

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS DE
SEMICONDUCTORES II-VI ENCAPADOS COM SiO₂

Dissertação de Mestrado

Diogo Burigo Almeida
Orientador: Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar - IFGW/Unicamp
Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira - DF/UFGM
Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares - IFGW/Unicamp

Este exemplar corresponde à
redação final da tese de mestrado
defendida pelo aluno Diogo
Burigo Almeida e aprovada
pela comissão julgadora.

Carlos Lenz Cesar
Campinas, 2/10/2008

Campinas, Abril de 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

AL64p	Almeida, Diogo Burigo Pontos quânticos coloidais de semicondutores II-VI encapados com SiO₂ / Diogo Burigo Almeida. -- Campinas, SP : [s.n.], 2008. Orientador: Carlos Lenz Cesar. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Pontos quânticos. 2. Silanização. 3. Marcadores fluorescentes. I. Cesar, Carlos Lenz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título. (vsv/ifgw)
-------	--

- **Título em inglês:** Colloidal II-VI semiconductor quantum dots capped with SiO₂
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Quantum dots
 - 2. Silanization
 - 3. Fluorescent markers
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Carlos Lenz Cesar
 - Prof. Luiz Orlando Ladeira
 - Prof. Antonio Manoel Mansanares
- **Data da Defesa:** 11/04/2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **DIOGO BURIGO ALMEIDA – RA 015871** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 11 / 04 / 2008.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Lenz César (Orientador do Candidato)
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira – DF/UFMG

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – DEQ/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Professor Lenz, meu orientador, que desde os meus tempos de iniciação científica me orienta com liberdade e compreensão. Também não posso esquecer de seus alunos que me ajudaram desde o início tanto com a teoria como a parte experimental relacionada à pontos quânticos: Antônio e Wendel, muito obrigado. Agradeço também aos demais colegas de laboratório Adriana, André, Wagner e Eugênio.

Este trabalho também não seria possível sem a ajuda do Professor Italo que me acolheu em seu laboratório no IQ/Unicamp e me ajudou enormemente com sua disposição e atenção na produção e caracterização de minhas principais amostras. Também agradeço às Professoras Patrícia e Beate da UFPE, que me propiciaram divertidas e produtivas discussões acerca da físico-química dos processos envolvidos no meu trabalho, e agradeço ao Jefferson, Paulo e Professor Daniel Ugarte do LME/LNLS e também ao CNPq pelo apoio financeiro.

Indo para o lado pessoal, agradeço à minha família, em especial meus pais, a quem devo a vida e por estarem sempre por perto e me apoiarem em qualquer decisão que eu tomasse (inclusive em fazer física).

Agradeço à Regiane pela dedicação e compreensão ao passar por algumas fases tanto boas quanto não muito agradáveis deste processo.

E, finalmente, agradeço aos que me ajudaram a sentir com menos intensidade o peso desta tarefa: meus amigos, tanto os de Campinas, principalmente aos companheiros de República: Lucas, Luis, Joel, Hugo, Cassiano, Bruno, Elita e tantos outros, como os de Rio Claro, que já formaram minha segunda família (RDV): Tebaldi, Felipe Neto, Eduardo Perissinotto, Eduardo Guilherme, Gustavo, Elton, Éder, Ivo, Igor, Picareli, Brunei, Iris, Beth, Cassiana, Maria Fernanda, Marraiana e muitos mais que me fugiram na listagem mas não nas intenções. A vocês, toda minha gratidão.

Resumo

Pontos quânticos são nanocristais com diâmetros na escala de 10 a 100 Å. Por serem tão pequenos, elétrons e buracos sofrem um forte confinamento quântico, modificando as propriedades ópticas desses materiais. Seu uso como marcadores fluorescentes vem se mostrando de notável importância, pois os usados até então são, em geral, compostos orgânicos muito sensíveis à luz e ao meio ao qual são submetidos, além de serem citotóxicos e possuírem uma banda de absorção restrita para cada tipo de marcador.

O ponto quântico por si só tem uma eficiência quântica pequena (menor que 20%) visto que, por tratar-se de uma estrutura nanoscópica, a razão entre sua área superficial e seu volume é muito grande, fazendo com que seus defeitos de superfície (*dangling bonds*) exerçam papel fundamental no processo de emissão, criando sub-níveis de energia, aumentando a banda de emissão do ponto quântico e a sua perda de energia. Além disto nanocristais de emissão no visível são constituídos de calcogenetos de cádmio, o que os torna muito tóxicos às estruturas biológicas envolvidas, caso este seja dissociado. A solução para estes dois problemas proposta e desenvolvida no nosso trabalho foi a encapsulação do ponto quântico com uma camada de material inerte e resistente, no nosso caso o dióxido de silício.

Neste trabalho de mestrado desenvolvemos o estudo de rotas simples para obtenção de pontos quânticos coloidais de CdSe e CdTe encapsulados com sílica, aumentando assim a estabilidade das partículas no meio e cuja principal aplicação foi seu uso como marcadores celulares fluorescentes.

Dividimos esta dissertação basicamente em quatro partes: O capítulo 2 será devotado para o estudo tanto da modelagem do confinamento que o ponto quântico exerce sobre os elétrons e buracos quanto para as cinéticas da reação de formação das partículas coloidais. O terceiro capítulo foca os métodos de sínteses utilizadas para o trabalho, dando ênfase ao processo de silanização. No quarto capítulo apresentamos os resultados das medidas de caracterização e suas interpretações além de aplicações. E finalmente, o último capítulo apresenta nossas conclusões e perspectivas futuras para nosso trabalho.

Abstract

Quantum dots are nanocrystals with diameters between 10 and 100 Å. Because they are so small, electrons and holes suffer a strong quantum confinement, modifying the optical properties of these materials. Their use as fluorescent markers have become very important, because the ones used until then, are, in general, organic compounds very sensitive to light and the media they are insert in. Besides, they are toxic and have a narrow and specific absorption band for each marker.

The quantum dot itself has low quantum efficiency (less than 20%) and, how it is a nanoscopic structure the ration between its superficial area and volume is high, so the dangling bonds on the surface exert a fundamental hole in the emission process, creating energy sub-levels, increasing the emission band of the quantum dot and its energy loss. Besides nanocrystals that have emission in the visible band are usually made of cadmium calcogenides, what makes them harmful for live structures, if the atoms are dissociated from de quantum dot. The solutions for these two problems proposed and developed in our work was the quantum dot coating with an inert and resistant material, in our case, silica.

In this masters work we developed the study of simple silanizations routes in order to obtain silica coated CdSe and CdSe quantum dots, and so increasing the particles environmental stability for mainly using them as fluorescent cell markers.

We divided this dissertation basically in four parts: the chapter two is about the study of the quantum confinement and colloidal reactions kinetics. The third chapter deals with the synthesis methods as well the silanizations ones. In the fourth chapter we show the results obtained with its discussions. And the last chapter is devoted to the conclusion and perspectives of this work.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract.....	ix
Índice	xi
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Motivação do Trabalho.....	1
1.2 Vantagens dos Pontos Quânticos para marcadores fluorescentes	4
1.3 Citotoxicidade.....	5
1.4 Problemas iniciais dos Pontos Quânticos para marcadores fluorescentes.....	6
1.5 Passivação orgânica dos Pontos Quânticos	8
1.6 Sínteses de Pontos Quântico Coloidais de Semicondutores II-VI.....	9
1.7 Histórico do Grupo com Pontos Quânticos	11
1.7.1 Pontos Quânticos em Vidros	11
1.7.2 Pontos Quânticos Coloidais.....	12
1.8 Referências Bibliográficas.....	15
Capítulo 2 Teoria de Pontos Quânticos Coloidais.....	17
2.1 Definição de colóides	17
2.2 Modelos de interação de sistemas coloidais	19
2.3 Dinâmica de Crescimento da Partícula Coloidal.....	21
2.3.1 Nucleação Homogênea	21
2.4 Crescimento Subseqüente do Núcleo	29
2.4.1 Crescimento por Controle da Difusão	30
2.4.2 Crescimento controlado pelo processo de superfície	31
2.5 Modelagem	34
2.5.1 Evolução de uma única nanopartícula numa solução coloidal	36
2.6 Amadurecimento	41
2.6.1 Potencial elétrico nas proximidades de uma superfície sólida:	41
2.6.2 Forças de van der Waals.....	45
2.6.3 Teoria DLVO.....	46
2.6.4 Estabilização Estérica.....	48
2.6.5 Interação entre as Camadas Estéricas	48
2.6.6 Interação entre Duas Partículas Estericamente Estabilizadas.....	49
2.7 Confinamento Quântico.....	51
2.7.1 Poço de Potencial Infinito de Simetria Esférica	51
2.7.2 Absorção.....	55
2.7.3 Luminescência	57
2.8 Referências Bibliográficas.....	57
Capítulo 3 Sínteses	61
3.1 Sínteses de pontos quânticos de CdTe e CdSe	61
3.2 Síntese de CdSe	62
3.3 Síntese de CdTe.....	63
3.4 Síntese de CdS.....	64
3.4.1 Amostras escolhidas para a silanização.....	64
3.5 Silanização.....	67

3.5.1	Importância da Passivação.....	67
3.6	Passivação de Nanopartículas com Dióxido de Silício: Silanização.....	68
3.6.1	Agentes de ligação do tipo silano	69
3.6.2	Descrição de nosso método	70
3.6.3	Processo de Silanização dos Pontos Quânticos de CdSe.....	74
3.7	Material utilizado nas sínteses.....	76
3.8	Referências Bibliográficas.....	76
Capítulo 4	Resultados.....	79
4.1	Evidências da Silanização	79
4.2	Reflectância Difusa.....	80
4.3	Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)	83
4.4	Absorção UV-VIS	87
4.5	Fluorescências	92
4.6	Aplicações	93
4.7	Referências Bibliográficas.....	96
Capítulo 5	Conclusões e Perspectivas	97

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação do Trabalho

Pontos quânticos [PQs] são nanocristais de semicondutores com tamanho menor do que o raio de Bohr a_b do semicondutor *bulk*. Nesta escala, elétrons e buracos sofrem forte confinamento quântico nas três dimensões, modificando completamente as propriedades ópticas do cristal, que podem ser, agora, controladas. Um dos controles mais importantes no contexto deste trabalho é o comprimento de onda dos picos de absorção e da emissão variando o tamanho dos pontos quânticos. A figura 1 mostra a variação de energia da transição óptica entre os dois primeiros níveis confinados de um ponto quântico em função do tamanho do mesmo. Para PQs muito grandes a transição corresponde ao *gap* do material *bulk*. O espectro visível aparece com as cores correspondentes, desde o vermelho até o violeta. A aplicação dos PQs na área de ciências da vida é a marcação fluorescente de estruturas celulares. Esses PQs são produzidos de forma a se ligarem especificamente a determinadas proteínas. Para essa aplicação, deseja-se controlar o comprimento de onda da emissão desde o ultravioleta até o limite de detecção das fotomultiplicadoras comerciais em torno de 1000 nm. Quanto menor a largura da banda de emissão mais estruturas celulares podem ser marcadas com diferentes cores. Nesse contexto, percebe-se da figura como a família dos semicondutores $CdE = S, Se \text{ e } Te$ é especialmente adequada para essa aplicação.

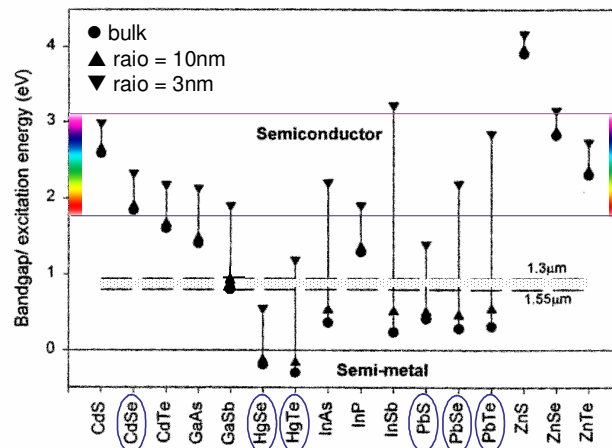


Figura 1: controle das propriedades ópticas em pontos quânticos semicondutores.

Além da aplicação como marcadores fluorescentes existe todo um universo de possibilidades de aplicações dos PQs que só agora começa a ser explorado. Uma das primeiras aplicações foi para dispositivos optoeletrônicos de resposta ultrarápida, para sistemas de comunicações de altíssimas taxas de transmissão, acima de centenas de Gbit/s. Isso porque os pontos quânticos podem ser visto como os sucessores naturais dos poços quânticos, com confinamento em apenas uma dimensão. As pesquisas em poços quânticos são disparadas pelo desenvolvimento da indústria eletrônica na década de 1980, e despertou enorme interesse na área de optoeletrônica para o desenvolvimento de lasers e dispositivos fotônicos para uma rede de comunicações ópticas então em plena expansão. Não surpreende, portanto, que os pontos quânticos, tenham sido vistos como uma extensão dos poços quânticos com um grau de liberdade a mais de controle que seriam capazes de cumprir as mesmas tarefas com maior eficiência.

Os sistemas de comunicações ópticas acompanharam o crescimento explosivo da internet da década de 1990, o que incentivou muita pesquisa em qualquer possibilidade de aumentar a taxa de transmissão dos sistemas de comunicações, incluindo as pesquisas com os PQs. Entre 2001 e 2002 aconteceu o estouro econômico da bolha das empresas *pontocom*, com queda pronunciada do índice da NASDAQ. Quando as companhias de comunicações perceberam que estavam utilizando apenas 5% da capacidade de transmissão instalada, o financiamento na área de comunicações caiu a níveis muito baixos. Nesse momento surgiu até um mercado de fibras apagadas (*dark fiber*) no qual universidades e governos compraram, por preços muito baixos, a capacidade de transmissão ociosa. As pesquisas para aplicações dos PQs nessa área perderam fôlego desde então.

Enquanto as aplicações na área de comunicações estavam em baixa, as aplicações em biofotônica, para marcadores fluorescentes, disparavam, no final da década de 1990, com os pontos quânticos coloidais. Entretanto, o conhecimento gerado com essas pesquisas abriu espaço para outras aplicações que podem ter um enorme impacto econômico em um futuro próximo. Uma delas é a utilização dos pontos quânticos para *displays*, que substituiriam os feitos de cristal líquido (LCD). Os PQs são emissores pontuais de luz e permitiriam o desenvolvimento de telas com brilho e resolução muito superiores além de uma eficiência energética muito mais alta. Nas telas de LCD a luz de fundo está sempre ligada e o controle da polarização do cristal líquido apenas deixa que a mesma seja transmitida ou não. Já em um *display* de PQ a luz seria produzida apenas no momento necessário. A economia de energia, aparentemente desprezível nesse caso,

significaria, entretanto, muito mais tempo de bateria em *laptops*. Os *displays* representam mais da metade do mercado de componentes fotônicos que inclui o mercado de computadores, *laptops*, jogos, e até de TVs, no qual o tubo de raios catódicos está sendo substituído completamente por telas de LCD e Plasma. Em 2006 a empresa *Quantum Dot Vision*^{*}, devotada ao desenvolvimento da próxima geração de monitores, demonstrou o conceito de utilização de PQs para *displays*[†].

Outra aplicação dos PQs na área da visão seria na produção de LED [*Light Emitting Diodes*]. Os LEDs evoluíram de indicadores do status, tipo ligado/desligado, de equipamentos eletrônicos para emissores de luz potentes de alto brilho e eficiência. O tempo de vida dos LEDs aumentou para centenas de milhares de horas, a potência aumentou e, fundamental, o desenvolvimento dos LEDs de GaN, capazes de emitir luz na região do azul, completou as três cores necessárias para gerar luz branca ou de qualquer combinação de cores. Aplicações em lanternas e abajures, sinais de trânsito e faróis de carros já são realidade e existem projeções que os LEDs substituirão as lâmpadas no mercado de iluminação em uma década. Essa substituição hoje só depende do preço dos LEDs. Os PQs podem substituir o fósforo como emissores de luz ao serem iluminados com luz no UV. Recentemente, pesquisadores da universidade de Vanderbilt¹, descobriram uma forte emissão de luz branca em PQs de CdSe com tamanhos abaixo de 3 nm, a qual despertou enorme interesse na utilização dos PQs para iluminação e *displays*.

Outra área de grande interesse econômico em que os PQs mostraram um grande potencial de aplicação é em dispositivos fotovoltaicos. Trata-se de uma área que, por décadas, mostrou um fraco desenvolvimento, condenada a pequenos nichos de aplicações e mercados até os últimos 5 anos, quando se ultrapassou a barreira de 20% de eficiência. Acrescente-se a esse aspecto técnico o fato de que o preço do petróleo disparou e se percebe a importância estratégica dessa área no mundo atual. A energia solar não substituirá as outras fontes por falta de portabilidade e disponibilidade 24 horas/dia, mas pode diminuir sua demanda. Governos do mundo inteiro estão investindo pesadamente na geração de energia solar em *grid* e hoje se fala em telhados e paredes de grandes edifícios totalmente cobertos por células fotovoltaicas. Em uma célula fotovoltaica um fóton absorvido gera um par elétron/buraco com excesso de energia que é transformado em calor.

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

[†] <http://www.laserfocusworld.com/articles/286514>

Recentemente se percebeu que PQs de PbSe podiam gerar até 7 pares elétron-buraco² em lugar de apenas um, com promessas de grande aumento na eficiência das células.

Além das aplicações acima, com potencial de utilidade econômica de médio prazo, a utilização de PQs como qbits em computação quântica representa a aplicação mais futurística, que teria impacto econômico da maior magnitude. A aplicação que sempre tivemos em mente no desenvolvimento do trabalho dessa tese foi a da utilização dos PQs como marcadores fluorescentes para microscopia óptica em biofotônica. Entretanto, os desafios enfrentados e os conhecimentos adquiridos podem ser transferidos para qualquer uma das aplicações descritas acima.

1.2 Vantagens dos Pontos Quânticos para marcadores fluorescentes

O principal motivo para a utilização dos PQs como marcadores fluorescentes em biologia celular é o fato de que apresentam quase nenhuma fotodegradação (*photobleaching*). Muitos corantes orgânicos convencionais sofrem este efeito em questão de segundos a minutos, dependendo da intensidade da fonte de excitação. As amostras marcadas precisam ser mantidas em ambientes escuros e a seção de microscopia precisa ser realizada rapidamente, tornando muito difícil acompanhar todo um processo celular.

Além da ausência de fotodegradação os PQs ainda apresentam outras vantagens importantes, principalmente para marcação multicoloridas. A figura 2 mostra uma curva típica das bandas de excitação e emissão de um corante convencional. Para excitar dois corantes diferentes é necessário, usualmente, utilizar duas fontes de laser diferentes. No caso dos PQs, entretanto, a banda de excitação se estende desde a primeira transição até o ultravioleta. Isso significa que uma fonte de excitação apenas pode excitar diferentes PQs.

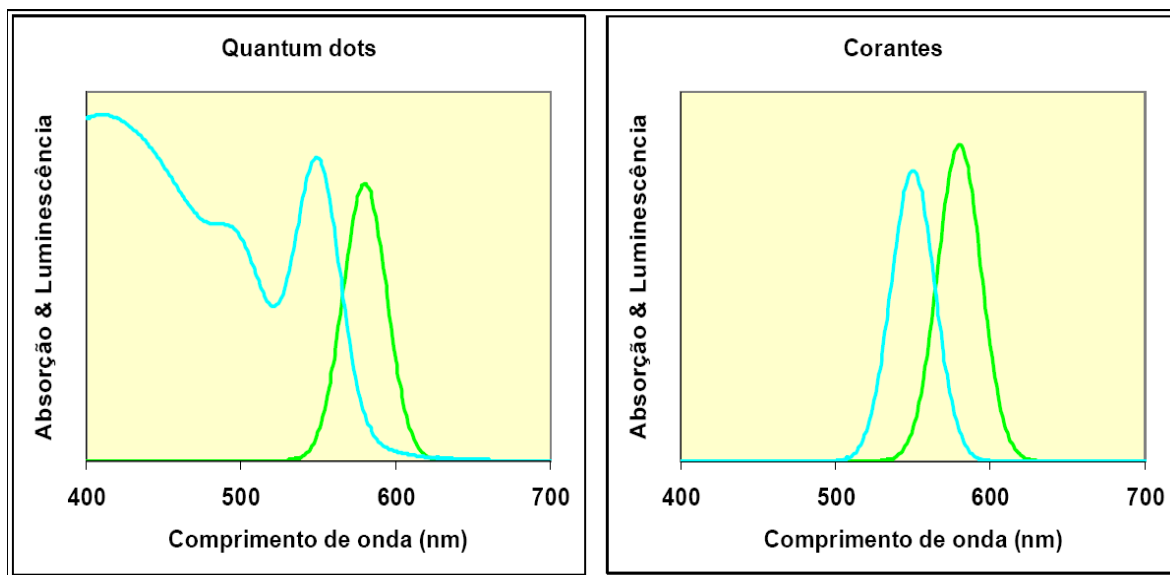


Figura 2: espectros de absorção e emissão típicos de pontos quânticos e corantes para marcação convencionais

Quanto mais estreita a banda de emissão dos PQs mais cores podem ser utilizadas sem a ocorrência sobreposição dos picos. As bandas de emissão dos PQs são mais estreitas do que as bandas de emissão da maioria dos corantes orgânicos. O alargamento de linha da banda de emissão pode ser homogêneo, que depende do tempo de vida e da temperatura, ou inhomogêneo, devido à dispersão de tamanhos dos PQs. O alargamento não homogêneo é usualmente dominante. Para uma dispersão de tamanhos de 5% se consegue largura de linha de 30 nm. Para um PQ isolado a largura da banda de emissão dependerá apenas do alargamento homogêneo, em torno de 100 meV na temperatura ambiente, ou seja, algo em torno de 15 nm. Corantes orgânicos apresentam largura de banda de emissão em torno de 50 a 100 nm, em muitos casos, bem maiores.

1.3 Citotoxicidade

Outro aspecto que tem se apontado como uma vantagem dos PQs é a ausência de citotoxicidade. Apesar de nenhum estudo formal ter sido feito para determinar especificamente a citotoxicidade dos PQs, até agora não há indícios de que os mesmos causem grandes danos às células. Em alguns experimentos³ foi mostrado claramente que células que contêm PQs podem manter suas funções. Em vários casos não foi sequer detectado atraso ou impedimento de qualquer função celular. As células marcadas com PQs se mantêm viáveis para estudo por vários

dias e gerações. Num dos casos⁴ foram encontradas células em perfeito estado continuando o processo de endocitose de PQs após vinte dias. Mesmo em nosso grupo acabamos de realizar um experimento em que barbeiros foram alimentados com PQs por 10 dias, apresentando a fluorescência característica dos mesmos, sem qualquer disfunção aparente. Também adicionamos PQs em microorganismos vivos que continuaram suas funções biológicas normais apesar de marcados.

1.4 Problemas iniciais dos Pontos Quânticos para marcadores fluorescentes

Apesar de todas as vantagens discutidas acima, as aplicações dos PQs coloidais como marcadores fluorescentes só aconteceram a partir da segunda metade de década de 1990 por conta de sua baixa eficiência quântica. A principal razão para essa baixa eficiência vinha da presença de defeitos de superfície nos PQs. O papel da superfície nos PQs é crítico devido a grande razão superfície/volume de partículas nanométricas. Defeitos de superfície, ou cristalinidade, podem criar níveis de energia mais profundos que capturam os elétrons e/ou os buracos fotoexcitados, diminuindo a eficiência de luminescência, conforme ilustrado na figura 3.

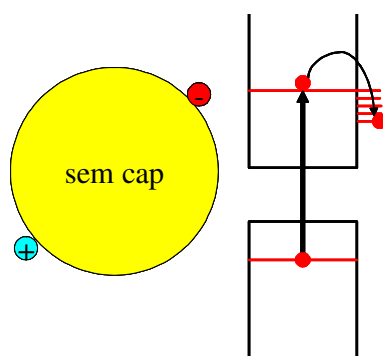


Figura 3: Processo de fluorescência em PQs na presença de defeitos de superfície. Elétrons aprisionados na interface não geram fluorescência.

As ligações soltas (*dangling bonds*), são um dos defeitos de superfície mais deletérios. Dentro do cristal, cada átomo de Se ou Cd, por exemplo, mantém quatro ligações com seus vizinhos. Já na superfície, a ausência de vizinhos faz com estes átomos não tenham com quem se

ligar, como exemplificado em duas dimensões na figura 4 (a). A passivação da superfície, diminuindo o número de ligações soltas, aumenta a eficiência de luminescência do ponto quântico.

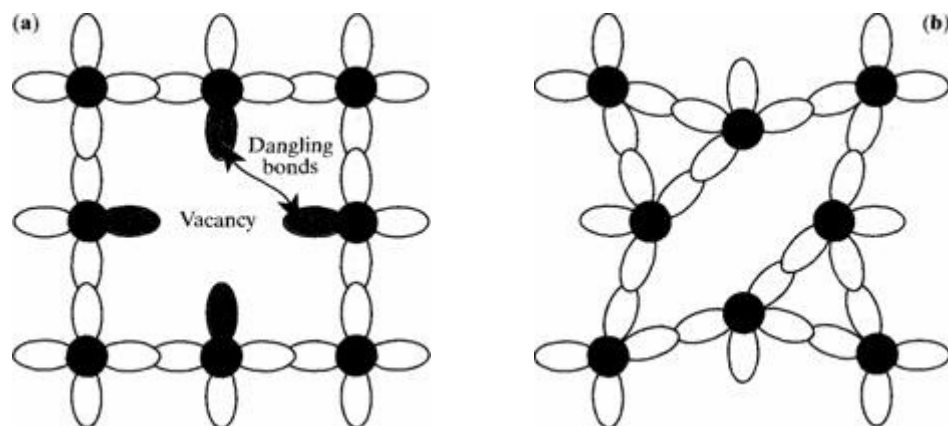


Figura 4: Exemplo de *dangling bonds* que ocorrem em redes cristais cristalinas. Em (a) a falta do átomo cria uma lacuna com *dangling bonds*. Em (b) esta imperfeição é conseratada pela rede, criando novos níveis de energia.

Uma forma de passivar a superfície do ponto quântico é crescer uma camada de outro semiconductor com energia de *gap* maior em volta do ponto quântico, conforme ilustrado na figura 5. Se a espessura dessa camada for suficientemente grande os portadores não podem tunelar para os defeitos da superfície externa, sendo obrigados a decair de forma radiativa, ou seja, através da luminescência. Estudos de outros grupos mostram que, para ZnE, entre 1,5 a 2 monocamadas é uma espessura ótima dessa camada passivante ⁵. Este tipo de passivação, em que se usa uma camada de um outro semiconductor crescido sobre o ponto quântico, define uma classe de pontos quânticos chamados de caroço-casca (*core-shell*). Tipicamente fabricam-se pontos quânticos de CdSe com a capa de ZnSe. Usando essa passivação foram obtidos nanocristais com eficiências de fluorescência da mesma ordem e maiores do que a dos marcadores orgânicos comumente utilizados em microscopia de fluorescência.

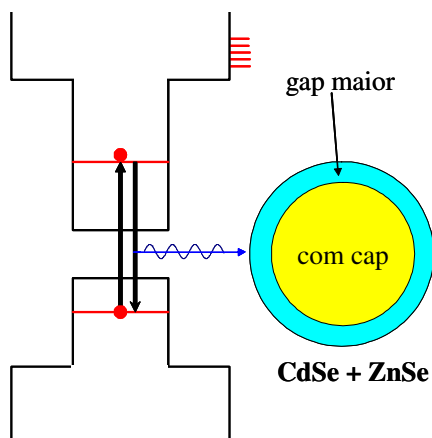


Figura 5: Nos pontos quânticos passivados os elétrons não são capturados pelos defeitos de superfície que são exportados para superfície externa com níveis de energia superiores aos do estados confinados.

Além do aumento da eficiência de luminescência dos PQs a capa tem outra função importante de evitar processos de transferência de energia do PQ para moléculas vizinhas. A transferência de energia muda o espectro da banda de emissão para a região do infravermelho. Já observamos PQs que apresentavam fluorescência no verde em solução mas que se tornaram vermelhos quando incorporados em células vivas.

O último problema a ser enfrentado para marcação fluorescente com PQs foi a funcionalização da capa dos PQs para que se ligassem especificamente a determinadas proteínas. Desde então, as publicações nessa área não param de crescer e companhias internacionais para produção e comercialização dos PQs foram criadas. Uma delas, chamada *Quantum Dot Corporation*, criada por ex-alunos da Universidade da Califórnia em Berkeley, foi vendida em 2005 para a *Invitrogen*, uma grande companhia, com mais de 4700 empregados e que faturou 1,3 bilhões de dólares em 2007.

1.5 Passivação orgânica dos Pontos Quânticos

Moléculas orgânicas têm sido utilizadas tanto para passivar a superfície dos PQs quanto para atuar como estabilizante estérico da solução coloidal. Passivantes orgânicos, entretanto, apresentam problemas de estabilidade em contacto com materiais bioquímicos típicos de células

e microorganismos. Por isso, a passivação inorgânica é preferível. Elas aumentam a estabilidade, evitando a agregação dos pontos quânticos, e sua durabilidade química em meios com diferentes pHs.

Mesmo com as capas inorgânicas sendo mais estáveis que as orgânicas, estudos^{6,7} mostraram que sob a ação da luz UV, a capa permite a oxidação dos componentes do ponto quântico, liberando elementos tóxicos ao meio. Isso motiva esforços no sentido da construção de uma capa mais eficiente, e foi o principal objeto de estudo dessa tese.

1.6 Sínteses de Pontos Quântico Coloidais de Semicondutores II-VI

Desde a demonstração de efeitos não lineares atribuídos ao tamanho de partículas de semicondutores em soluções coloidais⁸ no começo da década de 1980, a preocupação com sua fabricação e, portanto, sua eficiência e sintonia de propriedades têm se tornado cada vez maior. Os métodos de sínteses para a obtenção das amostras que geraram os primeiros artigos sobre o assunto seguem uma rota chamada de precipitação retardada (*arrested precipitation*)^{9,10} em soluções homogêneas. Este método exibia um melhor controle do tamanho das partículas obtidas quando era executada em meio estruturado (zeolitas, micelas inversas, filmes de polímeros, etc.).

Steigerwald et al.¹¹ descreve uma síntese nos moldes da precipitação retardada em um solvente organometálico com bom controle de tamanho. Além disso, obteve o capeamento da superfície e isolamento dos clusters estabilizados. A partir de então as sínteses usando solventes organometálicos têm sido amplamente exploradas, principalmente com o solvente óxido de trioctilfosfina (TOPO) e o estabilizante trioctilfosfina (TOP)¹². Essa síntese ficou conhecida como TOP-TOPO. O maior problema com esse método é o fato de que a solução final não é aquosa e os PQs não podem ser utilizados diretamente nas células. Para sua utilização os PQs são separados do solvente através de uma precipitação seguido por uma redispersão em meios aquosos. Além disso, a síntese é realizada em temperaturas em torno de 300° C e os organometálicos são, usualmente, muito tóxicos.

Uma síntese diretamente em meio aquoso, em lugar dos solventes orgânicos, seria mais vantajosa. Diversos métodos têm sido propostos para a síntese aquosa, como o utilizado por Gaponik et al.¹³. Essas sínteses, usualmente, usam tióis, cadeias carbônicas com um grupo

funcional de enxofre, para a estabilização da reação e obtenção de pontos quânticos com superfície já ativa para ancorar proteínas e outros grupos funcionais para marcação específica.

O trabalho de tese de mestrado do Antônio Neves incluiu uma pesquisa na literatura especializada sobre os vários métodos de síntese na busca por métodos realizados a baixas temperaturas e sem utilização de gases tóxicos. Percebemos, então, que os processos de síntese eram do tipo:

- a. combinação dos elementos em altas temperaturas; ^{14,15,16}
- b. reação do cátion metálico com calcogenetos em solução aquosa; ^{17,18,19}
- c. método de precursores moleculares; ^{20,21,22,23}

O processo (a) requer um grande consumo de energia e não permite um bom controle de tamanho dos PQs. O produto resultante tipicamente se encontra fora da faixa nanométrica. A reação do cátion metálico (b) com os calcogenetos envolve borbulhar o gás calcogeneto (H_2E ; E = S, Se e Te) em uma solução. Apesar de realizados à baixa temperatura envolvem a manipulação dos gases H_2E altamente tóxicos. (c) envolve um processo de formação e decomposição térmica de um composto organometálico complicado e, usualmente, altamente tóxico.

Uma alternativa foi uma modificação de (b), na qual reduzíamos o calcogênio metálico *in situ* e prosseguindo com o restante das etapas descritas no artigo de Gaponik et al. Este tipo de síntese é eficiente e de fácil reprodução, porém as amostras obtidas apresentaram certa instabilidade pelo fato de que o mecanismo de ligação entre os tiois e os PQs é suscetível ao pH do meio.

Uma forma de contornar o problema da estabilidade é o encapsamento de pontos quânticos com algum material amorfo e pouco reativo (SiO_2). Além da estabilidade coloidal, ela evitaria problemas de liberação de íons tóxicos ao meio por oxidação mediada por luz UV que foi observada em PQs com capas inorgânicas ^{6,7}. A estabilidade química da sílica também deve evitar que a capa seja degradada no ambiente químico interno das células e a conseqüente perda de eficiência ou o aparecimento de processos de transferência de energia. Com esta rota, podemos usar PQs obtidos a partir de sínteses simples com tiois e deixá-los mais estáveis através do processo de silanização. Com isso teremos pontos quânticos eficientes, simples de obter e

versáteis a ponto serem passíveis de aplicações em diversas áreas visto que com a capa de sílica, podemos mudar pH e até mesmo a natureza da solução sem maiores danos partículas.

O objetivo dessa tese foi a síntese de pontos quânticos coloidais de semicondutores II-VI encapsulados com SiO_2 .

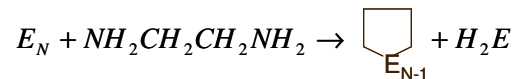
1.7 Histórico do Grupo com Pontos Quânticos

1.7.1 Pontos Quânticos em Vidros

Nosso grupo iniciou seus trabalhos com pontos quânticos em 1989, visando aplicações de optoeletrônica, especificamente para desenvolvimento de chaveadores ópticos ultrarápidos. Nesse contexto se buscava material com altas não linearidades ópticas mas tempos de resposta muito curtos. PQs podem apresentar tempos de resposta muito curto, da ordem de 1 ps, devido ao tamanho muito pequeno que impede que elétrons e buracos se afastem por difusão. Os PQs eram produzidos em vidro para serem compatíveis com fibras ópticas e guias de ondas planares. Iniciou-se com a fabricação de vidros dopados com PQs de CdTe, em vez de CdS e CdSe, os mais comuns na época, porque o raio de Bohr do CdTe é bem maior do que o do CdSe, o que implica em maior confinamento quântico. CdTe gerou muitas publicações mas, para os chaveadores ópticos operavam na região de comprimento de onda visível, incompatível com sistemas que utilizam fibras ópticas. Em 1995 apresentamos o primeiro trabalho internacional sobre PQs de PbTe, no qual se mostrou que era possível controlar a posição dos picos de absorção em toda a região do infravermelho próximo, de 1000 a 2500 nm, na janela de interesse para as comunicações ópticas. Esses trabalhos são acompanhados por diversos estudos sobre a teoria do confinamento quântico de elétrons, buracos e fônons, sobre tempos de resposta, sobre a cinética de crescimento e seu papel na dispersão de tamanhos dos PQs. Para desenvolvimento de dispositivos produzimos estruturas multicamadas de PQ de PbTe/ SiO_2 através de deposição pela técnica PLD [*Pulsed Laser Deposition*] e a fabricar fibras ópticas com núcleo dopado com pontos quânticos de PbTe. Todo esse trabalho foi desenvolvido com pontos quânticos embebidos em vidros, uma vez que o substrato vítreo era mais adequado à aplicação visada do que uma solução ou pó do PQ desejado.

1.7.2 Pontos Quânticos Coloidais

O trabalho com PQs coloidais do grupo se inicia em 1999 com a tese de mestrado de Antônio Neves, com objetivo principal de comparar o comportamento dos PQs coloidais com os PQs em matrizes vítreas. Resultados da Tese de doutorado do Gaston Tudury sobre PQs de PbTe em vidros sugeriam um papel importante para esse os efeitos de stress. Ficou claro que a melhor forma de entender o papel de stress-strain nos pontos quânticos seria estudar comparativamente pontos quânticos livres de stresses. A missão da tese do Antônio foi, portanto, sintetizar e caracterizar os pontos quânticos coloidais. Pontos quânticos coloidais de PbE (E = S e Se) foram obtidos à temperatura ambiente com uma síntese aquosa através da dissolução de E em duas etapas na forma $E + 6NaOH \rightarrow 2Na_2E + Na_2EO_3 + 3H_2O$ seguida por $Na_2E + (x-1)E \rightarrow Na_2E_x$ e na precipitação do PbE também em duas etapas da forma: $Na_2E_x + Pb^{2+} \rightarrow PbE \downarrow + 2Na^+ + (x-1)E$ seguida de $Na_2E + Pb^{2+} \rightarrow PbE \downarrow + 2Na^+$. Já para CdS, CdSe, HgTe e PbTe utilizou uma solução não aquosa de etilenodiamina em duas etapas exemplificadas para o caso do HgTe. Primeiro passo: formação do complexo de mercúrio na forma $[Hg(en)_2]^{2+} + 2OH^- + H_2E \rightleftharpoons HgE \downarrow + 2en + 2H_2O$ seguido da desproporção do calcogênio na forma:



e, finalmente, de sua nucleação segunda a reação $[Hg(en)_2]^{2+} + 2OH^- + H_2E \rightleftharpoons HgE \downarrow + 2en + 2H_2O$.

Em 2001 iniciamos uma colaboração com o grupo do Departamento de Química Fundamental da UFPE que estava produzindo PQs de CdS. A fusão das diferentes rotas de síntese permitiu que se produzissem outros PQs de CdSe, CdTe, e da família PbE em Pernambuco, e que os PQs da UNICAMP fossem produzidos em solução com pH mais próximo do fisiológico, além de serem funcionalizados.

Esse trabalho evoluiu para a tese de mestrado de Wendel Moreira, na qual o enfoque foi o estudo dos métodos de sínteses de PQs de semicondutores dos grupos II-VI e IV-VI tanto em meio aquoso quanto em meio orgânico (TOP). Na síntese aquosa baseada no artigo de Gaponik et

al. Foram substituídos os gases tóxicos (SeH_2 , TeH_2), por um método de redução *in situ*, utilizando borohidreto de sódio, no qual o calcogênio era posto em solução, sob agitação e atmosfera inerte. Este método permitiu sínteses de simples reprodução e PQs altamente luminescentes, principalmente de CdTe. A produção de PQs no trabalho de Moreira também culminou numa síntese nova de PbTe em meio orgânico e, pela primeira vez, até onde se sabe, uma rota sintética de PbSe em meio aquoso. Além disso, algumas das amostras de pontos quânticos de calcogenetos de cádmio foram aplicadas como marcadores fluorescentes.

Em 2005 possuíamos um razoável conhecimento de sínteses de CdSe e CdTe encapados com tiois e também encapados com uma camada de hidróxido de sódio. Aplicações desses PQs já haviam se iniciado dentro da colaboração com o grupo da UFPE. Porém, tínhamos dificuldades com a estabilidade dos PQs, pois estes eram produzidos em pH alto (~ 11) e era necessário reduzi-lo para pH fisiológico a fim de aplicá-los *in vivo*. Isto comprometia a estabilidade da solução e por fim a eficiência e reprodutibilidade do método de marcação. Outro fator que era deficitário no protocolo de funcionalização era a reação da molécula funcionalizante com o ponto quântico.

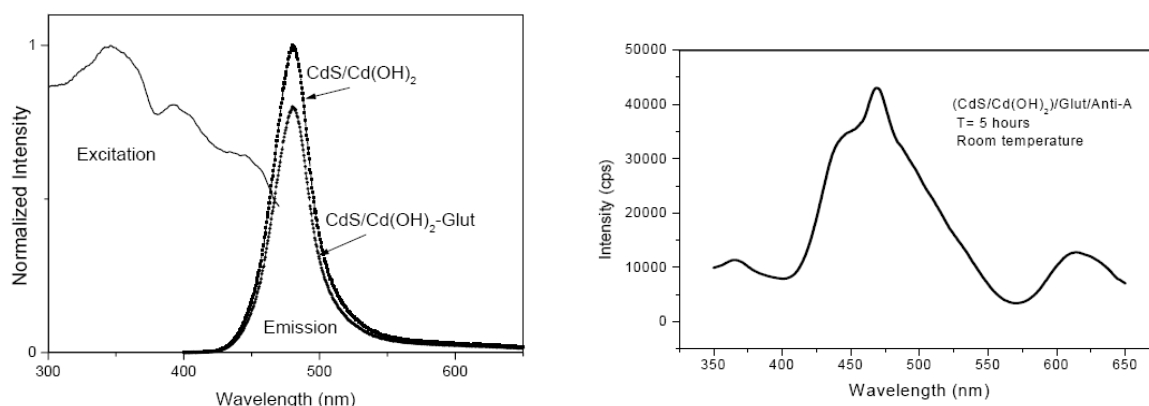


Figura 6: espectros emissão de pontos quânticos antes e após o processo de funcionalização

A figura 6 acima, mostra, que após funcionalizado, o ponto quântico tinha sua eficiência reduzida, além de um alargamento do seu pico absorção indicando claramente a interação entre a molécula funcionalizante e o ponto quântico. Em suma, existiam problemas na estabilidade e no isolamento do ponto quântico. Daí surgiu a idéia do encapamento com um material inerte e estável: a sílica.

Neste trabalho damos um passo à frente na continuação do mestrado de Moreira: focamos na passivação dos nanocristais de CdSe e CdTe e sua melhora mudando para o encapsamento dos pontos quânticos com dióxido de silício, conferindo uma estabilidade e durabilidade maior ao nanocristal, que deve resultar em uma maior versatilidade em suas aplicações.

A motivação do trabalho de mestrado seria o desenvolvimento de uma rota simples de produção de CdSe e CdTe encapsados com SiO_2 a fim de evitar transferências de energia e maior estabilidade dos nanocristais em relação ao meio, e menor toxicidade deste material. Os PQs obtidos foram utilizados como marcadores fluorescentes em experimentos do nosso grupo na aquisição de imagens de microscopia de fluorescência convencional e confocal.

Uma das principais referências para o trabalho foi o artigo de Gaponik et al, que descreveu a rota de síntese para PQs que serviu de base para nosso trabalho posterior. Outro Artigo de base para o trabalho de silanização dessa tese foi o de Wolcott et al ²⁴, que descreveu diversos processos de silanização com com diferentes técnicas. Ainda como aluno de iniciação científica, trabalhando junto com Wendel Moreira, produzi os PQs de CdTe que emitiram em diferentes cores, do azul ao vermelho, mostrados na figura 7. A foto, por si só, mostra a qualidade dos PQs obtidos. Sem controle de tamanho dos PQs é impossível obter as diferentes cores. Sem a devida passivação da superfície a fluorescência não seria visível.

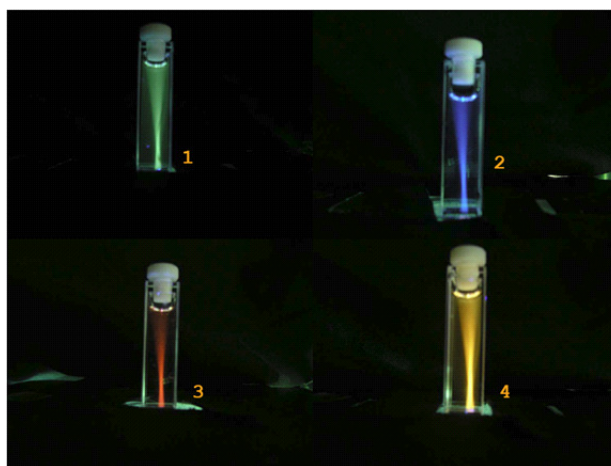


Figura 7: Solução de pontos quânticos coloidais de CdTe produzidos na Unicamp fluorescendo do azul ao vermelho.

Dividimos esta dissertação em mais quatro capítulos. O capítulo seguinte será devotado para o estudo tanto da modelagem do confinamento que o ponto quântico exerce sobre os elétrons

e buracos quanto para as cinéticas da reação de formação das partículas coloidais. O terceiro capítulo foca os métodos de sínteses utilizadas para o trabalho, dando ênfase ao processo de silanização. No quarto capítulo apresentamos os resultados das medidas de caracterização e suas interpretações além de aplicações. E finalmente, o último capítulo apresenta nossas conclusões e perspectivas futuras para nosso trabalho.

Este trabalho foi realizado no Grupo de Materiais Vítreos do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (UNICAMP), que faz parte do Centro de Estudos de Óptica e Fotônica (CEPOF) da FAPESP. As amostras foram produzidas e caracterizadas no Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW/UNICAMP), no Instituto de Química (IQM/UNICAMP) e no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Nacional de Luz Sincrotron (LME/LNLS).

1.8 Referências Bibliográficas

- [1] BOWERS II, Michael J; MCBRIDE James R et al. **J. Am. Chem. Soc.** 127 (2005), p. 15378.
- [2] SCHALLER, R D; SYKORA, M et al. **Nano Lett.** 6 (2006), p. 424.
- [3] PARAK, W J; BOUDREAU, R et al. **Adv. Materials** 14 (2002), p. 882.
- [4] JAISWA, J K; MATTOUSSI, H et al. **Nature Biotech.** 21 (2003), p. 47.
- [5] TALAPIN, D V; ROGACH, A L et al. **Nano Lett.** 1 (2001), p. 207.
- [6] DERFUS, M.; CHAN, W C W et al. **Nano Lett.** 4 (2004), p. 11.
- [7] KIRCHNER, T; LIEDL, S. KUDERA et al. **Nano Lett.** 5 (2005), p. 331.
- [8] ROSSETTI, R; NAKAHARA et al. **J. Chem Phys.** 79 (1988), p. 1086.
- [9] BRUS, L. E. **J. Phys. Chem.** 90 (1986), 255.
- [10] BRUS, L. E. **New J.Chem. (France)** 11 (1987), 123.

- [11] STEIGERWALD, S. M. L.; ALIVISATOS, A. P. **J. Am. Chem. Soc.** 110, (1988), p. 3046.
- [12] BAWENDI, M.G.; KORTAN, M. L., et al. **J. Chem Phys.** 91, p. 7282.
- [13] GAPONIK, Nikolai; TALAPIN, Dmitri et al. **J. Phys. Chem. B** 106 (2002), p. 7177.
- [14] COUSTAL R. **J. Chim. Phys.** 38 (1958) p. 277.
- [15] YI, H C; MOORE J J. **J. Mater. Sci.**, 25 (1990) p.1159.
- [16] PARKIN, I P. **Chem. Soc. Rev.** 25 (1996) p. 199.
- [17] SPANHEL, L; HAASE, M et al. **J. Am. Chem. Soc.** 109 (1987) p. 5649.
- [18] ROGACH, A; KERSHAW, S et al. **Adv. Mater.** 11 (1999) p. 552.
- [19] VOSSMEYER, T; KATSIKAS, L et al. **J. Phys. Chem.** 98 (1994) p. 7665.
- [20] TALAPIN D V, HAUBOLD S. et al. **J. Phys. Chem. B** 105 (2001) p. 2260.
- [21] HERRON N, WANG Y. **J. Am. Chem. Soc.** 112 (1990), p. 322.
- [22] KATARI J E B; COLVIN V L. **J. Phys. Chem.** 98 (1994) p. 4109.
- [23] MURRAY C B; D J Norris et al., **J. Am. Chem. Soc.**, 115 (1993) p. 8706.
- [24] WOLCOTT, Abraham; GERION, Daniele et al. **J. Phys. Chem. B** 110 (2006), p. 5779.

Capítulo 2

Teoria de Pontos Quânticos Coloidais

Neste capítulo descrevemos a teoria clássica de colóides e a cinética de crescimento de cristais em solução assim como a teoria de confinamento dos pontos quânticos. O raciocínio desenvolvido aqui foi feito para partículas micrométricas e submicrométricas, anterior ao desenvolvimento de teorias “nanotermodinâmicas”¹ Porém a teoria clássica já nos fornece uma base suficiente para o desenvolvimento do estudo e aperfeiçoamento das sínteses de nanocristais coloidais.

Na parte de confinamento estudaremos apenas o modelo simples, da partícula em uma caixa, com um poço esférico de potencial infinito, na aproximação de massa efetiva. Sabemos que esse modelo não leva em consideração as não parabolicidades das bandas [a aproximação de banda parabólica só é válida para energias próximas do fundo da banda] nem, tampouco, a mistura de bandas, principalmente dos buracos, devido ao forte potencial de confinamento. Trabalhos anteriores do grupo consideraram essas questões tanto para PQs de CdE quanto de PbE, [E= S, Se e Te]^{2,3,4}. Apesar disso, esse modelo simples apresenta todas as tendências corretas do confinamento quântico e é suficiente para os objetivos dessa tese, mais relacionada à síntese do que à física do confinamento quântico dos PQs. O modelo simples falha no cálculo dos valores dos níveis de energia confinados mais altos, mas dá bons resultados para os dois primeiros níveis, principalmente porque os parâmetros das massas efetivas podem ser ajustados. Dessa forma, esse modelo nos dá resultados suficientemente confiáveis para servir de guia para modificar os parâmetros das sínteses dos PQs na procura de resultados melhores.

2.1 Definição de colóides

Um colóide é uma mistura de pelo menos duas substâncias em fases diferentes. A fase dispersa, que pode ser sólida, líquida ou gasosa, deve ser finamente dividida, com pelo menos uma das dimensões entre 10 μm e 1nm. A fase contínua, também pode ser sólida, líquida ou gasosa, é denominada “meio de dispersão”. Os colóides podem ser classificados quanto às fases em: Aerosol: partículas sólidas ou líquidas dissolvidas em um gás; Espuma: um gás disperso em

um sólido ou um líquido; Emulsão: um líquido disperso em outro líquido ou sólido; Sol: partículas sólidas dispersas em um líquido; Gel: sólido de material gelatinoso formado pela dispersão de um líquido em um sólido. Colóides estão presentes no cotidiano, da pasta de dente, tintas, à manteiga. Sistemas coloidais de partículas de ouro são usados desde a antiguidade como medicamento e foram descritos como “ouro extremamente bem dividido em um fluido” por Juncher e Macquer em 1774.

O termo COLÓIDE foi criado por Graham, em 1861, com o significado de cola, do grego *kolla*, tendo em mente a goma arábica utilizada com esse propósito. Nesse mesmo trabalho, Graham também criou o termo DIÁLISE, processo em que os colóides são separados do meio de dispersão através de uma membrana semipermeável. *Dia* - quebra e *lise* – dos componentes, ou decomposição dos componentes da solução. Graham classificou as soluções entre aquelas capazes de difundir através de uma membrana e aquelas que se decompõe nesse processo de difusão, chamando de colóides as que se decompunham. Colóides não se difundem pela membrana pois as partículas dissolvidas são muito grandes para passarem pelos poros⁵.

Não existe uma definição rigorosa quanto aos tamanhos máximo e mínimo do que seja uma partícula coloidal, mas uma partícula deixa de ser coloidal quando sua interação com o meio externo não pode mais ser tratada macroscopicamente, através de valores médios. Isso significa que a partícula coloidal deve ser pelo menos uma ordem de grandeza maior do que as moléculas do solvente, ou seja, maior do que 1 nm. Já o tamanho máximo é limitado pela presença do movimento Browniano, no qual a partícula se comporta termicamente como se fosse uma “molécula grande”. Nesse caso, o deslocamento térmico, Browniano, deve ser da mesma ordem de grandeza do tamanho da partícula. Isso significa que a partícula deve ser menor do que 10 µm.

Soluções coloidais, constituídas por partículas sólidas dispersas em um líquido, são usualmente chamadas de suspensões ou dispersões. Há, de forma geral, três classes distintas de dispersões de acordo com as propriedades da partícula coloidal: **1)** As partículas coloidais são corpos rígidos; **2)** Elas são macromoléculas, ou seja, moléculas grandes e flexíveis, como soluções poliméricas, soluções de grandes moléculas protéicas, vírus. Soluções poliméricas podem comportar-se como partículas do primeiro tipo, quando estas estão imersas em um solvente ruim, reduzindo-as a objetos rígidos e de forma esférica; **3)** são aglomerados de moléculas pequenas que estão em equilíbrio termodinâmico com o ambiente. Como exemplos

desta classe temos micro-emulsões, gotículas de um fluido apolar em água ou vice-versa. Esta configuração é estabilizada por moléculas surfactantes[‡] que populam a interface entre as substâncias. Devido à natureza insolúvel dos semicondutores, discutidos neste trabalho, no meio aquoso, voltaremos nossas atenções à discussão da primeira classe de colóides descrita acima.

Materiais nanométricos, em uma visão geral, podem ser sintetizados de duas formas: utilizando um material *bulk* que será desgastado ou moído até que seja atingido o tamanho desejado (*top-down*); ou o material é crescido com seus precursores, dissolvidos em algum meio, sendo agregados de forma controlada (*bottom-up*). Grandes vantagens do sistema *bottom-up* são o melhor controle da superfície e distribuição do material formado. Como estas são variáveis cujo controle é imprescindível para o sucesso dos processos de sínteses utilizados pelo grupo é de se esperar que utilizemos uma rota sintética do tipo *bottom up*. Como nossas aplicações são focadas em biologia ter um meio líquido como ambiente para as reações torna-se desejável, por isso devotaremos a descrição de nossa teoria de colóides em meio líquido.

O processo de condensação pode ocorrer de forma que os precursores sejam depositados em núcleos formados pelo mesmo material, chamado de nucleação homogênea, ou pode-se crescer o material em uma semente de material diferente, o que caracteriza a nucleação heterogênea. Um pequeno aglomerado de precursores em uma nucleação homogênea é chamado de embrião, que pode continuar a crescer para formar um núcleo, ou simplesmente ter seus componentes redispersados em solução. Isso está atrelado ao tamanho dos embriões e à forma como os aglomerados minimizam a energia livre de *Gibbs* do sistema. O núcleo pode crescer indefinidamente até tornar-se *bulk*, o que é indesejável. Para evitar isso, é necessário estabilizar a reação após determinado ponto, evitando agregação posterior dos precursores às partículas. Usualmente, isso é feito modificando as superfícies das partículas de modo a evitar sua interação com outras partículas e precursores no meio.

2.2 Modelos de interação de sistemas coloidais

A solubilidade de determinados solventes depende das propriedades de superfícies destas partículas, as quais podem ser modificadas quimicamente de várias formas. Diferentes modificações químicas implicam em diferentes tipos de potenciais de interação entre as partículas

[‡] Corruptela de: surface active agents

coloidais. Duas forças sempre presentes neste tipo de interação são: a força atrativa de *van der Waals* e a interação repulsiva entre os núcleos duros. As forças de *Van der Waals*, originada da interação dipolo-dipolo induzido, são sempre atrativas e de curto alcance e facilmente suplantadas por forças repulsivas de maior alcance. A força repulsiva entre núcleos duros deve-se, simplesmente, ao enorme aumento de energia quando as partículas são aproximadas a uma distancia muito pequena. Exemplo de forças repulsivas que anulam as forças de *Van der Waals* podem ser criadas por cargas presentes na superfície da partícula, por cadeias poliméricas anexadas à superfície ou por camadas de solvatação[§]. Um exemplo típico é o de partículas de sílica em água, ao redor das quais se formam camadas de 3 nm de H₂O, tornando-as praticamente insensíveis às forças de *van der Waals*.

Colóides podem possuir carga tanto interna quanto por grupos químicos ionizados ligados à sua superfície. Essa carga cria um potencial eletrostático repulsivo que evita a aproximação das partículas e estabiliza a solução coloidal. Quando for desejável o uso de solventes mais apolares, pode-se ligar à superfície da partícula polímeros carregados. Um exemplo deste último caso, apresentado nesse trabalho, foi a passivação das partículas de seleneto de cádmio com ácido mercapto-acético (AMA).

Partículas carregadas em uma solução eletrolítica atraem uma nuvem de contra-íons que tendem a blindar o campo eletrostático externo e diminuir a eficiência da estabilização eletrostática. Por isso, o potencial total que gera a estabilização eletrostática, deve não apenas considerar as interações de *van der Waals*, as cargas das partículas, mas também incluir os efeitos dos íons livres na solução. Um potencial que considera todas essas contribuições é chamado de DVLO⁶ em homenagem aos seus pioneiros: Derjaguin, Verwey, Landau e Overbeek.

A agregação entre os nanocristais pode ser evitada através da estabilização eletrostática, que nada mais é que a ação do potencial DVLO. Porém é importante salientar que este tipo de estabilização apresenta limitações, tais como: este é um processo de estabilização cinético; só é aplicável para sistemas diluídos; não é aplicável a sistemas sensíveis a eletrólitos; é praticamente impossível redispersar as partículas aglomeradas; é de difícil aplicação em sistemas com várias fases, visto que em dadas condições, sólidos diferentes apresentam diferentes potenciais elétricos.

[§] Solvatação é o processo de atração e associação das moléculas de um solvente com íons ou moléculas do soluto.

Uma alternativa para estes problemas é a estabilização estérica, também chamada de estabilização polimérica. Este método é amplamente empregado pela literatura^{7,8,9} apesar de seu mecanismo ser menos entendido em relação à estabilização eletrostática. Basicamente um polímero é ligado à superfície do nanocristal impedindo sua interação com as outras partículas. A estabilização é de fundamental importância para a obtenção de partículas de tamanhos nanométricos.

2.3 Dinâmica de Crescimento da Partícula Coloidal

O controle do tamanho dos materiais em escala nanométrica pode ser usado para ajustar suas propriedades ópticas, por isso o entendimento e o controle dos mecanismos de crescimento de pontos quânticos é fundamental para a obtenção de amostras de qualidade.

Podemos dividir o crescimento de nanopartículas em três etapas interdependentes: nucleação, crescimento e amadurecimento. Conforme a nucleação e o crescimento vão ocorrendo, a concentração dos precursores na solução decresce, o que faz com que as taxas de nucleação e de crescimento diminuam. Neste sentido, o sistema tende ao equilíbrio, o que faz com que fatores termodinâmicos tomem espaço frente aos fatores cinéticos, podendo levar a modificações polimórficas e transições de fase, uma vez que há no meio cristais formados em diferentes tempos o que gera entre eles uma diferença de tamanho. Quando o amadurecimento de *Ostwald* entra em ação os cristais maiores crescem em detrimento dos cristais menores. Finalmente, devido à variação na supersaturação e à presença de impurezas, há às vezes mudança de hábito cristalino¹⁰.

2.3.1 Nucleação Homogênea

Quando a concentração de um soluto em um solvente excede sua solubilidade de equilíbrio ou a temperatura atinge um patamar abaixo do ponto de transformação de fase uma nova fase surge. No caso em que duas fases se encontram em equilíbrio termodinâmico a taxa de moléculas que sofrem a transformação da fase 1 para a 2 é igual à taxa das que sofrem a transformação inversa, mantendo a concentração das duas fases constantes no tempo. Nesse caso, a solução está saturada e a concentração é a concentração de saturação. Em muitos casos, fora do equilíbrio termodinâmico, é possível ultrapassar essa concentração formando uma solução

supersaturada. O equilíbrio será restabelecido através da uma separação de fases e, eventualmente, uma precipitação. O tempo para restabelecer o equilíbrio, entretanto, pode ser bastante longo, dependendo do sistema. Suponha um sistema de duas fases com uma concentração de transição em C_s , como mostrado na figura 8. Para $C < C_s$ a fase 1 tem um mínimo da energia de *Gibbs* menor do que a fase 2, mas essa situação se inverte para $C > C_s$. Para $C = C_s$ as duas energias tem valores mínimos iguais.

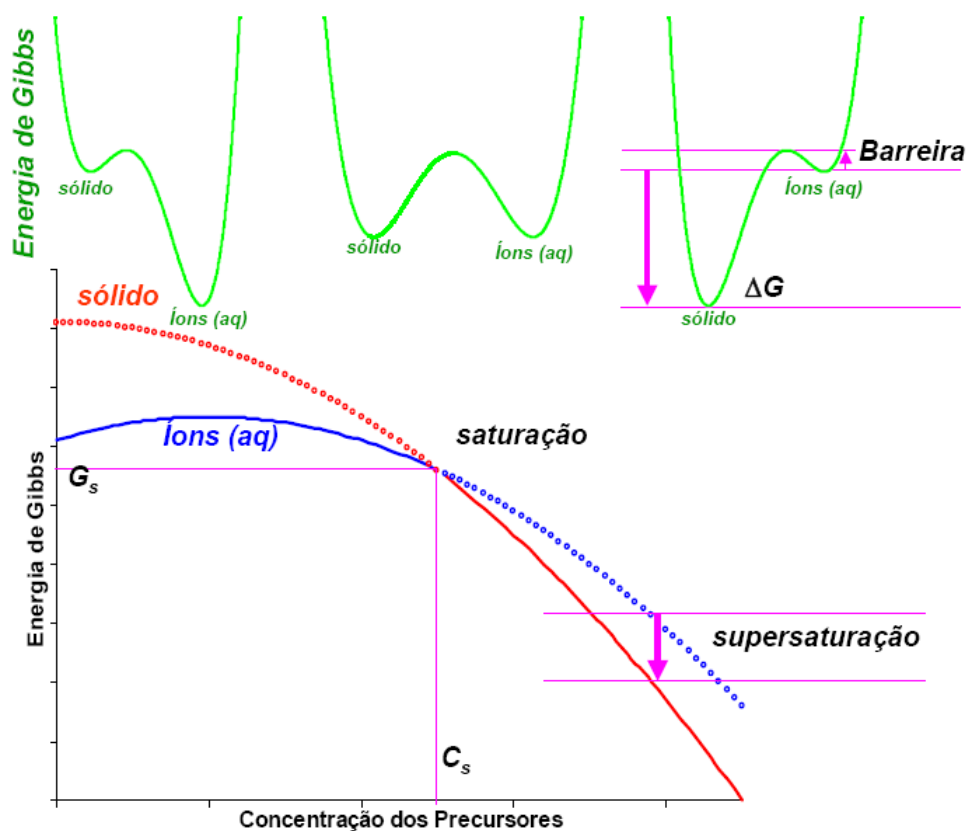


Figura 8: : Variação da Energia de *Gibbs* em função da concentração de precursores

Suponha também que, no momento inicial, a concentração seja maior do que C_s e o sistema se encontra em equilíbrio na fase 2. Mudando rapidamente a concentração para $C < C_s$ a fase 2 agora está fora do equilíbrio termodinâmico, mas ainda assim o sistema se encontra em um mínimo local de energia e tende a ser estável. Para migrar para o mínimo global é necessário vencer a barreira de potencial mostrada na parte de cima da figura 8. Nota-se que a barreira para

as transições fase 1 $\rightarrow$ fase 2 e fase 2 $\rightarrow$ fase 1 são diferentes, com a tendência do sistema de se equilibrar na fase com menor mínimo de energia de *Gibbs*. As concentrações de equilíbrio entre as duas fases, obviamente, se estabelecerão quando as probabilidades de ultrapassar as duas barreiras sejam iguais. Dependendo da barreira o tempo para re-equilibrar o sistema pode ser muito longo. A redução da energia livre de *Gibbs* é a força motriz tanto para a nucleação quanto para o crescimento de partículas.

Tomemos o caso da nucleação homogênea de um sólido em uma solução supersaturada. Os átomos do sólido podem estar no estado sólido, no interior da partícula, ou como íons dispersos no solvente. A entropia dos íons depende da concentração dos mesmos devido à entropia de arranjo, variando portanto com o logaritmo da concentração iônica. Dessa forma podemos escrever a energia livre de *Gibbs* por unidade de volume da fase sólida, ΔG_v , como:

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad (1)$$

onde Ω é o volume atômico e σ é a supersaturação definida por $(C-C_0)/C_0$. Até o limiar de supersaturação ($\sigma \geq 0$), ΔG_v é maior ou igual a zero e a nucleação não é termodinamicamente vantajosa, não ocorrendo. Porém, quando $C > C_0$, ΔG_v é negativa e a nucleação ocorrerá espontaneamente. Assumindo que um núcleo esférico de raio r foi formado, a variação da energia livre de *Gibbs* ou energia de volume, $\Delta\mu_v$, é descrita como:

$$\Delta\mu_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (2)$$

no entanto, esta energia é contrabalançada por uma energia de superfície também chamada de tensão superficial, $\Delta\mu_s$, a qual acompanha a nova fase, o que resulta no aumento de energia de superfície conforme a nucleação ocorre. Ela é dada por:

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (3)$$

onde γ é a energia de superfície por área. A variação total do potencial químico para a nucleação é dada, portanto pela soma das energias de superfície e volume, como vemos a seguir:

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (4)$$

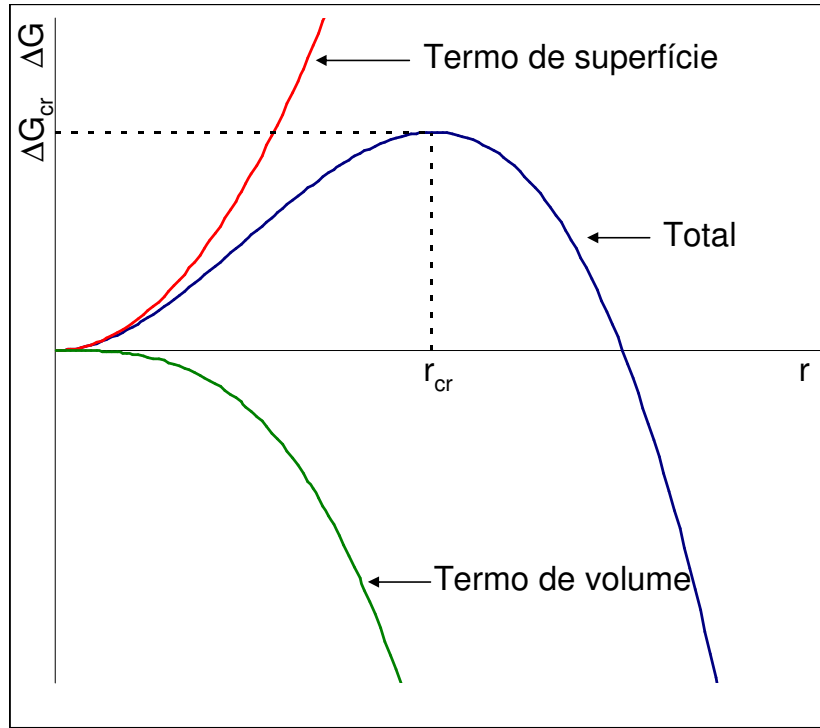


Figura 9 : Ilustração da equação 4 com os termos de volume e de superfície e a formação da barreira.

Para raios pequenos o termo positivo proporcional à r^2 domina, enquanto para raios maiores o termo negativo proporcional à r^3 domina, o que confere à energia de *Gibbs* o formato mostrado na figura 9. Dada a tendência de minimizar a energia livre um núcleo com raio menor que r_{cr} dissolver-se-á na solução para diminuir a energia livre total, enquanto um núcleo de raio maior que r_{cr} será estável e continuará a crescer. Desta ilustração podemos concluir que o núcleo recém-formado é estável somente quando seu raio excede um raio crítico, r_{cr} . No tamanho crítico, $r = r_{cr}$, a derivada de ΔG é zero e teremos um raio crítico, r_{cr} , e uma energia crítica, ΔG_{cr} , definidas por:

$$r_{cr} = \left| \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \right| \quad (5)$$

$$\Delta G_{cr} = \frac{16}{(3\Delta G_v)^2} \pi \gamma^3 \quad (6)$$

ΔG_{cr} é a barreira energética a qual o processo de nucleação tem que ultrapassar e r_{cr} o raio mínimo de uma partícula coloidal esférica para esta ser estável. Toda a discussão acima foi focada numa

solução supersaturada, porém, todos os conceitos podem ser generalizados para um vapor supersaturado ou um líquido ou vapor super-resfriados.

A equação 5 definiria totalmente o raio crítico se ΔG_v fosse uma constante. Entretanto, vale lembrar que $\Delta G_v = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_\infty}\right)$, o que nos permite afirmar que a concentração de equilíbrio depende do raio da partícula. O raciocínio é simples. Suponha que a troca de átomos entre as fases 1 e 2 seja muito rápida de modo que na superfície da partícula se estabeleça rapidamente uma concentração igual à concentração crítica. Nesse caso

$$r_{cr} = \frac{2\gamma}{\frac{k_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{C_{eq}}{C_\infty}\right)} \rightarrow C_{eq} = C_\infty e^{\frac{2\gamma\Omega}{k_B T r_{cr}}} \quad (7)$$

A figura 10 mostra o comportamento de C_{eq} em função do raio da partícula. Percebe-se agora como o raio crítico depende da concentração dos íons no solvente. Partículas com raios menores do que o r_{cr} , mostrado na figura, estabelecem rapidamente uma concentração de equilíbrio na sua superfície, maior do que a concentração dos íons no solvente. Isso cria um gradiente em que os íons difundem para o solvente e diminui a concentração na interface. Para re-equilibrar a partícula perde mais átomos para o exterior diminuindo de tamanho. Partículas menores do que o raio crítico em equilíbrio com a concentração exterior se re-dissolvem, portanto. Se a partícula for maior, a concentração na interface é menor do que a do solvente. Nesse caso, o gradiente alimenta a superfície com mais íons. A partícula absorve esses íons aumentando de raio, crescendo, portanto. O processo de equilíbrio é instável, portanto, ou a partícula cresce, ou re-dissolve.

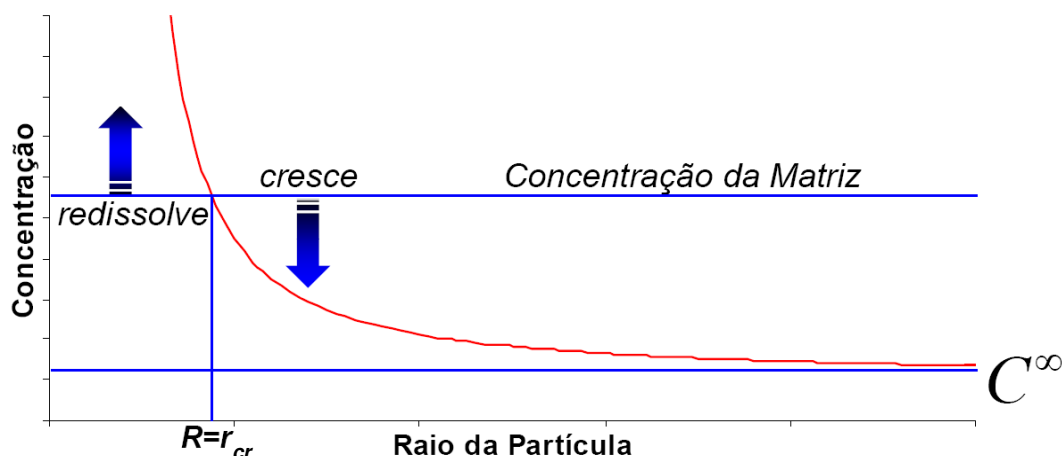


Figura 10: Solubilidade da partícula em função do seu raio. Partículas com raio menor que R tendem a dissociar-se enquanto partículas maiores de R tendem a crescer.

Na síntese de partículas por nucleação de uma solução supersaturada, o raio crítico representa quão pequenas as partículas podem ser obtidas. Logo é de fundamental importância uma variação muito grande da energia livre de *Gibbs* e uma energia de superfície reduzida, tornando o raio crítico o menor possível e assim possibilitando a obtenção de partículas na escala nanométrica. Outra forma de examinar a curva da figura 10 e a Equação 1, é ΔG_v pode ser significativamente aumentada pelo aumento da supersaturação. A Figura 11 compara os raios críticos e energia livre crítica de três núcleos esféricos com diferentes valores de supersaturação, o qual aumenta com a diminuição da temperatura.

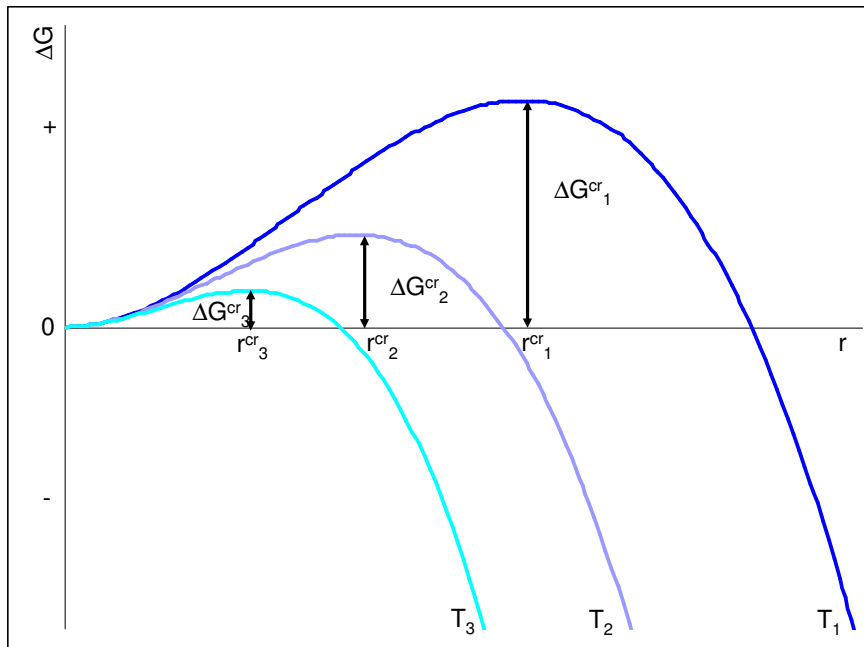


Figura 11: Curvas da energia de Gibbs em função do raio para diferentes temperaturas.

A temperatura também influencia a tensão superficial. A tensão superficial pode variar mais abruptamente perto da temperatura de endurecimento. Outras possibilidades incluem: **1)** uso de solventes diferentes; **2)** aditivos na solução; **3)** incorporar impurezas à fase sólida, desde que isso não comprometa os resultados pretendidos.

A taxa de nucleação por unidade de volume, R_N , é proporcional à probabilidade, P , de uma flutuação termodinâmica da energia livre crítica, ΔG_{cr} , e é dada por:

$$P = e^{-\frac{\Delta G_{cr}}{k_B T}} \quad (8)$$

R_N também é proporcional à concentração inicial, C_0 , pois quanto maior é número de monômeros^{**}, por unidade de volume, mais fácil de se agregarem e iniciarem a nucleação, e finalmente a taxa de nucleação por unidade de volume também é proporcional à frequência de sucesso de um monômero passar da fase líquida para a sólida, Γ , dada por:

^{**} O termo “monômero” refere-se a qualquer precursor molecular envolvido no processo reversível de adição/subtração de unidade molecular (no nosso caso átomos de Cd, Se e Te) de uma nanopartícula no sítio de reação.

$$\Gamma = \frac{k_B T}{(3\pi\lambda^3\eta)} \quad (9)$$

onde l é o diâmetro da espécie nucleando e η é a viscosidade da solução. Portanto temos que a taxa de nucleação por unidade de volume é dada por:

$$R_N = C_0 P \Gamma = \frac{C_0 k_B T}{(3\pi\lambda^3\eta)} e^{-\frac{\Delta G_{cr}}{k_B T}} \quad (10)$$

Esta equação indica que alta concentração inicial ou supersaturação, baixa viscosidade e baixa barreira de energia crítica favorecem a formação de um grande número de núcleos. E para uma concentração inicial fixa, um grande número de núcleos significa núcleos menores.

A Figura 12, conhecida como diagrama de *LaMer*, ilustra o processo de nucleação e subsequente crescimento. Quando a concentração do soluto aumenta em função do tempo, nenhuma nucleação ocorreria mesmo acima da solubilidade de equilíbrio. A nucleação ocorre somente quando a supersaturação atinge um certo valor que corresponde à barreira de energia para o começo da nucleação, definida na equação 6. Após a nucleação inicial, a concentração do soluto diminui e a variação da energia livre de *Gibbs* por unidade de volume também diminuiu.

Quando a concentração decresce até ultrapassar a energia crítica, a nucleação cessa, porém o sistema evolui até que a concentração do soluto atinja o equilíbrio. Para tal, os núcleos preexistentes agregam material da fase líquida, dando início à fase de crescimento da partícula. A figura 12 mostra a relação entre as taxas de nucleação e crescimento do soluto ¹¹. Apesar do processo de crescimento não poder ocorrer sem nenhum núcleo, a taxa de crescimento é positiva para concentrações maiores do que a do equilíbrio. Portanto, a partir do momento que há núcleos formados, o crescimento ocorre simultaneamente à nucleação. Acima da concentração mínima para nucleação os dois processos são inseparáveis, porém ocorrem em velocidades diferentes.

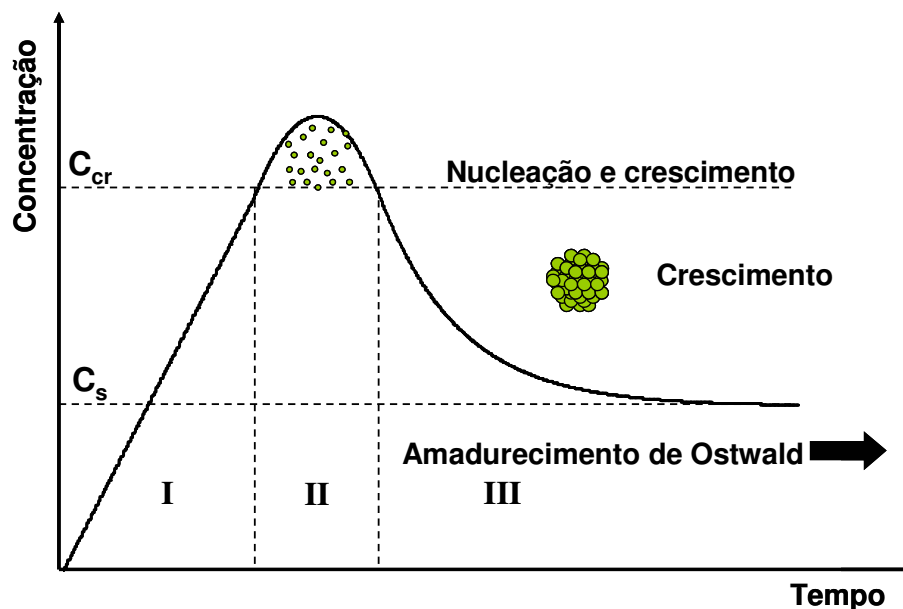


Figura 12: Diagrama de *LaMer*, que mostra as diferentes fases de formação da partícula em função da concentração da solução e tempo de reação.

Para as sínteses de nanopartículas com distribuição de tamanhos uniforme, seria ideal se todos os núcleos se formassem ao mesmo tempo e com o mesmo tamanho. Neste caso, todos os núcleos tenderiam a ter tamanhos iguais ou similares, pois seriam formados nas mesmas condições e teriam, portanto, a mesma cinética de crescimento posterior. Para que isso ocorra é desejável que o período de nucleação ocorra num intervalo muito curto de tempo. Na prática isso é obtido aumentando abruptamente a concentração do soluto a um patamar de alta supersaturação e, logo a seguir, diminuindo-a para abaixo do patamar de nucleação. Abaixo desta concentração não haverá mais a formação de núcleos, apenas o crescimento dos núcleos já existentes. A distribuição de tamanhos das nanopartículas pode ser posteriormente aumentada ou diminuída controlando-se apropriadamente a cinética de crescimento dos núcleos.

2.4 Crescimento Subseqüente do Núcleo

O processo de crescimento do núcleo cristalino envolve várias fases, entre elas: **1)** a geração dos monômeros, no caso deste trabalho, os íons de cádmio, selênio e telúrio; **2)** difusão do monômero do *bulk* para a superfície da partícula; **3)** adsorção do monômero na superfície de crescimento e **4)** crescimento da superfície devido à incorporação irreversível de monômeros na

superfície sólida. Estas fases podem ser agrupadas em dois processos. Fornecer o monômero para a superfície de crescimento é denominado difusão, o que inclui as três primeiras fases mencionadas, enquanto a outra fase é nomeada de crescimento (amadurecimento). A difusão controlada das nanopartículas resulta numa distribuição de tamanhos diferente de um processo cujo amadurecimento é a fase controlada.

2.4.1 Crescimento por Controle da Difusão

Reduzindo a concentração do solvente a um patamar abaixo da concentração mínima para a nucleação, esta cessa, porém o crescimento continua. Se o processo de crescimento é controlado pela difusão do monômero em solução para a superfície da partícula, a taxa de crescimento é dada por ¹²:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D(C - C_s)V_m}{r} \quad (11)$$

onde r é o raio do núcleo esférico, D é o coeficiente de difusão do monômero, C a concentração do *bulk*, C_s a concentração na superfície das partículas sólidas e V_m é o volume molar do núcleo como ilustrado na figura 13. Resolvendo a equação diferencial e assumindo o raio inicial, r_0 , e a mudança da concentração do *bulk* dissolvido desprezível, temos:

$$r^2 = 2D(C - C_s)V_m t + r_0^2 \quad (12)$$

ou

$$r^2 = k_D t + r_0^2 \quad (13)$$

com $k_D = 2D(C - C_s)V_m$. Para duas partículas com diferença de raio inicial δr_0 a diferença dos raios, δr , diminui conforme o tempo aumenta (as partículas crescem), de acordo com:

$$\delta r = \frac{r_0 \delta r_0}{r} \quad (14)$$

combinando com 12 temos:

$$\delta r = \frac{r_0 \delta r_0}{\sqrt{k_D t + r_0^2}} \quad (15)$$

Tanto 14 quanto 15 indicam que diferenças entre raios decrescem com o crescimento do raio e tempo prolongado de crescimento. O crescimento com a fase de difusão controlada promove a formação de partículas de tamanho uniforme.

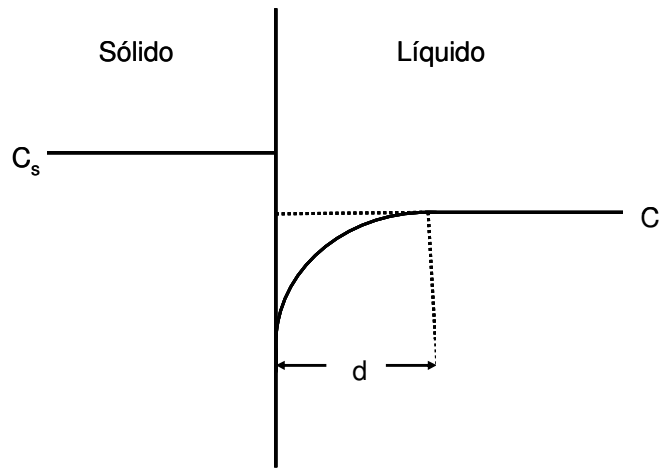


Figura 13: Concentração de monômeros na fase sólida e líquida.

2.4.2 Crescimento controlado pelo processo de superfície

Quando a difusão de um monômero do *bulk* para a superfície, ilustrada pela linha pontilhada na figura 13, é suficientemente rápida, a taxa de crescimento é controlada pelo processo de superfície. Há dois mecanismos para o processo de superfície: crescimentos mononuclear e polinuclear. Para o crescimento mononuclear o monômero é incorporado numa única camada e começa na camada superior somente quando a anterior é terminada. Há tempo

suficiente para o monômero difundir na superfície. A taxa de crescimento é proporcional à área da superfície:

$$\frac{dr}{dt} = k_m(C)r^2 \quad (16)$$

onde $k_m(C)$ é uma constante de proporcionalidade dependente da concentração do monômero de crescimento. A taxa de crescimento é dada pela resolução da equação acima:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} - k_m t \quad (17)$$

A diferença dos raios aumenta com o tamanho dos raios dos núcleos:

$$\delta r = \frac{r^2 \delta r_0}{r_0^2} \quad (18)$$

Substituindo 17 em 18 temos:

$$\delta r = \frac{\delta r_0}{(1 - k_m r_0 t)^2} \quad (19)$$

Onde $k_m t r_0 > 1$. Esta condição de contorno é deduzida de 17, e significa que o raio do núcleo não é infinitamente grande, ou seja, $r < \infty$. A equação 20 mostra que a diferença dos raios aumenta em um tempo de crescimento prolongado. Este mecanismo de crescimento não favorece a sínteses de partículas com pequena distribuição de tamanho.

Durante o crescimento polinuclear, que ocorre quando a concentração na superfície é muito alta, o processo de superfície é tão rápido que uma segunda camada de crescimento ocorre antes da primeira terminar. A taxa de crescimento é independente do tamanho da partícula ou do tempo¹³, portanto, ela é constante.

$$\frac{dr}{dt} = k_p \quad (20)$$

Onde k_p é constante e depende somente da temperatura. Nesse caso a partícula cresce linearmente com o tempo:

$$r = k_p t + r_0 \quad (21)$$

A diferença relativa entre os raios permanece constante não importando o tempo transcorrido nem o tamanho inicial da partícula:

$$\delta r = \delta r_0 \quad (22)$$

Vale a pena salientar que mesmo que a diferença absoluta entre os raios permaneça a mesma, a diferença relativa deve diminuir numa taxa inversamente proporcional ao tempo de crescimento. Conforme as partículas crescem, a diferença relativa entre os raios fica menor. Logo, este mecanismo de crescimento é favorável a sínteses de partículas com pequena distribuição de tamanho

A figura 14 ilustra esquematicamente a diferença dos raios em função do tamanho da partícula para os três mecanismos de crescimento subsequente discutidos acima. Esta indica que o mecanismo de crescimento pelo controle da difusão é o desejado para uma síntese de partículas com pequena distribuição de tamanhos pela nucleação homogênea. Williams et al. sugerem que o crescimento de nanopartículas envolve os três mecanismos. Quando o núcleo é pequeno, o mecanismo de crescimento de monocamada domina, o crescimento polinuclear deve predominar quando o núcleo já é maior e a difusão predomina quando as partículas já atingiram um tamanho relativamente grande. Obviamente esta sequência só ocorreria quando nenhum outro procedimento, ou medida, é aplicado no sentido de prevenir ou privilegiar um determinado mecanismo de crescimento. Por exemplo, quando o fornecimento de precursores é muito lento devido à lenta reação química, o crescimento do núcleo seria dominado pelo processo de crescimento pela difusão controlada.

Pode-se privilegiar o processo de difusão, por exemplo, quando a concentração de monômeros é extremamente pequena, o que torna a distância de difusão muito grande. Aumentar a viscosidade da solução é outra possibilidade. A introdução de uma barreira para a difusão como uma monocamada de outro material na partícula em crescimento é outra forma de fazê-lo. Suprimento controlado de monômeros oferece outro método de manipular o processo de crescimento. Quando o monômero é gerado por reações químicas, a taxa de reação pode ser manipulada através da concentração dos precursores, reagentes e catalisadores.

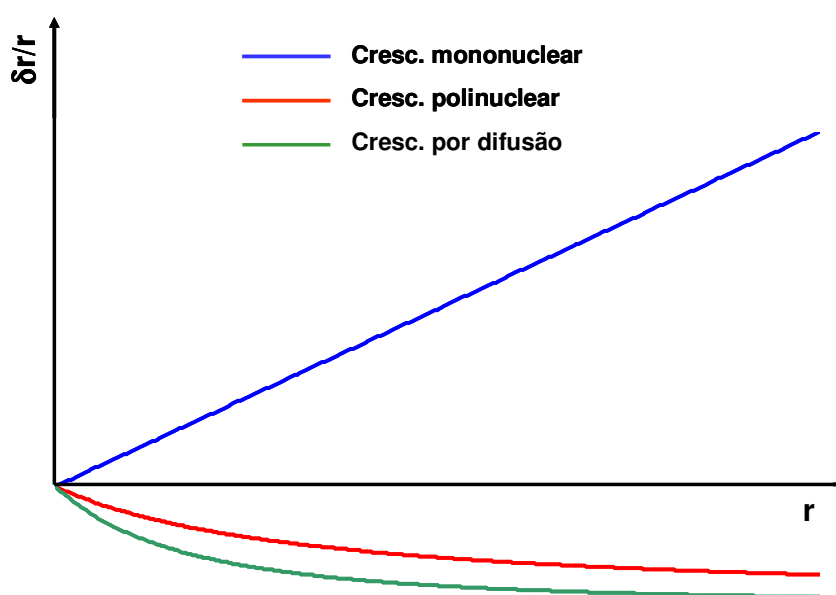


Figura 14: Crescimento da diferença entre os raios em função do raio da partícula para diferentes processo de formação.

2.5 Modelagem

Vários trabalhos foram devotados à produção de pontos quânticos II-VI e III-V de alta qualidade e a investigação de suas propriedades ópticas. Por outro lado o número de estudos teóricos do processo que ocorre durante a formação dos pontos quânticos em soluções colidais é muito menor. Apenas alguns poucos trabalhos lidam com este assunto ^{14,15}. Peng et al. descrevem as condições em que a diminuição ou o aumento da distribuição de tamanhos ocorrem durante a formação de alguns PQ's II-V ou II-VI ¹⁴. Os resultados foram explicados através de um modelo

desenvolvido por Sugimoto, descrevendo o crescimento de uma partícula coloidal única com as condições da vizinhança constantes e válida para sistemas na escala de micrometros ao invés de nanômetros ¹⁶. No entanto, no sítio contendo um conjunto de nanocristais em crescimento, em qualquer instante de tempo, várias das partículas coloidais competem por uma quantidade finita de monômeros, e o número de partículas muda gradualmente devido ao processo de aglomeração e dissolução dos embriões e núcleos. Aqui e abaixo, usaremos o termo “conjunto” para descrever toda a população de partículas presentes na solução coloidal em diferentes instantes.

Um ponto importante da dinâmica da evolução do conjunto é a polidispersão intrínseca das partículas coloidais, a qual pode resultar no amadurecimento de *Ostwald*. Este processo é o mecanismo de crescimento no qual partículas menores dissolvem-se e os monômeros liberados são incorporados às partículas maiores ¹⁷.

Lifshitz e Slyozov ¹⁸ e Wagner ¹⁹ desenvolveram uma solução assintótica para a evolução de um conjunto de partículas submetidas ao amadurecimento de *Ostwald* (teoria LSW). Tanto as simulações numéricas a analíticas de amadurecimento de *Ostwald* falham na descrição de conjuntos reais de nanopartículas quando usam apenas dois termos na expansão da equação de *Gibbs-Thompson* ²⁰:

$$C(r) = C_{bulk} e^{\frac{2\gamma V_m}{rRT}} \approx C_{bulk} \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \quad (23)$$

onde $C(r)$ e C_{bulk} são, respectivamente, as solubilidades de uma partícula de raio r e do *bulk*, γ é a tensão superficial, V_m é o volume molar do sólido. O coeficiente $2\gamma V_m/(RT)$ chamado de “distância capilar” é geralmente da ordem de $1 \text{ nm}^{21,22}$ e a equação 23 descreve satisfatoriamente a solubilidade de partículas coloidais com raios maiores que 20 nm . Para partículas com $r = 1\text{-}5 \text{ nm}$ o valor da distância capilar aproxima-se do valor do raio da partícula, e sua solubilidade torna-se fortemente não-linear em relação a r^{-1} . Mais ainda, o potencial químico das nanopartículas e, por consequência, a taxa de reações na interface também dependem não linearmente com r^{-1} . Estes dois efeitos não são tomados em conta na descrição clássica de uma reação com amadurecimento de *Ostwald* controlado.

2.5.1 Evolução de uma única nanopartícula numa solução colidal

O modelo inicial descreve o comportamento de uma nanopartícula isolada com raio r posta num volume infinito de solução com uma concentração constante de monômeros $[M]$. O monômero pode reagir com a superfície, sendo assim, adicionada mais uma unidade à partícula (crescimento do PQ) ou pode deixar a superfície, sendo removida uma unidade da partícula (dissolução do PQ). Ambos os processos ocorrem ao longo da reação incluindo o complexo ativado com o potencial químico $^{\ddagger}\mu$. As energias de ativação resultantes para o crescimento e dissolução das partículas são $\Delta^{\ddagger}\mu_c$ e $\Delta^{\ddagger}\mu_d$ respectivamente. O potencial químico do sólido depende da curvatura da superfície através da equação de *Kevin* ²³ e a energia de ativação $\Delta^{\ddagger}\mu$ é função do raio da partícula.

$$\Delta^{\ddagger}\mu_c(r) = \Delta^{\ddagger}\mu_c^{\infty} + \alpha \frac{2\mathcal{W}_m}{r} \quad (24)$$

$$\Delta^{\ddagger}\mu_d(r) = \Delta^{\ddagger}\mu_d^{\infty} + \beta \frac{2\mathcal{W}_m}{r} \quad (25)$$

onde α e β são os coeficientes de transferência ($\alpha + \beta = 1$), $\Delta^{\ddagger}\mu^{\infty}$ é uma energia de ativação no caso de uma partícula de raio infinito (interface plana). No contexto da teoria do complexo ativado, a taxa constante pode expressada através da altura da barreira de ativação ²³.

$$k = Be^{-\frac{\Delta^{\ddagger}\mu^{\infty}}{RT}} \quad (26)$$

B é uma constante de mesma dimensão de k .

No caso de um mecanismo de crescimento de camada polinuclear ¹², que parece ser o mais provável para pontos quânticos coloidais em solução, o fluxo de monômeros em direção à superfície da partícula é descrito por uma reação de superfície de primeira ordem:

$$J_c^{reac} = 4\pi r^2 k_c [M]_r = 4\pi r^2 k_c^{plana} [M]_r e^{-\alpha \frac{2\gamma_m}{rRT}} \quad (27)$$

onde $[M]_r$ é a concentração do monômero próximo da superfície da partícula e $k_c^{plana} = B_c \exp[-\Delta^\ddagger \mu_c^\infty / RT]$ é a constante de taxa de crescimento para o crescimento de uma superfície plana.

No caso simples, quando a taxa de dissolução de um sólido não depende da concentração do monômero, J_d^{reac} pode ser expresso como:

$$J_d^{reac} = -4\pi r^2 k_d [M]_r = 4\pi r^2 k_d^{plana} [M]_r e^{\beta \frac{2\gamma_m}{rRT}} \quad (28)$$

onde $k_d^{plana} = B_d \exp[-\Delta^\ddagger \mu_d^\infty / RT]$ é a constante de taxa de dissolução para uma interface plana.

A razão entre k_d^{plano} e k_c^{plano} nos dá a constante de equilíbrio para a dissolução do material *bulk* $K_{eq} = a_{soluto} / a_{sólido} \approx C_0^{plano}$ (a é a atividade do componente):

$$K_{eq} = \frac{k_d^{plano}}{k_c^{plano}} = C_0^{plano} \quad (29)$$

A difusão do monômero da solução do *bulk* para a superfície da partícula é dada pela primeira lei de *Fick*:

$$J_{dif} = 4\pi x^2 D \left(\frac{d[M]}{dx} \right)_{x \geq r} \quad (30)$$

onde D é coeficiente de difusão e x é a distancia do centro da partícula.

A integração de $[M]$ de $r + \delta$ à r , onde δ é a dimensão da camada de difusão, nos fornece o fluxo do estado estacionário em direção a uma partícula esférica isolada^{16,24}:

$$J_{dif} = \frac{4\pi x^2 Dr(r + \delta)}{\delta} ([M]_{bulk} - [M]_r) \quad (31)$$

onde $[M]_{bulk}$ é a concentração do monômero no *bulk* da solução.

Como mencionado por Peng et al.¹⁵, sob condições reais o tamanho das nanopartículas é desprezível comparado à dimensão da camada de difusão ($r \ll \delta$) e a equação 31 pode ser simplificada como:

$$J_{dif} = 4\pi x^2 Dr([M]_{bulk} - [M]_r) \quad (32)$$

Notando que, sob a agitação da solução, o coeficiente de difusão tem que ser substituído pelo coeficiente de transferência de massa, que pode ser calculado ou estimado experimentalmente para qualquer caso peculiar.

Sob as condições de estado estacionário o número de monômeros adicionados ou removidos da superfície da partícula tem que ser igual ao número daqueles que estão difundindo-se em direção da partícula vindos do *bulk* da solução. Portanto:

$$J_{dif} = J_c^{reac} - J_d^{reac} \quad (33)$$

Substituindo os resultados das equações 27, 28 e 32 na equação 33 podemos expressar a concentração estacionária do monômero perto da interface da partícula como:

$$[M]_r = \frac{D[M]_{bulk} + rk_d^{plano} e^{\beta \frac{2\mathcal{W}_m}{rRT}}}{rk_c^{plano} e^{-\alpha \frac{2\mathcal{W}_m}{rRT}} + D} \quad (34)$$

No caso de uma dissolução somente regida pelo controle da difusão, a concentração estacionária estimada através da equação 34 tende ao valor de equilíbrio descrito pela equação 23.

A substituição da concentração estacionária de monômeros na equação 32 nos dá a expressão do fluxo total de monômeros em direção à superfície da partícula. Por outro lado, J é relacionado à taxa de crescimento da partícula dr/dt como 31:

$$J = \left(\frac{4\pi r^2}{V_m} \right) \frac{dr}{dt} \quad (35)$$

A expressão resultante para a taxa da evolução do raio da partícula dependente do tamanho obtidas das equações 32, 34 e 35 é:

$$\frac{dr}{dt} = V_m D C_0^{plano} \left\{ \frac{\frac{[M]_{bulk}}{C_0^{plano}} - e^{\frac{2\gamma\mathcal{W}_m}{rRT}}}{r + \frac{D}{k_c^{plano}} e^{\frac{2\gamma\mathcal{W}_m}{rRT}}} \right\} \quad (36)$$

Porém, podemos definir os seguintes parâmetros:

$$\text{raio adimensional: } r_{ad} = \frac{RT}{2\gamma\mathcal{W}_m} r \quad (37)$$

$$\text{tempo adimensional: } \tau = \frac{R^2 T^2 D C_0^{plano}}{4\gamma^2 V_m} t \quad (38)$$

$$K = \frac{RT}{2\gamma\mathcal{W}_m} \frac{D}{k_c^{plano}} \quad (39)$$

$$K = \frac{[M]_{bulk}}{C_0^{plano}} \quad (40)$$

onde K é um parâmetro adimensional que descreve o tipo de processo controlado (a razão entre as constantes de taxa de difusão e reação par uma superfície plana) e S é o parâmetro adimensional que não fornece informações sobre a supersaturação do monômero na solução. Substituindo todos esses novos parâmetros em 36, teremos:

$$\frac{dr_{ad}}{d\tau} = \frac{S - e^{\frac{1}{r_{ad}}}}{r_{ad} + Ke^{\frac{\alpha}{r_{ad}}}} \quad (41)$$

No caso de controle de difusão puro, ou seja, quando $D \ll k_c^{plano}$ ($K \rightarrow 0$) e $r_{ad} \gg 1$, a equação 36 pode ser simplificada para a equação desenvolvida por Sugimoto e aplicada por Peng para explicar a experimentalmente observada “focalização” e a “defocalização” das distribuições de tamanho de nanopartículas semicondutoras II-VI e III-V em crescimento:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\mathcal{W}_m^2 C_0^{plano}}{rRT} \left(\frac{1}{r_{cr}} - \frac{1}{r} \right) \quad (42)$$

No raio crítico, r_{cr} , a taxa de dissolução é igual à taxa de crescimento e o tamanho das nanopartículas é independente do tempo. A figura 15 ilustra a variação da taxa de crescimento do raio crítico em relação ao tipo de crescimento e taxa de supersaturação.

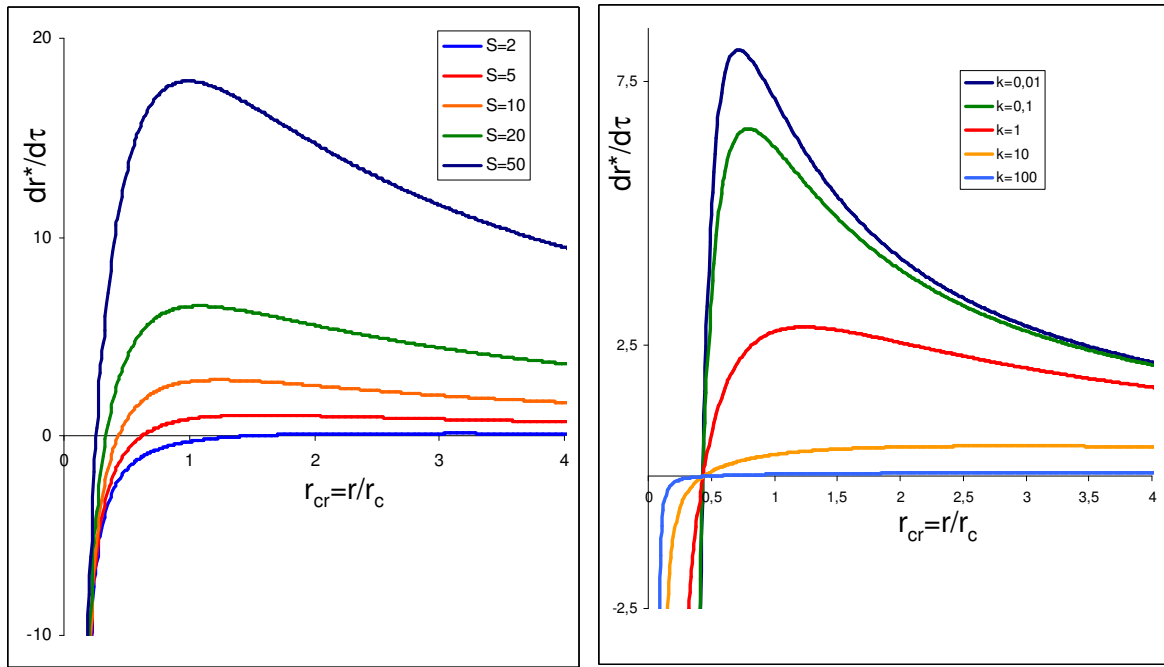


Figura 15: Direita: dependência da taxa de crescimento no tipo de crescimento envolvido: crescimento controlado por difusão ($K \rightarrow 0$) e crescimento controlado por processo de superfície ($K \rightarrow \infty$). Esquerda: Variação da taxa de crescimento em relação à supersaturação. À medida que vão crescendo, os cristais fazem com que a supersaturação do monômero na solução diminua.

2.6 Amadurecimento

2.6.1 Potencial elétrico nas proximidades de uma superfície sólida:

As partículas em solução coloidal possuem uma carga que atrairá os íons com carga de sinal oposto para perto da superfície e repelirá os de carga com o mesmo sinal. Este comportamento é restrito somente às redondezas da partícula, pois o movimento Browniano e as forças entrópicas se encarregam de promover uma distribuição homogênea dos componentes da solução.

Apesar da carga total do sistema beirar a neutralidade, haverá distribuições de cargas locais bem diferentes ao redor da superfície das partículas e estas distribuições são regidas principalmente por três fatores: 1) Forças *coulombianas*; 2) Forças entrópicas ou de dispersão; 3) Movimento Browniano. A combinação destes fatores culmina numa alta concentração de íons de sinal oposto na superfície próxima à partícula, que vai diminuindo conforme a distância em relação à partícula torna-se maior. A concentração de íons com mesmo sinal dos da superfície da partícula apresenta o comportamento oposto. Esta específica distribuição de cargas ao redor das

partículas é chamada de estrutura de dupla camada mostrada na figura 16, que consiste numa camada mais próxima à superfície da partícula com distribuição de carga com comportamento aparentemente linear em relação à distância e é chamada de camada de Stern. A segunda seção da estrutura apresenta um forte decaimento da distribuição de cargas, que rapidamente tende a distribuição média de cargas do solvente e é chamada de camada de Gouy²⁵. As duas camadas são separadas pelo plano de *Helmholtz*.

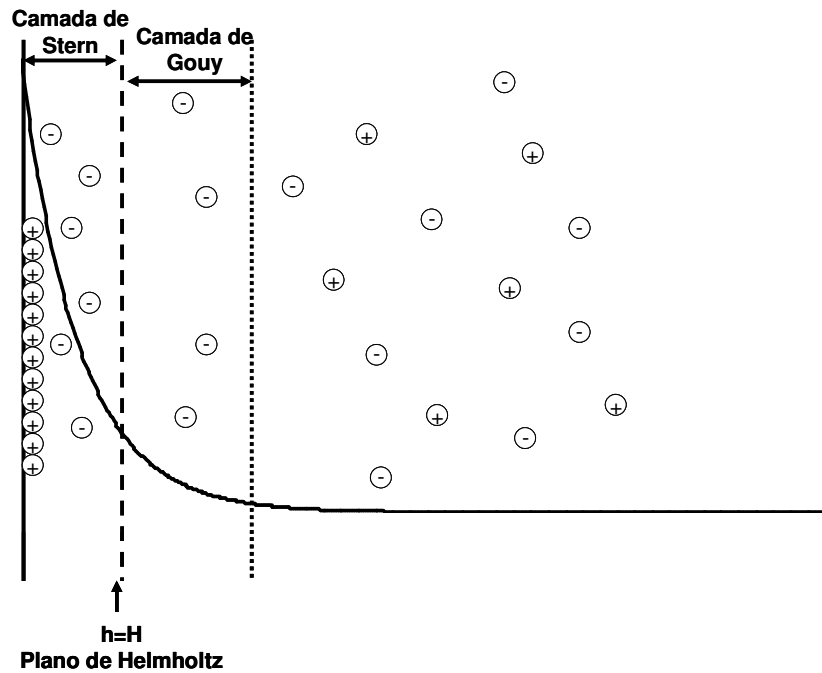


Figura 16: Ilustração do potencial elétrico nas proximidades da superfície da partícula.

O modelo para dupla camada elétrica foi desenvolvido por Gouy (1910) e Champman (1913). Segundo o modelo, existe uma distribuição de cargas presente numa superfície plana em uma solução eletrolítica e esta superfície terá um potencial ψ_0 . No equilíbrio, o potencial eletroquímico é constante em toda a solução. Logo as forças elétrica e difusiva têm que se cancelar, ou seja:

$$\nabla \mu_i = -z_i e \nabla \psi \quad (43)$$

onde μ_i é o potencial químico e z_i é a valência do íon do tipo i. Consideremos, agora, que estamos medindo os potenciais a partir do centro de uma partícula com simetria esférica e estes potenciais sejam isotrópicos, portanto a equação 43 torna-se:

$$\frac{d\mu_i}{dr} = -z_i e \frac{d\psi}{dr} \quad (44)$$

Postulando um potencial químico com a forma:

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln(n_i) \quad (45)$$

onde n_i é a concentração de íons do tipo i, obtemos:

$$\frac{d \ln(n_i)}{dr} = \frac{1}{n_i} \frac{dn_i}{dr} = -\frac{z_i e}{kT} \frac{d\psi}{dr} \quad (46)$$

Podemos agora integrar esta expressão, partindo de uma distância na qual o potencial seja constante e igual a n_i^0 , e teremos, assim, a equação de Boltzmann:

$$n_i = n_i^0 e^{-\frac{z_i e}{kT} \psi} \quad (47)$$

esta expressão representa a concentração dos íons do tipo i ao longo da camada dupla. É importante prestar especial atenção para o sinal de z_i , pois considerando que a superfície da partícula estudada tenha densidade de carga positiva, ou seja, $\psi > 0$, os íons positivos terão uma distribuição na qual $n_i^0 < n_i$, mas o caso oposto ocorre para $\psi < 0$.

A densidade de carga ao redor da superfície da partícula é dada por:

$$\rho = \sum_i n_i z_i e \quad (48)$$

Aplicando este resultado juntamente com a equação 47 na equação de *Poisson*²⁶ teremos:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon} \left[\sum_i e n_i^0 e^{\frac{z_i e}{kT} \psi} \right] \quad (49)$$

Usamos agora a aproximação de *Debye-Hückel*, que é $z_i e \psi \ll kT$, transformando a equação 49 em:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\epsilon} \left[\sum_i e n_i^0 \left(1 - \frac{z_i e}{kT} \psi \right) \right] \quad (50)$$

O primeiro termo é nulo, considerando a solução neutra, o que nos dá:

$$\nabla^2 \psi = -\kappa^2 \psi \quad (51)$$

com

$$\kappa = \sqrt{\sum_i \frac{e^2 z_i^2 n_i^0}{\epsilon kT}} \quad (52)$$

O parâmetro $1/\kappa$ é a força de “mascaramento” de *Debye-Hückel*, que é usada para mensurar o tamanho da camada dupla que, nos casos reais, tem espessura da ordem de 10 nm.

Resolvendo a equação de Poisson sob a condição da aproximação de *Debye-Hückel*, temos:

$$\psi = \frac{\psi_0 e^{-\kappa r}}{r} \quad (53)$$

Considerando uma partícula esférica de raio r_0 terem os um potencial do tipo:

$$\psi = \frac{\psi_0 e^{-\kappa(r-r_0)}}{r} \quad (54)$$

Essa distribuição específica ao redor das partículas torna a descrição da interação entre partículas bem mais complexo do que a simples presença de um potencial meramente coulombiano ($\sim 1/r$). A camada dupla age como uma máscara, que diminui a efetividade do potencial eletrostático proporcionalmente à κ . A repulsão entre duas partículas esféricas de mesmo raio r , e separadas por uma distancia S é dada por ²⁶:

$$\Phi_R = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r r E^2 e^{-\kappa S} \quad (55)$$

2.6.2 Forças de van der Waals

Partículas micrométricas, ou menores, dispersas em um solvente, sofrem forte influência da força atrativa de *van der Waals* e do movimento Browniano, enquanto que quase não notam a força gravitacional. O estudo desta interação atrativa é de muita importância para a estabilidade coloidal, pois as forças de *van der Waals* e o movimento Browniano, são responsáveis pela aglomeração das partículas em solução.

A descrição formal das forças atrativas neste tipo de sistema é baseada na teoria de *Lifshitz* ²⁷, a qual depende das constantes eletrodinâmicas macroscópicas do meio. Podemos ter uma idéia da origem destas forças, porém, seguindo uma linha intuitiva. As partículas, com carga total neutra, têm flutuações locais de distribuição de carga com formação de dipolos que mudam de direção rapidamente. Quando duas partículas encontram-se muito próximas uma da outra estas sentem o dipolo da companheira e tendem a alinhar seus dipolos de forma que estas se atraiam. O fato de que os dipolos variam muito rapidamente no tempo torna a descrição deste fenômeno muito complexa e não será discutida neste trabalho.

No contexto simplificado, na interação de *van der Waals* entre duas partículas computamos as interações moleculares entre cada par de moléculas pertencendo uma a cada partícula; interação entre pares de moléculas sendo uma pertencente a uma partícula e a outra pertencente ao meio, no caso o solvente. A integração de todas as interações de *van der Waals*

entre duas moléculas em duas partículas esféricas de raio r , separadas a uma distância S dá a energia total de interação ²⁶:

$$\Phi_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2r^2}{S^2 + 4rS} + \frac{2r^2}{S^2 + 4rS + 4r^2} + \ln \left(\frac{S^2 + 4rS}{S^2 + 4rS + 4r^2} \right) \right\} \quad (56)$$

onde o sinal negativo indica o caráter atrativo do potencial e A é a chamada constante de *Hamaker* que é relacionada com as propriedades de polarização das partículas e do meio e tem valores da ordem de 10^{-19} - 10^{-20} J.

Em casos práticos este potencial só é realmente sentido quando as partículas encontram-se muito próximas umas das outras, fazendo da aproximação da equação 56 sob a condição de $S \ll r$, muito útil para cálculos rápidos, temos:

$$\Phi_A = -\frac{Ar}{12S} \quad (57)$$

Com isso encerramos uma breve apresentação dos conceitos de potencial estérico e de *van der Waals* e voltamos nossa atenção para a ação em conjunto destes dois potenciais na teoria DLVO.

2.6.3 Teoria DLVO

A estabilização eletrostática de partículas em solução pode ser descrita com sucesso pela teoria DLVO. A interação entre duas partículas, neste modelo, é considerada como a combinação do potencial de atração de *van der Waals* e a repulsão eletrostática. Esta teoria é baseada em 5 suposições iniciais: **1)** A superfície do sólido é reta e infinita; **2)** Densidade de carga uniforme; **3)** Não há redistribuição de cargas na superfície, ou seja, o potencial elétrico na superfície é constante; **4)** O potencial elétrico na superfície é imutável; **5)** O Solvente só exerce influência através da constante dielétrica, ou seja, não há reações químicas entre o solvente e a fase sólida.

A figura 17 ilustra a forma do potencial entre duas partículas resultante da teoria DLVO em função da distância entre partículas

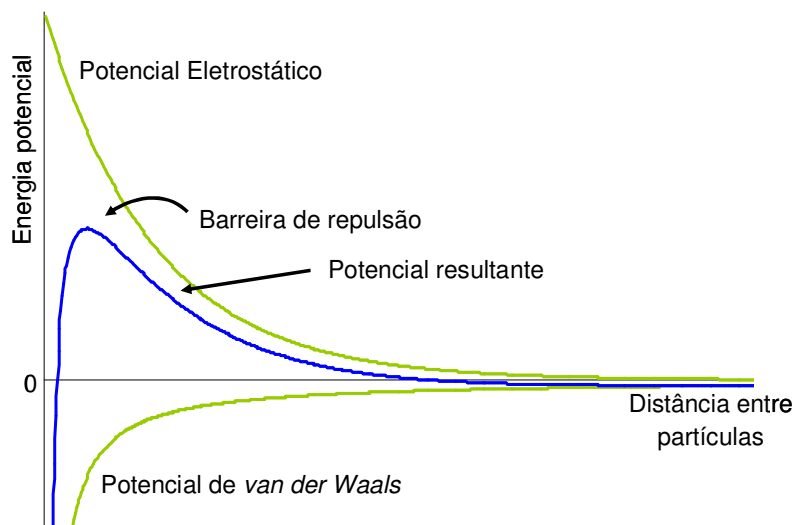


Figura 17: Esquema dos potenciais que realizam a estabilização eletrostática.

Mesmo com suposições bem diferentes do cenário encontrado na realidade, a teoria DLVO mostra-se muito eficiente na descrição da interação entre duas partículas eletricamente carregadas e muitos modelos mais precisos a usam como base ²⁹.

A distâncias grandes da superfície das partículas, os potenciais eletrostático e de *van der Waals* vão a zero, logo, o potencial resultante da soma também. Perto da superfície há um mínimo profundo produzido por *van der Waals*, porém há um máximo um pouco antes, chamado de barreira de repulsão. Se a barreira for maior que $\sim 10k_B T$, as colisões provocadas por movimento Browniano não terão energia suficiente para iniciar a aglomeração. O potencial eletrostático é fortemente dependente da concentração de cargas perto da superfície da partícula, porém o potencial de *van der Waals* é praticamente independente da concentração de íons ao redor da partícula. Logo, o potencial resultante, e portando, a barreira de repulsão são determinados pela concentração e valência dos íons dissolvidos no meio. Um aumento da concentração iônica resultaria numa “máscara” mais eficiente para o potencial eletrostático, o que diminui a barreira de repulsão e a trás para mais perto da superfície da partícula.

Como já mencionamos no início do capítulo, esta técnica de estabilização, apesar de simples, apresenta algumas desvantagens. Para contornarmos tais adversidades, usamos em nosso processo de síntese a estabilização estérica.

2.6.4 Estabilização Estérica

A estabilização estérica oferece várias vantagens em relação à eletrostática. Entre elas: é um método de estabilização termodinâmico, portanto as partículas podem ser re-dispersadas com facilidade; uma alta concentração de partículas pode ser acomodada em solução, e o meio de dispersão pode ser completamente secado; não é sensível a eletrólitos; é aplicável a sistemas de múltiplas fases.

Uma outra grande vantagem do uso do método de estabilização polimérica na síntese de nanopartículas é que ele favorece o crescimento da partícula com controle de difusão, que por sua vez favorece um conjunto de partículas com baixa dispersão de tamanhos. Isto ocorre pois a camada de polímero adsorvida ao ponto quântico serve como uma barreira de difusão para os monômeros.

2.6.5 Interação entre as Camadas Estéricas

Antes de estudarmos a interação entre as camadas estabilizantes dos pontos quânticos é pertinente uma breve discussão sobre o tipo de solvente usado na solução e sua influência sobre o estabilizante.

Quando um polímero pode ser dissolvido por algum solvente, estes interagem entre si variando com o sistema e com a temperatura. Se um polímero, num solvente, tende a se “esticar” a fim de reduzir a energia de *Gibbs* do sistema este solvente é considerado bom. Mas se, nas mesmas condições, o polímero tende a “encolher”, o solvente é considerado ruim. A temperatura pode ajudar neste processo, pois a altas temperaturas os polímeros tendem a “esticar”, ocorrendo o oposto para baixas temperaturas. A influência do solvente na camada estérica é ilustrada na figura 18.

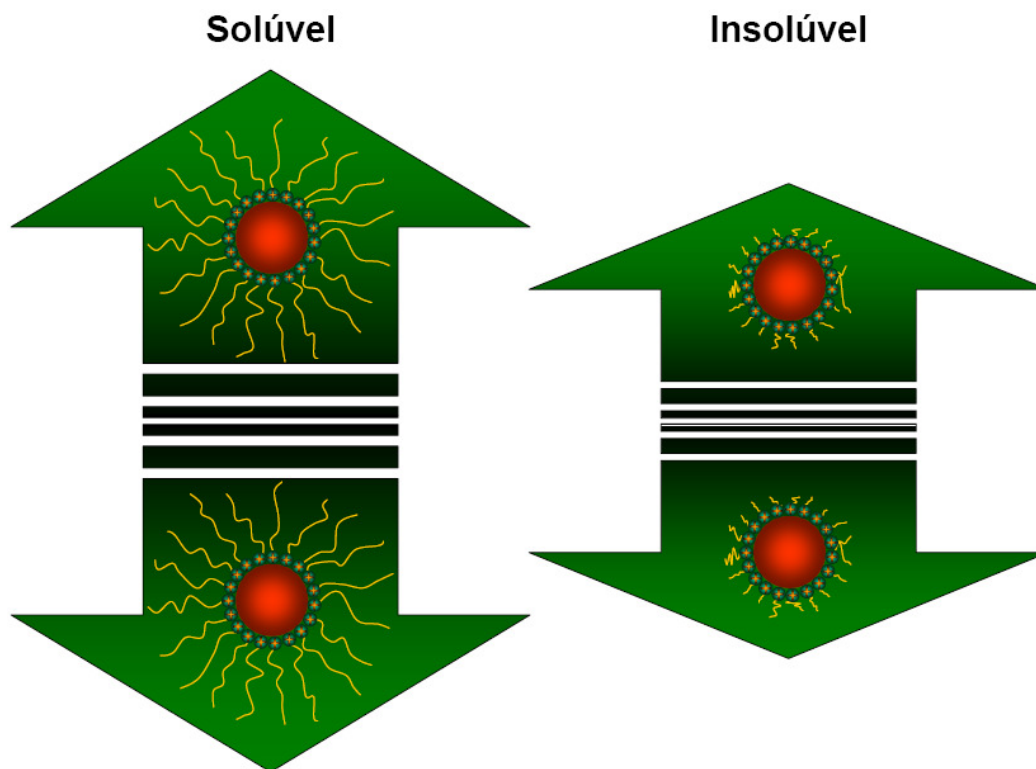


Figura 18: Ilustração do comportamento de partículas estabilizada estericamente para um solvente bom (esquerda) e um ruim (direita).

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

2.6.6 Interação entre Duas Partículas Estericamente Estabilizadas

Consideremos um sistema com duas partículas cujas superfícies estejam cobertas por polímeros em um bom solvente para as cadeias, como ilustrado na figura 19. Quando elas aproximam-se, os polímeros só vão interagir quando a distancia entre as superfícies (H) for menor do que o dobro da largura da camada estérica ($2L$). Ao atingirmos uma separação menor

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

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

No caso de uma cobertura completa da superfície da partícula, ao aproximarem-se a uma distancia menor que $2L$, os polímeros ficam “amassados”, o que aumenta a energia livre de *Gibbs*, forçando a repulsão entre as partículas. Portanto, quando o meio é um bom solvente para os polímeros, a camada estérica assegura a separação espacial entre as partículas do meio. Lembrando que para o caso real a estabilização é uma combinação entre a estabilização estérica e eletrostática.

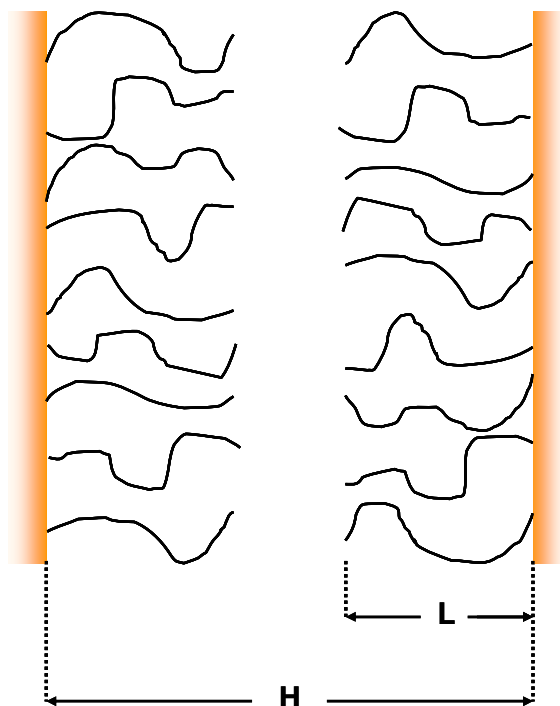


Figura 19: Esquema de duas partículas com uma camada estérica de comprimento L distantes H uma da outra.

2.7 Confinamento Quântico

2.7.1 Poço de Potencial Infinito de Simetria Esférica

No nanocristal, devido ao seu tamanho, teremos o confinamento dos elétrons (e^-) e buracos (h^+), que formam as bandas de condução e valência respectivamente, regidos por um potencial que, num enfoque simplificado, é nulo dentro do ponto quântico e infinito caso contrário. Temos então uma condição de contorno do da forma:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & |r| < R \\ \infty & |r| \geq R \end{cases} \quad (58)$$

Este potencial é aplicado na equação de Schroedinger³⁰ para os elétrons e buracos:

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff}^{h+}} + V(\vec{r}) \right] f_h = -\epsilon f_h \quad (59)$$

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff}^{e-}} + V(\vec{r}) \right] f_e = (\epsilon - E_g) f_e \quad (60)$$

Onde m_{eff} corresponde à massa efetiva da partícula E_g a energia do *gap* do *bulk* e consideramos a origem no topo da camada de valência, ou seja, $\epsilon=0$.

Estamos considerando o ponto quântico como um cristal esférico, logo, é conveniente a utilização do laplaciano em simetria esférica³¹:

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \quad (61)$$

É conveniente também lembrarmos de uma ferramenta muito útil na resolução deste problema. Os operadores de momento angular nas três direções mas em coordenadas esféricas:

$$L_x = i\hbar \left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right), \quad L_y = i\hbar \left(-\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\phi}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \right), \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\phi} \quad (62)$$

que, elevados ao quadrado e somados nos dão o operador $\hat{L}^2$:

$$\hat{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\} \quad (63)$$

Este operador, comparado com a equação 61, corresponde à parte angular do laplaciano em coordenadas esféricas. Sendo assim, podemos substituir esta equação em 59 e 60 obtendo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{r^2} + V(r) \right] \psi = E \psi \quad (64)$$

Como estamos tratando de simetria esférica, o operador momento angular comuta com o operador Hamiltoniano, o que torna os seus autovalores bons números quânticos:

$$\hat{L}^2 \psi = \hbar^2 l(l+1) \psi \quad (65)$$

Podemos agora fazer uso da técnica de separação de variáveis supondo que $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_l^m(\theta, \phi)$, substituímos estes resultados em 64 e teremos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (66)$$

Aplicando agora as condições de contorno do potencial, teremos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = ER(r), \quad r > R \quad (67)$$

$$\psi = 0, \quad r \geq R \quad (68)$$

Definindo $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ e observando que, resolvendo a parte angular, ψ é somente dependente de r . Isso torna possível a substituição da derivada parcial pela total. Tomando isso em conta a equação 67 torna-se:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (69)$$

Fazendo a substituição $\rho = kr$, teremos:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] R(r) = 0 \quad (70)$$

As soluções desta equação diferencial são as funções de *Bessel* esféricas de ordem l , denominadas $j_l(\rho)$ e $n_l(\rho)$. A ultima, também chamada de função de Newman, não nos interessará

neste caso, pois, independente da ordem ela terá valores singulares na origem, descartando-a como solução do nosso problema. As funções $j_l(\rho)$ são dadas por:

$$j_l(\rho) = (-1)^l \rho^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} \quad (71)$$

Este resultado aplicado às equações 59 e 60 nos fornece os níveis de energias dos elétrons e buracos da seguinte forma: aplicamos a condição de contorno $j_l(kR)=0$. Seja $\chi_{n,l}$ a n -ésima raiz da função de Bessel esférica de ordem l teremos os níveis de energia dados por:

$$E_{n,l} = \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2mR^2} \quad (72)$$

A figura 20 ilustra as três primeiras raízes das equações de Bessel de ordem 0, 1 e 2.

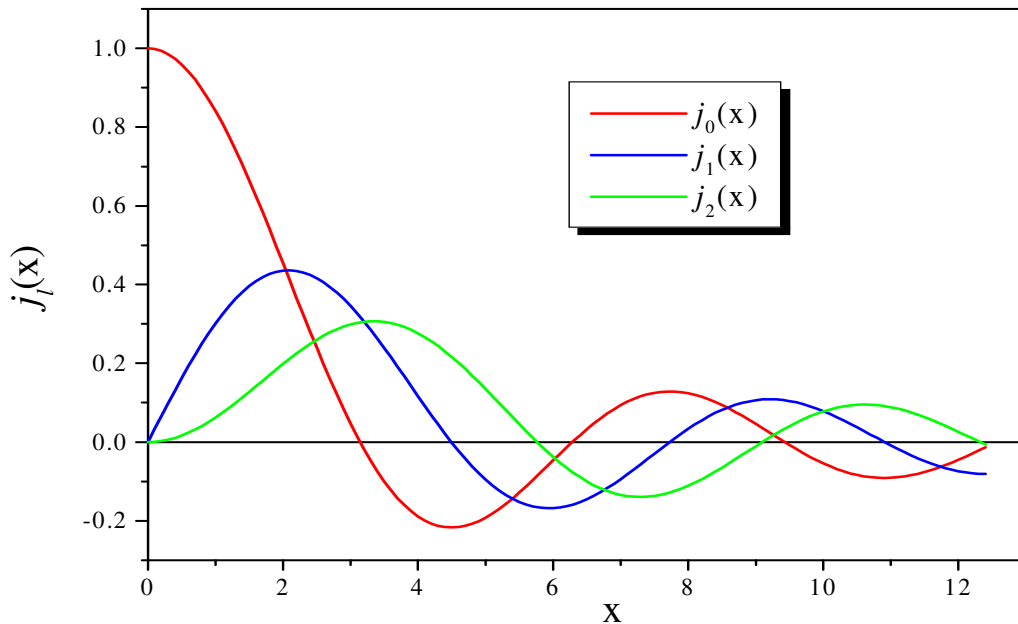


Figura 20: Ilustração do comportamento das funções de Bessel de ordem 0, 1 e 2 perto da origem.

Faremos agora uma outra aproximação: $m_{eff}^{h+} = m_{eff}^{e-}$ definiremos μ como a massa reduzida:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m^{h+}} + \frac{1}{m^{e-}} \quad (73)$$

Pelas regra de seleção teremos apenas transições com $\Delta l=0$, portanto os picos de absorção observados experimentalmente poder ser descritos, com boa aproximação, pela seguinte equação:

$$E_{n,l} = E_g + E_{h+} + E_{e-} = E_g + \left(\frac{1}{m_{eff}^{h+}} + \frac{1}{m_{eff}^{e-}} \right) \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2R^2} = E_g + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \quad (74)$$

Estes resultados estimados para os níveis de energia de transição são de grande utilidade para mensuramos, por exemplo, o tamanho médio do nanocristal e sua respectiva distribuição através do espectro de absorção.

2.7.2 Absorção

Através do modelo descrito acima obtemos uma grande quantidade de níveis de energia correspondentes aos diferentes zeros das diferentes ordens da função de Bessel esférica, como podemos observar na figura 21. No gráfico da esquerda reproduzimos curvas das energias de transição em função do raio da nanopartícula. Já no gráfico da direita esboçamos o espectro de absorção de um conjunto de pontos quânticos.

Tomando um raio médio fixo e considerando que pelo fato de termos quantidades quase molares de partículas há uma distribuição de tamanhos desta, mostramos abaixo, baseado nos cálculos demonstrados, o espectro de absorção em função da energia de uma partícula de CdTe com raio de 2 nm e distribuição de tamanhos variando de 5% à 95%.

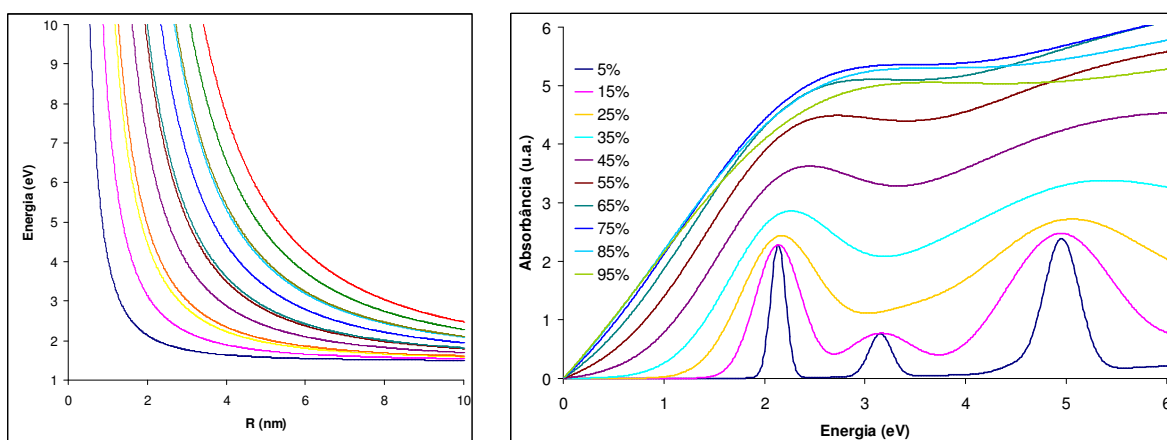


Figura 21: Esquerda: Energia dos níveis de transição de acordo com raio da partícula. Cada curva representa um zero da função de Bessel. Direita: Considerando a distribuição de tamanho dos PQs e um background cúbico, estimamos o espectro de absorção de um ponto quântico de CdTe com raio de 2 nm em função da energia.

Uma forma mais usual de encontrarmos os espectros de absorção de nossas amostras é, como mostrado na figura 22 da direita, construí-los em função do comprimento de onda. A conversão é feita através da relação $E=hc/\lambda$. Na figura 22 da esquerda, mostramos um espectro de absorção de pontos quânticos de CdTe efetuado pelo grupo, ilustrando a semelhança dos espectros esboçados do caso real.

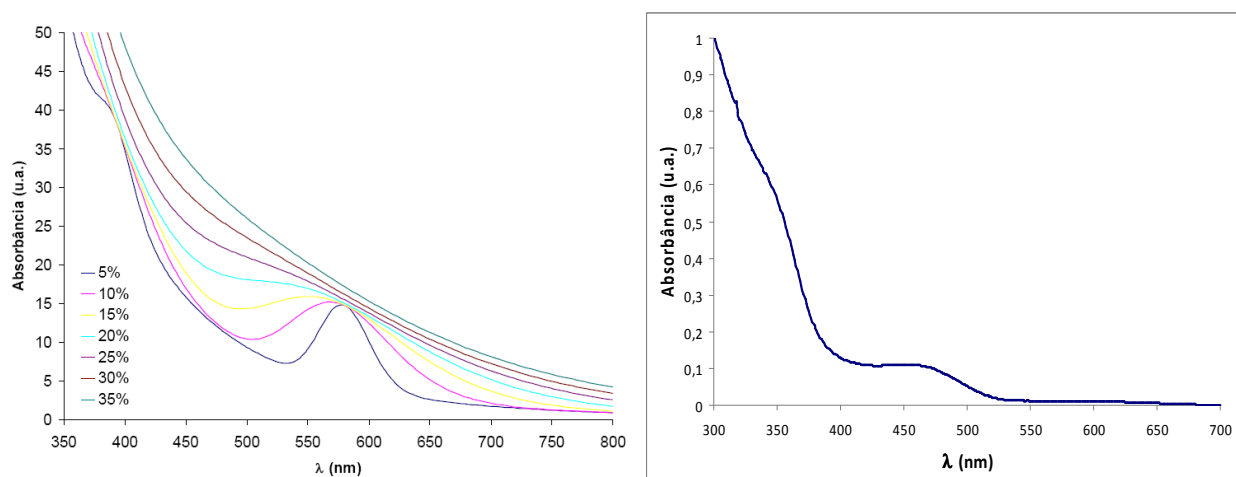


Figura 22: Espectros de absorção de pontos quânticos de CdTe simulado (esquerda) e real (direita).

2.7.3 Luminescência

O espectro de emissão dos pontos quânticos é construído de forma semelhante, porém com uma diferença significativa: ao excitarmos elétrons e buracos em níveis que não o fundamental, estes tendem a decair de forma não radiativa para o nível fundamental. Isto implica que o espectro mostrará majoritariamente a transição entre o nível fundamental dos buracos e dos elétrons chamado de *gap* óptico do ponto quântico.

Outro aspecto que merece ser salientado é a presença de defeitos de superfície e cristalinidade os quais geram subníveis de energia entre o *gap* óptico do nanocristal, propiciando o aparecimento de transições radiativas, o que diminui drasticamente a eficiência da luminescência do ponto quântico.

2.8 Referências Bibliográficas

- [1] HILL, T L; **Nano Letters** 1 (2001), p. 111.
- [2] DE OLIVEIRA, Carlos Roberto Mendes. **Estudo do confinamento quântico em semicondutores II-VI: poços quânticos e pontos quânticos**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- [3] TUDURY, Gastón Esteban. **Medidas de propriedades não lineares resolvidas no tempo em vidros dopados com pontos quânticos semicondutores**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [4] NEVES, Antônio Álvaro Ranha. **Nanocristais coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI**. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- [5] DHONT, Jan K. G. **An Introduction to Dynamics of Colloids**. Amsterdam:Elsevier, 1996.
- [6] SWANTON, Stephen W. *Advances in Colloid and Interface Science* 54 (1995), p. 129
- [7] GUZELIAN, A A; KATARI, J E B et al, **J. Phys. Chem.** 100 (1996), p. 7212

- [8] MIĆIĆ, O I; CURTIS, C J et al, **J. Phys. Chem.** 88 (1994), p. 4966
- [9] MIĆIĆ, O I; SPREGUE, J R et al, **J. Phys. Chem.** 99 (1995), p. 7754
- [10] BOISTELLE, R; ASTIER, J P. **Journal Of Crystal Growth**, 90 (1988), p. 14.
- [11] HAUTA M; DELMON B. **J. Chim. Phys.** 83 (1986), p. 859.
- [12] NIELSEN, A E; **Kinetic of Precipitation**, MacMillan, New York, 1964.
- [13] WILLIAMS, R; YOCOM, P M et al. **J. Colloid Interf. Sci.** 106 (1985), p. 388
- [14] PENG, X.; WICKHAM, J.; ALIVISATOS, A. P. **J. Am. Chem. Soc** 120 (1998), p. 5343.
- [15] PENG, Z. A.; PENG, X. **J. Am. Chem. Soc.** 123 (2001), p. 1389.
- [16] SUGIMOTO, T. **AdV. Colloid Interfac. Sci.** 28 (1987), p. 65.
- [17] OSTWALD, W. Z. **Phys. Chem.** 37 (1901), p. 385.
- [18] LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. **J. Phys. Chem. Solids** 1961, 19, 35.
- [19] WAGNER, C. Z. **Elektrochem.** 65 (1961), p. 581
- [20] TALAPIN, Dmitri V; ROGACH, Andrey L. et al. **J. Phys. Chem. B** 105, (2001), p. 12278.
- [21] KABALNOV, A S; SHCHUKIN, E D. **Adv. Colloid Interfac. Sci.** 38 (1992), p. 69.
- [22] DE SMET, Y.; DERIEMAER, L et al. **Langmuir** 13 (1997), p. 6884.
- [23] BERRY, R. S.; RICE, S. A. et al. **J. Physical Chemistry**; Oxford University Press: Oxford, 2000.

[24] ZENER, C. **J. Appl. Phys.** 20, (1949) p. 950.

[25] CAO, Guozhong; **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**, Imperial College Press, London 2004.

[26] JACKSON, John David. **Classical electrodynamics**. John Wiley & Sons, London ,1975.

[27] HIEMENZ, P C; **Principles of Colloid and Surface Chemistry**, Marcel Dekker: New York, 1977

[28] NAPPER, Donald H. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.** 9 (1970), p. 467

[29] SAUERY, Stefan; LÖWEN, Hartmut. **J. Phys.: Condens. Matter** 8 (1996) p. 803.

[30] COHEN-TANOUDJI, Claude; DIU, Bernard et al. **Quantum Mechanics**, vol. 1, Herman and John Wiley & Sons, 1977.

[31] ARFKEN, George B. **Mathematical Methods for Physicists**. Academic, New York, 1970.

Capítulo 3

Sínteses

Neste capítulo, discutiremos os métodos que utilizamos nas sínteses dos pontos quânticos, assim como os processo de silanização, os protocolos de funcionalização para marcação celular. Cabe, aqui, salientar que as rotas de síntese para obtenção dos pontos quânticos desenvolvidos neste trabalho foram baseadas em trabalhos anteriores, descritos na literatura, mas com modificações para simplificá-las e adaptá-las às montagens existentes no nosso laboratório.

Os estudos das sínteses relatadas neste trabalho foram iniciados em 2004, quando o iniciei meus trabalhos com sínteses de nanocristais de CdTe, CdSe, PbTe e PbSe no grupo. Desde então, as técnicas de produção de pontos quânticos coloidais em meio aquoso têm sido aprimoradas.

3.1 Sínteses de pontos quânticos de CdTe e CdSe

As rotas utilizadas para a produção dos nanocristais têm como ponto principal, para a obtenção de CdE (X= Se, Te), a redução do calcogeneto (E), ou seja, transformá-lo de E metálico para E⁻². Para tanto utilizamos Na₂E produzido *in situ* através da adição do calcogênio metálico e de boro-hidreto de sódio (NaBH₄). Todas as sínteses utilizadas em nosso trabalho foram em meio aquoso.

Dois tipos de surfactantes foram utilizados nesse trabalho: o ácido mercaptoacético (AMA) e o tioglicerol (TIOL), ambos compostos orgânicos contendo enxofre. Essas moléculas são facilmente adsorvidas nas superfícies dos pontos quânticos, devido à afinidade dos átomos de enxofre pelo cádmio, ajudando na eliminação dos defeitos da superfície do nanocristal. Ademais, a cadeia carbônica presente nessas moléculas serve para estabilizar a reação de crescimento dos pontos quânticos por impedimento estérico.

A seguir, serão descritas, detalhadamente, as sínteses executadas para cada tipo de nanocristal.

3.2 Síntese de CdSe

Para obter maior controle da reação e garantir sua reprodutibilidade, variamos alguns parâmetros tais como o pH da solução do precursor metálico (Cd), a concentração da solução final e a temperatura da reação. Porém, mantivemos constantes as proporções dos reagentes encontradas nos artigos os quais baseamos a sínteses^{1,2,3}, nos quais as sínteses foram baseadas.

O primeiro precursor da síntese, o calcogeneto (S^{2-} , Se^{2-} ou Te^{2-}), é obtido adicionando 40 mL de água destilada e deionizada, sob atmosfera de argônio, em um balão de três bocas na temperatura ambiente. Utilizamos a atmosfera de argônio para substituir o oxigênio gasoso presente na água, prejudicial para o processo de redução do calcogênio. Adicionamos o selênio na forma de pó, mantendo a solução sob agitação magnética e deixando o sistema dessa forma por volta de 20 min. O boro-hidreto de sódio, pesado e dissolvido em água é, logo após, injetado no sistema. O processo de redução do metal para o caso do Se dura de 30 min a 2 h.

Já o segundo precursor, no nosso caso de Cd^{2+} , é preparado com o acetato de cádmio e Tioglicerol (ou AMA). Como o acetato de cádmio está em forma de pó, preparamos, antes, uma solução de 10^{-2} mol/L de acetato para facilitar seu manuseio e a injeção do precursor no sistema. Ajustamos o pH do precursor para valores entre 9 e 11,5, antes de ser injetado, a fim de averiguar sua influência na formação dos pontos quânticos. Logo após ser injetado no sistema, observamos a formação de uma solução amarela, da qual retiramos alíquotas em diferentes tempos após a inserção do segundo precursor, para averiguar o desenvolvimento das fases de nucleação e crescimento das partículas coloidais. Em todas as sínteses realizadas, respeitamos a proporção de 1:2:4 para Se: Cd:Tioglicerol e 1:2 para Se:NaBH₄.

Nos primeiros experimentos efetuados, utilizamos 1mmol de Se, respeitando a proporção para as outras substâncias, usando o pH do segundo precursor em 11,2. Com a obtenção de resultados satisfatórios, fizemos, novamente, esta síntese, porém, com um pH 9, mostrando que a modificação desse parâmetro não era suficiente para um controle efetivo do tamanho dos pontos quânticos. Então, deixamos esse parâmetro estacionado em 11,2 que, em experimentos realizados anteriormente e descritos na literatura,¹ mostrou-se o pH mais eficiente na produção de pontos quânticos coloidais monodispersos (dispersão de tamanho da ordem de 5%).

Outro parâmetro que variamos na reprodução desta síntese foi a concentração dos reagentes, aplicando concentrações de 5 e 10 vezes menores do que a do experimento original. Esta diminuição da concentração dos reagentes apresentou um problema no momento da redução do selênio, pois como este estava na forma de pó muito fino (100 mesh), ao ser adicionado no sistema, boa parte ficava na superfície da água por conta da tensão superficial e qualquer agitação projetava o pó para as paredes do balão. Isto tornou esse tipo de síntese muito complicada e dificilmente reprodutível. A figura 23 ilustra nossa montagem experimental.

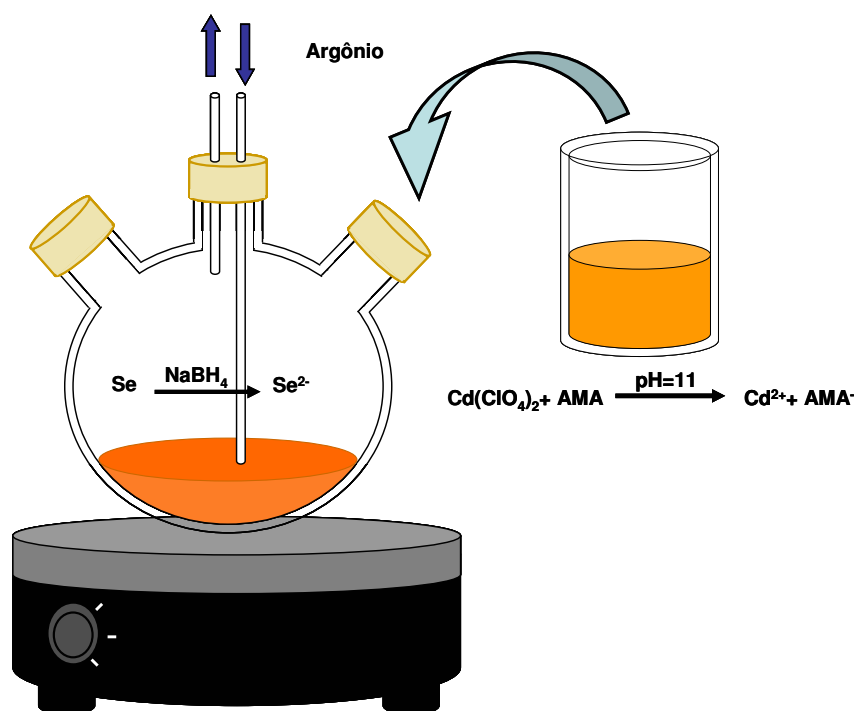


Figura 23: Ilustração do sistema para fabricação dos pontos quânticos de CdSe.

3.3 Síntese de CdTe

A produção de pontos quânticos coloidais de CdTe foi praticamente idêntica à do CdSe, apenas com a troca do calcogênio. A redução do Te ocorre de forma muito mais lenta, por períodos de mais de 4 h e sob aquecimento a 80 °C. Os resultados obtidos com o CdTe foram muito mais promissores do que os com CdSe. O fato de o telúrio em pó utilizado estar numa granulação maior do que a do selênio (40 mesh), fez com que, reduzindo as concentrações dos

reagentes, as sínteses fossem realizadas sem maiores problemas, gerando resultados passíveis de comparação com os dos primeiros experimentos, o que propicia um controle maior da síntese.

Foram realizadas, também, sínteses de CdTe substituindo a fonte de Cd, de acetato de cádmio, por perclorato, gerando melhores resultados. O perclorato de cádmio também foi manuseado na síntese em forma de solução aquosa (10^{-1} mol/L) pelos mesmos motivos do reagente ao qual substituiu. Outro fator marcante na síntese de CdTe foi que a solução sofre uma mudança mais acentuada em seus pontos quânticos durante o período de alguns dias, mas, passada esta fase, os pontos quânticos tornam-se mais estáveis e duráveis do que os de CdSe.

3.4 Síntese de CdS

O processo de redução do enxofre usando o boro-hidreto foi tentado, aquecendo-se a solução a 80 °C e agitando-a por mais de 24h, sem haver uma dissolução plena do calcogênio. Concluiu-se que este método é ineficiente e deveria ser substituído, por exemplo, pela saturação da água com gás sulfídrico (H_2S), fornecendo o enxofre já reduzido. Porém, este método requeria muito cuidado visto a periculosidade do gás e uma montagem muito complexa, o que inviabilizou a síntese de CdS.

3.4.1 Amostras escolhidas para a silanização

Para partir para a próxima etapa e encapar os PQs com SiO_2 , escolhemos, dentre todas as amostras de CdTe e CdSe sintetizadas, aquelas cujas rotas de sínteses originaram as amostras mais estáveis e mais reprodutivas. As soluções de PQs sintetizadas com melhor qualidade foram obtidas com amostras de CdTe emitindo por volta de 560 nm e CdSe ao redor de 610 nm.

Abaixo, nas figuras 23, 24 e 25, observamos os espectros de absorção e emissão das amostras de CdSe e CdTe escolhidas para prosseguir com a síntese e partir para a silanização. Notamos, já, com uma comparação da intensidade e largura do pico de emissão, que a amostra de CdTe apresentou uma distribuição de tamanhos menor do que a amostra de CdSe.

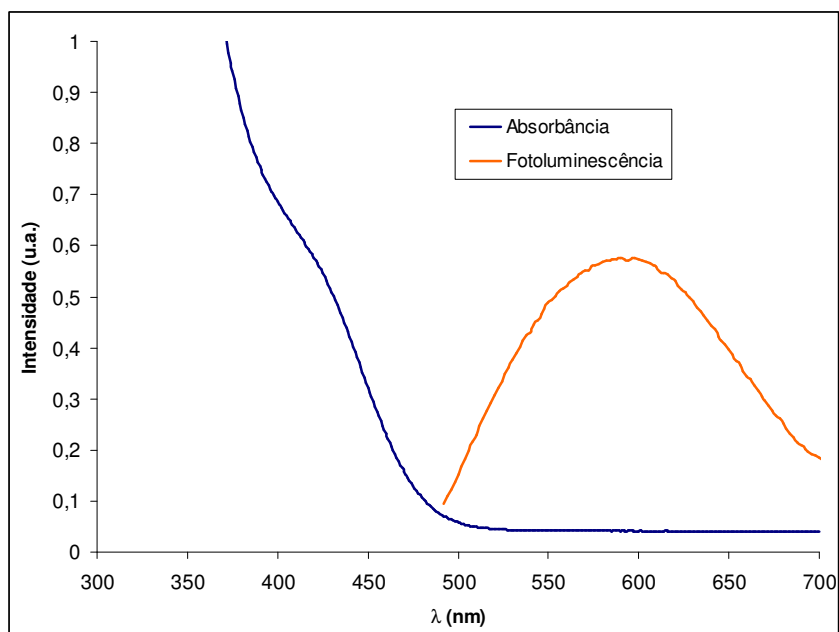


Figura 24: Espectro de Absorção e emissão da amostra de CdSe escolhida para a silanização.

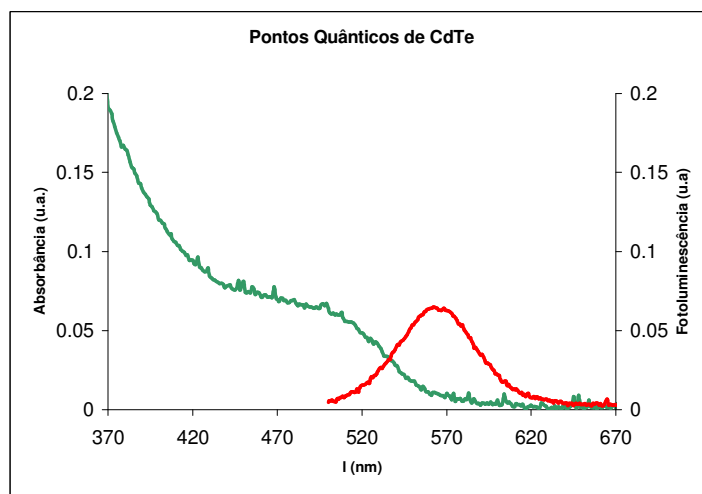


Figura 25: Espectro de Absorção e emissão da amostra de CdTe escolhida para a silanização.

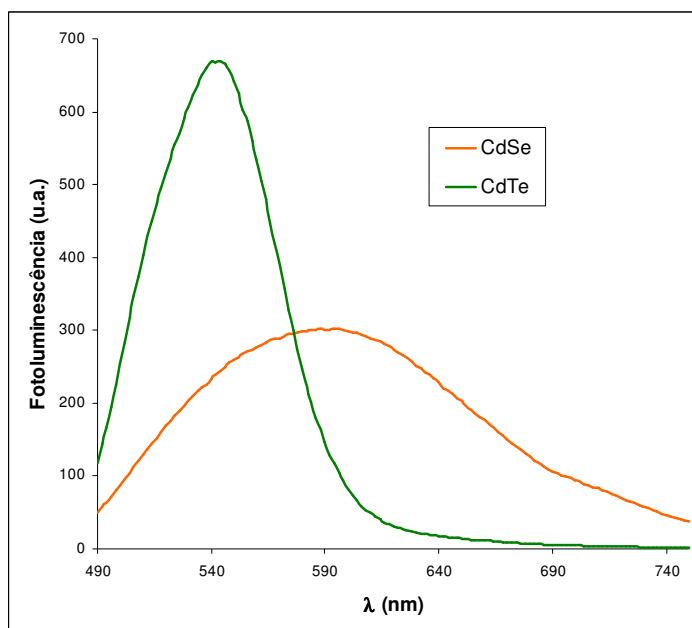


Figura 26: Comparação entre os espectros de emissão do CdTe e o CdSe.

As fotos da 27 foram obtidas excitando diferentes amostras de pontos quânticos de CdTe aquosos através de uma fonte de luz UV de um microscópio de fluorescência. É evidente a maior versatilidade das amostras de CdTe, quanto à sintonia do pico de emissão e sua distribuição. Entretanto, esses PQs precipitaram quando submetidos ao processo de silanização. Por isso, partimos para a etapa de silanização apenas com a solução de nanocristais de CdSe.

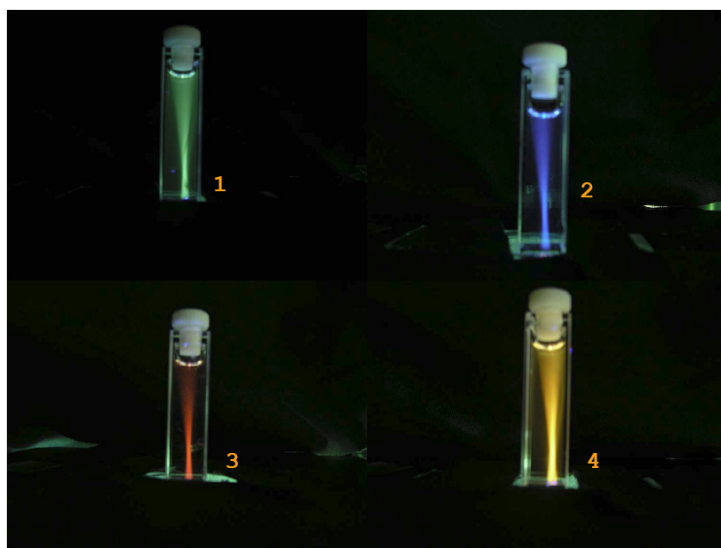


Figura 27: Amostras de CdTe obtidas durante o trabalho. A que mais se mostrou estável foi a número 1.

3.5 Silanização

Nesta seção, toda as teorias discutidas anteriormente culminam na argumentação da motivação deste trabalho: por que encapar os pontos quânticos com dióxido de silício?

Começaremos dando um panorama da evolução deste processo, rumando para o estado-da-arte. Discutiremos, também, as vantagens da capa de sílica comparada com as orgânicas e demais inorgânicas, as características adquiridas pelas mesmas com a formação do sistema químico integrado nanocristal-âncora-silica, assim como, com as possibilidades de aplicações.

3.5.1 Importância da Passivação

Como discutido no capítulo 1, o ponto quântico, por si só, possui uma eficiência quântica pequena (menor que 20%) pois, por tratar-se de uma estrutura nanoscópica, a razão entre sua área superficial e seu volume é muito grande, fazendo com que seus defeitos de superfície (*dangling bonds*) exerçam papel fundamental no processo de emissão. Elas criam sub-níveis de energia, aumentam a largura da banda de emissão do ponto quântico e a sua perda de energia. Uma solução para estes dois problemas é a adição de uma camada cristalina que apresente *gap* óptico maior, transferindo os defeitos para a periferia da capa e isolando o nanocristal do meio externo.

Uma das aplicações para os pontos quânticos sintetizados pelos métodos descritos neste trabalho é o seu uso como marcadores celulares fluorescentes. Logo, outro fator que também é levado em conta na escolha da passivação adequada é que os nanocristais não constituem marcadores específicos das estruturas celulares, sendo necessário o processo funcionalização do ponto quântico, que se liga à sua capa moléculas orgânicas que, por sua vez, ligam-se às estruturas às quais desejamos marcar. Outro fator primordial para tal aplicação é o fato de estarmos lidando com telúrio, cádmio e selênio, substâncias prejudiciais aos organismos a serem estudados. Portanto, isolar os nanocristais com uma capa estável e eficiente é um objetivo primordial de uma síntese de pontos quânticos para aplicações biológicas.

Alguns materiais muito usados como capa dos pontos quânticos são compostos orgânicos com radicais de enxofre (tióis), que são adsorvidos pela superfície do nanocristal formando uma camada protetora. Esta técnica, apesar de ter mostrado resultados satisfatórios^{1,2}, torna os pontos quânticos coloidais muito suscetíveis ao pH e à temperatura do meio, pois não há uma ligação

forte entre o enxofre e o cádmio. Uma forma mais eficiente de encapar os pontos quânticos é usando materiais inorgânicos. Dentre estes, os mais comuns são ZnS e ZnSe que são crescidos epitaxialmente na superfície do nanocristal. Estas capas mostram-se mais eficientes que as orgânicas, pois sua ligação forte e homogênea deixa o ponto quântico mais estável. Porém, estudos têm mostrado que capas orgânicas e até mesmo algumas inorgânicas (ZnS) têm se mostrado pouco eficientes^{4,5} sob longo efeito de excitação UV, ao permitirem a oxidação do calcogênio e, com isso, a liberação de componentes citotóxicos a partir do cristal, dificultando as aplicações biológicas. A solução proposta, que é o objetivo deste trabalho, é o uso de SiO₂ como capa, pois é um material extremamente estável e propiciaria um excelente isolamento do meio, evitando a oxidação e demais reações com o ponto quântico.

3.6 Passivação de Nanopartículas com Dióxido de Silício: Silanização

O processo de silanização consiste basicamente no encapamento do material, no nosso caso, nanocristais de semicondutores II-VI, com uma capa de sílica amorfa, conferindo à partícula uma estabilidade muito maior ao meio.

Os primeiros processos de silanização de partículas datam da década de 1950 quando sua 1ª patente foi publicada por Iler⁶. Nela, são descritos processos de crescimento de camadas homogêneas de SiO₂ num núcleo de material sólido de constituição diferente, incluindo processos de silanização em núcleos micrométricos e nanométricos em solução aquosa. Os métodos propostos na patente consistiam basicamente na imersão dos núcleos em solução rica em sílica (adicionavam NaSiO₂, solúvel em água, à solução) e, através de mudanças no pH, modificavam a solubilidade da sílica ao meio obrigando-a a precipitar. Uma fração do precipitado aderiria ao núcleo imerso.

Este método mostrou-se pouco eficiente uma vez que a superfície das nanopartículas tem muito pouca afinidade eletrostática com a sílica, pois não formam uma camada passivante de óxido em solução, impossibilitando a formação de uma camada de SiO₂ diretamente na superfície dos pontos quânticos. Além disto, os estabilizantes estéricos adsorvidos na superfície do nanocristal conferem ainda mais aversão ao crescimento da camada de sílica. Isto exigiu outra estratégia para a silanização de nanopartículas coloidais.

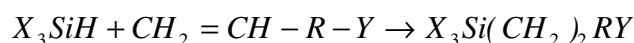
No começo da década de 1990, Ohmori e Matijevic⁷ usaram a hidrólise de alcanosilanos⁸ para encapar óxidos metálicos, e o grupo de Philipse usou a combinação dos procedimentos de Iler e Ohmori para silanizar bastonetes de magnetita⁹ e beomita¹⁰. Um grande passo na melhora deste processo foi proposto por Liz-Marzán et. al.¹¹ Até então, não se conseguia encapar com eficiência superfícies vitreofílicas com sílica. Neste método, a silanização é feita através de uma molécula bifuncional, com uma das extremidades aderindo ao nanocristal, deixando a outra extremidade (que possui um grupo funcional silano) ancorada no ponto quântico, tornando sua superfície propícia ao crescimento de SiO₂.

Este método possui três etapas básicas: o primeiro passo é a obtenção das nanopartículas fluorescentes e com pequena distribuição de tamanhos. Na próxima etapa, modificamos a superfície do ponto quântico para tornar-se vitreofílico através da introdução de uma camada orgânica. O terceiro passo envolve a deposição da camada de SiO₂.

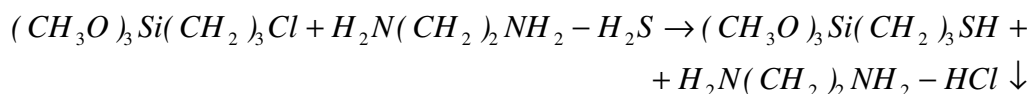
Nesse ponto, cabe uma discussão mais aprofundada acerca dos agentes de ligação do tipo silano.

3.6.1 Agentes de ligação do tipo silano

A ligação de polímeros orgânicos a superfícies inorgânicas tem um vasto histórico de uso em aplicações industriais que remontam de antes da década de 1940, quando fibras de vidro começaram a serem usadas no reforço em resinas orgânicas surgindo a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre o assunto. Como o silício organofuncional é um híbrido de sílica e materiais orgânicos relacionados com resinas, estes foram amplamente testados para melhorar as ligações entre resinas e superfícies minerais originado as pesquisas sistemáticas sobre o assunto. O mecanismo de ligação de silanos organofuncionais depende da ligação estável entre os grupos organofuncionais (Y) e os grupos hidrolisáveis (X) em compostos com a estrutura X₃-Si-R-Y. O grupo organofuncional é escolhido de acordo com sua afinidade com a estrutura a ser ligada, enquanto o grupo hidrolisável meramente faz o intermédio entre a formação do grupo silanol para ligação a superfícies minerais.



No nosso caso, o grupo organofuncional é o mercapto (-SH). Mercaptoalkilsilanos podem ser preparados de cloroalkilsilanos e sais de amônia de sulfeto de hidrogênio (ref 22 Plueddemann):



Além do agente de ligação, nosso caso o (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPS), é necessária uma fonte de sílica que através dos processos desenvolvidos na silanização condensará ao redor dos PQs. Para tal, é necessária uma solução de silicato. Silicatos de sódio são produzidos pela fusão de sílica e de um composto alcalino em várias razões de SiO₂:NaO₂, porém, silicatos solúveis em água não excedem a razão de aproximadamente 4:1.

Soluções aquosas de silicato de sódio são mais ou menos poliméricas, dependendo da razão sílica: akol. Neutralização parcial da alcalinidade em soluções de silicato de sódio aumentará o peso molecular do polisilicato até a solução formar um gel. A acidificação rápida de soluções de silicato de sódio pode produzir ácidos polisílicos que possuem estabilidade limitada. Porém, ácido silício monomérico pode ser obtido através de uma hidrólise ácida moderada de silicato de etila. O ácido silícico condensa em ácidos polisílicos e eventualmente gels. Grupos silanóis têm seus máximos de estabilidade em um pH entre 2 e 3. A Taxa de condensação de polisilicatos é maior em um pH de aproximadamente 8. Em pH's altos, os silicatos são permanentemente solúveis na forma de íons silicato.

3.6.2 Descrição de nosso método

Nossa principal rota de síntese foi baseada no artigo de Wolcott et. al.¹² no qual os nanocristais são primeiro passivados com ácido mercaptoacético (AMA), logo a seguir substituídos por (3-mercaptopropyl)trimethoxysilano (MPS), que faz o papel do passivante bifuncional. Na figura 28 abaixo ilustramos as estruturas das moléculas de AMA e MPS.

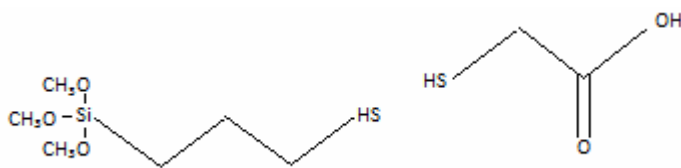


Figura 28: Representação da estruturas das moléculas de MPS (esquerda) e AMA (direita)

Procedemos com a síntese descrita no início desse capítulo. No segundo passo, uma solução de MPS, em etanol, é preparada e adicionada na solução contendo os pontos quânticos sob forte agitação por aproximadamente 1h. Durante o processo, as moléculas de AMA previamente adsorvidas no nanocristal são substituídas pelas moléculas de MPS. Este passo merece uma atenção especial, visto que este mecanismo de troca não parece ser trivial.

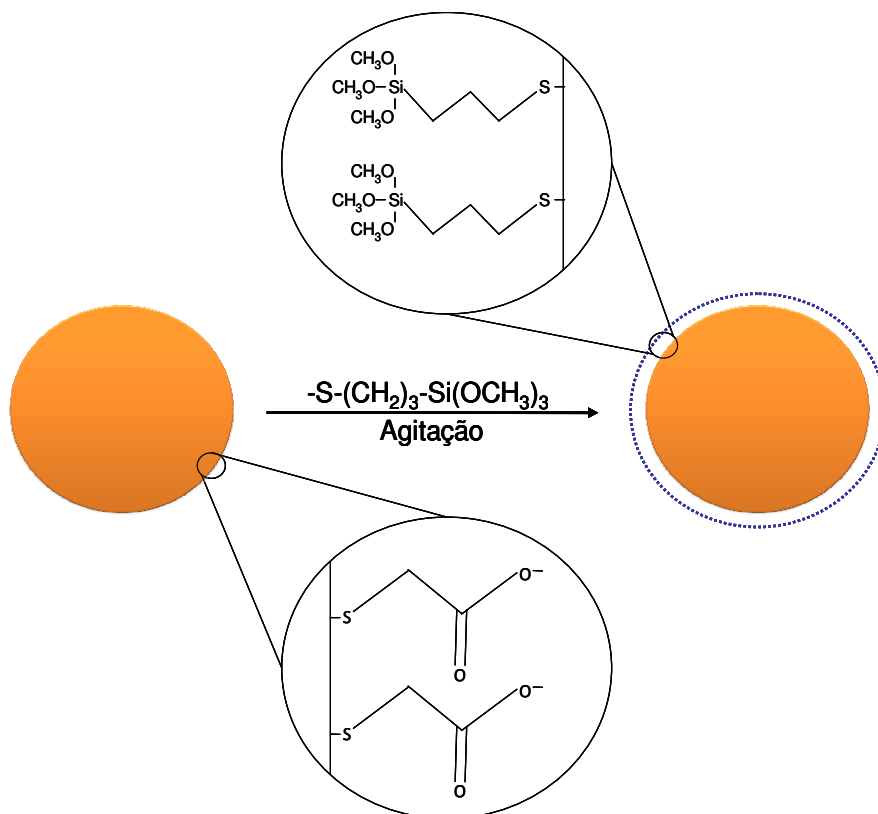


Figura 29: : Esquema da modificação da superfície do ponto quântico.

A primeira questão que pode ser facilmente levantada é: por que não usar o MPS diretamente na síntese dos nanocristais como estabilizante estérico em lugar de usar o AMA para depois substituí-lo?

A substituição é vantajosa pois o AMA é solúvel em água enquanto que, para o MPS, a água é um mal solvente. Isto faz com que, em meio aquoso, o MPS contraia-se dificultando uma reação de adsorção rápida, que é exatamente o que queremos para obter nanocristais monodispersos.

Outra questão que pode ser considerada é que, tomando o conceito de ácidos e bases duros e moles de Pearson¹³, o cádmio é considerado um ácido mole e o enxofre é uma base mole, conferindo aos dois elementos grande afinidade. Aparentemente, portanto, não haveria vantagens entre a troca do AMA pelo MPS, pois ambos possuem o radical enxofre adsorvido ao cádmio dos pontos quânticos. Mas, há vários fatores secundários que contribuem para o equilíbrio da reação pender para a adsorção do MPS na superfície do ponto quântico explanados abaixo.

A maior contribuição para a reação de substituição vem da diálise feita em pH alto. A molécula do AMA possui dois hidrogênios ionizáveis, presentes nos grupos OH e SH, sendo que o primeiro é o mais facilmente ionizável. Já a molécula do MPS, possui apenas o do grupo SH. Desta forma, ao introduzirmos uma alta quantidade de íons OH⁻, o hidrogênio mais facilmente ionizável do AMA, ou seja, o ligado ao oxigênio, será o primeiro a ionizar-se. Em seguida, o ânion formado tenderá a migrar para a fase aquosa. Como a concentração do mesmo tornar-se-á maior dentro do saco de diálise, seu potencial químico neste meio será maior do que o do meio externo, fazendo com que o mesmo migre para o exterior. Esse processo tenderá a deslocar o equilíbrio químico no sentido do ponto quântico desencapado. Por outro lado, os sítios agora desocupados, após a saída do AMA, poderão ser preenchidos por moléculas MPS que serão ligadas através dos átomos de enxofre. Devido aos efeitos estéricos, a molécula de MPS ligada ao ponto quântico, dificilmente será substituída por uma de AMA, já que a mesma encontrará dificuldade para aproximar-se do sítio de ligação.

Após a adsorção, os grupos silano do MPS podem sofrer hidrólise transformando-se em grupos silanol ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \rightarrow -\text{Si}(\text{O}-)_3$) que podem reagir através de reações de condensação formando uma rede tridimensional. Porém, com a baixa concentração do MPS essa reação é demorada.

É importante salientar que o pH da solução tem que ser mantido acima do ponto isoelétrico da sílica, que é entre 2 e 3¹⁴, implicando que os grupos silanóis estejam carregados negativamente. A figura 30 ilustra a dinâmica do processo de condensação.

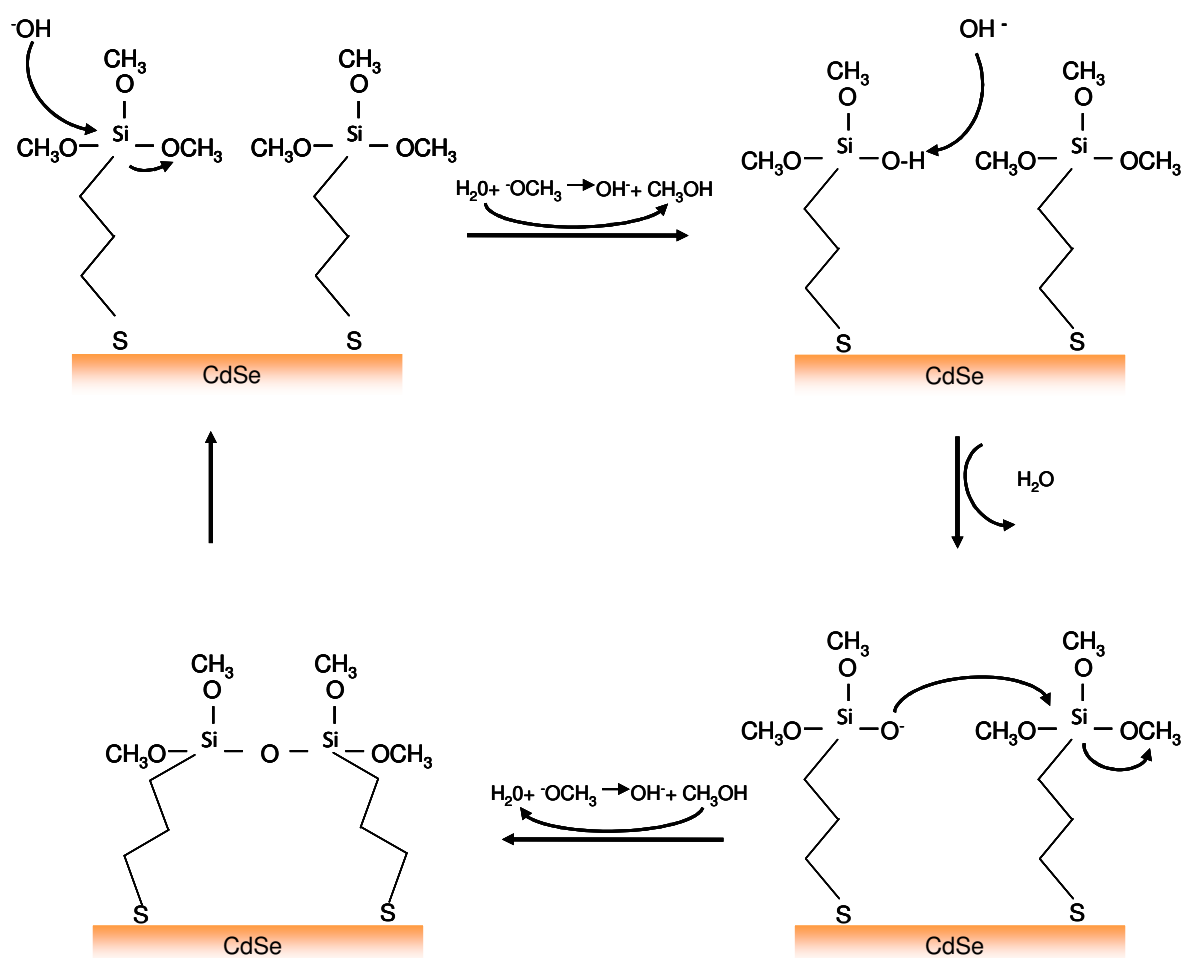


Figura 30: Representação do processo de condensação das moléculas de MPS ancoradas ao ponto quântico.

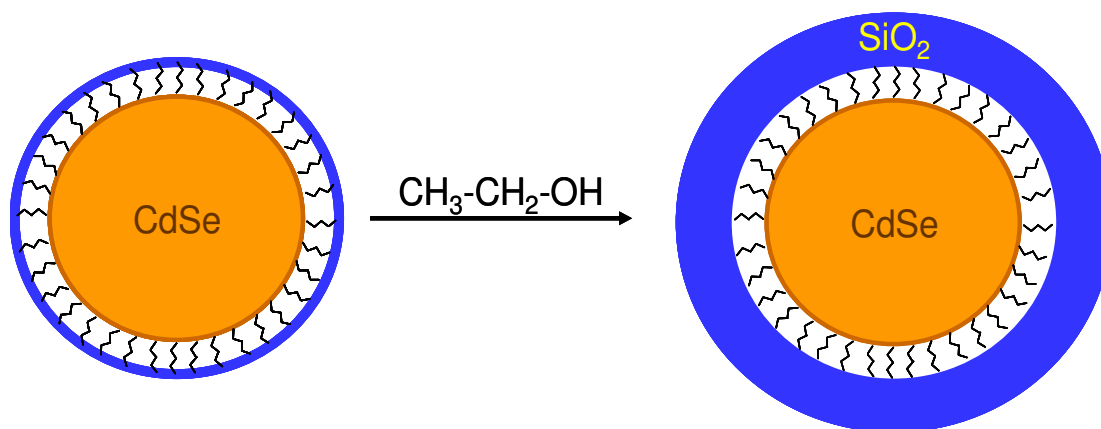


Figura 31: Ilustração do comportamento da capa de sílica após o processo de adição de etanol.

Na solução aquosa contendo o nanocristal já funcionalizado adicionamos silicato de sódio o qual, aos poucos, forma uma fina camada de sílica ao redor do ponto quântico, mas o crescimento da casca só é concretizado ao adicionarmos etanol à solução, tornando a sílica insolúvel para o meio e fazendo a precipitar, preferencialmente ao redor da partícula, que funciona como uma semente. Este método é geralmente chamado de método de Stöber¹⁵.

3.6.3 Processo de Silanização dos Pontos Quânticos de CdSe

Como discutido na seção acima, o processo de silanização dos nanocristais de CdSe foi baseado nos artigos de Wolcott et al. e de Zhou et. al.^{16,12}. Ao tentarmos reproduzir a sínteses, entretanto, o processo descrito por Wolcott mostrou-se muito mais eficiente, e abandonamos o processo de Zhou..

A rota de silanização efetuada é constituída por três etapas. Na primeira, substituímos o estabilizante estérico AMA por (3-mercaptopropil) trimethoxisilano (MPS). O MPS também fará o papel de estabilizante estérico, porém além do grupo mercapto (-SH) ligado ao ponto quântico, a molécula possui na outra extremidade o grupo trimetoxisilano (-Si(OCH₃)₃), que após ativada (retirando o CH₃ e assim ionizando o oxigênio) torna a superfície favorável ao crescimento da camada de SiO₂.

A segunda etapa consiste na diálise da solução com PQs e MPS em água com pH 11, a fim de ativar o grupo silanol, aumentar a afinidade entre o grupo mercapto e a superfície do ponto quântico e eventualmente retirar os compostos não ligados aos nanocristais.

Na etapa seguinte adicionamos silicato de sódio (NaSiO_2) à solução já submetida à diálise, para formar uma camada mínima de sílica ao redor do ponto quântico. Adicionando etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) à solução para tornar o dióxido de silício insolúvel no meio, forçamos sua precipitação ao redor do nanocristal, pois sua fina camada de sílica age como semente. Segue a seguir a descrição detalhada do processo.

Em um pequeno balão volumétrico adicionamos 1 mL de solução de pontos quânticos de CdSe preparados segundo a seção 3.2 e, sem nenhum preparo prévio, 150 μL de solução de 48 mmol/L em etanol de MPS, sob agitação e deixamos reagir por aproximadamente 1h. Enquanto isso, preparamos uma solução de pH 11 adicionando hidróxido de sódio (NaOH) em água Mili-Q. Decorrido o período a solução de nanocristais + MPS foi transferida para um saco de diálise e submergida na solução de pH 11 por mais uma hora. Para assegurar a troca, mais 150 μL de solução de MPS foram adicionados à solução, que novamente foi posta em diálise por mais 1 h. Após isso, voltamos a solução em questão para o balão volumétrico e adicionamos 200 μL de solução aquosa de silicato de sódio (27% SiO_2 em 14% NaOH) e, sob agitação, deixamos reagir por 72h. Decorrido este tempo, ainda sob agitação, adicionamos quantidades de etanol variando de 250 à 400 μL . Quanto maior a quantidade de etanol, maior a capa de sílica.

Imediatamente após a adição de etanol, a solução turgecia e começava a precipitar. Transferimos a solução para um ependorf e por aproximadamente 5 min a centrifugamos a 3000 rpm. Retiramos o sobrenadante e rediluímos a solução em 1 mL de água Mili-Q e submetemos a nova solução ao ultra-som por 30 min. A solução final tinha a mesma cor e aparentava ser um pouco menos concentrada do que a original. As alíquotas assim preparadas, salvo algumas exceções, não precipitaram e estão estáveis por vários meses.

Um aspecto da síntese que vale a pena salientar e que não estava presente no artigo de Wolcott, foi que toda vez que a solução de nanocristais era posta para reagir com o silicato de sódio, esta precipitava, inutilizando o material. Descobrimos que este problema se devia à luz ambiente e o resolvemos isolando o sistema.

3.7 Material utilizado nas sínteses

- Selênio – Aldrich; 99,5%; 100 mesh
- Telúrio – Aldrich; 99,997%; 40 mesh
- Ácido mercapto-acético – Aldrich; 4,9% (sol.)
- Tioglicerol – Aldrich; 95% (sol.)
- NaBH₄ – Vetec; 95%
- Acetado de Cádmio diidratado – Aldrich; 98%
- Perclorato de Cádmio hidratado – Aldric
- (3- mecaptopropil)trimetoxisilano – Acros; 95%
- Silicato de sódio- 27%, Aldrich
- Membrana de diálise Spectra/por, molecularporous modelo 132678

3.8 Referências Bibliográficas

- [1] SHAVEL, A; GAPONIK, N et al. **J. Phys. Chem. B** 108 (2004), p. 5905.
- [2] GAPONIK, Nikolai; TALAPIN, Dmitri et al. **J. Phys. Chem. B** 106 (2002), p. 7177.
- [3] ROCKENBERGER, J; TRÖGER L et al. **J. Chem. Phys.** 108, No. 18.
- [4] DERFUS, M.; CHAN, W C W et al. **Nano Lett.** 4 (2004), p. 11.
- [5] KIRCHNER, T; LIEDL, S. KUDERA et al. **Nano Lett.** 5 (2005), p. 331.
- [6] ALEJANDRO-ARELLANO, Marta; UNG, **Thearith. Pure Appl. Chem.** 72 (2000), p. 257.
- [7] ILER, R. K., **US Pat. 2 885 366**, 1959.
- [8] M. OHMORI, E. MATIJEVIC. **J. Colloid Interface Sci.** 150 (1992), p. 594 .
- [9] PHILIPSE, A P; VAN BRUGGEN, P B M et al. **Langmuir** 10 (1994), p. 92.

- [10] PHILIPSE, A P; NECHIFOR, A M et al. **Langmuir** 10 (1994), p. 4451
- [11] LIZ-MARZÁN, L M; GIERSIGB, M et al. **Chem. Commun.** (1996), p. 731
- [12] WOLCOTT, Abraham; GERION, Daniele et al. **J. Phys. Chem. B** 110 (2006), p. 5779.
- [13] ATKINS, Peter William. **Físico-química** ; tradução: Horacio Macedo. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1999.
- [14] CAO, Guozhong. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**, Imperial College Press, London 2004.
- [15] STÖBER, W; FINK, A. **J. Colloid Interface Sci.** 26 (1968) p. 62.
- [16] ZHOUA, Xingping; KOBAYASHIB, Yoshio et al. **Applied Surface Science** 242 (2005), p. 281.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo, descreveremos os resultados obtidos assim como as técnicas de caracterização utilizadas. Para maior simplicidade, a partir daqui, chamaremos a amostra inicial de pontos quânticos, da qual retiramos as alíquotas para silanização, de “CdSe cru”. A amostra que sofreu o processo de troca do AMA por MPS e diálise e na qual não foi adicionado o etanol para precipitação será rotulada de “sem etanol”. Finalmente, as amostras silanizadas serão denominadas de acordo com a quantidade de etanol adicionada na última etapa da síntese. Por exemplo, na figura 39, as amostras denominadas “250 μL ” e “400 μL ” foram aquelas silanizadas e que, na última fase da síntese, foram adicionados, para promover a precipitação da sílica, 250 μL e 400 μL de etanol, respectivamente. Teremos também a amostra denominada “lavada”, que consiste numa amostra que recebeu o mesmo tratamento da “400 μL ”, mas após silanizada, efetuamos quatro sucessivos processos de precipitação com etanol a fim de retirar o máximo de resíduos que não façam parte da estrutura dos pontos quânticos.

4.1 Evidências da Silanização

Espectroscopia óptica foi utilizada como ferramenta para obter evidências do sucesso da silanização. A princípio pensamos em espectroscopia Raman para observar os picos característicos do MPS e diferenciá-los dos picos do AMA. Entretanto o espectro Raman utilizando 632,8 nm de um laser de He-Ne ficou muito ruim devido à luminescência dos PQs. Na preparação da amostra para as medidas Raman colocamos as amostras líquidas em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 mm que foi posicionada deitada em um microscópio para efetuar as medidas.

4.2 Reflectância Difusa

Antes de proceder ao trabalho de utilizar um laser no infravermelho decidimos tentar diretamente a espectroscopia de absorção. Entretanto, os picos do solvente mascarariam os picos do material da capa dos PQs.

Para evitar o solvente decidimos usar a amostra na forma de pó e um espectrômetro de reflectância difusa, que é uma técnica de espectroscopia infravermelha na qual a amostra a ser examinada está na forma de pó (sem a necessidade de misturar com KBr). É uma técnica muito usada para caracterização de materiais cristalinos em pó na região de infravermelho médio e próximo. Durante a medida, um feixe incidente é projetado na amostra e somente a parcela retro-refletida da radiação é coletada pelo equipamento.

A preparação da amostra para essas medidas consistiu em depositar as amostras líquidas em um vidro de relógio e deixá-lo secar em uma estufa a 100 °C por uma hora. Depois de seca raspamos o resíduo do vidro de relógio. O resultado foi um pó suficientemente fino que, sem necessidade de moagem posterior, foi colocado no porta amostra do espectrômetro de reflectância difusa. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro FT-IR modelo 520 da marca Nicolet do Instituto de Química da UNICAMP. Os espectros que obtivemos consistem basicamente de duas amostras, a crua que, contém AMA na superfície, e a lavada na qual o MPS deveria substituir o AMA, e o processo de silanização deve ter ocorrido. Para comparação obtivemos os espectros de IR do AMA e MPS^{††}. Os resultados dos equipamentos aparecem em transmitância T, de 0 a 100%. Transformamos esses valores em absorbância através da transformação $abs = -10 \times \log(T/100)$.

A figura abaixo mostra os espectros característicos do AMA e do MPS apenas. O MPS mostra os picos característicos das vibrações de CH₂ e CH₃ na região 2900 cm⁻¹ que no AMA se transforma em uma banda larga por causa da adição das vibrações de OH com energias maiores. O pico na região de 1600-1700 cm⁻¹ só aparece no AMA, por conta da vibração C=O que não existe no MPS. Finalmente o MPS apresenta duas bandas entre 1000-1100 cm⁻¹ e outra em torno de 800 cm⁻¹, relacionadas ao Si-O, que não estão presentes no AMA.

^{††} www.chemexper.com

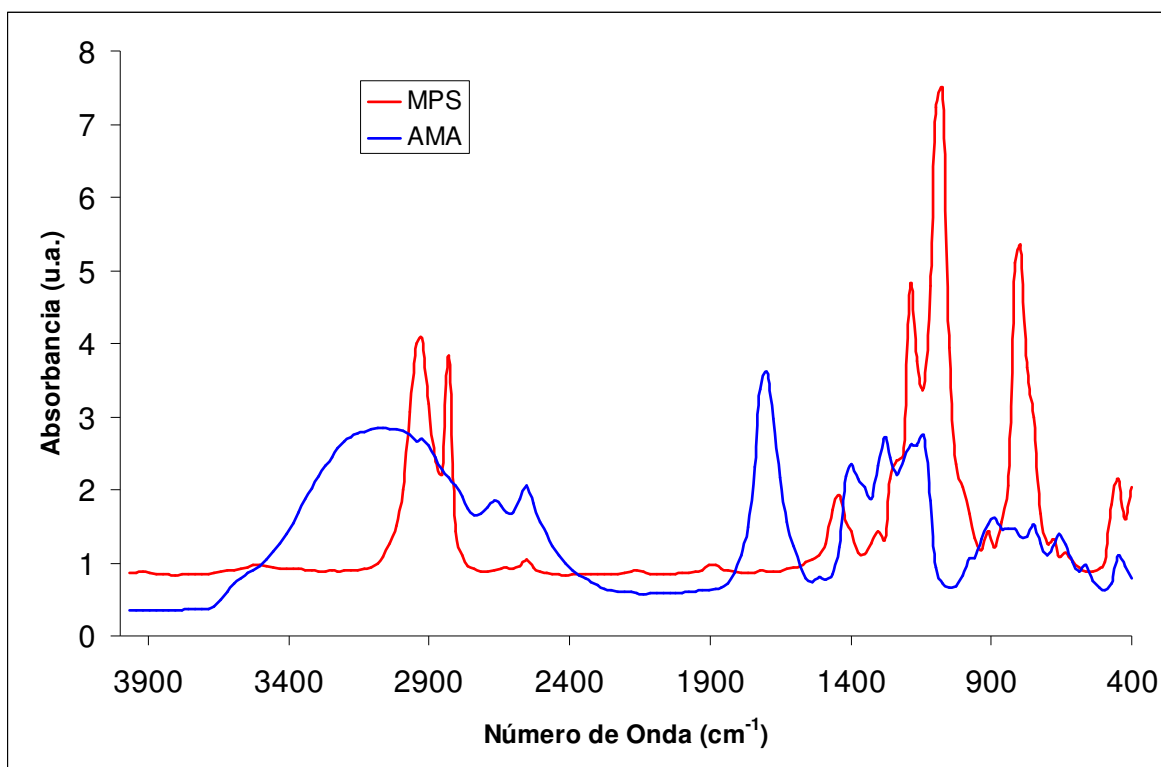


Figura 32: espectro infravermelho de absorção do AMA e MPS puro.

A figura 33 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho, através da técnica de reflectância difusa da amostra de CdSe crua e de uma amostra de CdSe silnanizada lavada. A título de comparação, são mostrados, também, os espectros do AMA e do MPS puros. Notamos que ambas as amostras apresentam, ao redor de 3000 cm^{-1} , os picos relacionados aos modos vibracionais características das ligações CH_2 , além do alo característico do AMA, nos dois espectros, indicando uma troca parcial do recobrimento de AMA pelo MPS.

A figura mostra os espectros da amostra lavada (azul escuro) e crua (azul claro) junto com os espectros de AMA (preto) e MPS (vermelho) entre 400 a 2000 cm^{-1} . A presença das bandas entre $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ e em torno de 800 cm^{-1} é uma evidência forte da incorporação do MPS nas nossas amostras.

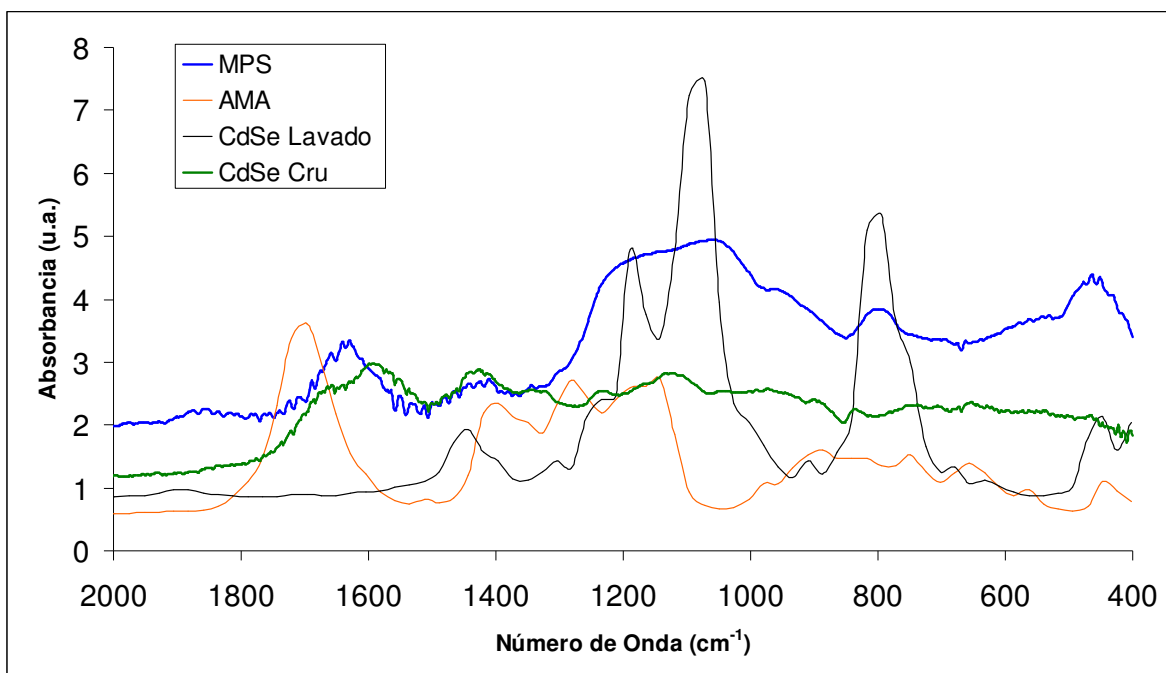


Figura 33: espectro infravermelho de absorção das amostras crua e lavada comparadas com AMA e MPS.

Na figura 34, mostramos um típico espectro infravermelho de sílica. Podemos perceber a banda da sílica, SiO_2 , entre $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. No gráfico logo abaixo mostramos os espectros das amostras lavada e crua na ordem inversa de número de onda para guardar similaridade com o gráfico da sílica.

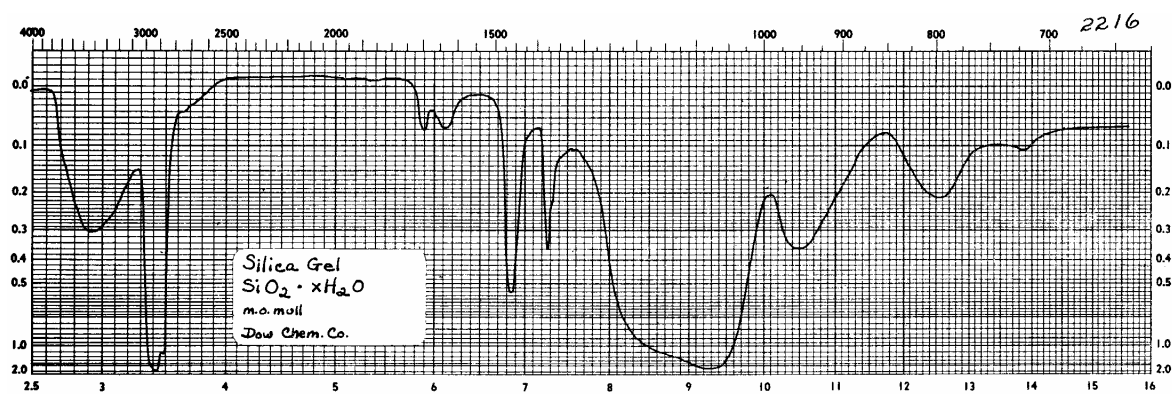


Figura 34: Ilustração do espectro de transmissão da sílica.

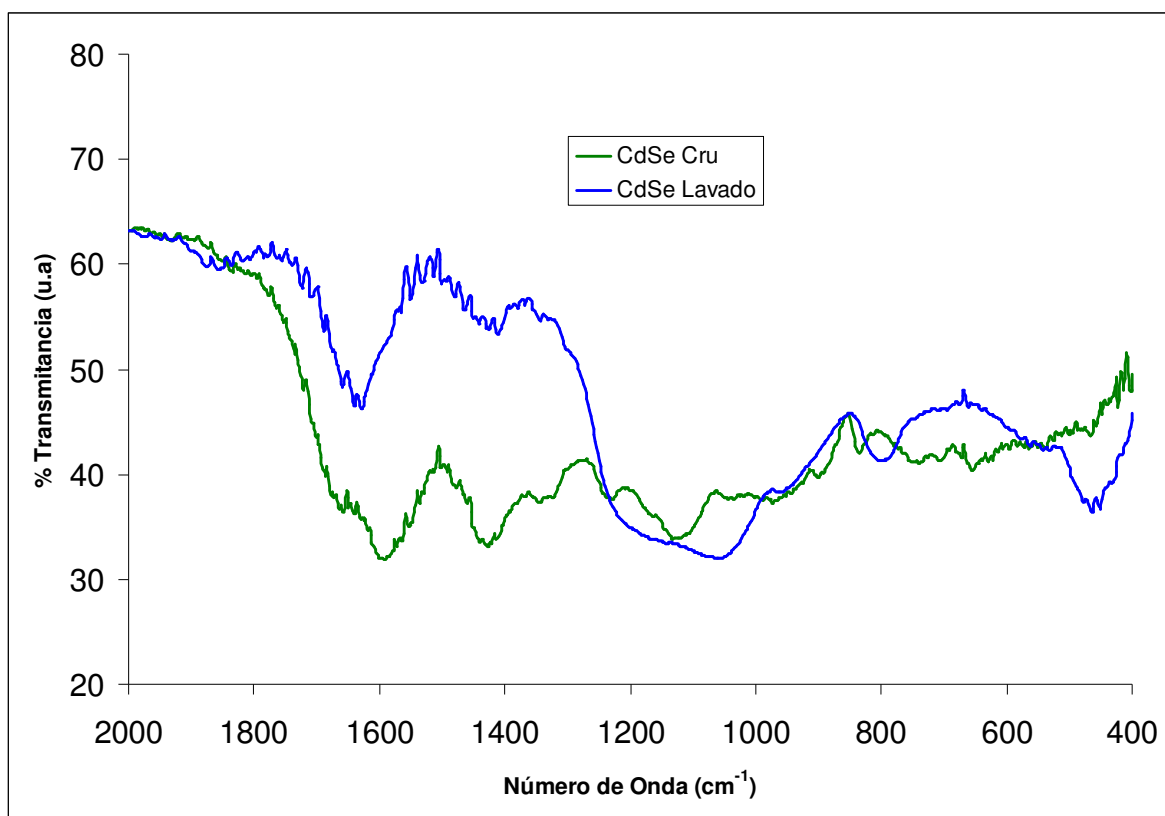


Figura 35: Detalhe do espectro de transmissão das amostras lavada e crua.

A forma da banda da sílica é muito semelhante entre os dois, o que indica fortemente a presença de SiO₂ no nosso material.

4.3 Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi feita no Instituto de Química com o equipamento Zeiss modelo CEM902 de 100 keV. As amostras usadas na microscopia foram preparadas diluindo as amostras em solução em aproximadamente 50 vezes em água deionizada e logo após depositamos uma gota de solução diluída em uma grade de cobre específica para MET coberta com um filme-fino de carbono. Deixamos secar por uma noite e a grade já estava pronta para ser inserida no microscópio.

Na figura 36, temos uma imagem de campo claro e uma de campo escuro do um aglomerado de pontos quânticos, comprovando a formação de estruturas cristalinas de poucos

nanômetros como já indicavam os espectros de absorção e luminescência anteriormente mostrados. As imagens obtidas de um microscópio com um feixe de baixa energia, mas mesmo com esta resolução notamos a formação das nanopartículas.

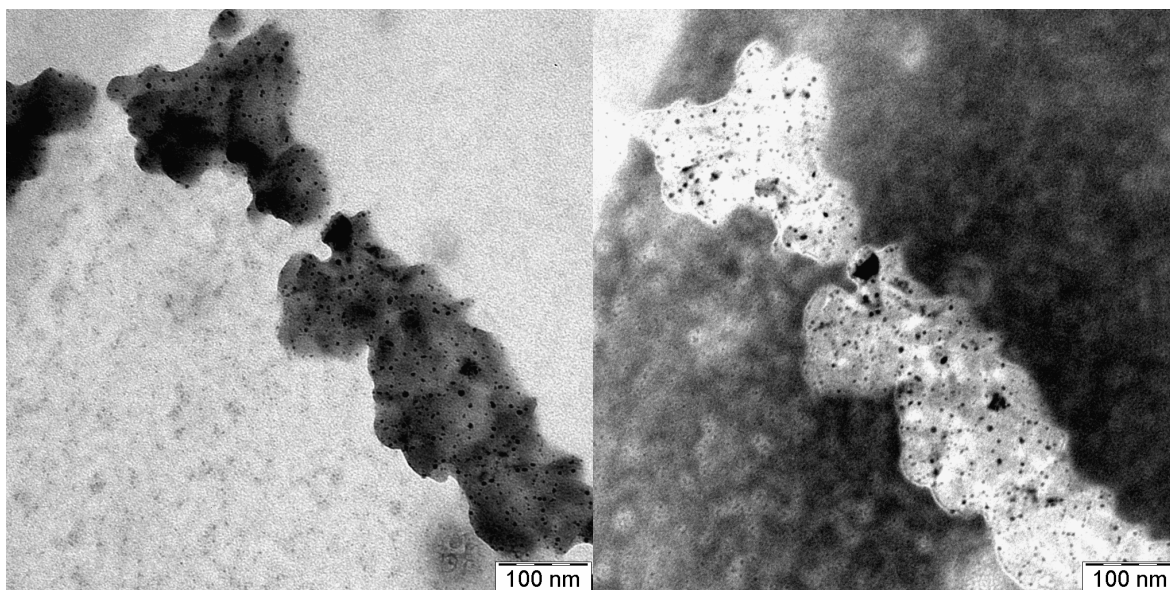


Figura 36: Imagem de campo claro e campo escuro de uma região contendo nossos pontos quânticos.

Comprovada a existência das partículas, partimos para a procura de evidências de sua silanização, para tal recorremos à técnica de EELS (*electron energy loss spectroscopy*). A técnica de EELS é baseada no fato de que ao passarem pela amostra, os elétrons do feixe incidente de um microscópio eletrônico são submetidos a espalhamentos inelásticos que fornecem informações importantes sobre sua estrutura eletrônica. Um dos efeitos da interação elétron/amostra é a ionização das primeiras camadas eletrônicas do material, que é única para cada ambiente químico. Através de um filtro de energia podemos identificar picos de perda de energia que correspondem a energias de ionização de cada material, ajudando na identificação do material que constitui a amostra.

A figura 37 tem, à direita, a imagem de campo claro de um aglomerado de pontos quânticos, e à esquerda uma imagem composta usando EELS evidenciando o silício (quanto mais clara a região, mais silício está presente). Abaixo vemos o espectro de perda de energia com o ombro do silício. As imagens mostram claramente que o aglomerado possui silício em sua composição. Com uma aproximação maior deste campo, mostrada na figura 38 temos uma melhor noção da estrutura do aglomerado.

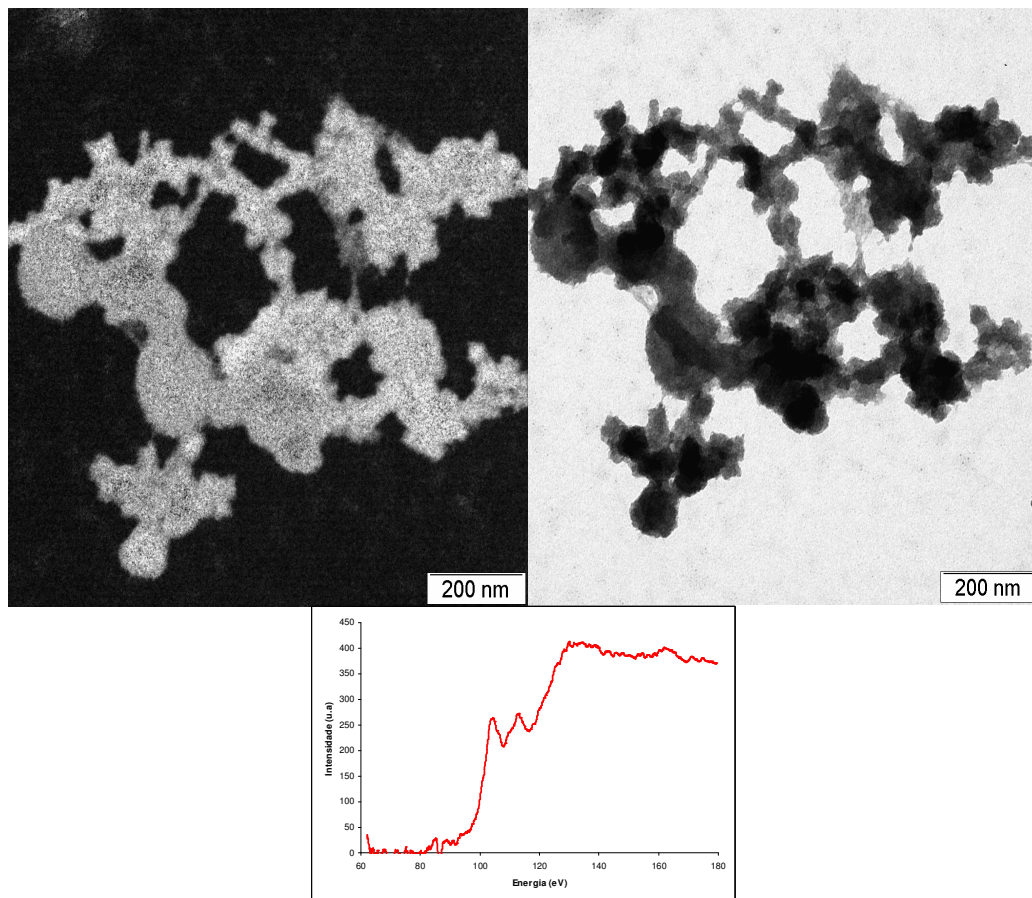


Figura 37: Imagem de um aglomerado de pontos quânticos (acima à, direita) e sua respectiva imagem de EELS dando ênfase ao silício (acima à, esquerda) e respectivo espectro de perda de energia (abaixo)

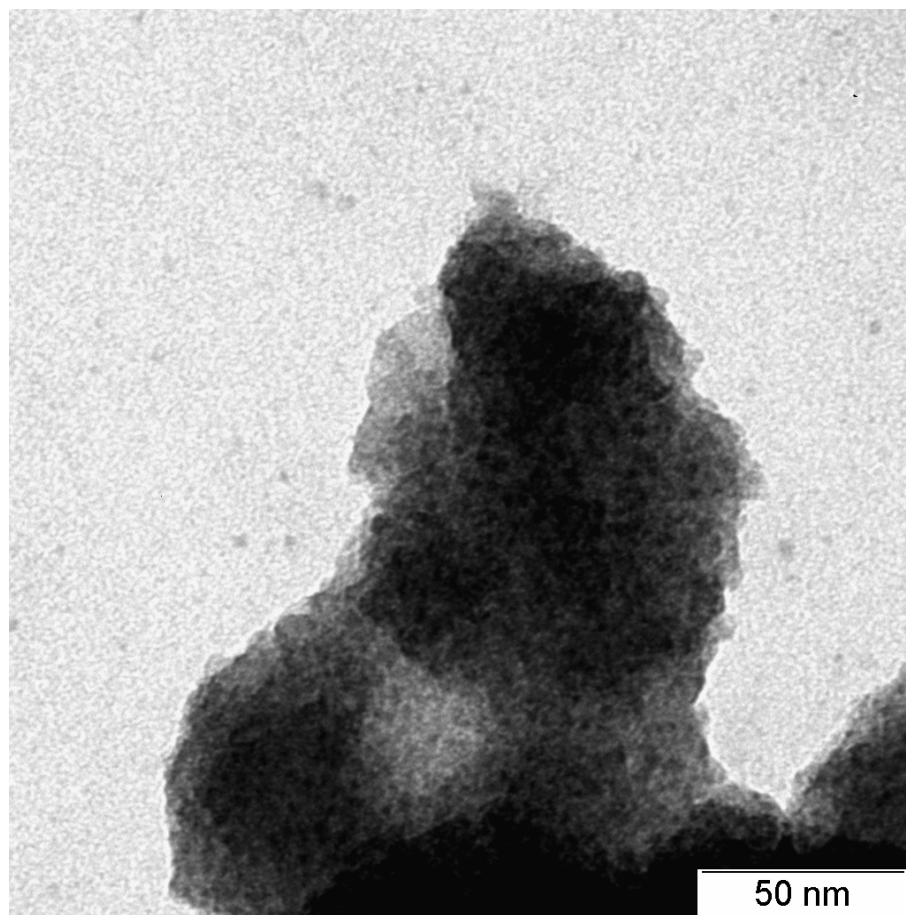


Figura 38: Campo claro de um aglomerado de pontos quânticos recobertos por sílica (detalhe da Imagem 6)

Na imagem acima, vemos a estrutura de silício salpicada por nanoestruturas, que são os pontos quânticos. A capacidade do equipamento não permite um maior aumento a fim de ver um só ponto quântico encapsado em sílica, no campo mostrado, vemos várias partículas incrustadas no aglomerado de silício, sugerindo fortemente o sucesso da encapsulação.

Salientamos aqui que este aglomerado se deve ao processo de preparação de amostras, pois, no processo de secagem a concentração de PQs era ainda alta e resultou na junção das cascas. As amostras silanizadas eram soluções límpidas e portando não poderiam conter estruturas mostradas na figura acima.

4.4 Absorção UV-VIS

O equipamento utilizado para essas medidas foi um espectrômetro modelo Lambda-9 da marca Perkin-Elmer. As amostras foram medidas da forma coloidal sem receber qualquer tratamento ou diluição. Foram apenas colocadas em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm. Para a efetuação do background utilizamos o próprio ar. O espectro de absorção da cubeta contendo somente água, na região de interesse, forneceu uma linha de base da ordem de $abs = 0,03$, sem qualquer estrutura e, por isso, foi simplesmente desconsiderado.

A figura 39 mostra os espectros de absorção das diversas amostras de CdSe. O “ombro” característico do confinamento quântico está presente em todos eles. É interessante salientar que, apesar da diminuição da intensidade dos picos, a fotoluminescência da amostra permanece facilmente perceptível a olho nu, tanto pelo processo de absorção de um fóton, quanto por dois fótons.

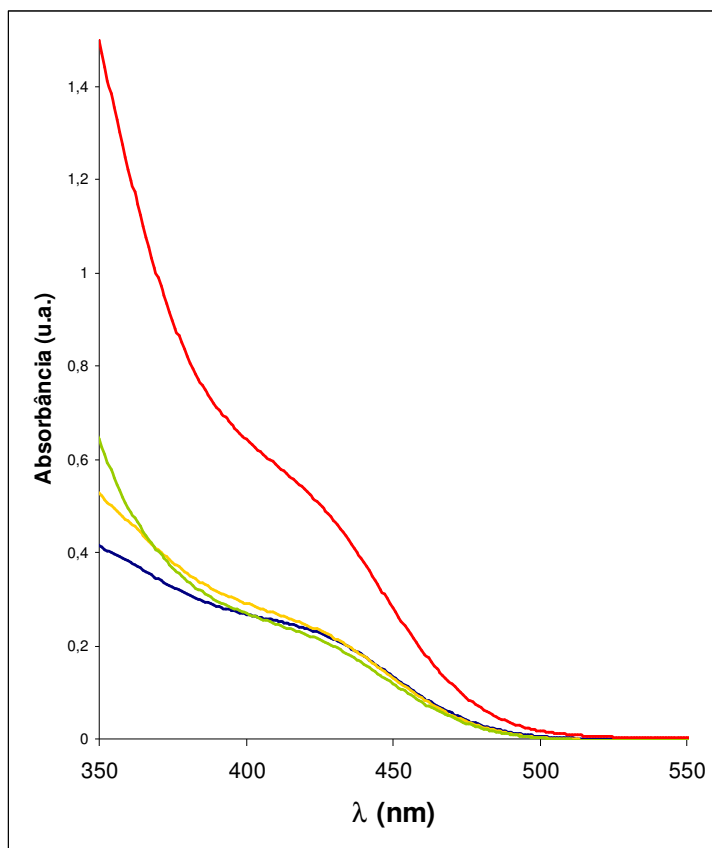


Figura 39: Espectros de absorção de diversas amostras silanizadas e não silanizadas.

Uma análise quantitativa não pode ser feita a partir dos espectros, visto que no processo de lavagem e diálise a distribuição de tamanhos e a concentração dos nanocristais em solução podem ser modificadas. Porém, as amostras “250 μL ” e “400 μL ” sofreram o mesmo tratamento e as medidas foram efetuadas em condições idênticas, cabendo aqui, uma análise comparativa entre seus espectros, mostrados em detalhe na figura 40.

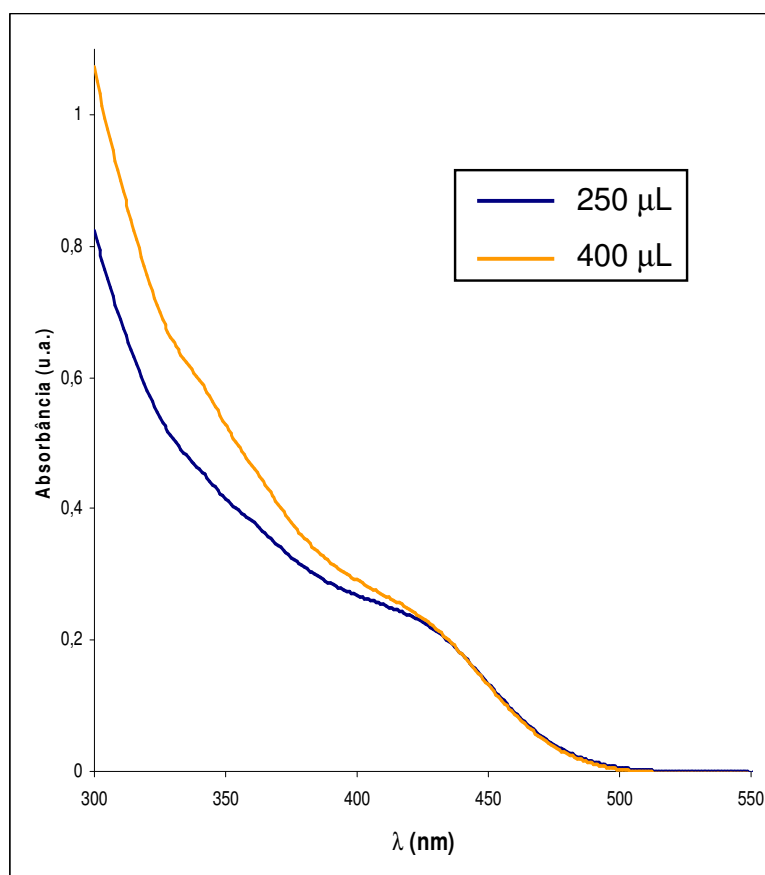


Figura 40: Detalhe de dois espectros de absorção de duas amostras silanizadas com quantidades diferentes de etanol. A que recebeu mais etanol aparenta ter uma capa mais espessa.

Os picos de absorção têm intensidades e larguras semelhantes, porém, notamos que as mesmas diferem quanto à absorção para comprimentos de onda menores. A amostra que foi submetida a uma maior injeção de etanol possui uma absorção maior para comprimentos de onda menores. A teoria de espalhamento e absorção para partículas pequenas,¹ prevê uma dependência do espalhamento proporcional ao inverso da quarta potência do comprimento de onda implicando

numa diferença maior dos efeitos do tamanho da partícula que espalha à medida que o comprimento de onda diminui. Com base nessas previsões, temos uma forte evidencia de que as partículas submetidas à precipitação com maior quantidade de etanol têm uma capa mais grossa, o que nos fornece um indício do sucesso do encapamento das mesmas, em conformidade com o trabalho de silanização de partículas de ouro de Liz-Marzál et al ².

Outras evidências do encapamento podem ser observadas quando tratamos nossos espectros para remoção do *background*, evidenciando, assim, somente os picos de absorção. Para isso, fizemos um ajuste de curvas considerando que os espectros de absorção são compostos por picos com distribuição gaussiana e um *background* cúbico, seguindo o procedimento adotado na dissertação de mestrado de Antônio Neves ³.

A forma do ajuste foi a seguinte:

$$\alpha(\lambda) = b_0 + b_1\lambda + b_2\lambda^2 + b_3\lambda^3 + \sum_{i=1}^g c_i g_i(\lambda)$$

$$\text{com } g = e^{-\frac{(r-\bar{r})^2}{2\sigma^2}}.$$

O procedimento de ajuste foi o seguinte: valores iniciais para os raios médios ($\bar{r}$) e desvios padrões (σ) foram estimados através da observação dos gráficos. Com esses valores calculamos os coeficientes lineares b_i e c_i através do método de regressão linear. No método de regressão linear desejamos obter os k valores dos coeficientes lineares a_j da curva $y_i = a_1 f_1(x_i) + a_2 f_2(x_i) + \dots + a_k f_k(x_i)$ que minimizam o desvio quadrático entre a curva e os n pontos experimentais $\{x_i, y_i\}$ observados. Esse cálculo pode ser feito de forma matricial e o vetor

dos coeficientes $\vec{a} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_k \end{bmatrix}$ é dado por $\hat{\vec{a}} = (\bar{X}X)^{-1} \bar{X} \vec{y}$, onde

$$X = \begin{bmatrix} f_1(x_1) & f_2(x_1) & \dots & f_k(x_1) \\ f_1(x_2) & f_2(x_2) & \dots & f_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ f_1(x_n) & f_2(x_n) & \dots & f_k(x_n) \end{bmatrix}, \quad \bar{X} \text{ é a transposta da matriz } X \text{ e } \vec{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}.$$

Calculado os coeficientes lineares obtemos a soma dos quadrados dos resíduos através de

$SQR = \bar{\bar{y}} \bar{y} - \bar{\bar{a}} \bar{X} \bar{y}$. Uma planilha EXCEL pode realizar facilmente todas essas operações matriciais em blocos^{‡‡}. Nesse ponto utilizamos a rotina SOLVER para procurar o mínimo de SQR variando os parâmetros não lineares $\bar{r}_j$ e σ_j .

Figura 41 mostra o espectro de absorção da amostra “CdSe cru” e seu ajuste. Abaixo mostramos um espectro sem e com a supressão do background cúbico.

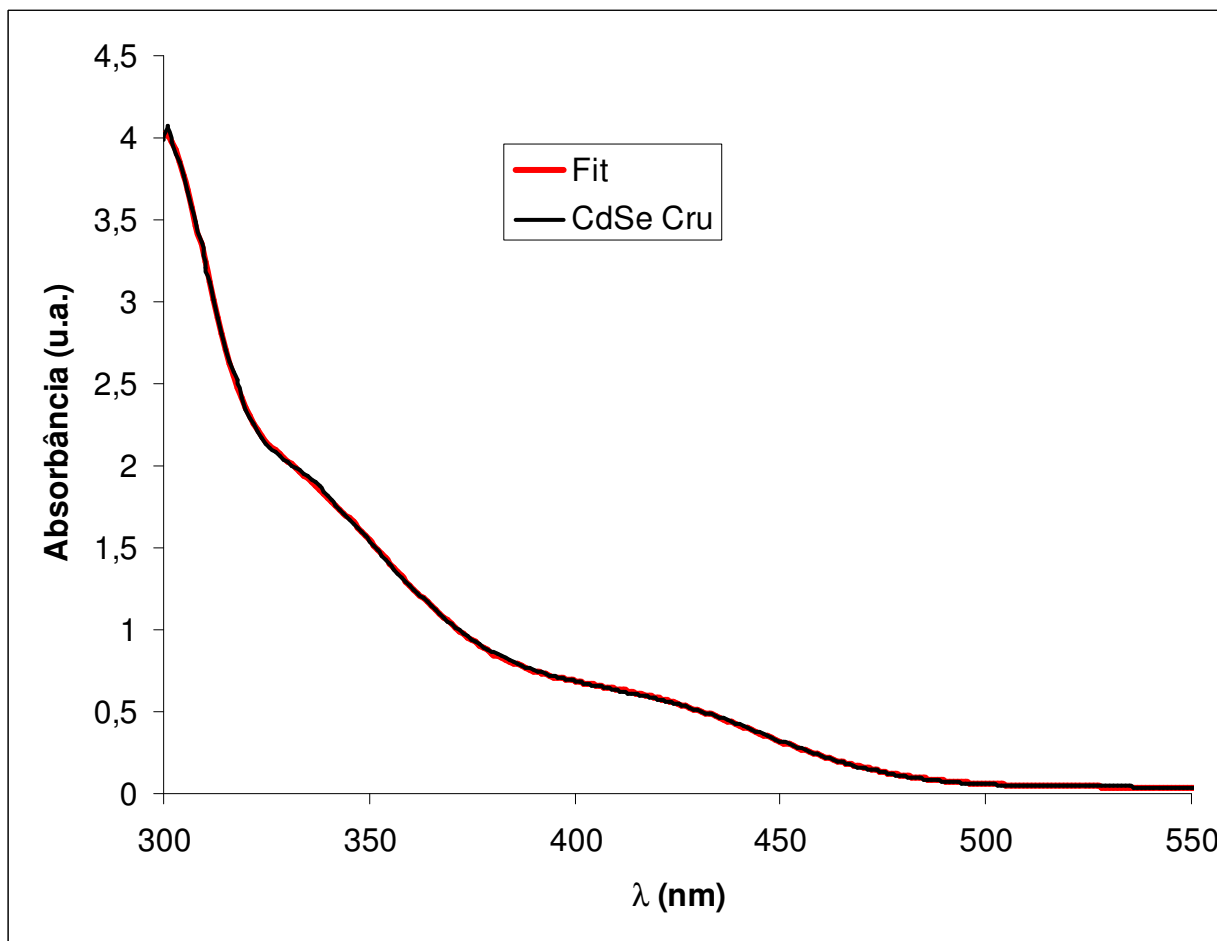


Figura 41: Espectro de absorção da amostra crua comparada com o ajuste que fizemos. Podemos observar uma enorme concordância entre as curvas.

Amostra crua: para o primeiro pico o melhor ajuste forneceu $a = 0,45$; $\lambda_0 = 414,9$ [2,99 eV] e $\sigma = 31,8$; para o segundo $a = 1,84$; $\lambda_0 = 319,2$ e $\sigma = 36,8$. Já para a amostra com 400 μ l: para o primeiro pico o melhor ajuste forneceu $a = 0,14$; $\lambda_0 = 422,1$ [2,94 eV] e $\sigma = 27,6$; para o

^{‡‡} O EXCEL é especialmente adequado para cálculos de matrizes, com comandos prontos para efetuar multiplicação de matrizes, encontrar inversa, transposta, incluindo a diagonalização de matrizes.

segundo $a = 0,29$; $\lambda_0 = 328,5$ e $\sigma = 40,6$. Houve um aparente deslocamento de 50 meV na direção do vermelho para a amostra de 400 μl . Se isso representasse um aumento no “tamanho” do PQ teríamos um aumento do raio dado por $E = \frac{A}{r^2} \rightarrow \frac{\delta E}{E} = 2 \frac{\delta r}{r} \rightarrow \delta r = r \frac{\delta E}{2E}$ que para um PQ com 5 nm de raio daria um $\delta r = 0,04 \text{ nm}$, bem menor do que uma monocamada atômica. Moléculas na superfície do PQ poderiam “puxar” a nuvem eletrônica para fora do mesmo.

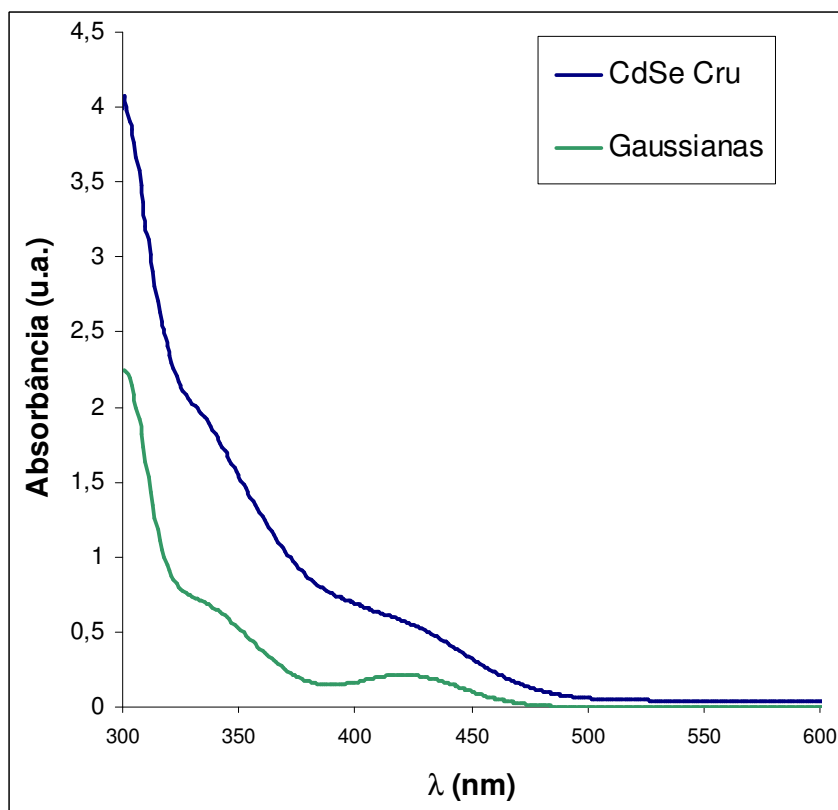


Figura 42: Espectro de absorção do CdSe cru com e sem o tratamento para a retirada de background.

A figura 42 mostra os espectros tratados da amostra crua e de duas amostras silanizadas. Na curva da amostra original, notamos, claramente, os ombros das duas gaussianas que pretendíamos encontrar neste intervalo. No entanto, as amostras silanizadas não só apontam para o alargamento do primeiro pico (ao redor de 430 nm) como, também, indicam uma forte atenuação da segunda gaussiana (em aproximadamente 340 nm). Este alargamento poderia ser resultado da evolução da reação de amadurecimento dos pontos quânticos, porém não houve formação de precipitado, um indicativo de pouco amadurecimento na reação, nem um

deslocamento significativo do pico para o vermelho, indicando o crescimento da partícula (vide seção 2.7).

4.5 Fluorescências

Para a obtenção dos espectros de emissão, as amostras receberam o mesmo tratamento do processo de obtenção de espectros de absorção e os espectros foram obtidos num espectrômetro de fluorescência Cary Eclipse da Varian localizado no Instituto de Química da Unicamp. Na figura 43 temos os espectros de emissão das amostras de pontos quânticos de CdSe e CdTe que se mostraram os de resultado mais facilmente reproduzível. Como já discutimos, o CdTe aparece aqui muito mais intenso e com menor distribuição de tamanhos, porém mostrou-se pouco tolerante ao processo de silanização. Por isso as amostras silanizadas foram todas de CdSe.

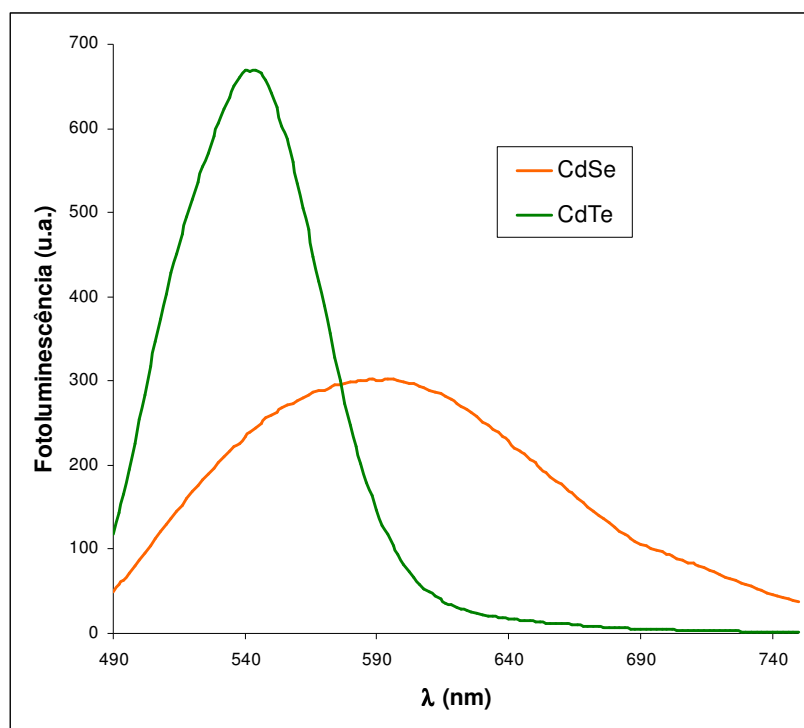


Figura 43: Esepctro de emissão de amostras de CdSe e CdTe.

A figura 44, abaixo, mostra os espectros de emissão da amostra crua e outra silanizada. Vemos aqui que após o processo de silanização as amostras continuam fluorecendo de forma semelhante, indicando pouca modificação da amostra após o processo.

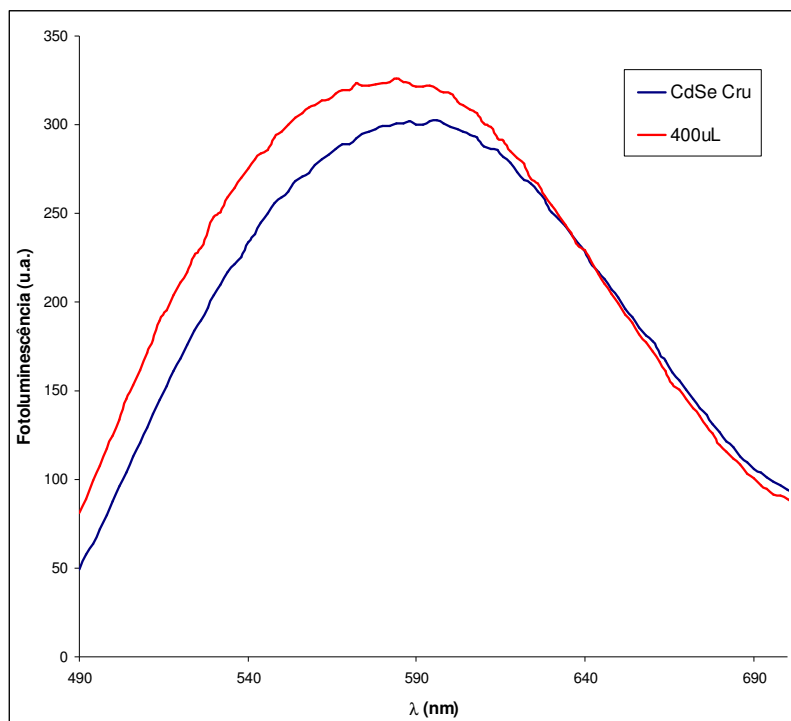


Figura 44: Espectros de emissão de amostra crua e 400 µL.

4.6 Aplicações

Durante o desenvolvimento do trabalho de silanização de pontos quânticos, continuamos nossas aplicações de marcação celular fluorescente com os PQs não silanizados. Na figura 45 abaixo temos uma sequência de imagens de células de cebola marcadas com nossos pontos quânticos de CdSe funcionalizados com glutaraldeído (GLUT), um marcador inespecífico. A coluna de imagens da esquerda mostra as imagens de transmissão, a coluna do meio mostra as imagens de fluorescência e a da direita corresponde às imagens de transmissão e fluorescência sobrepostas.

A estrutura no meio das imagens é uma das células marcadas sendo manipuladas com uma pinça óptica. Aqui os pontos quânticos ajudam no melhor contraste da imagem e, portanto,

no melhor controle da manipulação. As imagens foram adquiridas num microscópio confocal Fluoview IX81 da Olympus. Para a funcionalização dos pontos quânticos usados nestas imagens seguimos o seguinte protocolo:

1- Medimos o pH inicial da solução coloidal de QDs sem funcionalizante. O pH das nossas soluções geralmente se encontrava entre 9 e 10 devido ao tipo de síntese utilizada.

2- Acrescentamos uma solução de ácido mercapto-acético (AMA) para diminuir o pH até ~ 8;

3- Em 10 mL de água deionizada adicionamos 40 µL de uma solução de GLUT 25%, controlando o pH da solução;

4- A esta solução adicionamos pequenas alíquotas de GLUT 25% (aumentando o pH) e alíquotas de NaOH à 0,1M (diminuindo o pH), até que a solução aquosa contendo GLUT e NaOH atinja pH próximo a 7;

5- Misturamos 2,5 mL de solução GLUT + NaOH a 10 mL de suspensão de pontos quânticos. A restante da solução de GLUT + NaOH não utilizada foi estocada na geladeira para uso posterior.

Usando pontos quânticos funcionalizados também obtivemos outro sucesso: fomos capazes de registrar um filme de um *trypanossoma cruzi* vivo interagindo com a parede intestinal do barbeiro (*Rhodnius prolixus*). Na figura 46, mostramos um dos *frames* deste filme. Este sucesso é muito representativo, pois conseguimos efetivamente observar uma estrutura celular marcada viva. Este trabalho foi realizado em colaboração com Laboratório de Biologia de Insetos, GBG, Universidade Federal Fluminense-UFF e o Laboratório de Transmissores de Leishmanioses, Setor de Morfologia, Ultraestrutura e Bioquímica de Artrópodes e Parasitos, IOC-FIOCRUZ-Rio de Janeiro. Estes resultados foram submetidos para o 44º congresso da sociedade brasileira de medicina tropical.

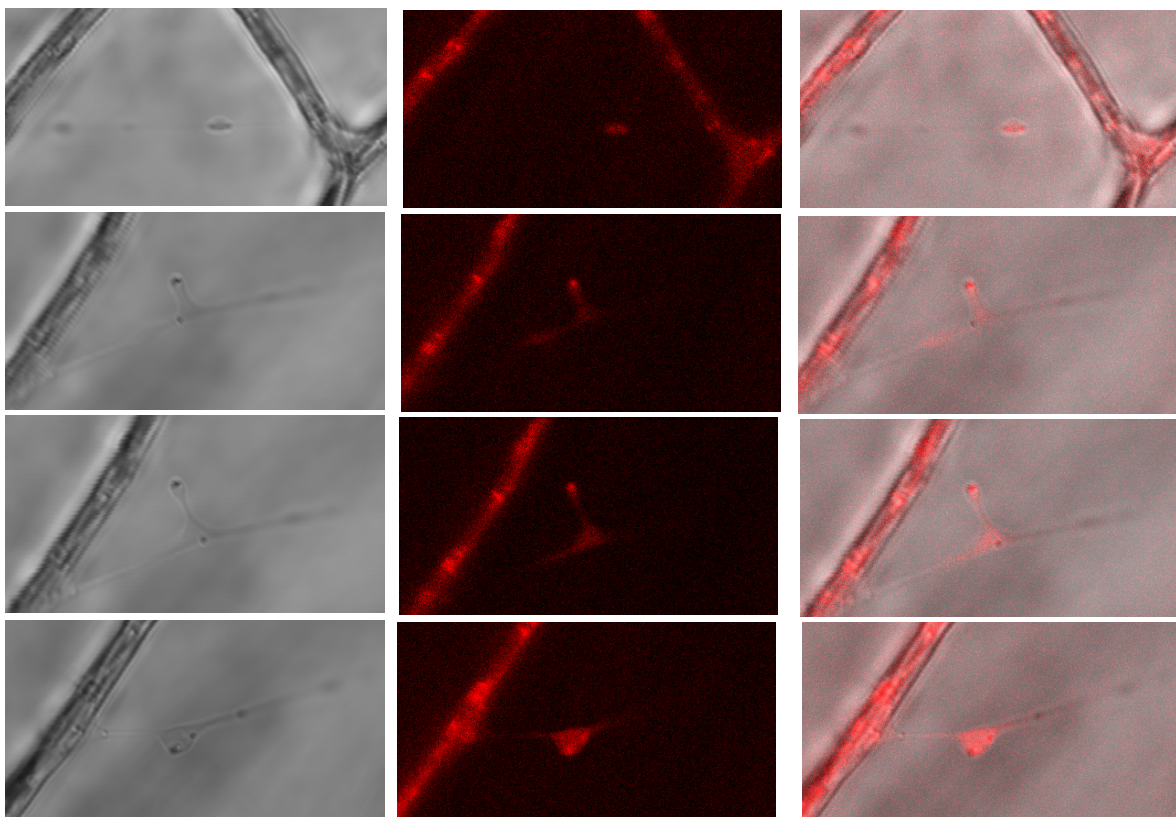


Figura 45: Imagens de células de cebola marcadas com pontos quânticos e manipuladas com uma pinça óptica.

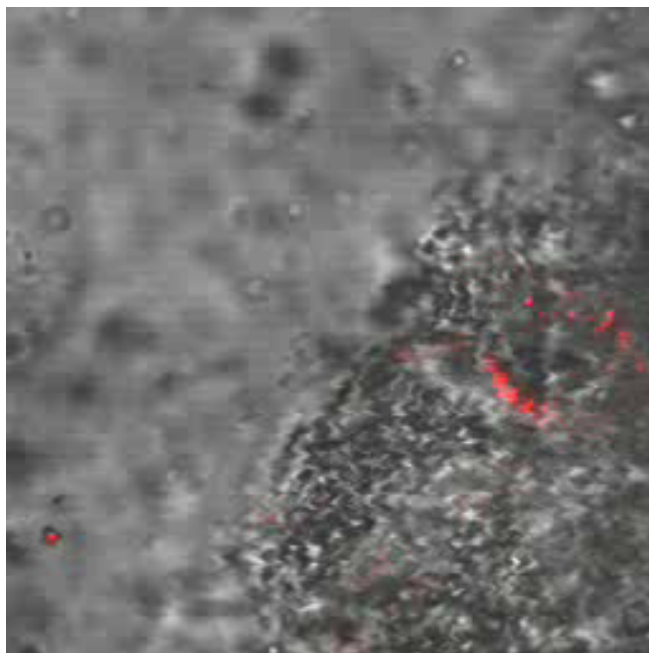


Figura 46: frame de um filme de um tripanossoma cruzi marcado com nossos pontos quânticos.

4.7 Referências Bibliográficas

- [1] BOHREN, C. F; HUFFMAN, D F. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**, Wiley: New York, 1983.
- [2] LIZ-MARZÁN, L M; GIERSIGB, M et al. **Chem. Commun.** (1996), p. 731.
- [3] NEVES, Antônio Álvaro Ranha. **Nanocristais coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI**. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho tratamos de métodos aquosos de sínteses de pontos quânticos coloidais de CdSe e CdTe assim como os meios de sua silanização. Os resultados mostraram várias evidências do sucesso da silanização de nossas partículas de CdSe. Além disto, continuamos nosso trabalho de aplicações biológicas, obtendo o registro de um *trypanossoma cruzi* vivo marcado com pontos quânticos, um resultado inédito até onde se sabe. Um obstáculo que tivemos na confirmação dos resultados foi a impossibilidade de obtermos imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, porém pretendemos sanar esta lacuna nos próximos meses.

Os resultados obtidos abriram caminho para várias possibilidades de continuidade deste trabalho, como alcançar a silanização de pontos quânticos de CdTe através de uma reação em solução mais diluída e em ambiente isolado de luz, assim como efetuarmos diferentes rotas de silanização a fim de compará-las. Estamos também caminhando para aplicações de uso de nossos pontos quânticos em solução inseridos em fibras ópticas fotônicas para possíveis aplicações como sensores.