

VINICIUS SILVA DE OLIVEIRA

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE VANÁDIO  
PRODUZIDAS POR ABLAÇÃO A LASER**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner  
Co-orientador: Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Jr.

CURITIBA

2013

O48p

Oliveira, Vinicius Silva de

Propriedades ópticas de nanopartículas de vanádio produzidas por ablação a laser/ Vinicius Silva de Oliveira. – Curitiba, 2013.  
81f. : il., tab., graf.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE.

Orientador: Wido Herwig Schreiner

Coorientador: Arandi Ginane Bezerra Jr.

1. Vanádio. 2. Nanopartículas. I. Schreiner, Wido Herwig.  
II. Bezerra Junior, Arandi Ginane. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD: 620.18932





UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

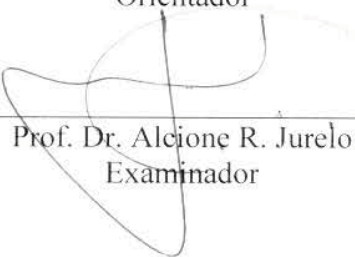
## RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e nove dias do mês de julho de 2013, no auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima quadragésima quinta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Wido H. Schreiner (UFPR), Guinther Kellermann (UFPR), Alcione R. Jurelo (UEPG). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **VINICIUS SILVA DE OLIVEIRA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE VANÁDIO PRODUZIDAS POR ABLAÇÃO A LASER.**” Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 29 de julho de 2013.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Wido H. Schreiner.  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Guinther Kellermann  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alcione R. Jurelo  
Examinador



# RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados da produção e caracterização de nanopartículas sintetizadas a partir de um alvo de vanádio. A técnica de ablação a laser em meio líquido foi aplicada na geração de soluções contendo nanopartículas em suspensão. A ablação a laser pode produzir soluções coloidais sem a necessidade de utilizar substâncias que causam danos ao meio ambiente. Além disto, o trabalho revela que a técnica pode ser aplicada na produção de nanopartículas em grande escala. As nanopartículas produzidas neste trabalho foram feitas a partir da ablação de um alvo de vanádio metálico. A ablação foi realizada com a utilização de dois tipos de solventes e o resultado foi a geração de nanopartículas de materiais diferentes. Os dois materiais fabricados apresentaram propriedades que puderam ser aplicadas de formas distintas. As nanopartículas foram caracterizadas com técnicas variadas e foi possível obter informações sobre a composição das partículas. Os materiais puderam ser explorados e mostraram características potencialmente úteis para serem utilizadas em futuros dispositivos.

Palavras-chave: Ablação a laser. Nanopartículas. Vanádio.



# ABSTRACT

This work reports on the production and characterization of nanoparticles, synthesized from a vanadium target. Solutions containing suspended nanoparticles were generated by the technique of laser ablation in liquids. Laser ablation is an interesting technique, as it can be used to produce nanoparticles without hazardous chemicals, reducing environmental impact. It has been shown that the technique can be used for large scale production of colloidal solutions. Nanoparticles were produced after ablation of a metallic vanadium target. Laser ablation was performed in two solvents, which generated nanoparticles of different materials. Various techniques were used to characterize and it was possible to obtain information about particle composition. Two materials were synthesized and their characteristics could be explored in different fields. Nanoparticles were used in simple applications, showing potentially useful characteristics to be used in future devices.

Keywords: Laser ablation. Nanoparticles. Vanadium.





## LISTA DE FIGURAS

1.1	Exemplos de partículas com diferentes geometrias. . . . .	14
2.1	Estrutura química genérica de um aminoácido. . . . .	19
2.2	Estrutura química da cisteína e da metionina . . . . .	19
2.3	Estrutura química do tripeptídeo glutationa. . . . .	20
2.4	Zonas existentes na pluma de plasma. . . . .	22
2.5	Perfil espacial do feixe no foco. . . . .	23
2.6	Exemplo de cavidades com Chaveamento Q. . . . .	24
2.7	Montagem experimental utilizada na produção das NPs. . . . .	25
2.8	Tiros em amostra de prata e cobre. . . . .	26
2.9	Equipamento de UV-Vis. . . . .	31
2.10	Espectro de absorção e cálculo do <i>gap</i> . . . . .	32
2.11	Equipamento de DLS. . . . .	33
2.12	Detalhe da sonda do equipamento de DLS. . . . .	34
2.13	Montagem experimental da Varredura Z. . . . .	40
2.14	Mudança de sinal no experimento de Varredura Z. . . . .	40
2.15	Gráfico genérico de uma amostra com $\alpha$ positivo. . . . .	42
2.16	Montagem experimental da chave Kerr óptica. . . . .	43
2.17	Polarização dos feixes na chave Kerr óptica. . . . .	44
3.1	Mudança de cor da solução de vanádio produzido em água. . . . .	46
3.2	UV-Vis acompanhando oxidação do vanádio. . . . .	47
3.3	Pontos Isobésticos durante a oxidação da amostra produzida na água. . . . .	48
3.4	Cálculo do <i>gap</i> para amostras de vanádio em água. . . . .	49
3.5	Gráfico com a evolução do valor do <i>gap</i> . . . . .	49
3.6	DLS de uma amostra de vanádio produzida em água. . . . .	51
3.7	Microscopia de força atômica para uma amostra de vanádio em água. . . . .	51
3.8	Mudança de cor observada na solução após a adição de cisteína. . . . .	52
3.9	UV-Vis para amostra de vanádio em água. . . . .	53

3.10	UV-Vis do vanádio em água com a adição de cisteína. . . . .	53
3.11	Densidade óptica em 720 nm para diferentes quantidades de cisteína. . . .	54
3.12	Espectro UV-Vis acompanhando a adição de glutathione nas NPs de vanádio.	55
3.13	Densidade óptica em 720 nm em função da concentração de glutathione. . .	55
3.14	NMR $^{51}\text{V}$ do pó de $\text{V}_2\text{O}_5$ e das NPs de vanádio. . . . .	56
3.15	NMR $^1\text{H}$ da cisteína pura e das NPs com cisteína . . . . .	57
3.16	NMR $^{51}\text{V}$ acompanhando a adição de cisteína. . . . .	57
3.17	Sequência de aminoácidos da proteína p24 dos vírus HIV-1 e HIV-2 . . . . .	58
3.18	Densidade óptica em 720nm das NPs com as proteínas do HIV-1 e HIV-2. . .	59
3.19	Espectro de absorção de uma amostra de vanádio produzida na acetona. . .	60
3.20	Resultado de DLS de uma amostra de vanádio em acetona. . . . .	60
3.21	Microscopia de transmissão do vanádio em acetona. . . . .	61
3.22	Resultados da Varredura Z para o $\text{CS}_2$ . . . . .	63
3.23	Resultados da Varredura Z para o vanádio c4x. . . . .	64
3.24	Chave Kerr para o $\text{CS}_2$ e vanádio c4x. . . . .	65
3.25	Resultados da Varredura Z para a segunda amostra c10x. . . . .	66
3.26	Medidas de Chave Kerr para a amostra com diferentes potências. . . . .	66
3.27	Resultados de $\alpha_2$ da amostra de $\text{V}(\text{CO})_6$ . . . . .	67
3.28	Resultados de $n_2$ para a amostra de $\text{V}(\text{CO})_6$ . . . . .	69

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>17</b>
2.1	VANÁDIO . . . . .	17
2.2	AMINOÁCIDOS E PROTEÍNAS . . . . .	18
2.3	ABLAÇÃO A LASER EM MEIO LÍQUIDO . . . . .	20
2.3.1	Laser usado neste trabalho . . . . .	23
2.3.2	Experimento de Ablação neste trabalho . . . . .	25
2.3.3	Preparação das amostras para a ablação . . . . .	26
2.4	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS . . . . .	28
2.4.1	Preparação das amostras - TEM . . . . .	28
2.4.2	Preparação das amostras - AFM . . . . .	29
2.4.3	Preparação das amostras - NMR . . . . .	29
2.4.4	Preparação das amostras - XAS . . . . .	29
2.4.5	Considerações sobre a Óptica Não Linear . . . . .	30
2.5	DETALHES DO EQUIPAMENTO DE UV-VIS . . . . .	30
2.5.1	Cálculo do <i>Gap</i> Óptico . . . . .	31
2.6	ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ . . . . .	32
2.6.0.1	Equipamento de DLS . . . . .	33
2.7	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA NÃO LINEAR . . . . .	37
2.7.1	Varredura Z . . . . .	39
2.7.2	Chave Kerr Óptica . . . . .	42
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>46</b>
3.1	PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE VANÁDIO EM ÁGUA . . . . .	46
3.2	VANÁDIO EM ÁGUA – SENSOR BIOLÓGICO . . . . .	52
3.2.1	Interação com Aminoácidos . . . . .	52
3.2.2	Interação com Proteínas . . . . .	58

3.3	PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE VANÁDIO EM ACETONA . . . . .	59
3.4	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA NÃO LINEAR . . . . .	62
3.4.1	Produção em Água – Nanopartículas de $V_2O_5$ . . . . .	62
3.4.2	Produção em Acetona – Nanopartículas de $V(CO)_6$ . . . . .	67
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>73</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo de materiais é uma parte essencial do desenvolvimento científico e está interligado com o avanço das sociedades ao longo dos séculos. O homem foi aprimorando suas técnicas e descobrindo novos materiais de acordo com as necessidades de cada época. A habilidade de manipular materiais é importante e muito do que sabemos atualmente sobre antigas civilizações se deve aos objetos que estas deixaram para trás. As pinturas, objetos de decoração e ferramentas são exemplos de legados usados para definir o desenvolvimento de povos antigos. De fato, épocas inteiras da história são definidas pelo tipo de material dominado (por exemplo, a Idade da Pedra e a Era do Bronze). No início os humanos tinham acesso a um limitado número de materiais que ocorrem naturalmente, como pedra, ossos e madeira. Com o tempo, novas técnicas foram desenvolvidas e materiais com qualidade superior foram sendo utilizados, como metais e cerâmica. Mais tarde, foi descoberto que as propriedades de materiais conhecidos podiam ser modificadas, por exemplo, com tratamento térmico ou com a mistura de elementos. Atualmente, existe uma grande variedade de materiais, cuja maioria foi descoberta nos últimos 100 anos [1].

A pesquisa e desenvolvimento de materiais tem influenciado diretamente o estilo de vida que temos. Pouco a pouco as novas descobertas se tornam mais acessíveis e o que era algo único acaba sendo incorporado no dia-a-dia, sem maior conhecimento por parte das pessoas leigas. É o caso de alguns polímeros e ligas metálicas criados para suprir necessidades de alta tecnologia em aplicações específicas, que agora podem ser encontrados em objetos comuns. O desenvolvimento tecnológico que vivenciamos está relacionado com os tipos de materiais que podem ser trabalhados e modificados a nosso favor.

No contexto da engenharia de materiais, os átomos são as menores estruturas que podem ser analisadas para fornecer informações sobre um material. Do ponto de vista prático, dimensões atômicas estabelecem um limite inferior para a criação de dispositivos. Isto nos leva a uma escala que vem sendo o foco de muitos estudos, a escala nanométrica, que equivale a aglomeração de algumas dezenas de átomos. Durante os últimos quinze anos, o número de publicações científicas relacionadas a trabalhos feitos com nanomateriais vem sofrendo um grande aumento [2]. Hoje em dia é possível fazer a manipulação de átomos para a formação de estruturas nanométricas com grande pre-

cisão. Esta capacidade traz consequências notáveis do ponto de vista das propriedades dos materiais. O comportamento na escala nanométrica é, em muitos casos, diferente do comportamento em volume, e pode ser explorado em diversas aplicações. A manipulação nesta escala com o objetivo de formar estruturas funcionais é comumente chamada de nanotecnologia [3].

O desenvolvimento de técnicas para a fabricação de soluções coloidais permitiu o trabalho com diversos materiais, que começaram a ser estudados visando a obtenção de diferentes nanopartículas. Atualmente, é possível encontrar nanomateriais em diversas geometrias. Podem ser simples como esferas, quadrados, tubos, cilindros e triângulos, ou materiais com geometrias complexas (ver figura 1.1).

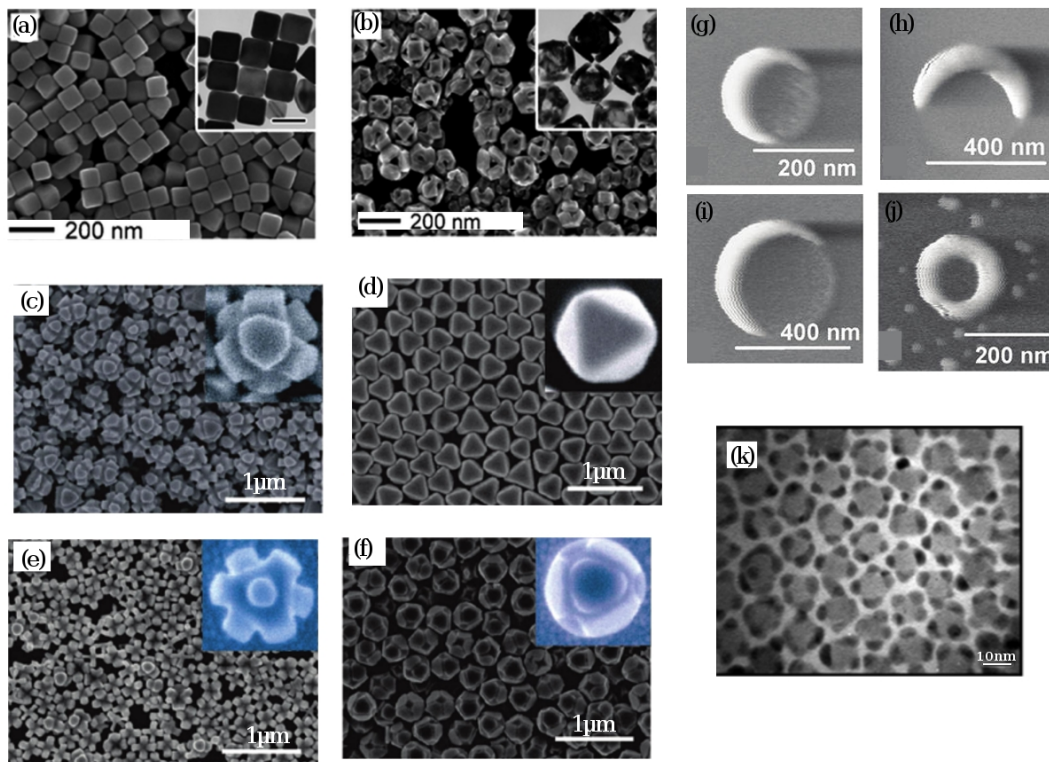


Figura 1.1: Alguns exemplos de nanopartículas com diferentes geometrias. A figura (a) mostra nanocubos de prata, que atacados quimicamente, geram estruturas porosas (b). Em (c), octaedros de prata sendo esculpidos por uma substância que ataca preferencialmente uma orientação cristalográfica (neste caso, a orientação  $\{111\}$ ). O processo resulta na transformação (d), (e) e (f). Nanopartículas de ouro com diferentes formatos em (g), (h), (i) e (j). Em (k), são mostradas partículas de PbS com partículas de Au nas posições dos vértices de um tetraedro. Figuras retiradas de [4]

A fabricação de nanomateriais é interessante do ponto de vista biológico. Em geral, as células que compõem os organismos vivos tem cerca de  $10\ \mu\text{m}$  de tamanho. As estruturas que compõem as células possuem dimensões inferiores a  $1\ \mu\text{m}$  e as proteínas são muito menores, com cerca de  $5\ \text{nm}$  [5]. Esta escala é relevante porque com o avanço da nanotecnologia, tornou-se possível desenvolver estruturas nesta mesma faixa de tamanho. As partículas menores que  $50\ \text{nm}$  tem tamanho inferior aos poros na membrana das células, um fator importante que oferece grandes vantagens no diagnóstico e terapia de dentro da célula. Existe uma grande variedade de materiais nesta escala que são biocompatíveis e não geram resposta do sistema imunológico. Além disto, algumas nanopartículas, as de sílica por exemplo, não são atacadas por bactérias e podem ser usadas como cápsulas sem que o conteúdo seja exposto a enzimas, mantendo o composto ativo protegido até ser liberado no lugar desejado.

Do ponto de vista estrutural, as partículas fornecem três plataformas que podem ser exploradas de diferentes maneiras: (i) o volume interior pode conter agentes e sondas, que podem ser liberados onde desejado; (ii) a superfície, sobre a qual podem ser fixados grupos específicos para levar a partícula a um lugar certo dentro de uma célula (iii) poros podem ser fabricados com tamanhos específicos, seja para entrada de material biológico ou para conter moléculas ativas, que podem ser liberadas em lugares específicos.

Diversas instituições tem dado atenção e financiado projetos relacionados com nanotecnologia, resultando em grandes investimentos na área [5]. No Brasil, visando a criação de novas tecnologias que supram a demanda do país, foi criado o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia para Diagnósticos em Saúde Pública (INDI-Saúde) [6]. O objetivo principal do programa é realizar a implantação de novas tecnologias, com foco no diagnóstico de doenças relevantes para a saúde pública.

Outra área de interesse para a aplicação de nanopartículas é a Fotônica, em especial a óptica não linear. A interação da luz com um material acontece em escala atômica e por isto pode fornecer informações sobre as suas características. A busca de materiais com elevada eficiência para aplicações neste ramo da óptica é de grande interesse [7, 8]. O comportamento óptico não linear de nanomateriais tem sido o foco de diversos estudos atuais neste ramo [9, 7]. As nanopartículas podem apresentar características interessantes, por exemplo elevadas susceptibilidades, e por isto vem atraindo a atenção de diversos grupos [10, 9, 11].

A grande quantidade de energia fornecida pelo laser em um curto período de tempo, gera condições extremas durante a formação das NPs. A temperatura no plasma pode ultrapassar os 10.000 K e a pressão gerada pelo confinamento está na faixa de  $10^9$  Pa [12]. Estas condições são favoráveis à geração de materiais com diferentes características cristalográficas, difíceis de se reproduzir com a utilização de outros métodos [13]. A criação de materiais não convencionais, aliada ao confinamento eletrônico, traz como consequência aplicações em diversas áreas, inclusive na óptica não linear.

O capítulo 2 deste trabalho aborda conceitos importantes para a execução dos experimentos. Nele estão apresentados os materiais utilizados e as técnicas que fizeram parte da caracterização das partículas. Os detalhes dos experimentos e dos equipamentos utilizados também são mostrados.

O capítulo 3 apresenta os resultados da fabricação e caracterização das nanopartículas. Este capítulo foi dividido de acordo com: o tipo de solvente utilizado na produção e o tipo de aplicação estudada.

No capítulo 4 são apresentadas as conclusões sobre o trabalho, desde a fabricação até os resultados relativos às aplicações.



## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 VANÁDIO

O vanádio é um metal de transição com número atômico 23 e configuração eletrônica:  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$ . É um elemento interessante que vem sendo utilizado em uma variedade de pesquisas. O vanádio é amplamente distribuído na crosta terrestre e pode ser encontrado em cerca de 152 minerais diferentes, em certos minérios de ferro e também na forma de complexos orgânicos. A maior aplicação do vanádio atualmente é como aditivo, usado em aços para torná-los mais resistentes. Na indústria aeroespacial o vanádio é amplamente utilizado na fabricação de ligas, pois as modifica, diminuindo a densidade e melhorando a capacidade de suportar tensão e fadiga [1]. As aplicações do vanádio fora da metalurgia são variadas e vão desde a fabricação de componentes eletrônicos até a utilização como corante, devido à cor dos seus sais. Depois da metalurgia, a maior utilização do vanádio é como catalisador. Os processos catalíticos que utilizam os sais de vanádio são amplamente encontrados na produção de produtos químicos e na redução de poluentes [14]. Dentre os processos catalíticos que utilizam o vanádio, podem ser citados: a oxidação de  $\text{SO}_2$  para  $\text{SO}_3$  na produção de ácido sulfúrico, a redução seletiva de  $\text{NO}_x$  com  $\text{NH}_3$ , a oxidação do benzeno na formação de anidro maleico e a oxidação seletiva do butano para anidro maleico [14].

O vanádio é importante na biologia [15, 16, 17], sendo essencial para a sobrevivência de algumas espécies marinhas [18]. Nos seres humanos, apesar do vanádio não estar estabelecido como micronutriente essencial, ele vem atraindo a atenção de pesquisadores que procuram identificar a necessidade deste elemento [19]. Ainda que pouco vanádio esteja presente em alimentos ( $<1$  ng/g), é por ingestão que grande parte da população é exposta a este elemento. As maiores concentrações de vanádio podem ser encontradas em certos cereais, frutas e vegetais, alcançando concentrações na faixa de 40 mg/g. Nestes casos, as formas de vanádio encontradas são sulfato de vanadila ( $\text{VOSO}_4$ ), metavanadato de sódio ( $\text{NaVO}_3$ ), ortovanadato de sódio ( $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ) e pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Diversos estudos vem sendo realizados nesta área e a classificação do vanádio para o ser humano varia de tóxico a micronutriente, dependendo da quantidade e tipo de exposição [17]. Apesar de ser considerado tóxico em determinada quantidade, o uso de vanádio no

controle de doenças, como diabetes e câncer, está sendo estudado e apresenta alguns resultados positivos [19, 15].

O vanádio também forma compostos organometálicos (contendo ligações metal-carbono), que são estudados em diferentes aspectos. O estudo da configuração eletrônica deste tipo de estrutura é uma área relevante da química [20]. Complexos organometálicos e inorgânicos, contendo metais de transição, possuem comumente 18 elétrons na camada de valência, que é a quantidade de elétrons necessária para o composto ser considerado estável [21]. Esta característica é conhecida como regra dos 18 elétrons e apesar de ser observada em muitos casos, existem algumas exceções. Por exemplo, o vanádio hexacarbonil ( $V(CO)_6$ ) contém 17 elétrons na camada de valência e foge desta regra [21].

Do ponto de vista tecnológico, o vanádio está presente em uma variedade de aplicações. Por exemplo, a transição metal/isolante em baixa temperatura (68 °C) do  $VO_2$  pode ser encontrada no material em volume [22]. Outro óxido de vanádio, o  $V_2O_5$ , também apresenta esta transição quando em filmes finos e em temperaturas mais elevadas (>200 °C) [23]. A transição permite a fabricação de dispositivos de chaveamento óptico, pois existe uma mudança brusca de características elétricas e ópticas. Pode ser citado como exemplo o  $VO_2$ , que é transparente quando semicondutor e se torna refletivo a certos comprimentos de onda na fase metálica, sobretudo na região do infravermelho [24]. O vanádio também pode ser usado como cátodo em baterias de íon de lítio [25]. Do ponto de vista ambiental é menos tóxico do que outros materiais usados atualmente. O vanádio pode ser usado para formar compósitos que exibem propriedades interessantes, como é o caso dos supercapacitores [26], reles térmicos para controle de energia, chaveamento e controle óptico, sensores, atuadores, mostradores de estado sólido de alta velocidade, entre outros [27].

## 2.2 AMINOÁCIDOS E PROTEÍNAS

As proteínas são essenciais aos animais e tem papel fundamental em todos os processos biológicos. Elas são formadas pela repetição de certas moléculas, os aminoácidos, que se combinam formando longas cadeias. Nos seres humanos existem 20 aminoácidos necessários para a formação de todas as proteínas existentes. Os aminoácidos são moléculas compostas por um grupo amina, um ácido carboxílico e um radical específico de cada aminoácido (ver figura 2.1).

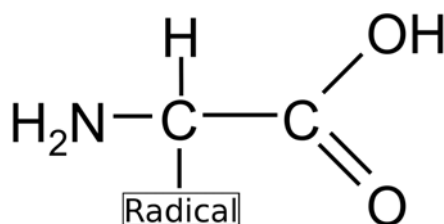


Figura 2.1: Estrutura química genérica de um aminoácido. Os aminoácidos são formados por um grupo amina, um ácido carboxílico e um radical.

Existem dois aminoácidos que podem ser diferenciados dos demais pela presença de um radical que contém enxofre: a cisteína (Cys) e a metionina. A figura 2.2 mostra a forma estrutural destas moléculas. O enxofre pode se ligar com outro enxofre, formando pontes dissulfeto, que é uma ligação covalente simples e forte. A cisteína é o único aminoácido que forma as pontes dissulfeto e isto a diferencia dos outros aminoácidos. Esta ligação está relacionada com o dobramento de proteínas e com a capacidade de formar ligações fortes no ambiente orgânico. As proteínas são complexas e o papel que desenvolvem está relacionado com a sua estrutura tridimensional. O estudo do dobramento de proteínas é uma área de grande significado na biologia, por conta da relação existente entre a forma e função da proteína no organismo [28].

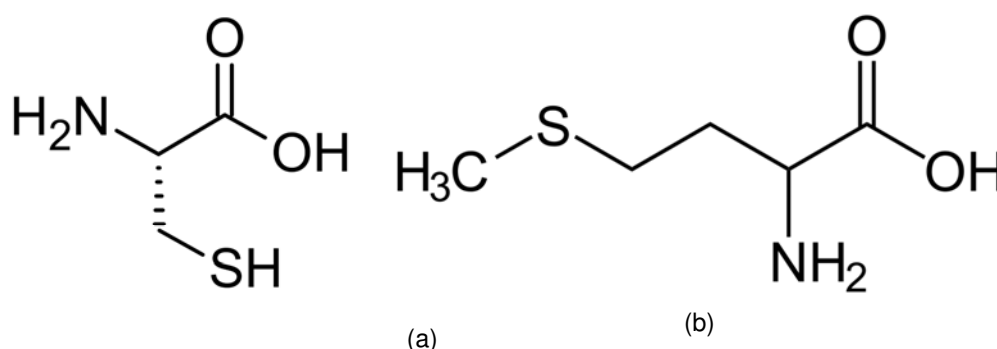


Figura 2.2: Estrutura química da Cisteína (a) e da Metionina (b).

A cisteína está presente no tripeptídeo Glutathiona (Gsh) (ver figura 2.3). A glutathiona é um dos principais agentes antioxidantes encontrados no nosso organismo. A cisteína e a glutathiona também tem a função de desintoxicar as células, fazendo a retirada de diversos tipos de metais tóxicos do organismo [29, 30].

A detecção de cisteína vem sendo feita de diversas formas e os óxidos de vanádio têm sido utilizados em algumas aplicações [31, 32, 33]. A possibilidade de utilização de nanopartículas para a detecção deste aminoácido foi explorada neste trabalho e será apresentada na seção 3.2.

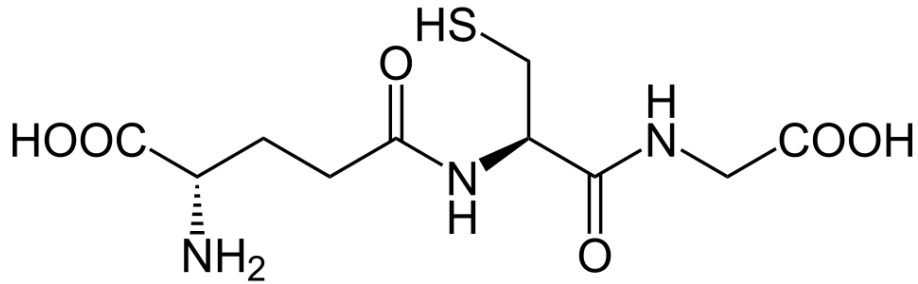


Figura 2.3: Estrutura química do tripeptídeo glutationa.

## 2.3 ABLAÇÃO A LASER EM MEIO LÍQUIDO

Nesta seção, será feita uma breve descrição do processo de ablação a laser em alvos metálicos.

A técnica de ablação a laser em meio líquido para a produção de nanopartículas utiliza um laser pulsado com grande potência de pico para fazer a retirada de material da superfície de uma amostra [34, 35, 36]. A amostra é submersa em um solvente e as partículas produzidas ficam em suspensão. A remoção de material acontece devido à grande quantidade de energia aplicada em uma área pequena, durante um tempo muito curto [37]. O processo de ablação faz parte de uma complexa cadeia de eventos que ocorre em diferentes distâncias e escalas de tempo. O caminho pelo qual a ablação vai acontecer depende das características do material e das características do laser (intensidade, comprimento de onda, duração e energia do pulso).

Quando a intensidade do laser utilizado está perto do limite de quebra da rigidez dielétrica do material ( $\approx 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> para metais e semicondutores [12]), este sofre uma transição direta de sólido para plasma. Nesta situação, a ablação depende da potência de pico do laser e da região focalizada, independente da duração do pulso [13]. Na maioria dos casos, as intensidades ficam abaixo deste limite e os caminhos que levam a ablação são diferentes. Do ponto de vista termodinâmico, a ablação pode ser dividida em situações de equilíbrio e não equilíbrio. A relação entre a duração do pulso do laser ( $\tau_L$ ) e o tempo médio de colisão entre elétrons ( $\tau_e$ ) irá ditar a situação na qual a ablação acontece [38]. O tempo médio entre colisões é característico do material e para um condutor é da ordem de  $10^{-14}$  s –  $10^{-13}$  s [12]. Em alguns lasers de femtosegundo ( $\tau_L < \tau_e$ ), o pulso acaba antes que a situação de equilíbrio termodinâmico seja alcançada e o material sofre transição sólido-vapor ou sólido-plasma, dependendo da intensidade do laser [39].

Quando existe tempo para a energia ser transferida dos elétrons para a rede e depois para o material ao redor da área irradiada ( $\tau_L \gg \tau_e$ ), a ablação ocorre em estado de equilíbrio. A transferência de calor entre os elétrons e a rede acontece em escalas de tempo da ordem de  $10^{-12}$  s –  $10^{-9}$  s [38]. A difusão térmica é eficiente nesta condição e o sistema tem tempo para entrar em equilíbrio. Com o aumento da temperatura, o material faz a transição entre líquido, vapor e plasma. Neste regime podem existir casos ( $\tau_L > 50 \times 10^{-9}$  s) em que o laser interage com a pluma de plasma formada durante a ablação [40]. Isto influencia, por exemplo: (i) na formação das partículas (devido a máxima vaporização e ionização na pluma); e (ii) na taxa de ablação (menos energia atinge o alvo como consequência da absorção do laser pela pluma).

O comprimento de onda influencia diretamente na ablação [41]. O coeficiente de absorção do material, por exemplo, é uma função que depende do comprimento de onda. Nos materiais em que a absorção é alta, a atenuação do laser segue a lei de Beer [42]

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad , \quad (2.1)$$

onde  $I$  é a intensidade na profundidade  $l$ ,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $I_0$  a intensidade que atinge a amostra. A profundidade de penetração do laser ( $\delta$ ) é a distância na qual a intensidade cai para  $1/e$  do seu valor inicial. Em meios absorventes pode ser expressa por [42]

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad . \quad (2.2)$$

Os valores de  $\alpha$  para o vanádio nos harmônicos de um laser de Nd:YAG podem ser observados na tabela 2.1 [43]. O valor de  $\delta$  para metais e semicondutores é da ordem de 10 nm.

Harmônico (Nd:YAG laser)	Comprimento de onda (nm)	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1°	1064	$4,29 \times 10^5$
2°	532	$7,27 \times 10^5$
3°	355	$11,41 \times 10^5$
4°	266	$10,93 \times 10^5$

*Tabela 2.1: Coeficiente de absorção do vanádio em diferentes comprimentos de onda (harmônicos do laser de Nd:YAG).*

Durante a ejeção de material, acontece a formação de uma pluma que contém material em diferentes estados (líquido, sólido, vapor e ionizado) [44]. O tempo inicial para

a formação da pluma está na faixa de  $10^{-9}$  s e persiste até centenas de microsegundos [40]. Neste período, acontece a interação do laser com a pluma e com o material ejetado. A pluma fica confinada nas proximidades do material por causa do efeito exercido pelo solvente, que influencia diretamente no processo de formação das nanopartículas [36].

O uso de soluções contendo agentes estabilizantes influencia o processo de crescimento das partículas [13]. Elementos reativos presentes na solução tendem a formar ligação com as partículas do material usado, gerando outros materiais (como óxidos e ligas) [45]. As interações acontecem tanto na pluma do plasma como nas suas imediações. Devido às diferentes condições de pressão, temperatura e concentração dos elementos, é possível dividir a pluma em regiões de acordo com a combinação entre líquido e material (ver figura 2.4). As nanopartículas são formadas enquanto o plasma é resfriado, perdendo calor para a vizinhança. O solvente tem uma grande importância no processo de formação das nanopartículas, pois ele é responsável pelo confinamento do plasma nas proximidades do alvo e pela dinâmica de agregação dos átomos. Experimentos mostram que para uma mesma configuração do processo de ablação, o uso de diferentes solventes implica na formação de nanopartículas com características diferentes [34, 45, 13]. No processo de resfriamento do plasma acontece a formação de núcleos, que posteriormente crescem e estabilizam, formando as nanopartículas.

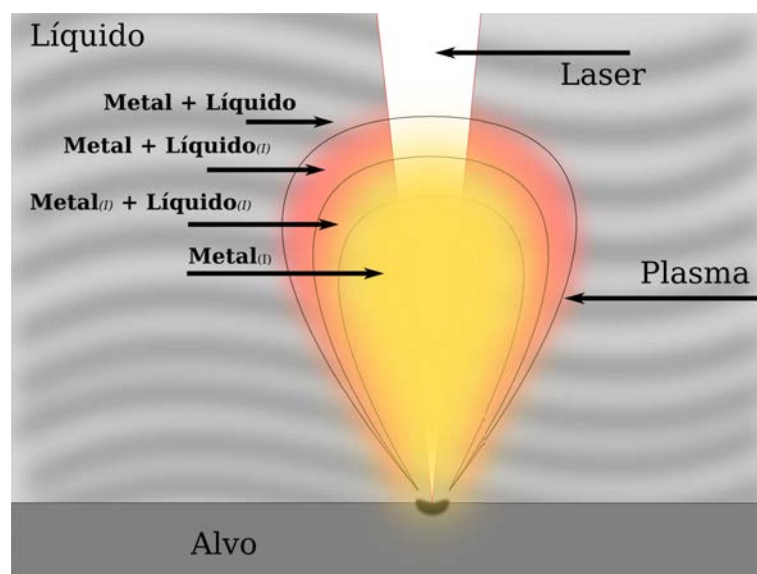


Figura 2.4: Diferentes zonas existentes no plasma de acordo com a presença de solvente e material, o índice *i* representa estados ionizados.

### 2.3.1 Laser usado neste trabalho

Foi utilizado no processo o harmônico fundamental ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) de um laser de Nd:YAG (Quantronix, Modelo 117), com pulsos de 200 ns. A energia por pulso utilizada na maioria dos experimentos de ablação foi de 3 mJ. As taxas de repetição foram variadas na faixa de 1 Hz a 3.000 Hz. O feixe foi focalizado com uma lente de distância focal  $d = 50 \text{ mm}$  e o diâmetro do feixe no foco foi de aproximadamente  $30 \mu\text{m}$ , de acordo com imagens feitas pelo analisador de perfil ThorLabs BC106. A fluência obtida com esta configuração é de  $100 \text{ J/cm}^2$ , para uma potência de 1 W à uma taxa de 1 kHz. O perfil espacial do laser pode ser observado na figura 2.5.

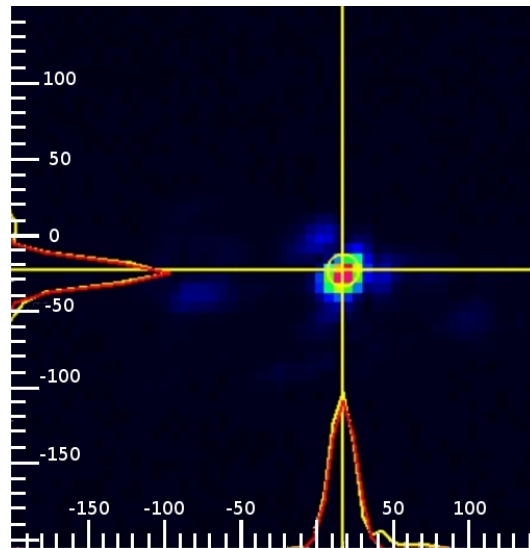


Figura 2.5: Perfil espacial do obtido pelo analisador Thorlabs BC106 do laser no foco. Uma lente de distância focal  $d = 50 \text{ mm}$  foi utilizada. O perfil é aproximadamente Gaussiano. A escala está em microns e as linhas amarelas indicam o centro do feixe, com um diâmetro de  $30 \mu\text{m}$

Existem algumas técnicas que podem ser utilizadas para a obtenção de lasers pulsados [46]. Neste trabalho, o laser utiliza a tecnologia chamada de Chaveamento  $Q$  ( $Q$ -Switching) para a criação de pulsos curtos. Esta técnica explora o conceito de fator de qualidade da cavidade do laser (chamado de fator  $Q$ ) [46]. A cavidade com alto fator de qualidade, tem baixa taxa de perda de potência, e a cavidade com fator de qualidade baixo, tem taxas altas de perda. O sistema é chamado de Chaveamento  $Q$ , pois consiste em modificar o fator de qualidade da cavidade de forma rápida.

O princípio de Chaveamento  $Q$  pode ser ilustrado considerando-se a seguinte situação: uma cavidade com baixo fator de qualidade e um meio ativo sendo bombardeado até que a inversão de população de elétrons seja atingida. A emissão de laser não acon-

tece nesta situação, pois não existe fluxo de fótons na cavidade para gerar a emissão estimulada. Caso o bombeamento do meio ativo prossiga de forma intensa, a população no estado excitado pode aumentar sem ser perturbada, atingindo um valor elevado. Nesta situação, uma mudança no fator de qualidade de baixo para alto pode permitir a emissão de laser. Se a mudança for brusca, o resultado é uma rápida extração de energia do meio ativo e uma taxa de emissão de fótons elevada. Com este processo é gerado um pulso curto ( $10^{-7}$  s –  $10^{-8}$  s) e intenso de luz laser. Uma maneira simples de se aplicar o conceito de Chaveamento  $Q$  é com a utilização de um espelho rotativo em um dos lados da cavidade (ver figura 2.6a) [47].

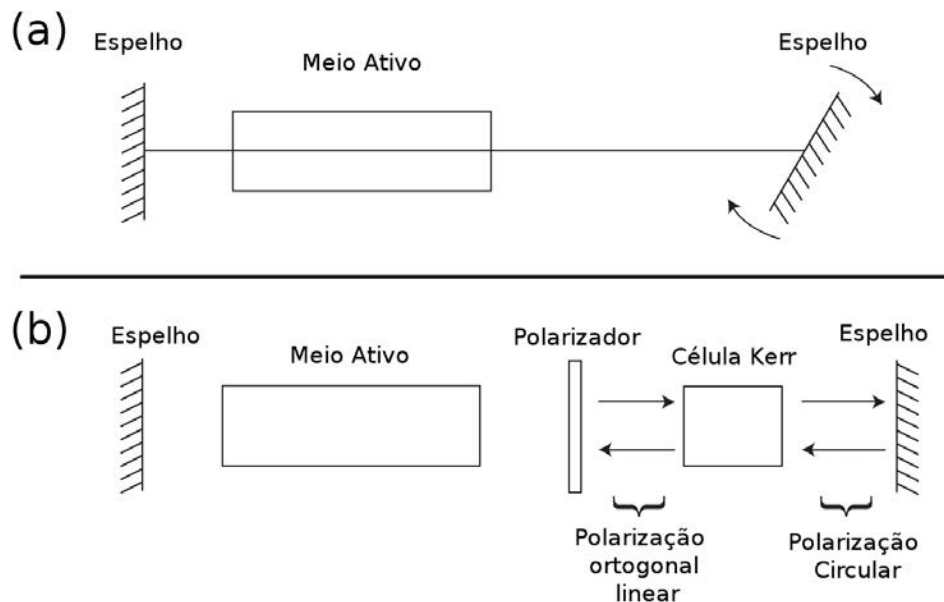


Figura 2.6: Dois tipos de cavidades ilustrando a aplicação do Chaveamento  $Q$ . A figura (a) utiliza um espelho rotativo em um dos lados da cavidade. A figura (b) ilustra a utilização de uma célula Kerr para Chaveamento  $Q$ . Fonte: Adaptado de [47].

Enquanto os dois espelhos não estiverem paralelos, o fator  $Q$  da cavidade é baixo e não há emissão de laser. Por um instante, enquanto os espelhos estiverem paralelos, a cavidade terá um fator  $Q$  alto e um pulso de laser será emitido. Outra forma de gerar uma mudança no fator  $Q$  é com a utilização de elementos eletro-ópticos (como no caso do laser usado neste trabalho). Como exemplo, pode ser citado a utilização de uma célula Kerr e um polarizador na cavidade para gerar uma mudança no fator  $Q$  (a figura 2.6b mostra o esquema de funcionamento). A célula Kerr é um componente optoeletrônico utilizado para mudar a polarização de um feixe [47]. O sistema formado pelo polarizador e pela célula Kerr impede a passagem da luz durante a aplicação da tensão sobre a célula. Quando



nenhuma tensão é aplicada, a célula deixa de ser birrefringente, mudando a polarização do feixe, e a luz pode passar livremente.

### 2.3.2 Experimento de Ablação neste trabalho

O esquema do sistema de ablação utilizado nos experimentos pode ser observado na figura 2.7.

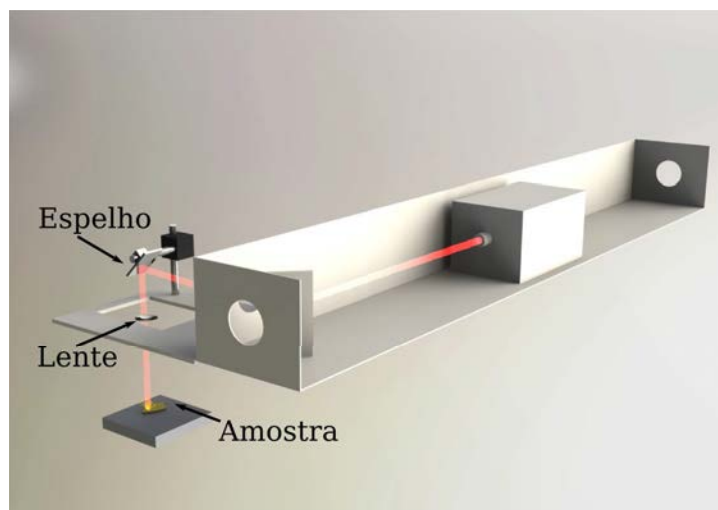
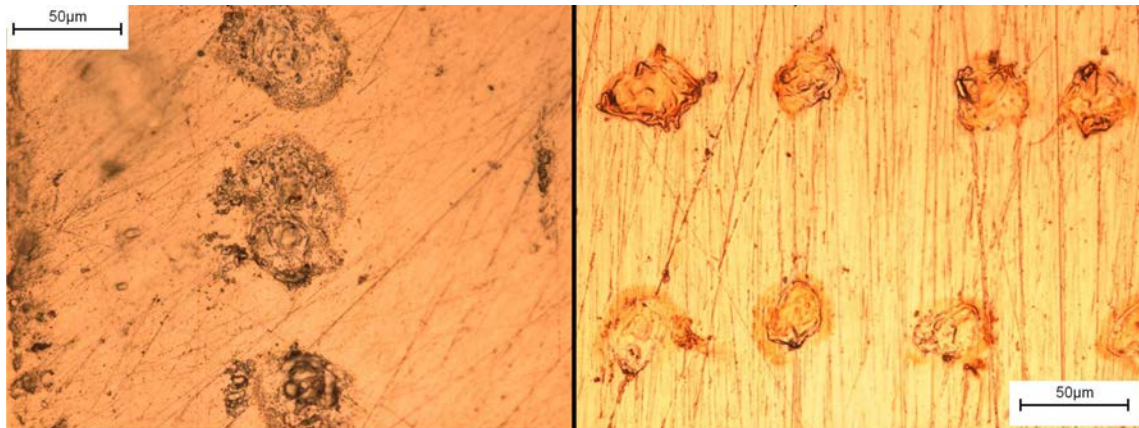


Figura 2.7: Montagem experimental na produção das NPs.

Apesar da ênfase deste trabalho ser o vanádio, outros materiais foram usados na produção de nanopartículas. Entre eles o titânio, cromo, ferro, cobalto, níquel, cobre, zircônio, nióbio, molibdênio, prata, tântalo, tungstênio e ouro. O processo de ablação é diferente para cada material, mesmo que seja usada a mesma configuração do laser. Para entender o processo foram feitas microscopias ópticas de diferentes amostras na mesma condição. A figura 2.8 mostra uma comparação entre tiros dados em dois materiais distintos. Com a comparação entre o diâmetro das crateras, é possível perceber como pulsos idênticos interagem de forma diferente com materiais distintos. O laser foi regulado para uma potência média de 1 W a 1 kHz e então a taxa foi reduzida para 1 Hz. Nesta situação, o espaçamento entre as crateras era maior do que a área afetada pelo feixe, possibilitando a análise de cada tiro individualmente. Note que as dimensões das crateras são compatíveis com o diâmetro do feixe, medido conforme a figura 2.5.



*Figura 2.8: A figura da esquerda mostra tiros em uma amostra de prata e a da direita em cobre. As condições experimentais nos dois casos foram as mesmas.*

Durante o processo de ablação para a produção de nanopartículas, o alvo é movimentado de forma aleatória no plano perpendicular ao feixe. Isto é feito para garantir que a ablação na superfície seja homogênea. Além disto, o movimento evita que as partículas produzidas se concentrem ao redor do feixe, aumentando a energia que atinge a amostra. A interação do laser com as partículas produzidas é intensa em alguns casos e causa uma grande redução da energia que atinge a superfície da amostra quando ela não é movimentada. A fluência obtida através desta configuração é de  $100 \text{ J/cm}^2$ , para uma potência de 1 W à uma taxa de 1 KHz. A formação da pluma de plasma é perceptível a olho nu e também ocorre um som característico, cuja intensidade varia, dependendo dos tempos de irradiação e do material.

### 2.3.3 Preparação das amostras para a ablação

O alvo de vanádio foi preparado antes das ablações por meio de lixamento e ultrassonificação. No processo foram usadas lixas (600,  $1200 \text{ grão/pol}^2$ ) para fazer a remoção da camada de óxidos na superfície do alvo. O alvo era então lavado com o solvente utilizado (água ou acetona) e deixado no ultra-som por 10 min para remoção de qualquer resíduo. Este processo era realizado para garantir que o alvo fosse utilizado nas mesmas condições.

O procedimento para a produção das NPs foi realizado de forma semelhante em todos os solventes. Na água, a preparação das NPs foi feita em 2 ml de água bi-destilada por 2 min, para se obter a amostra  $H_2O-c1x$  e por 5min para obter a amostra denominada  $H_2O-c2,5x$ . A potência do laser foi fixada em 1,5 W e a taxa de repetição 1,5 kHz. A taxa de produção de nanopartículas para o vanádio em água é de 6 mg/h. Nos experimentos

de óptica não linear, foram utilizadas outras concentrações, obtidas através da evaporação da amostra  $H_2O-c1x$ . Uma amostra foi concentrada 4 vezes e outra 10 vezes, resultando nas amostras  $H_2O-c4x$  e  $H_2O-c10x$ , respectivamente. Na microscopia de força atômica, foi utilizada uma solução concentrada 6 vezes ( $H_2O-c6x$ ).

Na acetona, a síntese das partículas foi feita com acetona da Fmaia P.A. ACS (pureza > 99,5 %). A acetona é um solvente mais volátil do que a água e por este motivo a taxa de evaporação durante a produção das nanopartículas é alta. Para compensar a perda, foi necessário utilizar 3 ml de acetona para conseguir 2 ml de solução no final de 2 min de ablação (amostra *Acet-c1x*). As outras condições da ablação foram mantidas (1,5 W a 1,5 kHz) visando a comparação entre as amostras feitas em outros solventes. A taxa de fabricação de NPs nestas condições, para a acetona é de 51 mg/h. A tabela 2.2 resume as amostras utilizadas no trabalho.

Nome	Solvente	Produção
$H_2O-c1x$	Água	Ablação: 2 min (sem evaporação)
$H_2O-c2,5x$	Água	Ablação: 5 min (sem evaporação)
$H_2O-c4x$	Água	Ablação: 2 min (+ evaporação)
$H_2O-c6x$	Água	Ablação: 2 min (+ evaporação)
$H_2O-c10x$	Água	Ablação: 2 min (+ evaporação)
<i>Acet-c1x</i>	Acetona	Ablação: 2 min (sem evaporação)

Tabela 2.2: Tabela com as amostras utilizadas no trabalho.

A taxa de produção das partículas foi estimada, levando-se em consideração a quantidade de material produzido durante a ablação. O procedimento consistiu em utilizar cinco recipientes de 4 ml de volume, que foram lavados e deixados para secar em uma estufa por 12 h. Cinco repetições de medidas de massa foram realizadas em uma balança de precisão com cada recipiente, após a retirada da estufa. Foram produzidas 10 amostras de 2 ml nas condições usuais de ablação descritas anteriormente. Cada recipiente foi completado com 4 ml da solução de nanopartículas e deixado para secar na estufa, novamente por 12 h. Após este procedimento, a massa dos recipientes foi medida e comparada com a massa de cada recipiente antes da adição da solução. Foi possível observar, repetidamente, o aumento coerente da massa em cada recipiente. O valor foi atribuído à quantidade de material produzido. Note que a quantidade de material retirado (vanádio metálico) não é a mesma quantidade de material produzido (óxidos de vanádio, por exemplo). Isto pode ser observado na diferença de massa encontrada na fabricação do  $V_2O_5$  e do  $V(CO)_6$ . Em comparação com nanopartículas de outros materiais (ouro, cobre,

prata) foi possível estabelecer valores compatíveis de massa retirada e produzida. Com a amostra de ouro, por exemplo, foi possível medir a massa retirada fazendo um processo semelhante, mas também medindo a massa do alvo, antes e depois da ablação. O alvo de ouro é menor do que os outros, pesando cerca de 1 g e por isto foi possível medir uma variação menor. Os outros alvos pesam cerca de 60 g e não foi possível medir a variação de massa. No ouro, a taxa de retirada é de 0,1 mg/min, assim como na maioria dos materiais.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas produzidas foram caracterizadas por diversas técnicas. Dentre elas, as técnicas utilizadas com mais frequência foram a espectroscopia UV-Vis e o Espalhamento Dinâmico de Luz (em inglês, *Dynamic Light Scattering* ou DLS). Estas duas técnicas forneceram informações sobre as características iniciais das amostras de forma rápida. A espectroscopia UV-Vis fornece dados sobre a interação da luz com a amostra dentro da faixa do espectro que vai de 200 nm a 1025 nm [48]. O equipamento utilizado é um sistema de bancada e será descrito de forma detalhada na seção 2.5. O DLS utiliza o espalhamento de luz causado pelo coloide para obter informações sobre a dispersão de tamanho das partículas. Os dados podem fornecer informações sobre a geometria, tamanho, dispersão e concentração. Mais detalhes sobre a técnica e o equipamento serão fornecidos na seção 2.6

Além destas técnicas, as partículas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia de força atômica (AFM), ressonância magnética nuclear (NMR), espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Este conjunto de ferramentas possibilitou o estudo de diversas características, fornecendo informações sobre o tipo de material que estava sendo produzido.

### 2.4.1 Preparação das amostras - TEM

As imagens de microscopia eletrônica foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR com o auxílio do professor Ney P. Mattoso. Foi utilizado o microscópio de transmissão JEOL JEM 1200EXII e as imagens foram adquiridas em 120 kV. A preparação da amostra foi feita com uma solução de NPs de vanádio produzidas em água, com con-

centração de 0,6 mg/ml (amostra  $H_2O-c6x$ ). Na grade de microscopia, foi depositado cerca de 20  $\mu\text{L}$  desta solução. As amostras foram secas em temperatura ambiente com a utilização de um baixo vácuo. Nesta amostra foi depositada uma camada de carbono para ajudar na conservação a longo prazo e também com o objetivo de aumentar a condutividade para ajudar na resolução das imagens.

#### 2.4.2 Preparação das amostras - AFM

As microscopias de força atômica também foram realizadas na UFPR. O equipamento utilizado foi o microscópio da Shimadzu SPM-9500J3. A obtenção das imagens foi auxiliada pelo professor Paulo Cesar de Camargo e pela professora Neide Kuromoto. A preparação das amostras foi feita de forma semelhante à preparação das amostras para o TEM porém, o substrato utilizado foi a mica. A mica foi clivada com o objetivo de fornecer uma superfície com baixa rugosidade. No AFM foram utilizados 20  $\mu\text{L}$  da amostra  $H_2O-c6x$  em uma superfície de aproximadamente 1  $\text{cm}^2$ . O AFM foi configurado para operar no modo dinâmico com força constante.

#### 2.4.3 Preparação das amostras - NMR

As medidas de NMR foram feitas pelo professor Anderson Barison do Departamento de Química da UFPR e o equipamento utilizado foi o Bruker AVANCE 400 NMR. As medidas foram feitas em  $H_2O$  e foi utilizado o  $D_2O$  como referência. As medidas foram feitas a 9,4 Tesla, observando-se os núcleos  $^1\text{H}$  (400,13 MHz),  $^{13}\text{C}$  (100,61 MHz) e  $^{51}\text{V}$  (105,25 MHz).

#### 2.4.4 Preparação das amostras - XAS

As medidas de XAS foram realizadas na linha XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A medida foi feita em temperatura ambiente no modo de fluorescência, na borda K do vanádio. O porta amostras permitiu a realização das medidas em solução. A calibração de energia foi feita através da medida de referência de uma folha de vanádio metálico ( $E_k = 5465 \text{ eV}$ ). O passo de energia na região da borda (*X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES*) foi de 0,3 eV enquanto na região de estrutura fina estendida (*Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS*) foi de 2,0 eV. A comparação foi feita

com a utilização de amostras padrão da Sigma-Aldrich de  $V_2O_3$ ,  $V_2O_4$  e  $V_2O_5$ . As medidas foram realizadas com o auxílio do professor Ismael Graff do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

#### 2.4.5 Considerações sobre a Óptica Não Linear

Os estudos de óptica não linear foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, sob coordenação do professor Cid B. Araújo. Os resultados foram obtidos através das técnicas de Varredura Z e Chaveamento Kerr Óptico (descritas na seção 2.7) Estas duas técnicas permitem a análise do tempo de resposta da não linearidade, da magnitude do índice de refração não linear e da absorção não linear (será discutido na seção 2.7). As amostras foram analisadas em suspensão, com a utilização de cubetas de quartzo de 1 mm e 2 mm de espessura.

## 2.5 DETALHES DO EQUIPAMENTO DE UV-VIS

O equipamento de UV-Vis usado nos experimentos é um sistema da Ocean Optics composto por uma fonte de luz (Modelo: USB ISS UV/Vis) e um detector (Modelo: USB2000+ XR). A fonte contém uma lâmpada halógena (tungstênio e deutério), fornecendo os comprimentos de onda do ultravioleta ao infravermelho, possibilitando a análise entre 200 nm - 1025 nm. Os equipamentos comuns de UV-Vis contém partes móveis (espelho ou grade de difração) e a aquisição é feita por varredura conforme a movimentação dos componentes do sistema. O detector utilizado neste trabalho não contém partes móveis e possibilita a obtenção de espectros de forma rápida (limite inferior de 1 ms). Ele contém um sensor (resolução de 1,7 nm) com uma área grande que adquire de uma só vez o espectro inteiro, aumentando a velocidade na aquisição dos dados. Parâmetros como tempo de aquisição e quantidade de médias podem ser ajustados para uma detecção otimizada. A figura 2.9 é uma foto do detector aberto e o caminho percorrido pela luz está desenhado, ilustrando o funcionamento interno do detector. A luz que passa através da amostra é focalizada por uma lente (1) e passa por uma fenda (2). Um conjunto de espelhos (3) e (4) colima a luz para que atinja a grade de difração (5). A luz é decomposta em suas componentes e atinge o sensor (6).

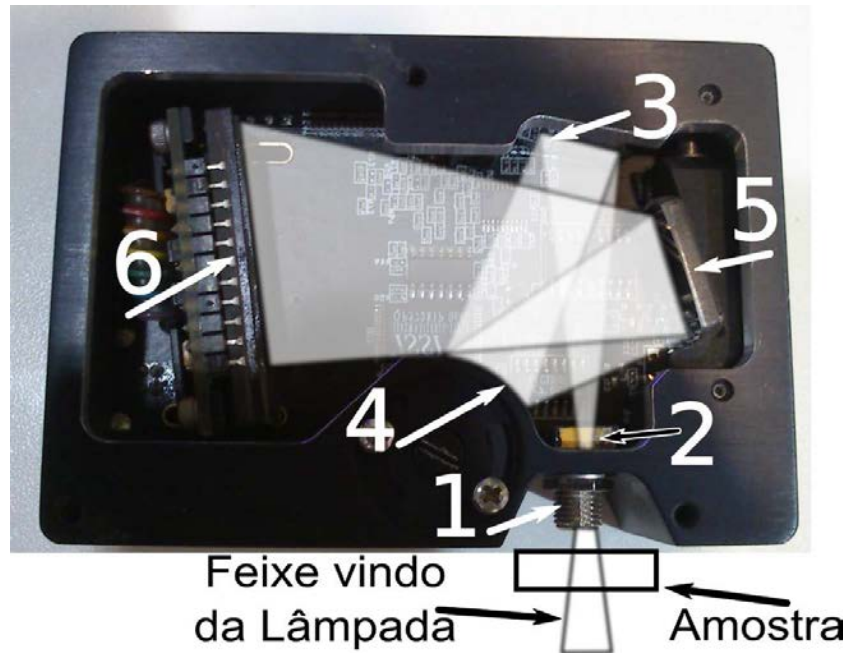


Figura 2.9: Esquema interno do detector: 1) Lente, 2) Fenda, 3) Espelho colimador, 4) Espelho, 5) Grade de difração e 6) Sensor CCD.

A medida de absorção é feita em relação a uma referência, utilizando-se uma cubeta contendo o solvente no qual as partículas foram produzidas. O espectro da referência é utilizado no cálculo feito pelo programa que controla o espectrômetro. A quantidade de luz absorvida é dada em termos da densidade óptica, ou absorbância, conforme a expressão

$$A_{\lambda} = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (2.3)$$

onde  $I_0$  é a intensidade incidente e  $I$  é a intensidade da luz no comprimento de onda  $\lambda$  que passou através da amostra. No cálculo do espectro de absorção, o programa que controla o espectrômetro utiliza como  $I_0$  a intensidade da luz que passou através da amostra de referência.

### 2.5.1 Cálculo do *Gap* Óptico

O espectro UV - Vis de partículas não-metálicas pode fornecer informações relevantes. Algumas modificações na estrutura cristalina ou no estado de oxidação, por exemplo, podem ser detectadas por meio de mudanças no espectro. Diversos estudos mostram o cálculo do *gap* para nanopartículas de semi-condutores, analisando a absorção de luz

na região do ultra-violeta [49]. O *gap* óptico pode ser calculado pelo método de Tauc [50], utilizando a expressão

$$\sqrt{\alpha(\omega)\hbar\omega} = B(\hbar\omega - E_t) , \quad (2.4)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do material na frequência angular  $\omega$ ,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $E_t$  é o *gap* óptico e  $B$  uma constante que determina as características da banda.

O resultado para uma amostra genérica de óxido de vanádio pode ser observado na figura 2.10. O espectro UV - Vis é representado pela linha azul e no detalhe é apresentado o resultado do tratamento utilizado no cálculo do *gap*. Para esta amostra, o valor calculado do *gap* foi de 2,8 eV.

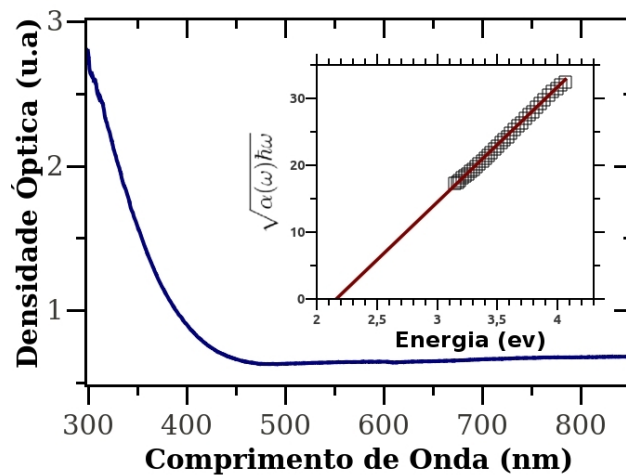


Figura 2.10: A curva em azul representa o espectro de absorção de uma amostra de vanádio. O detalhe mostra os pontos resultantes do cálculo e a linha vermelha o ajuste.

## 2.6 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ

A técnica de espalhamento dinâmico de luz é utilizada para a determinação da distribuição de tamanho de partículas em uma solução [51]. O espalhamento da luz por um material é uma função que depende de diversos parâmetros. Dentre eles, a relação entre o comprimento de onda e o tamanho da partícula determina em qual regime de espalhamento o sistema vai estar. Quando o comprimento de onda é muito maior do que as partículas, o fenômeno é chamado espalhamento Rayleigh [42]. Neste regime de



espalhamento, a relação entre a intensidade incidente ( $I_0$ ) e a espalhada ( $I_s$ ), depende do comprimento de onda ( $\lambda$ ) e do diâmetro da partícula ( $d$ )

$$I_s \propto I_0 \times d^6 . \quad (2.5)$$

O diâmetro da partícula nesta situação é pequeno o suficiente para que o movimento Browniano seja um fator importante na intensidade espalhada [51]. Por causa do movimento das partículas, as mudanças de fase e polarização da luz incidente variam com o tempo. A técnica de espalhamento dinâmico utiliza estes princípios para o cálculo de tamanho e dispersão das partículas. O sinal é analisado por um certo tempo e é possível estabelecer relações entre estas variações (intensidade, fase, polarização e frequência) e a dispersão de tamanho das partículas.

#### 2.6.0.1 Equipamento de DLS

Os equipamentos modernos de DLS incorporam mais elementos que permitem aprimorar a obtenção de informações sobre uma solução de partículas. O equipamento de DLS utilizado neste trabalho é o Microtrac Nanotrak Ultra e pode ser observado na figura 2.11.



Figura 2.11: Equipamento da Microtrac. Na foto é possível observar a sonda em uma cubeta, da forma que a medida é realizada.

O equipamento utiliza um laser contínuo de diodo com comprimento de onda  $\lambda = 780 \text{ nm}$  e 3 mW de potência. A luz é conduzida até a amostra por meio de uma fibra óptica (observe esquema na fig. 2.12). No final da fibra existe um guia de onda e uma janela de safira. A luz emitida pelo laser tem uma frequência ( $f_t$ ) e uma parte dela reflete na janela de safira, voltando para o detector sem ser alterada. Ela é usada como referência para os cálculos, pois não interagiu com a amostra. Outra parte refrata para a solução e reflete em diferentes partículas. Uma característica analisada pelo detector é a intensidade da luz refletida, conforme a teoria de Rayleigh [42]. No caso de partículas paradas, a frequência da luz refletida é a mesma da fonte. Porém, o movimento das partículas gera uma variação na frequência da luz que é refletida, proporcional à velocidade da partícula (efeito Doppler). Na figura 2.12, é ilustrada a situação na qual uma partícula se movimenta da direção de propagação do feixe com velocidade ( $v_2$ ) e outra na direção oposta, com velocidade ( $v_1$ ). A luz refletida na partícula  $NP_1$ , tem uma variação de frequência positiva ( $f_1 > f_t$ ) e na partícula  $NP_2$  uma variação negativa ( $f_2 < f_t$ ).

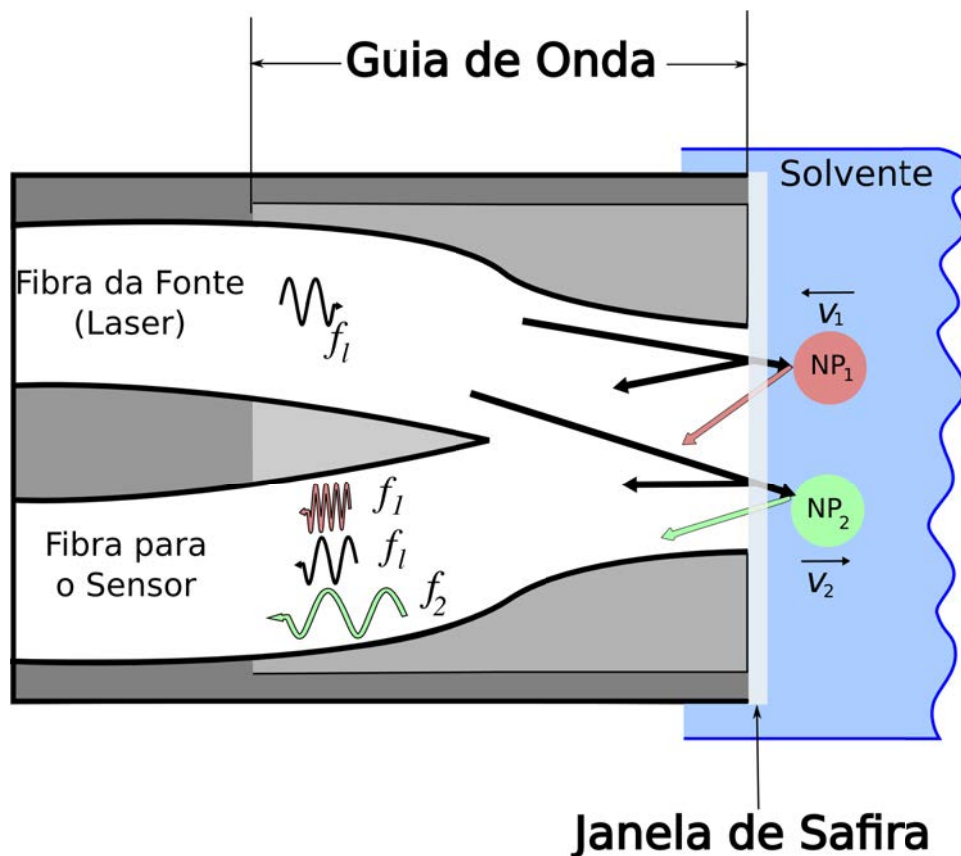


Figura 2.12: Esquema de funcionamento do DLS, ilustrando o contato do equipamento com a amostra.

Os sinais que chegam no detector são formados por um conjunto de sinais vindo de diferentes fontes de espalhamento: (i) um sinal intenso e com intensidade constante que vêm da reflexão na janela de safira, com a frequência da luz emitida pelo laser ( $f_t$ ); (ii) um sinal mais fraco, que varia de intensidade e com uma frequência que vêm da diferença entre o sinal da reflexão na safira e o sinal das partículas ( $f_1 - f_t$  e  $f_t - f_2$ ); (iii) outro sinal ainda mais fraco, que surge da diferença de frequências entre os sinais refletidos nas partículas ( $f_1 - f_2$ ). O processamento destes sinais utiliza técnicas de batimento para poder calcular pequenas diferenças (de Hz a centenas de Hz). Em uma medida real, existe uma grande quantidade de partículas se movimentando aleatoriamente que geram muitos sinais, que dependente da distribuição de velocidade das partículas. Como a velocidade está relacionada com o tamanho da partícula, o sinal gerado mostra, não só o tamanho mas também a distribuição de tamanhos da amostra.

Efeitos de interferência acontecem com o sinal, sobretudo quando as partículas são transparentes. Uma pequena parte da luz que incide na partícula penetra no material e tem sua velocidade determinada pelo índice de refração. A luz percorre a partícula e reflete na face oposta, voltando para o detector. Nesta situação existe uma diferença de fase entre a luz que refletiu na superfície e aquela que percorreu a partícula. Esta diferença de fase causa interferências que podem ser construtivas ou destrutivas. O tamanho da partícula e o índice de refração vão determinar o tempo que a luz demora para percorrer o material e também o comportamento da interferência.

O movimento aleatório das partículas pode ser modelado em termos do coeficiente de difusão ( $D$ ). No caso de partículas esféricas se movimentando em um líquido, a equação de Stokes-Einstein descreve a difusão [3]

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r} \quad , \quad (2.6)$$

onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $\eta$  é a viscosidade do líquido e  $r$  o raio da partícula. Note que a temperatura, além de ter influência direta no cálculo, também está presente no cálculo da viscosidade. Aplicando esta relação para a análise de partículas é possível chegar na equação [52]

$$D_h = \frac{k_b T}{3\pi\eta D_t} \quad , \quad (2.7)$$

onde  $D_h$  e  $D_t$  são, respectivamente, o diâmetro hidrodinâmico e o coeficiente de difusão translacional. Do ponto de vista experimental é possível obter do coeficiente  $D_t$  através do sinal proveniente da amostra. O sinal aleatório gerado pelo espalhamento da solução pode ser analisado com uma função de correlação de segunda ordem, levando em consideração a intensidade do sinal, com forma genérica [51]

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} , \quad (2.8)$$

onde  $I(t)$  é a intensidade em um tempo  $t$ ,  $\tau$  é o atraso e a média é feita por um certo período de tempo. A função de correlação é obtida através da medida experimental e deve ser usada na análise dos dados para a obtenção de  $D_t$ . Nos casos em que a solução contém partículas com o mesmo tamanho, a função de correlação tem um decaimento exponencial com a forma [51]

$$C = \exp(-2\Gamma\tau) . \quad (2.9)$$

O valor de  $D_t$  pode ser encontrado através da expressão  $\Gamma = D_t q^2$ , na qual

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) , \quad (2.10)$$

onde  $n_0$  é o índice de refração do líquido,  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento.

Em casos onde a solução é formada por partículas com uma distribuição de tamanhos, o decaimento exponencial pode ser reescrito como uma série de potências, para cálculo de uma média de tamanho [52]

$$C = \exp(-2\bar{\Gamma}\tau + \mu_2\tau^2 - \dots) . \quad (2.11)$$

Para o cálculo da distribuição de tamanhos, é necessário utilizar uma função de correlação de primeira ordem, analisando campo elétrico [52]

$$g^1(\tau) = \int S(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma . \quad (2.12)$$

A função estabelece a relação entre a intensidade espalhada  $S$ , para cada constante de decaimento ( $\Gamma$ ), que é uma média ponderada da soma dos decaimentos, devido à contribuição de todas as partículas do sistema.

O sistema precisa ser configurado com diversos parâmetros, pois existem diferenças entre as amostras. Isto garante que os cálculos efetuados sejam representativos da amostra analisada. A viscosidade do solvente deve ser conhecida, bem como a temperatura. A sonda tem um sensor que fornece a temperatura em cada medição e o programa calcula a viscosidade para aquela temperatura. Se houver uma variação  $>1^\circ\text{C}$  a medição é interrompida. O índice de refração do solvente e do material também deve ser fornecido. Depois que as condições são estabelecidas é necessário fazer uma medida de referência só com o solvente. Esta primeira medida estabelece um padrão, que serve de base quando da análise do sinal da amostra.

## 2.7 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA NÃO LINEAR

Quando um campo elétrico é aplicado em um material, uma polarização é induzida. A origem da polarização está na movimentação de cargas no material, que no caso das NPs pode ser mais intensa do que nos materiais comuns [53]. A relação entre o campo elétrico ( $E$ ) e a polarização ( $P$ ) pode ser usada para representar os fenômenos que acontecem na óptica não linear. No regime linear, a polarização induzida pela propagação da luz através do meio é expressa pela equação

$$P_i(\omega) = \chi_{ij}(\omega) \cdot E_j(\omega) \quad , \quad (2.13)$$

onde  $P_i(\omega)$  é uma componente da polarização,  $\chi_{ij}(\omega)$  é o tensor susceptibilidade e os sub-índices representam os eixos do sistema de coordenadas cartesiano. Existe uma relação entre susceptibilidade e o índice de refração  $n_\omega$ , que é expressa por, no sistema eletrostático (esu)

$$n(\omega)^2 = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) \quad , \quad (2.14)$$

onde  $\varepsilon(\omega)$  representa a permissividade elétrica.

Com o advento dos lasers foi possível conseguir intensidades muito maiores do que as intensidades de fontes convencionais. Para induzir efeitos não lineares, é necessário um campo elétrico de aproximadamente 1 kV/cm, o que representa cerca de 2,5 kW/cm<sup>2</sup> [54]. Em regimes de altas intensidades, certas propriedades ópticas acabam sendo modificadas devido à presença de um campo elétrico intenso. Neste caso, a polarização pode ser expressa como uma série de potências em relação ao campo por [55]

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} \cdot E_j + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot E_j E_k E_l + \dots \quad (2.15)$$

Conforme a intensidade do campo aumenta, a polarização começa a depender mais dos termos de ordem superior, causando uma série de consequências. Uma delas é a dependência entre o índice de refração do material e a intensidade, expressa por

$$n = n_0 + n_2 I \quad , \quad (2.16)$$

onde  $n_0$  é o índice de refração linear e  $n_2$  o índice de refração não linear. Geralmente são estudados na óptica não linear os efeitos de baixa ordem relacionados a  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$ . Como exemplo de efeito de segunda ordem pode ser citada a geração de segundo harmônico, geração por soma ou diferença de frequência e retificação óptica não linear. Entre os de terceira ordem estão a geração de terceiro harmônico, absorção de dois fótons, auto focalização, mudança de índice de refração, mistura de quatro ondas, conjugação de fase e efeito Kerr Óptico [56].

Existem diversas técnicas experimentais que podem ser usadas para a detecção das não linearidades. Diversos tipos de materiais podem ser analisados como vidros, filmes, interfaces e soluções. A escolha da técnica depende de qual processo se pretende estudar. Para a obtenção dos coeficientes de terceira ordem podem ser usados: métodos interferométricos, mistura de quatro ondas, limitação óptica, geração de terceiro harmônico, Chaveamento Kerr e Varredura Z. Neste trabalho as técnicas utilizadas foram a Varredura Z e o Chaveamento Kerr. A escolha destas técnicas foi feita considerando suas especialidades e a complementação entre os resultados. A chave Kerr fornece informações sobre o tempo de resposta e a magnitude da refração não linear. Com a Varredura Z é possível medir o sinal e a amplitude da refração e da absorção não linear. As nanopartículas de diversos materiais foram analisadas em experimentos de óptica não linear. Durante

o estudo, as nanopartículas de vanádio produzidas na acetona apresentaram resultados interessantes e serão apresentados no capítulo 3.

Os experimentos de óptica não linear foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, auxiliadas pelo aluno de doutorado Hans Anderson Garcia e pelo professor do Departamento de Física, Edilson L. Falcão Filho.

### 2.7.1 Varredura Z

Os efeitos mediados por  $\chi^{(3)}$  estão entre os mais estudados na óptica não linear. As propriedades mais importantes neste regime são o índice de refração não linear ( $n_2$ ) e o coeficiente de absorção não linear ( $\alpha_2$ ). O comportamento do índice de refração e da absorção da amostra podem ser expressos por

$$n = n_0 + \Delta n \quad , \quad (2.17)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha \quad , \quad (2.18)$$

onde  $\Delta n = n_2 I$  e  $\Delta\alpha = \alpha_2 I$ . Do ponto de vista experimental, existem diferentes técnicas que podem ser usadas para a obtenção destas grandezas. A técnica de Varredura Z foi proposta em 1989 por Mansoor Sheike-Bahae e Eric Van Stryland [57]. O segundo trabalho do mesmo grupo [58] apresentou descrição teórica que fundamenta o experimento. Desde então, a técnica vem sofrendo modificações que possibilitam variações no estudo destas propriedades não lineares. O sucesso da técnica se deve à simplicidade da montagem experimental e à facilidade no tratamento dos dados. Além disto, a grande precisão dos resultados fez desta técnica uma das mais utilizadas para a obtenção do  $n_2$  e  $\alpha_2$ .

A técnica de Varredura Z pode ser usada para a obtenção simultânea da magnitude e do sinal de  $n_2$  e  $\alpha_2$ . A montagem experimental de um sistema para Varredura Z pode ser observada na figura 2.13.

No experimento, um laser com perfil Gaussiano é focalizado no ponto  $Z_0$  e a amostra é movimentada na direção de propagação do laser. A intensidade do laser transmitida através da amostra é analisada de acordo com a posição da amostra. Uma fenda é colocada na frente de um dos detectores ( $D_1$ ), de modo que somente uma parte do laser atinja o detector (configuração de fenda fechada). O outro detector é posicionado atrás de uma lente ( $D_2$ ), que recolhe a luz transmitida através da amostra (configuração de fenda

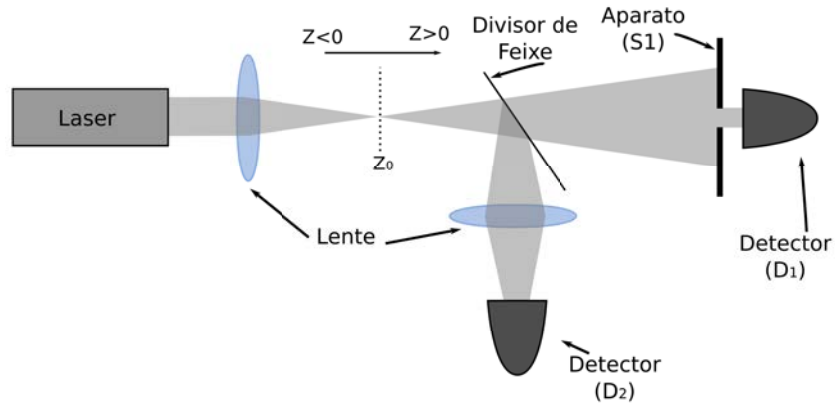


Figura 2.13: A figura ilustra a montagem experimental utilizada nos experimentos de Varredura Z.

aberta). O detector  $D_1$  permite a aquisição do sinal referente ao índice de refração não linear  $n_2$ . O detector  $D_2$  fornece o resultado do índice de absorção não linear  $\alpha_2$ .

Devido à distribuição de intensidade ser diferente ao longo do perfil do feixe, o índice de refração varia radialmente. No centro do feixe, a intensidade é mais alta e a mudança (equação 2.17) é maior do que nas bordas. O feixe pode então, sofrer efeitos de auto-focalização ou auto-desfocalização, que depende do sinal de  $n_2$ . A figura 2.14 ilustra como a variação no índice de refração modifica o caminho do feixe.

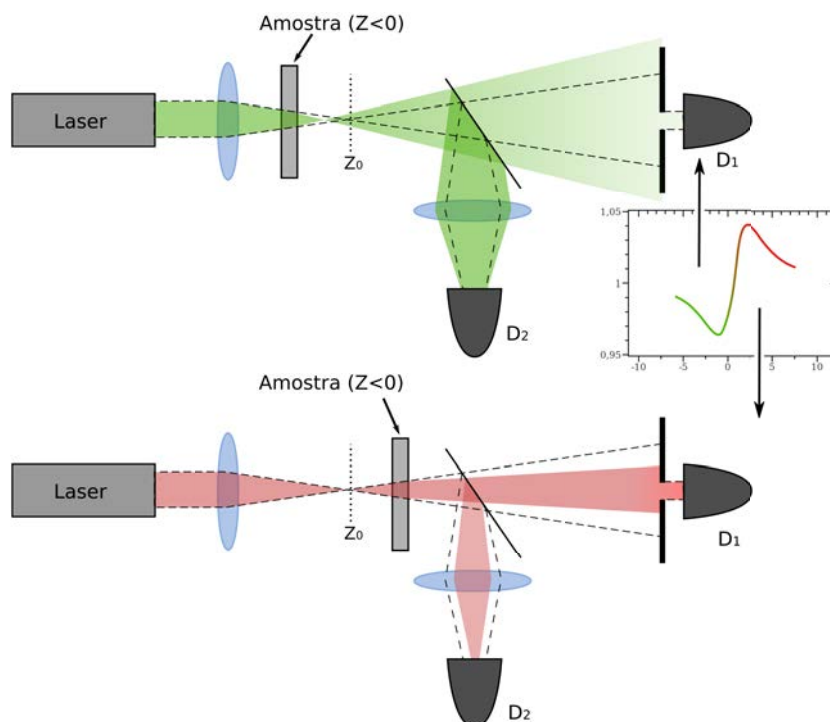


Figura 2.14: A figura mostra a mudança do sinal conforme a posição da amostra (quando  $n_2 > 0$ ).



A linha tracejada mostra a trajetória do laser quando a amostra não está presente. Quando a amostra está antes do foco (laser representado em verde), o feixe diverge no campo distante e menos luz chega ao detector de fenda fechada. Quando a amostra está depois do foco (laser representado em vermelho), o feixe converge no campo distante e mais luz chega ao detector.

A variação de transmissão ( $\Delta T_{p,v}$ ) no detector de fenda fechada, (ver gráfico no detalhe) é usada para a obtenção do  $n_2$ , de acordo com [57]

$$\Delta T_{p,v} \cong 0,406(n_2 I_0 k L_{eff}) , \quad (2.19)$$

$$L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)/\alpha_0] , \quad (2.20)$$

onde  $k=2\pi/\lambda$ ,  $I_0$  é a intensidade de pico no foco,  $\alpha_0$  a absorção da amostra,  $L$  é a espessura da amostra. No caso da absorção não linear, a lente focaliza no detector ( $D_2$ ) toda a luz que passa através da amostra. Nesta configuração, é analisada a variação total de transmitância ( $\Delta T$ ) do feixe pela amostra, dada por [57]

$$\Delta T = (2)^{-\frac{3}{2}} L_{eff} \alpha_2 I_0 . \quad (2.21)$$

Quando o sinal de  $\alpha_2$  é positivo, a absorção da luz é cada vez maior, quanto mais a amostra estiver perto do foco (2.15b). Quando o sinal é negativo, acontece a saturação da absorção e a variação é oposta, aparecendo um aumento no sinal em  $Z_0$  (Figura 2.15a). A interpretação dos resultados é feita através da comparação entre a amostra e um material com características conhecidas. O trabalho que propôs a técnica de Varredura Z mediu as características do dissulfeto de carbono ( $CS_2$ ). Desde então o  $CS_2$  vem sendo estudado com uma grande variedade de técnicas e é o material mais utilizado para a calibração deste tipo de experimento. O valor do índice de refração não linear do  $CS_2$  é de  $3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$  [59].

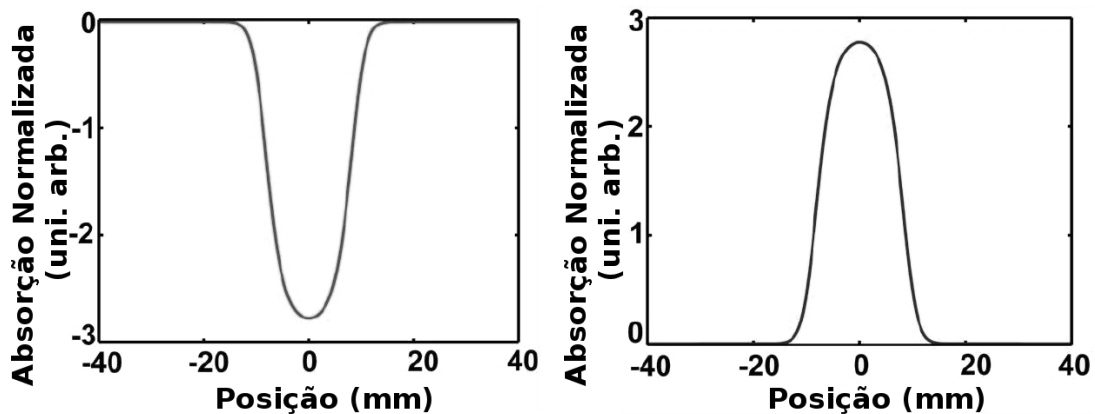


Figura 2.15: A figura (a) mostra um gráfico genérico para uma amostra com um valor de  $\alpha$  positivo e a figura (b) para um valor negativo.

### 2.7.2 Chave Kerr Óptica

Existe um outro tipo de abordagem que pode ser utilizada para o estudo de propriedades não lineares. Trata-se de experimentos do tipo sonda e prova (*Pump-and-Probe*), que consistem na utilização de dois ou mais lasers [48]. Na forma mais simples, é utilizado um feixe intenso (sonda) e outro fraco (prova). Os feixes são focalizados no mesmo lugar da amostra. O feixe de sonda é focalizado para que a intensidade do campo seja alta o suficiente a ponto de causar uma resposta não linear no meio. O feixe de prova, tipicamente 10x mais fraco, passa através da amostra e fornece o sinal para ser analisado. Existem diversas técnicas experimentais que partem deste princípio para o estudo da óptica não linear. Uma delas é a Chave Kerr Óptica.

John Kerr observou em 1877 que, com a aplicação de um campo elétrico (efeito quadrático eletro-óptico), era possível mudar a polarização de um feixe [60]. O que acontece também com a aplicação de um campo magnético (efeito Kerr magneto-óptico). A primeira vez que o efeito foi observado com a utilização da luz, foi em 1964 por G. Mayer e F. Gires [61]. Porém, somente em 1969, M. Duguay e J. W. Hansenem [62] desenvolveram uma técnica que utilizava os princípios descobertos anteriormente para chavear um sinal. A técnica ficou conhecida como Chave Kerr Óptica (em inglês *Optical Kerr Gate*, ou OKG). A finalidade deste experimento é induzir, com um feixe forte, mudanças na polarização do feixe de prova. O desenho esquemático do experimento pode ser observado na figura 2.16.

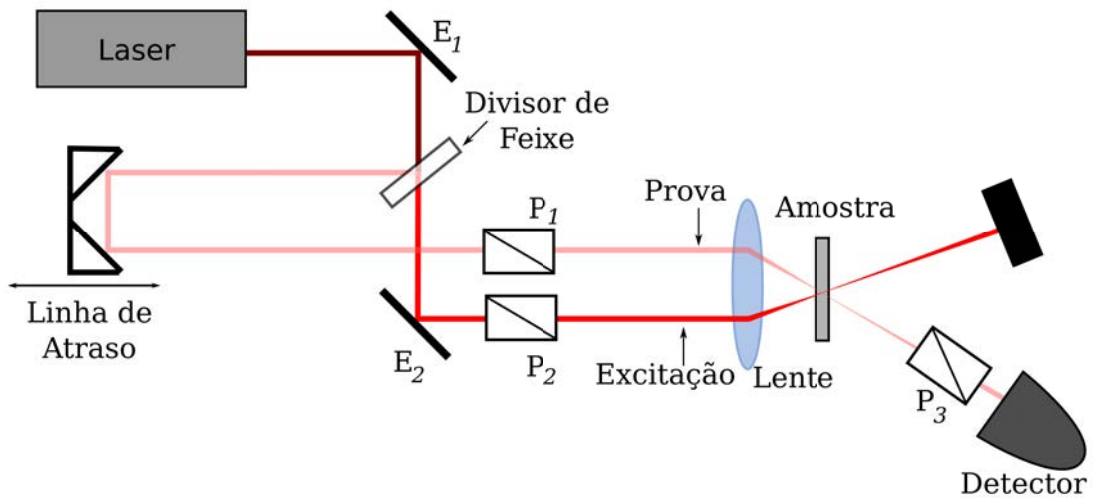


Figura 2.16: Esquema da montagem experimental para um experimento de OKG.

Apesar dos feixes estarem sobrepostos espacialmente, existe um atraso temporal entre eles. A diferença permite a análise do tempo de resposta da não linearidade, enquanto a magnitude do sinal pode ser usada para calcular a magnitude do  $\chi^{(3)}$ . O feixe que sai da cavidade é dividido em dois por um divisor de feixe. A razão de potência entre os dois feixes é ajustada até que um feixe seja no mínimo 10x mais intenso do que o outro. O feixe de prova passa pela linha de atraso antes de chegar na amostra. A linha de atraso aumenta ou diminui o caminho do feixe para que ele percorra uma distância variável. A quantidade de pontos experimentais é determinada pela variação de distância mínima entre posições consecutivas da linha de atraso. A largura do pulso do laser limita a resolução temporal. O tratamento dos dados é feito de forma simples e também necessita de uma comparação com um material que tenha características conhecidas.

O esquema de polarização dos feixes pode ser observado na figura 2.17. O polarizador pelo qual o feixe de prova passa é posicionado de forma perpendicular em relação ao polarizador do detector, assim, a luz só passa quando existe a interação com o feixe de excitação. A polarização do feixe de prova pode ser decomposta em componente paralela e perpendicular. Quando a interação não acontece, as componentes estão em fase 2.17a. Quando a não linearidade Kerr é induzida, as componentes sofrem interações diferentes devido à mudança no índice de refração. Com as componentes fora de fase, a resultante da soma dos vetores é rotacionada e o sinal pode ser detectado 2.17b. O resultado do experimento é um gráfico que mostra a intensidade do sinal em relação ao atraso temporal entre os feixes. É possível obter o tempo de resposta observando a duração do sinal. A

intensidade do sinal pode ser comparada com o sinal de uma amostra conhecida e fornece a magnitude do índice de refração não linear ( $n_2$ ).

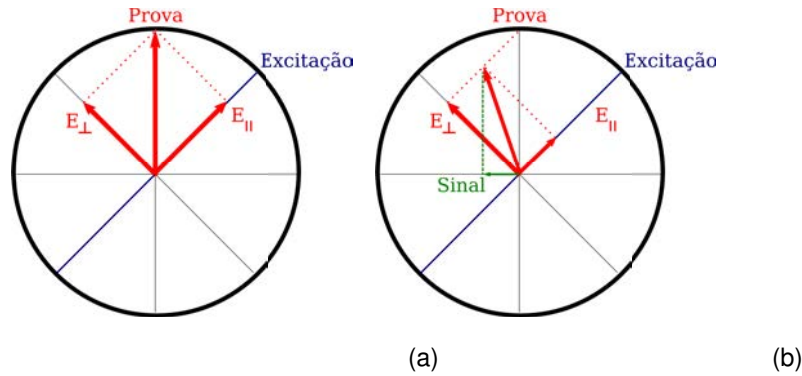


Figura 2.17: Esquema de polarização dos feixes em um experimento de OKG.

Em um experimento usual de Chave Kerr, a intensidade do sinal detectado ( $I_{trans}$ ), quando os feixes estão sobrepostos temporalmente, é dada por

$$I_{trans} \cong I_{prova} \left( \frac{kL}{2} \right)^2 n_2^2 I_{exc}^2, \quad (2.22)$$

onde  $k$  é o número de onda,  $L$  a espessura da amostra,  $I_{prova}$  e  $I_{exc}$  a intensidade dos feixes de prova e excitação, respectivamente [54]. A expressão indica que, tipicamente, a dependência do sinal Kerr em relação a intensidade do feixe é quadrática. Porém, nos experimentos realizados neste trabalho foi observada uma dependência linear. Este comportamento já foi observado em outros trabalhos [63] e é causado por uma pequena birrefringência local de natureza linear. Esta característica da amostra gera um sinal contínuo, que não pode ser detectado no sistema utilizado nos experimentos deste trabalho. Neste caso, o comportamento do sinal Kerr detectado é dado por

$$I_{trans} \cong \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 L^2 \Delta n_L \right] n_2 I_{exc} I_{prova}. \quad (2.23)$$

É possível determinar o  $n_2$  de uma amostra, modificando a equação 2.23 e fazendo a comparação entre o sinal da amostra e o da referência. Com o experimento nas mesmas condições, a relação entre os valores pode ser observada na equação

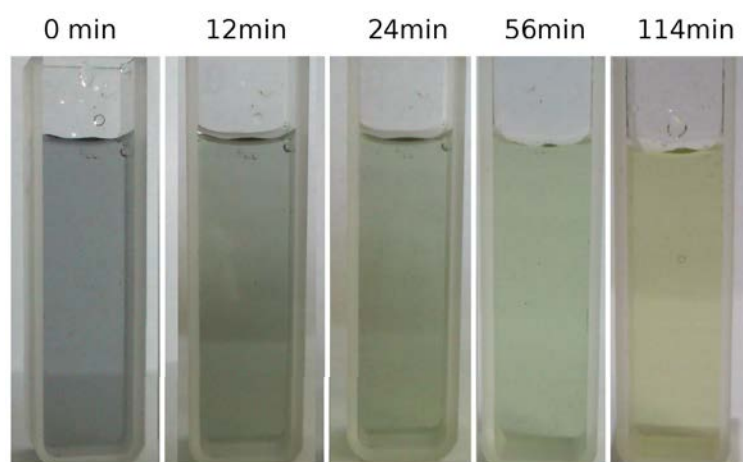
$$n_2^a = n_2^r \left( \frac{L^r}{L^a} \right) \frac{\Delta n_L^r \Delta T^a}{\Delta n_L^a \Delta T^r} . \quad (2.24)$$

Os valores de  $\Delta n_L$  podem ser obtidos com a medida de transmitância do feixe de prova, quando  $\Delta n_{NL} = 0$ . Esta condição é alcançada com o bloqueio do feixe de excitação.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE VANÁDIO EM ÁGUA

As soluções produzidas na água foram preparadas conforme descrito na seção 2.3.3. A água adquire uma coloração acinzentada logo nos primeiros segundos de ablação (figura 3.1). Após o término da ablação, a solução muda de cor e se estabiliza após 2 horas em repouso, ficando amarela. O borbulhamento de ar na solução acelera a mudança de cor, reduzindo o tempo de estabilização para 2 min. As partículas nesta solução não agregam com o tempo e permanecem assim por diversos meses (existem amostras que não agregaram por mais de um ano e meio).



*Figura 3.1: A foto mostra, da esquerda para direita, a mudança de cor que ocorre nas amostras de vanádio produzidas na água.*

Quando a amostra está estabilizada, ela passa a absorver mais luz na região do azul em relação às demais cores do espectro visível. Esta mudança é responsável pela cor amarela que observamos. A mudança na cor foi acompanhada com medidas de espectro UV-Vis, que podem ser observadas na figura 3.2.

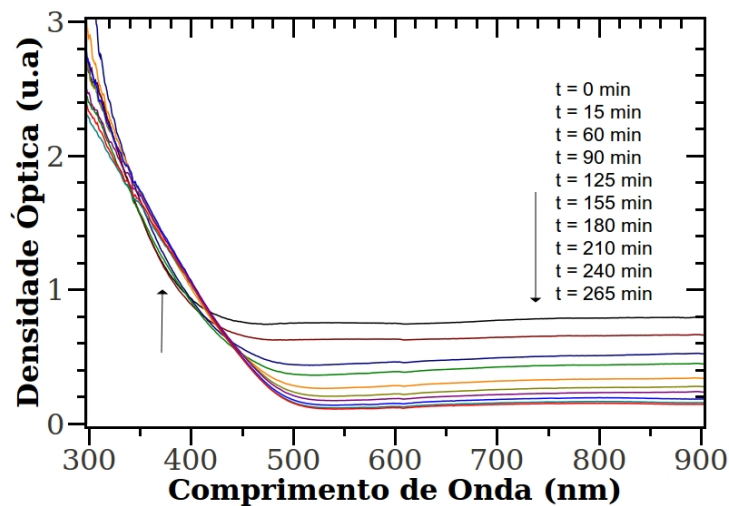


Figura 3.2: UV-Vis do vanádio em água mostrando a absorção em intervalos diferentes, indicando o processo de oxidação que ocorre após a formação das NP. As setas indicam a direção da mudança no espectro de acordo com o tempo indicado na legenda.

A solução, logo após a sua produção, apresenta absorção na região do espectro visível. Esta absorção pode ser atribuída a transições internas, que ocorrem na banda de valência do vanádio. As mudanças no espectro indicam que o material oxida, formando no final do processo um material diferente do material inicial. Com a oxidação, os níveis de energia que estavam disponíveis são preenchidos e a absorção deixa de acontecer nesta faixa do espectro. À medida em que o tempo passa, o processo de oxidação conduz à formação do  $V_2O_5$ . No espectro é possível perceber também o aumento da absorbância em comprimentos de onda na região do azul, indicando o aumento da quantidade de transições com maior energia, entre a banda de valência e a de condução.

É possível observar no espectro que as curvas se cruzam em alguns pontos, que são chamados de pontos isobécticos. O ponto isobéctico corresponde ao comprimento de onda no espectro de absorção de uma amostra, para qual o valor da absorção não muda durante a reação.

Ele indica que as substâncias que fazem parte da reação tem o mesmo coeficiente de absorção naquele comprimento de onda e que a concentração total se mantém constante. Quando este ponto está fixo em um determinado comprimento de onda, a amostra é composta por somente duas substâncias, pois é improvável que três substâncias apresentem a mesma absorção em um mesmo ponto. Quando mais do que duas substâncias são formadas durante a reação, o ponto tende a se deslocar. A figura 3.3 mostra o espectro da mesma amostra, dividido de acordo com alguns pontos.

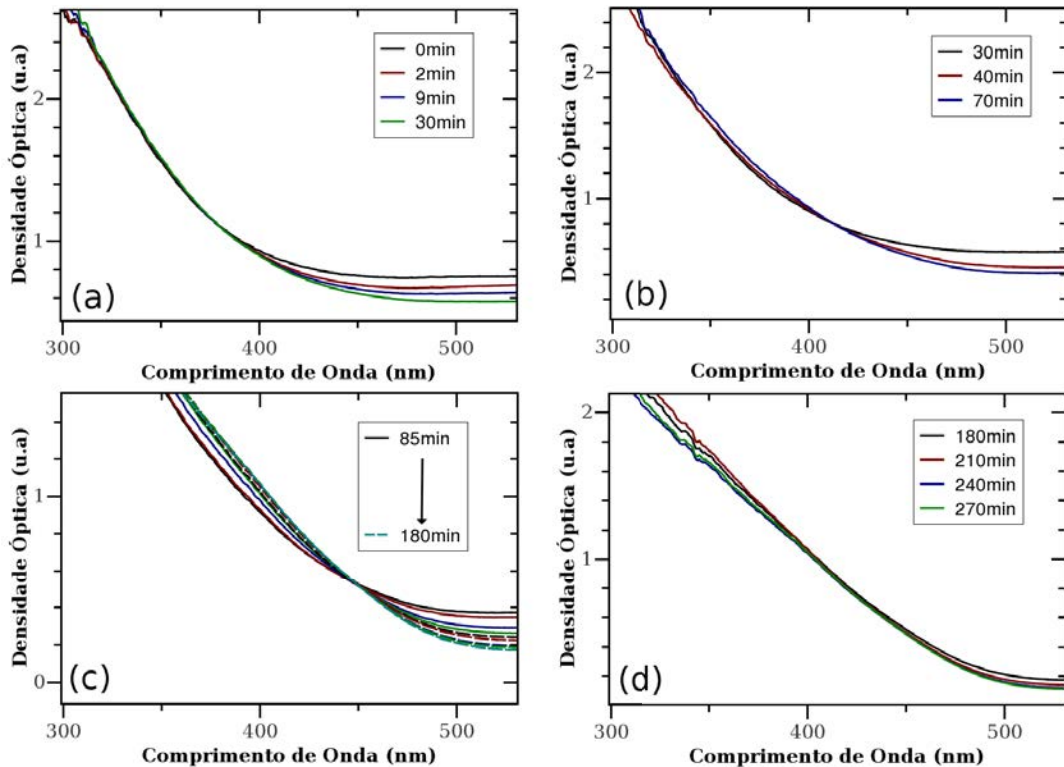


Figura 3.3: Pontos Isobásticos durante a oxidação da amostra produzida na água.

A mudança no espectro é mais acentuada e ocorre rapidamente durante os primeiros minutos após a produção. A figura 3.3a mostra o início da mudança (de 0 min até 30 min) e não é possível observar nenhum ponto isobástico claro. Na segunda figura (3.3b) é possível observar um ponto em 419 nm, no qual os espectros se cruzam. Os espectros na terceira figura (3.3c) se cruzam em aproximadamente 450 nm. Este ponto é diferente do primeiro ponto de cruzamento, o que indica a presença de substâncias diferentes. Depois deste momento, o espectro continua mudando, porém nenhum outro ponto pode ser observado até o final da reação (figura 3.3d).

O espectro de absorção também pode ser usado para calcular mudanças no *gap* óptico, conforme discutido na seção 2.5.1. A figura 3.4 apresenta os pontos obtidos à partir do tratamento feito no espectro UV - Vis, na solução logo após a produção e depois de estabilizada. As linhas são o ajuste teórico feito para o cálculo do *gap*. O ponto no qual as curvas do ajuste teórico cruzam o eixo X representa o valor do *gap* para aquele material.



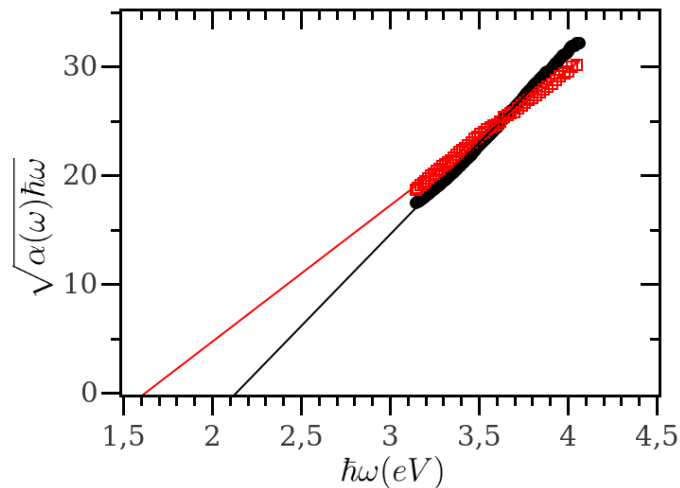


Figura 3.4: Gráfico utilizado para o cálculo do gap. Os pontos em preto são referentes à amostra logo após a produção ( $t = 0$ ) e a linha preta, o ajuste teórico. Os pontos vermelhos são referentes à amostra em  $t = 285$ min e a linha vermelha, o ajuste teórico.

A figura 3.5 mostra a evolução do valor do *gap* em relação ao tempo que a amostra ficou em repouso. É possível observar uma diferença no valor do *gap* da solução inicial e da solução final. Note-se que com o método utilizado não é possível calcular o valor absoluto do *gap* e o que foi calculado representa uma mudança relativa. Os valores encontrados não são compatíveis com os da literatura para os óxidos mais comuns de vanádio [64, 65, 66, 67]. Ainda assim, em materiais nanoestruturados, o valor do *gap* é diferente do comportamento do material em volume [68, 69] e esta característica pode ser futuramente investigada.

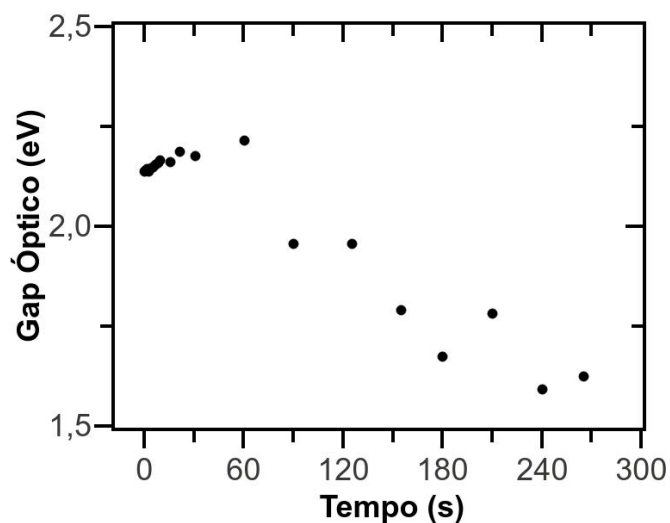


Figura 3.5: Evolução do valor do gap das nanopartículas de vanádio em água. Os valores foram calculados com base no espectro Uv - Vis.

Após a estabilização do coloide, algumas gotas foram depositadas em um substrato de silício e evaporadas para a formação de um filme. Este filme foi analisado com a técnica de XPS, que indicou a presença de  $V_2O_5$ , que é compatível com a cor amarela das amostras produzidas [70].

Em estudos anteriores do grupo, amostras de NPs obtidas após a ablação de um alvo de vanádio foram analisadas por TEM. Neste estudo foi detectada a presença de nanopartículas entre 10 nm e 60 nm, no mesmo trabalho foi feita a difração de elétrons e foi constatado que as NPs eram de  $V_2O_5$  na fase tetragonal [71]. Note que a forma mais comum de se encontrar o  $V_2O_5$  é na forma ortorrômbica [70, 72]. É provável que a obtenção da forma tetragonal esteja associada às condições extremas obtidas durante a ablação [13].

As análises de TEM e XPS foram feitas com as nanopartículas depositadas sobre uma superfície, após a evaporação completa do solvente. Isto poderia ter modificado as NPs e por isto foi utilizada a técnica de NMR, que permite a análise das partículas em solução. Para efeito de comparação, foi utilizada uma solução feita com pó comercial de  $V_2O_5$  (Sigma Aldrich -  $\geq 99,6\%$ ). Os resultados mostraram que a solução é composta, em sua maior parte, por  $V_{10}O_{28}$ . Este resultado é compatível com a literatura [73], pois é conhecido que o pó de  $V_2O_5$ , quando dissolvido em água, pode gerar  $V_{10}O_{28}$  e outros óxidos de vanádio, dependendo do pH.

Como mencionado no início desta seção, o vanádio produzido na água sofre oxidação logo nos primeiros minutos. Por este motivo, não é possível fornecer as características da partícula para o DLS e a medida não resulta em informações reais sobre a distribuição da solução. A oxidação causa mudança na estrutura da partícula, o que está relacionado com mudanças nas propriedades ópticas das partículas. Por exemplo, o índice de refração do material é modificado neste processo. Com características sendo alteradas, o sinal proveniente do espalhamento torna a medida de DLS inviável. Porém, após a solução se estabilizar é possível utilizar o DLS e a figura 3.6 mostra o resultado para uma solução oxidada. As partículas produzidas têm 15 nm de tamanho médio e uma baixa dispersão (4,5 nm). Estes resultados são compatíveis com os estudos anteriores do grupo [71].

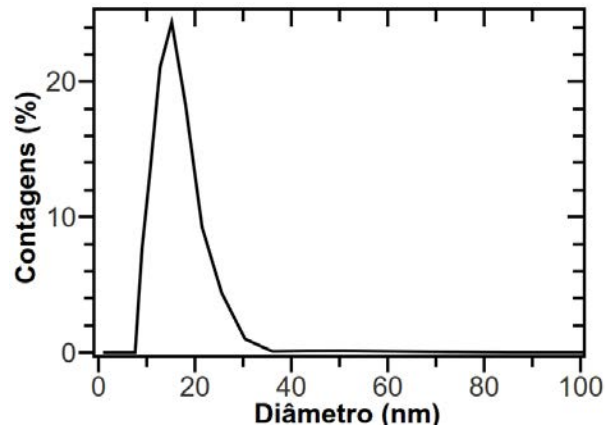


Figura 3.6: O DLS de uma amostra de vanádio produzida em água mostrando a distribuição de tamanhos.

As NPs de óxido de vanádio foram analisadas por AFM e o processo de preparação está descrito na seção 2.4.2. A microscopia pode ser observada na figura 3.7. Nesta imagem é possível observar partículas menores do que 5 nm.

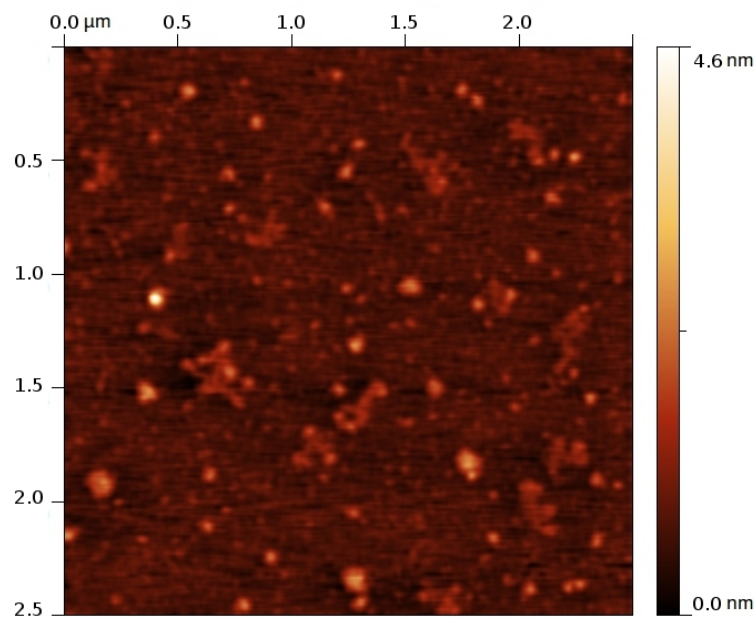


Figura 3.7: Microscopia de força atômica das nanopartículas de vanádio produzidas na água. Uma área de  $3 \mu \times 3 \mu$  foi analisada (representada pela escala indicada na lateral da figura.). A informação de altura está representada conforme a cor na imagem (escala vertical de 0 nm até 4,6 nm).

A presença de partículas com tamanho menor, quando comparado com o observado no DLS, está relacionada com as diferenças entre as técnicas. A ponta do AFM deve estar em uma região na qual as mudanças de altura ocorram dentro de um determinado valor. Devido a realimentação do sinal, qualquer mudança que seja mais rápida do que a capacidade de acionamento da ponta irá causar o choque entre a ponta e a amostra. Por

este motivo não é possível, em uma mesma imagem, ter partículas grandes (>50 nm) e pequenas (<20 nm). Foi necessário posicionar a ponta do AFM em uma região homogênea da amostra. Isto revelou que, mesmo o DLS indicando a presença de partículas grandes, é possível encontrar partículas pequenas. A diferença entre as técnicas de DLS e AFM é um tópico discutido por C. Hoo *et. al.* [74]. A produção de partículas com dispersão grande é uma característica da técnica de ablação e foi observada em outras amostras.

## 3.2 VANÁDIO EM ÁGUA – SENSOR BIOLÓGICO

### 3.2.1 Interação com Aminoácidos

As nanopartículas de vanádio produzidas em água foram misturadas com os 20 aminoácidos e somente a cisteína interagiu com as partículas. A interação causa uma mudança na cor da solução, que pode ser observada na figura 3.8. As partículas produzidas em água, devido ao processo de oxidação (ver seção 3.1), foram utilizadas somente após estarem estáveis. A solução original tem a cor amarela e fica com uma tonalidade azul após a adição de cisteína.



Figura 3.8: Mudança de cor observada na solução após a adição de cisteína.

Uma mudança significativa no espectro de absorção linear foi observada. A figura 3.9 mostra a diferença entre o espectro das nanopartículas antes e depois de adicionada a cisteína. A mudança de cor da amostra pode ser observada no espectro pela diminuição da absorção na região do azul e aumento na absorção no vermelho.

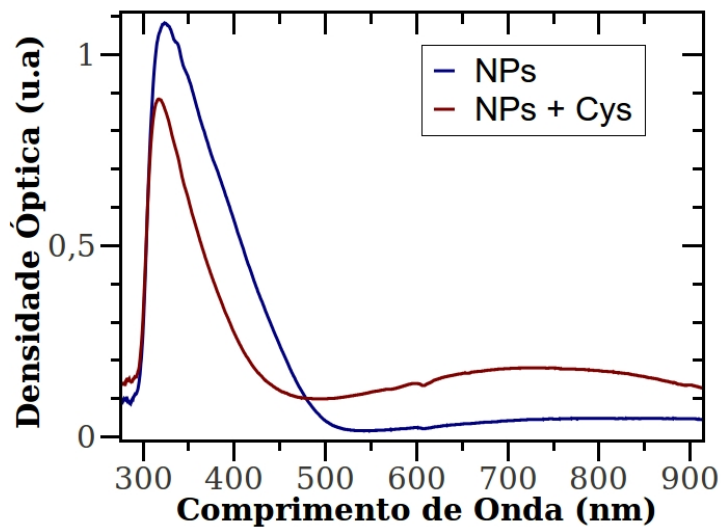


Figura 3.9: Espectros Uv-vis para uma amostra de vanádio em água, antes (vermelho) e depois (azul) de adicionar cisteína.

O estudo foi realizado de forma a se obter uma relação entre o espectro de absorção linear e a concentração de cisteína. Uma solução contendo  $8 \mu\text{mol.l}^{-1}$  foi preparada. Desta solução, adicionava-se  $20 \mu\text{l}$  em uma solução de 2 ml de NPs. O espectro foi medido a cada adição de Cys até que o volume de líquido adicionado não superasse em 10 % o volume inicial de NPs. O gráfico 3.10 mostra o resultado obtido nas mudanças do espectro em incrementos de 173 nmol, até a adição total de 2,43  $\mu\text{mol}$ .

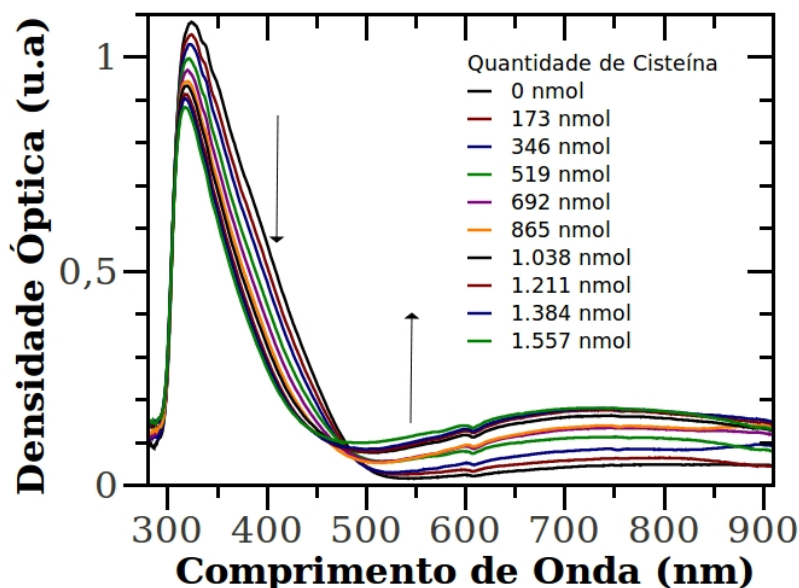


Figura 3.10: Absorção das NPs de vanádio com o aumento da concentração de cisteína. As setas indicam a mudança que ocorre no espectro com o aumento da quantidade de Cisteína.

Como pode ser observado, a adição de cisteína causa a modificação do espectro de absorção linear das nanopartículas de vanádio. A modificação está relacionada com absorções na banda de valência, abaixo da energia do *gap*. Esta absorção é chamada de intra-valência e acontece entre estados de energia disponíveis na banda de valência do material. Foi possível estabelecer uma relação entre a absorbância nesta região e a concentração de cisteína. A adição de cisteína gera uma mudança na configuração eletrônica e por isto uma maior absorção na banda de valência é observada. A densidade óptica em 720 nm cresce de forma linear com o aumento de concentração de cisteína. A figura 3.11 mostra a relação para concentrações de cisteína entre 80 e 700  $\mu\text{mol}$ .

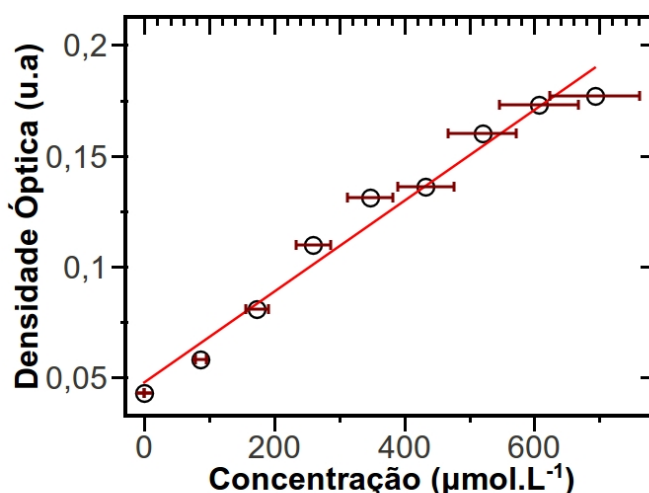


Figura 3.11: Densidade óptica em 720 nm para diferentes concentrações de cisteína. As barras representam um erro de 10 %.

Considerando estes resultados, foi feito o estudo com outras moléculas que contém cisteína com o objetivo de estudar a seletividade das NPs de vanádio em biotestes. Neste sentido, optamos por analisar a glutathiona (apresentada na seção 2.2). O experimento com a glutathiona serviu para analisar o comportamento das NPs na detecção de cisteína em estruturas mais complexas. Os resultados podem ser observados na figura 3.12, que mostra a absorbância de uma amostra de óxido de vanádio com incrementos de 65  $\text{nmol}$ , até um total de 80  $\mu\text{mol}$  de Gsh.

As variações no espectro de absorção indicam que o comportamento com a glutathiona é semelhante ao da cisteína. O mesmo comportamento pode ser observado quando a análise é feita em 720 nm. A figura 3.13 mostra a absorção linear da glutathiona juntamente com a da cisteína, proporcionando a comparação entre os dados. A escala horizontal mostra as concentrações relativas à molécula que foi analisada. De acordo com a composição de cada molécula é possível estabelecer uma relação entre os dados. Em comparação

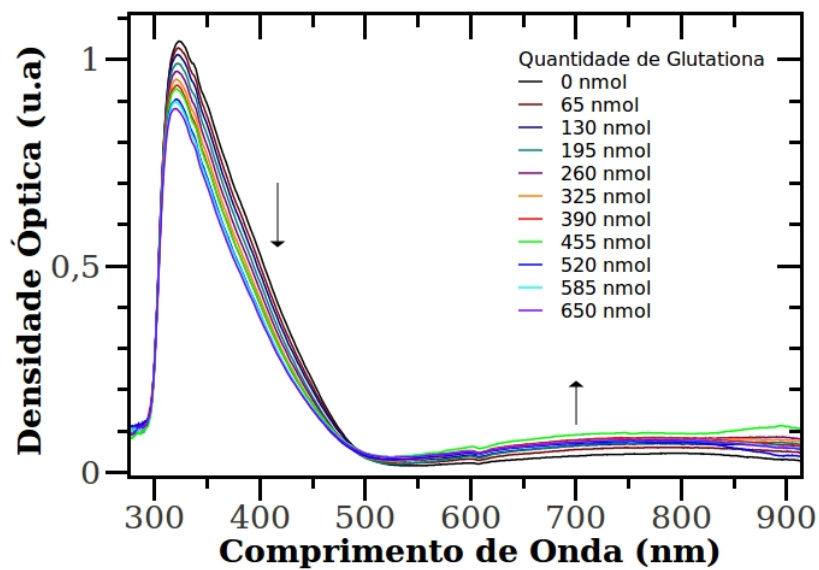


Figura 3.12: Espectro UV-Vis acompanhando a adição de glutathione nas NPs de vanádio. As setas indicam a mudança no espectro com o aumento da quantidade de Glutathione.

com a cisteína, que tem massa molar de 121,16 g/mol, a massa molar da glutathione é 2,53 vezes maior, 307,32 g/mol. Para uma solução contendo a mesma concentração (mol de Cys por ml e mol de Gsh por ml) existe menos cisteína na solução de Gsh, 2,53 vezes menos moléculas de cisteína por volume. A absorção em 720 nm apresenta resultados compatíveis com estes dados, indicando que a cisteína presente na molécula de glutathione interage de forma semelhante à cisteína sozinha.

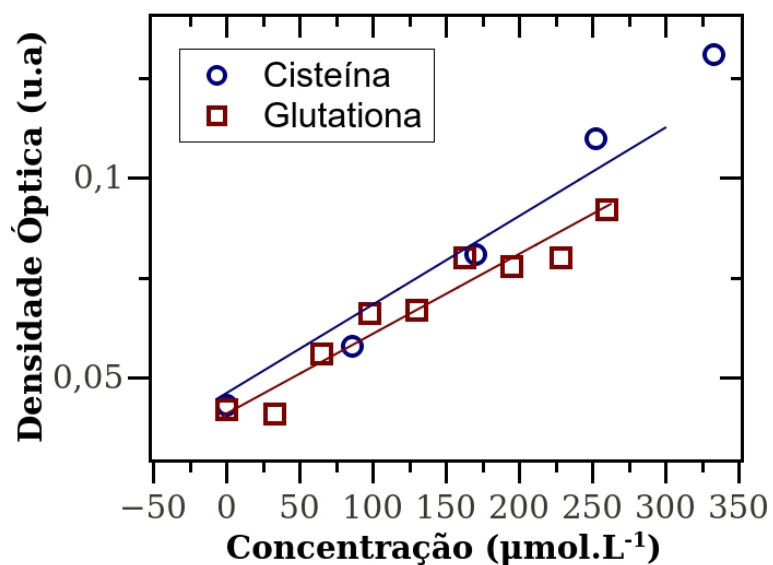


Figura 3.13: Densidade óptica em 720 nm em função da concentração de glutathione.

A solução de NPs e o comportamento com a adição de Cys foram analisadas por NMR. Os detalhes do experimento de NMR podem ser encontrados na seção 2.4.3. A solução de nanopartículas foi comparada com uma solução feita com  $V_2O_5$  comercial. Os espectros NMR em  $^{51}V$  podem ser observados na figura 3.14. A amostra produzida por ablação e a solução com o pó comercial são compostas, em sua maioria, por  $V_{10}O_{28}$ . A geração de diferentes espécies de vanádio à partir da solvatação do  $V_2O_5$  é conhecida e depende de alguns fatores, como o pH da solução [73]. Porém, no espectro da amostra feita por ablação existe um sinal em -560 ppm, que pode ser atribuído ao  $V_2O_7$ .

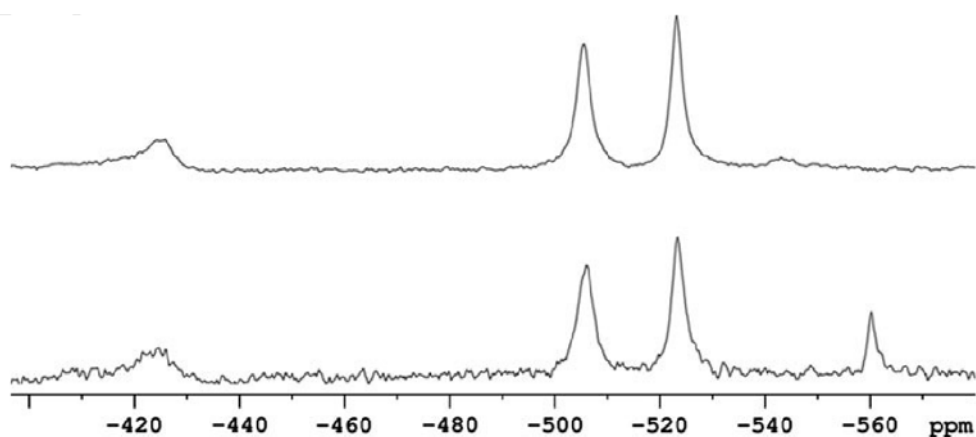


Figura 3.14: Comparação entre os espectros NMR  $^{51}V$  para a solução feita com pó de  $V_2O_5$  comercial (acima) e a solução produzida por ablação do vanádio em água (abaixo).

Acompanhando a adição de cisteína na solução, o espectro em  $^1H$  mostrou que o aminoácido é convertido em cistina. A cistina é formada por duas cisteínas ligadas pelo enxofre, pela ligação dissulfeto (ver seção 2.2). Isto pode ser afirmado com relação à mudança da posição dos picos referentes à cisteína. Os sinais da Cys foram de 3,03 (dd 14,9 e 4,1 Hz), 3,12 (dd 14,9 e 5,6 Hz) e 4,00 (dd 5,6 e 4,1 Hz) para 3,18 (dd 14,9 e 8,2 Hz), 3,39 (dd 14,9 e 3,9 Hz) e 4,13 ppm (dd 8,2 e 3,9 Hz), respectivamente. A figura 3.15 mostra a evolução do espectro  $^1H$  conforme a adição de cisteína na solução de nanopartículas de vanádio. O aumento da concentração de Cys provoca o aumento da intensidade dos picos. Após uma certa concentração, a intensidade dos sinais referentes à cistina é estabilizada, e os picos originais da Cys reaparecem. A conversão de Cys em cistina é acompanhada pelo desaparecimento dos sinais em -424, -505 e -525 ppm, do  $V_{10}$  no espectro  $^{51}V$  (ver figura 3.16). Isto indica a mudança de vanádio V(V) para V(IV), já que este não é detectado pela NMR.



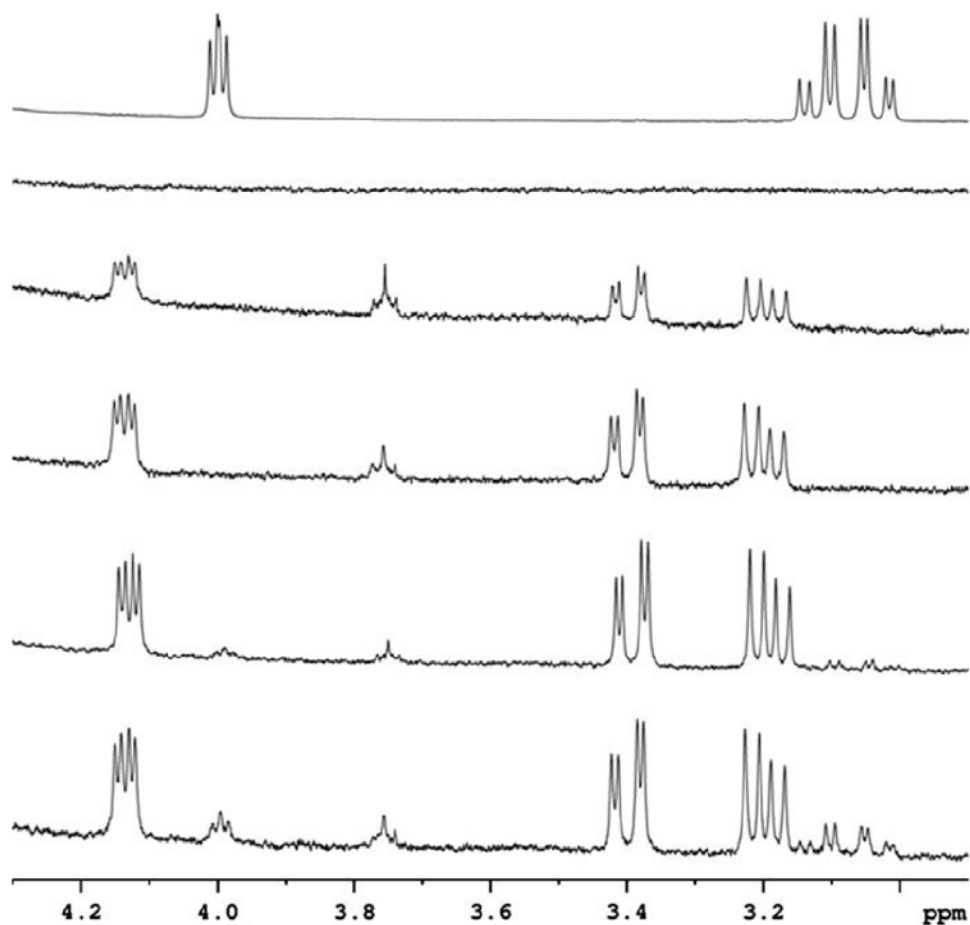


Figura 3.15: Espectro NMR em  $^1\text{H}$  da cisteína pura (cima) e o que acontece com a adição gradual (de cima para baixo) de cisteína na solução de nanopartículas de vanádio produzidas por ablação.

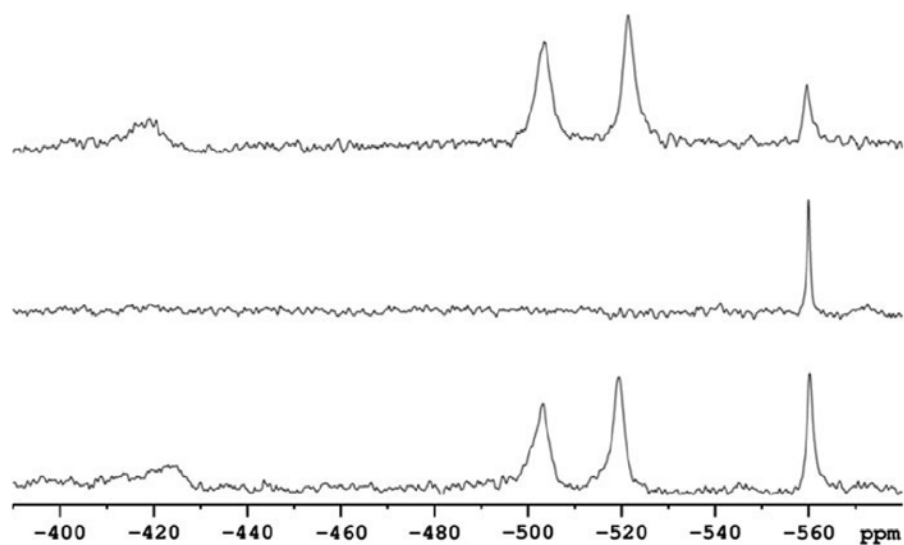


Figura 3.16: Espectro de NMR em  $^{51}\text{V}$  antes (acima) e logo depois (meio) da adição de cisteína. A amostra foi acompanhada e após duas semanas (abaixo) o sinal inicial do vanádio reaparece.

### 3.2.2 Interação com Proteínas

Os estudos feitos com o aminoácido Cys e com o peptídeo Gsh mostraram que a seletividade da solução de NPs de óxido de vanádio poderia ser explorada em bioensaios. Considerando os resultados, foi possível dar continuidade aos estudos com moléculas mais complexas. Para explorar a interação entre as NPs e a Cys foi proposto um estudo com quatro proteínas diferentes.

O mesmo tipo de estudo foi feito com a utilização da proteína p24 do vírus da imunodeficiência humana tipo 1 (HIV-1) e tipo 2 (HIV-2). A sequência de aminoácidos (ver tabela 3.17) de cada proteína foi retirada do *National Center for Biotechnology Information* (NCBI) conforme os códigos de acesso ABO61602.1 e ADI44740.1. Esta proteína foi escolhida porque é a mais abundante, sendo que cada vírus contém cerca de 1500-3000 moléculas [75]. A proteína está presente em grandes quantidades, tanto no estágio inicial, como no estágio final de desenvolvimento, o que a torna um marcador viral importante para diagnóstico, monitoramento da doença e avaliação do resultado de terapias [76]. Para efeito de comparação, duas proteínas pertencentes ao *Trypanosoma Cruzi* foram estudadas. Elas são o antígeno repetitivo flagelar (FRA) e o antígeno repetitivo citoplasmático (CRA) [77]. A sequência de aminoácidos que as compõem pode ser observada na figura 3.17.

Antígeno	Microorganismo	Sequência de Aminoácidos	Aminoácidos	Cys
<b>CRA</b>	<i>T. cruzi</i>	QKAAEATKVAEAEK	14	0
<b>FRA</b>	<i>T. cruzi</i>	MEQERRQLEKDP RRNAKEIAALEESMNARAQELAREKKLADRAF LDQKPERVPLADVPLDDSDFVA	68	0
<b>p24</b>	HIV-1	MRGSHHHHHHGMA SPRTLNAWVKVVEEKAFSPEVIPMFSALSEGATPQ DLNTMLNTVGGHQAMQMLKDTINEEAAEWDR LHPVHAGPIPPGQMRE PRGSDIAGTTSTLQEQI QWMTSNPPVPVGEIYKRW IILGLNKIVRMYSPV SILDIRQGPKEPFRDYVDRFFKTLRAEQATQEVKGMWMTDTLLVQNaNPD CKTILKALGPGATLEEMMTA CQGVGGGSS CAAA	228	3
<b>p24</b>	HIV-2	MRGSHHHHHHGMA SPRTLNAWVKVVEEKFGAEVVPGFQALSEG CTP YDINQMLN C VGDHQAMQIIREIINEEAAEWVQHPIPGPLPAGQLREPR GSDIAGTTSTVEEQIQWMFRPQNPVPVGN IYRRW IQIGLQK C V RMYNPT NILDIKQGPKEPFQSYVDRFYKSLRAEQ TDPVKNWMTQTLLVQNaNPD CKLV LKGLGMNPTLEEMLT A CQGVGGGSS CAAA	228	6

Figura 3.17: A figura mostra a sequência de aminoácidos da proteína p24 dos vírus HIV-1 e HIV-2

O procedimento experimental foi o mesmo feito para a Cys e a Gsh. Uma solução contendo as proteínas foi misturada com uma solução de NPs de vanádio produzidas em água. Os resultados da absorção em 720 nm podem ser observados na figura 3.18. As proteínas CRA e FRA não apresentaram mudança no espectro, o que demonstra a ausência de Cys na proteína. Por este motivo, os dados não são apresentados.

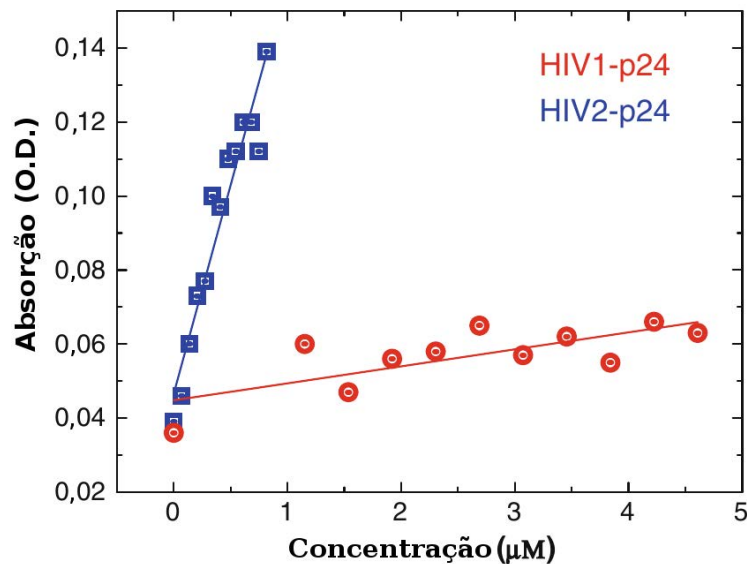


Figura 3.18: Absorção da solução contendo NPs de vanádio com diferentes quantidades de proteína. Os pontos representam o valor da absorção em 720nm para cada concentração de proteína misturada às nanopartículas, a linha representa o ajuste linear. A curva em vermelho representa a proteína p24 do HIV-1 e a curva azul a proteína do vírus HIV-2.

### 3.3 PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE VANÁDIO EM ACETONA

A produção de NPs pode ser percebida logo no início da ablação, assim como em outros solventes. O espectro de uma amostra preparada nestas condições pode ser observado na figura 3.19. É possível perceber que apesar de uma alta absorção na região do azul, a amostra absorve também nos outros comprimentos de onda (densidade óptica > 0,4). A solução escurece sem cor característica, aparentando ser cinza, e permanece sem modificações no espectro.

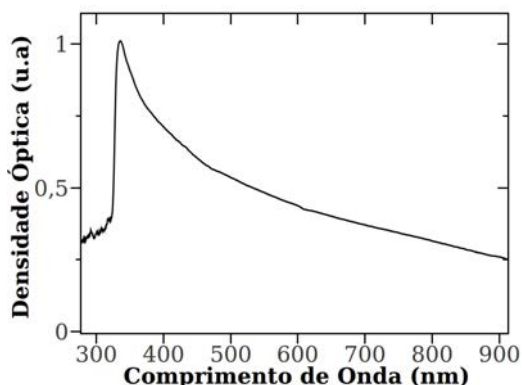


Figura 3.19: Espectro de absorção de uma amostra de vanádio produzida na acetona.

O DLS da amostra feita em acetona pode ser observado na figura 3.20. As partículas têm um tamanho médio de 48 nm e dispersão de 15 nm. É possível realizar a medida logo após a ablação, pois as partículas formadas são estáveis. Assim como na água as nanopartículas ficam estáveis por bastante tempo. Partículas armazenadas em temperatura ambiente foram acompanhadas por seis meses e não foram observadas alterações. O tamanho médio das partículas é maior do que as produzidas em água.

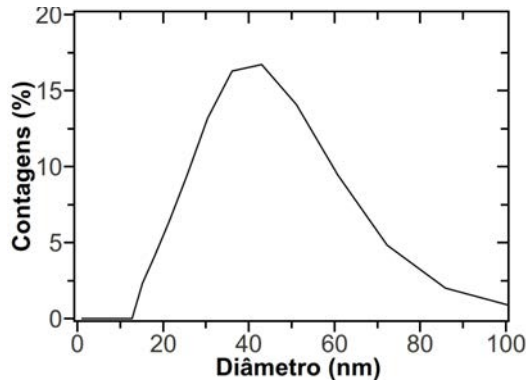


Figura 3.20: Resultado de DLS de uma amostra de vanádio produzido em acetona.

Imagens de microscopia eletrônica podem ser observadas na figura 3.21. A contagem das partículas foi feita e os histogramas representam as distribuições encontradas. É importante notar que na menor ampliação (100 kx) a resolução não é suficiente para medir partículas com menos de 2 nm. Nas outras microscopias, este valor aumenta até ser possível distinguir partículas com menos do que 1 nm. Nas microscopias é possível observar que as partículas são pequenas e os valores observados são menores do que os valores obtidos com o DLS. Partículas maiores que 20 nm ainda podem ser observadas, mas em menor quantidade. O fato das partículas maiores espalham mais luz do que as

menores, indica que partículas grandes são detectadas mais facilmente com o DLS. Na microscopia de transmissão é possível observar que as partículas estão formando agregados, que podem estar presente quando em solução. Se estiverem presentes, o DLS irá fornecer o valor do diâmetro hidrodinâmico do agregado, ou seja, um diâmetro maior. Fatores como a diferença no espalhamento e a presença de agregados, indicam que a variação encontrada nas medidas de DLS e TEM se deve ao tipo de técnica usada.

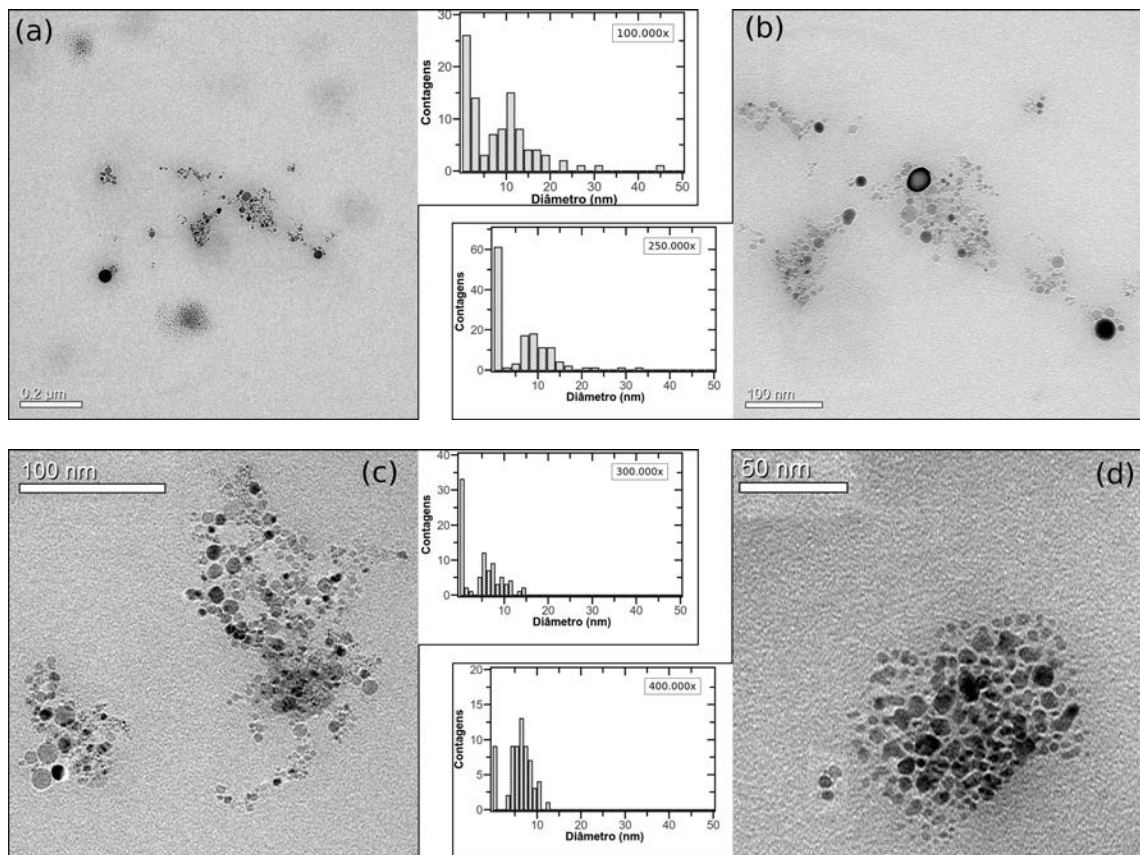


Figura 3.21: As figuras mostram microscopias do vanádio na acetona com (a) 100.000x, (b) 250.000x, (c) 300.000x e (d) 400.000x (direita)

As nanopartículas produzidas em acetona foram analisadas por XAS, preparadas conforme descrito na seção 2.4.4. As medidas foram feitas na borda K do vanádio e os resultados foram obtidos através da comparação entre o espectro de absorção da solução de nanopartículas, os espectros de absorção de alguns padrões de óxido de vanádio e de vanádio metálico. A comparação entre os espectros mostrou que as NPs não eram iguais a nenhum óxido e nem ao vanádio metálico, mas apresentavam semelhanças. Não foi possível caracterizar o material que formava as partículas, porém foi razoável afirmar que elas tinham carbono em sua composição. Na ablação em acetona, ao invés de se formarem nanopartículas de óxido de vanádio, o resultado de XAS indica a formação de um composto organometálico. Com esta informação e com os parâmetros de rede das

nanopartículas obtidos com o padrão de difração de elétrons, foi possível afirmar que as partículas eram formadas por  $V(CO)_6$ .

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA NÃO LINEAR

Durante a execução do trabalho, nanopartículas de diversos materiais produzidas por ablação foram utilizadas em experimentos de óptica não linear. Serão apresentados nesta seção os resultados referentes às nanopartículas de vanádio produzidas em água e em acetona.

#### 3.4.1 Produção em Água – Nanopartículas de $V_2O_5$

Os experimentos foram realizados com um laser de Ti:Safira, com comprimento de onda 800 nm, pulsos de 100 fs e taxa de repetição de 76 MHz. Uma variante da técnica de Varredura Z resolvida no tempo (conhecida como *Thermally Managed Z-Scan* [78]) foi utilizada com este laser. O critério para a utilização da técnica está relacionado com a taxa de repetição que causa efeitos térmicos na amostra. O intervalo entre os pulsos do laser é de aproximadamente 10 ns, que não é tempo suficiente para a amostra dissipar a energia. Devido a alta intensidade do laser e a acumulação dos pulsos, a amostra esquenta localmente. Como no centro do feixe a intensidade é maior, existe uma diferença de densidade no material devido ao gradiente de temperatura, provocando um efeito de lente. Isto modifica a propagação do laser no material e é conhecido como efeito térmico, ou lente térmica. O efeito térmico depende da propagação do calor na amostra e tem tempos de resposta típicos da ordem *ms*, já que a velocidade está relacionada com a dissipação por meio de fônons. Devido ao tempo de resposta da lente térmica, este efeito não é interessante para este trabalho e deve ser desconsiderado para o cálculo dos coeficientes [78]. Por este motivo, é necessário levar em consideração este efeito e adaptar a técnica de Varredura Z. A técnica de varredura Z resolvida no tempo será discutida junto com os resultados do  $CS_2$  apresentados a seguir.

As medidas de Varredura Z e Chave Kerr Óptica utilizam como base para a análise dos resultados as medidas obtidas com o dissulfeto de carbono ( $CS_2$ ). Diversos trabalhos utilizam o  $CS_2$  para fazer a calibração do sistema, por ser um material com características conhecidas [79] e que vem sendo estudado desde os primeiros trabalhos com estas

técnicas [57]. Os resultados de Varredura Z referentes ao  $\text{CS}_2$  são mostrados na figura 3.22.

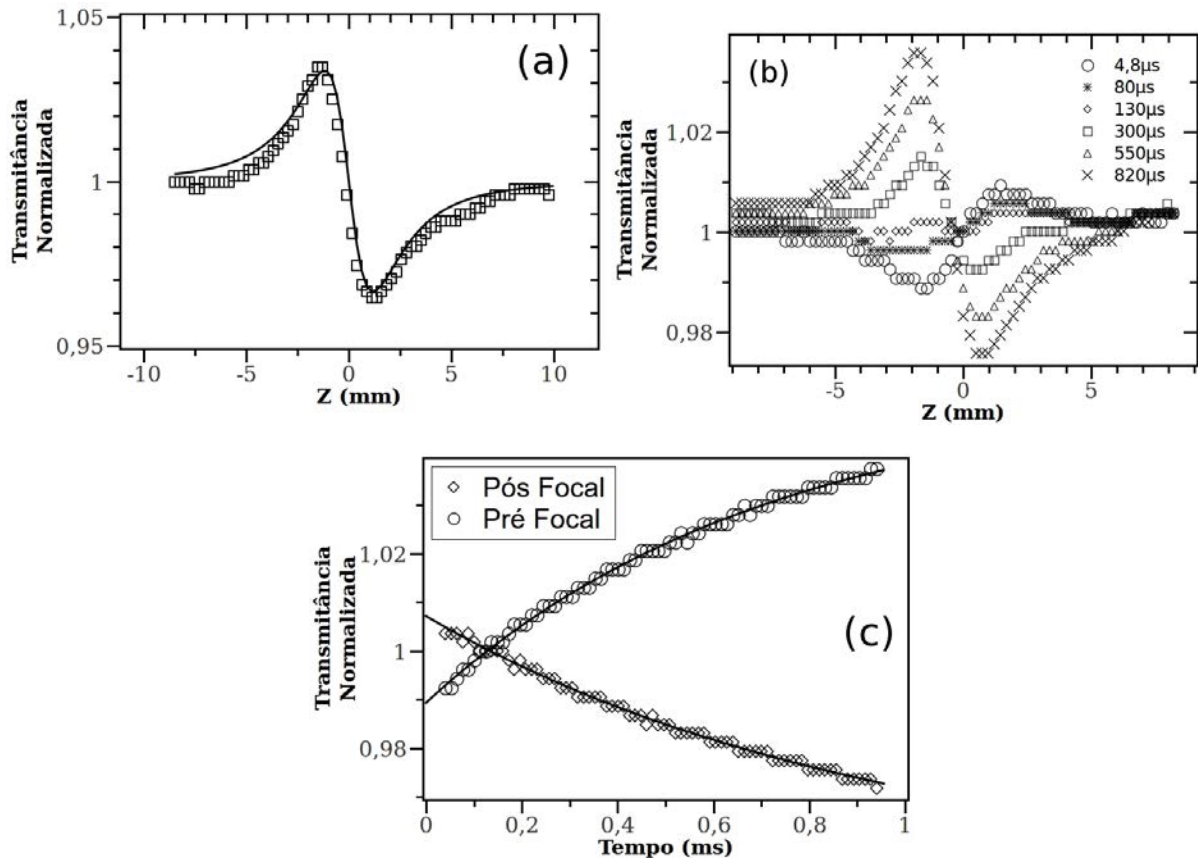


Figura 3.22: Resultados da Varredura Z para o  $\text{CS}_2$ . A figura (a) mostra a resposta da amostra em um tempo de  $0,920 \mu\text{s}$ . A figura (b) apresenta a evolução temporal do sinal e a inversão de sinal. A figura (c) mostra o comportamento temporal da intensidade do vale e do pico.

Os dados obtidos na condição de fenda fechada ( $S < 1$ ) são apresentados na figura 3.22a, os pontos representam os dados experimentais obtidos em um tempo  $t = 920 \mu\text{s}$  e a linha o ajuste teórico (decaimento exponencial simples). A figura 3.22b mostra a evolução temporal da curva de Varredura Z e nela é possível notar a presença do efeito térmico. Isto também pode ser observado na figura 3.22c. Ela representa o comportamento temporal do ponto de inflexão antes e depois do foco. O dissulfeto de carbono tem um  $n_2$  eletrônico positivo e pode ser observado na curva ( $t < 150 \mu\text{s}$ ). À medida que o calor vai sendo transferido para a amostra, o efeito de lente térmica acaba dominando o comportamento da amostra em um tempo  $t > 150 \mu\text{s}$ . Para o cálculo  $n_2$  eletrônico é feita a extrapolação do sinal para  $t = 0 \text{ s}$ , representando a interação do primeiro pulso com a amostra. Os símbolos são os pontos experimentais e a linha representa o ajuste teórico de um decaimento exponencial simples.

A apresentação dos dados nos trabalhos de óptica não linear é feita com a utilização do fator de preenchimento para representar a concentração das amostras (em inglês, *filling factor*). Esta grandeza representa a relação entre o volume total que as nanopartículas ocupam e o volume total da solução. O óxido de vanádio produzido em água utilizado nos experimentos de óptica não linear foi preparado da mesma forma que a amostra já apresentada neste trabalho (ver seção 3.1). O fator de preenchimento desta solução ( $2,08 \times 10^{-6}$ ) obtido com esta preparação será chamada de  $c1x$

Concentrações diferentes foram utilizadas nos experimentos e elas serão nomeadas em relação à concentração original ( $c1x$ ). Nas medidas de Varredura Z, a concentração original foi aumentada por um fator quatro e por um fator dez, obtendo-se assim as concentrações  $c4x$  e  $c10x$ , respectivamente.

Uma cubeta de quartzo com 1mm de espessura contendo a amostra  $c4x$  foi utilizada e os resultados são mostrados na figura 3.23. A figura 3.23a mostra os pontos experimentais e o ajuste teórico para a curva de Varredura Z. Esta curva representa a resposta do vanádio num tempo  $t = 0,98 \text{ ms}$ . Este gráfico, apesar de estar mostrando somente o efeito térmico, serve de base para a obtenção de pontos importantes. Por exemplo, a posição do pico e do vale pode ser encontrada facilmente devido ao efeito ser intenso. As posições não mudam e são as mesmas no efeito eletrônico, que por ser menos intenso, fornece curvas com mais ruídos. Após as posições serem identificadas, a segunda curva pode ser retirada dos dados, figura 3.23b. Nela está representada a intensidade dos pontos de inflexão antes do foco e depois do foco em função do tempo. O valor do índice de refração não linear encontrado foi de  $n_2 = -2,79 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ .

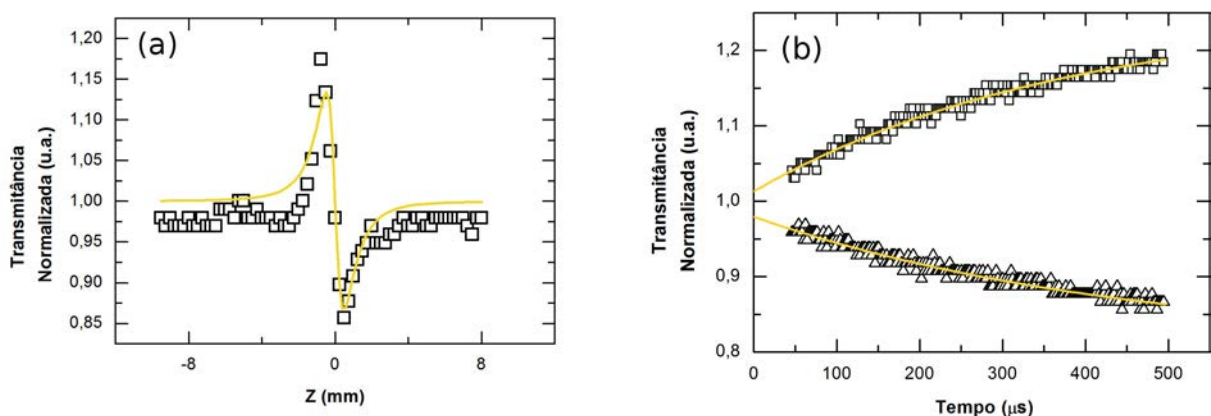


Figura 3.23: Resultados da Varredura Z para o vanádio  $c4x$ . A figura (a) mostra o comportamento no regime térmico e a figura (b) mostra a evolução temporal da intensidade do pico e do vale.



A amostra nesta mesma concentração foi analisada pelo experimento de Chave Kerr. A figura 3.24 apresenta o resultado do óxido em comparação com o sinal do  $\text{CS}_2$ . A intensidade do sinal no gráfico foi aumentada para que possa ser feita a comparação do tempo de resposta entre os materiais. O tempo de resposta do vanádio ( $\sim 190 \text{ fs}$ ) é muito menor do que o do  $\text{CS}_2$  e está perto do limite de detecção imposto pelo laser ( $\sim 150 \text{ fs}$ ). Após a análise dos dados, foi concluído que a amostra deveria estar mais concentrada para ser possível observar uma não linearidade maior.

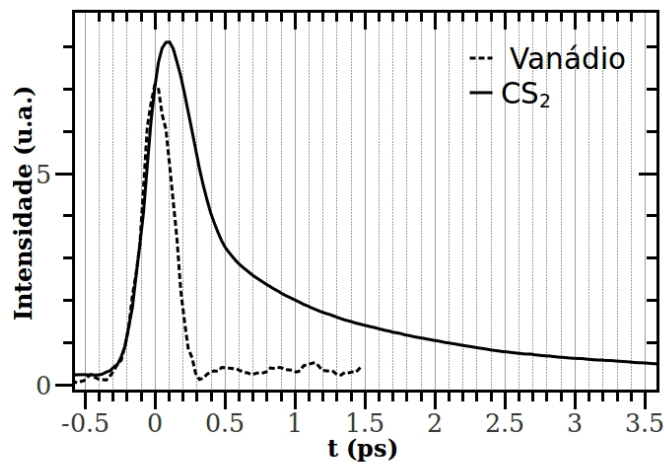


Figura 3.24: Chave Kerr para o  $\text{CS}_2$  e vanádio  $c4x$ .

Com o objetivo de detectar um sinal mais intenso, uma segunda amostra com concentração  $c10x$  foi usada e os experimentos foram repetidos. No caso do chaveamento Kerr, o aumento de concentração da amostra resulta em um maior espalhamento do laser, gerando um sinal que atrapalha a detecção do sinal não linear (conforme discutido na seção 2.7.2). Por este motivo, não foi possível detectar o sinal com o experimento de Chave Kerr. Na Varredura Z, o efeito se tornou mais intenso e os resultados estão apresentados na figura 3.25. A figura 3.25a apresenta os pontos experimentais e o ajuste teórico para um tempo  $t = 98 \text{ ms}$ . Com base nesta curva, obteve-se o gráfico 3.25b. Com estes dados é possível observar como os pontos de inflexão se comportam com o tempo. O índice de refração não linear desta amostra ( $n_2 = -6,34 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ ) foi, em módulo, maior do que o da primeira, resultado esperado devido ao aumento da concentração.

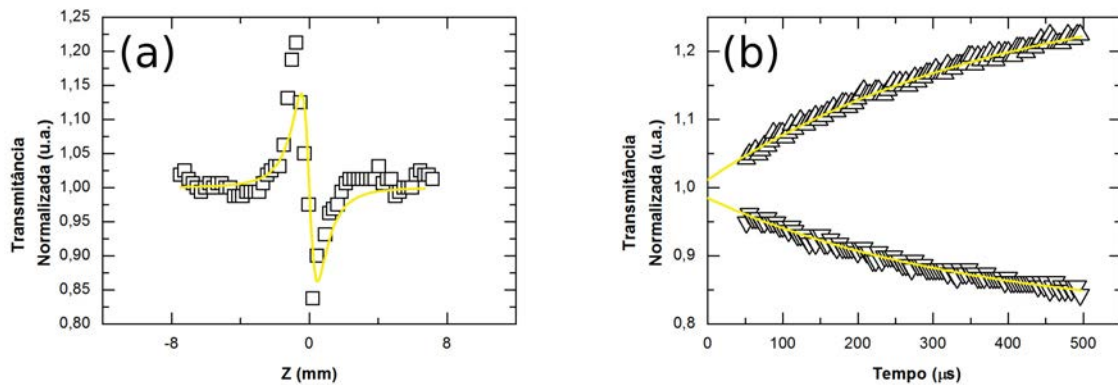


Figura 3.25: Resultados da Varredura Z para a segunda amostra c10x.

Os resultados obtidos com a Chave Kerr podem ser observados na figura 3.26. Diferentes potências foram utilizadas para verificar em qual regime estava ocorrendo a detecção (discutido na seção 2.7.2). Os resultados mostraram que a magnitude do sinal Kerr variou linearmente com o aumento de potência (ver detalhe na figura 3.26). Nesta situação, a equação 2.24 pode ser utilizada para o tratamento dos dados e o resultado é obtido com a comparação entre a intensidade do sinal da amostra e da referência.

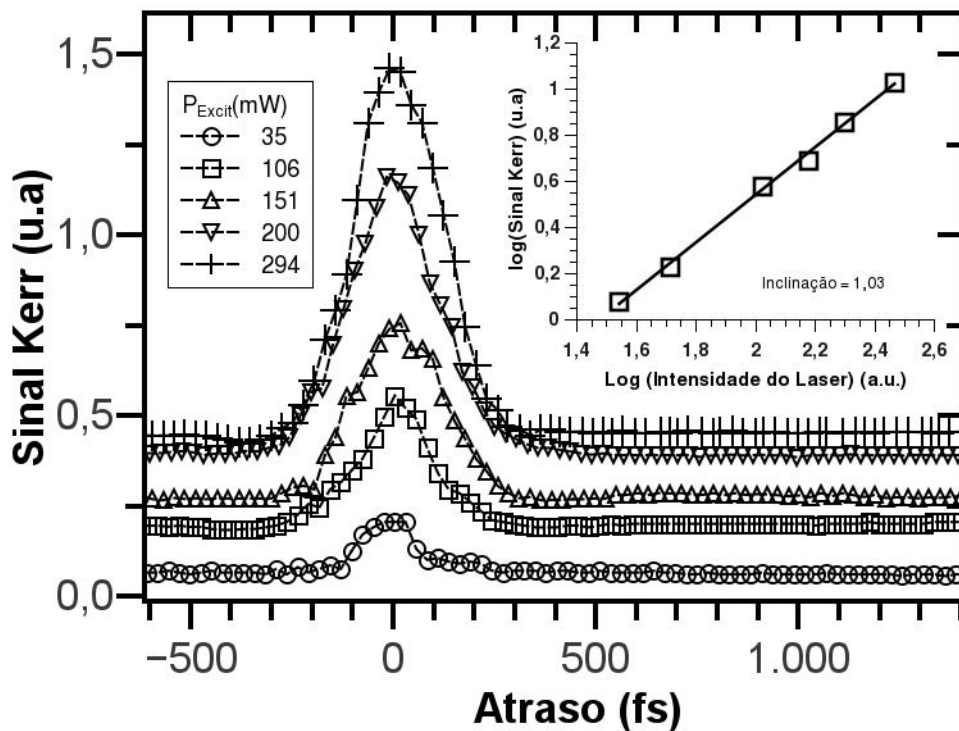


Figura 3.26: Medidas de Chave Kerr para a amostra com diferentes potências.

3.4.2 Produção em Acetona – Nanopartículas de  $V(CO)_6$ 

As nanopartículas produzidas em acetona foram analisadas com o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG (532 nm) com taxa de repetição de 7 Hz. Este laser permite o estudo das amostras sem que efeitos térmicos sejam induzidos, já que a taxa de repetição é baixa. A largura temporal dos pulsos é de 80 ps e foi obtida através de um seletor de pulsos. A montagem experimental é a mesma utilizada na amostra produzida em água (ver seção 2.3.2). Para estes experimentos contamos com a colaboração do aluno de doutorado Hans Anderson Garcia e do professor Cid B. Araújo, do Departamento de Física da UFPE.

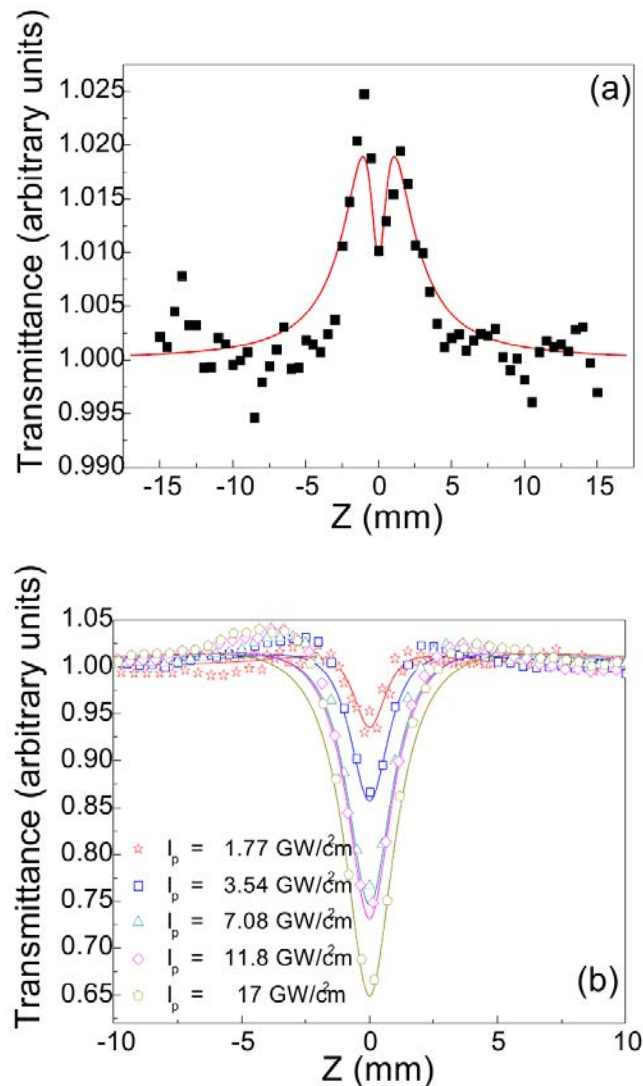


Figura 3.27: Medidas de fenda aberta mostrando a absorção saturada (a), quando a intensidade do laser é baixa. Com o aumento da intensidade a interação se modifica (b) e outros efeitos aparecem (TPA / ESA).

A técnica de Varredura Z foi utilizada, pois com a baixa taxa de repetição, os efeitos térmicos não precisam ser considerados. Os resultados das medidas com fenda aberta utilizando um intensidade baixa ( $1,04 \text{ GW/cm}^2$ ) podem ser observados na figura 3.27a. Este gráfico é característico de uma amostra que apresenta absorção saturada (SA) [80]. É possível observar que existe um vale em  $Z_0$  indicando que existem efeitos competindo com a absorção saturada, podendo ser absorção no estado excitado (em inglês *Excited State Absorption*, ou ESA) ou absorção de três fótons (*Three Photon Absorption*, TPA) contribuindo na transmissão do feixe. A figura 3.27b mostra que, com o aumento da intensidade, a ESA e/ou a TPA se tornam os efeitos dominantes, contribuindo para a transmissão do feixe. Para intensidades entre  $1,7$  e  $17 \text{ GW/cm}^2$ , existe uma absorção saturada reversa (*Reversed Saturated Absorption*, RSA). Sendo assim, a mudança de SA para RSA pode ser atribuída à competição entre a despopulação do estado fundamental, ESA e TPA diretamente do estado fundamental. Resultados parecidos foram observados em partículas de platina [81], de ouro [82] e de moléculas pi-conjugadas [83].

Os resultados para as medidas com fenda fechada podem ser observados na figura 3.28, onde é mostrada uma série de medidas feitas com intensidade variável. As figuras 3.28a e 3.28b indicam que para baixas intensidades, o fenômeno de auto desfocalização é dominante (sinal de  $n_2$  negativo). O gráfico na figura 3.28c indica que existe um valor de potência em que o sinal vai para zero. Com o aumento de potência, a inversão de sinal é observada e as figuras 3.28d, 3.28e e 3.28f indicam que a amostra possui um valor positivo de  $n_2$ . É importante salientar que o efeito de inversão de sinal não é devido à efeitos térmicos, como no caso do  $\text{CS}_2$ . A lente térmica causa a auto desfocalização do feixe, efeito contrário ao observado em potências elevadas na amostra de vanádio.

A mudança de sinal é conhecida na literatura e já foi observada antes em outros materiais, na refração não linear [84, 85] ou na absorção não linear [81, 82]. Porém, no caso das NPs de vanádio em acetona produzidas por ablação, a mudança de sinal ocorre nos dois coeficientes  $n_2$  e  $\alpha_2$ . Esta característica foi atribuída a uma competição entre os índices não lineares de terceira e quinta ordem. Este resultado ainda não foi reportado na literatura para este tipo de material.

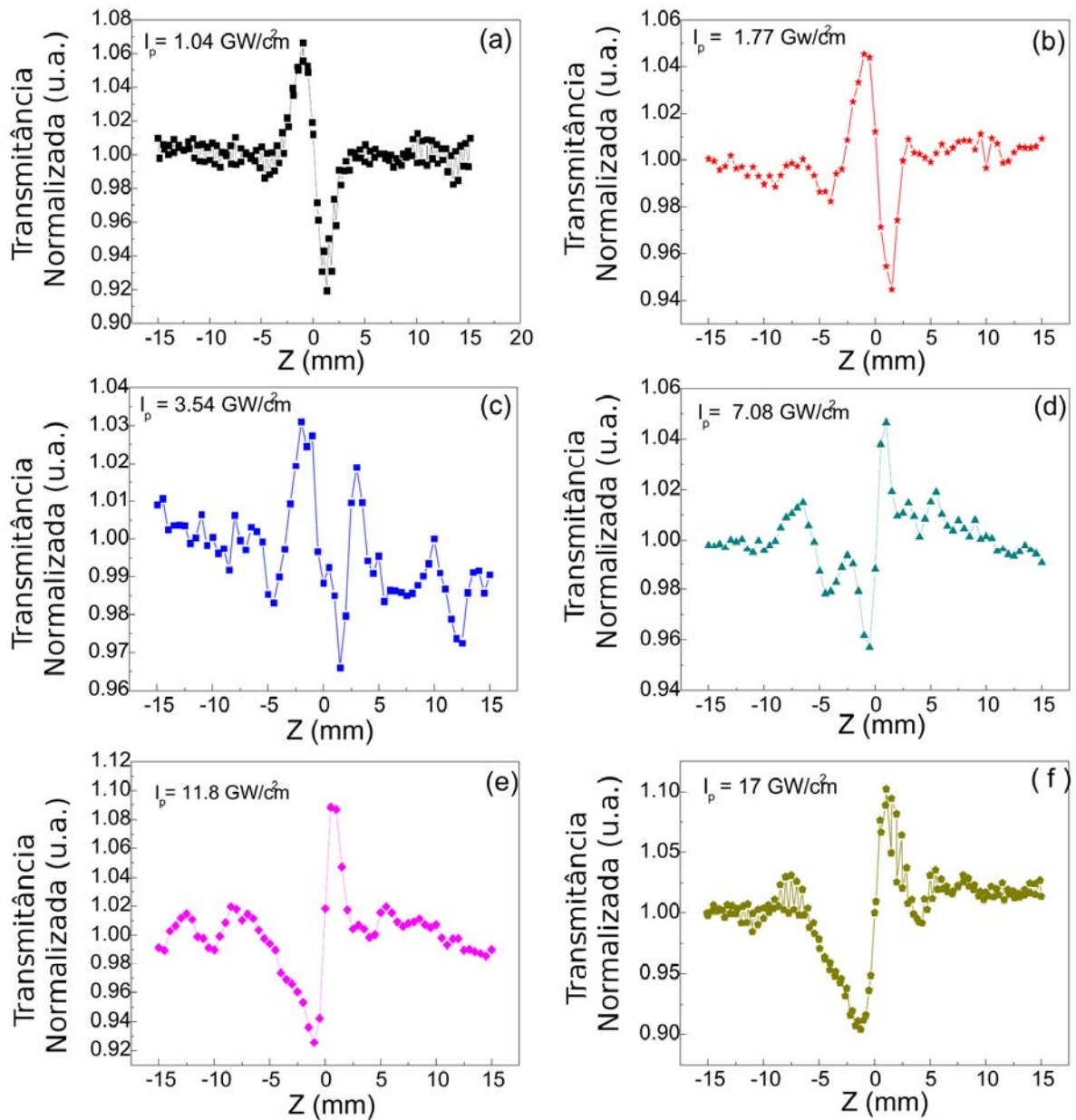


Figura 3.28: Medidas de fenda fechada com o aumento de intensidade do laser (de (a) até (f)).

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram fabricadas soluções de nanopartículas pela técnica de ablação a laser em meio líquido. As amostras foram analisadas por uma variedade de técnicas, que permitiram a obtenção de diversas características e o estudo de diferentes propriedades. No trabalho também foram apresentados resultados referentes à aplicação de uma solução de nanopartículas de óxido de vanádio como sensor biológico, para a detecção de cisteína.

A técnica ablação a laser para a fabricação das nanopartículas (seção 2.3) não utiliza reagentes tóxicos e é considerada uma alternativa às rotas químicas usuais, por não agredir o meio ambiente. Ela pode ser usada com diferentes materiais para a produção em grande escala de soluções coloidais. Uma variedade de solventes pode ser utilizada na fabricação das nanopartículas, ilustrando a capacidade de aplicação da técnica para diversas finalidades. Durante o curso do trabalho, a ablação foi realizada em diferentes alvos metálicos e foi observada a geração de nanopartículas de diversos materiais. Neste trabalho foi discutida a fabricação de nanopartículas por meio da ablação de um alvo de vanádio metálico. Foram fabricadas nanopartículas de  $V_2O_5$  e de  $V(CO)_6$ .

A produção de  $V_2O_5$  foi feita utilizando-se apenas água como solvente e as soluções permaneceram estáveis por mais de 12 meses. Durante o processo de fabricação do  $V_2O_5$ , foi mostrado que existe a formação de vanádio em outros estados de oxidação, possivelmente outros óxidos de vanádio, que não foram caracterizados (seção 3.1). Estes outros materiais, por serem mais reativos, não permanecem estáveis, e as partículas oxidam formando o  $V_2O_5$ . Além disso, a geração deste material na fase tetragonal (ao invés de ortorrômbica, encontrada comumente) indica a possibilidade de fabricação de materiais não convencionais para diferentes tipos de aplicação (seção 3.1). O estudo da interação destas nanopartículas com material biológico foi apresentado na seção 3.2. O resultado foi a criação de um sensor de cisteína, que pode ser utilizado para detectar pequenas quantidades desta molécula em cadeias grandes de proteínas. A seletividade e sensibilidade foi testada e apresentada na seção 3.2.2. A interação das nanopartículas de  $V_2O_5$  com glutathione e com proteínas do vírus HIV-1 e HIV-2 foi estudada. O espectro de absorção da solução pode ser analisado na região da banda intra-valência para a obtenção de informação sobre a quantidade de cisteína presente em uma solução.

Além do  $V_2O_5$ , a geração de outro material pode ser observada com a mudança do solvente. A troca da água por acetona possibilitou a formação de nanopartículas de  $V(CO)_6$ , com a ablação do mesmo alvo e nas mesmas condições (seção 3.3). Com o objetivo de explorar as propriedades nanométricas, foram realizados estudos de óptica não linear com as duas soluções. Foi possível obter sinais com a amostra de  $V_2O_5$ , que apresentou não linearidade de terceira ordem. O tempo de resposta da não linearidade é rápido e ficou no limite de detecção do sistema utilizado (seção 3.4.1). Resultados interessantes também foram obtidos com a amostra de  $V(CO)_6$ . A amostra apresentou uma inversão de sinal com o aumento da intensidade, tanto do índice de refração não linear, como do índice de absorção não linear (mostrado na seção 3.4.2). A inversão de sinal é conhecida na literatura, mas acontece somente com um dos índices em um mesmo material. As nanopartículas de  $V(CO)_6$  tem a mudança nos dois índices, um resultado até então não relatado na literatura.

As nanopartículas de  $V_2O_5$  ainda podem ser exploradas em trabalhos futuros. Seria interessante fazer a caracterização dos óxidos formados entre o final da ablação e a estabilização do  $V_2O_5$ . A ablação a laser fornece uma grande quantidade de energia para o material em um tempo curto e, por este motivo, pode ocorrer a geração de materiais não convencionais, como por exemplo a fase tetragonal do  $V_2O_5$ . Os óxidos formados logo no começo da ablação podem ser estabilizados, por exemplo, com agentes surfactantes. Existem diversas moléculas, como o dodecil sulfato de sódio, que podem ser incorporados durante o processo de ablação para tentar interromper o processo de oxidação. Outra forma seria a análise da evolução do *gap*, obtido pelo UV-Vis, de uma forma mais detalhada. Em relação à interação com a cisteína, a detecção poderia ser otimizada para ser feita com maior sensibilidade. Existem métodos que podem ser utilizados para separar as nanopartículas por tamanho. A interação da cisteína com partículas de tamanho médio diferente poderia ser explorada. O estudo de outras proteínas importantes, com cadeias de aminoácidos maiores, também poderia ser feito para aumentar as possibilidades de detecção. Os resultados podem ser utilizados como base para possíveis testes de diagnóstico.

As partículas de  $V(CO)_6$  poderiam ser utilizadas em outros experimentos de óptica não linear. Os resultados de inversão de sinal podem ser analisados de outras maneiras (Chave Kerr Óptica, varredura Z com pulsos de fs, por exemplo) para que sejam determinados os mecanismos que levam a este tipo de comportamento. A geração de nanopartículas de materiais semelhantes, que formam carbonila (ferro e platina, por exemplo), pode apresentar resultados interessantes na óptica não linear. As nanopartículas também poderiam

ser usadas na fabricação de dispositivos, com a utilização das soluções para a geração de componentes ópticos. A fabricação de vidros especiais, ou fibras, que contenham estas nanopartículas poderia ser estudada, visando sistemas de alta tecnologia.



## Referências Bibliográficas

- [1] CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7.ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [2] EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Society Reviews**, 35, p. 209–217, 2006.
- [3] LINDSAY, S. M. **Introduction to Nanoscience**. New York: Oxford, 2010.
- [4] JONES, M. R.; OSBERG, K. D. *et al.* Templated Techniques for the Synthesis and Assembly of Plasmonic Nanostructures. **Chemical Reviews**, 111, p. 3736–3827, 2011.
- [5] PRASAD, P. N. **Introduction to Biophotonics**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.
- [6] APRESENTAÇÃO do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Diagnóstico para Saúde Pública. Disponível em: <[http://estatico.cnpq.br/programas/inct/\\_apresentacao/inct\\_diag\\_saude.html](http://estatico.cnpq.br/programas/inct/_apresentacao/inct_diag_saude.html)>. Acesso em: 16 de Abr. 2013.
- [7] ZHAO, W. Four-Wave Mixing Measurement of Third-Order Nonlinear Susceptibilities of Length-Sorted Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, p. 482–487, 2011.
- [8] ZAKERY, A.; ELLIOT, S. **Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications**. New York: Springer, 2007.
- [9] PADILHA, L. A.; NOOTZ, G. *et al.* Optimization of Band Structure and Quantum-Size-Effect Tuning for Two-Photon Absorption Enhancement in Quantum Dots. **Nano Letters**, 11, p. 1227–1231, 2011.
- [10] CUI, F.; FENG, C. *et al.* Significant third-order optical nonlinearity enhancement of gold nanoparticle incorporated mesoporous silica thin films by magnetic field thermal treatment. **Journal of Materials Chemistry**, 20, p. 8399–8404, 2010.
- [11] GÓMEZ, L. A.; ARAÚJO, C. B. *et al.* Third-order nonlinearity of nickel oxide nanoparticles in toluene. **Optics Letters**, 32, 11, p. 1435–1437, 2007.
- [12] LORAZO, P.; LEWIS, L. J.; MEUNIER, M. Thermodynamic pathways to melting, ablation and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation. **Physical Review B**, 73, p. 13418, 2006.
- [13] YAN, Z.; CHRISEY, D. B. Pulsed Laser Ablation in Liquid for Micro-/Nanostructure Generation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 13, 3, p. 204–223, 2012.
- [14] WECKHUYSSEN, B. M.; KELLER, D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, 78, p. 25–46, 2003.

- [15] SAKURAI, H.; KATOH, A.; YOSHIKAWA, Y. Chemistry and Biochemistry of Insulin-Mimetic Vanadium and Zinc Complexes. Trial for Treatment of Diabetes Mellitus. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 79, p. 1645–1664, 2006.
- [16] ETCHEVERRY, S. B.; VIRGILIO, A. L. D.; BARRIO, D. A. Vanadium Effects on Bone Metabolism. In: Michibata, H.. **Vanadium: Biochemical and Molecular Biological Approaches**. New York: Springer, 2012.
- [17] MUKHERJEE, B.; PATRA, B. *et al.* Vanadium: an element of atypical biological significance. **Toxicology Letters**, 150, p. 135–143, 2004.
- [18] ALMEIDA, M.; FILIPE, S. *et al.* Vanadium haloperoxidases from brown algae of the Laminariaceae family. **Phytochemistry**, 57, p. 633–642, 2001.
- [19] BISHAYEE, A.; WAGHRAY, A. *et al.* Vanadium in the detection, prevention and treatment of cancer: The in vivo evidence. **Cancer Letters**, 294, p. 1–12, 2010.
- [20] BERSUKER, I. B. **Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to the Theory**. 2.ed. New York: Wiley, 2010.
- [21] ASTRUC, D. Monometallic transition-metal complexes. In \_\_\_\_\_. **Organometallic Chemistry and Catalysis**. New York: Springer, 2007. p. 23-46.
- [22] EPSEN, P. U.; FISCHER, B. M. *et al.* Metal-insulator phase transition in a  $VO_2$  thin film observed with terahertz spectroscopy. **Physical Review B**, 74, 2006.
- [23] KANG, M.; KIM, I. *et al.* Metal-insulator transition without structural phase transition in  $V_2O_5$  film. **Applied Physics Letters**, 98, 131907, 2011.
- [24] WANG, H.; YI, X. *et al.* Fabrication of vanadium oxide micro-optical switches. **Sensors and Actuators A**, 122, p. 108–112, 2005.
- [25] AKUNTHALA, A.; REDDY, M. V. *et al.* Energy storage studies of bare and doped vanadium pentoxide,  $(V_{1.95}M_{0.05})O_5$ ,  $M=Nb, Ta$ , for lithium ion batteries. **Energy & Environmental Science**, 4, p. 1712–1725, 2011.
- [26] FANG, W. C. Synthesis and Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide/Carbon Nanotube Composites for Supercapacitors. **The Journal of Physical Chemistry C**, 112, p. 11552–11555, 2008.
- [27] NAG, J.; HAGLUND JR, R. F. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 20, 2008.
- [28] HARTL, F. U.; HAYER-HARTL, M. Converging concepts of protein folding in vitro and in vivo. **Nature Structural & Molecular Biology**, 16, 6, p. 574–581, 2009.
- [29] CIRCU, M. L.; AW, T. Y. Reactive oxygen species, cellular redox systems and apoptosis. **Free Radical Biology and Medicine**, 48, p. 749–762, 2010.
- [30] QUIG, D. Cysteine metabolism and metal toxicity. **Alternative Medicine Review**, 3, p. 262–270, 1998.

- [31] THIAGARAJAN, S.; UMASANKAR, Y.; CHEN, S. Functionalized multi walled carbon nano biocomposite film for the amperometric detection of L-cysteine. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, 10, p. 702–710, 2010.
- [32] TEIXEIRA, M. F. S.; DOCKAL, E. T. G. Sensor for cysteine based on oxovanadium (V) complex Salen modified carbon paste electrode. **Sensors and Actuators B**, 106, p. 619–625, 2005.
- [33] JI, H.; ZHU, L. *et al.* Use of a 12-molybdovanadate (V) modified ionic liquid carbon paste electrode as biofunctional electrochemical sensor. **Electrochimica Acta**, 54, p. 7429–7434, 2009.
- [34] AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 3805–3821, 2009.
- [35] MEZZAPESA, F. P.; COLUMBO, L. L. *et al.* Laser ablation dynamics in metals: The thermal regime. **Applied Physics Letters**, 101, 2012.
- [36] ZENG, H.; DU, X. W. *et al.* Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: a review. **Advanced Functional Materials**, 22, p. 1333–1353, 2012.
- [37] LEITZA, K. H.; REDLINGSHÖFER, B. *et al.* Metal Ablation with Short and Ultrashort Laser Pulses. **Physics Procedia**, 12, p. 230–238, 2011.
- [38] CHICHKOV, B. N.; MOMMA, C. *et al.* Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. **Applied Physics A**, 63, 2, p. 109–115, 1996.
- [39] BULGAKOVAA, N. M.; BOURAKOV, I. M. Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: modeling with analysis of metastable state of melt. **Applied Surface Science**, 197, p. 41–44, 2002.
- [40] ZHOU, Y.; WU, B.; FORSMAN, A. Time-resolved observation of the plasma induced by laser metal ablation in air at atmospheric pressure. **Journal of Applied Physics**, 108, 2010.
- [41] MA, Q.; MOTTO-ROS, V. *et al.* Ultraviolet versus infrared: Effects of ablation laser wavelength on the expansion of laser-induced plasma into one-atmosphere argon gas. **Journal of Applied Physics**, 111, 2012.
- [42] BORN, M.; WOLF, E. **Principles of Optics**. 7.ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [43] REFRACTIVE Index Database. Disponível em: <<http://refractiveindex.info>>. Acesso em: 16 de Abr. de 2013.
- [44] IBRAHIMKUTTY, S.; MENZEL, P. W. A. *et al.* Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle x-ray scattering. **Applied Physics Letters**, 101, 2012.
- [45] MAFUNE, F.; KOHNO, J. Y. *et al.* Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant. **The Journal of Physical Chemistry B**, 105, p. 5114–5120, 2001.
- [46] SIEGMAN, A. E. **Lasers**. Mill Valley: University Science Books, 1986.

- [47] THYAGARAJAN, K.; GHATAK, A. **Lasers: Fundamentals and Applications**. 2.ed. New York: Springer, 2010.
- [48] BASS, M.; DECUSATIS, C. *et al.* **Handbook of Optics: Optical properties of materials, nonlinear optics, quantum optics**. McGraw-Hill, 2009.
- [49] ESCOBAR-ALARCÓN, L.; ARRIETA, A. *et al.* An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films. **Applied Surface Science**, 254, p. 412–415, 2007.
- [50] Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and S. **Materials Research Bulletin**, 3, p. 37–46, 1968.
- [51] BERNE, B. J.; PECORA, R. **Dynamic Light Scattering: With applications to Chemistry, Biology and Physics**. Dover, 2000.
- [52] XU, R. **Particle Characterization: Light Scattering Methods**. Kluwer Academic, 2002.
- [53] ACHULLER, J. A.; BARNARD, E. S. *et al.* Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. **Nature Materials**, 9, p. 193–204, 2010.
- [54] SHEN, Y. R. **The Principle of Nonlinear Optics**. New York: Wiley-Interscience, 1984.
- [55] BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 2003.
- [56] CHRISTODOULIDES, D. N.; KHOO, I. C. *et al.* Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes. **Advances in Optics and Photonics**, 2, p. 60–200, 2010.
- [57] HEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. V. High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements. **Optics Letters**, v. 14, 17, 1989.
- [58] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A. *et al.* Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, 26, 4, p. 760–769, 1990.
- [59] YAN, X. Q.; ZHANG, X. L. *et al.* Third-order nonlinear susceptibility tensor elements of CS<sub>2</sub> at femtosecond time scale. **Optics Express**, 19, 6, p. 5559–5564, 2011.
- [60] KERR, J. On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet. **Philosophical Magazine Series 5**, 3, 19, p. 321–343, 1877.
- [61] MAYER, G.; GIRES, F. Action d'une onde lumineuse intense sur l'indice de refraction des liquids. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, 258, p. 2039–2042, 1964.
- [62] DUGUAY, M. A.; HANSEN, J. W. An ultrafast light gate. **Applied Physics Letters**, 15, p. 192–194, 1969.
- [63] ORCZYK, M. E.; SAMOC, M. *et al.* Optical heterodyning of the phase-tuned femtosecond optical Kerr gate signal for the determination of complex third-order susceptibilities. **Applied physics letters**, 60, 23, p. 2837–2839, 1992.

- [64] BEKE, S.; GIORGIO, S. *et al.* Structural and optical properties of pulsed laser deposited V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films. **Thin Solid Films**, 516, p. 4659–4664, 2008.
- [65] SCHWINGENSCHLÖGL, U.; EYERT, V. The vanadium Magnéli phases V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>. **Annalen der Physik**, 13, 9, p. 475–510, 2004.
- [66] IRANI, R.; ROZATI, S.; BEKE, S. Structural and optical properties of nanostructural V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique: Effect of the substrate temperature. **Materials Chemistry and Physics**, 139, 2–3, p. 489–493, 2013.
- [67] GAO, X.; WACHS, I. E. Investigation of surface structures of supported vanadium oxide catalysts by UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, 104, 6, p. 1261–1268, 2000.
- [68] MERCIER, B.; DUJARDIN, C. *et al.* Observation of the gap blueshift on Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, 96, 1, p. 650–653, 2004.
- [69] BANERJEE, R.; JAYAKRISHNAN, R.; AYYUB, P. Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 12, 50, p. 10647–10654, 2000.
- [70] NGUYEN, T. D.; DO, T. O. Solvo-Hydrothermal Approach for the Shape-Selective Synthesis of Vanadium Oxide Nanocrystals and Their Characterization. **Langmuir**, 25, p. 5322–5332, 2009.
- [71] CELESTINO-SANTOS, W.; BEZERRA, A. G. *et al.* Vanadium Oxide Nanoparticles as Optical Sensors of Cysteine. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 11, 2010.
- [72] ASIM, N.; RADIMAN, S. *et al.* Vanadium pentoxide: Synthesis and characterization of nanorod and nanoparticle V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> using CTAB micelle solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, 120, p. 397–401, 2009.
- [73] RAMASARMA, T. The Emerging Redox Profile of Vanadium. **Proceedings-Indian National Science Academy Part B**, 69, 4, p. 649–672, 2003.
- [74] HOO, C. M.; STAROSTIN, N. *et al.* A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. **Journal of Nanoparticle Research**, 10, p. 89–96, 2008.
- [75] TANG, S.; ZHAO, J. *et al.* Characterization of immune responses to capsid protein p24 of human immunodeficiency virus type 1 and implications for detection. **Clinical and Vaccine Immunology**, 17, p. 1244–1251, 2010.
- [76] LY, T. D.; LAPERCHE, S. *et al.* Evaluation of the sensitivity and specificity of six HIV combined p24 antigen and antibody assays. **Journal of Virological Methods**, 122, p. 185–194, 2004.
- [77] KRIEGER, M. A.; ALMEIDA, E. *et al.* Use of recombinant antigens for the accurate immunodiagnosis of Chagas' Disease. **The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene**, 46, p. 427–434, 1992.

- [78] GNOLI, A.; RAZZARI, L.; RIGHINI, M. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. **Optics Express**, 3, 20, p. 7976–7981, 2005.
- [79] GANEEV, R.; RYASNYANSKY, A. *et al.* Nonlinear refraction in  $CS_2$ . **Applied Physics B**, 78, p. 433–438, 2004.
- [80] GURUDAS, U.; BROOKS, E. *et al.* Saturable and reverse saturable absorption in silver nanodots at 532 nm using picosecond laser pulses. **Journal of Applied Physics**, 104, 7, p. 073107-073107, 2008.
- [81] GAO, Y.; ZHANG, X. *et al.* Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles. **Optics communications**, 251, p. 429–433, 2005.
- [82] LEE, Y. H.; YAN, Y. *et al.* Nonlinear optical switching behavior of Au nanocubes and nano-octahedra investigated by femtosecond Z-scan measurements. **Applied Physics Letters**, 95, p. 023105, 2009.
- [83] RANGEL-ROJO, R.; STRANGES, L. *et al.* Saturation in the near-resonance nonlinearities in a triazole-quinone derivative. **Optics Communications**, 203, p. 385–391, 2002.
- [84] ZHAN, C. L.; LI, D. H. *et al.* The high fifth-order nonlinearity in a new stilbazolium derivative: trans-1-[p-(p-dimethylaminobenzyl-azo)-benzyl]-2-(N-methyl-pyridinium)-ethene iodide. **Chemical Physics Letters**, 347, p. 410–414, 2001.
- [85] LAWRENCE, B. L.; CHA, M. *et al.* Measurements of the complex nonlinear refractive index of single crystal p-toluene sulfonate at 1064 nm. **Applied Physics Letters**, 64, p. 2773–2775, 1994.

# Trabalhos Publicados

## Artigos

- [1] BEZERRA, A. G.; BARISON, A. *et al.* The mechanism of cysteine detection in biological media by means of vanadium oxide nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, 14, p. 1123, 2012.
- [2] BERLIM, L. S.; GONÇALVES, H. A. *et al.* Syngonanthus nitens: why its appearance is like spun gold. **Science**, 2013 (Submetido).
- [3] GARCIA, H. A.; DE OLIVEIRA, V. S. *et al.* Intensity-dependent sign reversal of the nonlinear refraction and nonlinear absorption coefficients of Vanadium Hexacarbonyl nanoparticles. **Journal of the Optical Society of America B**, 2013 (Submetido).

## Participação em Congressos

- [1] OLIVEIRA, V. S.; HENRIQUE, F. R. *et al.* Green Synthesis of Sub-10 nm Gold Nanoparticles by two-step Laser Irradiation . In:Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), San Jose. CLEO: QELS-Fundamental Science, OSA Technical Digest: CLEO: QELS-Fundamental Science, OSA Technical Digest - OSA, 2012.
- [2] BEZERRA-JR, A. G.; SANTOS, M. G. *et al.* Green synthesis of pure colloidal nanoparticles of diverse materials from laser ablation. In:XI Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, Florianópolis. Anais: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais - SBPMat, 2012.
- [3] GARCIA, H. A.; DE OLIVEIRA, V. S. *et al.* Nonlinear index of refraction of Vanadium Hexacarbonyl nanoparticles produced by laser ablation. In:50 Years Nonlinear Optics International Symposium, Barcelona. Proceedings: 50 Years Nonlinear Optics International Symposium - NLO 50, 2012.

## Trabalhos em Eventos

- [1] BEZERRA-JR, A. G.; OLIVEIRA, V. S. *et al.* Laser ablation production of vanadium oxide nanoparticles and its use as an optical sensor for cysteine. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Foz do Iguaçu. Anais: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - SBF, 2011.
- [2] BAGANHA, C. C.; OLIVEIRA, V. S. *et al.* Luminescent silicon nanoparticles produced by laser ablation. In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, Florianópolis. Anais: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais - SBPMat, 2012.
- [3] BAGANHA, C. C.; OLIVEIRA, V. S. *et al.* Silicon Nanoparticles obtained by double ablation process. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia. Anais: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - SBF, 2012.
- [4] HENRIQUE, F. R.; OLIVEIRA, V. S. *et al.* Size-control laser-based method for the production of gold nanoparticles. In: XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia. Anais: XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - SBF, 2012.
- [5] BEZERRA-JR, A. G.; FOTI, L. *et al.* The mechanism of cysteine detection in biological media by means of vanadium oxide nanoparticles. In: XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia. Anais: XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - SBF, 2012.
- [6] SANTOS, M. G.; OLIVEIRA, V. S. *et al.* Síntese verde de nanopartículas por ablação a laser: controle da produção de óxido de vanádio coloidal para aplicações em bioensaios. In: VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, São Luiz. Anais: VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM, 2012.
- [7] BEZERRA-JR, A. G.; OLIVEIRA, V. S. *et al.* Vanadium Oxide Nanoparticles as Cysteine Optical Sensors. In: 14th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules, Coimbra. Proceedings: 14th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules - ECSBM, 2011.
- [8] HENRIQUE, F. R.; DE OLIVEIRA, V. S. *et al.* Laser ablation green synthesis of diverse transition metal nanoparticles in acetone. In: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia. Anais: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - SBF, 2013.
- [9] GARCIA, H. A.; DE OLIVEIRA, V. S. *et al.* Intensity-dependent sign reversal of the nonlinear refraction and nonlinear absorption coefficients of Vanadium Hexacarbonyl nanoparticles at 532 nm. In: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia. Anais: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - SBF, 2013.



- 
- [10] MARTINS, T. W.; NASS SEBRÃO, C. C. *et al.* Laser ablation using different liquid media for the production of nanoparticles with potential applications in odontology. In:XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia. Anais: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - SBF, 2013.
- [11] BEZERRA-JR, A. G.; DE OLIVEIRA, V. S. *et al.* Vanadium nanoparticles via laser ablation synthesis in diverse liquids: applications in photonics and biophotonics. In:XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia. Anais: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - SBF, 2013.
- [12] GRAFF, I. L.; DE OLIVEIRA, V. S. *et al.* Properties of Nanoparticles Obtained by Laser Ablation in Liquid Studied by X-ray Absorption Spectroscopy W. H.. In:12th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, Sanit-Malo. Proceedings: 12th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure - ICESS2012, 2012.
- [13] GARCIA, H. A.; GÓMEZ, L. A. *et al.* Two-photon absorption and excited state dynamics of a Fluorene-Benzothiadiazole copolymer. In:VIII Iberoamerican Conference on Optics, Porto. Proceedings: VIII Iberoamerican Conference on Optics - RIAO/OPTILAS 2013, 2013.