

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de pós-graduação em Física

Douglas dos Santos Ribeiro

Medidas de concentração de grafeno em solução através de extinção de fluorescência

Belo Horizonte
2019

Douglas dos Santos Ribeiro

Medidas de concentração de grafeno em solução através de extinção de fluorescência

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE em Física.

Orientador: Luiz Gustavo de Oliveira L. Cançado

Belo Horizonte
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

R484m Ribeiro, Douglas dos Santos.
Medidas de concentração de grafeno em solução através de extinção de fluorescência / Douglas dos Santos Ribeiro. – 2019.
62f., enc. : il.

Orientador: Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Caçado.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 49-51.

1. Grafeno. 2. Fluorescência. 3. Luminescência. I. Título. II. Caçado, Luiz Gustavo de Oliveira Lopes. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 547.12 (043)



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3409 5637
(xx) (31) 3409 5633
Fax (xx) (31) 3409 5688
(xx) (31) 3409 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

A presente dissertação, intitulada "**Medidas de concentração de grafeno em solução através de extinção de fluorescência**" de autoria de **DOUGLAS DOS SANTOS RIBEIRO**, submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 14 de agosto de 2019.

Belo Horizonte, 14 de agosto de 2019.

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Paulo Sérgio Soares Guimarães
Departamento de Física/UFMG

Prof. Luiz Alberto Gury
Departamento de Física/UFMG

Agradecimentos

Com grande entusiasmo, chego novamente ao final de mais uma etapa. Ao longo de todo este caminho, muitas pessoas cruzaram minha trajetória, me ajudando e fortalecendo de várias formas.

Sou muito grato aos meus pais por todo o apoio ao longo dos últimos anos, por terem praticamente me empurrado para o mundo em direção ao desconhecido, a desbravar o novo, e pelo imenso apoio emocional e financeiro ao longo dos últimos anos.

À minha companheira Nádyá Luiza, a quem sou eternamente grato pela convivência nesta última década. Uma pessoa ímpar em minha vida, com quem as discussões me levaram a descobrir a ciência e as artes.

Dedico este trabalho ao meu irmão André Ribeiro, o primeiro mestre e primeiro doutorando em uma família gigantesca, a quem eu tenho enorme orgulho e admiração, um grande amigo que me inspira a trilhar sua trajetória e seguir seus passos.

Agradeço ao pessoal do MGgrafeno, em especial a Flávia Pacheco, Diego Lopes, Amanda Vieira e Natália Rezende pelo auxílio na preparação das amostras de DCM e grafeno.

Agradeço de forma especial a todos do grupo de pesquisa do Laboratório de Nanoespectroscopia (LabNS), pela amizade, pela excelente convivência, críticas, elogios e brincadeiras durante esses anos em que estive lá, em especial a Catarina Haase.

Fico muito grato por ter sido orientado desde a graduação pelo Prof. Luiz Gustavo Cançado, que com toda a paciência e dedicação me guiou ao longo de toda trajetória acadêmica, me motivando, dando conselhos e tecendo críticas, que foram de enorme valia para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço aos companheiros do MLC e aos camaradas da Unidade Popular pela convivência e luta nestes últimos anos.

Agradeço ao Projeto MGgrafeno por ceder amostras de grafeno e dados de AFM para a realização dos experimentos.

Por fim agradeço às agências de fomento CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

Resumo

Uma das principais rotas para se produzir grafeno em larga escala se dá através da esfoliação em fase líquida (LPE – do inglês *liquid phase exfoliation*). Neste tipo de sistema, a concentração de grafeno é um dos fatores mais importantes no aspecto da caracterização. Até o momento, a forma mais precisa de se realizar esse tipo de medida é a gravimetria. Porém, técnicas espectroscópicas podem ser calibradas de forma a oferecer formas alternativas (e mais versáteis) de se medir a concentração. No caso do grafeno em solução, essa medida ocorre comumente através da técnica de absorção UV-vis. Apesar de ser uma medida indireta e que necessita de calibração por gravimetria, trata-se de uma técnica versátil e não destrutiva, considerada como muito útil para se medir a concentração de grafeno em solução. Neste trabalho, introduzimos uma técnica de espectroscopia óptica alternativa para se medir a concentração de grafenos em solução. A técnica é baseada em extinção de fluorescência (*quenching*).

Estudos recentes mostraram uma maneira eficiente de se visualizar folhas de grafeno depositadas em uma superfície de vidro, utilizando o efeito de “*quenching*”, ou extinção da fluorescência de um certo fluoróforo colocado em contato com o grafeno. Nossa análise consiste em utilizar esse efeito de extinção para se medir a concentração de grafeno em solução. Para tanto, preparamos soluções de moléculas fluorescentes com grafeno esfoliado por fase líquida e monitoramos a extinção da fluorescência gerada por essas moléculas em função da concentração de grafeno. Os resultados mostram que há uma correlação entre a eficiência quântica da fluorescência do corante com a concentração de grafeno na solução, na qual a eficiência quântica diminui à medida que a concentração de grafeno aumenta.

Palavras-chave: extinção de fluorescência, grafeno.

Abstract

One of the main routes for producing large-scale graphene is the liquid phase exfoliation (LPE) method. In this type of system, graphene concentration is one of the most important factors in the characterization aspect. So far, the most accurate way to perform this type of measurement is gravimetry. However, spectroscopic techniques can be calibrated to provide alternative (and more versatile) ways of measuring concentration. In the case of graphene in solution, this measurement commonly occurs through the UV-vis absorption technique. Despite being an indirect measurement, and requiring gravimetry calibration, it is a versatile and non-destructive technique, considered to be very useful for measuring the concentration of graphene in solution. In this work, we introduce an alternative optical spectroscopy technique to measure the concentration of graphene in solution. The technique is based on the fluorescence quenching effect.

Recent studies have shown an efficient way to visualize graphene sheets deposited on a glass surface using the fluorescence quenching of a certain fluorophore placed in contact with graphene. Our analysis consists of using this extinction effect to measure the concentration of graphene in solution. For that, we prepared solutions of fluorescent molecules with liquid phase exfoliated graphene and monitored the extinction of fluorescence generated by these molecules as a function of graphene concentration. The results show that there is a correlation between the dye fluorescence quantum efficiency and the graphene concentration in the solution, in which the quantum efficiency decreases as the graphene concentration increases.

Keywords: Fluorescence quenching, graphene.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	9
2	FLUORESCÊNCIA E QUENCHING	11
2.1	PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA	11
2.2	QUENCHING	17
2.3	QUENCHING POR RET	18
2.4	DIFERENÇAS ENTRE QUENCHING DE CONTATO E QUENCHING POR RET	21
3	O GRAFENO COMO QUENCHER	23
3.1	ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO	23
3.2	O MODELO DE RET ENVOLVENDO O GRAFENO COMO QUENCHER	25
4	RESULTADOS - ANÁLISE DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA	31
4.1	APARATO EXPERIMENTAL	32
4.1.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	32
4.1.2	O CORANTE FLUORESCENTE DCM	32
4.1.3	O GRAFENO OBTIDO POR ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA (LPE)	33
4.1.4	MONTAGEM EXPERIMENTAL	35
4.2	ANÁLISE DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA (Φ_F - <i>QUANTUM EFFICIENCY YIELD</i>)	38
4.3	ANÁLISE PELO MÉTODO DE STERN-VOLMER	41
4.4	MODELO DE CONCENTRAÇÃO DE ÁREA	43
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	49
6	REFERÊNCIAS	51
	APÊNDICE A	55
	APÊNDICE B	61
	APÊNDICE C	63

1. Introdução

A necessidade de novas tecnologias, novas fontes de energia e conseqüentemente novos materiais é essencial à atividade humana. Uma classe destes novos materiais que se destaca atualmente são os materiais bidimensionais, como o grafeno que, antes previsto somente teoricamente [1], hoje se consolida como um dos principais ramos de estudo da física da matéria condensada. Em 2004 K. S. Novoselov *et al.* conseguiram produzir e caracterizar o primeiro floco de grafeno isolado[2]–[4]. Desde então, a possibilidade de aplicações do grafeno na indústria vem aumentando a expectativa do uso comercial desse novo material.

O grafeno tem sido objeto de estudo em várias áreas da física. Ele traz consigo a expectativa de ser um material que supre algumas necessidades tecnológicas relacionadas à ciência dos materiais. Isto se dá devido às suas propriedades superiores comparadas a materiais comumente utilizados hoje [5]. Dentre estas propriedades, podemos destacar que o grafeno se apresenta como um excelente condutor elétrico e térmico, é impermeável e transparente, além de possuir alta resistência mecânica [6]–[8]. Estas propriedades são uma consequência direta da estrutura eletrônica do carbono e da estrutura cristalina do grafeno.

Atualmente a produção de grafeno encontra-se em um estágio de desenvolvimento de produção industrial. Neste contexto, um dos processos que se apresenta reproduzível em larga escala é o de exfoliação da grafita natural em fase líquida (LPE, do inglês *liquid phase exfoliation*). Este método apresenta alto nível de rendimento aliado a uma relativa simplicidade na produção [9]. Um parâmetro importante para a implementação desta produção em larga escala é determinar a concentração das soluções. Apesar de haver métodos já estabelecidos para esse fim, como gravimetria (medida direta) [10] e absorção no UV-vis (medida indireta) [11], há sempre a necessidade de desenvolvimento de novos métodos de medidas que tornem os processos de caracterização cada vez mais versáteis e reproduzíveis.

Conscientes do processo de produção de grafeno via LPE e suas demandas específicas por técnicas de caracterização mais versáteis e diretas, desenvolvemos neste trabalho um método que relaciona os estados excitados de um corante fluorescente à concentração de grafeno[12].

Dividimos o trabalho em duas partes principais. A primeira aborda a estrutura conceitual das técnicas utilizadas, bem como os fenômenos físicos que agem no processo. Já a segunda parte apresenta os resultados experimentais obtidos e conclusões.

No capítulo 2, descreveremos os processos de luminescência introduzindo o tema central do trabalho, que consiste na análise da extinção da fluorescência (*quenching*). Discutimos os mecanismos responsáveis por esta interação e pela transferência de energia do corante fluorescente para o *quencher*.

No capítulo 3 apresentamos as diferenças entre os processos de *quenching* por contato e de transferência ressonante de energia (RET). Citamos de maneira qualitativa alguns dos mecanismos responsáveis por estas interações. Analisamos como o processo de transferência de energia do corante fluorescente para os elétrons π do grafeno pode ser descrito, utilizando-se a aproximação de dipolo, para construir os elementos da matriz de transição, e a regra de ouro de Fermi, para estimar a taxa de transferência de energia entre o corante fluorescente e o grafeno.

No capítulo 4 apresentamos os equipamentos e métodos utilizados para avaliar o comportamento da emissão de fluorescência em uma solução contendo o corante fluorescente DCM dopado com grafeno. Expomos os resultados obtidos a partir do experimento de *quenching* da fluorescência em uma solução de DCM dopada com grafeno. Realizamos a análise dos resultados utilizando o modelo de Stern-Volmer. Porém, os resultados dessa análise demonstraram-se inconsistentes, indicando que o modelo de Stern-Volmer, que se apresenta na literatura como o principal modelo utilizado para análise do efeito de *quenching* [3,28], é inadequado ao sistema estudado, fazendo-se necessário um novo olhar ao analisarmos a interação do corante fluorescente com o grafeno. Os resultados demonstraram também que a dependência da eficiência quântica da emissão do fluoróforo (DCM) com a concentração em massa de grafeno na solução depende do grau de esfoliação do grafeno contido na amostra (teor de grafite contido). Porém, demonstramos que, ao se tomar a concentração em termos de área superficial do grafeno por volume da solução, obtém-se uma relação entre a eficiência quântica e a concentração em área que é válida para todas amostras analisadas, independente do nível de esfoliação. Esses resultados indicam que o fator preponderante nessa interação é a área de grafeno exposta ao fluoróforo.

2. Fluorescência e *quenching*

Neste capítulo descreveremos os processos de luminescência e faremos uma introdução conceitual ao tema central do trabalho, que consiste na análise da extinção da fluorescência (*quenching*). Discutiremos os mecanismos responsáveis por esta interação e pela transferência de energia do corante fluorescente para o *quencher*.

2.1 Processos de luminescência

Luminescência é o fenômeno de emissão de luz por uma substância que ocorre através do decaimento de estados eletrônicos excitados para níveis de menor energia. Os processos de luminescência são divididos em duas categorias denominadas por fluorescência e fosforescência, sendo que a diferença entre elas reside na natureza do estado excitado.

As substâncias fluorescentes se caracterizam por formarem estados de singleto ao serem excitadas, ou seja, o spin do elétron no orbital excitado fica desemparelhado ao elétron remanescente no orbital do estado não excitado (Figura 2.1 (b)). Neste caso, o decaimento para o estado fundamental é permitido, pois não viola o princípio de exclusão de Pauli, e ocorre rapidamente após a excitação por meio da emissão de um fóton. A meia vida de uma substância luminescente consiste no intervalo de tempo entre a excitação e o decaimento ao estado fundamental. Os estados excitados de uma substância fluorescente apresentam meia vida de aproximadamente 10 ns.

Substâncias fosforescentes se caracterizam por formarem estados de tripleto quando excitadas. Neste caso, o elétron excitado permanece emparelhado com o elétron remanescente no estado não excitado (Figura 2.1 (c)). O decaimento para o nível fundamental é proibido, pois viola o princípio de exclusão de Pauli. Como consequência, o tempo de meia vida é muito mais longo, tipicamente no intervalo dos milissegundos a segundos. Diferentemente das substâncias fluorescentes, após interrompermos o processo que excita as substâncias fosforescentes (absorção de luz), as mesmas ainda continuam a emitir luz durante todo o tempo que os elétrons levam para decair gradativamente ao estado não excitado.

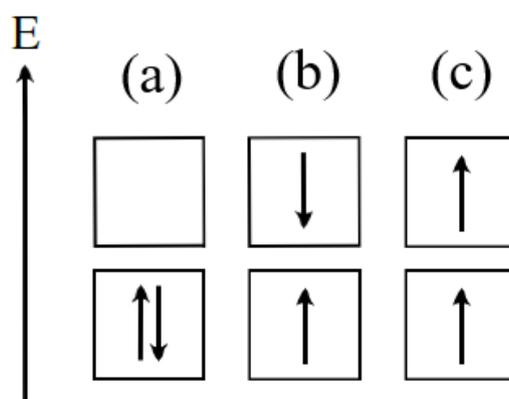


Figura 2.1 - Estados de um sistema. (a) Sistema no estado fundamental; (b) estado de singleto, relacionado à fluorescência; (c) estado de tripleto, relacionado à fosforescência. [17]

Os processos de luminescência são medidos através do espectro de emissão. Este espectro consiste em uma curva de intensidade da luz emitida (I) que varia de acordo com comprimento de onda (λ). Um espectro de luminescência típico está demonstrado na Figura 2.2. A maneira mais usual de se ilustrar os processos luminescentes é através do diagrama de *Jablonski*. Nele representamos a absorção e emissão de luz, interações de extinção, transferência de energia, dentre vários outros processos moleculares que ocorrem em estados excitados (Figura 2.3)[13]. O diagrama facilita a descrição de processos quânticos que dão origem às transições entre os níveis de energia envolvidos na absorção e emissão de luz.

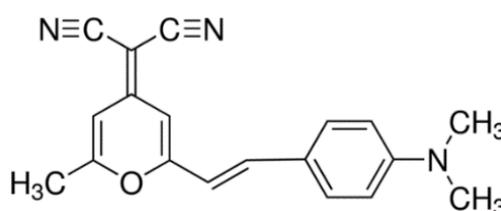
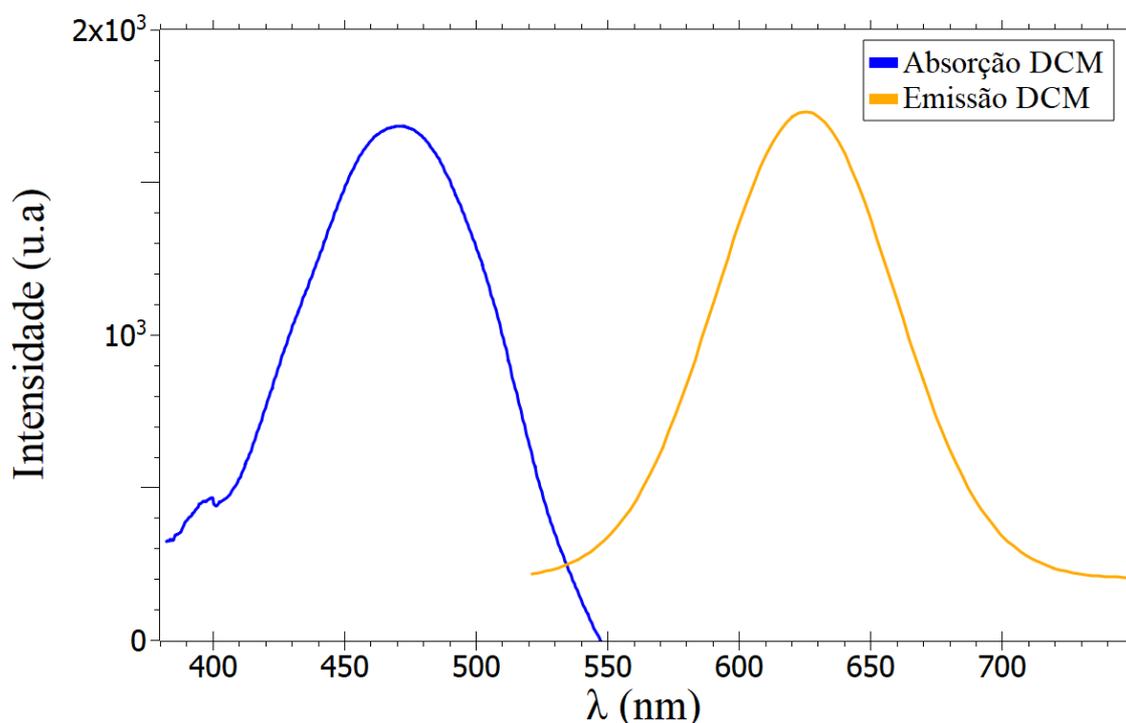


Figura 2.2 -Espectro de emissão (curva amarela) da fluorescência e absorção (curva azul) do corante fluorescente DCM (4- (dicyanomethylene) -2-methyl-6- (4-dimethylaminostyryl) -4H-pyran), e estrutura molecular do DCM

No diagrama de *Jablonski* mostrado na Figura 2.3, o estado eletrônico fundamental é descrito por S_0 , os estados excitados de singlete são descritos por S_1 e S_2 , e o estado excitado de tripleto é descrito por T_1 . Cada um destes níveis eletrônicos é dividido em um conjunto de níveis de energia vibracional, que denotamos por 0, 1, 2, ... e representamos pelas linhas horizontais. As transições entre estes estados ocorrem em um tempo muito pequeno comparado ao movimento dos núcleos atômicos, da ordem de 10^{-15} s. Assim, a transição vibracional mais provável é aquela que não envolve mudanças nas coordenadas nucleares, em acordo com o princípio de Franck-Condon. Representamos estas transições por linhas verticais na Figura 2.3. Estas transições ocorrem após a absorção de luz pelo fluoróforo, que é excitado para algum nível vibracional mais alto dentre seus estados de singlete S_1 e S_2 , dependendo diretamente da

energia do fóton incidente. Em temperatura ambiente, a energia térmica não é suficiente para popular significativamente os estados vibracionais excitados e, sendo assim, o principal mecanismo de excitação do fluoróforo se dá pela absorção de fótons. Após ser excitado para níveis vibracionais de maior energia, vários processos internos de decaimento de energia não radiativos ocorrem. Dentre eles destacamos a conversão interna de energia e o cruzamento intersistema.

A *conversão interna de energia*, é um processo de decaimento de energia onde ocorre uma transição não radiativa entre dois estados eletrônicos de singlete. Neste caso, o sistema em um nível vibracional excitado decai ao nível vibracional de menor energia do estado eletrônico excitado sem emitir radiação. Podemos destacar este processo na Figura 2.3 através das transições que ocorrem após o decaimento do segundo nível vibracional do estado S_2 ao primeiro nível do estado S_1 , e ao decaimento do terceiro nível vibracional de S_1 ao seu estado de energia vibracional mínima. No caso de moléculas em solução, o excesso de energia vibracional é dissipado principalmente através das colisões entre as moléculas excitadas e o solvente, que ocorre em um tempo típico de 10^{-12} s ou menor. Ao compararmos o tempo de meia vida do processo de conversão interna de energia ao tempo de meia vida de fluorescência, que é da ordem de 10^{-8} s, notamos que este processo ocorre antes da emissão do fóton absorvido, sendo o mecanismo responsável pela diferença de energia entre o fóton absorvido e o fóton emitido.

O *cruzamento intersistema* é um processo muito comum de se ocorrer em substâncias fosforescentes. Nele ocorre uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais pertencentes a estados eletrônicos com diferentes orientações de spin. O sistema passa pela transição de um estado de singlete S_1 a um estado de tripleto T_1 , que decai emitindo um fóton de menor energia que o fóton incidente. Com os spins dos elétrons do estado de tripleto e do estado fundamental de singlete emparelhados, o decaimento para o nível fundamental é proibido. Isto implica no fato de que a taxa constante de emissão para o tripleto é tipicamente várias ordens de magnitude menores que a taxa de emissão entre estados de singlete, ou seja, a meia vida de substâncias fosforescente são algumas ordens de magnitude mais longas que das substâncias fluorescentes.

Como destacado acima, a principal diferença prática entre os processos de luminescência se dá ao compararmos o tempo de meia vida entre as substâncias fluorescentes e fosforescentes. Esta diferença é provocada pelo decaimento interno não radiativo, que forma estados de singletos no caso fluorescente, dando origem a processos de conversão interna de energia, e pelos estados de tripleto no caso fosforescente, dando origem a processos de cruzamento intersistema.

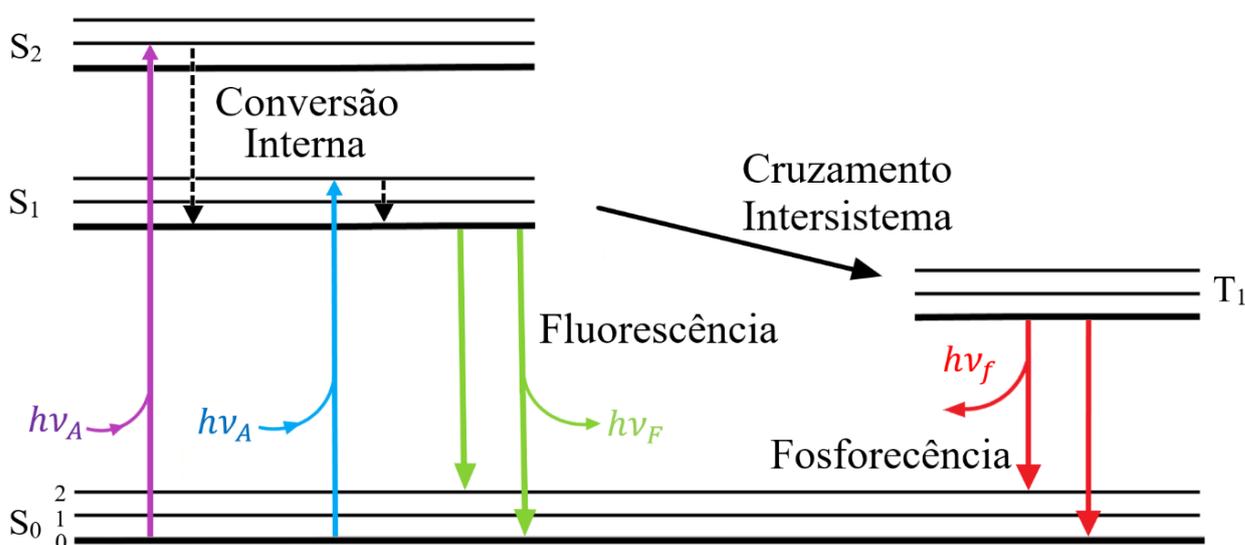


Figura 2.3 - Diagrama de Jablonski, adaptado de J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York: Springer, 2006 [3,18].

No nosso estudo, daremos enfoque ao fenômeno de fluorescência, no qual os elétrons, após serem excitados para níveis vibracionais mais energéticos, sofrem decaimento não radiativo, retornando ao estado vibracional menos energético de S₁. Este decaimento resulta do fato de que os estados excitados tendem ao equilíbrio térmico. O retorno ao estado fundamental ocorre com a emissão de um fóton com comprimento de onda definido pela diferença de energia entre os níveis S₀ e S₁.

A característica mais importante de um corante fluorescente é sua eficiência quântica (Φ_f). Ela é definida como a razão entre a energia radiante absorvida e emitida pelo sistema. Analisando o diagrama de Jablonski simplificado (Figura 2.4), notamos que a energia associada

à emissão de um fóton de frequência ν_f ($h\nu_f$), é menor que a energia de absorção associada ao fóton de frequência ν_A ($h\nu_A$). Esta diferença de energia entre a excitação e a emissão é observada em todas as moléculas fluorescentes.

Para se obter experimentalmente o valor de Φ_f , definimos a intensidade de radiação absorvida pelo sistema como f' , a intensidade de emissão radiativa por f , e a porção de energia não radiativa por k_{nr} . Tanto a intensidade de emissão radiativa, quanto a não radiativa são responsáveis pela “despopulação” do estado excitado. A eficiência quântica é definida pela razão entre a intensidade de radiação absorvida e a intensidade de radiação emitida, na forma:

$$\Phi_f = \frac{f}{f'} = \frac{f' - k_{nr}}{f'} = 1 - \frac{k_{nr}}{f'} \quad (2.1)$$

Assim fica claro que quanto maior a taxa não radiativa, menor o valor da eficiência quântica. Note que $0 \leq \Phi_f \leq 1$, uma vez que $k_{nr} \leq f'$. Deste modo, a eficiência quântica pode ser tão próxima da unidade quanto menor for a taxa de decaimento não radiativo. Como sempre há perdas de energia provocadas pela conversão interna de energia, o valor da eficiência quântica é sempre menor que a unidade. Por conveniência, agrupamos todos os possíveis processos não radiativos em uma única constante k_{nr} .

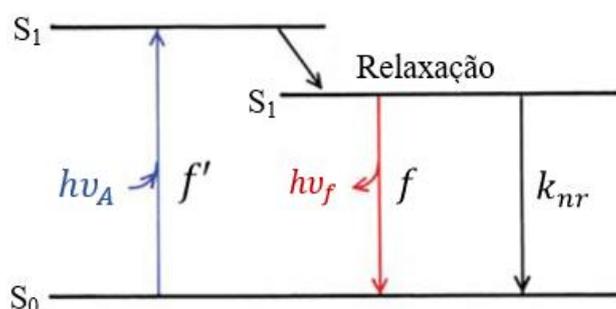


Figura 2.4 - Diagrama de Jablonski simplificado [13].

2.2 Quenching

O processo de extinção da fluorescência, ou *quenching*, se refere a qualquer processo gerado por um agente externo (*quencher*) que reduza a intensidade da fluorescência. O efeito ocorre devido a vários tipos de interação entre o corante fluorescente em seu estado excitado e um supressor da fluorescência, ou *quencher*. O *quenching* pode ocorrer através de diferentes mecanismos como rearranjos moleculares, transferência de energia ou formação de complexos não fluorescentes. Esses processos podem estar relacionados a dois tipos básicos, denominados por *quenching* estático e *quenching* colisional, que também recebe a denominação de *quenching* dinâmico.

O *quenching* dinâmico ocorre quando o corante fluorescente em seu estado excitado entra em contato com outra molécula (*quencher*) na solução e decai para seu estado fundamental através de um processo não radiativo. Este processo não altera quimicamente as moléculas e é descrito pela equação de Stern-Volmer na forma:

$$\frac{F_o}{F} = 1 + K_D [Q] \quad . \quad (2.2)$$

Nesta expressão, K_D é a constante de *quenching* dinâmico de Stern-Volmer e $[Q]$ é a concentração molar do *quencher*. A constante K_D indica a sensibilidade do corante fluorescente em relação ao *quencher*.

No processo de *quenching* estático, há a formação de um complexo não fluorescente entre o *quencher* e o corante fluorescente. Neste sentido, o complexo absorve luz e retorna ao estado fundamental sem a emissão de fóton. Quando isso ocorre dizemos que a supressão é estática, sendo descrita por:

$$\frac{F_o}{F} = 1 + K_S [Q] \quad , \quad (2.3)$$

onde K_S é a constante de *quenching* estático de Stern-Volmer.

As medidas de *quenching* são geralmente representadas em um gráfico de F_0/F versus $[Q]$. De acordo com as definições que dão origem às Eqs. (2.2) e (2.3), o comportamento do *quenching* estático e dinâmico são similares, sendo ambos dependentes linearmente da concentração $[Q]$. Consequentemente, caso apenas um dos processos de *quenching* ocorra, espera-se que F_0/F seja linearmente dependente da concentração do *quencher* $[Q]$.

Em ambos os casos, estático ou dinâmico, o corante fluorescente e o *quencher* devem estar em contato. Deste fato decorrem inúmeras aplicações do *quenching*, como a caracterização de materiais biológicos, que envolvem a reação do corante fluorescente com proteínas e aminoácidos, ou em sistemas bioquímicos, materiais orgânicos e nanoestruturas como o grafeno [15].

O *quenching* dinâmico afeta somente os estados excitados do corante fluorescente e, portanto, não altera o espectro de absorção do fluoróforo. Em contraste, a formação de complexos no estado fundamental (caso estático) frequentemente resulta em uma perturbação no espectro de absorção do corante fluorescente.

Em muitas situações a fluorescência pode ser extinta por ambos os tipos de *quenching* ocorrendo simultaneamente: dinâmica, colidindo com o *quencher*, e estática, formando complexos não fluorescentes. Neste caso, a equação de Stern-Volmer modificada [13] possui um termo não linear, de segunda ordem em $[Q]$, na forma:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + (K_D + K_S)[Q] + K_D K_S [Q]^2 \quad . \quad (2.4)$$

2.3 Quenching por RET

Um tipo muito importante de *quenching* é a transferência ressonante de energia (RET-do inglês *resonance energy transfer*), que pode levar ao decaimento não radiativo dos estados excitados. Este processo ocorre quando o espectro de emissão de um corante fluorescente, chamado de doador (D), se sobrepõe ao espectro de absorção de outra molécula, chamada de receptora (A) (Figura 2.5). O receptor não precisa necessariamente ser fluorescente. É importante compreendermos que o processo de RET não envolve a emissão de luz pelo doador

com uma posterior absorção pelo receptor. Em outras palavras, o processo **não é mediado por radiação**, e sim proveniente da interação dipolo-dipolo que decorre do acoplamento entre receptor e doador.

A Figura 2.6 apresenta o esquema de estados eletrônicos moleculares passando por um processo de quenching por RET. O corante fluorescente inicialmente possui dois elétrons no orbital molecular ocupado de mais alta energia, HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*). A absorção de luz resulta em uma excitação de um dos elétrons ao orbital molecular desocupado de mais baixa energia LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*), levando o sistema a um estado excitado do doador, D_R^* . Neste ponto, o receptor ocupa o estado não excitado A_R . Quando a RET ocorre, o doador retorna ao estado não excitado, D_R . A energia perdida por esse elétron é transferida a um elétron do receptor, que é excitado ao orbital LUMO, levando o receptor a um estado excitado A_R^* . Se o receptor é fluorescente, ele decai emitindo radiação. Caso contrário, a energia é dissipada como calor. Mas é importante notar que o mecanismo de transferência de energia é o mesmo para os dois tipos de receptores, fluorescente e não fluorescente, onde a transição $A_R \rightarrow A_R^*$ ocorre simultaneamente à transição $D_R^* \rightarrow D_R$, sendo que o ganho de energia da primeira é proveniente da perda de energia da segunda.

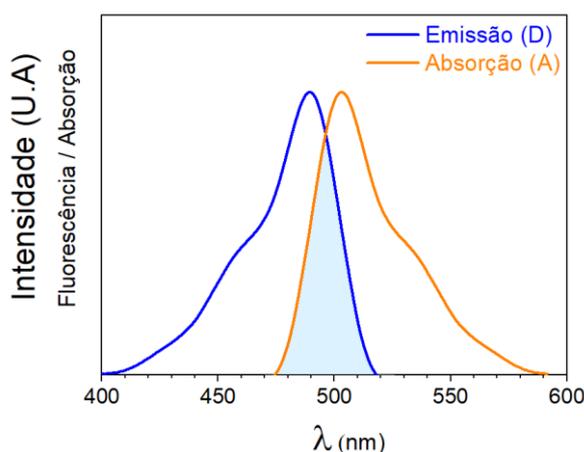


Figura 2.5 - Sobreposição dos espectros do corante fluorescente e do quencher. [3,18]

Como visto no parágrafo anterior, a transferência ressonante de energia reduz a intensidade de energia do doador e a transfere para o receptor, sendo este fluorescente ou não.

Em ambos os casos a intensidade da fluorescência do estado excitado da molécula é reduzido, chegando em alguns casos a ser totalmente extinto, dependendo da concentração do quencher. Um aspecto importante do processo de quenching por RET é que a taxa de transferência de energia entre o par receptor–doador é fortemente dependente da distância entre eles e da sobreposição de seus espectros. Por conveniência, a sobreposição espectral é descrita em termos da distância de Förster R_0 . A taxa de transferência de energia, $k_T(r)$ é dada por [3,18]:

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (2.5)$$

onde r é a distância entre receptor e doador e τ_D é o termo de meia vida do doador sem a presença do receptor.

A distância de Förster R_0 é comparável ao tamanho de macromoléculas biológicas, que

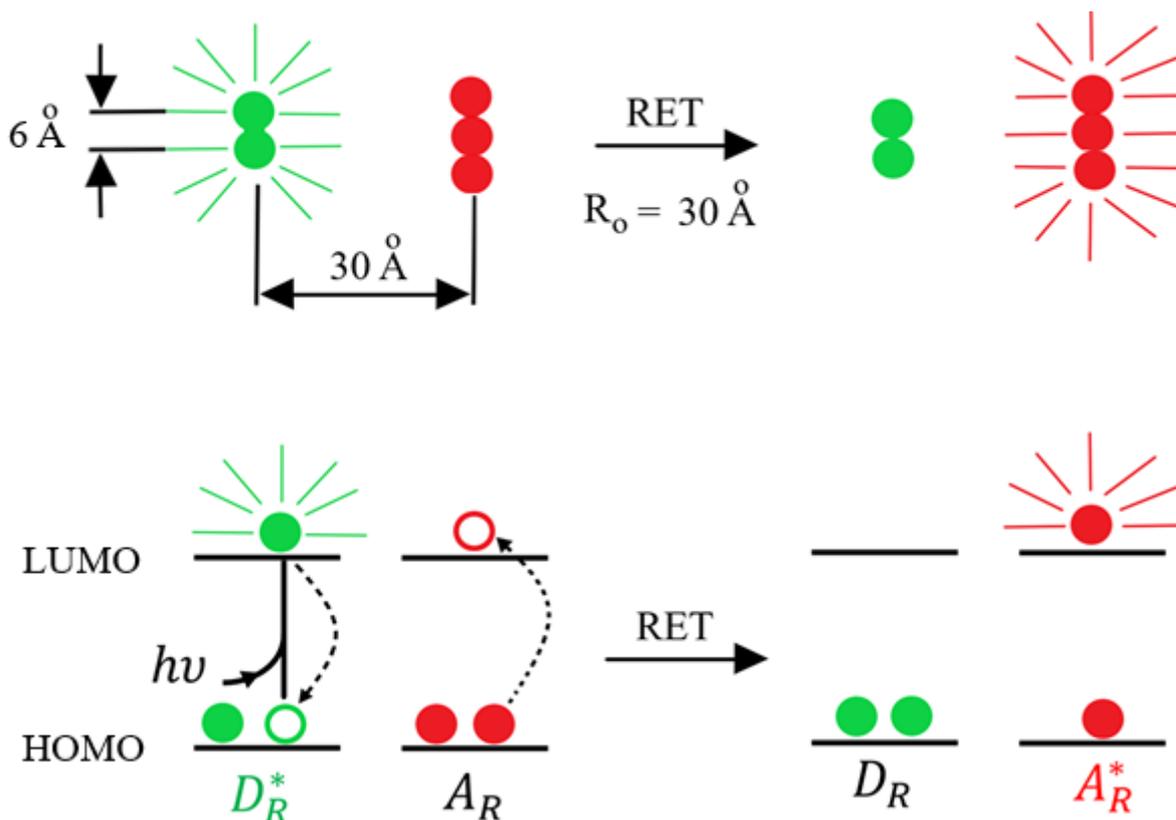


Figura 2.6 - Representação de orbitais moleculares e o processo de transferência de energia ressonante. A linha de cima evidencia a distância relativa de Förster R_0

geralmente se estendem entre 30 a 60 Å. O campo de estudo da RET é muito amplo e complexo, a teoria depende muito das características do par receptor-doador, entre outros

fatores[3,20]. A título de ilustração, doador e receptor na Figura 2.6 possuem tamanhos de aproximadamente 6 Å, e estão a uma distância relativa comparável à distância de Förster R_0 , para qual o processo de RET é $\approx 50\%$ eficiente. Assumindo que R_0 é aproximadamente 30 Å, distância suficiente para que não haja interação direta entre as nuvens eletrônicas das moléculas, vemos que **não há necessidade de contato entre quencher e fluoróforo para que a RET ocorra**. Por esta razão, processos de RET não são sensíveis a interações eletrostáticas e efeitos estéricos [3,20]

2.4 Diferenças entre quenching de contato e quenching por RET

Nessa seção, compararemos o efeito de quenching de contato com o quenching por RET, onde ilustraremos as principais diferenças entre estes dois processos.

O quenching de contato requer contato entre o corante fluorescente e o quencher. Este contato pode se dar devido à difusão do *quencher* no corante, que definimos na seção 2.2 como *quenching* dinâmico, ou através da formação de um complexo não fluorescente, a que atribuímos a denominação de *quenching* estático. Devido à necessidade de contato entre as moléculas para que o *quenching* de contato ocorra, o fenômeno fica dependente de fatores moleculares que afetam diretamente sua probabilidade de contato, como interação entre cargas e blindagem estérica: se os átomos forem colocados demasiado próximos, há um custo em energia associado à sobreposição das nuvens eletrônicas (repulsão de Pauli) e esta pode afetar a forma final da molécula (conformação) e a sua reatividade. Em contraste, a transferência ressonante de energia, RET, ocorre para distâncias maiores que a de Förster R_0 entre as moléculas e isto a torna insensível a estes efeitos.

A título de comparação, apresentamos na Figura 2.7 uma ilustração esquemática para um processo de *quenching* de contato. Quando o *quencher* entra em contato com o corante fluorescente excitado, ou seja, com um elétron LUMO, induz este elétron a decair ao estado não excitado. Porém, neste processo o corante não emite radiação, e a energia é dissipada em forma de calor. Importante notar que, para que o quenching de contato ocorra, o corante fluorescente (F) e o quencher (Q) devem entrar em contato (superposição de nuvens eletrônicas), permitindo a interação entre suas nuvens eletrônicas. A densidade eletrônica

diminui exponencialmente com a distância, na forma $\exp[-\beta(r - r_c)]$ onde $1/\beta$ é próximo a 1 \AA , r é a distância entre os centros moleculares e r_c é a distância mínima permitida entre os centros das moléculas (distância de contato). Sendo assim, a interação se torna insignificante para distâncias r maiores que poucos angstroms. De fato, o *quenching* de contato requer interação molecular entre fluoróforo e *quencher* dentro do raio da interação de van der Waals.

Em suma, apresentamos acima as definições de quenching por RET e *quenching* por contato. Reforçamos que suas principais diferenças se concentram basicamente na distância de interação entre corante fluorescente e o *quencher*. O *quenching* de contato ocorre para interações a curta distância, tais como cruzamento intersistema, transferência de carga, interações de Dexter e transferência eletrônica fotoinduzida. Em todos os casos, o *quencher* deve estar bem difundido no corante para que o efeito ocorra de forma eficiente. Por outro lado, processos de quenching por RET podem ocorrer a longas distâncias, sendo mediados pela interação dipolo-dipolo entre o estado excitado do corante fluorescente (D_R^*) e o estado fundamental do *quencher* (A_R).

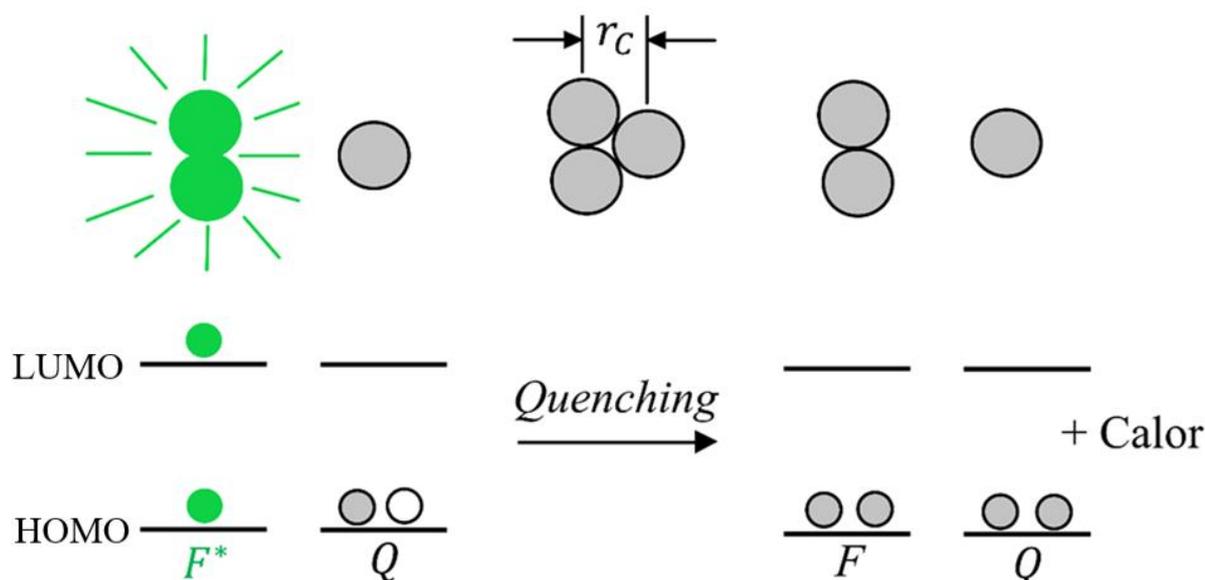


Figura 2.7 - Representação do quenching de contato, no qual a interação entre as moléculas suprime a emissão de radiação gerando, ao invés dela, energia térmica.

3. O grafeno como quencher

No capítulo anterior apresentamos as diferenças entre os processos de *quenching* por contato e RET. Citamos de maneira qualitativa alguns dos mecanismos responsáveis por estas interações. O tema central deste trabalho é a interação entre o grafeno e um corante fluorescente denominado por DCM (*4- (dicyanomethylene) -2-methyl-6- (4-dimethylaminostyryl) -4H-pyran*). O grafeno foi produzido através da técnica de esfoliação em fase líquida (LPE, do inglês *liquid phase exfoliation*), e o corante foi adicionado à solução. Para que a solução de grafeno permaneça estável, é necessário a utilização de um surfactante que impeça os flocos grafeno de se agregarem. Este surfactante serve como um espaçador entre o grafeno e o DCM. Sendo assim, acreditamos que o processo de *quenching* no DCM em contato com o grafeno seja do tipo RET, que admite interações do tipo dipolo-dipolo que podem se dar a distância maiores que o raio de Förster R_0 [12].

A análise aqui apresentada tem como objetivo descrever o processo de transferência de energia do corante fluorescente para os elétrons π do grafeno. Para tanto, utilizamos a aproximação de dipolo para construir os elementos da matriz de transição e a regra de ouro de Fermi para estimar a taxa de transferência de energia entre o corante fluorescente e o grafeno.

3.1 Estrutura cristalina do grafeno

O grafeno possui uma estrutura cristalina composta por uma rede hexagonal com uma base de dois átomos ou, de forma equivalente, por duas redes triangulares entrelaçadas [17]. Conseqüentemente, sua célula primitiva unitária possui dois átomos, um em cada subrede triangular, que são costumeiramente denotados por A e B (Figura 3.1(a)). A estrutura cristalina do grafeno é descrita no espaço real por dois vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Nesta configuração, cada átomo do tipo A está cercado por três átomos do tipo B, e o mesmo ocorre para o átomo do tipo B.

Usando a geometria da Figura 3.1(a), obtém-se os vetores primitivos de rede na forma:

$$\vec{a}_1 = \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, 1) \quad \vec{a}_2 = \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, -1) \quad , \quad (3.1)$$

onde $a_0 = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{c-c}\sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$ [17] é o parâmetro de rede, e a_{c-c} é a distância entre primeiros vizinhos ($a_{c-c} = 1,42\text{\AA}$).

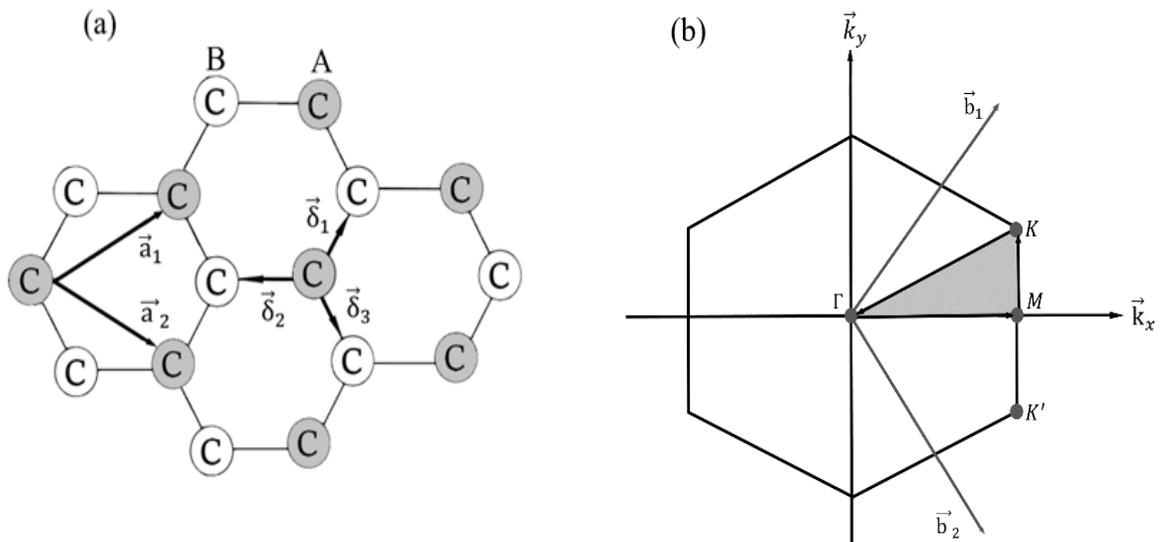


Figura 3.1 - (a) Rede direta do grafeno com seus vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e primeiros vizinhos δ_i . (b) Rede recíproca do grafeno e pontos de alta simetria Γ , K e M .

Quando se trata de estruturas cristalinas, é usual fazer uma relação entre a rede direta e a rede recíproca, que pode ser definida a partir da rede direta. A importância de se utilizar a rede recíproca está no fato de que se pode estudar propriedades de materiais cristalinos a partir de sua representação nesta rede. Por exemplo, a partir dela, pode-se enxergar as estruturas de um cristal (em difrações de raios X na cristalografia). No que compete às propriedades eletrônicas, contudo, as expansões das funções de onda e seus vetores de base são feitas em termos do vetor de onda \vec{k} , que efetivamente possui dimensão $[L]^{-1}$ (inverso do comprimento), o que torna viável estudar as curvas de dispersão eletrônicas em função deste vetor. É na rede recíproca, também, que se pode desenhar as *Zonas de Brillouin* (ZB). Na prática, ao estudarmos o diagrama de dispersão e seus derivados, adota-se apenas a primeira ZB por conter todas as informações sobre tais propriedades. As demais zonas repetem as propriedades explicitadas na primeira [18].

O formato hexagonal com o qual os átomos de carbono se ligam formando a rede no espaço direto implica em uma rede também hexagonal no espaço recíproco. A primeira *zona de Brillouin* do grafeno é o hexágono apresentado na figura 3.1(b). A rede recíproca é construída a partir dos vetores primitivos \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Estes vetores são determinados a partir da rede direta pela relação:

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi(\hat{n} \times \vec{a}_j)}{\hat{n} \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_i)} , \quad (3.2)$$

onde \hat{n} é o vetor normal ao plano de grafeno que contém os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . A rede recíproca é composta também por uma rede triangular, cujos vetores são dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) , \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) , \quad (3.3)$$

com parâmetro de rede dado pela constante $4\pi/a\sqrt{3}$. Os pontos de alta simetria correspondem ao centro (Γ), aos vértices (K) e aos centros das arestas do hexágono (M), são descritos pelas coordenadas:

$$\Gamma = (0,0) , \quad K = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3} \right) \quad \text{e} \quad M = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right) . \quad (3.4)$$

3.2 O modelo de RET envolvendo o grafeno como quencher

Devido à propriedade de simetria de translação da célula unitária na direção de seus vetores de rede, \vec{a}_i , qualquer função de onda da rede do sólido, $\psi(\vec{k}, \vec{r})$, deve satisfazer o teorema de Bloch:

$$T_{\vec{a}_i} \psi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \psi(\vec{k}, \vec{r}) , \quad (i = 1,2,3) , \quad (3.5)$$

onde $T_{\vec{a}_i}$ é o operador de translação nas direções definidas por combinações lineares dos vetores de rede \vec{a}_i , e \vec{k} é o vetor de onda. Há muitas formas que a função de onda $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ pode assumir para satisfazer a equação (3.5), porém a forma mais utilizada é a combinação linear de

ondas planas. Uma das razões para sua utilização é que a integração sobre as funções de onda no espaço \vec{k} são mais simples de resolver e podem ser solucionadas analiticamente.

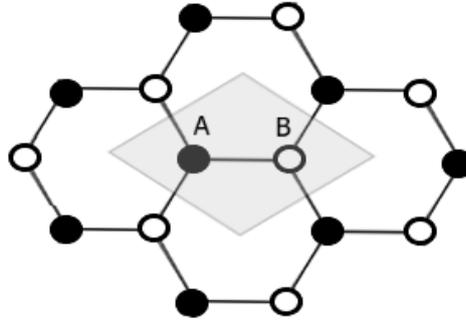


Figura 3.2 - Célula unitária do grafeno.

Uma outra forma de satisfazer a equação (3.5), é tomar o j -ésimo orbital atômico da célula unitária, que é descrito pela função de Bloch $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad , \quad (j = 1, \dots, n) \quad , \quad (3.6)$$

onde \vec{R} é a posição do átomo, ϕ_j denota a função de onda no estado j e n é o número de funções de onda por célula unitária. Assim temos n funções de Bloch no sólido para um dado \vec{k} . Nesse esquema, as autofunções no sólido $\psi(\vec{k}, \vec{r})$, com $(j = 1, \dots, n)$, são expressas como combinação linear de funções de Bloch, dadas por:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}) \quad , \quad (3.7)$$

onde os coeficientes $C_{jj'}(\vec{k})$ podem ser determinados, desde que a equação (3.7) satisfaça o teorema de Bloch dado pela equação (3.5). As autofunções são obtidas resolvendo-se a equação secular

$$|\hat{H} - E\hat{S}| = 0 \quad , \quad (3.8)$$

através da qual podemos obter os n autovalores de energia $E_i(\vec{k})$. Esse procedimento é realizado no Apêndice A, onde descrevemos o método *tight binding* para se obter os autovalores $E_i(\vec{k})$ dentro da primeira *zona de Brillouin* (ZB).

Para os elétrons π no grafeno, temos duas funções de onda na célula unitária, ou seja, dois orbitais $2p_z$ associados aos átomos A e B. Portanto, haverá duas funções de onda Φ_A e Φ_B que são formados pela combinação dos orbitais $2p_z$ dos átomos A e B, com as formas:

$$\Phi_A(\vec{k}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{S}_A} \varphi_A(\vec{r} - \vec{S}_A) \quad (3.9)$$

$$\Phi_B(\vec{k}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{S}_B} \varphi_B(\vec{r} - \vec{S}_B)$$

onde \vec{S}_A e \vec{S}_B são vetores que indicam a posição dos átomos do tipo A e B no grafeno. A função de onda total será dada pela a combinação linear das funções de onda dos átomos do tipo A e B da forma:

$$\psi_{\vec{k}} = C_A \Phi_{\vec{k}_A} + C_B \Phi_{\vec{k}_B} \quad (3.10)$$

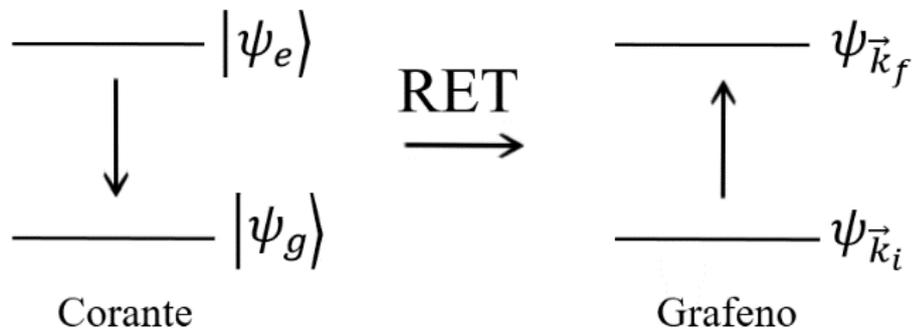


Figura 3.3 - Transferência de energia via RET do corante fluorescente para o grafeno.

Conforme ilustrado na Figura 3.3, o processo de desexcitação do corante é causado pela transferência de energia ressonante do corante fluorescente para o grafeno, onde o estado vibracional excitado do corante $|\psi_e\rangle$ decai para $|\psi_g\rangle$, provocando uma transferência de energia para o grafeno que excita o elétron π do estado $\psi_{\vec{k}_i}$ para o estado $\psi_{\vec{k}_f}$.

Negligenciamos a possibilidade de excitação vibracional no grafeno como resultado da transferência de energia, considerando assim os estados $\psi_{\vec{k}_i}$ e $\psi_{\vec{k}_f}$ como estados eletrônicos puros. Consideramos que a transição $\psi_{\vec{k}_i} \rightarrow \psi_{\vec{k}_f}$ entre os estados do grafeno como sendo uma transição de densidade de carga $[(-e)\psi_g^*\psi_e]$ causada pelo potencial eletrostático. Assim os elementos de matriz são dados por:

$$\left\langle \psi_g, \psi_{\vec{k}_f} \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| \psi_e, \psi_{\vec{k}_i} \right\rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_2 \psi_{\vec{k}_i}^*(\vec{r}_2) \psi_{\vec{k}_f}(\vec{r}_2) \int d\vec{R} \int d\vec{r}_1 \frac{\psi_g^*(\vec{r}_1, \vec{R}) \psi_e(\vec{r}_1, \vec{R})}{r_{12}} \quad (3.11)$$

onde \vec{R} representa as coordenadas dos núcleos da molécula no estado vibracional. Se esta densidade de carga está localizada a uma distância z do floco de grafeno, podemos considerar este potencial eletrostático como sendo devido a uma transição de dipolo, onde o vetor momento de dipolo é dado por:

$$\vec{\mu}_{eg} = -e \int d\vec{R} \int d\vec{r}_1 \psi_g^*(\vec{r}_1, \vec{R}) \psi_e(\vec{r}_1, \vec{R}) \vec{r}_1 \quad . \quad (3.12)$$

A energia potencial eletrostática de um elétron do grafeno localizado a distância \vec{r} relativa ao centro desse dipolo é:

$$V(\vec{r}) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{\mu}_{eg} \cdot \vec{r}}{|\vec{r}|^3} \quad (3.13)$$

O decaimento dos estados vibracionais do corante, $\psi_g^*(\vec{r}_1, \vec{R}) \rightarrow \psi_e(\vec{r}_1, \vec{R})$, excita os níveis eletrônicos do grafeno (Figura 3.3). Esta taxa de transferência de energia é dada segundo a regra de ouro de Fermi[19]:

$$R_{eg} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\psi_{\vec{k}_i}} \sum_{\psi_{\vec{k}_f}} \left| \langle \psi_{\vec{k}_f} | V(\vec{r}) | \psi_{\vec{k}_i} \rangle \right|^2 \delta(E_{\vec{k}_i} - E_{\vec{k}_f} - \hbar\Omega) \quad (3.14)$$

Onde $\hbar\Omega$ é a energia de transição entre os dois níveis vibracionais do corante fluorescente, dado por $\hbar\Omega = \Delta E_{eg} = E_e - E_g$. Os símbolos E_e e E_g representam tanto a energia dos estados eletrônicos como vibracionais do corante fluorescente. A solução da Equação (3.14) é realizada na referência [12], na qual se obtém uma solução analítica que descreve a taxa de transferência de energia ressonante (RET) entre o corante fluorescente, aqui tratado como um dipolo, e o grafeno.

4. Resultados - Análise da eficiência quântica

Nos capítulos 2 e 3 apresentamos o aporte teórico para o entendimento do experimento de *quenching* da fluorescência em uma solução de DCM dopada com grafeno. Também foram expostos os mecanismos através dos quais o processo de *quenching* ocorre, sendo a transferência de energia ressonante (RET- do inglês *resonance energy transfer*) o mecanismo com maior probabilidade de ocorrer. Este processo de transferência de energia gera um caminho alternativo à emissão de sinal de fluorescência para o decaimento de estados excitados no corante, dando origem ao *quenching*.

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos a partir do experimento de *quenching* da fluorescência em uma solução de DCM dopada com grafeno. Realizamos a análise dos resultados utilizando o modelo de Stern-Volmer. Porém, os resultados dessa análise demonstraram-se inconsistentes, indicando que o modelo de Stern-Volmer, que se apresenta na literatura como o principal modelo utilizado para análise do efeito de *quenching* [3,28], é inadequado ao sistema estudado, fazendo-se necessário um novo olhar ao analisarmos a interação do corante fluorescente com o grafeno. Os resultados demonstraram também que a dependência da eficiência quântica da emissão do fluoróforo (DCM) com a concentração em massa de grafeno na solução depende do grau de esfoliação do grafeno contido na amostra (teor de grafite contido). Porém, demonstramos que, ao se tomar a concentração em termos de área superficial do grafeno por volume da solução, obtém-se uma relação entre a eficiência quântica e a concentração em área que é válida para todas amostras analisadas, independente do nível de esfoliação. Esses resultados indicam que o fator preponderante nessa interação é a área de grafeno exposta ao fluoróforo.

4.1 Aparato experimental

Nesta seção apresentamos os equipamentos e métodos desenvolvidos para avaliar o comportamento da emissão de fluorescência em uma solução contendo o corante fluorescente DCM dopado com grafeno.

4.1.1 Preparação das amostras

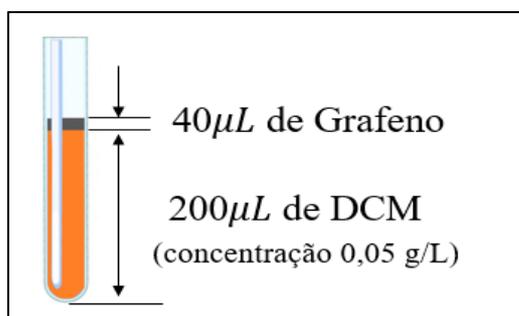


Figura 4.1- Relação entre os volumes de DCM e Grafeno utilizados.

As amostras são preparadas utilizando 200 µl do corante fluorescente DCM dopado com 40 µl de solução de grafeno, que age como *quencher*. Ambos são misturados em uma cubeta de quartzo que serve como porta amostra para nossas medidas. Utilizamos neste experimento várias amostras de grafeno com características distintas, algumas com alto teor de grafite e outras com baixo teor de grafite

e uma maior porcentagem de grafeno e flocos de grafeno com mais de uma camada. Todas as amostras de grafeno analisadas foram produzidas por esfoliação em fase líquida (LPE, do inglês *liquid phase exfoliation*) pela equipe do projeto MGgrafeno. A seguir, descreveremos os dois sistemas separadamente.

4.1.2 O corante fluorescente DCM

O corante fluorescente que utilizamos é o DCM (*4- (dicyanomethylene) -2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl) -4H-pyran*), fornecido em forma de pó pela Sigma-Aldrich, com 98% de pureza [20]. Nas análises preliminares ao experimento, tentamos diluir o DCM em água, que constitui a base para a produção de grafeno via esfoliação em fase líquida, mas não obtivemos sucesso. Notamos que a diluição do DCM em

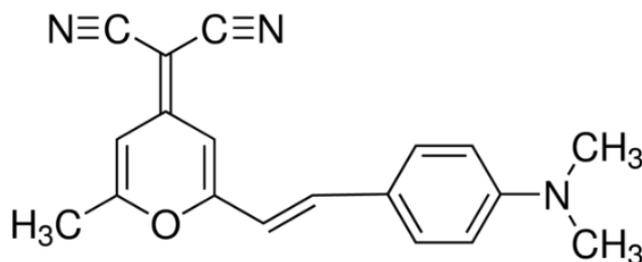


Figura 4.2 -Estrutura molecular do DCM

etanol, recomendada pelo fabricante, foi a que apresentou a melhor dispersão.

A solução matriz foi produzida na fração de 5 mg de DCM por litro de etanol. O espectro de absorção do DCM foi medido via espectrofotometria UV-vis (Figura 4.3). Observamos por essa medida que o DCM apresenta um pico de absorção centrado em aproximadamente 470 nm. Isso nos guiou a selecionar o comprimento de onda da fonte de luz LED utilizada nos experimentos.

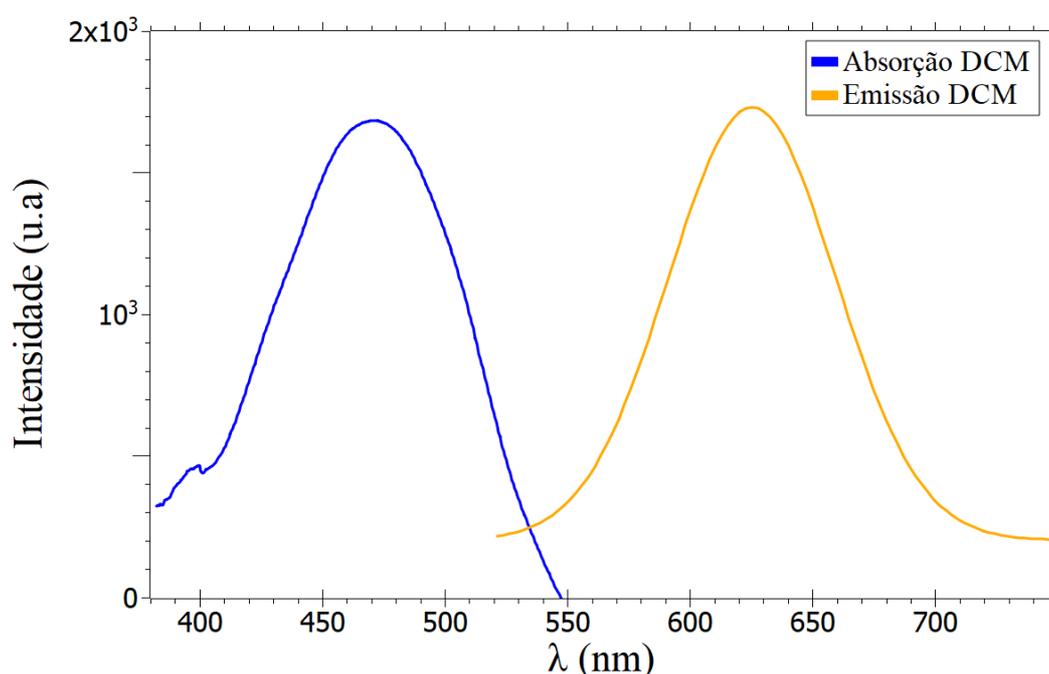


Figura 4.3 – Espectro de absorção do DCM obtido através de espectrometria de absorção Uv-Vis (curva azul) e espectro de emissão de fluorescência do DCM (curva laranja).

4.1.3 O grafeno obtido por esfoliação em fase líquida (LPE)

Os diferentes métodos de obtenção de materiais bidimensionais estão sendo pesquisados intensamente, devido às suas promissoras propriedades físicas e químicas [6]–[8]. Entre os métodos de obtenção de grafeno, a esfoliação em fase líquida (LPE) do grafite está se revelando como um processo relativamente simples e eficaz na produção de flocos de boa qualidade e em larga escala [21][22]. Ela se baseia principalmente na separação das camadas de grafite em líquidos, tais como solventes orgânicos comuns e soluções surfactantes aquosas. O método de esfoliação em fase líquida do grafite consiste em quebrar as interações de van der Waals entre

as camadas de grafeno que são responsáveis pelo empilhamento dos flocos de grafeno [23]. O grafite é transformado em pó e diluído em uma solução líquida. Esta solução é submetida ao processo de sonicação, que gera forças mecânicas na solução, transformando o pó de grafite em pequenos flocos de grafite ou grafeno. A separação entre os flocos de grafite e os flocos de grafeno pode ser feita através de gravimetria, onde flocos com menos massa, como o grafeno, ficam suspensos na solução, enquanto estruturas de grafite com mais massa decantam, ou através da centrifugação, que submete a solução a forças centrífugas que separam os flocos de acordo com sua massa. A técnica de produção de grafeno por LPE se apresenta mais eficiente e versátil por utilizar agentes químicos de fácil obtenção, podendo ser realizada em larga escala [24].

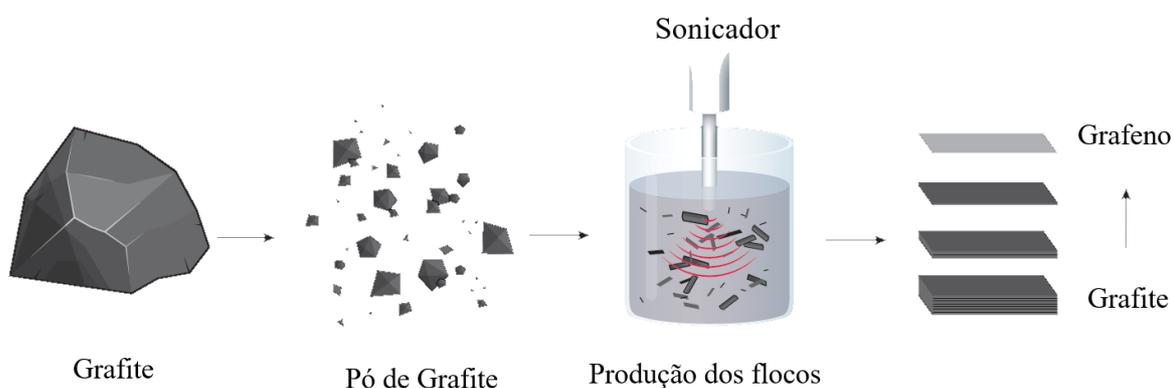


Figura 4.4 – Esquema do processo de produção de grafeno por LPE [28]. O grafite natural é transformada em pó de grafite, em seguida após diluído em solução é reduzido a flocos de grafite e flocos de grafeno de dimensões nanométricas através da sonicação, onde as partículas são sujeitas a uma força mecânica que as reduz [22], sendo separados posteriormente através das técnicas de gravimetria ou centrifugação.

As amostras de grafeno utilizadas neste trabalho foram produzidas e caracterizadas pela equipe do projeto MGgrafeno. A técnica de gravimetria foi utilizada para determinar a concentração de grafeno disperso nas amostras M, A e B, onde obtivemos os valores de concentração de 1,71 g/l, 0,11 g/l e 0,07 g/l, respectivamente. Utilizamos a técnica de AFM (do inglês *Atomic force microscopy*), para determinar o número de flocos de grafeno e suas respectivas áreas superficiais (tabelas apêndice B) em função do número de camadas. Na tabela 4.1 listamos as características gerais das amostras utilizadas, onde separamos por faixas de camadas, sendo as amostras classificadas nas faixas de 1 a 5 camadas, de 6 a 10 camadas, de 11 a 20 camadas e flocos com mais de 20 camadas.

Número de camadas	Amostra M		Amostra A		Amostra B	
	Número de flocos	Área (nm ²)	Número de flocos	Área (nm ²)	Número de flocos	Área (nm ²)
1 - 5	87,21%	29,54%	69,91%	23,43%	77,98%	42,33%
6 - 10	8,98%	17,10%	19,97%	25,69%	16,88%	36,05%
11- 20	2,71%	19,48%	10,40%	34,42%	4,03%	16,88%
>20	1,10%	33,88%	3,72%	15,46%	1,13%	4,74%
Total	18743,00	62182900,00	2153,00	15.565.300,00	4000,00	18.006.900,00

Tabela 4.1 – Características das amostras de grafeno utilizadas. Os dados referem-se a quantidade total de flocos de grafite e grafeno e a quantidade percentual bem como a área total e percentual, ambos distribuídos de acordo com o número de camadas. Estas medidas de AFM foram fornecidas pela equipe do projeto MGrafeno.

4.1.4 Montagem experimental

Para o presente estudo utilizamos o espectrômetro modelo USB2000 XR1-Es da Ocean Optics, que é pré configurado para medidas na faixa do ultravioleta ao infravermelho próximo.

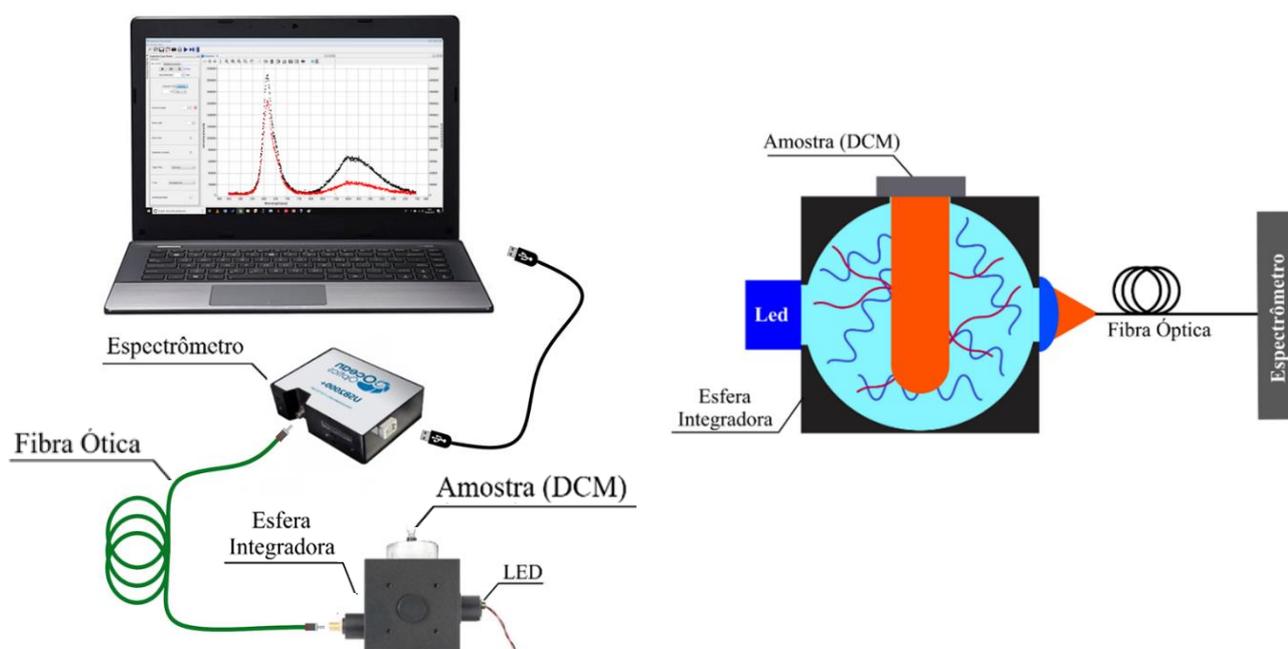


Figura 4.5 – A esquerda, ilustração da montagem experimental utilizada, a direita, ilustração do interior da esfera integradora.

Sua grade de difração nos permite medir radiação de comprimento de onda entre 200 e 1025 nm. Outro dispositivo importante em nossa montagem é a esfera integradora (modelo IS 200 da Thorlabs) que transforma o feixe de luz incidente (proveniente de um LED) em um feixe difuso, orientado em todas as direções. Isto se mostra importante, uma vez que as soluções de DCM+grafeno apresentam estruturas orientadas em direções aleatórias.

A solução contendo DCM e grafeno é preparada em uma cubeta que, a seguir, é inserida na esfera integradora conforme ilustrado na Figura 4.5. Ao ser iluminada por um LED (centro de emissão em ≈ 470 nm) a solução passa a emitir o sinal de fluorescência advindo do DCM, no intervalo de comprimento de onda entre 560 e 700 nm [25]. O sinal que é emitido para fora da esfera integradora possui um espectro similar ao apresentado na Figura 4.6, onde tanto a intensidade de luz do LED como a emissão da fluorescência estão relacionados à concentração de grafeno na solução.

Para análise da variação da fluorescência, utilizamos como referência a eficiência quântica (Φ_f), que é definida por

$$\Phi_f = \frac{E_B - E_A}{S_A - S_B} = \frac{E_B}{S_A - S_B} , \quad (4.1)$$

onde E_A e E_B representam as intensidades de emissão (fluorescência) e S_A e S_B a intensidade da luz incidente que é simplesmente espalhada pela amostra (não sendo convertida em sinal de fluorescência).

Note que os índices A e B indicam eventos diferentes, ou seja, Φ_f é uma medida comparativa, onde se toma a razão da variação da intensidade da radiação emitida pela variação da intensidade da radiação absorvida. Por exemplo, para se medir a eficiência quântica de um certo corante, pode-se medir as intensidades E e S em situações de diferentes concentrações. No caso dos experimentos realizados neste trabalho, medimos a eficiência quântica do corante DCM dissolvido em etanol com diferentes concentrações de grafeno. As medidas são realizadas comparando-se o sinal proveniente da cubeta contendo apenas o solvente (etanol), onde medimos a quantidade de luz do LED espalhada pela esfera integradora, com o sinal da solução proveniente da cubeta em uma segunda medida contendo o corante DCM diluído em etanol, inicialmente sem grafeno. Dessa forma mede-se a eficiência quântica do DCM. Nas medidas

subsequentes, adiciona-se gradualmente o grafeno à solução, de forma a observar a diminuição do sinal de fluorescência à medida que se aumenta a concentração de grafeno.

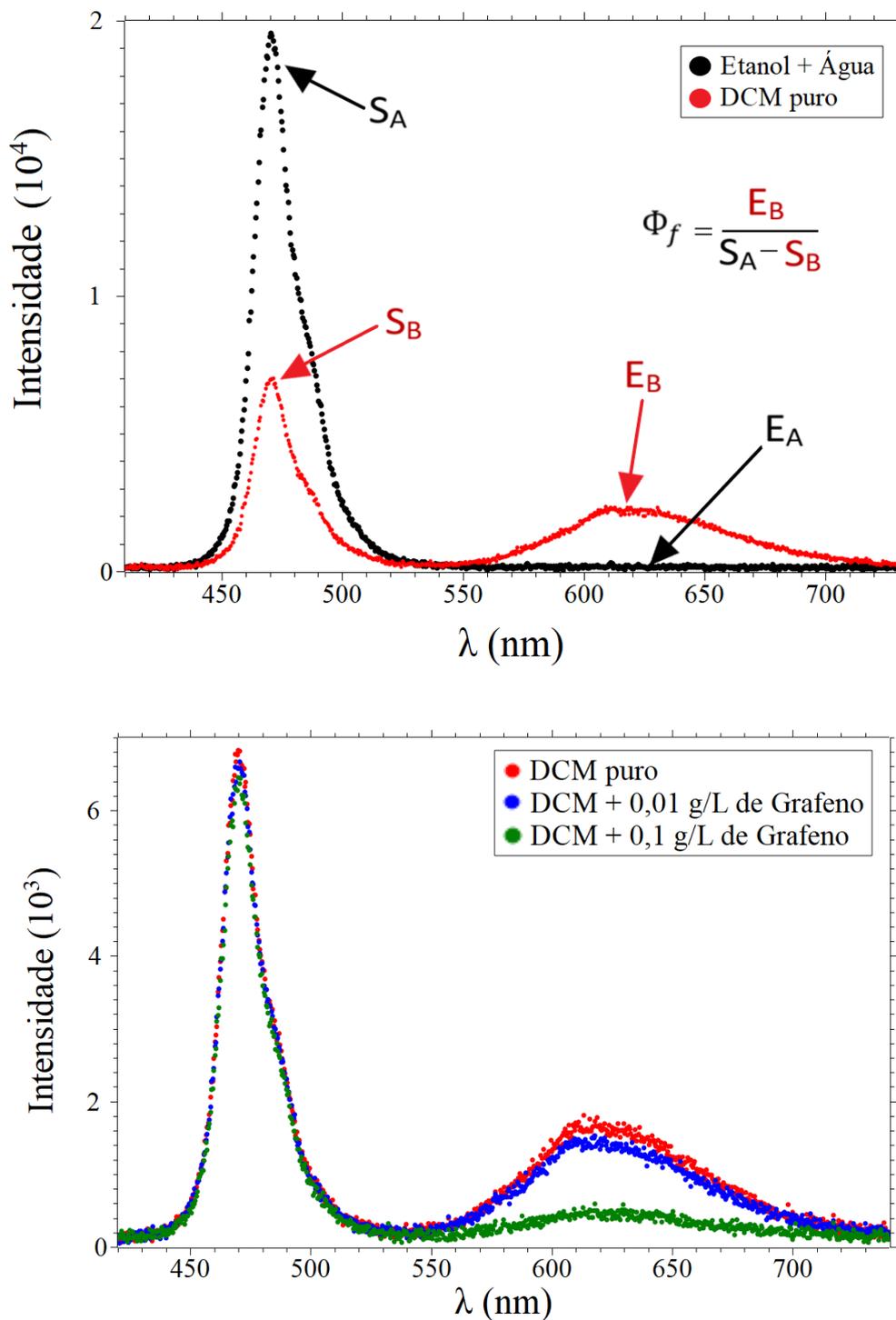


Figura 4.6 – Acima método de cálculo da eficiência quântica, abaixo variação da intensidade da fluorescência para soluções do corante fluorescente DCM dopado com concentrações distintas da solução de grafeno. Nas duas figuras observamos regiões de absorção (S, entre 450 a 500 nm) e de emissão de fluorescência (E, entre 550 e 700nm) relativas ao DCM.

Repetimos esta medida para várias diluições da solução de grafeno originárias de uma mesma solução matriz, e uma quantidade de vezes suficiente para um tratamento estatístico, onde no capítulo seguinte tratamos as médias de Φ_f em função da concentração de grafeno nas soluções, levando em conta o desvio padrão dos dados obtidos.

4.2 Análise da eficiência quântica (Φ_f - *Quantum efficiency yield*)

Nosso estudo se iniciou através da análise do comportamento da eficiência quântica (Φ_f) em uma solução contendo DCM dopado com grafeno. Utilizamos várias diluições das soluções de grafeno para dopar as soluções de DCM. Desta forma, conseguimos correlacionar a variação de Φ_f à concentração de grafeno nas diluições.

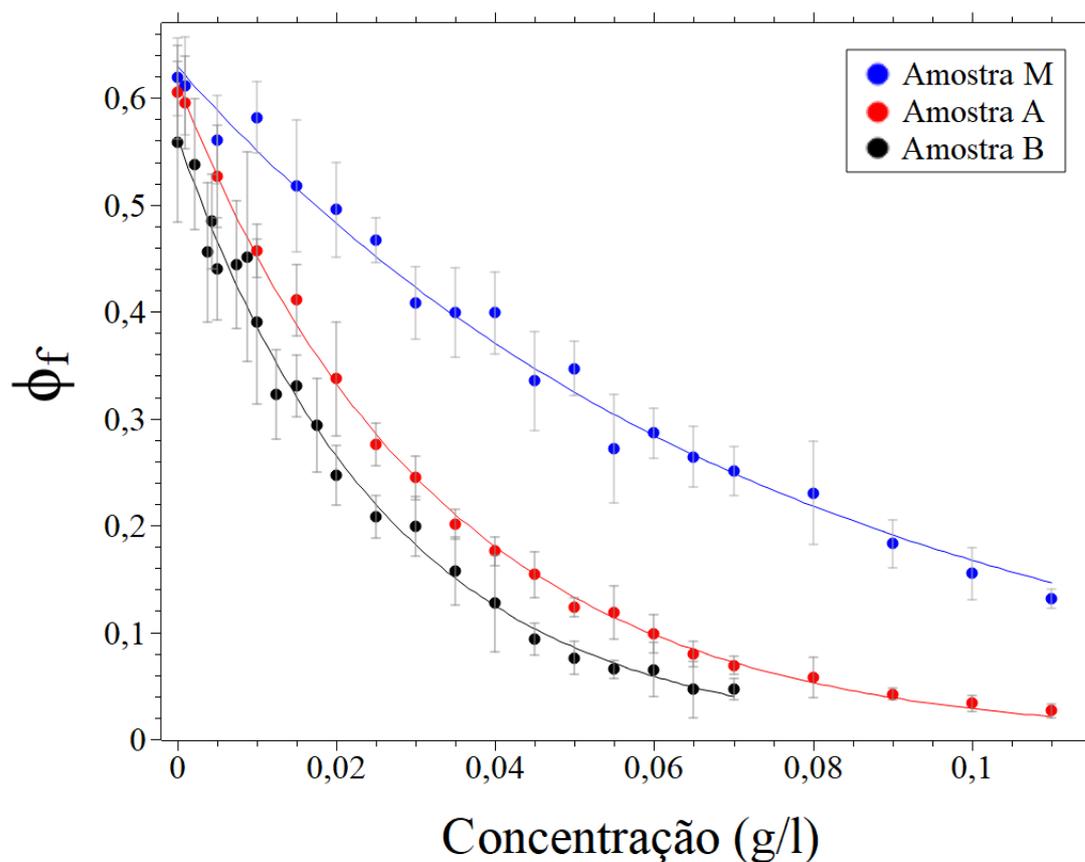


Figura 4.7 - Eficiência quântica (Φ_f) em função da concentração de grafeno para três amostras distintas, cujas características gerais estão descritas na Tabela 4.1. As linhas sólidas foram obtidas mediante ajuste dos dados experimentais utilizando a Eq. (4.2). Os parâmetros obtidos no ajuste estão listados na Tabela 4.2. Dados completos das amostras utilizadas são listados no apêndice C.

Nesta análise foram utilizadas diferentes amostras de grafeno fabricadas por LPE (*liquid-phase exfoliation*), que divergem em suas características tanto em concentração (g/l), como em área total e massa em função do número de camadas. Essas características são apresentadas na tabela 4.1 e seção 4.1.3.

A Figura 4.7 apresenta os valores de Φ_f obtidos das soluções de DCM em função da concentração de grafeno. As amostras A e B são originárias da amostra M, tendo adquirido características distintas após terem passado por diferentes processos de centrifugação: a amostra A foi submetida a uma força de 10 kG e a amostra B a 15 kG. O processo de centrifugação separa os flocos de grafeno com diferentes números de camadas do grafite. Sendo assim, as amostras A e B contém uma maior concentração de grafeno em relação à amostra M. A amostra M contém uma porcentagem pequena de grafeno, e uma porcentagem muito alta de grafite e nanoplaças de grafite.

O processo de medida de Φ_f consiste em dopar a solução de DCM com uma diluição da amostra de grafeno selecionada e repetir este processo para várias diluições da amostra de grafeno, gerando assim uma correlação entre Φ_f e a concentração das diluições.

Os dados experimentais mostrados no gráfico da Figura 4.7 foram ajustados utilizando-se de uma função de decaimento exponencial da forma:

$$\Phi_f(Q) = \Phi_{f_0} e^{-kQ}, \quad (4.2)$$

onde $\Phi_f(Q)$ se refere à eficiência quântica, Q a concentração de grafeno (em gramas por litro), Φ_{f_0} é o valor da eficiência quântica da solução de DCM puro (sem grafeno) e k é um parâmetro de ajuste que representa o coeficiente de decaimento exponencial da eficiência quântica com a concentração de grafeno na solução. Os valores extraídos dos parâmetros de ajuste Φ_{f_0} e k estão listados na Tabela 4.2.

AMOSTRAS	Φ_{f_0}	k (l/g)
M	(0,63 ± 0,01)	(13,2 ± 0,4)
A	(0,615 ± 0,004)	(30,7 ± 0,4)
B	(0,56 ± 0,01)	(38 ± 1)

Tabela 4.2 –Parâmetros encontrados para os ajustes das curvas de *quenching* utilizando a equação (4.2).

Analisando os resultados obtidos dos ajustes, observamos que o valor de Φ_{f_0} diverge muito pouco entre as amostras. Este valor está dentro dos parâmetros descritos na literatura para DCM diluído em álcoois, como o metanol ($\Phi_{f_0} = 0.43$) [26] e o n-propanol ($\Phi_{f_0} = 0.57$) [27].

Ao observarmos os valores do parâmetro k , notamos que esse é o fator mais relevante a ser considerado na equação (4.2), servindo para diferenciar as amostras. Observamos que este valor tende a ser maior para as amostras A e B. Esta diferença se dá devido à maior presença de grafeno nestas duas amostras, ao qual foram submetidas ao processo de centrifugação, diferente da amostra M, que contém uma maior porcentagem de grafite, conforme listado na tabela 4.1 (dados completos sobre as amostras estão listados nas tabelas C.1, C.2 e C.3 no apêndice C).

Uma vez que diferentes amostras (com diferentes teores de grafeno e grafite) apresentam comportamentos distintos de $\Phi_f(Q)$, concluímos que esse tipo de análise pode proporcionar uma maneira de se caracterizar o nível de teor de grafenos em uma amostra, sendo desta forma, um método de análise capaz de indicar o nível de esfoliação de uma amostra de grafeno obtida pelo método de esfoliação em fase líquida do grafite. Em termos analíticos, a tendência observada nos resultados mostrados na Fig. 4.5 indicam que, quanto maior a concentração de flocos de grafeno com poucas camadas, maior será o valor obtido para o fator de decaimento exponencial k .

Para uma dada amostra, para a qual o coeficiente k é bem conhecido, a medida da eficiência quântica Φ_f pode ser utilizada para se estimar a concentração de carbono (grafite e grafeno) contida em uma dada solução de DCM. Isso pode ser realizada através de uma simples manipulação da Eq. (4.2) para assumir a forma:

$$Q = -\frac{1}{k} \ln \left(\frac{\Phi_f}{\Phi_{f_0}} \right). \quad (4.3)$$

Esta pode ser uma rota alternativa e mais direta que termogravimetria para se determinar a concentração de soluções de grafeno, uma vez que o aparato experimental é mais simples. Porém, a falta de um valor universal para o coeficiente k gera um desafio para a utilização do método. Ademais, não está claro, até o momento, o motivo de se ter valores diferentes de k para amostras diferentes. Esses temas serão abordados na seção 4.4.

4.3 Análise pelo método de Stern-Volmer

Entender os mecanismos de interação entre o grafeno e o DCM é importante, pois permite traçar uma rota para possíveis métodos de caracterização através do efeito de *quenching*. Para avaliarmos este processo, consideramos os mecanismos de *quenching* descritos na literatura que tratam a interação entre uma solução fluorescente e um *quencher* [13], [14]. Analisamos nossos dados utilizando o método de Stern-Volmer, a fim de determinar os parâmetros que descrevem as interações estáticas e dinâmicas, conforme descritos na seção 2.2. Este método destaca-se como a rota mais utilizada na literatura para análise de *quenching* em soluções fluorescentes.

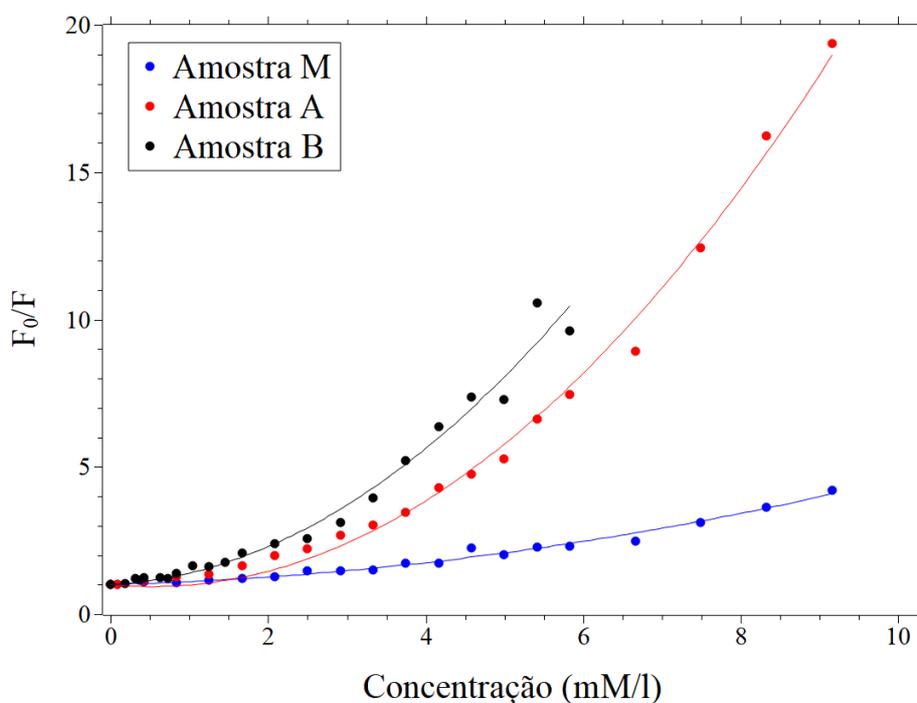


Figura 4.8 - Análise de Stern-Volmer e ajuste das curvas para as amostras M, A e B utilizando-se a Eq. (4.4).

O modelo de Stern-Volmer relaciona a concentração (em massa molar) do *quencher* à razão entre as intensidades da fluorescência sem a presença do *quencher* (F_0) e com a presença do *quencher* (F), na forma [13]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + (K_D + K_S)[Q] + K_D K_S [Q]^2, \quad (4.4)$$

onde $[Q]$ representa a concentração molar de grafeno nas soluções, K_D representa a constante de Stern-Volmer relacionada ao efeito de *quenching* dinâmico, e K_S representa a constante de Stern-Volmer relacionada ao efeito de *quenching* estático.

Utilizando o método de Stern-Volmer para os dados apresentados na Figura 4.7, obtém-se o gráfico apresentado na Figura 4.8, que foram ajustados pela equação:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + a [Q] + b[Q]^2, \quad (4.5)$$

os parâmetros a e b obtidos são apresentados na Tabela 4.3. Comparando-se as Eqs. (4.4) e (4.5), vemos que, a princípio, devemos ter $a = K_D + K_S$ e $b = K_D K_S$. Porém, os valores encontrados para os parâmetros a e b ao se ajustar os dados experimentais não permitem a determinação dos parâmetros K_D e K_S . Assim, este modelo não descreve nosso sistema, uma vez que os resultados obtidos não são coerentes com a teoria que descreve o modelo. Esta inconsistência pode estar relacionada ao fato da solução DCM e grafeno não formarem um complexo não fluorescente no caso estático, ou de não serem afetados por efeitos dinâmicos, uma vez que todo o experimento foi conduzido em temperatura ambiente. Porém, o ponto de divergência que consideramos como mais relevante é que o modelo de Stern-Volmer descreve a interação entre uma molécula fluorescente e um *quencher* molecular, diferente do conteúdo de grafeno utilizado no presente estudo. Sendo assim, a divergência certamente reside no fato do grafeno se comportar como um sólido bidimensional ao interagir com o DCM, o que indica que as propriedades geométricas do grafeno devem ser levadas em conta na análise.

AMOSTRAS	a	b
M	0,071	0,029
A	-0,257	0,242
B	0,132	0,256

Tabela 4.3 – Resultados obtidos pelo ajuste dos dados através da equação de Stern-Volmer

4.4 Modelo de concentração de área

Vimos na seção anterior que o método de Stern-Volmer apresentou resultados inconsistentes ao ser aplicado na análise da variação da eficiência quântica em relação à concentração de grafeno em uma solução de DCM. Além disso, vimos na seção 4.1 que, apesar da análise de eficiência quântica em função da concentração de grafeno poder ser útil para a determinação do nível de exfoliação de uma dada amostra, não foi possível obter resultados que mostrem uma relação clara da interação entre o grafeno e o corante fluorescente DCM. Levando-se em conta esses resultados, criamos uma nova metodologia para analisar a interação entre o DCM e as amostras de grafeno. O método utiliza-se do fato de o grafeno não ser um *quencher* molecular, mas sim um objeto de dimensões nanométricas. De forma bastante resumida, consideramos que a interação do grafeno com o DCM deve ser proporcional à área de grafeno exposta na solução e, sendo assim, uma concentração em área superficial deve ser mais apropriada para se descrever o fenômeno que a concentração de massa. Esse modelo é especialmente importante para amostras com uma ampla distribuição de número de camadas, uma vez que apenas os átomos localizados nas camadas mais externas devem contribuir para o efeito de *quenching*. O modelo proposto leva em conta os dados gerados pelas medidas de AFM, que nos permite relacionar a concentração (g/l) de cada diluição das amostras de grafeno à sua respectiva área superficial, o que leva à determinação daquilo que denominamos por concentração de área, expressa em m^2/l .

O modelo considera o número de camadas N , o tamanho lateral médio dos flocos, L , e a distância entre as camadas $c_0 = 0,335 \text{ nm}$ [17]. Inicialmente, tratamos os flocos de grafeno multicamadas como sendo um paralelepípedo de base quadrada com lado L e altura h , conforme ilustrado na Figura 4.9. Sendo assim, a área superficial do floco, A_F é dada por:

$$A_F(L, N) = 2L^2 + 4Lh = 2L^2 + 4c_0L(N - 1). \quad (4.6)$$

Como, em geral, $c_0 \ll L$ e $c_0L \ll L^2$, podemos aproximar a área do floco por:

$$A_F(L, N) \approx 2L^2 \quad . \quad (4.7)$$

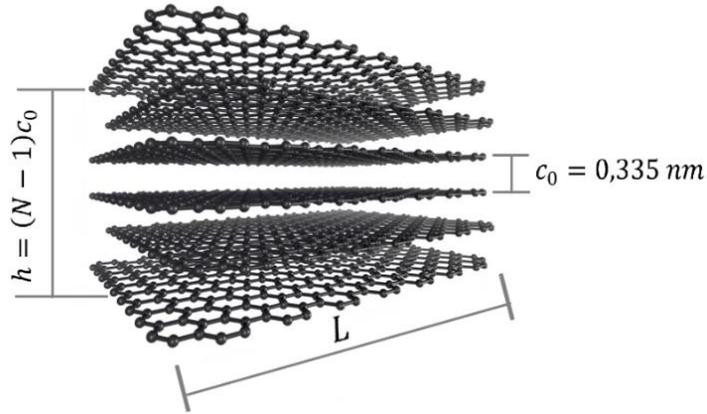


Figura 4.9 – Estrutura de grafeno e suas dimensões.

Ou seja, a área das paredes laterais é irrisória. Para relacionarmos a massa com a área temos de levar em consideração o número de átomos por floco. Conhecendo o valor da área da célula unitária do grafeno (A_0), que é dada por:

$$A_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0^2 \quad , \quad (4.8)$$

e considerando o fato de que cada célula contém 2 átomos de carbono, podemos encontrar o número de átomos em um floco de grafeno n em função de seu número de camadas (N) e comprimento lateral médio (L) na forma:

$$n(L, N) = 2 \frac{L^2 N}{A_0} = \frac{4\sqrt{3}NL^2}{3a_0^2} \quad , \quad (4.9)$$

onde $a_0 \approx 2,46\text{\AA}$ é o parâmetro de rede do grafeno. Tomando a massa atômica do carbono e utilizando a constante de Avogadro A_V , relacionamos o número de átomos por floco de grafeno com sua massa na forma:

$$m_F(L, N) = 12 \frac{n(L, N)}{A_V} \quad . \quad (4.10)$$

Inserindo a equação (4.9) na equação (4.10), obtemos:

$$m_F(L, N) = \frac{16\sqrt{3}NL^2}{A_V a_0^2} \quad . \quad (4.11)$$

Substituindo a equação (4.7) em (4.11), podemos expressar a massa do floco de grafeno em função da área:

$$m_F(L, N) = \frac{8\sqrt{3}}{A_V a_0^2} N A_F(L, N) \quad . \quad (4.12)$$

Essa relação pode ser estabelecida experimentalmente com base nos dados de AFM, que fornecem informação detalhada sobre a área total por número de camadas (dados apresentados no apêndice C). Apesar de a Eq. (4.12) ter sido construída para um único floco, ela pode ser estendida a todos os flocos com o mesmo número de camadas N , podendo ser reescrita com a forma:

$$m_N = \frac{8\sqrt{3}}{A_V a_0^2} N \cdot A_N \quad . \quad (4.13)$$

A grandeza m_N representa a massa total contida em flocos com N camadas em uma dada amostra, e A_N representa a área superficial total dada pela soma das áreas desses mesmos flocos.

Considerando a equação (4.13), podemos encontrar uma relação direta entre a massa total de grafeno das soluções e a área superficial total relacionada a essa massa. Para tanto, consideramos que a massa total (m_T) da solução é dada pela soma da massa dos flocos de grafeno na seguinte forma:

$$m_T = \sum_N m_N = \frac{8\sqrt{3}}{A_V a_0^2} \sum_N N A_N \quad . \quad (4.14)$$

Com base no fato de que toda medida de AFM utiliza de uma certa porção de volume V da amostra, podemos escrever a concentração da solução (ρ) e a concentração de área para um dado número de camadas (ρ_N^A) como:

$$\rho = \frac{m_T}{V} \quad , \quad \rho_N^A = \frac{A_N}{V} \quad . \quad (4.15)$$

Considerando as relações de proporcionalidade acima, estabelecemos uma relação direta entre a concentração de área para um dado número de camadas e a concentração total em massa com a forma:

$$\rho_N^A = \frac{A_N}{m_T} \rho \quad . \quad (4.16)$$

Finalmente, conhecendo-se os valores de A_N para cada N , podemos utilizar a expressão

$$\rho^A = 2 \frac{\rho}{m_T} \sum_N A_N = 2 \frac{A_T}{m_T} \rho \quad , \quad (4.17)$$

para obter a concentração total da solução em área, ρ^A , a partir da concentração total em massa, ρ . O fator 2 foi inserido na Eq. (4.17) levando-se em conta o fato de que, ao passo que as medidas de AFM só medem a superfície superior dos flocos (superfície exposta), nas medidas de fluorescência o grafeno está suspenso em uma solução líquida, o que lhe confere o dobro de área de interação com o corante fluorescente em relação à área medida por AFM. Por fim, utilizando-se as Eqs. (4.17), (4.14) e (4.13), obtemos uma relação direta entre ρ e ρ^A com a forma:

$$\rho^A = 2 \frac{A_V a_0^2}{8\sqrt{3}} \frac{\sum_N A_N}{\sum_N (N A_N)} \rho, \quad (4.18)$$

onde as relações de área para um dado número de camadas podem ser obtidas por AFM.

Considerando-se os valores dos termos constantes, temos:

$$\rho^A = \alpha \beta \rho, \quad (4.19)$$

com

$$\alpha = 5,26 \times 10^3 \frac{m^2}{g} \quad e \quad \beta = \frac{\sum_N A_N}{\sum_N (N A_N)}. \quad (4.20)$$

Note que todos os fatores que precedem a concentração ρ na Eq. (4.19) são constantes para uma dada amostra. Como explicado anteriormente, o fator β deve ser obtido

experimentalmente através de medidas de AFM. Os valores de A_N para as amostras M, A e B podem ser obtidos nas Tabelas C1, C2 e C3, respectivamente, no Apêndice C. Dada a sua distribuição, para cada amostra encontramos um fator de correlação β , uma vez que este fator é determinado de acordo com as características das amostras. Assim para cada amostra obtemos os valores listados na Tabela 4.4.

Ao aplicarmos o modelo nas amostras M, A e B, temos o resultado apresentado na Figura 4.10. Na Fig. 4.10(a) temos o resultado já mostrado anteriormente (Fig. 4.7), onde relacionamos a eficiência quântica (Φ_f) à concentração para diversas diluições das amostras de grafeno. Ao aplicarmos a relação (4.19) aos valores da concentração em massa, obtemos os valores de concentração em área, gerando o gráfico mostrado na Fig. 4.10 (b).

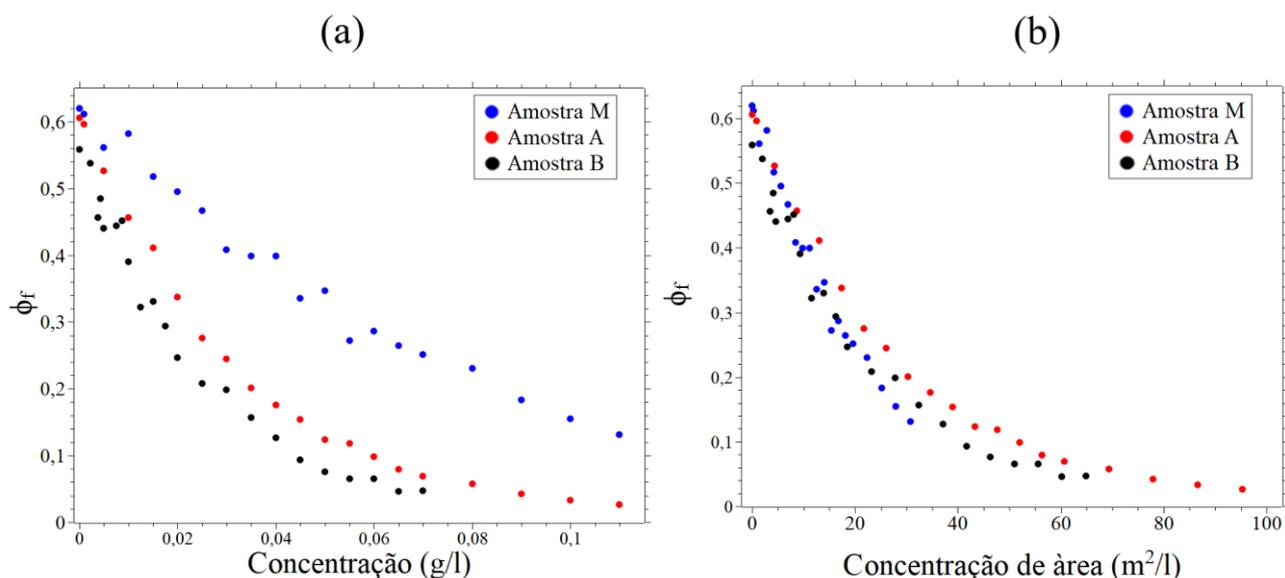


Figura 4.10 – Eficiência quântica (Φ_f) em função da concentração das diluições das amostras de grafeno. Em (a), tem-se a concentração em massa ao passo que, em (b), tem-se a concentração em termos de área superficial.

Os resultados apresentados na Fig. 4.10(b) demonstram uma forte dependência do *quenching* com a área superficial. Vemos que, ao considerarmos a densidade de área, as curvas colapsam uma sobre a outra. Isto nos leva à conclusão de que a interação entre o corante fluorescente DCM e o grafeno está fortemente ligado à quantidade de área superficial presente nas amostras. O resultado mostrado na Fig. 4.10(b) indica que, para se obter uma relação universal para a eficiência quântica, deve-se considerar a densidade de área. Essa relação é

obtida através do ajuste exponencial dos dados das amostras M, A, e B, mostrado no gráfico da Figura 4.11. O ajuste foi realizado seguindo a relação

$$\Phi_f(\rho^A) = \Phi_{f_0} e^{-K_A \cdot \rho^A}, \quad (4.21)$$

onde obtivemos os parâmetros $\Phi_{f_0} = (0,60 \pm 0,05)$ e $K_A = (0,040 \pm 0,006) \text{ l/m}^2$. Como dito anteriormente, o colapso dos dados em uma mesma curva nos leva a crer que a relação (4.21) se trata de uma relação universal para o *quenching* do DCM devido ao contato com grafeno em solução aquosa.

AMOSTRAS	M	A	B
β	0,053	0,163	0,175

Tabela 4.4 – Valores de β obtidos para as amostras M, A e B

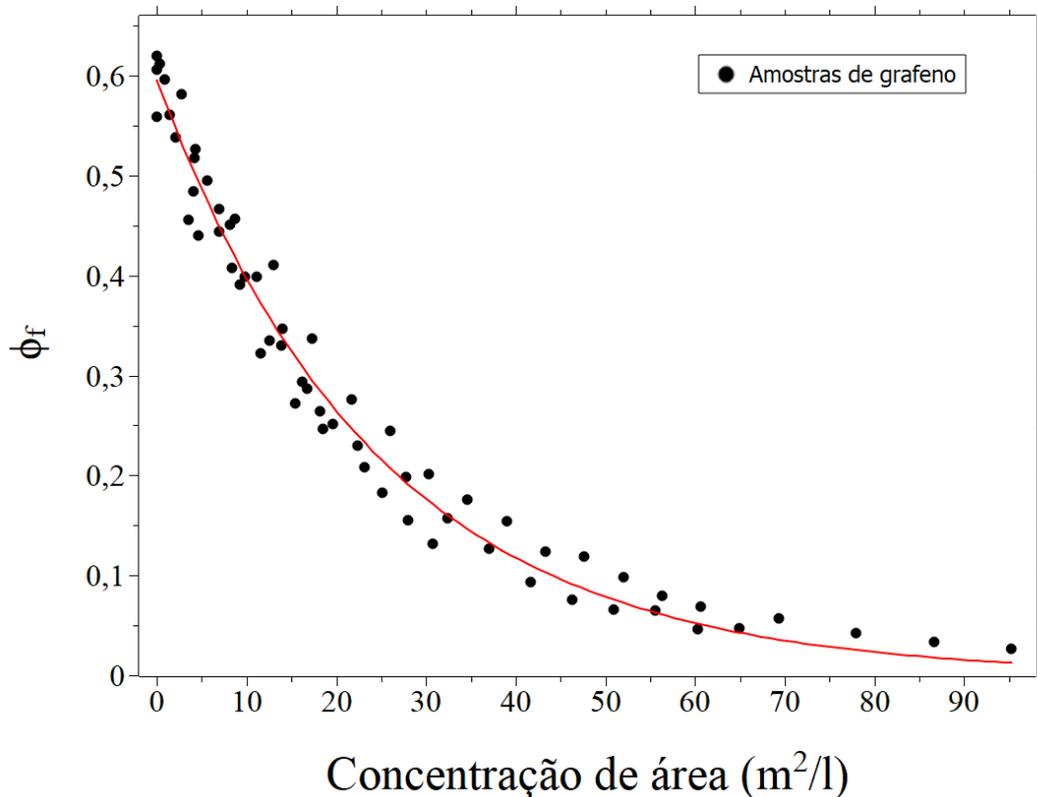


Figura 4.11 - Ajuste exponencial da eficiência quântica (Φ_f) em função da concentração de área (ρ^A) para as amostras M, A e B.

5. Conclusão e perspectivas

Recentemente tem sido reportado na literatura que a rota de produção de grafeno que apresenta maior eficiência para aplicação em larga escala se dá pelo método de LPE [9]. Deste fato surge a demanda por técnicas de caracterização que sejam de baixo custo, eficientes e que possam ser implementadas em linhas de produção, seja para controle dos parâmetros de produção ou como técnica de caracterização. Tentando suprir uma pequena parcela desta demanda, desenvolvemos neste trabalho um método para medida de concentração de grafenos em solução aquosa por meio de extinção de fluorescência de um fluoróforo adicionado à solução.

Obtivemos um resultado promissor analisando a interação entre o grafeno e o corante fluorescente (DCM). Foi possível correlacionar a concentração do grafeno nas soluções ao efeito de *quenching* do sinal fluorescente do corante. Uma análise sistemática permitiu estabelecer uma relação entre a concentração de grafeno (g/l) e a eficiência quântica da fluorescência. Com base nos resultados, concluímos que esse tipo de análise pode proporcionar uma maneira de se detectar o nível de esfoliação de uma amostra de grafeno obtida pelo método de esfoliação em fase líquida do grafite. Em termos analíticos, a tendência observada nos resultados indica que, quanto maior a concentração de flocos de grafeno com poucas camadas, maior será a taxa de decaimento exponencial da eficiência quântica. Porém, os resultados demonstraram que a dependência da eficiência quântica da emissão do fluoróforo (DCM) com a concentração em massa de grafeno na solução depende do grau de esfoliação do grafeno contido na amostra (teor de grafite contido).

Investigamos também a natureza da interação entre o corante fluorescente e o grafeno utilizando o método de Stern-Volmer, que é amplamente utilizado para análise de sistemas fluorescentes[13]. Nossos resultados se mostraram inconsistentes com este modelo.

Com base nas medidas de AFM (apêndice C) chegou-se à conclusão de que a concentração de área superficial de grafeno nas soluções é fator preponderante no processo de extinção da luminescência. O resultado central dessa análise é apresentado na Fig. 4.10(b), através da qual se observa que o efeito de *quenching* apresenta uma forte dependência com a concentração de área superficial de grafeno contida na solução. O resultado indica que, ao se tomar a concentração em termos de área superficial do grafeno por volume da solução, obtém-se uma relação entre a eficiência quântica e a concentração em área que é válida para todas amostras analisadas, independentemente do nível de esfoliação. Esses resultados indicam que o fator preponderante nessa interação é a área de grafeno exposta ao fluoróforo.

Os próximos passos deste desenvolvimento serão:

- Aprofundar o entendimento da natureza da interação entre o grafeno e o fluoróforo.
- Desenvolver uma metodologia de calibração da técnica utilizando informações de outras técnicas já estabelecidas e bem descritas no meio científico, como por exemplo gravimetria e absorção por UV-vis.
- Gerar um protótipo comercial do aparato que foi desenvolvido neste experimento afim de se criar um produto de baixo custo e versatilidade que possa ser utilizado na caracterização de grafeno produzido por LPE.

6. Referências

- [1] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947.
- [2] K. S. Novoselov, “Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, no. 3, p. 837, 2011.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, and et al, “Electric field in atomically thin carbon films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.
- [4] A. K. Geim and I. V Grigorieva, “Van der Waals heterostructures.,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–25, 2013.
- [5] A. C. Ferrari *et al.*, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems.,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 11, pp. 4598–810, 2015.
- [6] B. Davaji *et al.*, “A patterned single layer graphene resistance temperature sensor,” *Sci. Rep.*, pp. 1–10, 2017.
- [7] V. Berry, “Impermeability of graphene and its applications,” *Carbon N. Y.*, vol. 62, pp. 1–10, 2013.
- [8] H. Wang, H. Zhao, G. Hu, S. Li, H. Su, and J. Zhang, “Graphene Based Surface Plasmon Polariton Modulator Controlled by Ferroelectric Domains in Lithium Niobate,” *Nat. Publ. Gr.*, no. July, pp. 1–8, 2015.
- [9] A. Amiri, M. Naraghi, G. Ahmadi, M. Soleymaniha, and M. Shanbedi, “A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges,” *FlatChem*, vol. 8, pp. 40–71, 2018.
- [10] D. Nuvoli *et al.*, “High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3428–3431, 2011.
- [11] P. S. Toth, S. J. Haigh, A. K. Rabiou, A. N. J. Rodgers, A. M. Rakowski, and R. A. W. Dryfe, “Preparation of low-dimensional carbon material-based metal nanocomposites using a polarizable organic/water interface,” *J. Mater. Res.*, vol. 30, no. 18, pp. 2679–2687, 2015.

- [12] R. S. Swathi and K. L. Sebastian, “Resonance energy transfer from a dye molecule to graphene,” *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 5, 2008.
- [13] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Springer, 2006.
- [14] Joseph R. Lakowicz, *Topics in Fluorescence Spectroscopy Volume 2 Principles*. New York: Plenum Press, 1991.
- [15] J. Kim, L. J. Cote, F. Kim, and J. Huang, “Visualizing graphene based sheets by fluorescence quenching microscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 1, pp. 260–267, 2009.
- [16] J. R. Lakowicz, *Topics in Fluorescence Spectroscopy Volume 1 Techniques*. 1999.
- [17] R. S. G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. World Scientific, 1998.
- [18] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 5^a. .
- [19] Rodney Loudon, *The quantum theory of light*. Oxford university press, 1983.
- [20] D. J. S. Birch, G. Hungerford, R. E. Imhof, and A. S. Holmes, “The fluorescence properties of DCM,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 178, no. 2–3, pp. 177–184, 1991.
- [21] D. W. Johnson, B. P. Dobson, and K. S. Coleman, “A manufacturing perspective on graphene dispersions,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 367–382, 2015.
- [22] A. P. Kauling *et al.*, “The Worldwide Graphene Flake Production,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 44, pp. 1–6, 2018.
- [23] M. Quintana, J. I. Tapia, and M. Prato, “Liquid-phase exfoliated graphene: Functionalization, characterization, and applications,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 2328–2338, 2014.
- [24] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010.
- [25] M. R. M. MEYER, J.C. MIALOCQ, “Fluorescence lifetime measurements of the two isomers of the laser dye DCM,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 150, no. 6, pp. 0–6, 1988.
- [26] A. J. Bourson, D. Doizi, D. Lambert, T. Sacaze, B. Valeur, “A derivative of laser dye DCM highly soluble in alcohols,” *Opt. Commun.*, vol. 72, no. 6, pp. 367–370, 1989.
- [27] S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto, V. I. Stepuro, A. P. Stupak, and A. A. Turban, “Fluorescence and electronic structure of the laser dye DCM in solutions and in polymethylmethacrylate,” *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 71, no. 2, pp. 194–201, 2004.
- [28] P. Bøggild, “The war on fake graphene,” *Nature*, vol. 562, no. 7728, pp. 502–503, 2018.

-
- [29] C. M. do Nascimento, “Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência de fatores externos, via primeiros princípios,” Universidade Federal do Pará, 2012.
- [30] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. New York: Oxford university press, 2001.

Apêndice A

Modelo Tight Binding para determinação da dispersão de energia dos elétrons π do grafeno

As matrizes \hat{H} e \hat{S} , apresentadas na equação (3.7), são matrizes $n \times n$, chamadas de matriz de transferência e matriz de sobreposição, respectivamente.

Seus elementos de matriz são definidos por:

$$\begin{aligned} H_{ij}(\vec{k}) &= \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle \\ &(i, j = 1, \dots, n) \quad (A.1) \\ S_{ij} &= \langle \phi_i | \phi_j \rangle \end{aligned}$$

O Hamiltoniano do cristal (\hat{H}) pode ser escrito como:

$$\hat{H}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i U_i(\vec{r}) + \Delta U_i(\vec{r}), \quad (i = A, B),$$

com

$$U_A(\vec{r}) = U_A(\vec{r} + \vec{R}); \quad \Delta U_A(\vec{r}) = \Delta U_A(\vec{r} + \vec{R}) \quad (A.2)$$

$$U_B(\vec{r}) = U_B(\vec{r} + \vec{B} + \vec{R}); \quad \Delta U_B(\vec{r}) = \Delta U_B(\vec{r} + \vec{B} + \vec{R}),$$

onde $U_i(\vec{r})$ e $\Delta U_i(\vec{r})$ correspondem à energia potencial associada à interação entre o elétron e os átomos de carbono (A e B), e a correção da energia na posição \vec{r} , respectivamente. O termo $\Delta U_i(\vec{r})$ corrige o potencial atômico de toda a rede cristalina.

A matriz de transferência $\hat{H}_{(2 \times 2)}$ é obtida substituindo a equação (3.6) na equação (A.1). Iniciamos o procedimento calculando os termos diagonais, H_{ii} ($i = A, B$), que são dados por:

$$\begin{aligned}
H_{AA} &= \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{H} | \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} = \vec{R}'}^N \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{H} | \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) \rangle + \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} = \vec{R}' \pm \vec{a}_1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{H} | \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \quad (A.3) \\
&\quad + (\text{termos com } \vec{R} - \vec{R}' \geq 2 \vec{a}_1)
\end{aligned}$$

A máxima contribuição dos termos diagonais é obtida quando $\vec{R} = \vec{R}'$, assim podemos, por simplicidade, negligenciar os demais termos na equação (A.2) para ter

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} = \vec{R}'}^N \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{H} | \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} = \vec{R}'}^N \int \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') \hat{H} \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \quad (A.4)$$

$$H_{AA} = \varepsilon_{2p_z}^*$$

onde cada integral na equação (A.4) só pode ser avaliada nas proximidades de cada átomo. Note que $\varepsilon_{2p_z}^*$ não é simplesmente a energia do elétron no caso de um átomo de carbono livre, pois o Hamiltoniano possui o termo $\Delta U_i(\vec{r})$. Podemos utilizar a mesma aproximação para calcularmos o elemento de diagonal referente ao átomo B, onde $H_{BB} = \varepsilon_{2p_z}^*$.

Para calcular os elementos de fora da diagonal, consideramos os três primeiros vizinhos do átomo do tipo A, dados pelos átomos do tipo B, conforme Fig. 3.1(a). As posições relativas dos átomos do tipo B em relação ao átomo central A são dadas pelos vetores:

$$\vec{\delta}_1 = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), \quad \vec{\delta}_2 = \left(-\frac{2a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{\delta}_3 = \left(-\frac{2a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right). \quad (A.5)$$

Dessa forma, os elementos da diagonal são determinados ao resolvermos:

$$H_{AB} = \langle \phi_A | \hat{H} | \phi_B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') | \hat{H} | \phi_B(\vec{r} - \vec{B} - \vec{R}) \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}=\vec{R}'\pm\vec{\delta}_i}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \langle \phi_A(\vec{r}-\vec{R}') | \hat{H} | \phi_B(\vec{r}-\vec{R}) \rangle, \quad (i = 1,2,3) \quad (A.6) \\
&= \gamma \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3} \right) = \gamma f(\vec{k})
\end{aligned}$$

onde γ é dado por:

$$\gamma = \langle \phi_A(\vec{r}-\vec{R}') | \hat{H} | \phi_B(\vec{r}-\vec{R}+\vec{\delta}_i) \rangle, \quad (i = 1,2,3) \quad (A.7)$$

Substituindo os valores dados em (A.5) na equação (A.6) e calculando os produtos $\vec{k}\cdot\vec{\delta}_i$, obtemos o valor de $f(\vec{k})$:

$$\begin{aligned}
f(\vec{k}) &= \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3} \right) \\
f(\vec{k}) &= e^{i\vec{k}_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-i\vec{k}_x \frac{a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{k_y a}{\sqrt{3}}\right) \quad (A.8)
\end{aligned}$$

Sendo \hat{H} um operador Hermitiano ($\hat{H} = \hat{H}^\dagger$), temos que $H_{AB} = H_{BA}^*$, onde o símbolo * denota complexo conjugado. Para calcularmos a matriz de sobreposição \hat{S} , consideramos que estados de átomos diferentes não se sobrepõe, ou seja:

$$\langle \phi_i(\vec{r}-\vec{R}_i) | \phi_j(\vec{r}-\vec{R}'_j) \rangle = \begin{cases} 1 & \text{se } \vec{R}_i = \vec{R}'_j; j = j' \\ 0 & \text{caso contrario} \end{cases} \quad (A.9)$$

Assim, o termo de sobreposição assume a forma:

$$s_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_i, \vec{R}'_j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}'_i - \vec{R}_j)} \langle \phi_i(\vec{r}-\vec{R}_i) | \phi_j(\vec{r}-\vec{R}'_j) \rangle \quad (A.10)$$

Finalmente, tem-se que:

$$s_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_A, \vec{R}'_A} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}'_A - \vec{R}_A)} \delta_{\vec{R}_A, \vec{R}'_A} = 1 \quad (A.11)$$

Da mesma forma $s_{BB} = 1$. Para calcularmos os elementos de matriz fora da diagonal principal da matriz de sobreposição, utilizamos o mesmo método adotado ao calcularmos os termos H_{ij} .

Assim sendo, obtemos $S_{AB} = sf(\vec{k}) = S_{BA}^*$, onde:

$$s = \langle \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \phi_B(\vec{r} - \vec{R}' + \vec{\delta}_i) \rangle, (i = 1,2,3) \quad . \quad (A.12)$$

Assim, a forma final das matrizes de transferência e de sobreposição são dadas por:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p_z}^* & \gamma f(\vec{k}) \\ \gamma f(\vec{k}) & \varepsilon_{2p_z}^* \end{pmatrix} \quad \hat{S} = \begin{pmatrix} 1 & sf(\vec{k}) \\ sf(\vec{k}) & 1 \end{pmatrix} \quad (A.13)$$

Ao resolvermos a equação secular dada pela equação (3.8), encontramos os autovalores de $E(\vec{k})$ dados em função dos vetores de onda da rede recíproca $\vec{k} = (\vec{k}_x, \vec{k}_y)$:

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p_z}^* \pm \gamma w(\vec{k})}{1 \pm sw(\vec{k})} \quad , \quad (A.14)$$

onde:

$$w(\vec{k}) = |f(\vec{k})|^2 = \sqrt{\left(1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_y\right)\right)} \quad (A.15)$$

O modelo *tight binding* não é suficiente para determinar totalmente a estrutura eletrônica dos cristais, pois os parâmetros ε_2^* , γ e s precisam ser determinados por cálculos de primeiros princípios, ou experimentalmente. Ao, substituirmos esses valores na equação (A.14) por $\varepsilon_{2p_z}^* = 0$, $\gamma = -3,033eV$ e $s = 0,129$ [17], obtemos a relação de dispersão de energia dos elétrons π na primeira zona de Brillouin, apresentado na figura A1(a).

Uma maneira de analisarmos o comportamento da relação de dispersão dos elétrons π é avaliado seus valores ao longo do perímetro que circunda os pontos de alta simetria da PZB, representado pelo triângulo destacado na figura 3.1(b). Na figura A.1(b) temos a variação da energia ao longo dos pontos de alta simetria, sendo descritos pela banda antiligante π^* e banda ligante π . As bandas π^* e π tem uma degenerescência no ponto K onde se encontram. Havendo

dois elétrons π por célula unitária, estes ocupam a banda de menor energia π , fazendo com que essa banda esteja completa. Assim, o nível de Fermi se posiciona no topo da banda de valência π . A existência de um *gap* de energia nulo no ponto K é decorrente das propriedades de simetria do hexágono para átomos iguais, no nosso caso, os átomos A e B da rede direta, que possuem as mesmas características. Caso contrário, sendo A e B átomos distintos, o valor de $\varepsilon_{2p_z}^*$ seria não nulo, variando de acordo com o tipo de átomo, sendo portanto diferentes para A e B, gerando assim um *gap* de energia entre a banda de valência π e de condução π^* .

Uma maneira de descrever analiticamente a estrutura eletrônica do grafeno é considerando o valor da integral de sobreposição como $s = 0$. Assim as bandas π^* e π se tornam simétricas em torno de $E(\vec{k}) = \varepsilon_{2p_z}^*$, e a estrutura eletrônica do grafeno pode ser descrita pela relação:

$$E(\vec{k}) = \pm \gamma \sqrt{\left(1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{a}{2} k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2} k_y\right)\right)} \quad (\text{A.16})$$

Para analisarmos o comportamento da equação (A.16) nas vizinhanças do ponto de simetria K, precisamos deslocar nossa origem do sistema de coordenadas para o ponto:

$$\mathbb{K} = \left(0, \frac{4\pi}{3a}\right) \quad (\text{A.17})$$

Da equação (A.14) obtemos:

$$E(\vec{\mathbb{K}} - \vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p_z}^* \pm \gamma w (\vec{\mathbb{K}} - \vec{k})}{1 \pm s w (\vec{\mathbb{K}} - \vec{k})} \quad , \quad (\text{A.18})$$

Considerando as aproximações descritas acima, onde $\varepsilon_{2p_z}^* = 0$ e $s = 0$, e substituindo (A.17) na equação (A.15), obtemos:

$$E(\vec{\mathbb{K}} - \vec{k}) = \pm \gamma w (\vec{\mathbb{K}} - \vec{k}) \Rightarrow E(\vec{\mathbb{K}} - \vec{k}) = \pm \gamma \frac{\sqrt{3}}{2} k a \quad , \quad (\text{A.19})$$

com $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ e γ dado por (A.7).

Este é um resultado importante pois evidencia o comportamento linear em torno do ponto K formando um cone, denominado por cone de Dirac, mostrado Figura A.1(c). Este comportamento é o responsável pelas propriedades ópticas e eletrônicas do grafeno. O resultado (A.19) é de extrema importância quando descrevermos os processos de transferência de energia do corante fluorescente DCM para o grafeno.

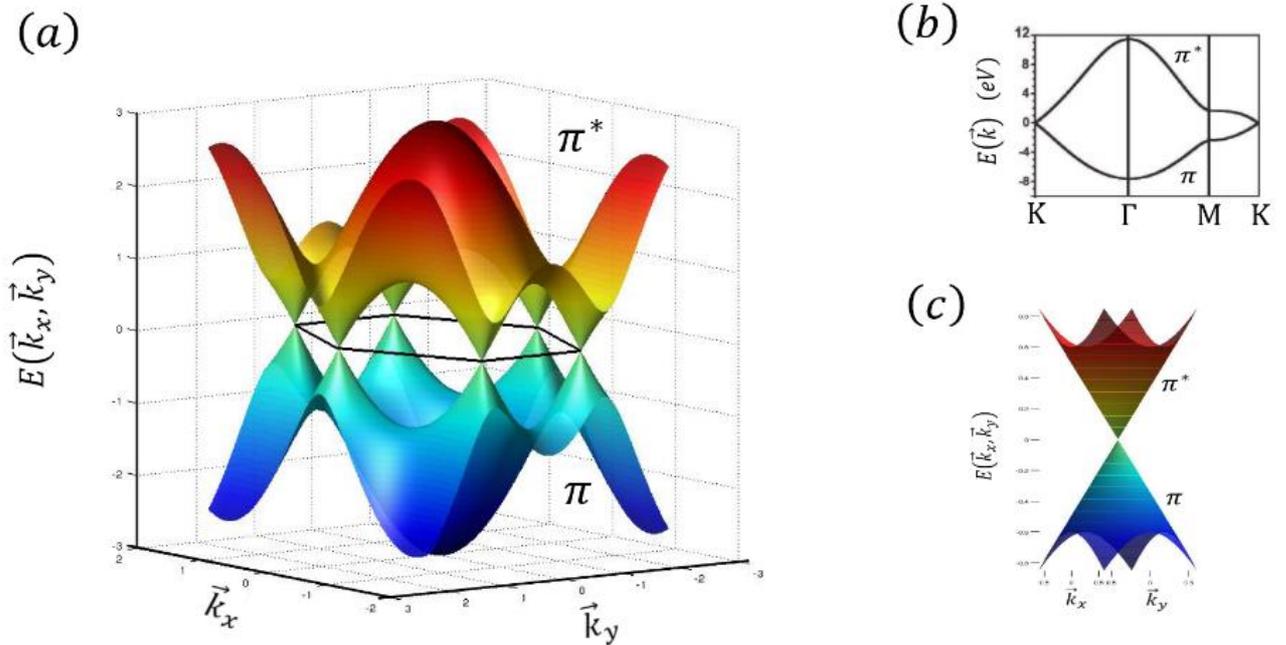


Figura A.1 - (a) Visão 3D das curvas de dispersão para o grafeno (esquerda) via tight-binding para primeiros vizinhos. A parte positiva do eixo z (superior do gráfico) representa a banda de condução (π^*), enquanto que a negativa representa a banda de valência (π). O hexágono central e a ZB, que se toca nos pontos K. A direita em (c), e mostrada a mesma equação plotada para pequenas energias e próximo ao ponto K, denominado cone de Dirac, em (b) gráfico de dispersão de energia sobre os pontos de alta simetria Γ , K e M [29].

Apêndice B

Um conjunto maior de medidas foi analisado, porem diferente das amostras M, A e B que se originam de uma mesma amostra matriz, as amostras listadas aqui se originam de amostras matrizes diferentes, porem produzidas pelo mesmo processo (LPE) e pelos mesmos métodos seguidos pelos técnicos do projeto MGgrafeno. As amostras listadas abaixo se aproximam muito da amostra M, pois também não foram centrifugadas. As amostras 1, 2 e 3 foram caracterizadas utilizando termogravimetria, com concentrações 1,58 g/l , 1,01 g/l e 0,17 g/l respectivamente, e AFM com suas características gerais apresentados na tabela A.1.

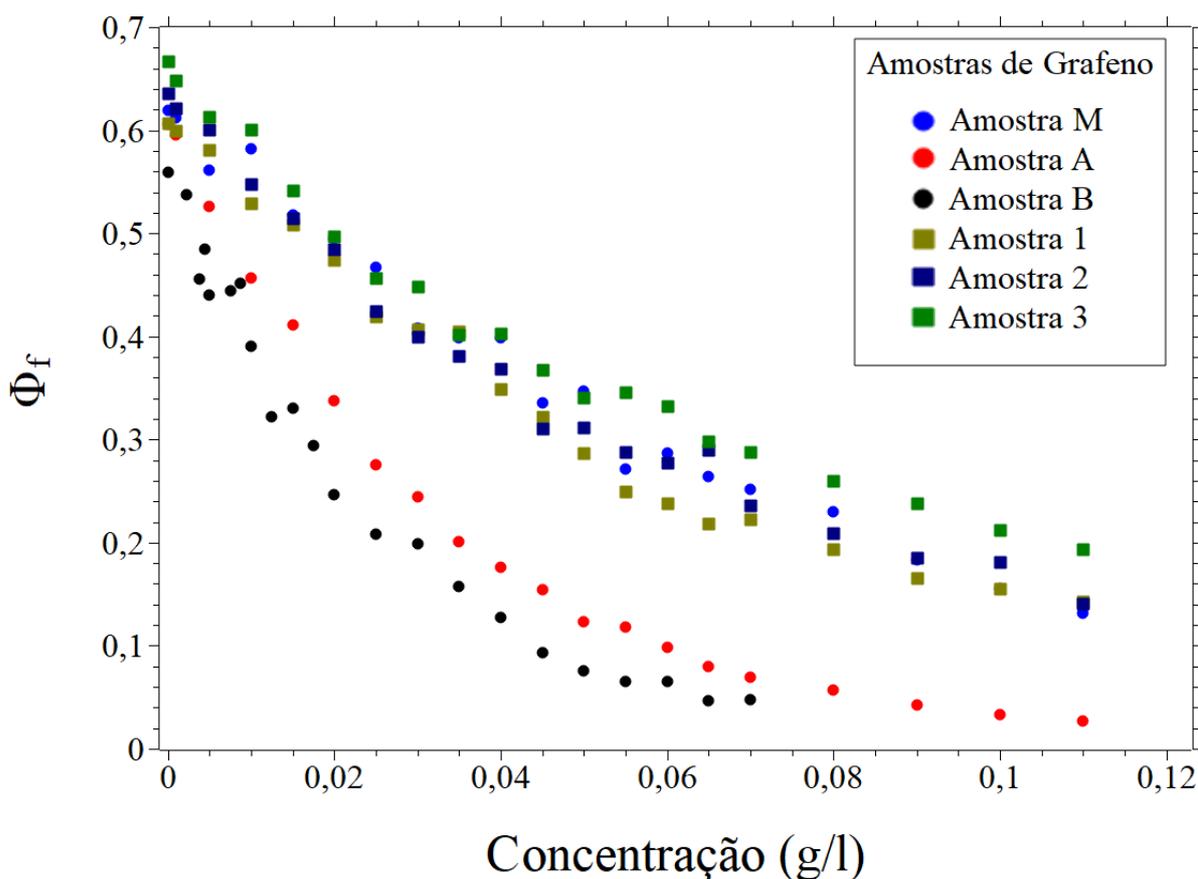


Figura B.1 - Eficiência quântica (Φ_f) para amostras de grafeno com características e concentrações descritas na tabela 4.1 e tabela B.1.

Número de camadas	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	Número de flocos	Área (nm ²)	Número de flocos	Área (nm ²)	Número de flocos	Área (nm ²)
1 - 5	81.21 %	28.96 %	85,93%	16,63%	65,95%	12,86%
6 - 10	13.90 %	19.21 %	9,06%	16,35%	22,87%	12,24%
11- 20	3.42 %	16.94 %	2,86%	12,59%	7,70%	16,48%
>20	1.48 %	34.89 %	2,15%	54,42%	3,47%	58,42%
Total	11299,00	32572100,002	2936,00	14195600,00	1727,00	6481700,00(nm²)

Tabela B.1 – Características das amostras de grafeno utilizadas. Os dados referem-se a quantidade total de flocos de grafite e grafeno e a quantidade percentual bem como a área total e percentual, ambos distribuídos de acordo com o número de camadas. Estas medidas de AFM foram fornecidas pela equipe do projeto MGgrafeno

Analisando a figura B.1 observamos que as amostras não centrifugadas tem comportamento semelhante a amostra M em relação a variação da eficiência quântica. Ao ajustarmos conforme a equação (4.2) esta semelhança fica mais evidente, com os valores de k para as amostras não centrifugadas divergindo pouco entre si, conforme tabela abaixo:

AMOSTRAS	Φ_{f_0}	k
1	(0,61 ± 0,01)	(14,6 ± 0,3)
2	(0,62 ± 0,01)	(13,7 ± 0,3)
3	(0,65 ± 0,01)	(11,8 ± 0,3)
M	(0,63 ± 0,01)	(13,2 ± 0,4)
A	(0,615 ± 0,004)	(30,7 ± 0,4)
B	(0,56 ± 0,01)	(38 ± 1)

Tabela B.2–Parâmetros encontrados para os ajustes das curvas de *quenching* utilizando a equação (4.2).

Apêndice C

Tabelas geradas a partir dos dados de AFM das amostras M, A e B utilizados nos cálculos da seção 4.4 para determinar os coeficientes β (equação (4.20)).

Amostra M

Número de Camadas	Área (m ²)	Massa (g)	Número de Camadas	Área (m ²)	Massa (g)
1	5,46E-13	2,07E-16	34	9,85E-13	1,27E-14
2	4,19E-12	3,19E-15	35	4,07E-13	5,41E-15
3	5,78E-12	6,59E-15	36	3,98E-13	5,44E-15
4	4,39E-12	6,67E-15	37	3,18E-13	4,48E-15
5	3,46E-12	6,58E-15	38	3,60E-13	5,20E-15
6	2,92E-12	6,66E-15	39	4,50E-15	6,67E-17
7	2,32E-12	6,16E-15	40	9,09E-13	1,38E-14
8	2,02E-12	6,14E-15	41	5,34E-14	8,32E-16
9	2,01E-12	6,88E-15	42	1,96E-12	3,13E-14
10	1,36E-12	5,17E-15	43	3,80E-13	6,22E-15
11	1,58E-12	6,62E-15	44	1,21E-12	2,03E-14
12	1,16E-12	5,28E-15	45	2,23E-13	3,81E-15
13	1,82E-12	8,99E-15	46	6,41E-13	1,12E-14
14	1,09E-12	5,82E-15	47	2,76E-13	4,93E-15
15	1,44E-12	8,20E-15	48	1,81E-13	3,30E-15
16	1,05E-12	6,40E-15	49	2,02E-13	3,77E-15
17	1,26E-12	8,14E-15	50	1,47E-12	2,80E-14
18	8,95E-13	6,12E-15	51	0,00E+00	0,00E+00
19	1,25E-12	9,04E-15	52	1,20E-12	2,38E-14
20	5,65E-13	4,29E-15	53	4,91E-13	9,89E-15
21	8,70E-13	6,95E-15	54	0,00E+00	0,00E+00
22	4,60E-13	3,85E-15	55	3,35E-13	7,00E-15
23	2,71E-13	2,37E-15	56	7,93E-13	1,69E-14
24	4,97E-13	4,53E-15	57	9,50E-15	2,06E-16
25	4,73E-13	4,50E-15	58	3,87E-13	8,52E-15
26	1,66E-13	1,64E-15	59	1,34E-13	3,01E-15
27	1,07E-12	1,09E-14	60	1,85E-14	4,22E-16
28	1,04E-12	1,11E-14	61	0,00E+00	0,00E+00
29	4,73E-13	5,22E-15	62	4,04E-14	9,52E-16
30	6,20E-13	7,06E-15	63	1,33E-13	3,19E-15
31	2,25E-13	2,65E-15	64	0,00E+00	0,00E+00
32	3,17E-13	3,86E-15	65	0,00E+00	0,00E+00
33	3,06E-13	3,84E-15	66	7,48E-13	1,88E-14

Tabela C.1 – Área total dados por AFM e massa por número de camadas para amostra M

Amostra A

Número de Camadas	Área (m ²)	Massa (g)	Número de Camadas	Área (m ²)	Massa (g)
1	2,02E-13	7,67E-17	28	2,88E-14	3,07E-16
2	1,88E-12	1,43E-15	29	4,00E-14	4,41E-16
3	4,90E-12	5,58E-15	30	5,00E-15	5,70E-17
4	6,43E-12	9,78E-15	31	1,62E-14	1,91E-16
5	5,09E-12	9,68E-15	32	4,60E-15	5,60E-17
6	4,16E-12	9,48E-15	33	7,10E-15	8,91E-17
7	3,01E-12	8,00E-15	34	0,00E+00	0,00E+00
8	2,00E-12	6,10E-15	35	0,00E+00	0,00E+00
9	2,04E-12	6,99E-15	36	0,00E+00	0,00E+00
10	9,47E-13	3,60E-15	37	2,10E-15	2,95E-17
11	6,13E-13	2,56E-15	38	0,00E+00	0,00E+00
12	5,07E-13	2,31E-15	39	6,30E-15	9,34E-17
13	3,74E-13	1,85E-15	40	0,00E+00	0,00E+00
14	4,32E-13	2,30E-15	41	8,60E-15	1,34E-16
15	1,79E-13	1,02E-15	42	0,00E+00	0,00E+00
16	2,41E-13	1,46E-15	43	0,00E+00	0,00E+00
17	1,25E-13	8,05E-16	44	0,00E+00	0,00E+00
18	1,77E-13	1,21E-15	45	0,00E+00	0,00E+00
19	4,83E-14	3,49E-16	46	0,00E+00	0,00E+00
20	2,73E-14	2,08E-16	47	0,00E+00	0,00E+00
21	2,22E-14	1,77E-16	48	0,00E+00	0,00E+00
22	2,03E-14	1,70E-16	49	0,00E+00	0,00E+00
23	1,30E-14	1,14E-16	50	0,00E+00	0,00E+00
24	1,05E-14	9,58E-17	51	0,00E+00	0,00E+00
25	3,98E-14	3,78E-16	52	0,00E+00	0,00E+00
26	2,41E-14	2,38E-16	53	0,00E+00	0,00E+00
27	2,25E-14	2,31E-16	54	5,70E-15	1,17E-16

Tabela C.2 – Área total dados por AFM e massa por número de camadas para amostra A.

Amostra B

Número de Camadas	Área (m ²)	Massa (g)	Número de Camadas	Área' (m ²)	Massa (g)
1	1,56E-13	5,92E-17	20	2,77E-14	2,11E-16
2	2,08E-12	1,58E-15	21	9,40E-15	7,50E-17
3	6,08E-12	6,93E-15	22	6,50E-15	5,44E-17
4	8,61E-12	1,31E-14	23	3,53E-14	3,09E-16
5	7,51E-12	1,43E-14	24	5,80E-15	5,29E-17
6	6,19E-12	1,41E-14	25	1,50E-14	1,43E-16
7	4,17E-12	1,11E-14	26	1,53E-14	1,51E-16
8	2,75E-12	8,35E-15	27	5,16E-14	5,30E-16
9	1,70E-12	5,82E-15	28	0,00E+00	0,00E+00
10	9,85E-13	3,75E-15	29	2,80E-15	3,09E-17
11	8,37E-13	3,50E-15	30	2,45E-14	2,79E-16
12	3,70E-13	1,69E-15	31	0,00E+00	0,00E+00
13	2,62E-13	1,29E-15	32	0,00E+00	0,00E+00
14	7,94E-14	4,23E-16	33	0,00E+00	0,00E+00
15	1,67E-13	9,50E-16	34	0,00E+00	0,00E+00
16	4,43E-14	2,69E-16	35	0,00E+00	0,00E+00
17	6,88E-14	4,45E-16	36	0,00E+00	0,00E+00
18	2,40E-13	1,64E-15	37	2,28E-14	3,21E-16
19	2,79E-14	2,01E-16	38	1,46E-14	2,11E-16

Tabela C.3 – Área total dados por AFM e massa por número de camadas para amostra B.

Medidas fornecidas pelo projeto MGgrafeno.