase. Essa diferença de fase faz surgir um padrão de franjas de interferência, como mostrado na Figura 2.3, no (FDMZ). O padrão de interferência visto no (FDMZ) é

interpretado por um módulo de aquisição de dados (DAQ) e analisados por um computador que possui o software LabVIEW. A DAQ além de interpretar o sinal de mudanças na intensidade do detector também controla a temperatura do dispositivo TEH.

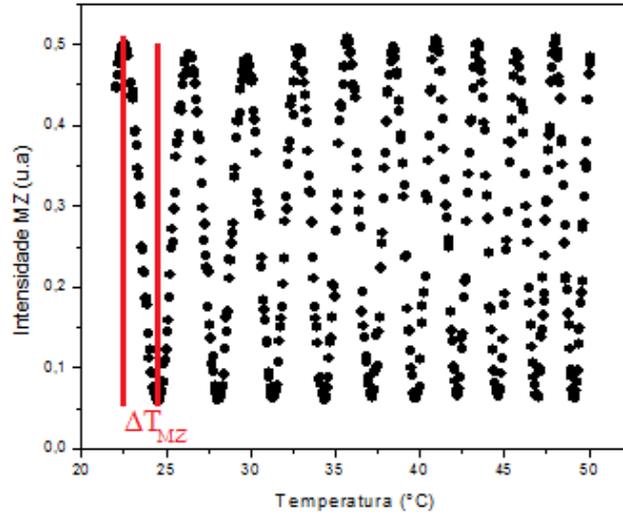


Figura 2.3: Padrão de franjas de interferência para o interferômetro de feixe duplo de braço único para amostra de água destilada.

Utilizando a Figura 2.3 para encontrar os máximos e mínimos das franjas de interferência obtidas ao variarmos a temperatura, encontra-se o  $\Delta T_{MZ}$ . Substituindo o  $\Delta T_{MZ}$  na equação (1.5.23) determina-se os valores do coeficiente termo-óptico em função da temperatura. Os valores de  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  obtidos para a água destilada em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 2.4.

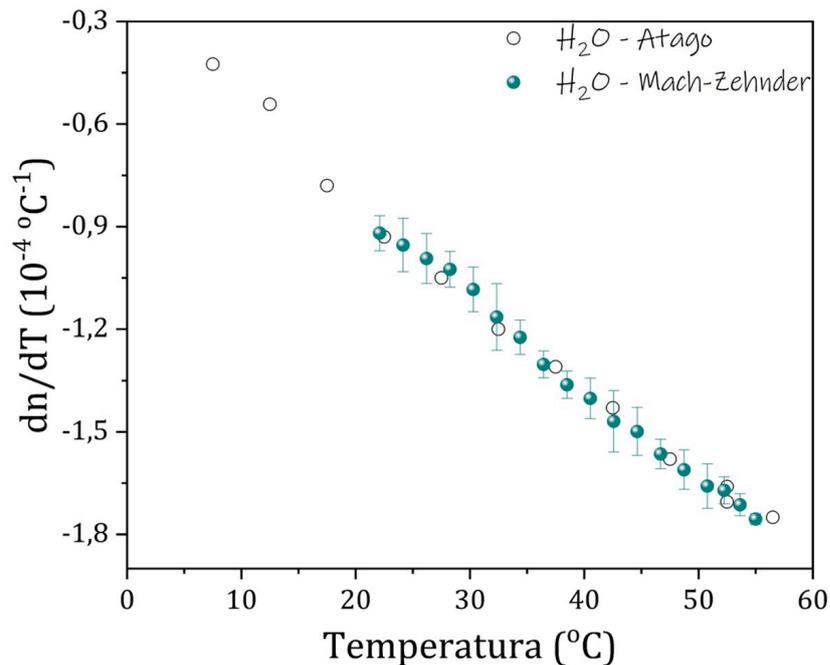


Figura 2.4: Coeficiente termo-óptico para água destilada obtido com o Interferômetro de duplo feixe de braço único (círculos pretos) e um refratômetro comercial (círculos brancos).

De acordo com o gráfico da Figura 2.4, os círculos preenchidos com a cor preta mostram resultados obtidos para água destilada colocada em uma cubeta de 1 *mm* de espessura na faixa de 22–50 °C , enquanto os círculos sem preenchimentos são os resultados obtidos com um refratômetro comercial de alta precisão (Atago RX5000- $\alpha$ ). As barras de erros estão relacionadas as incertezas na obtenção de  $(\Delta T_{MZ})$ , quando substituímos o valor da diferença entre os máximos e os mínimos do gráfico de interferência  $(\Delta T_{MZ})$ , semelhante ao ilustrado na Figura 2.3, na equação (1.5.21).

## 2.2 Difração Cônica (DC)

### 2.2.1 Técnica de DC manual

Para utilizar a técnica de DC foi montado um arranjo experimental igual ao ilustrado na Figura 2.5. Os elementos apresentados na figura são respectivamente: laser de Argônio (Ar), espelhos (M), polarizador (P), lente convergente (L) de distância focal de 20 *cm*, amostra (S), plano de observação (O) e (d) distância entre a amostra e o plano de observação.

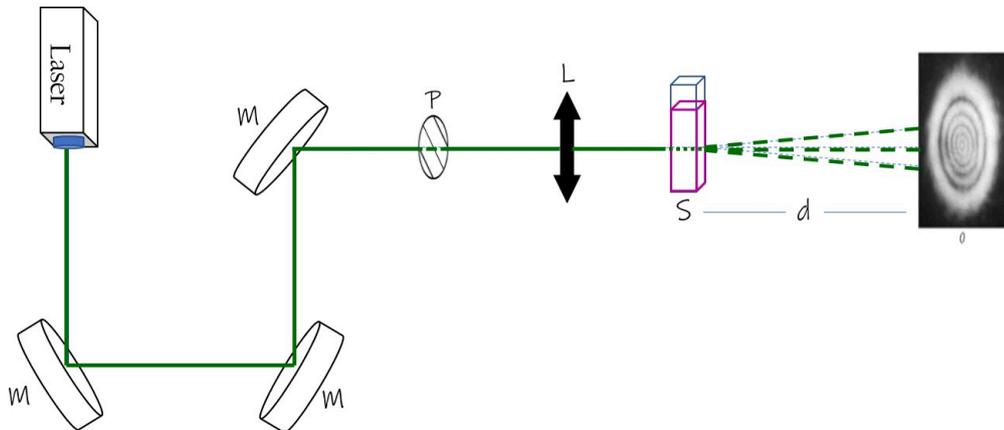


Figura 2.5: Aparato experimental da técnica de DC, onde (Ar) é o Laser de Argônio, (M) são espelhos, (P) Polarizador, (L) Lente Convergente, (S) Amostra, (O) plano de observação e (d) distância entre amostra e plano de observação. Medidas de formação de anéis em uma amostra um PQ de *CdSe/CdS* em uma cubeta de 2 *mm* com uma potência de 220 *mW*.

Para a realização das medidas de formação de anéis, deve-se colocar a amostra de interesse na posição focal da lente convergente. Em seguida, o polarizador é girado manualmente, aumentando a potência do feixe de excitação até surgir o primeiro anel, no campo distante. Assim que o anel surgia no campo distante é anotado o valor de potência

que correspondia a esse anel. Em seguida, o procedimento é repetido aumentando a potência do laser até o surgimento do segundo anel, e assim sucessivamente até a potência da fonte de excitação alcançar o seu valor máximo sem danificar a amostra. Ou seja, para cada anel existe uma potência associada de acordo com a equação (1.4.4). Esta equação mostra que existe uma relação linear entre o número de anéis e potência, e a partir dessa relação linear foi possível determinar o coeficiente angular de  $\beta$  (equação (1.4.5)) e desta forma os parâmetros termo-ópticos dos PQs [3].

A técnica DC foi otimizada, e no item abaixo é apresentado a técnica de DC automatizada. A técnica DC proposta em 2009 [12] apresenta dificuldades experimentais como determinar o ponto certo do surgimento dos anéis. A determinação do ponto de surgimento do anel é de suma importância, para as incertezas dos parâmetros obtidos de coeficiente angular  $\beta$ . Portanto otimizou e possibilitou a aplicação da técnica com maior rapidez da coleta dos dados.

### 2.2.2 Técnica de DC automatizada

A Figura 2.6 apresenta de forma simplificada o aparato experimental usado na coleta de medidas na técnica de DC.

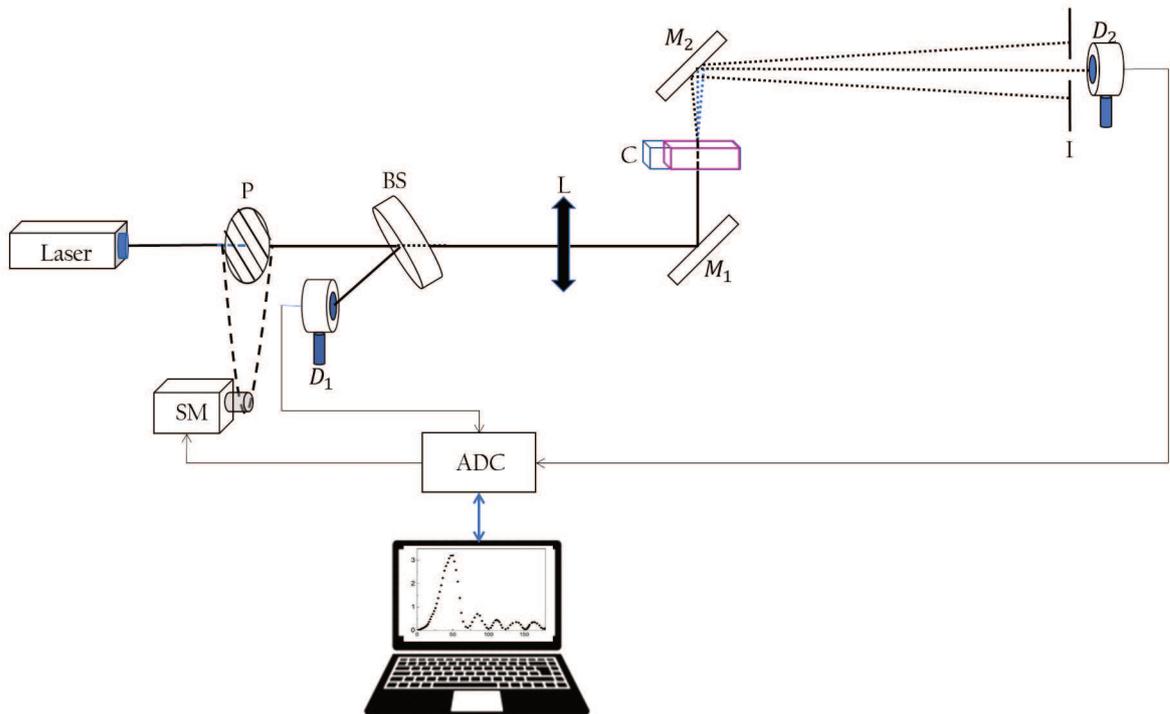


Figura 2.6: Aparato experimental utilizado na Técnica de DC.

O laser de Argônio incide perpendicularmente sobre uma lente divergente. Logo após passar pela lente e sofrer uma desfocalização, o feixe Gaussiano passa por um polarizador que está acoplado a um motor de passo, que por sua vez é controlado pelo módulo de aquisição de dados (NI myDAQ), que controla a intensidade do feixe através da rotação do polarizador. O motor de passo a cada vez que o programa é executado promove uma rotação de  $90^\circ$  no polarizador, variando a intensidade do feixe de um valor mínimo até o valor máximo. Ao passar pelo divisor de feixe, o feixe Gaussiano tem uma parte refletida e uma parte refratada. A parte refletida é manipulada para incidir no fotodetector de referência. Este fotodetector é responsável por coletar os valores da potência do feixe antes de passar pela amostra. A outra parte do feixe, refratada, passa por uma lente convergente e logo em seguida atravessa a cubeta contendo a amostra, que está posicionada na posição focal da lente. Ao passar pela amostra o feixe se desloca em direção à íris, e por fim chega ao segundo fotodetector. Esse fotodetector monitora as variações sofridas na intensidade do feixe quando os anéis de interferência surgem devido à interação entre o laser e a amostra, como ilustrado na Figura 2.7. A amostra está dentro de uma cubeta de  $2\text{ mm}$  de espessura com solução de tinta nanquim em água.

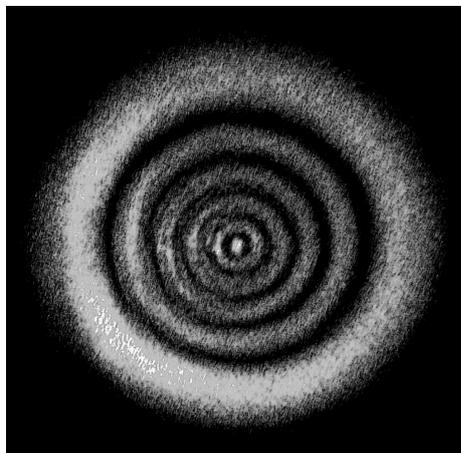


Figura 2.7: Padrão de formação de anéis na amostra de tinta diluída em  $H_2O$  ( $\alpha = 4,6\text{ cm}^{-1}$ , com  $\lambda = 514\text{ nm}$  e  $P = 180\text{ mW}$ ).

No plano de observação pode-se observar os anéis formados como na Figura 2.7. No entanto, no processo de aquisição de dados, mede-se a intensidade do laser em seu ponto central em função da potência do laser de Argônio. Esta variação é apresentada na Figura 2.8.

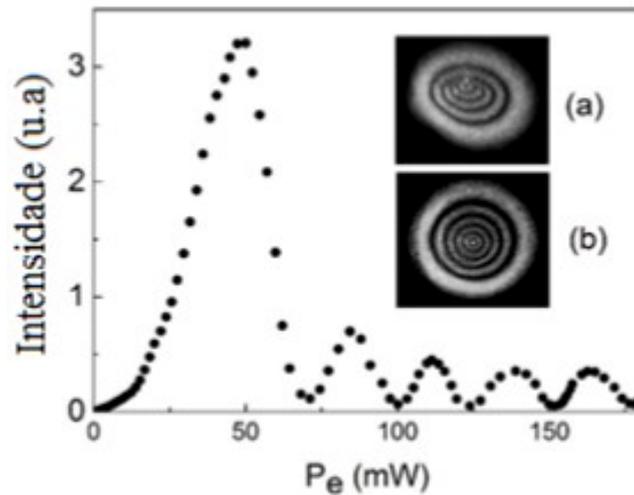


Figura 2.8: Variação da intensidade do feixe em função da potência de excitação para tinta nanquim diluída em água. As inserções mostram o padrão de anéis no plano de observação com a cubeta nas posições (a) vertical e (b) horizontal.

As imagens (a) e (b) da Figura 2.8 mostram o padrão de anéis típicos obtidos em uma amostra líquida em duas posições diferentes de orientação da cubeta óptica, vertical e horizontal. Para uma amostra colocada em uma cubeta posicionada verticalmente, o padrão de anéis observados no plano de observação é um conjunto de anéis distorcidos e não concêntricos (Figura 2.8 (a)). Este efeito pode ser atribuído ao fluxo de convecção existente na solução, devido ao calor gerado na absorção de parte da energia do feixe, dentro da cubeta, que distorce a frente de onda do feixe transmitido [48]. Ao colocar a cubeta na horizontal, o efeito de convecção pode ser negligenciado, pois a distância entre as paredes da cubeta é muito pequena se comparado com a altura da cubeta (2 mm) evitando o efeito de convecção. Negligenciando os efeitos de convecção dentro da amostra, os anéis observados no plano de observação são bem concêntricos como ilustrado na Figura 2.8 (b). Portanto, por razões de simplicidade na detecção dos dados no detector na técnica de DC automatizada, usou-se a cubeta na posição horizontal.

Os fotodetectores fornecem os dados de tensão (proporcionais a potência do laser) para o módulo de aquisição de dados (NI myDAQ) e o programa efetuado na linguagem LabView analisa e plota os dados em função da potência. O valor da potência é medido pelo fotodetector de referência e o segundo fotodetector está relacionado com a intensidade do sinal detectado. O item 1 da Figura 2.9 no painel frontal do programa utilizado mostra os dados obtidos dos fotodetectores. O item 2 da Figura 2.9 fornece os valores de potência associados aos máximos de intensidade para cada anel de interferência. O item 1 da Figura 2.9 representa uma medida de tinta nanquim diluída em água usando a cubeta na posição

horizontal, maximizando a coleta do sinal no fotodetector. Uma coleta típica de DC obtidos pelo programa é apresentada na Figura 2.8.

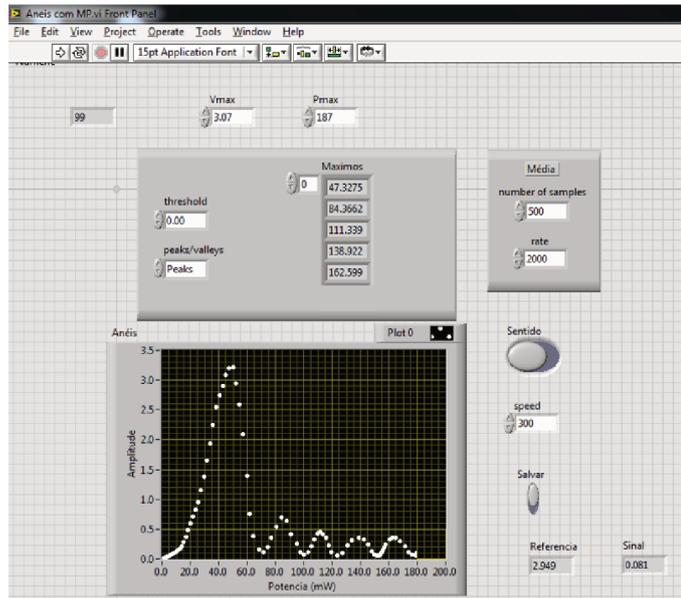


Figura 2.9: Painel frontal do programa de aquisição (linguagem LabView) na aquisição da técnica de DC. Amostra de calibração, tinta nanquim diluída em  $H_2O$ .

O item 2 do painel frontal do programa de aquisição da Figura 2.9 apresenta os valores das potências ( $P$ ) associadas de cada máximo de intensidade (item 1), correspondente aos anéis ( $N$ ) da figura de DC. A partir desses valores é possível fazer um gráfico de  $N$  versus  $P$  (Figura 2.10). Essa relação pode ser vista na Figura 2.10. Vale ressaltar que o número de anéis está relacionado aos máximos de intensidade.

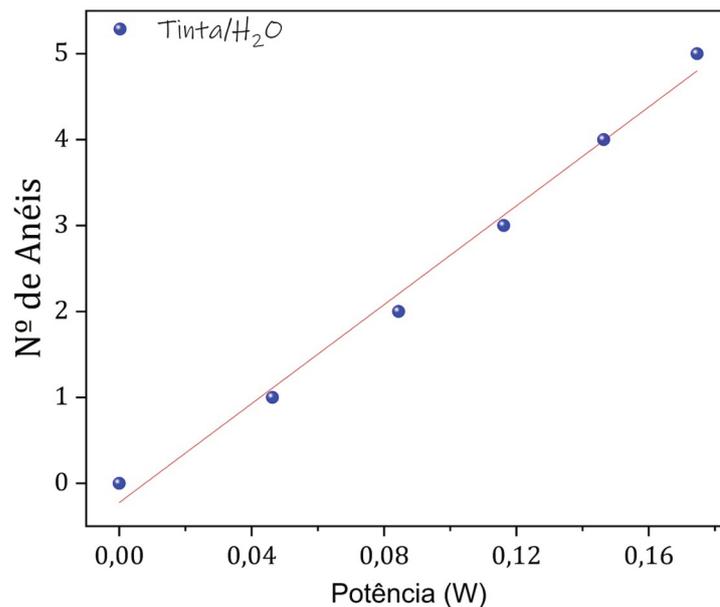


Figura 2.10: Número de anéis em função da potência. A linha sólida representa o ajuste linear dos dados seguindo a equação (1.39). O coeficiente linear obtido é  $(29 \pm 1) W^{-1}$ .

O número de anéis está relacionado com a potência ( $P$ ) pela equação (1.4.4).

Ajustando com uma função linear dos dados experimentais da Figura 2.10, obtém-se o coeficiente angular  $\beta$ . Desta forma, usando a equação (1.4.5) é possível determinar o parâmetro  $\varphi \frac{dn}{dT}$ .

Para determinar o parâmetro termo-óptico da amostra de tinta em solução aquosa é necessário conhecer o seu espectro de absorbância e fluorescência. A Figura 2.11 apresenta os espectros de absorbância e fluorescência realizados utilizando uma cubeta de Quartzo de 1 cm e um espectrofotômetro comercial (Ocean Optics USB2000+) para a absorção e o espectrofotômetro (Shimadzu RF-5301 PC spectrofluorophotometer) para a fluorescência.

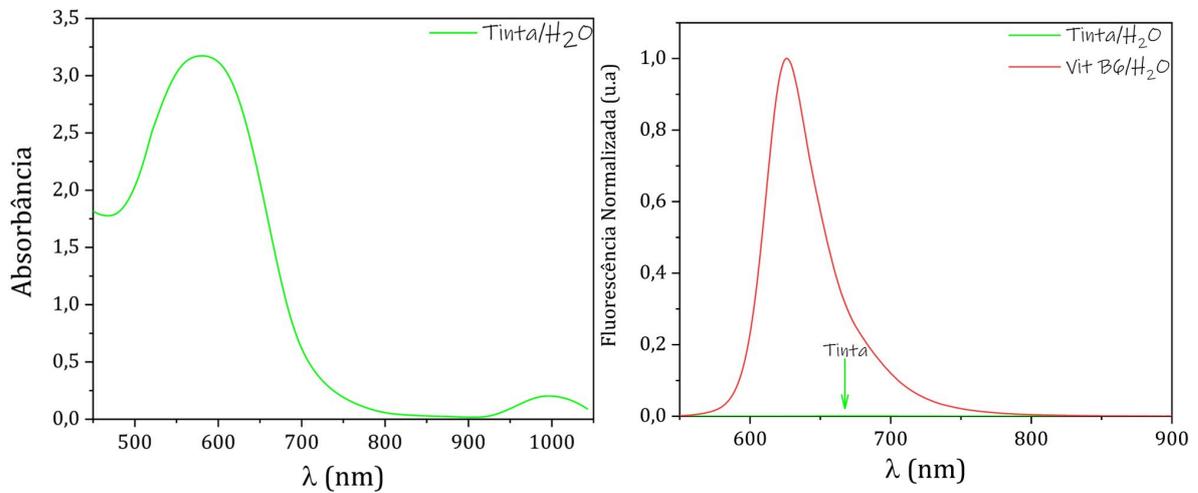


Figura 2.11: Espectros de Absorbância e Fluorescência para a amostra de tinta diluída em  $H_2O$ .

Pelo gráfico da fluorescência mostrado na Figura 2.11, pode-se considerar que  $\varphi \approx 1$ , pois a fluorescência da solução de tinta em água é desprezível em comparação com uma amostra fluorescente. Utilizando os valores de  $\alpha$ ,  $\alpha L_{eff}$ ,  $\beta$  e  $K$  da literatura, foi determinado o valor de  $\frac{dn}{dT}$  (Tabela 1) usando a equação (1.4.4).

Tabela 2.1: Parâmetros da calibração do sistema na técnica de DC.

Amostra	$\lambda$ (nm)	$\alpha$ ( $cm^{-1}$ )	$\alpha L_{eff}$	$\beta$ ( $W^{-1}$ )	$\left  \frac{dn}{dT} \right $ ( $10^{-4} K^{-1}$ )
Tinta + $H_2O$	514	$4,6 \pm 0,1$	$0,60 \pm 0,01$	$29 \pm 1$	$0,92 \pm 0,02$

O valor obtido para  $\frac{dn}{dT}$  utilizando a técnica de DC está em bom acordo com os valores relatados na literatura que vão de  $-0,8 \times 10^{-4} K^{-1}$  até  $-1 \times 10^{-4} K^{-1}$  [58, 59].

## 2.3 Difração Cônica Normalizada (DCN)

Na técnica de Difração Cônica é preciso conhecer previamente os parâmetros condutividade térmica ( $K$ ) e coeficiente termo-óptico  $\frac{dn}{dT}$ , ou utilizar alguma técnica para determinar esses parâmetros. Porém, em muitos casos, conseguir informações sobre esses parâmetros é complicado, pois a amostra pode ser suspensa em um solvente puro ou em uma mistura de solventes cujas propriedades térmicas são desconhecidas.

Para contornar este problema, foi proposto uma implementação da técnica de DC usando uma amostra não fluorescente ( $\varphi \approx 1$ ), como amostra de referência. Neste caso, elimina-se a dependência dos parâmetros da condutividade térmica e coeficiente termo-óptico do solvente desconhecido. Este método de amostra de normalização usando uma amostra não fluorescente será denominada de técnica de DC normalizada (DCN). Nesta abordagem, assim como na DC convencional, utiliza-se a expressão que determina o número de anéis obtidos, da interação entre laser e amostra para as duas amostras, uma fluorescente e outra não fluorescente, ambas diluídas no mesmo solvente.

Utilizando a equação (1.4.4) para as amostras não fluorescentes (ref) e fluorescentes (fluor) obtém-se:

$$\beta_{ref} = \left( \frac{\alpha L_{eff} dn}{2\pi K \lambda dT} \right)_{ref} \quad (2.3.1)$$

e

$$\beta_{fluor} = \varphi \left( \frac{\alpha L_{eff} dn}{2\pi K \lambda dT} \right)_{fluor} \quad (2.3.2)$$

em que  $\beta_{ref}$  e  $\beta_{fluor}$  são os coeficientes angulares da reta do Número de anéis em função da potência para a amostra de referência (não fluorescente), e para a amostra fluorescente, respectivamente. Como ambas as amostras, referência e fluorescente estão no mesmo solvente elas possuem em comum o coeficiente termo-óptico e a condutividade térmica, ou seja,

$$\left( \frac{1}{2\pi K \lambda dT} \frac{dn}{dT} \right)_{fluor} = \left( \frac{1}{2\pi K \lambda dT} \frac{dn}{dT} \right)_{ref} \quad (2.3.3)$$

logo,

$$\varphi = \frac{(\alpha L_{eff})_{ref} \beta_{fluor}}{(\alpha L_{eff})_{fluor} \beta_{ref}} \quad (2.3.4)$$

e por fim substituindo a equação (1.4.2) na equação (2.3.4), chega-se em uma expressão

para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência dada por:

$$\eta = \frac{\langle \lambda_{em} \rangle}{\lambda} \left[ 1 - \frac{(\alpha L_{eff})_{ref} \beta_{fluor}}{(\alpha L_{eff})_{fluor} \beta_{ref}} \right]. \quad (2.3.5)$$

como a amostra de referência é um líquido não fluorescente, toda a fluorescência provém da amostra investigada.

## 2.4 Coeficiente de Absorção Óptica

A lei Lambert-Beer relaciona a intensidade de luz incidente e transmitida, com a espessura do caminho óptico percorrido. Um feixe de luz com intensidade  $I$  ao passar por um meio absorvedor sofre um decréscimo exponencial à medida que a espessura do meio absorvedor aumenta. Este decréscimo exponencial é dado pela seguinte relação [60]:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)L}, \quad (2.4.1)$$

sendo  $I_0$  e  $I$  as intensidades de luz incidente e transmitida, respectivamente.  $\alpha(\lambda)$  é o coeficiente de absorção óptica e possui como unidade o  $cm^{-1}$  para cada comprimento de onda e  $L$  representa a espessura da amostra por onde o feixe de luz passa.

A absorbância ( $Abs$ ) de um material é uma grandeza que informa qual a capacidade do composto em absorver luz ao longo de uma faixa de comprimentos de onda eletromagnética. A  $Abs$  de um material é definida matematicamente como:

$$Abs = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right), \quad (2.4.2)$$

aplicando a função log na equação (2.4.1) e utilizando a equação (2.4.2), obtém-se uma relação entre a absorbância de um material e sua absorção óptica, definida por:

$$\alpha(\lambda) = \frac{Abs}{0.4343L}, \quad (2.4.3)$$

sendo  $\log_{10} e \approx 0.4343$ . A partir da equação (2.4.3) é possível utilizar o espectro de absorbância para encontrar a absorção óptica do material. Geralmente, se costuma utilizar somente o espectro de absorbância para verificar quais os comprimentos de onda em que

um dado composto apresenta sua banda mais intensa de absorção para poder excitar a amostra. Ou seja, para encontrar o  $\alpha(\lambda)$ , utiliza-se a equação (2.4.1) levando em conta que  $I \propto P$ , assim, temos que:

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-\alpha(\lambda)L}, \quad (2.4.4)$$

em que  $T$  é a transmitância da amostra; e  $P$  e  $P_0$  são as potências transmitida e incidente, respectivamente. A transmitância de um material pode ser entendida como a parcela da intensidade da luz incidente na amostra que resta ao passar por ela, descontando todas as perdas possíveis, como absorção óptica e as reflexões nas faces da amostra. Desta forma, a equação (2.4.4) se torna:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha(\lambda)L}, \quad (2.4.5)$$

e aplicando a função logaritmo natural em ambos os lados da equação (2.4.5), considerando  $R$  como o coeficiente de reflexão da amostra, que está relacionado com o índice de refração da amostra ( $n$ ) através da relação  $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ , válida para a incidência normal da luz, e substituindo o termo  $(1 - R)$  por  $C$ , chega-se em uma relação na qual se obtém o coeficiente de absorção óptico, a partir da transmitância da amostra para um determinado comprimento de onda, dado por:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{L} \ln \left( \frac{T}{C^2} \right). \quad (2.4.6)$$

# Capítulo 3

## Amostras Utilizadas

Neste capítulo serão abordados os processos de sínteses e extrações das soluções fluorescentes caracterizadas neste trabalho: (a) derivados de vitamina B6; (b) corante natural extraídos de plantas (antocianinas); (c) PQs do tipo núcleo/casca.

### 3.1 Vitamina B6

A vitamina B6 é uma vitamina solúvel em água, essencial para um bom crescimento, desenvolvimento e um metabolismo normal [61, 62]. A forma fisiologicamente ativa da vitamina é a 5 - fosfato de piridoxal (PLP), a qual é derivada de precursores alimentares inativos e funciona como um cofator em numerosas reações enzimáticas do metabolismo de aminoácidos [63]. Além de seu papel como coenzima, o PLP é conhecido por ser um inibidor de muitas enzimas que têm locais de ligação para substratos, incluindo o RNA, [64, 65], a transcriptase reversa [66] e DNA [67, 68]. Em todos estes casos, o PLP é muito mais eficaz do que outras vitaminas. Estudos mostraram que tumores sólidos de diferentes graus de diferenciação, precisam de piridoxina (Vitamina B6) para crescimento [46]. De fato, uma relação direta entre o crescimento tumoral e o uso de piridoxina foi comprovada, e, quando a vitamina era inativada, a vida útil dos animais portadores de tumores foi significativamente aumentada. Além disso, estudos mostraram que a suplementação de vitamina B6 melhora respostas pró-inflamatórias em pacientes com artrite reumatóide [46].

A Figura 3.1 mostra as estruturas moleculares dos precursores do composto final da Vitamina B6 (Vit B6) caracterizada neste trabalho.

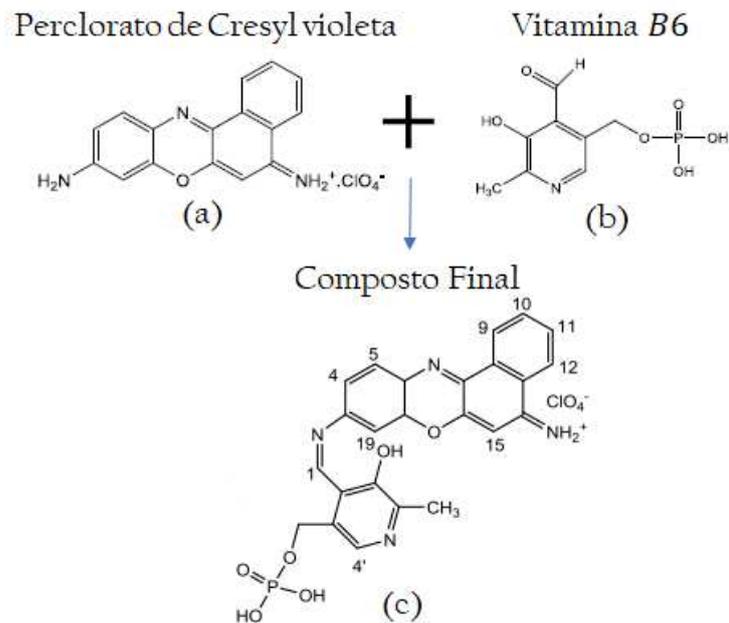


Figura 3.1: Estruturas moleculares (a) Perclorato de Cresyl violeta (b) Vitamina B6 e (c) Composto Final contendo Perclorato de Cresyl violeta e Vitamina B6 (Figura retirada da ref. [46]). O Composto (c) é denominado no texto como Vit B6 e estudado nesse trabalho.

A síntese do composto Vit B6 usado neste trabalho é apresentado em detalhes na referência [46]. Este composto foi sintetizado pelo grupo Bioscope da Universidade Nova de Lisboa. A síntese do composto Vit B6, consiste basicamente na dissolução do perclorato de Cresyl violeta 670 (0,067 g,  $1,85 \times 10^{-4}$  mol) (Figura 3.1 (a)) em etanol absoluto, seguido da adição de trietilamina, a fim de aumentar o caráter nucleofílico do grupo amina, e manteve-se sob agitação durante 30 minutos. Feito isso, foi adicionado piridoxal-50-fosfato (0,042 g,  $1,85 \times 10^{-4}$  mol); (0,046 g,  $1,67 \times 10^{-4}$  mol) Figura 3.1 (b). A solução foi agitada e mantida sob refluxo durante 4 horas. No final, a mistura foi evaporada sob pressão reduzida e purificada adicionalmente por precipitação com etanol frio e éter dietílico. Por fim, formou-se um pó verde, o qual é representado pelo composto final [46].

## 3.2 Antocianina

A antocianina é um pigmento natural encontrado em frutas e plantas, como a utilizada neste trabalho, a *Tradescantia pallida cv purpúrea* [47]. As antocianinas são estruturalmente caracterizadas pela presença do esqueleto contendo 15 átomos de carbono na forma  $C_6 - C_3 - C_6$  e pertencem ao grupo dos flavonoides. A Figura 3.2 abaixo mostra

os principais tipos de flavonoides [69]:

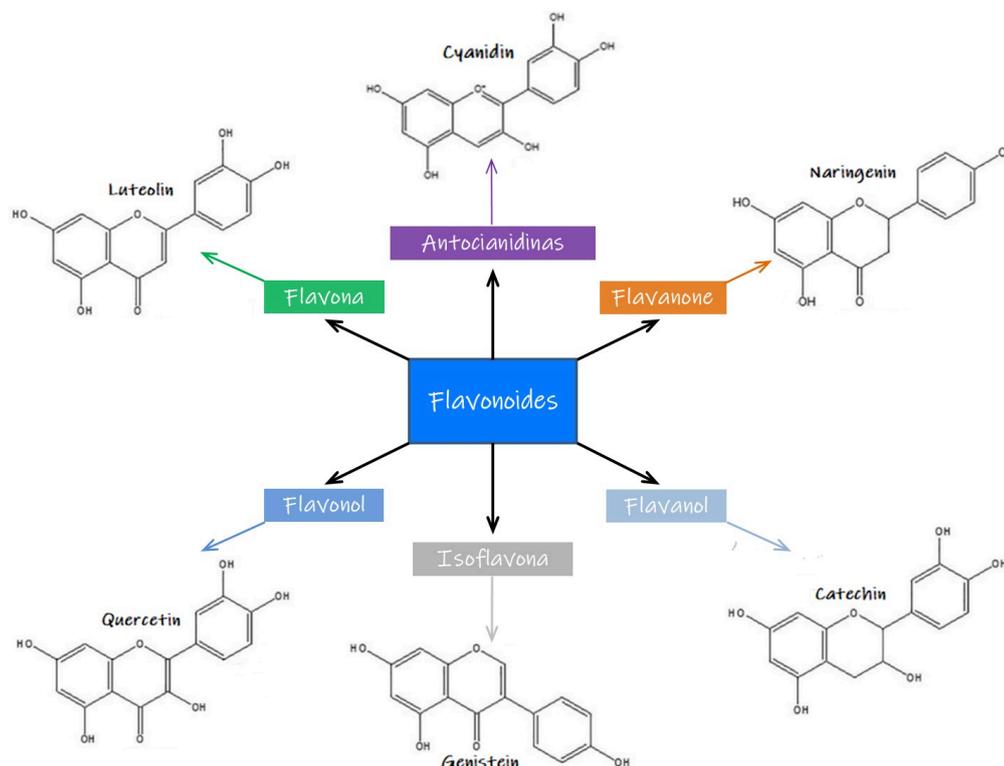


Figura 3.2: Estrutura química dos principais tipos de Flavonoides (Figura Retirada da ref. [69]).

Dentro do grupo de flavonoides existe as antocianidinas que são um dos principais compostos de flavonoides, caracterizadas pela presença da estrutura do composto cyanidin. O pigmento das antocianidinas ocorrem geralmente na forma de antocianinas [69]. As antocianinas absorvem fortemente na região visível do espectro, conferindo uma infinidade de cores, dependendo do meio de ocorrência [70, 71]. A descoberta da estrutura e síntese de antocianina ocorreram durante os primeiros anos do século 20 [72], e com o passar dos anos foram realizadas novas descobertas sobre o pigmento, como a importância de sua coloração e propriedades químicas.

Há um grande interesse no estudo das antocianinas em diversas áreas, com destaque na indústria, na fabricação de vinhos e como corante natural; na química, como indicador de pH e, na saúde, devido ao grande potencial terapêutico desse corante [73]. Vários trabalhos demonstram que as antocianinas apresentam atividades bioquímicas e farmacológicas com vários efeitos biológicos, incluindo ações antioxidantes, antimicrobianos, antivirais e anticarcinogênicos [47].

A extração do pigmento natural da planta, conhecida como *Trandescantia pallida cv purpúrea*, (Figura 3.3) foi realizado pelo grupo de pesquisa GPOTM (Grupo de

Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais), e está descrita na referência [47].



Figura 3.3: Foto da planta *Tradescantia pallida cv purpúrea*.

As principais componentes de antocianina presentes nos pigmentos extraídos da planta são cianidina 3,7,3' - triglicósido com três moléculas de ácido ferúlico, uma molécula de ácido caféico e um terminal extra com uma molécula de glicose como mostra a Fig. 3.4.

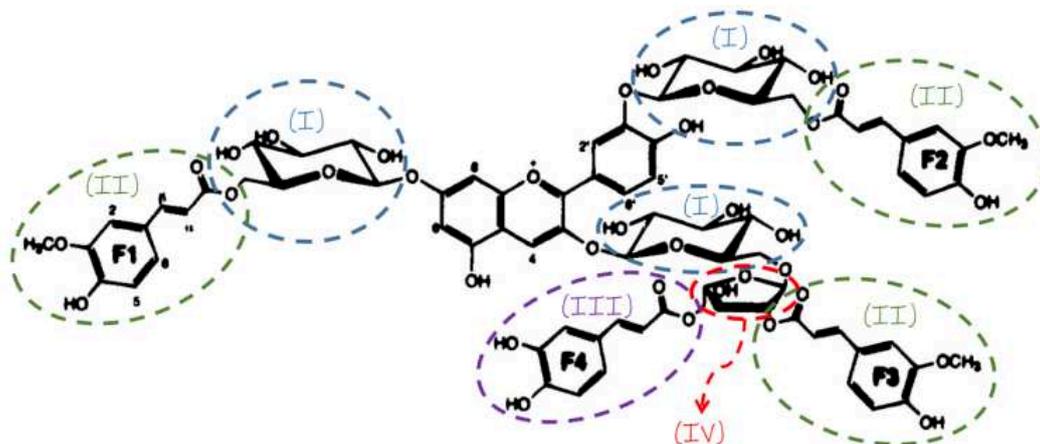


Figura 3.4: Principais componentes presentes no pigmento extraído da *Tradescantia pallida cv purpúrea* onde (I) triglicósido, (II) ácido ferúlico, (III) ácido caféico e (IV) glicose. (Fig. retirada da ref.[74]).

O procedimento de extração dos corantes naturais, antocianina, em solução aquosa, utilizados nas medidas temporais foi modificado com relação ao descrito na ref.[47]. Nessas amostras os corantes naturais foram centrifugados em sua etapa final usando uma centrífuga BioPet (Modelo 8011154,7200 rpm) com o intuito de minimizar a presença da clorofila na amostra.

### 3.3 Pontos Quânticos (PQs)

Pontos Quânticos (PQs) são nanocristais semicondutores com tamanho menor do que o raio de Bohr do semicondutor *bulk*. Nesta escala seus elétrons sofrem um forte confinamento quântico nas três dimensões, modificando de forma controlada as propriedades ópticas do cristal [31]. O diâmetro de um PQ é de aproximadamente entre dois e dez nanômetros, o que os coloca em uma gama de tamanho espacial que retém algumas propriedades dos materiais *bulk*, bem como algumas propriedades dos átomos e moléculas individuais representados na Figura 3.5.

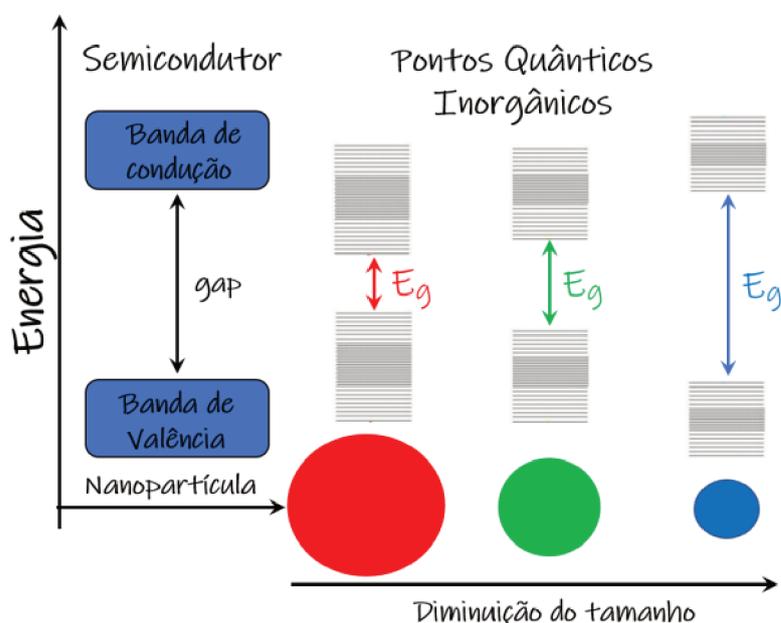


Figura 3.5: A esquerda um *bulk* semicondutor com banda de valência (BV) e banda de condução (BC) separadas por um *gap* de energia onde os estados são contínuos. A Figura do meio é caracterizada por estados atômicos discretos semelhante as energias que são determinadas pelo PQs. E no lado direito os níveis discretos e bem separados de um átomo (Figura Retirada da ref. [75]).

Um dos controles mais importantes é o comprimento de onda dos picos de absorção e de emissão através da variação do tamanho do PQ. PQs menores em relação ao diâmetro emitem luz em comprimentos de onda menores do que PQs de tamanho maior. Isto faz com que o comprimento de onda da luz emitida seja ajustável dependendo do tamanho dos PQs, variando a emissão do azul (PQs menores) até o vermelho (PQs maiores), como ilustrado na Figura 3.6.

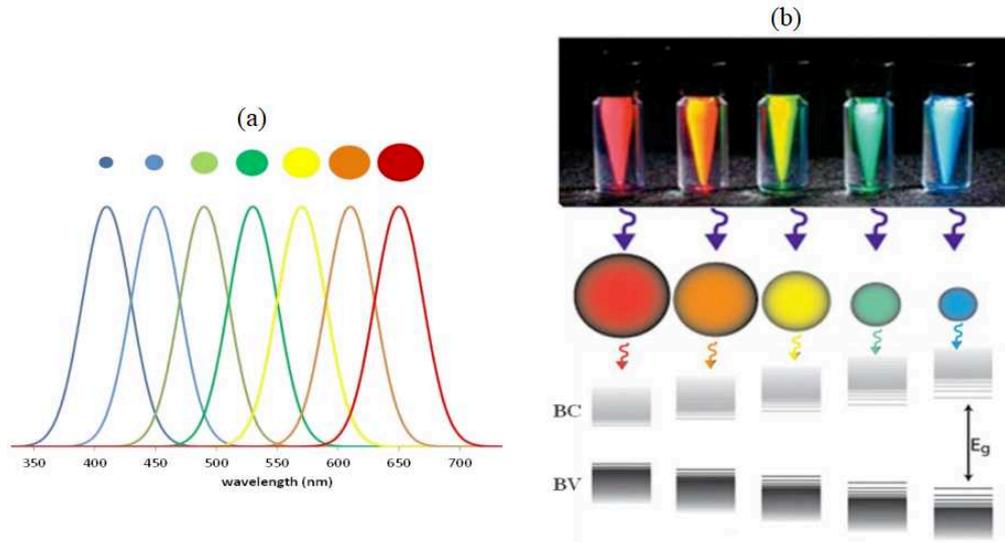


Figura 3.6: (a) Variação do comprimento de onda da luz em relação ao tamanho do PQ (Figura retirada da ref. [76]). (b) Nesta imagem, todas as amostras de PQ estão sendo excitadas com o mesmo comprimento de onda, porém emitem em diferentes comprimentos de onda, dependendo do tamanho da partícula. Abaixo é mostrada uma representação do efeito de confinamento quântico e o aumento de  $gap$  de energia à medida que o tamanho do PQ diminui (Figura retirada da ref. [31]).

Devido ao tamanho extremamente reduzido dos PQs, a razão entre superfície e o volume é muito elevada, com aproximadamente 80% dos átomos residindo sobre a superfície [31]. Dessa forma, as propriedades da superfície têm efeitos significativos sobre as propriedades ópticas e estruturais dos PQs. Defeitos na superfície, surgem como armadilhas e podem funcionar como locais de recombinação não radiativa diminuindo o rendimento quântico de luminescência de PQs [77].

Para melhorar a passivação da superfície, um semiconductor secundário pode ser crescido em torno do núcleo da partícula. Esse tipo de estrutura é conhecido na literatura como PQs do tipo núcleo/casca (do inglês *core/shell*). Eles são formados por uma combinação de dois semicondutores distintos, onde um deles constitui o núcleo *core*, que é recoberto por uma camada externa contendo outro tipo de semiconductor, a casca *shell*. Nesse sistema, o rendimento quântico do ponto quântico é aumentado consideravelmente, em até dez vezes, e ele exibe uma maior estabilidade contra a foto-oxidação e ataque do meio no qual o PQ está imerso [78].

Tipicamente, nesse tipo de PQs (do tipo *core/shell*) a banda de condução da casca apresenta energia mais alta que a banda de condução do núcleo, e a banda de valência do núcleo tem energia mais alta do que a banda de valência da casca. Como consequência disso, os portadores de carga ficam confinados no núcleo, conforme ilustrado na Figura 34.

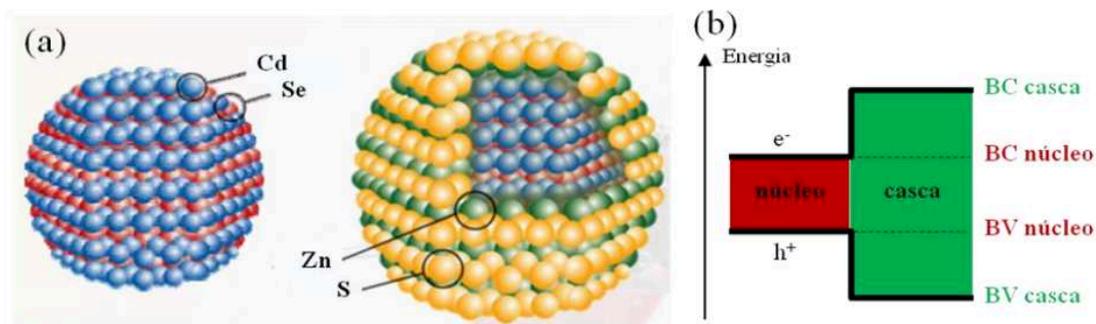


Figura 3.7: (a) Estrutura geral do PQ tipo núcleo/casca CdSe/ZnS; (b) bandas de condução (BC) e banda de Valência (BV) do núcleo e da casca.  $e^-$  e  $h^+$  são os portadores de carga, elétron e buraco, respectivamente. (Figura retirada da ref. [31]).

Por fim, quando esse tipo de estrutura possui tamanhos menores que  $2 \text{ nm}$ , eles são chamados de pontos quânticos de tamanhos mágicos. Devido ao seu tamanho extremamente reduzido eles apresentam propriedades físicas completamente diferentes dos PQs tradicionais [79]. As principais características dos PQs de tamanhos mágicos são, estruturas termodinamicamente estáveis, amplo intervalo de luminescência, alta estabilidade do tamanho com o tempo, espectro de absorção relativamente estreitos e crescimento descontínuo [79–83].

Por apresentarem uma forte intensidade de luminescência, os PQs do tipo núcleo/casca são amplamente utilizados para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos, biomédicos, dentre outros [84–87].

As amostras de CdSe/CdS foram sintetizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do INFIS-UFU. Os PQs de CdSe/ZnS foram obtidos comercialmente da Evident Technology. Os PQs que serão investigados neste projeto são do tipo núcleo/casca.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Neste capítulo serão discutidos e apresentados os resultados experimentais obtidos pelas técnicas de Interferômetro do tipo Mach-Zehnder, Técnica de Difração Cônica e Difração Cônica Normalizada. São apresentadas também as caracterizações espectroscópicas de absorção e fluorescência das amostras investigadas (a) Tinta nanquim, (b) Vit B6, (c) Antocianina e (d) PQs.

### 4.1 Interferometria

Os resultados experimentais dos coeficientes termo-ópticos  $\frac{dn}{dT}$  medidos utilizando um interferômetro semelhante ao interferômetro de Mach-Zehnder para vários solventes: Acetona, Acetonitrila, Clorofórmio, DMSO, Etanol e Água, são apresentados na Tabela 4.1. O  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  foi determinado como descrito no Capítulo 2, seção 2.1: Interferômetro de feixe duplo de braço único. O solvente de interesse foi inserido em uma cubeta óptica de quartzo e espessura  $L = 1 \text{ mm}$  fixada em um suporte de cobre em forma de U (Figura 2.2). A presença do solvente no interferômetro produz uma diferença de percurso óptico entre os dois feixes, devido ao caminho óptico dentro da amostra, resultando em uma diferença de fase expressa pela equação (1.5.21). A diferença de percurso gera um padrão característico de franjas de interferência para cada solvente, semelhante à Figura 1.3.14. Devido ao fato das franjas de interferências serem características de cada amostra, existe um  $\Delta T_{MZ}$  específico para cada solvente e, utilizando a equação (1.5.23), foi determinado os valores do  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  na temperatura de  $22^\circ\text{C}$  descritos na Tabela 4.1.

Foi observado que os valores dos coeficientes termo-ópticos medidos no interferômetro estão em bom acordo com os encontrados na literatura. Os erros variam entre 1 %

e 10 % para Acetona e Etanol, respectivamente.

Tabela 4.1: Valores médios dos coeficientes termo-ópticos de diferentes solventes.

Solventes	$K$		$-dn/dT(10^{-4}K^{-1})$	
	$W/mK$	532 nm (22 °C)	Literatura	erro (%)
Acetona	0,1605 [88]	$5,1 \pm 0,2$	4,9 - 5,4 [58]	1
Acetonitrila	0,2034 [89]	$4,7 \pm 0,2$	4,6 [58]	2
Clorofórmio	0,1175 [88]	$6,4 \pm 0,3$	6,545 [90]	2
DMSO	0,223 [91]	$4,8 \pm 0,2$	4,9 [92]	2
Etanol	0,1635 [89]	$4,2 \pm 0,1$	3,6 - 4,0 [58]	10
Água	0,5981 [89]	$0,92 \pm 0,3$	0,8 - 1,0 [58]	2

Na Tabela 4.1 também são apresentados os valores da condutividade térmica ( $K$ ) encontrados na literatura para os solventes caracterizados neste trabalho. Esses valores serão úteis para comparação e determinação de alguns resultados desse trabalho usando a técnica de DC.

## 4.2 Amostra de Referência (Tinta Nanquim)

### 4.2.1 Absorção e Fluorescência

Na Figura 4.1 são apresentados os espectros de absorção e fluorescência para as soluções de tinta nanquim em diferentes solventes (Água, Etanol, Acetona, DMSO e Acetonitrila). Os espectros de absorbância e fluorescência foram realizados utilizando uma cubeta de Quartzo de 1 *cm*.

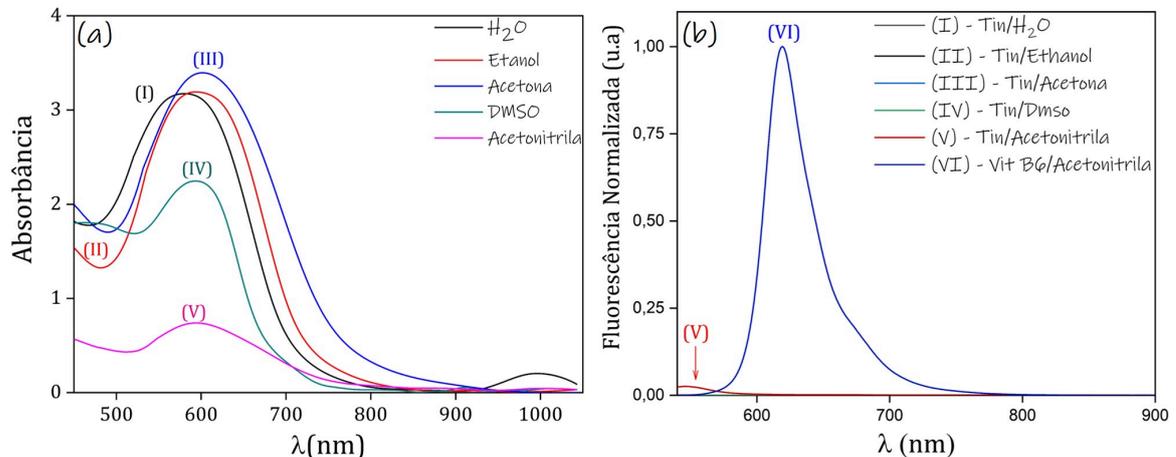


Figura 4.1: (a) Espectro de absorção da tinta nanquim diluída nos solventes (I)  $H_2O$ , (II) Etanol, (III) Acetona, (IV) DMSO e (V) Acetonitrila. (b) Espectro de fluorescência para os solventes (I)  $H_2O$ , (II) Etanol, (III) Acetona, (IV) DMSO e (V) Acetonitrila.

Como as intensidades dos espectros de fluorescência para as soluções de tinta nanquim nos diversos solventes são desprezíveis, será considerado ( $\varphi \approx 1$ ) para essas amostras na técnica de DC. Para tinta nanquim em acetonitrila (V) existe um pico de fluorescência próximo a  $500 \text{ nm}$ , porém, esse pico é de baixa intensidade quando comparado com amostras fluorescentes, como Vit B6 e antocianina.

## 4.2.2 Difração Cônica

Na Figura 4.2 é apresentado o número de anéis (N) em função da potência de excitação (P) para as amostras contendo tinta nanquim diluídos em diferentes solventes. As variações da intensidade do feixe de excitação em função da potência de excitação, para tinta nanquim diluída em acetona, acetonitrila, DMSO e  $H_2O$  são apresentadas no Apêndice .

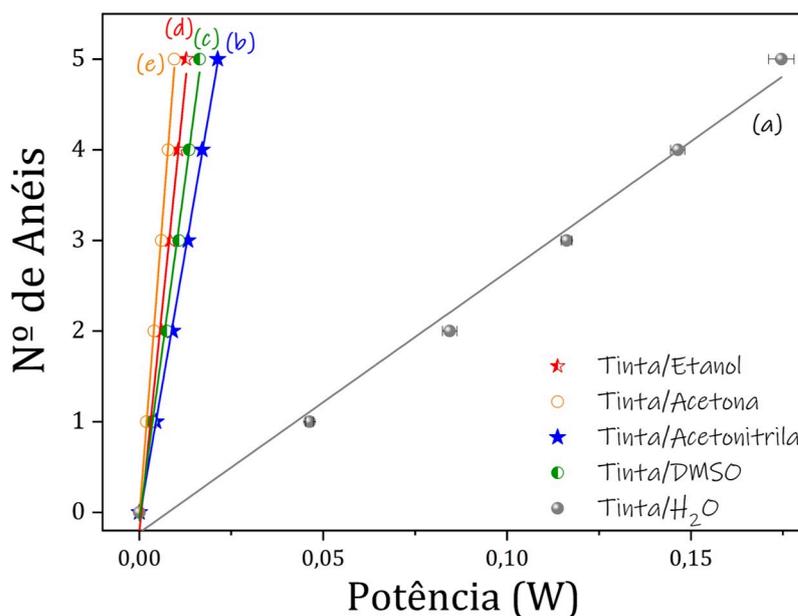


Figura 4.2: Numero de anéis (N) em função da P (W) para tinta nanquim em diferentes solventes. (a)  $H_2O$ , (b) acetonitrila, (c) DMSO, (d) etanol e (e) acetona. As linhas contínuas são os ajustes lineares dos dados experimentais ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ).

Na Figura 4.2 são apresentados os ajustes lineares dos resultados experimentais do número de anéis em função da potência do laser de excitação. Os coeficientes angulares ( $\beta$ ), foram determinados para todas as amostras, e os valores médios são apresentados na Tabela 4.2. Para a amostra contendo tinta diluída em água, utilizando os valores de  $\alpha = 4,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\frac{dn}{dT} = 0,92 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (obtido da Tabela 4.1),  $\beta = 29 \text{ W}^{-1}$ , considerando  $\varphi = 1$ , e usando a equação (1.4.5) foi determinado  $K = 0,589 \frac{W}{mK}$ . Comparando o

valor de  $K$  obtido com a técnica de DC com aquele encontrado na literatura (Tabela 4.1) observa-se um erro percentual de 2 %. Repetindo o mesmo procedimento para todos os solventes determinou-se os respectivos valores de  $K$ , apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores obtidos com a técnica de DC automatizada para a amostra de tinta não fluorescente diluída em diferentes solventes.

Solventes	$\alpha$ $cm^{-1}$ (514,5 nm)	$\alpha L_{eff}$	$\beta$ ( $W^{-1}$ )	$K$ ( $W/mK$ )	$K$ erro (%)
Acetona	$4,41 \pm 0,05$	$0,59 \pm 0,01$	$527 \pm 8$	0,177	9
Acetonitrila	$2,18 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,01$	$239 \pm 5$	0,213	5
DMSO	$3,40 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,01$	$305 \pm 7$	0,239	7
Etanol	$4,00 \pm 0,1$	$0,55 \pm 0,01$	$406 \pm 20$	0,176	7
Água	$4,60 \pm 0,1$	$0,60 \pm 0,01$	$29 \pm 1$	0,589	2

É possível observar que a inclinação dos dados experimentais da Figura 4.2 é dependente do solvente utilizado na amostra investigada. Isto indica que as propriedades termo-ópticas dos solventes provocam essa mudança. Como a equação (1.4.4) relaciona o número de anéis ( $N$ ) de maneira proporcional à  $\alpha L_{eff}$ ,  $P$ ,  $\varphi$ ,  $\frac{dn}{dT}$  e inversamente proporcional a  $\lambda K$  é possível indentificar quais parâmetros termo-ópticos são mais relevantes na inclinação do gráfico da 4.2. Desses parâmetros, temos que  $\varphi = 1$  e  $\alpha L_{eff}$ ,  $\frac{dn}{dT}$  e  $K$  são dependentes do solvente, que influenciam na inclinação do gráfico. Fazendo uma análise desses parâmetros em função dos solventes percebe-se que a  $K$  e o  $\frac{dn}{dT}$  têm influência com a mudança do solvente. No caso do  $\alpha L_{eff}$  observa-se que é praticamente constante, como apresentado na Figura 4.3. Assim, comparando os resultados apresentados na Figura 4.2, e as informações obtidas da Figura 4.3, observa-se que os influenciadores na inclinação dos dados da Figura 4.2 são os parâmetros  $K$  e  $\frac{dn}{dT}$ . Vale acrescentar que ao observar os dados de  $K$  na Tabela 4.2, é possível concluir que a água possui um valor aproximadamente três vezes maior que os outros solventes.

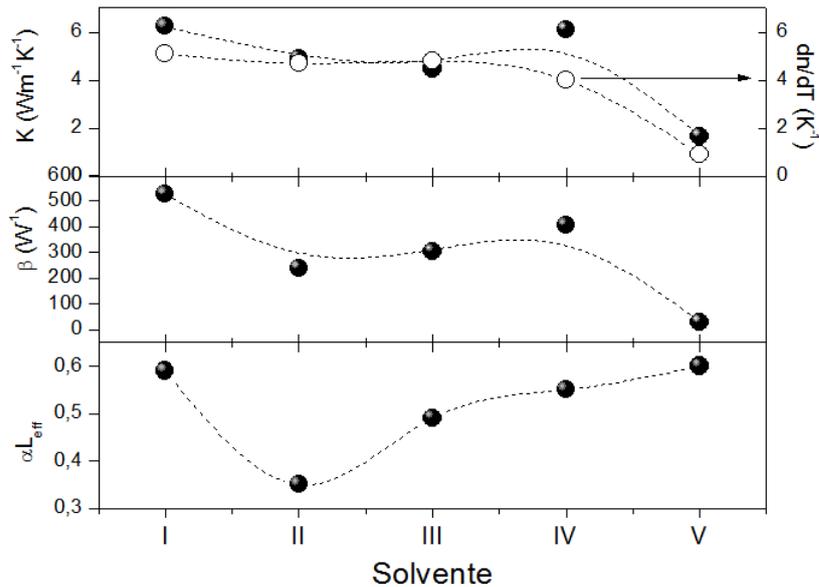


Figura 4.3: Parâmetros termo-ópticos para diferentes solventes (I = Acetona, II=Acetonitrila, III=DMSO, IV=Etanol, V=Água) em tinta nanquim. (a) Condutividade térmica  $K$ , (b) Coeficiente angular  $\beta$  por DC e (c) Coeficiente de absorção multiplicado pela espessura efetiva da amostra ( $\alpha L_{eff}$ ) (d) Coeficiente termo-óptico  $\left(\left|\frac{dn}{dT}\right|\right)$  para os diferentes solventes. As linhas são guias para os olhos.

Através da técnica de DC foi possível obter diretamente e de maneira relativamente simples o parâmetro  $K$ , para amostras não fluorescentes, uma vez que o parâmetro  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  foi determinado utilizando o interferômetro do tipo Mach-Zehnder. Os resultados da técnica de CD para tinta nanquim diluída em vários solventes são apresentados na Tabela 4.2, e os valores de  $K$  também estão de acordo com os encontrados na literatura (Tabela 4.1) possuindo erros de 9% para acetona até 2% para a água. Ou seja, a técnica se mostrou vantajosa na determinação do valor de  $K$  para amostras líquidas não fluorescentes.

## 4.3 Vitamina B6

### 4.3.1 Absorção e Fluorescência

Na Figura 4.4 são apresentados os espectros de absorção e fluorescência para a Vit B6 diluída em diferentes solventes (Acetonitrila, Clorofórmio, DMSO, Etanol e Água). Os espectros de absorbância e fluorescência foram realizados utilizando uma cubeta de Quartzo de 1 cm, os espectros de absorbância foram realizados utilizando um espectrofotômetro comercial (Ocean Optics USB2000+) e os espectros de fluorescência foram realizados utilizando um espectrofotômetro (Shimadzu RF-5301 PC spectrofluorophotometer).

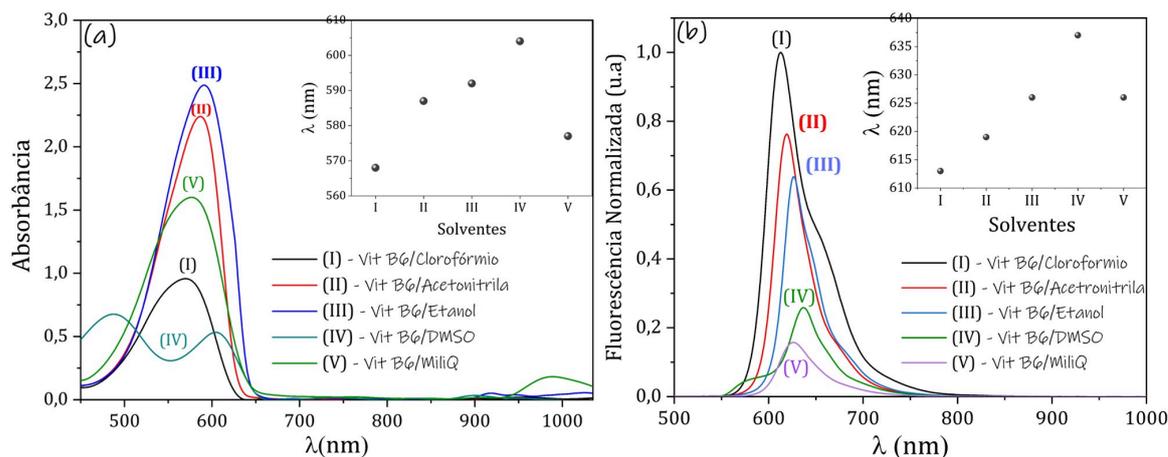


Figura 4.4: Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência da Vit B6 em diferentes solventes (I) Clorofórmio, (II) Acetonitrila, (III) Etanol, (IV) DMSO, (V) MiliQ.

A Figura 4.4 (a) apresenta uma inserção no canto superior direito, dos picos de absorção da Vit B6 diluída em cada solvente. Os picos de absorção são: (I) 568 nm, (II) 587 nm, (III) 592 nm, (IV) 604 nm e (V) 576 nm. Através desses dados e do gráfico mostrado na inserção, vemos que no geral, a absorbância está deslocando para maiores comprimentos de onda com o aumento da polaridade do solvente [93, 94]. A inserção da Figura 4.4 (b), também no canto superior direito, mostra o comprimento de onda relacionado aos picos do espectro de Fluorescência para a Vit B6 diluída em vários solventes. Os comprimentos de onda relacionados aos picos da Fluorescência são: (I) 613 nm, (II) 619 nm, (III) 625 nm, (IV) 637 nm e (V) 626 nm. O gráfico da inserção em (b), indica que a fluorescência também apresenta sua banda deslocada para maiores comprimentos de onda com o aumento da polaridade do solvente.

### 4.3.2 Difração Cônica (DC)

A técnica de DC foi aplicada na amostra de Vit B6 diluída em Clorofórmio. O padrão de anéis observado em uma medida para essa amostra está apresentado na Figura 4.5 (a). Ao comparar o padrão de anéis com a imagem (b) da Figura 4.5, obtido pelo cálculo numérico, nota-se uma semelhança entre os resultados no perfil dos anéis e da intensidade em função da potência (Figura 4.5 (c) e (d)) embora sejam resultados de formação de anéis em função da potência e da distância transversal, respectivamente. O item (c) apresenta o resultado utilizando a técnica de DC, enquanto o item (d) é resultado do cálculo numérico realizado por Karimzadeh para líquidos [38].

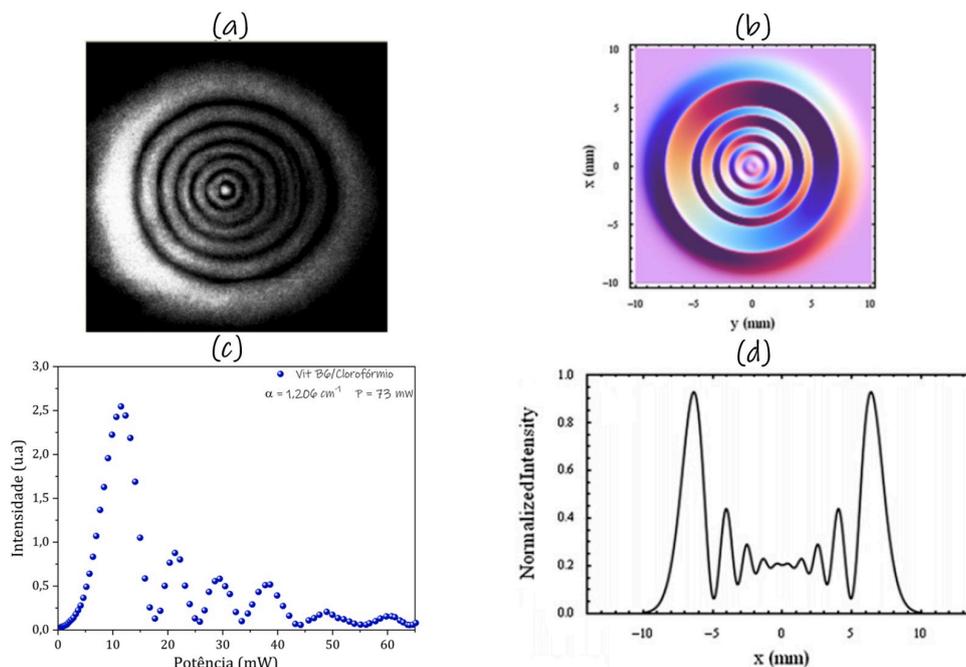


Figura 4.5: A foto (a) e o gráfico em (c) foram obtidos aplicando a técnica de DC, em uma solução de Vit B6 diluída em clorofórmio (cubeta de 2 mm). (b) e (d) cálculo numérico para o efeito de AMFE. As Figuras b e d foram retiradas da ref. [38].

Aplicando a técnica de DC nas amostras de Vit B6 diluídas em diferentes solventes (Acetonitrila, Clorofórmio, DMSO, Etanol e Água), foi possível obter a relação entre o número de anéis em função da potência, apresentado na Figura 4.6. As variações da intensidade do feixe de excitação em função da potência de excitação, para as soluções de Vit B6 em acetonitrila, clorofórmio, DMSO, etanol e  $H_2O$  são apresentadas no Apêndice.

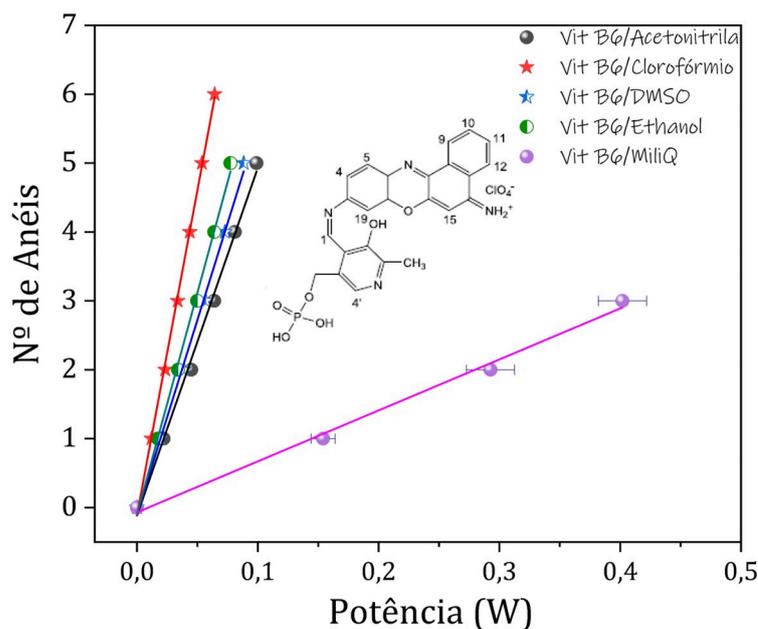


Figura 4.6: Resultados da técnica de CD para a vitamina B6 diluída em diferentes solventes (a) clorofórmio, (b) etanol, (c) DMSO, (d) acetonitrila e (e) soluções aquosas. As linhas contínuas são os ajustes lineares dos dados experimentais, e os coeficientes angulares das retas ( $\beta$ ) são mostrados na Tabela 4.3. A inserção mostra a estrutura química do cromóforo derivado da Vit B6 usado.

Utilizando os valores médios de  $\beta$  (Tabela 4.3), aplicando a equação (1.4.3) para determinar o  $\langle \lambda_{em} \rangle$ , e os valores dos parâmetros  $K$  e  $\frac{dn}{dT}$  (Tabela 4.1), foi possível determinar os valores de  $\eta$  para cada amostra. Os valores médios de  $\eta$  para todas as amostras são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados obtidos usando a técnica de DC automatizada para o cromóforo derivado da Vit B6 em diferentes solventes.

Amostras	$\alpha$ $cm^{-1}$ (514,5 nm)	$\alpha L_{eff}$	$\langle \lambda_{em} \rangle$ (nm)	$\beta$ ( $W^{-1}$ )	$\eta$
Acetonitrila	$1,22 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,01$	634	$51 \pm 1$	$0,86 \pm 0,01$
Clorofórmio	$1,2 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,01$	636	$94 \pm 5$	$0,91 \pm 0,03$
DMSO	$1,20 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,01$	643	$56 \pm 1$	$0,75 \pm 0,02$
Etanol	$1,3 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,01$	644	$64 \pm 4$	$0,81 \pm 0,03$
Água	$1,8 \pm 0,1$	$0,30 \pm 0,01$	642	$7,4 \pm 0,4$	$0,59 \pm 0,04$

Ao se comparar os resultados de  $\eta$  (Tabela 4.3), com outros derivados de Vit B6 [46], percebe-se que valores de  $\eta$  são bastante elevados. O valor  $\eta$  do composto derivado da Vit B6 diluído em água miliQ é relatado na literatura como sendo 0,51 [46]. Este resultado está de acordo com o apresentado na Tabela 4.3 para Vit B6 em solução aquosa.

Os valores de  $\eta$  (Tabela 4.3) são mais elevados para os solventes apolares, variando de 0,91 em clorofórmio para 0,59 em água. A Figura 4.7 mostra o comportamento da  $\eta$  em função do solvente. À medida que o solvente se torna polar a  $\eta$  decai. Isto acontece devido a maior probabilidade de transições não-radiativas, que são mais prováveis em solventes polares [46].

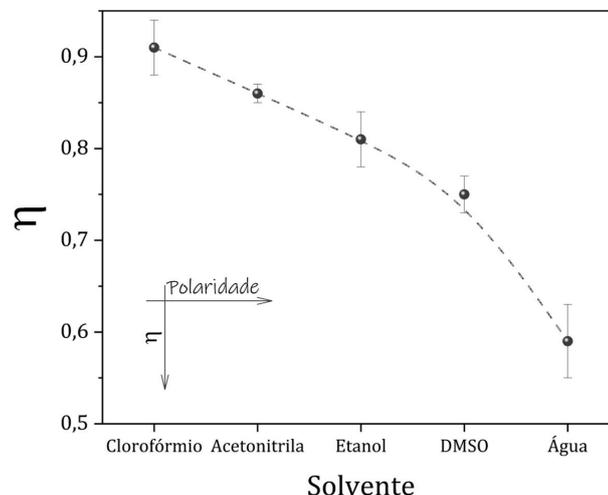


Figura 4.7: Valores da  $\eta$  para vários solventes (Clorofórmio, Acetonitrila, Etanol, DMSO e Água). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

A técnica de DC também foi aplicada na amostra de Vit B6 diluída em clorofórmio em diferentes concentrações:  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,41 \text{ cm}^{-1}$  e  $1,21 \text{ cm}^{-1}$ . A Figura 42 mostra o gráfico do número de anéis (N) em função da potência de excitação (P) para essas amostras.

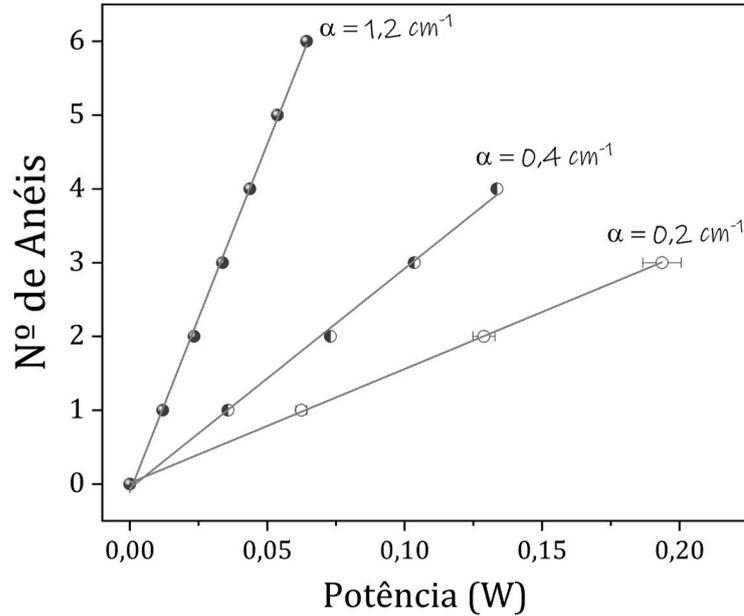


Figura 4.8: Resultados da técnica de DC para o composto de vitamina B6 diluída em clorofórmio em diferentes concentrações: (a)  $0,2$ , (b)  $0,41$  e (c)  $1,21 \text{ cm}^{-1}$  em  $514,5 \text{ nm}$ . As linhas contínuas são os ajustes lineares dos dados experimentais, e os parâmetros  $\beta$  obtidos são (a)  $(15,5 \pm 0,1)$ , (b)  $(29,7 \pm 0,8)$  e (c)  $(94 \pm 5)W^{-1}$ , respectivamente.

Utilizando os valores de  $\beta$ ,  $\langle \lambda_{em} \rangle$  e a técnica de DC, os valores da  $\eta$  obtidos para as soluções de Vit B6 em diferentes concentrações são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados para diferentes concentrações de Vit B6 diluída em clorofórmio utilizando a técnica de DC.

Amostras	$\alpha \text{ cm}^{-1}$	$\alpha L_{eff}$	$\beta (W^{-1})$	$\varphi \frac{dn}{dT} (10^{-4} K^{-1})$	$\eta$
Vit B6/Clorofórmio	$0,20 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,002$	$15 \pm 1$	$1,48 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,02$
	$0,40 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,003$	$30 \pm 1$	$1,46 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,01$
	$1,2 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,01$	$94 \pm 5$	$1,70 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,03$

Baseado na Tabela 4.4, é possível observar que a variação de  $\eta$  é de apenas 3% no intervalo de concentração ( $\alpha = 0,2 - 1,2 \text{ cm}^{-1}$ ). Ou seja, dentro da margem de erro pode-se considerar que a  $\eta$  é praticamente constante.

### 4.3.3 Difração Cônica Normalizada (DCN)

Outra forma de se obter a  $\eta$  é utilizando a técnica de DCN. Na utilização da técnica de DCN, é necessário apenas utilizar os valores de coeficientes angulares  $\beta$  e os parâmetros  $\alpha L_{eff}$  das amostras fluorescentes e não fluorescentes (referência). Esses parâmetros são apresentados nas Tabela 4.2 e Tabela 4.3. Utilizando a metodologia já descrita, os dados mencionados acima e substituindo na equação (2.3.4) e posteriormente na equação (2.3.5), determinam-se os valores de  $\eta_{DCN}$ . Os valores de  $\eta_{DCN}$  para as amostras de Vit B6 são apresentados na Tabela 4.5 juntamente com a  $\eta$  da amostra fluorescente usando o método de DC convencional.

Tabela 4.5: Resultados da eficiência quântica de fluorescência usando a técnica de DC e DCN ( $\eta_{DCN}$ ) para Vit B6.

Amostras	$\eta_{DC}$	$\eta_{DCN}$
Acetonitrila	$0,86 \pm 0,01$	0,81
Clorofórmio	$0,91 \pm 0,03$	—
DMSO	$0,75 \pm 0,02$	0,71
Etanol	$0,81 \pm 0,03$	0,78
Água	$0,59 \pm 0,04$	0,61

A Tabela 4.5 indica que as duas técnicas apresentam valores similares de  $\eta$ . A técnica de DCN representa um avanço, pois com ela elimina-se a dependência dos parâmetros termo-ópticos  $K$  e  $\frac{dn}{dT}$ , que às vezes não são encontrados na literatura.

## 4.4 Antocianina

### 4.4.1 Absorção e Fluorescência

Na Figura 4.9 são apresentados os espectros de absorção e fluorescência das soluções de antocianina extraídas das folhas de *Tradescantia Pallida cv Purpurea* em diferentes solventes: (a) acetona, (b) etanol e (c) água (concentração de  $0,5 \frac{g}{mL}$ ). Os espectros de absorbância e fluorescência foram obtidos utilizando uma cubeta de Quartzo de 1 cm. O espectro de absorbância foi realizada utilizando um espectrofotômetro comercial (Shimadzu UV-3600 UV-Vis-NIR) e o espectro de fluorescência utilizou-se um

espectrofotômetro (Varian Cary Eclipse) em temperatura ambiente.

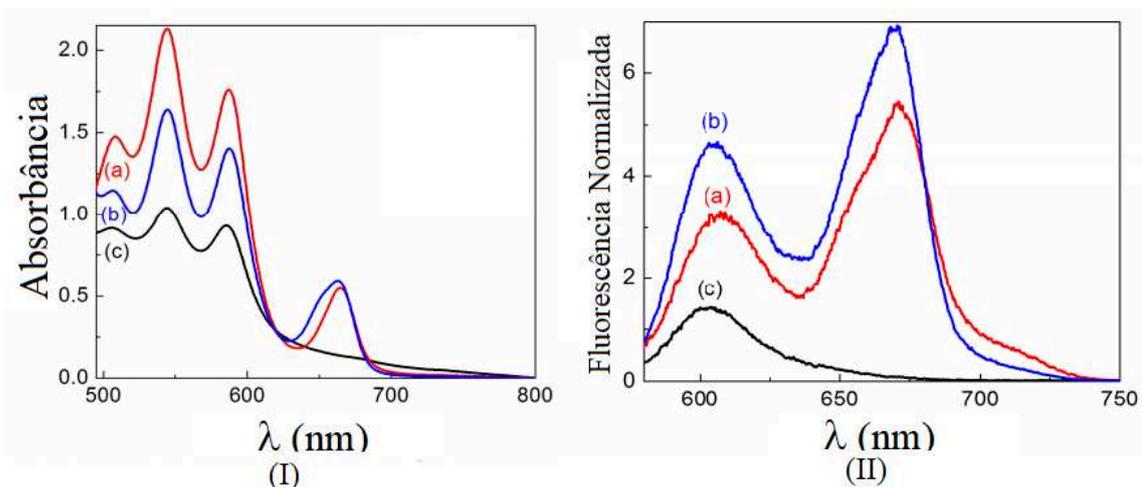


Figura 4.9: (I) Absorbância e (II) fluorescência de antocianina obtida a partir de folhas da planta *Tradescantia Pallida cv Purpurea* em (a) acetona, (b) etanol e (c) água ( $\alpha = 545 \text{ nm}$ ) (Figura retirada da ref. [47]).

A Figura 4.9 (I) apresenta os espectros de absorção para a antocianina em diferentes solventes: (a) acetona, (b) etanol e (c) água. É possível notar que as bandas de absorção para o composto (c) são  $506$ ,  $545$  e  $586 \text{ nm}$ . Também é possível notar que os espectros de absorção dos compostos (a) e (b) são semelhantes ao da amostra (c). Estes picos de absorção estão de acordo com os obtidos para a antocianina extraída das folhas de *Tradescantia pallida* [95]. Estas três bandas de absorção características (principalmente o pico de absorvância em  $586 \text{ nm}$ ) foram atribuídos as antocianinas substituídas com anel B com uma base de estrutura quinoidal [95, 96]. As folhas de *Tradescantia pallida* são constituídas principalmente de estruturas antocianinas de cianidina 3,7,3'-triglucósido com três moléculas de ácido ferúlico, uma molécula de ácido cafeico e um terminal extra com uma molécula de glicose. A estrutura completa pode ser encontrada em [74]. Para antocianina extraída em acetona e etanol, observa-se também uma banda de absorção extra em  $663 \text{ nm}$  que, segundo [97], é característica da clorofila.

O espectro de fluorescência, Figura 4.9 (II), mostra a fluorescência da antocianina em diferentes solventes: (a) acetona, (b) etanol e (c) água ( $\alpha = 545 \text{ nm}$ ). Para os compostos (a), (b) e (c), temos uma banda comum a todos, com picos de emissão em  $607$ ,  $603$  e  $605 \text{ nm}$ . Essa banda de emissão foi atribuída ao corante de antocianina. Para os compostos (a) e (b) existe uma banda adicional com pico de emissão em  $\sim 671 \text{ nm}$ . Essa segunda banda, segundo [98] é uma banda característica da emissão de clorofila.

#### 4.4.2 Difração Cônica (DC)

A técnica de DC foi aplicada para a amostra de antocianina em diferentes solventes. Aplicando a técnica de DC obtém-se a Figura 4.10, que mostra o gráfico do número de anéis ( $N$ ) em função da potência de excitação ( $P$ ) para as amostras de pigmentos extraídos em três solventes: (a) água, (b) acetona e (c) etanol.

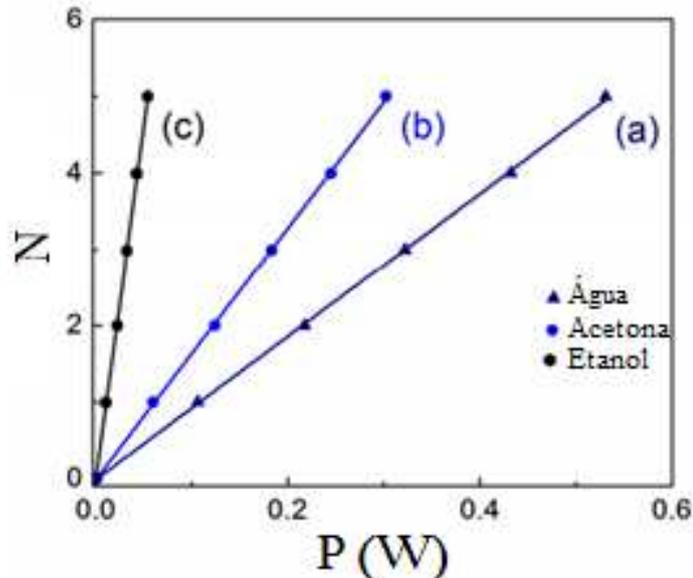


Figura 4.10: Número de anéis em função da potência do feixe de excitação para a antocianina em três solventes: (a) água, (b) acetona e (c) etanol. As linhas contínuas são os ajustes lineares dos dados experimentais, com a inclinação  $\beta$  de (a)  $(9,37 \pm 0,06) W^{-1}$ , (b)  $(16,5 \pm 0,3) W^{-1}$  e (c)  $(92 \pm 1) W^{-1}$  ( $L = 2mm$ ).

Utilizando os valores de  $\beta$ , obtidos do ajuste linear dos resultados da Figura 4.10, os valores de  $K$  (Tabela 4.1) determinou-se  $\varphi$  para todas as amostras. Considerando  $\langle \lambda_{em} \rangle = 616 nm$  para a solução aquosa, calculou-se  $\eta$  para essa amostra (Tabela 4.6).

Tabela 4.6: Caracterização dos parâmetros termo-ópticos da antocianina extraída em diferentes solventes.

Amostras	$\lambda$ (nm)	$\varphi \frac{dn}{dT}$ ( $10^{-4} K^{-1}$ )	$\varphi$	$\eta$
Acetona	514	$1,7 \pm 0,2$	0,34	--
Água	514	$0,74 \pm 0,09$	0,87	0,15
Etanol	514	$1,9 \pm 0,03$	0,48	--

A presença da clorofila nos compostos (a) e (b) faz surgir um segundo nível emissor nessas amostras, Figura 4.9 (II), com pico de emissão em  $\sim 671 nm$ . Devido à presença

desse pico, não foi possível estimar um valor de  $\eta$ , pois a equação (2.3.5) é válida quando se tem apenas um nível emissor.

### 4.4.3 Antocianina caracterizada em função do tempo

#### 4.4.3.1 Absorção e Fluorescência

Na tentativa de remover a clorofila e otimizar a  $\eta$  na antocianina, foram realizados diversos testes para determinar o melhor tempo de centrifugação e a melhor concentração das soluções em diferentes solventes. A Figura 4.11 mostra o espectro de fluorescência utilizando um laser DPSSL Driver (modelo MGL532) e uma inserção, canto superior direito, mostrando o espectro de absorção do pigmento diluído em água, utilizando um espectrofotômetro comercial (OceanOptics USB2000+) [100].

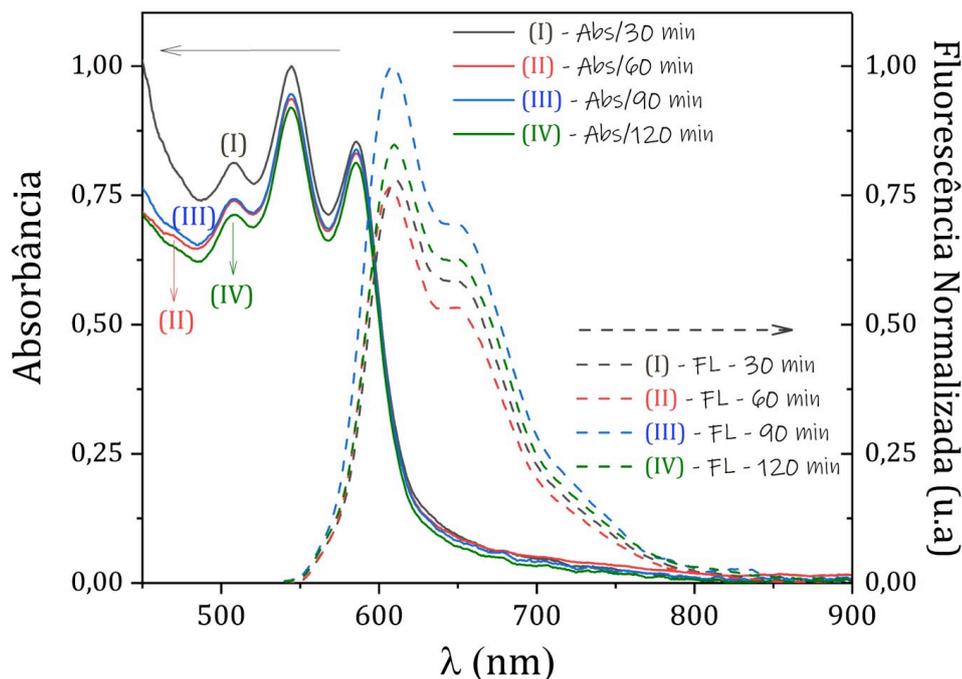


Figura 4.11: Espectro de fluorescência para a antocianina diluída em água para os tempos de centrifugação: (I) 30 *min*, (II) 60 *min*, (III) 90 *min* e (IV) 120 *min*. A inserção mostra o espectro de absorção da mesma amostra nos mesmos tempos de centrifugação (Figura retirada da ref. [99]).

A Figura 4.11, indica que o melhor tempo de centrifugação é o de 90 *min*. Ou seja, esperamos que após 90 *min* a clorofila seja reduzida, maximizando os espectros de absorção e fluorescência.

#### 4.4.3.2 Monitoramento da eficiência quântica das soluções de antocianina extraída ao longo do ano

Por ser extraída diretamente das folhas da planta *Tradescantia Pallida cv Purpurea*, as moléculas de antocianina podem ter suas propriedades alteradas por fatores ambientais como exposição direta ou não ao sol, tipo de solo onde a planta está localizada, quantidade de água disponível, etc. Sendo assim, para estudar como a exposição à luz solar influencia as propriedades ópticas da molécula de antocianina ao longo do ano, a técnica de DC foi utilizada para monitorar as variações da  $\eta$  em duas amostras de antocianina extraídas em água, em relação à exposição solar das folhas utilizadas no processo de extração do corante natural. Uma das amostras foi extraída de folhas coletadas em uma região que fica totalmente exposta ao sol, enquanto a outra fica em um lugar que não recebe luz solar diretamente, ou seja, permanece na sombra. Ambas as amostras foram coletadas em Uberlândia. A Figura 4.12, mostra o gráfico de  $\eta$  em função dos meses do ano para os dois conjuntos de amostras extraídos sob mesma concentração ( $0,85 \frac{g}{mL}$ ), diferindo entre si apenas no tempo de exposição ao sol.

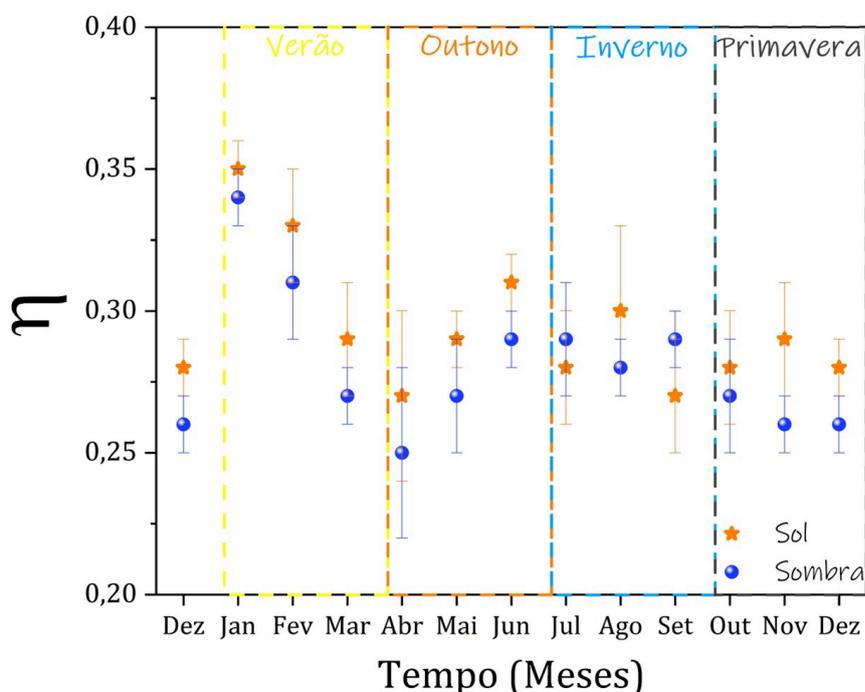


Figura 4.12:  $\eta$  em função dos meses do ano para duas amostras de antocianina. O símbolo em forma de estrela representa a amostra com maior exposição solar (I) e o círculo vermelho representa as amostras com menor tempo de exposição solar (II).

Na Figura 4.12 podemos perceber que a  $\eta$  das amostras (I) e (II) sofre uma leve mudança quando comparamos as estações do ano. No início do verão, nota-se que a

eficiência tende a ser maior do que nas outras estações, posteriormente apresenta uma diminuição dos valores de  $\eta$ , possivelmente devido a degradação das folhas correlacionado à incidência do sol, ou modificação da hidratação das mesmas.

Devido à mudança no procedimento de extração do corante natural em solução aquosa, utilizado nas medidas temporais em relação ao descrito na ref. [47] conseguiu-se uma melhora significativa no valor da  $\eta$ . Esta melhora pode estar associada a uma diminuição da concentração da clorofila na solução.

## 4.5 Pontos Quânticos Semicondutores

Os PQs estudados nesse trabalho são do tipo núcleo/casca de  $CdSe/CdS$  e  $CdSe/ZnS$ , suspensos em água. Na Tabela 8 são apresentadas as características dos PQs, com relação ao tamanho, funcionalização,  $\langle \lambda_{em} \rangle$  e nomenclatura utilizada para identificá-los.

Tabela 4.7: Nomenclatura utilizada para amostras de PQs do tipo núcleo/casca em solução aquosa.

Amostras	PQ	Grupo Funcional	Tamanho (nm)	$\langle \lambda_{em} \rangle$ (nm)
$QD_1$	$CdSe/CdS$	Hidroxila ( $-OH$ )	1,9	$(580) \pm 10$
$QD_2$	$CdSe/CdS$	Carboxila ( $-COOH$ )	2	$(584) \pm 6$
$QD_3$	$CdSe/ZnS$	--	4	$(608) \pm 3$

### 4.5.1 Fluorescência

A Figura 4.13 apresenta os espectros de Fluorescência para os PQs (a)  $QD_1$  (b)  $QD_2$  e (c)  $QD_3$  suspensos em água em diferentes tamanhos, na presença ou não de uma funcionalização de acordo com a Tabela 4.7.

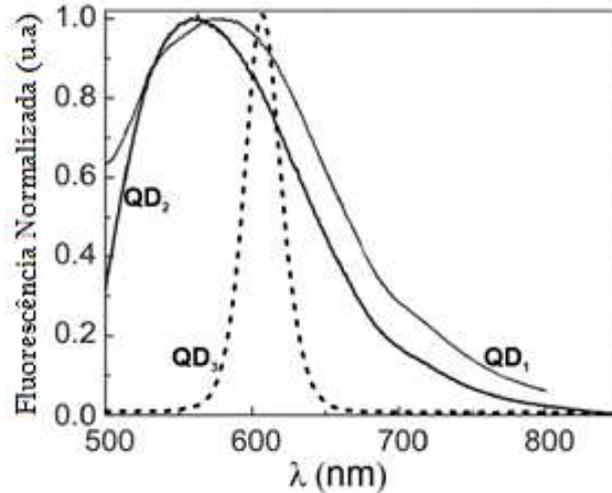


Figura 4.13: Espectro de fluorescência para as amostras de PQs suspensos em água, (a)  $QD_1$  (b)  $QD_2$  e (c)  $QD_3$ , com  $\alpha = 457 \text{ nm}$  e cubeta de  $1 \text{ cm}$ .

Pode-se observar na Figura 4.13 que existe um deslocamento no pico de emissão no sentido de comprimentos de onda mais baixos, para os PQs de menores tamanhos. Isso pode ser compreendido, pois quanto menor o tamanho do PQ, mais forte é o efeito de confinamento, fazendo com que o pico de emissão se desloque para menores comprimentos de onda.

#### 4.5.2 Difração Cônica

A Figura 4.14 mostra o número de anéis ( $N$ ) em função da potência de excitação ( $P$ ) para PQs em solução aquosa.

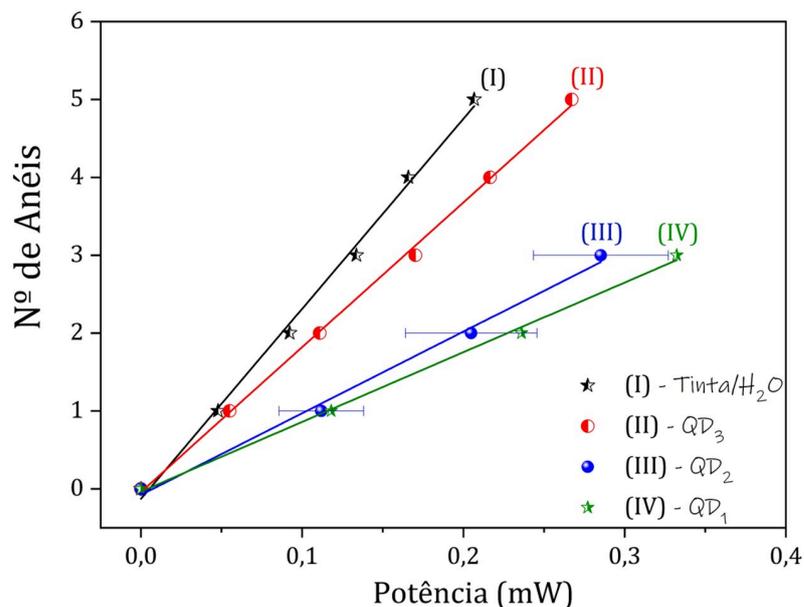


Figura 4.14: Número de anéis ( $N$ ) em função da potência para PQs em solução aquosa e  $\alpha = 457 \text{ nm}$ . (I) tinta +  $H_2O$ , (II)  $QD_3$ , (III)  $QD_2$  e (IV)  $QD_1$ . O ajuste linear foi obtido utilizando a equação (1.4.4) e seus valores são mostrados na Tabela 4.8.

A Figura 4.14 mostra uma inclinação da função de ajuste linear que decresce de (I) tinta diluída em  $H_2O$  para (IV)  $QD_1$ . Isso está relacionado com a quantidade de calor gerado em cada amostra. Em (I), a inclinação é maior porque quase toda energia proveniente do feixe é transformada em calor, ou seja,  $\varphi \approx 1$ . De (II) até (IV), a geração de calor na amostra está relacionada com o tamanho dos PQs. À medida que o PQ aumenta, há um aumento na geração de calor, devido a maior probabilidade de relaxação via processos não radiativos [31]. Como o tamanho dos PQs na Figura 4.14 decresce de (II) para (IV), temos um decréscimo no valor de  $\varphi$ . De acordo com a equação (1.4.4), o número de anéis é proporcional a  $\varphi$ , logo, quanto maior o valor de  $\varphi$ , maior será o número de anéis e menos potência deve ser fornecida ao sistema para produzir distorções na frente de onda do laser, gerando os anéis no plano de observação e conseqüentemente uma maior inclinação na reta será notada.

A Tabela 4.8 mostra os resultados dos parâmetros termo-ópticos obtidos com a técnica de DC para os PQs usados nessa dissertação.

Tabela 4.8: Resultado dos parâmetros termo-ópticos obtidos com a técnica de DC, para PQ em solução aquosa.

Amostras	$\lambda$ (nm)	$\alpha$ ( $cm^{-1}$ )	$\alpha L_{eff}$	$\beta$ ( $W^{-1}$ )	$\varphi \frac{dn}{dT}$ ( $10^{-4}K^{-1}$ )	$\varphi$	$\eta$
$QD_1$	457	$1,7 \pm 0,2$	0,28	$9,0 \pm 0,3$	$0,55 \pm 0,07$	$0,60 \pm 0,08$	$0,50 \pm 0,07$
$QD_2$	457	$2,05 \pm 0,02$	0,34	$10,6 \pm 0,6$	$0,54 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,05$	$0,51 \pm 0,04$
$QD_3$	457	$4,47 \pm 0,06$	0,90	$18,6 \pm 0,3$	$0,55 \pm 0,09$	$0,60 \pm 0,09$	$0,54 \pm 0,04$
Tinta	514	$4,6 \pm 0,1$	0,60	$29 \pm 1$	$0,92 \pm 0,09$	$\sim 1$	--

O valor da eficiência quântica obtido com a técnica de DC ( $\eta = 0,51$ , Tabela 4.8) foi comparado com o resultado encontrado na literatura aplicando a técnica de Lente Térmica ( $\eta = 0,49$ ) para o PQ  $QD_2$  [3]. Observa-se que os resultados estão em bom acordo visto que existe um erro percentual de aproximadamente 4% entre as duas técnicas.

## Capítulo 5

# Conclusão e Perspectivas Futuras

Neste trabalho foi apresentado a técnica de Difração Cônica (DC) automatizada para determinar os parâmetros termo-ópticos, tais como, Condutividade Térmica ( $K$ ) ou Coeficiente termo-óptico  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ , e  $\eta$  de materiais fluorescentes em solução. Na técnica de DC automatizada deve-se colocar a amostra na posição horizontal para evitar os efeitos de convecção que distorcem a frente de onda do laser, fazendo com que os anéis não se formem de forma concêntrica, dificultando aquisição do feixe laser no detector. A técnica de DC foi aplicada em diferentes líquidos fluorescentes (Cromóforo derivado da Vit B6 diluído em diferentes solventes, Antocianina diluída em três solventes, e PQs diluídos em água) e não fluorescentes (Tinta nanquim diluída em vários solventes) para testar o seu funcionamento adequado.

A técnica foi aplicada na tinta nanquim como uma molécula não fluorescente, com o intuito de determinar a sua condutividade térmica ( $K$ ). Visto que os valores de  $\frac{dn}{dT}$  foram determinados usando o interferômetro de duplo feixe de braço único. Os valores de  $K$  foram obtidos, e estão em bom acordo com os valores encontrados na literatura. Essa amostra também serviu como amostra de referência no novo método proposto de DC, denominado de Difração Cônica Normalizado (DCN) (erros  $< 9\%$ ).

Para a amostra contendo cromóforo derivado da Vit B6, utilizado como uma amostra fluorescente, a técnica DC foi utilizada para determinar a  $\eta$ . Os valores de  $\eta$  foram determinados para a amostra Vit B6 diluída em diferentes solventes. Comparamos o resultado de  $\eta$  da amostra diluída em água com a literatura [46], e o resultado obtido pela técnica DC esta em bom acordo com a literatura. Posteriormente utilizou-se essa amostra para propôr um novo método denominado de DCN. Através dessa nova metodologia foi

possível determinar os valores de  $\eta_{DCN}$  em diferentes solventes. Foram realizadas comparações entre os valores  $\eta$  e  $\eta_{DCN}$ , e os resultados obtidos pelos dois métodos estão em bom acordo. A técnica de DCN representa um avanço em relação a técnica de DC, pois com ela elimina-se a dependência dos parâmetros ( $K$ ) e  $\left(\frac{dn}{dT}\right)$  das amostras investigadas. Isto é importante, pois muitas vezes os valores desses parâmetros são difíceis de serem encontrados na literatura e quando são encontrados existe uma divergência nos valores encontrados.

Nas amostras de antocianina extraídas em três diferentes solventes (etanol, acetona e água), a técnica de DC foi utilizada para determinar o parâmetro termo-óptico  $\varphi$ , para as amostras extraídas em etanol e acetona. Para a extração em água foi possível determinar o valor de  $\eta$ , que está em acordo com valores obtidos para corantes naturais na literatura. Para as amostras contendo etanol e acetona, não foi possível calcular a  $\eta$ , pois a presença de clorofila nessas amostras faz surgir uma banda adicional na fluorescência, dificultando a determinação de  $\eta$ . Na tentativa de eliminar a clorofila dessas amostras, a amostra extraída em água passou por diversos testes de centrifugação e de concentração, na tentativa de encontrar uma amostra otimizada com uma maior intensidade de fluorescência. Após a definição do melhor método para o processo de extração, a técnica de DC cônica foi utilizada para monitorar a  $\eta$  de dois conjuntos de amostras de antocianinas, que se diferem no tempo de exposição solar das plantas utilizadas no processo de extração do corante.

Para as amostras de PQs do tipo núcleo/casca de  $CdSe/CdS$  e  $CdSe/ZnS$  a técnica de DC foi usada para determinar os parâmetros  $\varphi$  e  $\eta$ . O estudo foi realizado em PQs com diferentes tamanhos (1,9 – 4,0 nm), e diferentes grupos funcionais ou não-funcionalizados. Os PQs de  $CdSe/Cds$  foram funcionalizados com os grupos hidroxila ( $R-OH$ ) ( $QD_1$ ) ou carboxila ( $R-COOH$ ) ( $QD_2$ ), e o PQ  $CdSe/Zns$  ( $QD_3$ ) não possui funcionalização. Os resultados encontrados para  $\eta$  com a técnica de DC estão em bom acordo quando comparados com a técnica de Lente Térmica.

Resumidamente através da técnica DC, baseada no efeito de auto-modulação de fase espacial e da técnica de DCN, foi possível determinar os parâmetros termo-ópticos de amostras líquidas com precisão, em acordo com a literatura. A técnica mostrou ser simples e sensível referente as caracterizações termo-ópticas de amostras líquidas.

Como perspectiva futura pretende-se aplicar a técnica de DC em PQs semicondutores do tipo núcleo/casca de  $CdSe/CdS$  funcionalizados com o grupo hidroxila ( $R-OH$ ) na presença e na ausência de Neodímio (Nd) (1 e 10%) em relação a massa percentual) e estudar os processos de transferência de energia entre PQs e íons de terras raras de Nd.

## Apêndice A - Tinta Nanquim

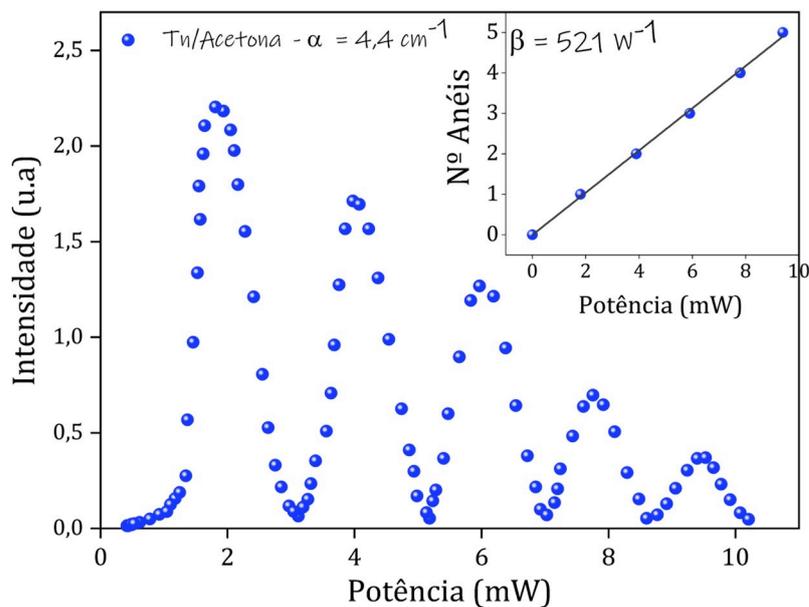


Figura A.1: Variação da intensidade do laser na formação de anéis em função de sua potência incidente em tinta nanquim diluída em acetona ( $\alpha = 4,4 \text{ cm}^{-1}$  e  $\beta = 521 \text{ W}^{-1}$ ).

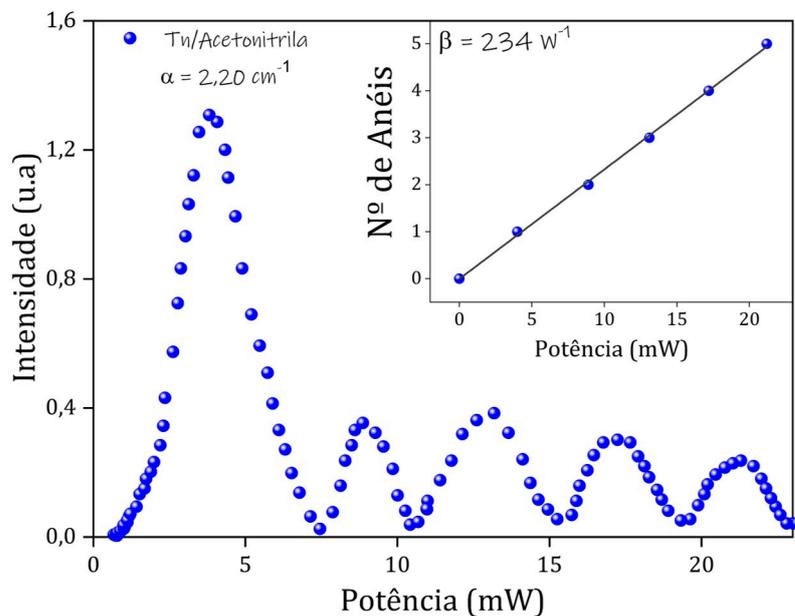


Figura A.2: Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em tinta nanquim diluída em acetonitrila ( $\alpha = 2,2 \text{ cm}^{-1}$  e  $\beta = 234 \text{ W}^{-1}$ ).

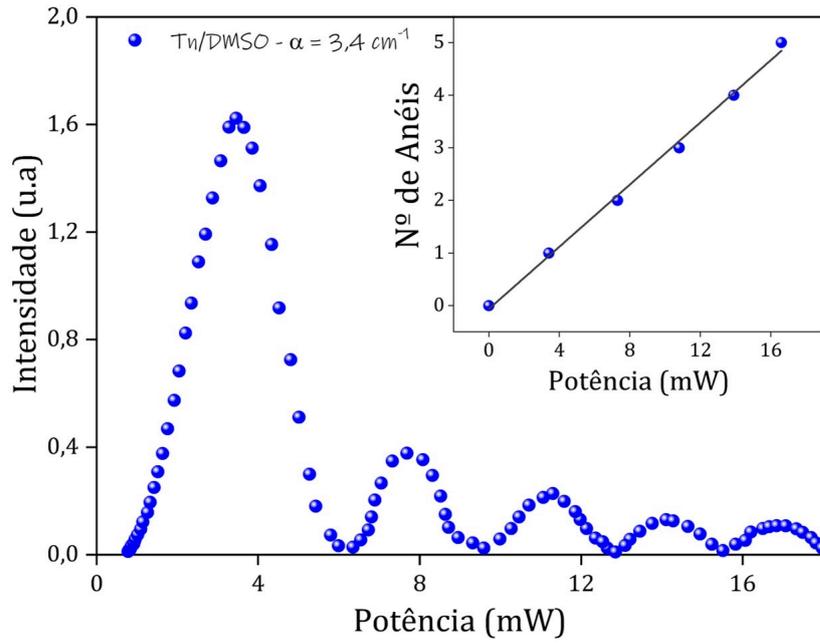


Figura A.3: Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em tinta nanquim diluída em DMSO ( $\alpha = 3,4 \text{ cm}^{-1}$  e  $\beta = 300 \text{ W}^{-1}$ ).

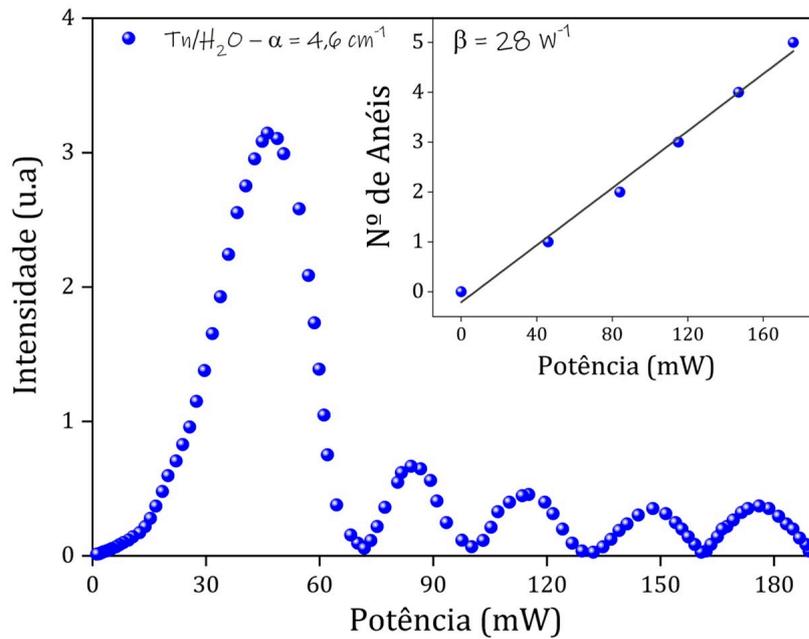


Figura A.4: Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em tinta nanquim diluída em água ( $\alpha = 4,60 \text{ cm}^{-1}$  e  $\beta = 28 \text{ W}^{-1}$ ).

## Apêndice B - Vitamina B6

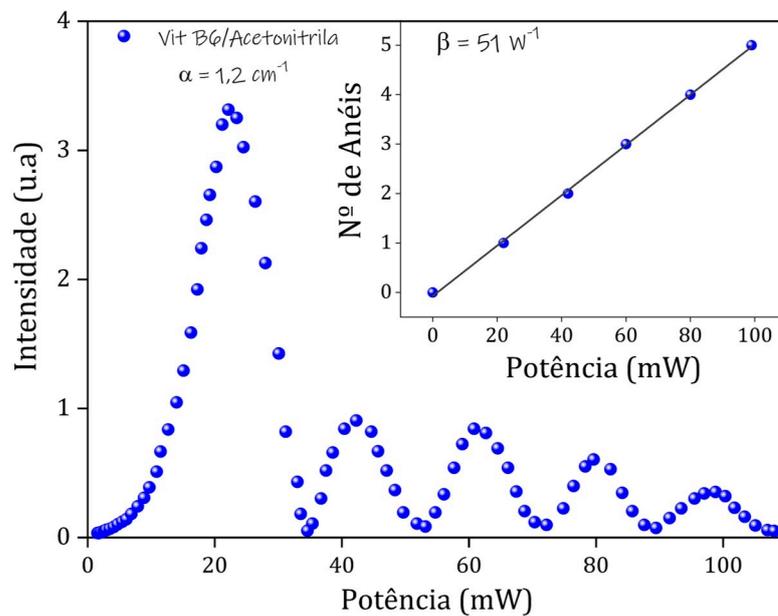


Figura B.1: Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em Vit B6, diluída em acetonitrila ( $\alpha = 1,22 \text{ cm}^{-1}$  e  $\beta = 51 \text{ W}^{-1}$ ).

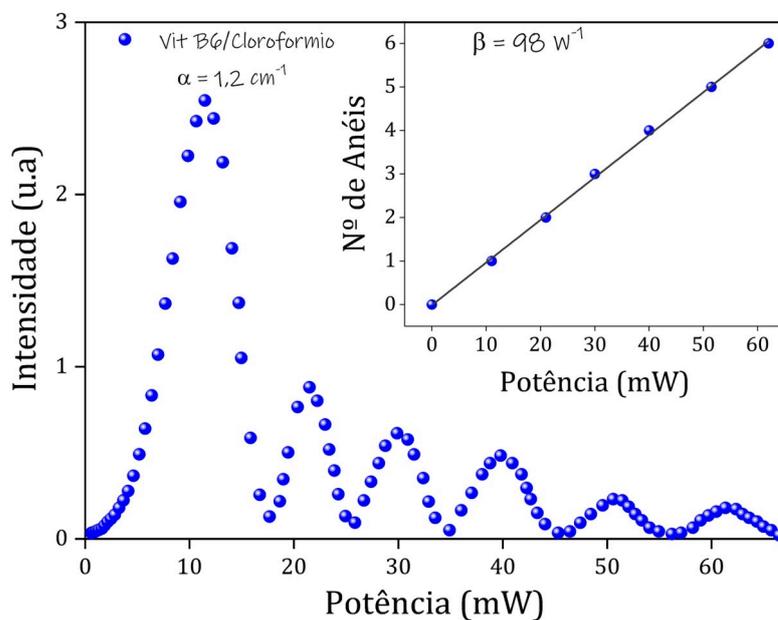


Figura B.2: Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em Vit B6, diluída em clorofórmio ( $\alpha = 1,20 \text{ cm}^{-1}$  e  $\beta = 98 \text{ W}^{-1}$ ).

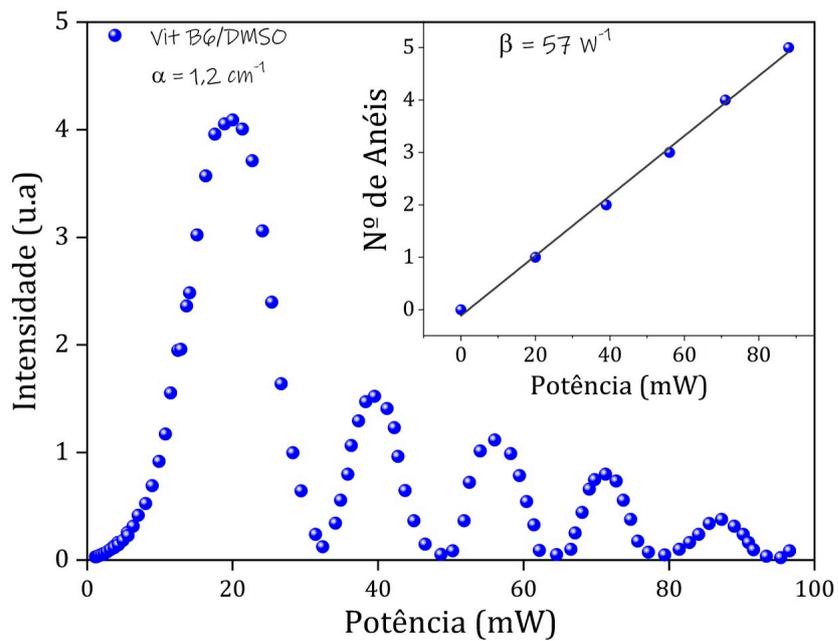


Figura B.3: Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em Vit B6, diluída em DMSO ( $\alpha = 1,20 \text{ cm}^{-1}$  e  $\beta = 57 \text{ W}^{-1}$ ).

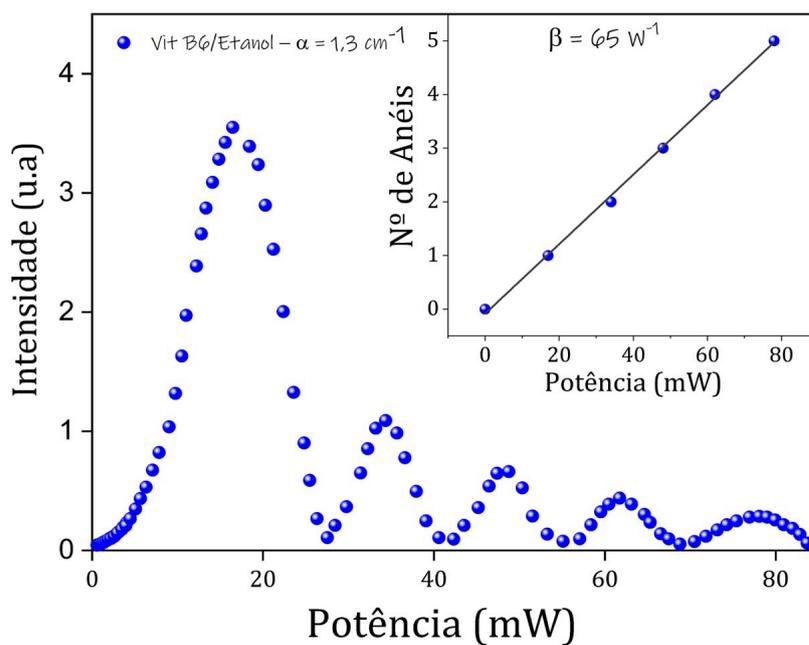


Figura B.4: Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em Vit B6, diluída em etanol ( $\alpha = 1,30 \text{ cm}^{-1}$  e  $\beta = 65 \text{ W}^{-1}$ ).

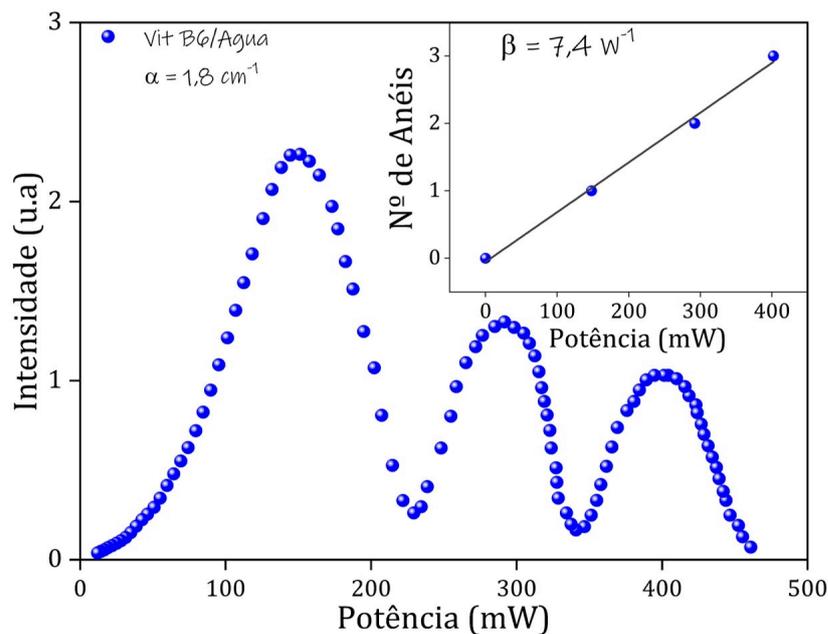
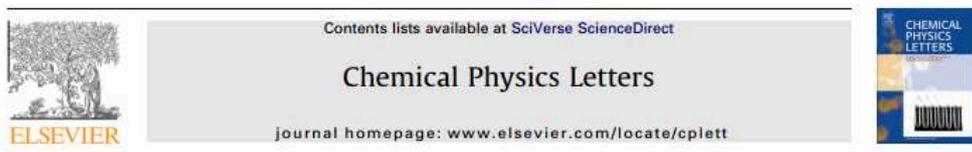


Figura B.5: Variação da intensidade na formação de anéis em função da potência do laser incidente em Vit B6, diluída em água ( $\alpha = 1,80 \text{ cm}^{-1}$  e  $\beta = 7,4 \text{ W}^{-1}$ ).

## Apêndice C - Artigos Publicados

Chemical Physics Letters 580 (2013) 130–134



### Fluorescence quantum efficiency of CdSe/CdS magic-sized quantum dots functionalized with carboxyl or hydroxyl groups



Viviane Pilla<sup>a,\*</sup>, Sthanley R. de Lima<sup>a</sup>, Acácio A. Andrade<sup>a</sup>, Anielle C.A. Silva<sup>b</sup>, Noelio O. Dantas<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia-UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, Uberlândia, MG 38400-902, Brazil

<sup>b</sup> Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMS), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia-UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, Uberlândia, MG 38400-902, Brazil

#### ARTICLE INFO

Article history:  
 Received 5 June 2013  
 In final form 2 July 2013  
 Available online 8 July 2013

#### ABSTRACT

The present letter reports the thermo-optical properties of functionalized CdSe/CdS magic-sized quantum dots (MSQDs) (sizes 1.9–2.3 nm) with carboxyl (R-COOH) or hydroxyl (R-OH) groups in aqueous solutions. Atomic force microscopy and infrared transmittance measurements were used to determine the size of the QDs and to highlight the functionalized groups. Absolute nonradiative quantum efficiency ( $\varphi$ ) and radiative quantum efficiency ( $\eta$ ) values were determined by applying two techniques: thermal lens (TL) and an alternative method that analyzes the ring patterns generated in a laser beam due to thermally induced self-phase-modulation effects known as the conical diffraction. Fluorescence measurements corroborate the TL results.

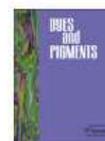
© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Dyes and Pigments

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/dyepig](http://www.elsevier.com/locate/dyepig)

## Preliminary spectroscopic and thermo-optical characterization of anthocyanin unpurified crude extracted from *Tradescantia Pallida Purpurea*



Vanessa Mendes, Sthanley R. de Lima, Jaqueline O.B. Torres, Andrea Antunes, Djalmir N. Messias, Acácio A. Andrade, Noelio O. Dantas, Sérgio C. Zilio, Viviane Pilla<sup>\*</sup>

Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, CEP 38.400-902, Uberlândia, MG, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 27 February 2016

Received in revised form

6 June 2016

Accepted 10 June 2016

Available online 11 June 2016

## Keywords:

Anthocyanin

Spectroscopy

Fluorescence

Thermal effects

Quantum yield

## ABSTRACT

Anthocyanins are the most important natural dye structure, which are contained in the orange-red-blue colors of several plants, fruits, vegetables and roots. Anthocyanins derived from ornamental plants have shown a higher degree of acylation that corresponds to a greater chemical stability. This work presents the absorption and fluorescence spectroscopic characterizations of a natural dye in the unpurified crude extracts from leaves of *Tradescantia pallida purpurea*. Anthocyanin dye extraction from the leaves was performed using different solvents (water, alcohol and acetone) and concentrations without further purification. The thermo-optical parameters, such as the thermal diffusivity ( $D$ ), fractional thermal load ( $\phi$ ) and quantum yield ( $\eta$ ), were determined. The  $\eta$  results in aqueous solutions were compared to those obtained for other dyes.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Luminescence

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jlumin](http://www.elsevier.com/locate/jlumin)

## Fluorescence quantum yield determination of molecules in liquids by thermally driven conical diffraction



Sthanley R. De Lima<sup>a</sup>, Gustavo J. Pereira<sup>a</sup>, Djalmir N. Messias<sup>b</sup>, Acácio A. Andrade<sup>a</sup>, Elisabete Oliveira<sup>b</sup>, Carlos Lodeiro<sup>b,c</sup>, Sergio C. Zilio<sup>a,d</sup>, Viviane Pilla<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2121, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

<sup>b</sup> BIOSCOPE Group, LAQV-REQUIMTE, Chemistry Department, Faculty of Science and Technology, University NOVA of Lisbon, 2829-516 Caparica, Portugal

<sup>c</sup> Proteomass Scientific Society, Rua dos Inventores, Madan Park, 2829-516 Caparica, Portugal

<sup>d</sup> Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Fluorescence quantum yield

Thermal conductivity

Conical diffraction

Solution

## ABSTRACT

We report on a method to determine fluorescence quantum yield ( $\eta$ ) of molecules in solution based on the observation of conical diffraction (CD) patterns induced by thermally driven self-phase modulation (SPM). In this approach, the central part of a laser beam is acquired as a function of its power after passing through the sample. If the thermal properties of the solvent are known, one can directly obtain  $\eta$  by measuring the sample optical absorption and the rings produced by CD. Otherwise, if the thermal properties of the sample are unknown, an additional measurement with the same solvent containing nonfluorescent molecules (blue-black ink, for instance) for thermal SPM generation is also needed. In this case, besides determination of  $\eta$ , one can also find the thermal conductivity ( $K$ ) of the unknown solvent provided that the thermo-optic coefficient ( $dn/dT$ ) is independently measured.  $K$  values obtained with this approach are in good agreement with the literature. CD technique was applied in rhodamine 6 G and a chromophore derivative of vitamin B6 in different solvents. Therefore, the present method may serve as a low-cost optical approach for  $\eta$  determination in liquid samples and for  $K$  measurements in unknown solutions.

## Apêndice D - Trabalhos Apresentados em Congressos

### Thermo-optical properties of magic-sized quantum dots in aqueous solutions

Sthanley R. de Lima<sup>a</sup>, Viviane Pilla<sup>a\*</sup>, Acácio A. Andrade<sup>a</sup>, Anielle C. A. Silva<sup>b</sup> and Noelio O. Dantas<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia-UFU, Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM), Av. João Naves de Ávila 2121, Uberlândia, MG, Brazil, 38400-902; <sup>b</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia-UFU, Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), Av. João Naves de Ávila 2121, Uberlândia, MG, Brazil 38400-902

#### ABSTRACT

The quantum dots (QDs) for use in nanobiotechnology trials should be thermodynamically stable and have homogeneous dispersion, high radiative quantum efficiency ( $\eta$ ), a very broad absorption spectrum, low levels of nonspecific links to biological compounds and, most importantly, stability in aqueous media. Recently, a new class of CdSe QDs called magic-sized quantum dots (MSQDs), with sizes from 1 to 2 nm and well-defined structures, has attracted considerable attention because of its novel physical properties. The present work reports the thermo-optical properties of CdSe/CdS MSQDs and CdSe/ZnS QDs suspended in aqueous solutions. Absolute nonradiative quantum efficiency ( $\phi$ ) and  $\eta$  values were determined applying two techniques: the well-known Thermal Lens (TL) technique and an alternative method called thermal spatial self-phase modulation (TSPM) technique.

**Keyword:** Quantum dots, Thermo-optical Properties, Radiative Quantum efficiency

### Thermo-Optical Characterization of CdSe/CdS Quantum Dots in Aqueous Solutions by Laser-Induced Conical Diffraction

S. R. De Lima<sup>1</sup>, D. N. Messias<sup>1</sup>, A. A. Andrade<sup>1</sup>, A. C. A. Silva<sup>1</sup>, N. O. Dantas<sup>1</sup>, S. C. Zilio<sup>1,2</sup>, V. Pilla<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia-UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, Uberlândia, MG, 38400-902, Brazil.

<sup>2</sup> Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo-USP, CP 369, São Carlos, SP, 13560-970, Brazil.  
sth.lima@gmail.com; vivianepilla@ufu.br

**Abstract:** The conical diffraction (CD) induced in a laser beam due to thermally driven self-phase modulation (SPM) effect was used to determine the radiative quantum yield parameter ( $\eta$ ) of semiconductor quantum dots (QDs). The studies were performed for different CdSe/CdS core sizes (1.9-2.3 nm) functionalized with hydroxyl or carboxyl groups, and nonfunctionalized CdSe/CdS. In addition, for nonfunctionalized QDs,  $\eta$  results were determined in the presence and absence of Nd rare earth ions.

# Referências Bibliográficas

- [1] H. S. Bernabé, *Efeito Miragem resolvido no tempo: Teoria e experimento*. PhD thesis, Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [2] M. Nestoros, “Photothermal techniques in material characterization,” in *Materials Science-Advanced Topics*, InTech, 2013. doi: <https://doi.org/10.5772/56039>.
- [3] V. Pilla, S. R. de Lima, A. A. Andrade, A. C. Silva, and N. O. Dantas, “Fluorescence quantum efficiency of cdse/cds magic-sized quantum dots functionalized with carboxyl or hydroxyl groups,” *Chemical Physics Letters*, vol. 580, p. 130, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.07.007>.
- [4] L. Herculano, L. Malacarne, V. Zanuto, G. Lukasiewicz, O. Capeloto, and N. Astrath, “Investigation of the photobleaching process of eosin y in aqueous solution by thermal lens spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, p. 1932, 2013. doi: <https://doi.org/10.1021/jp3119296>.
- [5] A. Einstein, “Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light,” *American Journal of Physics*, vol. 33, p. 367, 1965.
- [6] A. Rosencwaig and A. Gersho, “Theory of the photoacoustic effect with solids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, p. 64, 1976. doi: <https://doi.org/10.1063/1.322296>.
- [7] R. Pezarini, *Aplicação de técnicas fototérmicas para estudo da transição de fase de primeira ordem da liga NiTi*. PhD thesis, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2011.
- [8] A. O. Guimaraes, *Estudos espectroscópicos e caracterização térmica de materiais por*

- técnicas fototérmicas*. PhD thesis, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- [9] H. Eichler, F. Massmann, E. Biselli, K. Richter, M. Glotz, L. Konetzke, Yang, and X, “Laser-induced free-carrier and temperature gratings in silicon,” *Physical Review B*, vol. 36, p. 3247, 1987. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.3247>.
- [10] M. Baesso, A. Bento, A. Andrade, J. Sampaio, E. Pecoraro, L. Nunes, T. Catunda, and S. Gama, “Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids,” *Physical Review B*, vol. 57, p. 10545, 1998. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.10545>.
- [11] A. Boccara, D. Fournier, and J. Badoz, “Thermo-optical spectroscopy: Detection by the “mirage effect”,” *Applied Physics Letters*, vol. 36, p. 130, 1980. doi: <https://doi.org/10.1063/1.91395>.
- [12] V. Pilla, E. Munin, and M. R. Gesualdi, “Measurement of the thermo-optic coefficient in liquids by laser-induced conical diffraction and thermal lens techniques,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 11, p. 105201, 2009. doi: <https://doi.org/10.1088/1464-4258/11/10/105201>.
- [13] R. Karimzadeh, “Spatial self-phase modulation of a laser beam propagating through liquids with self-induced natural convection flow,” *Journal of Optics*, vol. 14, p. 095701, 2012. doi: <https://doi.org/10.1088/2040-8978/14/9/095701>.
- [14] J. F. M. Domenegueti, A. A. Andrade, V. Pilla, and S. C. Zilio, “Simultaneous measurement of thermo-optic and thermal expansion coefficients with a single arm double interferometer,” *Optics express*, vol. 25, p. 313, 2017. doi: <https://doi.org/10.1364/OE.25.000313>.
- [15] E. Hecht, “Optics 4th edition,” *Optics, 4th Edition, Addison Wesley Longman Inc*, 1998.
- [16] J. M. de Souza, *A utilização da técnica de Z-Scan para o estudo do vidro fosfato PANK dopado com íons Nd<sup>3+</sup> e nanocristais de CdS*. PhD thesis, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- [17] M. V. Klein and T. E. Furtak, *Optics. 2nd*. New York: Wiley, 1986.

- [18] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Elsevier, 2013.
- [19] V. Pilla, *Espectroscopia não linear em cristais fluoretos e polianilina*. PhD thesis, Tese (Doutorado) - Instituto de física, Universidade de São Paulo, 2001.
- [20] A. Yariv, “Optical electronics, 4th,” *Saunders College*, 1991.
- [21] A. M. de Freitas, *Espectroscopia de lente térmica aplicada a vidros aluminossilicatos dopados com nanopartículas de prata e íons  $Er^{3+}$* . PhD thesis, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2010.
- [22] L. Deng, K. He, T. Zhou, and C. Li, “Formation and evolution of far-field diffraction patterns of divergent and convergent gaussian beams passing through self-focusing and self-defocusing media,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 7, p. 409, 2005. doi: <https://doi.org/10.1088/1464-4258/7/8/011>.
- [23] M. Nalina, S. J. Ribeiroa, D. Manzanía, R. R. Gonçalvesb, G. Poirierc, F. Castro, C. J. Cassangesc, C. R. Mendonçae, L. de Bonie, L. Misogutie, *et al.*, “Materiais vítreos e luz: Parte 2,” *Quim. Nova*, vol. 39, p. 340, 2016. doi: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160017>.
- [24] S. Durbin, S. Arakelian, and Y. Shen, “Laser-induced diffraction rings from a nematic-liquid-crystal film,” *Optics letters*, vol. 6, p. 411, 1981. doi: <https://doi.org/10.1364/OL.6.000411>.
- [25] V. Dneprovskii, A. Smirnov, and M. Kozlova, “Self-diffraction of laser beams in the case of resonant excitation of excitons in colloidal cdse/zns quantum dots,” in *Nonlinear Optics and Applications VII*, vol. 8772, p. 877209, International Society for Optics and Photonics, 2013. doi: <https://doi.org/10.1117/12.2017347>.
- [26] F. Dabby, T. Gustafson, J. Whinnery, Y. Kohanzadeh, and P. Kelley, “thermally self-induced phase modulation of laser beams,” *Applied Physics Letters*, vol. 16, pp. 362–365, 1970. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1653226>.
- [27] S. Qian and G. Wang, *Principle and progress of nonlinear optics*. Fudan University Press, Shanghai, 2001.

- [28] S. Brugioni and R. Meucci, “Self-phase modulation in a nematic liquid crystal film induced by a low-power co2 laser,” *Optics communications*, vol. 206, p. 445, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(02\)01486-4](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(02)01486-4).
- [29] H. Ono and Y. Harato, “Anisotropic diffraction pattern formation from guest host liquid crystals,” *Optics communications*, vol. 168, p. 251, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(99\)00300-4](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00300-4).
- [30] F. Castaldo, D. Paparo, and E. Santamato, “Chaotic and hexagonal spontaneous pattern formation in the cross section of a laser beam in a defocusing kerr-like film with single feedback mirror,” *Optics communications*, vol. 143, p. 57, 1997. doi: [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(97\)00350-7](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(97)00350-7).
- [31] V. M. Martins, *Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Pr^{3+}$  e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS*. PhD thesis, Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- [32] T. L. Bergman, F. P. Incropera, D. P. DeWitt, and A. S. Lavine, *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons, 2011.
- [33] J. Gordon, R. Leite, R. Moore, S. Porto, and J. Whinnery, “Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, p. 3, 1965. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1713919>.
- [34] G. Watson, “Bessel functions,” *Cambridge University Press, Cambridge*, vol. 19, p. 22, 1944.
- [35] J. C. da Silva Filho, *Estudo dos parâmetros termo-ópticos do vidro fosfato PANK:  $Nd^{3+}$  em função da temperatura*. PhD thesis, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- [36] L. F. L. da Silva, *Espectroscopias de Espelho Térmico e Lente Térmica aplicadas na determinação de propriedades termo-ópticas do Polivinil Álcool (PVA) com Nanopartículas de  $\beta$ -caroteno NPB e Nanotubos de Carbono NTC*. PhD thesis, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, 2013.

- [37] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, “A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry,” *Chemical physics*, vol. 165, p. 385, 1992. doi: [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87053-C](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)87053-C).
- [38] R. Karimzadeh, “Studies of spatial self-phase modulation of the laser beam passing through the liquids,” *Optics communications*, vol. 286, p. 329, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.08.057>.
- [39] W. Callen, B. Huth, and R. Pantell, “optical patterns of thermally self-defocused light,” *Applied Physics Letters*, vol. 11, p. 103, 1967. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1755036>.
- [40] E. Santamato and Y. Shen, “Field-curvature effect on the diffraction ring pattern of a laser beam dressed by spatial self-phase modulation in a nematic film,” *Optics letters*, vol. 9, p. 564, 1984. doi: <https://doi.org/10.1364/OL.9.000564>.
- [41] D. Yu, W. Lu, R. Harrison, and N. Rosanov, “Analysis of dark spot formation in absorbing liquid media,” *Journal of Modern Optics*, vol. 45, p. 2597, 1998. doi: <https://doi.org/10.1080/09500349808230511>.
- [42] E. G. Ramirez, M. A. Carrasco, M. M. Otero, S. C. Cerda, and M. I. Castillo, “Far field intensity distributions due to spatial self phase modulation of a gaussian beam by a thin nonlocal nonlinear media,” *Optics express*, vol. 18, p. 22067, 2010. doi: <https://doi.org/10.1364/OE.18.022067>.
- [43] C. M. Nascimento, M. A. Alencar, S. Chávez-Cerda, M. G. da Silva, M. R. Meneghetti, and J. M. Hickmann, “Experimental demonstration of novel effects on the far-field diffraction patterns of a gaussian beam in a kerr medium,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 8, p. 947, 2006. doi: <https://doi.org/10.1088/1464-4258/8/11/003>.
- [44] T. Catunda, M. Baesso, Y. Messaddeq, and M. A. Aegerter, “Time-resolved z-scan and thermal lens measurements in er<sup>3+</sup> and nd<sup>3+</sup> doped fluorinate glasses,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 213, p. 225, 1997. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00055-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00055-0).

- [45] V. Pilla, E. Munin, N. O. Dantas, A. C. Silva, and A. A. Andrade, “Photothermal spectroscopic characterization in cdse/zns and cdse/cds quantum dots: a review and new applications,” in *Quantum Dots-A Variety of New Applications*, InTech, 2012. doi: <https://doi.org/10.5772/36814>.
- [46] E. Oliveira, C. I. Santos, H. M. Santos, and A. Fernandez-Lodeiro, “From visible to far-red excitable chromophores derivatives of vitamin b6. evaluation as ph-responsive probes and solvatochromic study,” *Dyes and Pigments*, vol. 110, p. 219, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.03.036>.
- [47] V. Mendes, S. R. de Lima, J. O. Torres, A. Antunes, D. N. Messias, A. A. Andrade, N. O. Dantas, S. C. Zilio, and V. Pilla, “Preliminary spectroscopic and thermo-optical characterization of anthocyanin unpurified crude extracted from tradescantia pallida purpurea,” *Dyes and Pigments*, vol. 135, p. 57, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.06.020>.
- [48] G. Wang, S. Zhang, F. A. Umran, X. Cheng, N. Dong, D. Coghlan, Y. Cheng, L. Zhang, W. J. Blau, and J. Wang, “Tunable effective nonlinear refractive index of graphene dispersions during the distortion of spatial self-phase modulation,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 141909, 2014. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4871092>.
- [49] B. Shi, L. Miao, Q. Wang, J. Du, P. Tang, J. Liu, C. Zhao, and S. Wen, “Broadband ultrafast spatial self-phase modulation for topological insulator bi2te3 dispersions,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 151101, 2015. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4932590>.
- [50] W. Wang, Y. Wu, Q. Wu, J. Hua, and J. Zhao, “Coherent nonlinear optical response spatial self-phase modulation in mose 2 nano-sheets,” *Scientific reports*, vol. 6, p. 22072, 2016. doi: <https://doi.org/10.1038/srep22072>.
- [51] A. R. Sadrolhosseini, S. A. Rashid, H. Shojanazeri, A. Noor, and H. Nezakati, “Spatial self-phase modulation patterns in graphene oxide and graphene oxide with silver and gold nanoparticles,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 48, p. 222, 2016. doi: <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0485-2>.
- [52] M. M. Ara, H. Akheratdoost, and E. Koushki, “Self-diffraction and high nonlinear optical properties of carbon nanotubes under cw and pulsed la-

- ser illumination,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 206, p. 4, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.053>.
- [53] S. C. Zílio, *Óptica moderna: fundamentos e aplicações*. Instituto de Física de São Carlos, 2009.
- [54] F. L. Pedrotti, L. S. Pedrotti, and L. M. Pedrotti, *Introduction to optics*. Pearson, 2007.
- [55] P. Hariharan, *Optical interferometry*. Academic press, 2003.
- [56] D.-T. Van-Pham, M.-T. Nguyen, H. Nakanishi, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, “Applications of mach-zehnder interferometry to studies on local deformation of polymers under photocuring,” in *Optical Interferometry*, InTech, 2017. doi: <https://doi.org/10.5772/66955>.
- [57] M. I. Lapsley, I.-K. Chiang, Y. B. Zheng, X. Ding, X. Mao, and T. J. Huang, “A single-layer, planar, optofluidic mach-zehnder interferometer for label-free detection,” *Lab on a Chip*, vol. 11, p. 1795, 2011. doi: <https://doi.org/10.1039/C0LC00707B>.
- [58] P. Brochard, V. Grolier-Mazza, and R. Cabanel, “Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 14, p. 405, 1997. doi: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.000405>.
- [59] J. Georges and T. Paris, “Influence of the solet effect on the analytical signal in cw-laser thermal lens spectrometry of micellar solutions,” *Analytica chimica acta*, vol. 386, p. 287, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00046-X).
- [60] J. Solé, L. Bausa, and D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, 2005.
- [61] G. P. Tryfiates, *Vitamin B6 Metabolism and Role in Growth*. Food and Nutrition Press, 1980.
- [62] A. H. Merrill Jr and J. M. Henderson, “Diseases associated with defects in vitamin b6 metabolism or utilization,” *Annual review of nutrition*, vol. 7, p. 137, 1987. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev.nu.07.070187.001033>.

- [63] A. H. Merrill Jr, J. M. Henderson, E. Wang, B. W. McDonald, and W. J. Millikan, "Metabolism of vitamin b-6 by human liver," *The Journal of nutrition*, vol. 114, p. 1664, 1984. doi: <https://doi.org/10.1093/jn/114.9.1664>.
- [64] A. Venegas, J. Martial, and P. Valenzuela, "Active site-directed inhibition of e. coli dna-dependent rna polymerase by pyridoxal 5'-phosphate," *Biochemical and biophysical research communications*, vol. 55, p. 1053, 1973. doi: [https://doi.org/10.1016/S0006-291X\(73\)80001-4](https://doi.org/10.1016/S0006-291X(73)80001-4).
- [65] J. Martial, J. Zaldivar, P. Bull, A. Venegas, and P. Valenzuela, "Inactivation of rat liver rna polymerases i and ii and yeast rna polymerase i by pyridoxal 5'-phosphate. evidence for the participation of lysyl residues at the active site," *Biochemistry*, vol. 14, p. 4907, 1975. ddoi: <https://doi.org/10.1021/bi00693a020>.
- [66] A. Basu, R. Tirumalai, and M. Modak, "Substrate binding in human immunodeficiency virus reverse transcriptase. an analysis of pyridoxal 5'-phosphate sensitivity and identification of lysine 263 in the substrate-binding domain.," *Journal of Biological Chemistry*, vol. 264, p. 8746, 1989.
- [67] M. J. Modak, "Observations on the pyridoxal 5'-phosphate inhibition of dna polymerases," *Biochemistry*, vol. 15, p. 3620, 1976. doi: <https://doi.org/10.1021/bi00661a033>.
- [68] J. Diffley, "Affinity labeling the dna polymerase alpha complex. i. pyridoxal 5'-phosphate inhibition of dna polymerase and dna primase activities of the dna polymerase alpha complex from drosophila melanogaster embryos.," *Journal of Biological Chemistry*, vol. 263, p. 14669, 1988.
- [69] P. H. Março, R. J. Poppi, I. S. Scarminio, *et al.*, "Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais," *Química Nova*, 2008. doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500051>.
- [70] R. Brouillard and P. Markakis, "Anthocyanins as food colors," *Academic Press, New York*, 1982.
- [71] F. J. Francis and P. C. Markakis, "Food colorants: anthocyanins," *Cri-*

- tical Reviews in Food Science & Nutrition*, vol. 28, p. 273, 1989. doi: <https://doi.org/10.1080/10408398909527503>.
- [72] F. Pina, M. J. Melo, C. A. Laia, A. J. Parola, and J. C. Lima, “Chemistry and applications of flavylum compounds: a handful of colours,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, p. 869, 2012. doi: <https://doi.org/10.1039/C1CS15126F9>.
- [73] M. H. F. B. Soares, É. T. G. Cavalheiro, and P. A. Antunes, “Application of crude extracts of *tibouchina granulosa* and *rhododendron sinsii* flowers and *phaseolus vulgaris* grains skin in acid-base titration. a quantitative laboratory experiment,” *Química Nova*, vol. 24, p. 408, 2001. doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-404220010003000199>.
- [74] A. J. Baublis and M. D. Berber-Jimenez, “Structural and conformational characterization of a stable anthocyanin from *tradescantia pallida*,” *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 43, p. 640, 1995. doi: <https://doi.org/10.1021/jf00051a016>.
- [75] P. Chin, *Luminescent properties of semiconductor nanocrystals*. PhD thesis, Doctoral dissertation - Technische Universiteit Eindhoven, 2008.
- [76] D. Vasudevan, R. R. Gaddam, A. Trinchi, and I. Cole, “Core-shell quantum dots: Properties and applications,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 636, p. 395, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.102>.
- [77] P. Reiss, M. Protiere, and L. Li, “Core/shell semiconductor nanocrystals,” *small*, vol. 5, p. 154, 2009. doi: <https://doi.org/10.1002/sml.200800841>.
- [78] M. Grabolle, J. Ziegler, A. Merkulov, T. Nann, and U. Resch-Genger, “Stability and fluorescence quantum yield of cdse-zns quantum dots—influence of the thickness of the zns shell,” *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 1130, p. 235, 2008. doi: <https://doi.org/10.1196/annals.1430.021>.
- [79] X. Chen, A. C. Samia, Y. Lou, and C. Burda, “Investigation of the crystallization process in 2 nm cdse quantum dots,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, p. 4372, 2005. doi: <https://doi.org/10.1021/ja0458219>.
- [80] A. D. Dukes III, J. R. McBride, and S. J. Rosenthal, “Synthesis of magic-sized cdse and cdte nanocrystals with diisooctylphosphinic acid,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, p. 6402, 2010. doi: <https://doi.org/10.1021/cm102370a>.

- [81] K. A. Nguyen, P. N. Day, and R. Pachter, "Understanding structural and optical properties of nanoscale cdse magic-size quantum dots: insight from computational prediction," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, p. 16197, 2010. doi: <https://doi.org/10.1021/jp103763d>.
- [82] F. S. Riehle, R. Bienert, R. Thomann, and G. A. Urban, "Blue luminescence and superstructures from magic size clusters of cdse," *Nano Letters*, vol. 9, p. 514, 2009. doi: <https://doi.org/10.1021/nl080150o>.
- [83] Y.-S. Xia and C.-Q. Zhu, "Aqueous synthesis of luminescent magic sized cdse nanoclusters," *Materials Letters*, vol. 62, no. 14, p. 2103, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.027>.
- [84] M. G. Panthani and B. A. Korgel, "Nanocrystals for electronics," *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, vol. 3, p. 287, 2012. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081040>.
- [85] B. A. Kairdolf, A. M. Smith, T. H. Stokes, M. D. Wang, A. N. Young, and S. Nie, "Semiconductor quantum dots for bioimaging and biodiagnostic applications," *Annual review of analytical chemistry*, vol. 6, p. 143, 2013. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-060908-155136>.
- [86] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, and T. Hyeon, "Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, p. 4630, 2007. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200603148>.
- [87] A. L. Rogach, "Semiconductor nanocrystal quantum dots," *Wien-New York: Springer*, 2008. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1>.
- [88] G. W. Kauffman and P. C. Jurs, "Prediction of surface tension, viscosity, and thermal conductivity for common organic solvents using quantitative structure- property relationships," *Journal of chemical information and computer sciences*, vol. 41, p. 408, 2001. doi: <https://doi.org/10.1021/ci000139t>.
- [89] L. Qun-Fang, L. Rui-Sen, N. Dan-Yan, and H. Yu-Chun, "Thermal conductivities of some organic solvents and their binary mixtures," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 42, p. 971, 1997. doi: <https://doi.org/10.1021/je960351m>.

- [90] H. El-Kashef, "Study of the refractive properties of laser dye solvents: toluene, carbon disulphide, chloroform, and benzene," *Optical Materials*, vol. 20, p. 81, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00019-8).
- [91] M. Shokouhi, A. Jalili, and J. M. HOSSEINI, "Thermo physical properties of some physical and chemical solvents at atmospheric pressure," *Iranian Journal of Chemical Engineering*, vol. 10, p. 43, 2013.
- [92] W. Zhang, W. Jiao, C. He, K. Yang, X. Zhang, Y. Wang, and Y. Song, "The effect of excited-state absorption-induced thermal refraction on the optical nonlinear refraction of znpc/dmsol solution," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 41, p. 155402, 2008. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/41/15/155402>.
- [93] J. L. Abboud, M. J. Kamlet, and R. Taft, "Regarding a generalized scale of solvent polarities," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, p. 8325, 1977. doi: <https://doi.org/10.1021/ja00467a039>.
- [94] M. J. Kamlet and R. W. Taft, "Linear solvation energy relationships. part 3. some reinterpretations of solvent effects based on correlations with solvent  $\pi^*$  and  $\alpha$  values," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, no. 3, p. 349, 1979. doi: <https://doi.org/10.1039/P29790000349>.
- [95] A. Baublis, A. Spomer, and M. D. Berber-Jiménez, "Anthocyanin pigments: comparison of extract stability," *Journal of food science*, vol. 59, no. 6, p. 1219, 1994. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb14681.x>.
- [96] Z. U. SHI, M. I. LIN, and F. Francis, "Stability of anthocyanins from *Tradescantia pallida*," *Journal of food science*, vol. 57, p. 758, 1992. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1992.tb08089.x>.
- [97] D. J. Godibo, S. T. Anshebo, and T. Y. Anshebo, "Dye sensitized solar cells using natural pigments from five plants and quasi-solid state electrolyte," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 26, p. 92, 2015. doi: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140218>.

- [98] J. M. Dixon, M. Taniguchi, and J. S. Lindsey, “Photochemcad 2: A refined program with accompanying spectral databases for photochemical calculations,” *Photochemistry and photobiology*, vol. 81, p. 212, 2005. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2005.tb01544.x>.
- [99] M. Thomaz, D. G. Felisbino, D. N. Messias, A. A. Andrade, and V. Pilla, “Caracterização óptica de corantes naturais extraídos de plantas ornamentais,” *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, vol. 1, p. 2688, 2017. doi: <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2017-399>.