



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA**



**INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS E DE
NANOPARTÍCULAS DE OURO NAS PROPRIEDADES
MICROSCÓPICAS DE CORANTE RODAMINA 6G**

por

Uéslen Rocha Silva

**BR 104, Km 97. Campus A. C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
Maceió - AL, Brasil
CEP 57072-970**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA**

UÉSLEN ROCHA SILVA

**INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS E DE NANOPARTÍCULAS
DE OURO NAS PROPRIEDADES MICROSCÓPICAS DE CORANTE
RODAMINA 6G**

Maceió
2010

UÉSLEN ROCHA SILVA

**INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DE AGREGADOS E DE NANOPARTÍCULAS
DE OURO NAS PROPRIEDADES MICROSCÓPICAS DE CORANTE
RODAMINA 6G**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva.

Maceió
2010.

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***“Influência da formação de agregados e de nanopartículas de ouro
nas propriedades microscópicas de corante rodamina 6G”***

por

Ueslen Rocha Silva

A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Pedro Valentim dos Santos, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Paulo César de Oliveira, do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba, consideram o candidato aprovado com grau “ **A** ”.

Maceió, 03 de setembro de 2010



Prof. Carlos Jacinto da Silva



Prof. Pedro Valentim dos Santos



Prof. Paulo César de Oliveira

**À DEUS
E AOS MEUS PAIS!!!**

AGRADECIMENTOS

Ao bom Deus por ter me ajudado chegar até aqui. Fico grato por toda misericórdia do Senhor para com a minha vida.

Aos meus pais, Dona Neres e Seu Joaquim, pela educação, carinho e principalmente pelo incentivo por seguir tal caminho.

Aos meus irmãos, que torcem e me apóiam nos momentos difíceis. Como também a todos os meus familiares, obrigado pelo carinho.

À minha noiva Valéria, pelo carinho, apoio e conforto nos vários momentos que necessitei. Também pela compreensão da minha ausência em muitos momentos importantes.

Agradeço ainda ao Prof. Luizdarci e Marcelo Leigui, por participarem de forma efetiva na minha formação acadêmica.

Ao professor Carlos Jacinto, que me orientou na realização desse trabalho. Agradeço pela confiança, paciência, conselhos e por todo conhecimento transmitido.

Ao professor Marcos, pela atenção e auxílio no laboratório.

Aos professores Carlos Jacinto, Dilson Pereira, Evandro Gouveia, Glauber Tomaz que ministraram os cursos com muita responsabilidade e empenho.

Ao Dr. Luis E. G. Armas, pós-doc do projeto PNPd-CAPES No. 02727/09-9, pelo grande auxílio no desenvolvimento e na análise do trabalho.

Ao Prof. José Luis Jiménez Pérez do UPIITA-IPN (México), pelo fornecimento das nanopartículas de Au.

Aos funcionários do IF-UFAL, Marcos e Dona Edileusa, pela organização da infraestrutura do instituto.

Aos colegas de curso e de pós-graduação Ana Paula, Carlos Alberto, Cícero Julião (o Coca), Edmilson Vidal, Felipe Doria, Gentil II, Hemerson Pablo, Lidiane Omena,

Rafael da Silva, Samuel Teixeira e Wesley Queiroz, Obrigado! Pelo apoio e amizade. E principalmente pelos momentos de descontração.

Aos amigos Wandearley e Socorro, minha gratidão pela amizade, conselhos, auxílio e incentivo em diversas situações.

Ao professor Wagner Ferreira, minha gratidão pela amizade e pelo auxílio na fé em Jesus Cristo.

Ao professor Elton Malta, pela amizade e pelos momentos de diversão.

Aos meus amigos da Igreja Batista da Comunhão – IBC, em especial aos líderes do Ministério para Jovens, Interação Vertical, minha gratidão pela amizade e comunhão na mesma fé em Jesus Cristo.

Ao laboratório de química, em particular à Luciana e ao Professor Euzébio, pela disponibilidade de uso dos equipamentos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que me ajudaram diretamente e/ou indiretamente, nesta etapa da minha vida, para que esse trabalho fosse realizado, meus sinceros agradecimentos.

Sumário

1 INTRODUÇÃO GERAL	10
REFERÊNCIAS	14
2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	16
2.1 Características gerais dos corantes.....	16
2.2 Absorção, Fluorescência e Emissão Estimulada.....	19
2.3 Outros Processos.....	21
2.4 Transferência de Energia	23
2.5 Rodamina 6G e formação de agregados	25
REFERÊNCIAS	28
3 AMOSTRAS ESTUDADAS E EXPERIMENTOS	30
3.1 Preparações das Amostras	30
3.2 Experimento de Absorção.....	31
3.3 Experimento de Fotoluminescência.....	33
3.4 Espectroscopia de Lente Térmica (LT).....	35
3.5 Montagem Experimental: Configuração Experimental da Técnica de Lente Térmica com dois Feixes.....	41
REFERÊNCIAS	44
4 PROPRIEDADES MICRÓSCOPICA E TÉRMICAS DE RODAMINA 6G OBTIDAS USANDO AS TÉCNICAS DELENTE TÉRMICA E ESPECTROCOPIA	47
4.1 Espectros de absorção da R-6G	47
4.2 Espectros de Emissão da R-6G	48
4.3 Propriedades Térmicas da Solução com a Concentração de Rodamina 6G	50
4.4 Eficiência Quântica de Fluorescência dos Monômeros	53
4.5 Modelo Teórico para ϕ Considerando as Eficiências Quânticas de fluorescência dos Monômeros e Dímeros e Transferência de Energia.	57
4.6 Transferência de Energia do tipo Förster	62
4.6.1 Seção de Choque de Absorção da Rodamina 6G	62
4.6.2 Seção de Choque de Emissão dos Monômeros (σ_{MEm}) de solução aquosa de Rodamina 6G.....	67
4.6.3 Conclusões do Capítulo	70
REFERÊNCIAS	72
5 EFEITOS DE NANOPARTÍCULAS DE OURO SOBRE AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS DE SOLUÇÃO AQUOSA DE RODAMINA 6G	75
5.1 Introdução	75
5.2 Absorção e Emissão da Rodamina 6G com e sem NPs de Ouro	76
5.3 Propriedades Termo-Ópticas de NPs de Au e R-6G com NPs de Au	78

5.4	Modelo Teórico do Calor Gerado Para o Sistema Rodamina com Nanopartículas	Au
	82
5.4.1	Conclusões do Capítulo	86
	REFERÊNCIAS	88
6	CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	91

RESUMO

O efeito de agregados em corantes rodamina é um assunto amplamente explorado na literatura. A maioria das referências investigou este efeito através da geração de calor ou simplesmente analisando os espectros de absorção. Poucos trabalhos usaram a dependência da eficiência quântica de fluorescência (η) com a concentração de corante. Entretanto, nenhum deles considerou um modelo geral para analisar os dados experimentais. Por exemplo, consideraram as absorções de ambas as espécies (monômeros e dímeros), mas não transferência de energia (TE) e vice-versa; em geral os dímeros são tomados como não-fluorescentes; etc. De fato, tanto do ponto de vista teórico como do prático, η é um dos parâmetros mais importantes de materiais luminescentes. Nesta dissertação, investigamos os efeitos da formação de agregados de soluções aquosas de Rodamina 6G (R-6G) nas propriedades térmicas e ópticas, tais como difusividade térmica, dn/dT , η e TE. A partir de análises mais completas, ou seja, considerando absorções de ambos monômeros e dímeros, que ambos são luminescentes, TE, etc, conseguimos explicar muito bem os resultados obtidos. O valor encontrado para η_d dos dímeros é relativamente grande e não pode ser negligenciado na determinação de η_m dos monômeros. Usando a teoria de Förster para TE por dipolo-dipolo elétrico nós concluímos que TE entre monômeros-monômeros e monômeros-dímeros são muito eficientes e devem ser consideradas neste sistema. Resultados preliminares dos efeitos de nanopartículas (NPs) de Au sobre as propriedades termo-ópticas de R-6G são também apresentados, principalmente sobre a formação de agregados e η . O comportamento obtido para η_m de soluções aquosas de R-6G com NPs de Au indicam que devemos considerar a presença de NPs de Au na determinação de η_m .

Palavras-chaves: Óptica não linear. Lente térmica. Rodamina 6G. Nanopartículas. Materiais lasers. Transferência de energia.

ABSTRACT

The aggregate effect in rhodamine dyes is a subject widely exploited in previous literatures. The majority of the references investigated this effect through the heat generation or simply analyzing the absorption spectra. A few works used the dependence of the fluorescence quantum efficiency (η) with the dye concentration. However, none of them considered a general model for analyses of the experimental data. For instance, it was considered absorptions of both species (monomers and dimers), but not energy transfer (ET) and vice-versa; in general the dimers are taken as no-fluorescent; etc. Indeed, from both theoretical and practical viewpoints, η is one of the most important parameter of luminescent materials. In this dissertation, we investigated the effects of the aggregated formation of aqueous solutions of Rhodamine 6G (R-6G) on the thermal and optical properties, such as thermal diffusivity, dn/dT , η , and ET. From more complete analyses, i.e., taking into account absorptions of both monomers and dimers, that both are fluorescent, ET, etc, we explain very well the obtained results. The value achieved for η_d of the dimers is relatively large and cannot be neglected in obtaining η_m of the monomers. Using the Förster theory for dipole-dipole electric ET, we have concluded that ET between monomers-monomers and monomers-dimers are very efficient and must be considered in this system. Preliminary results of Au nanoparticles (NPs) effects on the thermo-optical properties of R-6G are also presented, mainly on the aggregated formation and η . The behavior obtained for η_m of aqueous solutions of R-6G with Au NPs indicates that we must consider the presence of Au NPs on the η_m determination

Keywords: Nonlinear optics. Thermal lens. Rodhamine 6G. Nanoparticles. Lasers materials. Energy transfer.

1 INTRODUÇÃO GERAL

O estudo de corantes orgânicos como meio ativo de lasers foi iniciado em meados dos anos 60 logo após a descoberta do laser de rubi. O interesse em laser de corante é explicado pela eficiência quântica de fluorescência alta que alguns corantes apresentam [1, 2] e pelo espectro de emissão largo (de 50 a 100 nm), possibilitando a sintonização do comprimento de onda de emissão. Todavia, estudos experimentais se intensificaram para se conseguir lasers de corantes mais eficientes e para várias outras aplicações. Em 1966 Sorokin e Lankard [3] obtiveram, pela primeira vez, emissão estimulada em corantes orgânicos com o composto de cloro-alumínio-ftalocianina, e mais tarde outros pesquisadores demonstraram a possibilidade de fazer a sintonia do comprimento de onda de emissão laser variando a concentração molar do substrato [4]. Essa é a principal característica dos corantes orgânicos luminescentes: gerar luz coerente com frequência regulável em uma banda espectral ampla. A região espectral ajustável depende fortemente do corante. Com a observação de ação laser em corantes orgânicos a tecnologia dos corantes sofreu avanços consideráveis, principalmente no final dos anos 60 e nas décadas de 70 e 80. Os fatores que alavancaram o desenvolvimento desses tipos de lasers estão diretamente relacionados aos estudos em eletrônica quântica e aplicações em física, química e biologia. Durante este período, estudos sobre a formação de agregados e fotoestabilidade dos corantes impulsionaram mais ainda as pesquisas com corantes em várias áreas principalmente em *random lasers*. Os processos de agregação intermolecular são observados em muitos compostos orgânicos em particular em soluções de corante [5-7]. À medida que a concentração aumenta, além de monômeros, também dímeros e agregados de ordens maiores podem ser encontrados na solução, segundo Arbeloa e colaboradores [8]. Estes agregados são caracterizados com diferentes estruturas e pelas mudanças nas propriedades físico-químicas quando comparadas com os monômeros. Os processos de agregação em corantes dependem da estrutura molecular, solvente, temperatura, pressão, presença de eletrocatalisadores e da sua concentração na solução [9,10]. A presença de agregados em soluções concentradas pode influenciar significativamente os processos físico-

químicos e biológicos após a foto-excitação do sistema. Tais efeitos são estudados extensivamente [8,11-16]. Em alguns sistemas biológicos a agregação molecular desempenha importante papel para canais de energia com luz solar [17,18]. Agregado de moléculas de corante também tem encontrado aplicação tecnológica em conversão da radiação [19], sintetizadores em indústrias fotográficas [20] e também em aplicações biomédicas [21]. A importância na investigação das propriedades ópticas não-lineares de agregados de corante surge devido às potenciais aplicações nas áreas de comunicações óptica e computacional e também pelo fato de tais propriedades variarem bastante com a temperatura, pressão, solvente, etc [22-25].

Alguns compostos orgânicos são altamente fluorescentes, por exemplo, o corante xanteno da família das rodaminas, como a rodamina 6G (R-6G). As propriedades de fluorescência e agregação em soluções aquosas da R-6G eram estudadas, até então, apenas com experimentos de espectroscopia de absorção e luminescência. Pelo seu caráter altamente fluorescente, métodos fototérmicos se mostraram muito sensíveis para detectar a dimerização de soluções de corantes orgânicos (R-6G). Em 1995 J. Georges [26] apresentou um estudo teórico do equilíbrio da dimerização para corantes orgânicos fluorescentes. Seu trabalho foi embasado nas medidas de absorbância, luminescência e Lente Térmica (LT) com respeito à concentração analítica do corante, tendo como objetivo determinar o valor absoluto da eficiência quântica de fluorescência (η) e encontrar a constante de dimerização K_D . Fischer e Georges [27] investigaram as propriedades ópticas (fluorescência) e o processo de formação de agregados da R-6G em solução aquosa e em meio micelar usando a espectroscopia de lente térmica (LT) para complementar os resultados obtidos pelos experimentos de absorção e luminescência, também com interesse em determinar o valor absoluto de η e a dimerização da solução. Os resultados obtidos mostraram que para concentrações baixas o *quenching* em η estava relacionado principalmente a banda de absorção de dímeros (que funcionam como armadilhas imperfeitas para energia de excitação), e o decréscimo de η para concentrações altas podia resultar da transferência de energia não radiativa dos monômeros excitados para dímeros não-fluorescentes. Outros trabalhos também apresentam resultados semelhantes [28-31]. No entanto, nenhum desses resultados da literatura considera a possibilidade de emissão dos

dímeros. No capítulo 4 dessa dissertação estudamos *quenching* de concentração na R-6G onde apresentamos um modelo que considera os dímeros luminescentes e transferência de energia entre os agregados (monômeros e dímeros). Nesse capítulo também investigamos as propriedades térmicas do solvente (água destilada) e ópticas desse corante laser.

Nanotecnologia, nanociência, nanoestruturas, nanopartículas (NPs) são hoje em dia algumas das palavras mais usadas na literatura científica. Materiais nanoestruturados são muito atrativos para futuras aplicações como em nano-máquinas, as quais poderiam viajar pelo corpo humano e consertar os tecidos danificados; supercomputadores, os quais seriam bastante pequenos para caber no bolso da camisa, etc. Complementando, materiais nanoestruturados estão sendo idealizados para muitas outras aplicações, tais como, detecções biológicas, envio controlado de fármacos, redução de *threshold* laser, filtros ópticos, sensores, etc [31,32]. Nanopartículas metálicas ocupam um interessante campo de pesquisa também devido às suas notáveis propriedades ópticas, por exemplo, de ressonância de Mie [34], efeitos quânticos e ópticos não lineares [35]. Tem sido investigado que as NPs influenciam nas respostas ópticas de materiais orgânicos e inorgânicos afetando o comportamento dos espectros de absorção, emissão e também nas taxas de decaimento da luminescência [36-38]. Recentemente foi investigado em corantes o efeito de NPs metálicas sobre as propriedades térmicas e ópticas [39,40], efeitos não-lineares [41]; *random laser* tem sido amplamente estudado – neste caso recentemente foi obtido “quasi-unidirecional random laser” colocando rodamina 6G e NPs de TiO₂ em núcleo de fibra [42].

Dos produtos da nanotecnologia são as NPs de Au (ouro) que têm especial aplicação no diagnóstico do câncer, podendo identificar tumores internos mais cedo e de forma mais eficiente e detalhada do que os métodos usados até agora. Pesquisadores das Universidades de Emory e Georgia desenvolveram uma metodologia onde as NPs de Au são impregnadas com fragmentos de anticorpos, chamados peptídeos ScFV (do inglês *Single chain Variable Fragment*) que possuem afinidade a uma proteína existente na superfície das células de câncer. As NPs de ouro ligadas às células doentes são iluminadas com a luz de um laser refletindo um sinal que é mais forte e mais claro do que o produzido por outros métodos. São todos estes exemplos que nos motivaram a focar nossos primeiros estudos em NPs de Au. No capítulo 5 dessa dissertação nós

juntamos esses dois poderosos ingredientes: R6G com as NPs de Au, e investigamos os efeitos da formação de agregados e da presença das NPs de Au sobre as propriedades térmicas do solvente (água destilada) e ópticas do corante.

REFERÊNCIAS

- [1] O. Svelto, *Principles of Lasers*, 4^a ed, Springer, 1998.
- [2] F. L. Arbeloa, I. L. Gonzales, P. R. Ojeda, I. L. Arbeloa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 78 (1982) 989.
- [3] P. P. Sorokin & J. R. Lankard, *IBM Journal*, 10 (1966) 162.
- [4] F. J. Duarte, J. A. Paisner, and A. Penzkofer, *Applied Optics*, 31 (1992) 6977.
- [5] A. Penzkofer and P. Sperber, *Chem. Phys.* 88 (1984) 309.
- [6] A. Penzkofer and Y. LU, *Chemical Physics* 103 (1986) 399.
- [7] E. Wyn-Jones and J. Gormally, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [8] F. L. Arbeloa, P. R. Ojeda and I. L. Arbeloa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 84 (1988) 1903.
- [9] O. Valdes Aquilera and Neckers, *Accounts Chem. Res.* 22 (1989) 171.
- [10] K.I. Yuzhakov, *Russian Chem. Rev.* 48 (1979) 1076.
- [11] C. Borjaskim G. Obermueller, *Acta Phys. Pol., A* 50 (1976) 389.
- [12] E. Grabowska, J. Tyrzynk, C. Borjaski, *Acta Phys. Pol. A* 57 (1980).
- [13] V. L. Levshin, E. G. Baranova, *Opt. I Spek.* 6 (1959) 55.
- [14] Dmitri Toptygin, Beverly Z. Packard, Ludwig Brand, *Chem. Phys. Lett.*, 277 (1997) 430.
- [15] Judith E. Selwyn and Jeffrey I. Steinfeld, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 762.
- [16] A. Penzkofer and W. Leupacher, *J. Lumin.* 37 (1987) 61.
- [17] Cl. Feher and M.Y. Okamura, R.K. Clayton and W.F. Siström, Plenum Press, (1978) 349.
- [18] J.R. Norris and M. Schiffer, *Chem. Eng News*, July 30 (1990) 22.
- [19] Yu. Rodionova, V.I. Yushakov and S.N. Sherbaliyov, *Opt. Spektrosk.* 75 (1993) 1215.
- [20] P.B. Gilman, *Photogr. Sci. Eng.* 18 (1974) 418.
- [21] B. Valeur, Wiley-VCH, 2002.
- [22] Y. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 126 (1986) 209.
- [23] E. Hanamura, *Phys. Rev.* 1337 (1988) 1273.
- [24] S. A. Viznyuk, P. P. Pashinin, A. M. Prokhonov, S. F. Rastopov, American Institute of Physics, (1988) 190.

- [25] P. Bojarski, Chem. Phys. Lett. 278 (1997) 225.
- [26] J. Georges, Spectrochimica Acta, Vol. 51A, (1995) 985.
- [27] M. Fisher, J. Georges, Spectrochimica Acta Part A, 53 (1997) 1419.
- [28] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori and C P G Vallabhan, Modern Phys. Lett. B, 13 (1999) 563.
- [29] A. Penzkofer and W. Leupacher, J. Lumin. 37 (1987) 61.
- [30] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori and C P G Vallabhan, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 407.
- [31] Marc Fischer, Joseph Georges, Spectrochimica Acta Part A, 54 (1998) 101.
- [32] R. N.; Koytcheff, R. G.; Lau, C. G. Y., J. Techn. Transfer, 33 (2008) 472.
- [33] R. A. Andrievskii, Directions in Current Nanoparticle Research. 42, (2003) 624.
- [34] M. Kerker. *The Scattering of light and Other Electromagnetic Radiation*, p. 54, Academic, New York (1969).
- [35] U. Kreibig and M. Vollmer, Springer-Verlage, New York (1995) 14.
- [36] N. Chandrasekharan, P. V. Kamat, J. Q. Hu and G. Jones, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 104.
- [37] V. M. Shalaev, *Nonlinear Optics of Random Media: Fractal Composites and Metal–Dielectric Films*, New York: Springer, (2000).
- [38] E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T. A. Khar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, M. Moller, D. I. Gittins, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) [203002](#).
- [39] A. Santhi, M. Umadevi, V. Ramakrishnan, V. P. N. Nampoori, Spectroch. Acta Part A 60 (2004) 1077.
- [40] S. A. Joseph, M. Hari, S. Mathew, G. Sharma, Soumya, V. M. Hadiya, P. Radhakrishnan, V. P. N. Nampoori, Optics Communications 283 (2010) 313.
- [41] M. A. Noginov, M. Vondrova, S. N. Williams, M. Bahoura, V. I. Garvilenko, S. M. Black, V. P. Drachev, V. M. and A Sykes, J. Opt. A: Pure and Appl. Opt. 7 (2005) 219.
- [42] P. Vaveliuk, A. M. de Brito Silva, and P. C. de Oliveira, Phys. Rev. A 68, (2003) 013805.

2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 Características gerais dos corantes

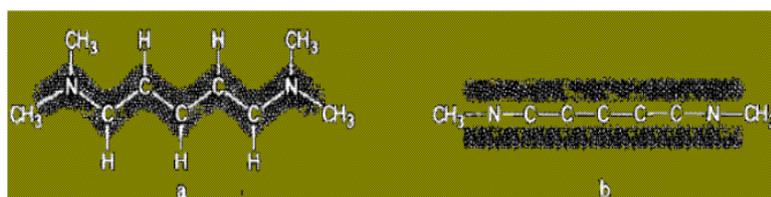
Corante é um composto químico cujo nome surgiu pelo fato de transferir sua “cor” para outros materiais, por exemplo, tecidos e materiais orgânicos. Os corantes são caracterizados por apresentarem uma forte banda de absorção e de emissão na região do visível, em faixas que vão desde o ultravioleta ao infravermelho próximo. Atualmente essa definição é ampliada para diversos materiais orgânicos de diferentes composições químicas que possuem propriedades de emitir e absorver luz também no visível e no infravermelho próximo. As propriedades ópticas dos corantes dependem fortemente do tipo de corante e do solvente utilizado. São observadas características laser em corantes orgânicos em diferentes tipos de solução, formadas com diferentes solventes como álcool, metanol, águas, etc.

A estrutura molecular do corante é formada por elementos de carbono alternando em ligações simples e duplas (ligações conjugadas) mostrada abaixo:



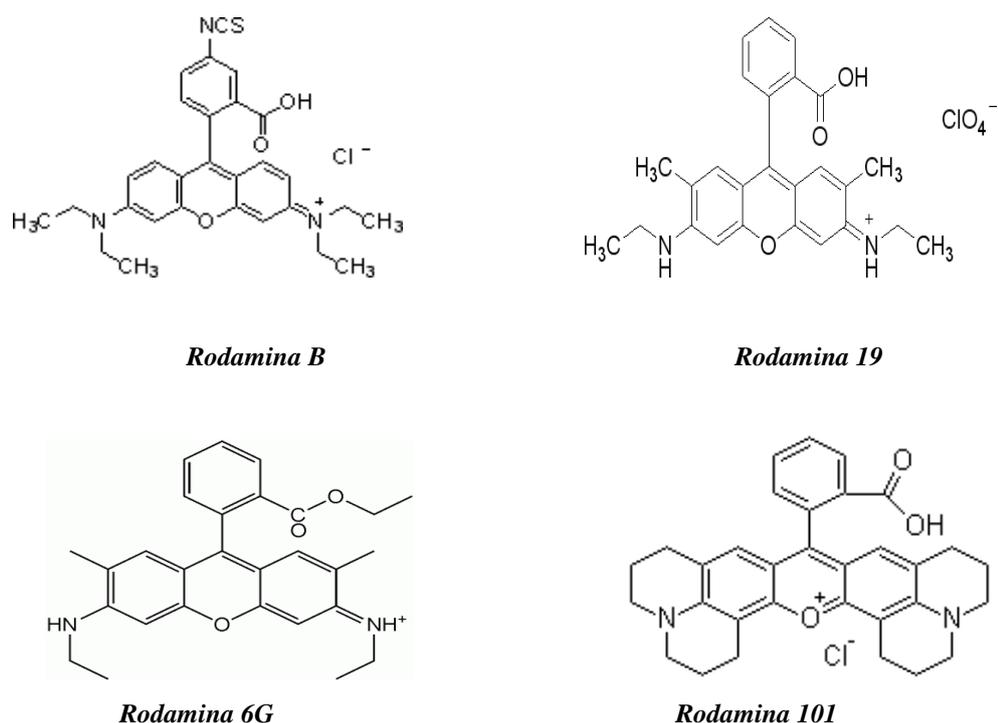
As ligações simples são formadas por elétrons σ (sigma), e as ligações duplas são formadas por elétrons π e também por elétrons σ . Alguns corantes têm forma de linha reta ou de ziguezague, mas em ambos os casos as moléculas são planas e a nuvem dos elétrons π se move livremente ao longo da cadeia. Por ela ser plana os elétrons se move dentro de uma barreira de potencial em uma dimensão, como mostra a figura 2.1.

Figura 2.1: Nuvem eletrônica formada por elétrons π de uma molécula de corante. (a) Em uma imagem vertical é possível ver que a nuvem eletrônica ziguezagueia ao redor da molécula. (b) Nuvem de elétrons confinada em uma barreira de potencial unidimensional do tamanho da molécula, podendo transladar ao longo da mesma.



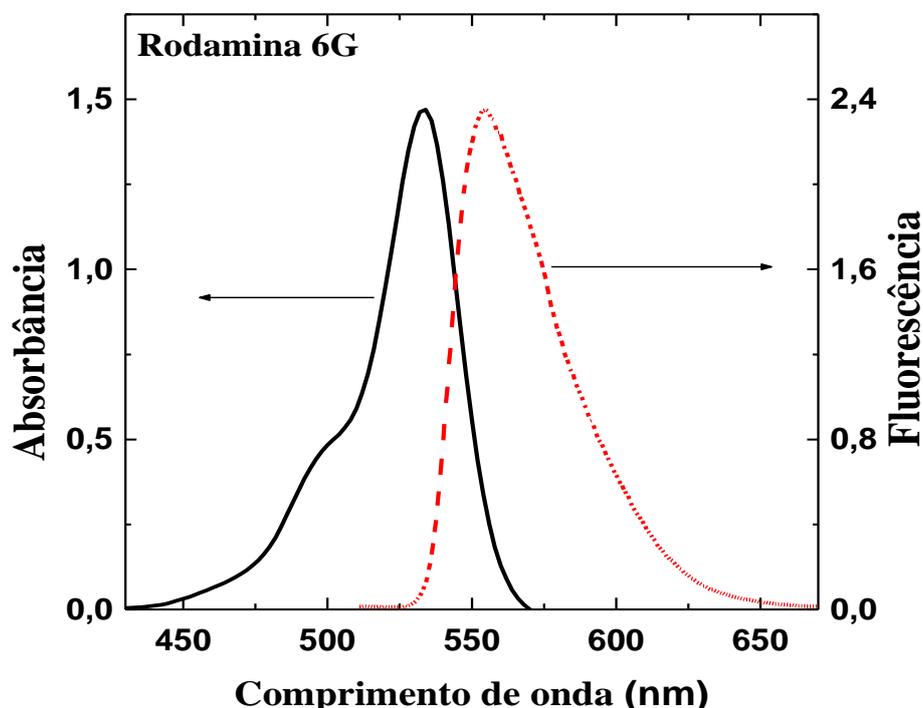
As características dos corantes absorverem e emitirem luz são determinadas pela cadeia de átomos com ligações simples e duplas alternadas, a qual é chamada de grupo cromóforo. A figura 2.2 apresenta algumas estruturas químicas de corantes da família da rodamina, que fazem parte deste grupo cromóforo.

Figura 2.2: Estruturas químicas de compostos orgânicos da família das rodaminas.



Como já foi dito anteriormente, corantes orgânicos usualmente mostram bandas de absorção e fluorescência largas de modo que a fluorescência é deslocada para comprimentos de onda maiores em relação à banda de absorção, formando uma espécie de espelho-imagem dessa banda de absorção devido ao princípio de Franck-Condon [2]. Um exemplo é a rodamina 6G (R-6G) diluída em etileno/glicol (ver figura 2.3). Para entender a origem destas características mostrada na figura 2.3, é necessário considerar os níveis de energia de uma molécula de corante.

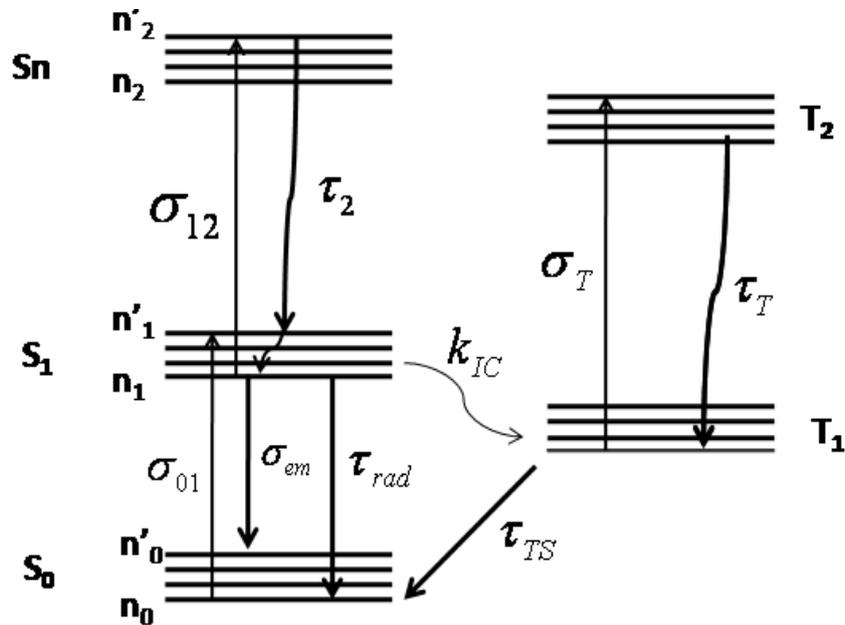
Figura 2.3: Espectros de emissão e absorção da rodamina 6G diluída em etileno/glicol.



Fonte: (Autor, 2010).

A figura 2.4 mostra os níveis de energia típicos de uma molécula de corante em solução, com S_0 sendo o estado fundamental e S_1 o primeiro estado singleto excitado. A separação entre o estado fundamental S_0 e o primeiro estado excitado singleto é de aproximadamente 2 eV (a depender do corante). T_1 e T_2 representam o primeiro e o segundo estados tripletos. Em um estado singleto, o spin do elétron é antiparalelo ao spin das moléculas restantes e o número quântico total de spin é $S = 0$, enquanto que em um estado tripleto os dois spins são paralelos e $S = 1$. Por causa da regra de seleção $\Delta S = 0$, as transições tripleto-singleto são proibidas, sendo permitidas somente transições singleto-singleto e singleto-tripletto. Na figura n_i e n'_i representam os subníveis de energia, σ_{ij} e σ_T representam as seções de choque de absorção dos estados singletos e tripletos, τ_{rad} o tempo de vida radiativo, τ_T o tempo de vida do estado tripleto, τ_{TS} o tempo de vida do estado tripleto para o singleto.

Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia típico de uma molécula de corante rodamina.



O movimento rotacional das moléculas de corante produz um desdobramento nos níveis de energia. Esses vários subníveis vibracionais são indicados pelas linhas horizontais na figura 2.4. A divisão das linhas nos níveis de energia resulta em um alargamento nas curvas de absorção e emissão. Como é conhecido da teoria atômica molecular, de acordo com a regra de ouro de Fermi, uma molécula pode emitir ou absorver um fóton e conservar a energia nestes processos. Podem ocorrer três tipos de processos quando a radiação eletromagnética interage com a molécula: emissão espontânea, absorção e emissão estimulada.

2.2 Absorção, Fluorescência e Emissão Estimulada

Sob a incidência de radiação eletromagnética, uma molécula de corante em seu estado fundamental S₀ (em algum subnível vibrônico) pode sofrer uma transição para um subnível vibrônico do estado excitado S₁ (denotado por n'_1), (ver figura 2.4). As moléculas do subnível n'_1 relaxam rapidamente para o subnível mais baixo em energia do estado S₁ (subnível n_1), sofrendo um decaimento não radiativo em um intervalo de

tempo muito curto, da ordem de picosegundos ou menor (~ 100 fs). A energia perdida neste processo contribui para o aquecimento do meio. Desse subnível n_1 as moléculas do corante podem sofrer o processo de *emissão espontânea* ou *emissão estimulada* para algum subnível do estado fundamental S_0 . No caso da emissão espontânea ou fluorescência, a energia do fóton emitido é igual a diferença de energia entre os estados envolvidos na transição, neste caso $E_1 - E_0$. O comprimento de onda dessa transição é dado por:

$$\lambda_{1,0} = \frac{hc}{E_1 - E_0} \quad (2.2)$$

onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no vácuo. Outro decaimento não radiativo ocorre do subnível $n_1 \rightarrow n_0$, e dessa forma a molécula retorna ao estado fundamental. O tempo do decaimento não radiativo do subnível excitado para o nível energético mais baixo do estado S_0 (fundamental 0) é também de poucos picosegundos.

O comprimento de onda da fluorescência geralmente é maior que o comprimento de onda da luz absorvida. Desta forma:

$$(E_1 - E_0) < (E_1' - E_0) \quad (2.3)$$

ou seja,

$$\lambda_{1',0} < \lambda_{1,0} \quad (2.4)$$

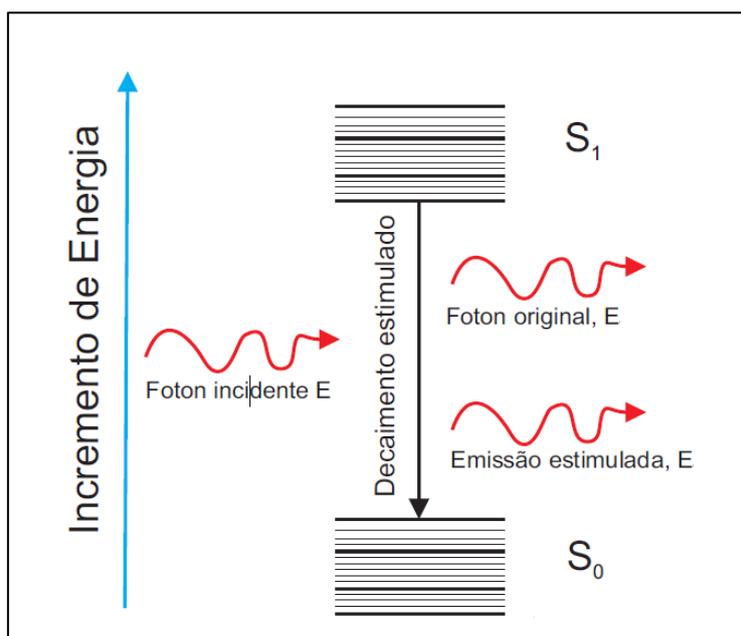
A capacidade de absorver luz de comprimento de onda curto e emitir em comprimento de onda maior é uma propriedade útil de corantes orgânicos, com aplicações em diversos campos, principalmente na medicina.

No processo de emissão estimulada um fóton com energia suficiente interage com a molécula de corante no estado excitado de tal maneira que a molécula é estimulada a decair emitindo outro fóton de mesmo comprimento de onda e mesma fase do fóton original. A figura 2.5 mostra o processo de emissão estimulada.

Deve ser notado também que a população de S_1 pode ser perdida por processos não-radiativos de cruzamento entre sistemas, “intersystem crossing”, para o estado eletrônico tripleto inferior T_1 , com uma taxa constante k_{ST} (ver figura 2.4). Estando a

população em T_1 , a molécula pode absorver ambas as radiações de bombeio e emitida ($S_1 \rightarrow S_0$). Infelizmente esta absorção tende a ocorrer na mesma região de comprimento de onda onde emissão estimulada ocorre. A transição $T_1 \rightarrow T_2$ é opticamente permitida. A radiação absorvida pela população dos estados tripleto é convertida em calor por relaxação térmica a partir do estado tripleto excitado T_2 . Outros processos que podem ocorrer é a radiação de bombeio ser absorvida novamente, desta vez com seção de choque σ_{12} , e a população passar para estados eletrônicos singletos superiores, S_n . A população em S_n relaxa termicamente para S_1 também em uma escala temporal de fs. Neste tipo de material não é fácil identificar exatamente qual o processo que está causando o aumento do calor gerado com a potência incidente. Aqui apenas indicamos os possíveis.

Figura 2.5: Diagrama de níveis de energia mostrando a emissão estimulada.



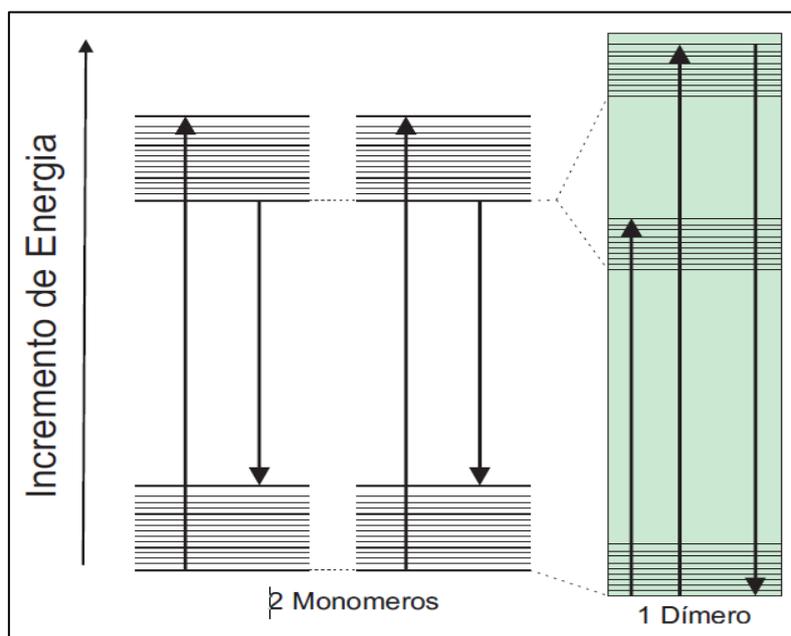
2.3 Outros Processos

Uma molécula de corante que está no estado excitado pode sofrer transições não radiativas sem a emissão de fótons, tais como decaimento por multifônons ou transferência de energia para espécies iguais ou agregados (dímeros, trímeros,...) do

próprio corante. Outro processo que pode ocorrer em corantes é a fototaumerização que é a transferência intermolecular ou intramolecular de um próton (H^+) entre as moléculas de corante [1]. A formação de dímeros envolve a interação ou ligação entre duas moléculas de corantes similares ou de monômeros unidos (monômero + monômeros \rightarrow dímero). Este processo pode ocorrer quando uma molécula de corante é transformada em polar através de uma redistribuição de carga provocada pela excitação. Tal processo também pode ocorrer devido às interações das moléculas do corante com o solvente (isso depende da polaridade do solvente). Esse novo estado da molécula atrai as moléculas vizinhas criando uma nova espécie com diferentes características nos espectros de absorção e emissão.

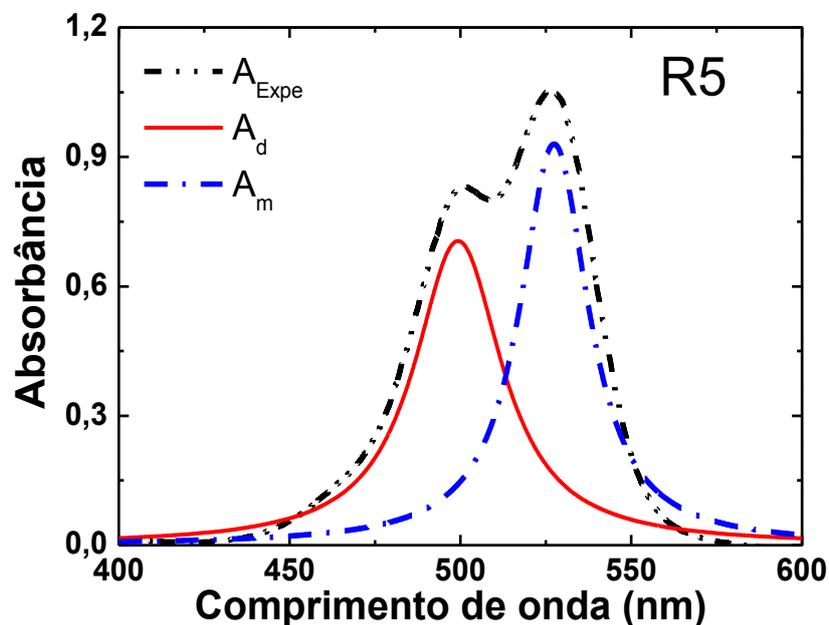
A Figura 2.6 mostra esquematicamente um sistema simplificado de dois níveis de energia para monômeros, e a aproximação de ambos os níveis para formação dos dímeros. As linhas horizontais representam as degenerescências dos níveis. A nova espécie formada, o dímero, é constituída por duas bandas de absorção denominadas H e J.

Figura 2.6: Esquema da formação de dímero e divisão do nível de energia.



A figura 2.7 mostra um espectro de absorvância na presença dos dímeros para o corante R-6G diluído em água destilada. A deconvolução desse espectro exhibe as contribuições das duas espécies: a banda de absorção dos monômeros (A_m) com um pico em 526 nm e a banda de absorção dos dímeros (A_d) com um pico em 499 nm. A presença de dímeros é mais facilmente detectada em soluções mais concentradas e sua formação depende do solvente utilizado na solução e de outros fatores como temperatura, pH, etc.

Figura 2.7: Espectro de absorvância da rodamina 6G para concentração de $1,75 \times 10^{-4}$ mol/l.



2.4 Transferência de Energia

Além de auto-relaxação (*self-relaxation*), ou seja, decaimento por multifônons e radiativo, moléculas em estados excitados podem relaxar para o estado fundamental transferindo sua energia para outras moléculas presentes no sistema por um processo biomolecular descrito pela seguinte equação:



onde D^* (D) e A^* (A) denotam os estados excitado (fundamental) do doador e aceitador, respectivamente.

Podemos citar dois tipos de transferência de energia (TE): TE por troca (ou colisão) e TE coulombiana. A TE por colisão é conhecida como TE de Dexter e requer um contato ou uma curta distância entre o doador e o aceitador (de 5 a 10 Å). Neste processo a taxa de TE é controlada por difusão e depende da temperatura e da viscosidade do solvente. Ela também requer uma sobreposição dos orbitais do doador e do aceitador [2].

A TE coulombiana, também conhecida como TE de Förster [3,4], tem a característica de interação de longo alcance e não precisa de contato entre o doador e o aceitador. A eficiência dessa TE é favorecida quando há sobreposição entre os espectros de emissão do doador e de absorção do aceitador. Tal sobreposição é mostrada na figura 2.3 para o corante R-6G diluído em etileno glicol. Este tipo de TE pode ser atribuído a acoplamento dipolo-dipolo elétrico entre o doador e o aceitador. O aceitador não precisa apresentar luminescência. De acordo com a teoria de Förster, a taxa de TE é dada por [3-6]:

$$k_{TE} = \left(\frac{1}{\tau_D}\right) \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \quad (2.6)$$

onde τ_D é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador; R é a distância média entre o doado e o aceitador e é estimada pela expressão $R = (3/4 \pi N_t)^{1/3}$ sendo N_t a concentração; R_0 é conhecida como distância de Förster ou distância crítica, que é a distância em que a taxa de transferência $k_{TE}(r)$ é igual a taxa de decaimento do doador na ausência do aceitador. A seguinte expressão foi deduzida por Förster para a distância média entre o doador e o aceitador [7]:

$$R_{DX}^6 = \frac{3c\tau_{rad}}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{Em}(\lambda) \sigma_X^{abs}(\lambda) d\lambda \quad (2.7)$$

onde τ_{rad} é o tempo de vida radiativo, c a velocidade da luz no vácuo, n o índice de refração, σ_D^{Em} e σ_X^{abs} são respectivamente as seções de choque de emissão do doador e de absorção do aceitador/doador. R_{DA} e R_{DD} são as distâncias médias para TEs não-radiativas doador-aceitador e doador-doador, respectivamente. Na literatura é comum

usar os chamados parâmetros microscópicos de TE C_{DD} e C_{DA} para caracterizar as interações doador-doador e doador-aceitador, respectivamente. Esses parâmetros estão relacionados com as distâncias médias de TE e a taxa de emissão radiativa ($1/\tau_{rad}$) por [3,4]:

$$C_{DX} = \frac{R_{DX}^6}{\tau_{rad}} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{Em}(\lambda) \sigma_X^{abs}(\lambda) d\lambda \quad (2.8)$$

As equações (2.7) e (2.8) são válidas apenas para interação do tipo dipolo-dipolo elétricas. Interações de ordens maiores podem ser importantes quando transições de dipolo elétrico são proibidas sobre doador ou aceitador.

2.5 Rodamina 6G e formação de agregados

Corantes rodamina apresentam vantagens em suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas por possuírem eficiência quântica de fluorescência alta e boa fotostabilidade, o que depende da concentração e do solvente [8]. Por conta disso e das possíveis aplicações em diversos setores como em medicina e lasers [9], suas propriedades ópticas e espectroscópicas quando dissolvidas em soluções têm sido extensivamente estudadas.

Estes corantes orgânicos têm, dependendo do solvente usado na solução, forte tendência para formar agregados. A agregação molecular é um processo de muito estudo na física de lasers de corantes [10-13], e foi sugerido pela primeira vez para explicar o desvio da lei de Beer-Lambert [9]. Existem vários trabalhos na literatura que demonstram a influência do solvente nas propriedades químicas e físicas do corante rodamina. Estudos têm sido apresentados com diversos solventes: águas, etanol, metanol, etc [8,14-22,23], onde relatam uma forte dependência das propriedades da fluorescência, tempo de vida e absorção com a concentração do corante. A depender do tipo de solvente, podem surgir dois tipos de efeitos classificados como **dinâmicos** e **estáticos**. Os **efeitos dinâmicos** são consequência das colisões entre as moléculas do solvente e são importantes nos processos de relaxação do estado excitado que envolve movimento de torção fotoinduzido ao redor das ligações químicas das moléculas do

corante [10,24,25]. Estes efeitos dependem da taxa de decaimento não-radiativo e viscosidade do solvente. Os **efeitos estáticos** soluto/solvente são observados em interações de curto alcance e interações universais. A magnitude dos efeitos do solvente na solução depende da característica do soluto como, por exemplo, da constante dielétrica e do índice de refração. No caso da rodamina 6G, ela se dissolve completamente em monômeros em solução de metanol sendo verificada a formação de agregados somente em altas concentrações, ou seja, $\geq 10^{-3}$ mol/l. No entanto, em soluções aquosas há uma forte tendência para formar agregados como dímeros, trímeros e até mesmo de ordens maiores, isso mesmo para concentrações $< 10^{-4}$ mol/l [15,21,22]. A presença de dímero para estas concentrações é devido a interações hidrofóbicas. A eficiência de emissão é prejudicada pela formação de agregados não fluorescentes na solução, como veremos no capítulo IV.

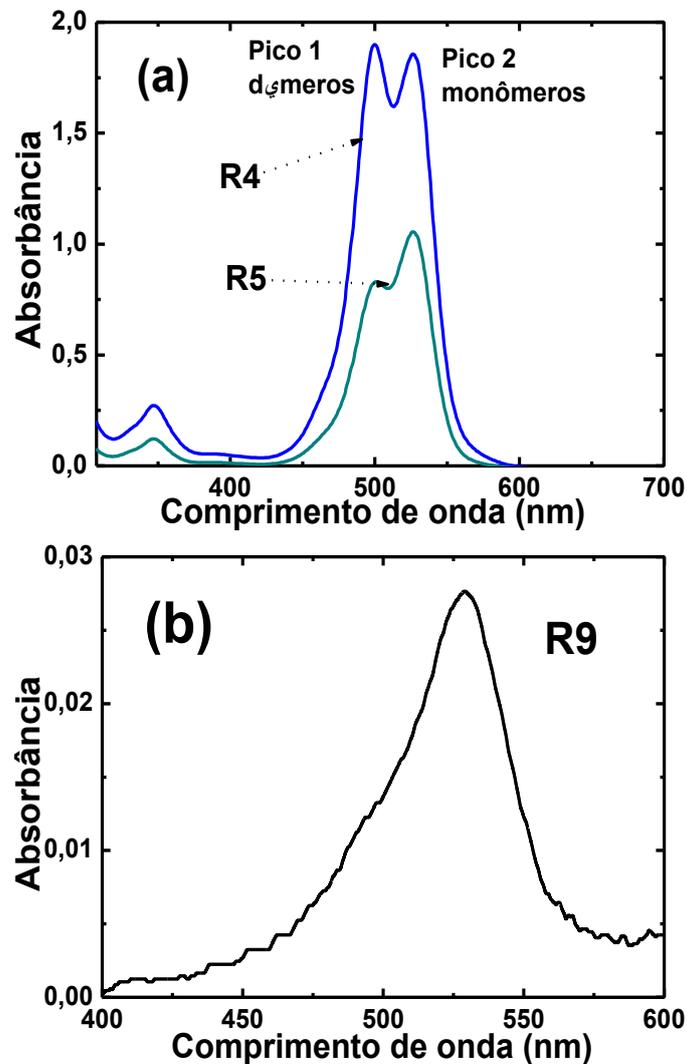
Vaveliuk *et al.* [26] desenvolveram um trabalho para explicar a emissão bicromática a partir de soluções de corante contendo partículas espalhadoras distribuídas aleatoriamente no meio de ganho. Eles utilizaram técnicas espectroscópicas de absorção e luminescência para caracterizar o material usando a teoria do éxciton [11,27], que é um modelo quântico proposto para estudar as interações dipolo-dipolo, e que prediz a divisão do estado excitado do monômero em dois após a dimerização. Seus resultados indicaram que existem dímeros com fraca fluorescência e/ou não fluorescentes a depender simplesmente da geometria do dímero. As espécies que são fracamente fluorescentes, do tipo H, são formadas por uma estrutura tipo sanduíche e parecem prevalecer fortemente em solventes polares como a água. As espécies fluorescentes, do tipo J, são de geometria oblíqua e parecem prevalecer em solventes de fraca polaridade como metanol, etanol e também solventes não polares [4,11,18, 19,26].

É importante conhecer as características da absorção e da emissão em diferentes solventes e condições (de temperatura, concentração do corante e configuração de excitação) para compreender o quadro fotofísico do composto. Alguns autores usam técnicas fototérmicas para estudar a formação de agregados e as propriedades ópticas de corantes em soluções. Uma das técnicas utilizadas é a espectroscopia de lente térmica que tem se mostrado bastante sensível para detectar a formação de agregados em tais sistemas. Nesta dissertação, utilizamos essa técnica para investigar o efeito da

dimerização de solução de R-6G em água destilada sobre as propriedades térmicas do solvente e ópticas do corante.

Nas figuras 2.8 (a) e (b) apresentamos espectros de absorbância para R-6G. Na Fig. 2.8 (a), onde temos uma solução bem concentrada, observamos duas bandas de absorção correspondentes aos monômeros (maior comprimento de onda) e aos dímeros (menor comprimento de onda). Enquanto na Figura 2.8 (b), que é para uma amostra bastante diluída, notamos apenas uma banda de absorção que é atribuída aos monômeros.

Figura 2.8: Espectros de absorção para diferentes concentrações de rodamina 6G em água destilada. (a) Amostras altamente concentradas e (b) amostras altamente diluídas.



REFERÊNCIAS

- [1] Rafael Frederice, *Tese de Doutorado*, Fluorescência Molecular em Nanopartículas de Sílica Marcadas com quercetina e rodamina 6B, IQSC/USP, São Carlos-SP, (2009).
- [2] O. Svelto, *Principles of Lasers*, 4ed, Springer, (1998).
- [3] Tapasi Sen and Amitiava Patra, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3316.
- [4] V. I. Garvilenko and M. A. Noginov, *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006) 044301.
- [5] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.
- [6] T. Förster, *Ann. Phys.* 2 (1948) 55.
- [7] J. A. Caird, A. J. Ramponi, and P. R. Staver, *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991) 1391.
- [8] Kaoru Igarashi, Mituso Meada, Takayuki Takao, Michichiro Uchiumi, Yuji Oki and Koujiro Shimamoto, *J. Appl. Phys. Vol. 34* (1995) 3093.
- [9] A. Penzkofer and P. Sperber, *Chem. Phys.* 88 (1984) 309.
- [10] Judith E. Selwyn and Jeffrey I. Steinfeld, *J. Phys. Chem.*, 76 (1971) 762.
- [11] M. Kasha, *Radiat. Res* **20**, 55 (1963); E.G. McRae and M. Kasha, in *Physical Processes in Radiation Biology*, edited by L. Augenstein, B. Rosenberg, and S. F. Mason (Academic Press, New York, 1963)
- [12] N. O. Mchedlov-Petrosyan and Yu. V. Kholin, *Russian J. Appl. Chem.* 77 (2004) 414.
- [13] Arbeloa, F. Lopez, I. Lopez Arbeloa, T. Lopez Arbeloa, in: H. S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, vol. 7, Academic Press, San Diego (2001).
- [14] R. Vogel, M. Harvey, G. Edwards, § P. Meredith, N. Heckenberg, M. Trau, and H. Rubinsztein-Dunlop, *Macromolecules*, 35 (2002) 2063.

- [15] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori, C. P. G. Vallabhan, J. Nonlinear Opt. Phys. Mats 7 (1998) 531.
- [16] M. Fischer, J. Georges, Spectrochimica Acta Part A 53 (1997) 1419.
- [17] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, A. Kurian, V. P. N. Nampoori, C. P. G. Vallabhan, Modern Physics Letter B, 14 (1999) 407.
- [18] I. Lopez Arbeloa and P. Ruiz Ojeda, Chem. Phys. Lett. 87 (1982) 556.
- [19] P. Bojarski, Chem. Phys. Lett. 278 (1997) 225.
- [20] A. Penzkofer and W. Leupacher, J. Lumin. 37 (1987) 61.
- [21] J. Georges, Spectrochimica Acta, 51A (1995) 985.
- [22] Y. Lu, and A. Penzkofer, Chem. Phys. 107 (1986) 175.
- [23] Douglas Magde, Roger Wong and Paul G. Seybold, Photochemistry and Photobiology, 75(4) (2002) 327.
- [24] R. M. Balachandran and N. M. Lawandy Opt. Lett. 21 (1996) 1603.
- [25] F. A. Pinheiro and L. C. Sampaio, Phys. Rev. A, 73 (2006) 013826.
- [26] P. Vaveliuk, A. M. de Brito Silva, and P. C. de Oliveira, Phys. Rev. A, 68 (2003) 013805.
- [27] M. Kasha, H. R. Rawls, and A. El Bayoumi, Pure Appl. Chem., 11 (1965) 371.

3 AMOSTRAS ESTUDADAS E EXPERIMENTOS

3.1 Preparações das Amostras

Estudamos a formação de agregados em Rodamina 6G (R-6G) dissolvida em água destilada e também o efeito de nanopartículas (NPs) de ouro (Au) sobre a formação de agregados e sobre as propriedades termo-ópticas da R-6G. As NPs de Au usadas foram de forma esférica e diâmetro de ~20 nm. Para esse estudo foram preparados quatro conjuntos de amostras, cada um com nove concentrações:

- 1) Conjunto Rx - dissolvendo o corante R-6G em água destilada;
- 2) Conjunto Ax - misturando NPs de Au em água destilada;
- 3) Conjunto R5Ax - usamos a concentração R5 de R-6G fixa e variamos a concentração de NPs de Au;
- 4) Conjunto A8Rx - foi mantida fixa a concentração de NPs de Au em A8 e variamos a concentração de R-6G.

Para homogeneizar as soluções, após as misturas cada amostra foi colocada em um agitador magnético por três minutos. Nas tabelas 1 e 2 apresentamos os conjuntos de amostras utilizados com suas respectivas concentrações em mol/l.

Tabela 1. Conjuntos de amostras estudadas: conjunto de concentrações de R-6G (conjunto Rx); conjunto de concentrações de NPs de Au (conjunto Ax). Todas dissolvidas em água destilada.

Conjunto Rx	Concentração de R-6G (mol/l)	Conjunto Ax	Concentração de NPs de Au (10^{-6} mol/l)
R1	$1,75 \times 10^{-3}$	A1	132,0
R2	$1,23 \times 10^{-3}$	A2	118,8
R3	$0,70 \times 10^{-3}$	A3	105,6
R4	$0,35 \times 10^{-3}$	A4	92,4
R5	$1,75 \times 10^{-4}$	A5	79,2

R6	$7,00 \times 10^{-5}$	A6	66,0
R7	$2,00 \times 10^{-5}$	A7	52,8
R8	$8,00 \times 10^{-6}$	A8	33,0
R9	$1,75 \times 10^{-6}$	A9	13,2
Au = 0 mol/l		Rx = 0 mol/l	

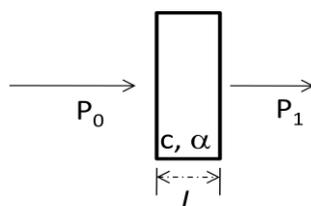
Tabela 2. Conjuntos de amostras estudadas: concentração de R-6G fixa (R5) e variando a concentração de NPs de Au (conjunto R5Ax); concentração de NPs de Au fixa (A8) e variando a concentração de R-6G (conjunto A8Rx). Todas dissolvidas em água destilada.

Conjunto R5Ax	Concentração de NPs de Au (10^{-6} mol/l)	Conjunto A8Rx	Concentração de R-6G (mol/l)
R5A1	125,4	A8R1	$1,75 \times 10^{-3}$
R5A2	105,6	A8R2	$1,23 \times 10^{-3}$
R5A3	83,16	A8R3	$0,70 \times 10^{-3}$
R5A4	66,0	A8R4	$0,35 \times 10^{-3}$
R5A5	39,6	A8R5	$1,75 \times 10^{-4}$
R5A6	30,36	A8R6	$7,00 \times 10^{-5}$
R5A7	19,8	A8R7	$2,00 \times 10^{-5}$
R5A8	9,24	A8R8	$8,00 \times 10^{-6}$
R5A9	2,64	A8R9	$1,75 \times 10^{-6}$
R5 = $1,75 \times 10^{-4}$ mol/l		Au = $3,3 \times 10^{-5}$ mol/l	

3.2 Experimento de Absorção

A lei de absorção, também conhecido como lei de Beer-Lambert, nos fornece de forma quantitativa a fração absorvida (ou transmitida) da radiação incidente sobre o meio, por exemplo, a passagem de um feixe de luz através de um meio material. A figura 3.1 representa este processo,

Figura 3.1: Esquema da interação da luz incidente em um meio de espessura L.



onde P_0 é potência da luz incidente, P_1 é a potência transmitida, c é a concentração do material que absorve, L é o comprimento da amostra, α o coeficiente de absorção da substância. A transmitância é dada pela razão da potência incidente P_0 pela potência transmitida P_1 , ou seja,

$$T = \frac{P_1}{P_0} \quad (3.1)$$

A absorbância do meio, denotado por A , está relacionada de uma forma logarítmica com a transmitância:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{P_0}{P_1}\right) \quad (3.2)$$

Geralmente, medidas de absorbância e transmitância são realizadas colocando a solução dentro de uma cubeta ou uma célula, podendo ocorrer perdas por reflexão e por espalhamento da luz. Para compensar essas perdas a intensidade do feixe transmitido pela amostra contendo a solução absorvedora é comparada com a intensidade transmitida por uma amostra sem solução. Dessa forma a absorbância da solução é dada por:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P_1}\right) \approx \log\left(\frac{P_{solução}}{P_{sem}}\right) \quad (3.3)$$

De acordo com a lei de Beer-Lambert, A é diretamente proporcional a c , L e a absorptividade molar (ϵ), medida em l/mol.cm [1] através da seguinte relação:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot L \quad (3.4)$$

Quando se tem mais de uma substância absorvedora, geralmente a absorbância total apresenta um desvio da lei de Beer-Lambert [2,3,4]. Isso pode ser verificado pelo desvio da linearidade da absorbância total com a concentração total. Neste caso a absorbância total é expressa como [5-8]:

$$A_{total} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 L c_1 + \epsilon_2 L c_2 + \dots + \epsilon_n L c_n \quad (3.5)$$

onde A_i com $i = 1, 2, 3, \dots$ é a absorbância de cada componente da substância, que individualmente deve obedecer a lei de Beer-Lambert.

Embora a lei de Beer-Lambert tenha sido originalmente obtida de forma empírica, sua dedução é de fácil compreensão. Dessa dedução obtemos a seguinte relação:

$$A = \frac{\alpha \cdot l}{\ln(10)} \quad (3.6)$$

Os espectros de absorvância de todas as amostras foram medidos na região do UV até o infravermelho próximo (1100 nm) usando um espectrofotômetro da marca Thermo Scientific. A figura 3.2 mostra espectros de absorvância típicos da R-6G para algumas concentrações. Nessas medidas foi usada uma cubeta de 1 mm de espessura, que representa o caminho óptico.

3.3 Experimento de Fotoluminescência

A figura 3.3 mostra o arranjo experimental usado nas medidas de fotoluminescência. Usamos como fonte de excitação um laser de Argônio em 488 nm. Esse laser incidia perpendicularmente na face da amostra e a luminescência era detectada pela lateral, de forma a evitar luz espúria da excitação. Com o auxílio de lentes o sinal era focalizado na entrada do monocromador (Sciencetech 9057 com resolução de 0,1 nm), passava por este e atingia o detector (fotomultiplicadora). O sinal do detector era enviado para um amplificador Lock-in (Stanford Research Systems modelo SK 530) e adquirido em um computador.

Figura 3.2: Espectros de absorvância para algumas concentrações de R-6G no intervalo de 10^{-6} a 10^{-3} mol/l. O gráfico mostra a presença de dois picos na banda principal de absorção, os quais indicam a presença/formação de monômeros e dímeros em equilíbrio.

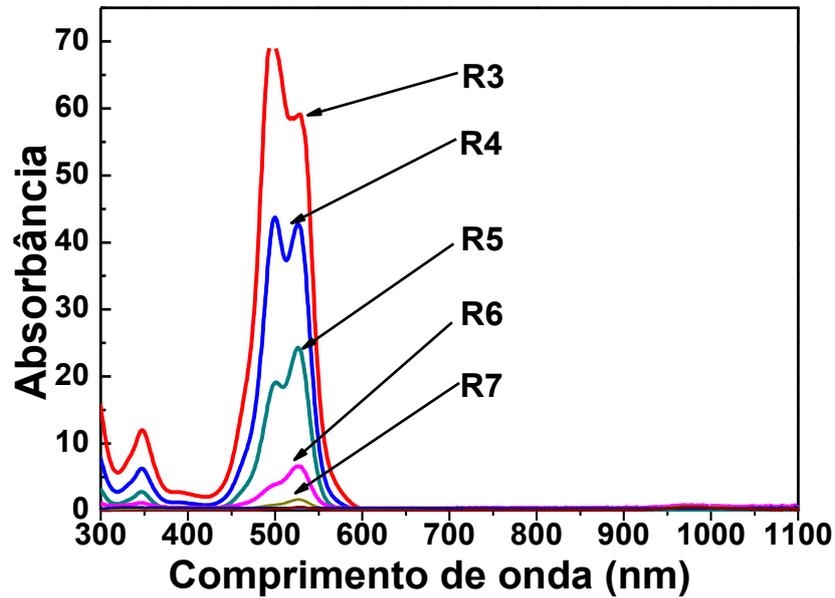
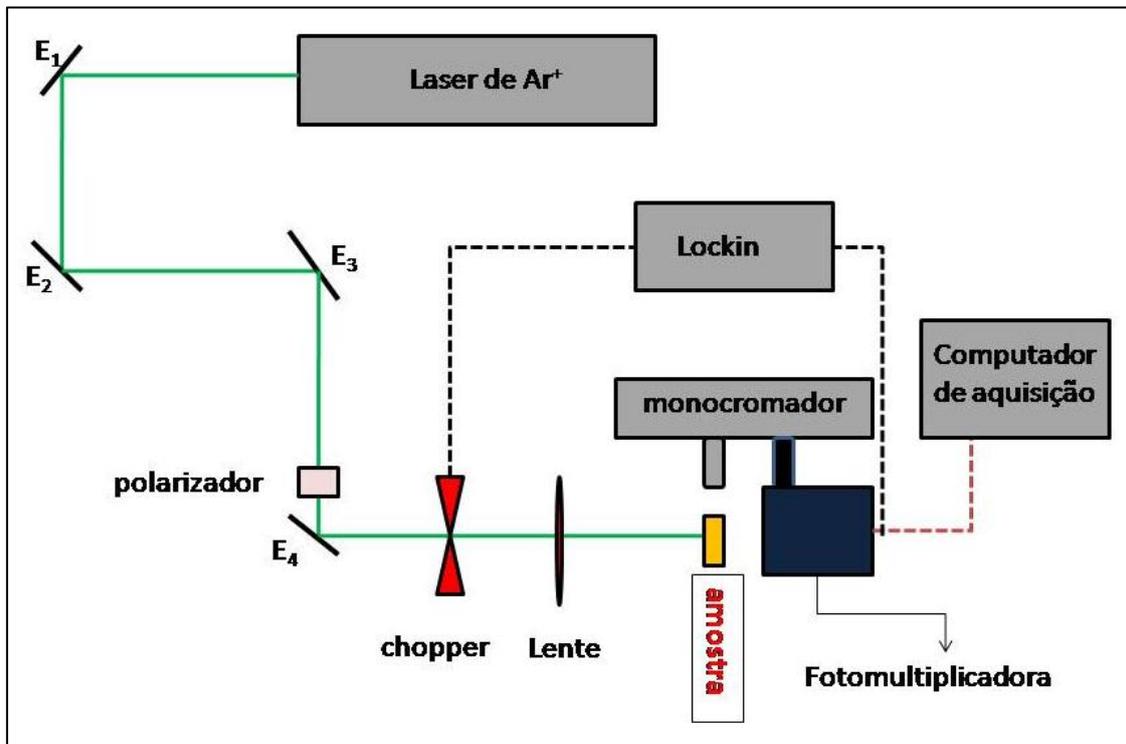
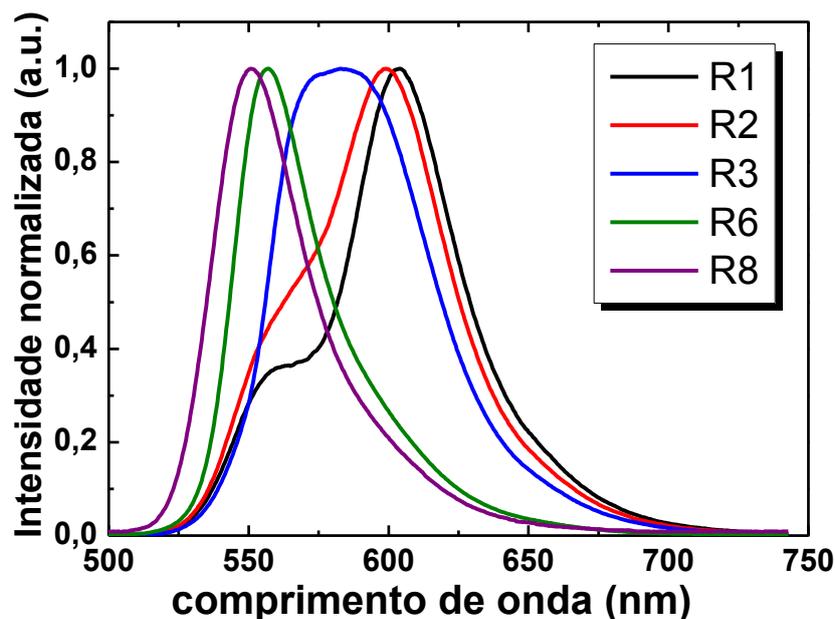


Figura 3.3: Arranjo experimental para medidas de fotoluminescência.



A figura 3.4 exibe espectros típicos de emissão da R-6G para algumas concentrações no intervalo de 10^{-3} a 10^{-6} mol/l, possibilitando observar o comportamento do espectro de emissão. Podemos perceber que com o aumento da concentração ocorre um *red-shift* (deslocamento do espectro de emissão para maior comprimento de onda) no comprimento de onda emissão. Tal deslocamento da emissão é também uma indicação da presença de agregados na solução, a qual aumenta com o crescimento da concentração [9-13]. Alguns poucos trabalhos também têm indicado isso como sendo reabsorção da emissão, algo parecido como *radiation trapping* [14-16]. Em nosso estudo aqui desconsideramos tal efeito devido ao uso de cubeta com caminho óptico relativamente pequeno. No entanto, análises mais detalhadas serão feitas em trabalhos futuros.

Figura 3.4: Espectros de emissão típicos da R-6G no intervalo de concentração de 10^{-3} a 10^{-6} mol/l.



3.4 Espectroscopia de Lente Térmica (LT)

Em 1964, nos laboratórios da Bell Telephone, um grupo de pesquisadores, incluindo dois brasileiros, observou que ao introduzir amostras de corante dentro da cavidade de um laser de He-Ne ocorria uma variação na intensidade do laser na escala

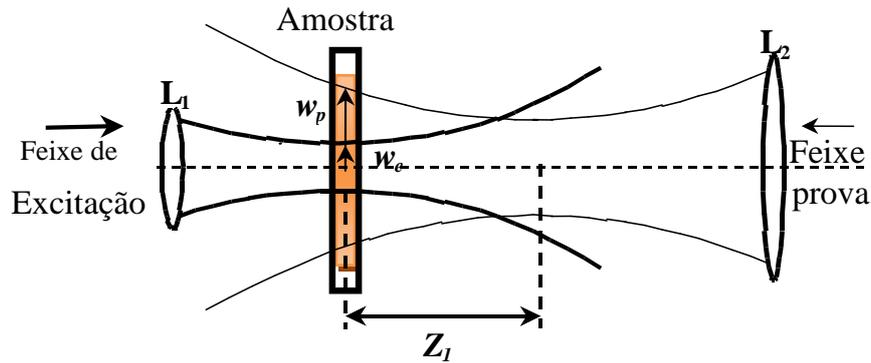
de tempo da ordem de milissegundos. Eles observaram que o diâmetro do feixe laser era menor no espelho do lado da amostra quando comparado ao do lado oposto, o que não ocorria quando a amostra era removida. O efeito gerado foi associado ao produzido por uma lente e foi denominado Lente Térmica induzida, ou simplesmente Lente Térmica (LT) [17,18]. Após essa descoberta vários modelos foram apresentados para o efeito e, em 1982 Sheldon *et al.* [19] apresentaram um mais confiável e realístico usando integrais de difração. Uma década depois Shen *et al.* [20] aperfeiçoaram esse modelo aumentando a sensibilidade na detecção do sinal de LT com o uso de dois feixes, um para provocar o efeito de LT e o outro para prová-lo. Esse modelo foi o usado aqui em nossos trabalhos e será discutido logo abaixo.

A espectroscopia de Lente Térmica se caracteriza quando um feixe laser, geralmente de perfil gaussiano, passa através de um meio (líquido ou sólido) e parte da energia é absorvida e convertida em calor resultando em um aquecimento local. Tal incremento de temperatura (ΔT), simplesmente originado da interação da radiação com a matéria, é devido aos processos de decaimentos não radiativos [21-23]. Como o aquecimento é local, gerando algo semelhante a uma lente óptica, chamamo-la de LT. $\Delta T(r,t)$ é considerado somente radial, mas existem modelos tridimensionais [24]. Com o aparecimento de ΔT surge um gradiente de índice de refração (Δn) na amostra dependente da temperatura de acordo com a relação $\Delta n_{(r)} = (dn/dT)\Delta T(r)$. Como ΔT é maior no centro do feixe, ou seja, a amostra se comporta exatamente como uma lente, convergente se $dn/dT > 0$ e divergente se $dn/dT < 0$, surgirá uma variação de fase ($\Delta\phi = 2\pi \cdot l \cdot \Delta n/\lambda$) na frente de onda do feixe passando por essa amostra. Para líquidos geralmente dn/dT é negativo - o aquecimento local gerado pelo feixe laser provoca uma diminuição na densidade do líquido, o que induz uma lente divergente. No caso de amostras sólidas deve-se considerar o estresse térmico e a dilatação da amostra. Assim dn/dT deve ser substituído pelo coeficiente de temperatura do caminho óptico (ds/dT) [25,26]

A técnica de LT tem sido usada para medir as propriedades termo-ópticas de materiais tais como: difusividade térmica (D) (e por meio desta a condutividade térmica); coeficiente de temperatura do índice de refração (dn/dT); no caso de amostras luminescentes, a eficiência quântica de fluorescência (η); e interações entre íons.

O modelo de LT proposto por Shen *et al.* [20] em 1992, chamado de “modo descasado” e ilustrado na figura 3.5, mostra que os feixes de excitação e prova são focalizados e suas cinturas – posição mínima de convergência – ficam espacialmente separadas [19]. No caso particular dessa figura, a amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação e como os diâmetros dos feixes sobre a amostra são diferentes, essa configuração é chamada de “modo descasado”.

Figura 3.5: Esquema experimental mostrando as disposições dos feixes de prova e excitação na amostra para a configuração de modo descasado da técnica de LT.



Como já mencionado, o feixe de excitação gera uma espécie de LT na amostra, e o segundo feixe (laser de prova) ao passar por ela sofre uma variação. Tal modificação pode ser detectada no campo distante com a mudança de intensidade no centro do feixe. Essa detecção pode ser temporal e assim as propriedades termo-ópticas do material podem ser determinadas. A seguinte expressão para a intensidade do feixe de prova foi deduzida por Shen *et al.* [20,25,26]:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right\}^2 \quad (3.7)$$

onde $I(t)$ é o sinal transiente, $I(0)$ o sinal transiente quando t ou θ for zero. O parâmetro t_c é o tempo característico de formação da LT, o qual depende do raio do feixe de excitação sobre a amostra (w_e) e da difusividade térmica D da amostra, que estão ligados através da seguinte relação:

$$t_c = \frac{w_e^2}{4D} \quad (3.8)$$

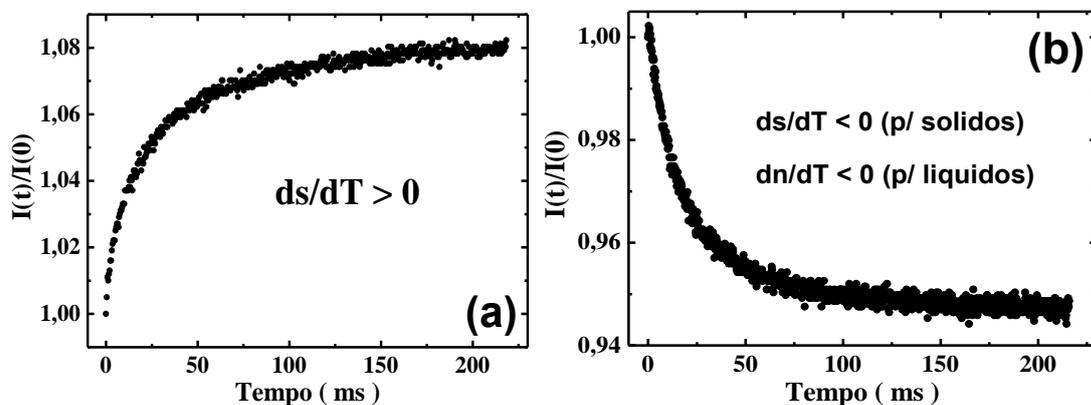
A difusividade térmica por sua vez, é a razão da condutividade térmica (k) pelo produto do calor específico c com a densidade: $D = k/\rho c$. Os parâmetros m e V dependem da montagem experimental e são dados por:

$$m = \left(\frac{w_p}{w_{0e}}\right)^2 \text{ e } V = \frac{Z_1}{Z_{cp}} \text{ quando } Z_{cp} \ll Z_2 \quad (3.9)$$

em que w_p é o raio do feixe de prova na posição da amostra, Z_1 a distancia entre a cintura do feixe de prova e a amostra, $Z_{cp} = \pi w_{op}^2/\lambda_p$ o comprimento confocal do feixe de prova, conhecido como comprimento de Rayleigh, λ_p é o comprimento de onda do laser de prova e Z_2 a distância da amostra ao detector, posição em que será feita a leitura do transiente. A equação 3.7 está escrita na sua forma generalizada e pode ser aplicada para outras configurações como, por exemplo, para o caso da técnica de LT de feixe único, bastando fazer $m = 1$. Neste caso colocamos a amostra fora do foco e priorizamos a posição confocal ($V = 1,73Z_{cp}$), a qual já é conhecida apresentar maior sensibilidade [19].

Na figura 3.6 mostramos dois transientes típicos. No caso da figura 3.6 (a) para uma amostra sólida, onde $ds/dT > 0$ e assim o aumento da intensidade do feixe de prova no campo distante indica que a amostra está se comportando como uma lente convergente. No caso da figura 3.6 (b), $dn/dT < 0$ (para líquidos) ou $ds/dT < 0$ (para sólidos), indicando uma redução da intensidade do feixe de prova no campo distante e, portanto, a amostra se comportando como uma lente divergente.

Figura 3.6: Transientes típicos de LT: a) Lente Térmica convergente ds/dT ou $dn/dT > 0$; b) Lente Térmica divergente ds/dT ou $dn/dT < 0$. O transiente apresentado em (a) é geralmente encontrado para sólidos, e em (b) para líquidos.



O parâmetro θ é basicamente a amplitude de $I(t)$ sendo proporcional a diferença de fase induzida pela LT entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}w_{0e}$. Esse parâmetro é dado por:

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{K\lambda_p} \varphi \frac{dn}{dT} \quad (3.10)$$

onde φ é a fração de energia absorvida pela amostra que é convertida em calor (chamado por alguns autores de carga térmica). Note que dn/dT é o valor em λ_p . P_{abs} é a potência do feixe de excitação absorvida pela amostra, a qual pode ser calculada usando a relação:

$$P_{abs} = P_{in} \frac{(1-R)[1-\exp(-\alpha.l)]}{[1-R \cdot \exp(-\alpha.l)]} \quad (3.11)$$

em que P_{in} é a potencia incidente, α como já dito é o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda do laser de excitação, l é a espessura da amostra e R é o coeficiente de reflexão (reflectância) para incidência normal em uma amostra imersa no ar o qual é dado por $R = [(n - 1)/(n + 1)]^2$, n é o índice de refração da amostra. Quando o material apresenta um n pequeno ($< 1,6$) e absorção baixa, a equação (3.11) pode ser escrita como:

$$P_{abs} = P_{in}[1 - \exp(-A_e l)] \quad (3.12)$$

Dividindo θ da equação 3.10 pela potência absorvida teremos a seguinte relação:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_{abs}} = \frac{1}{K\lambda_p} \frac{dn}{dT} \varphi = C\varphi \quad (3.13)$$

onde $C = (K\lambda_p)^{-1} dn/dT$ é geralmente uma constante, ou seja, independe da concentração e do comprimento de onda de excitação. Para o caso de amostras não luminescentes $\varphi = 1$, enquanto quando há fluorescência $\varphi < 1$. Se considerarmos um sistema simples onde há apenas um nível emissor, como boa parte das soluções de corantes lasers com concentrações baixas e desconsiderando a formação de agregados [27], temos:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\langle E_{em} \rangle}{E_{ex}} = 1 - \eta \langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \lambda_{ex} \quad (3.14)$$

Em que $E_{ex} = hc/\lambda_{ex}$ e $\langle E_{em} \rangle = hc\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$ são as energias de excitação e de emissão média.

Geralmente em todo método fototérmico a determinação de η é feita por meio da obtenção de φ . No caso da técnica de LT algumas abordagens têm sido usadas como, por exemplo, o *método multiwavelength*, o *método da amostra referência* e o método dos tempos de vida normalizados [28-31].

No caso do método *multiwavelength*, sendo η independente de λ_{ex} , a constante C e η podem ser obtidos graficando Θ versus λ_{ex} , ou seja, fazendo um espectro de Θ . Com o valor de C é possível calcular dn/dT ou ds/dT (para sólidos).

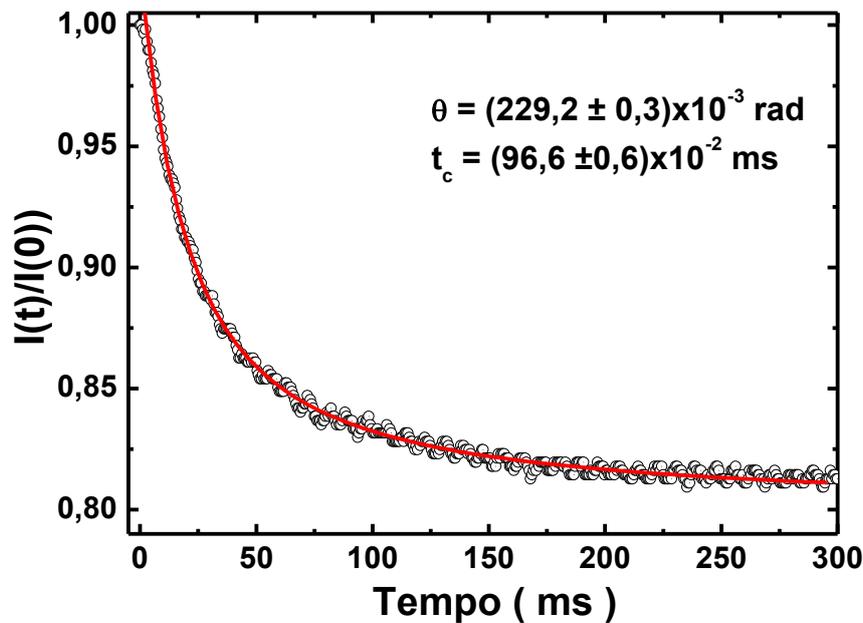
O método da *amostra referência* se baseia na utilização de uma amostra referência na qual φ e/ou η são conhecidos, de tal forma que podemos com essa amostra obter a constante C para ser usada nas amostras que têm φ (η) desconhecidos. Alguns trabalhos utilizam como referência amostras super dopadas tal que o efeito de *quenching* de concentração reduz para zero ou aproximadamente zero η dessa amostra e assim $\varphi = 1$ [32,33]. O problema deste artifício é a possível mudança nas propriedades térmicas do solvente, ou seja, a constante C dessa amostra referência não ser igual aquelas das amostras luminescentes. Outros trabalhos utilizam como referência uma amostra não dopada [31]. Neste caso, a dificuldade/problema está na imprecisão para medir a potência absorvida da referência e o sinal de LT, levando para erros relativamente grandes ou insatisfatórios. Para contornar essa situação, essas amostras são dopadas com quantidades desprezíveis de alguma substância não luminescente que não altere a constante C . Supondo que a amostra referência tenha $\varphi = 1$, o parâmetro Θ_{ref} definido na equação 3.13 é uma constante, sendo exatamente C . Para a amostra dopada $\Theta_d = C\varphi_d$. Fazendo a razão entre Θ_d e Θ_{ref} encontramos a seguinte relação para a carga térmica:

$$\frac{\Theta_d}{\Theta_{ref}} = \varphi_d = 1 - \eta\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle \lambda_{exc} \quad (3.15)$$

O termo $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle$ é obtido diretamente do espectro de emissão ou das razões de ramificação $\langle \lambda_{em}^{-1} \rangle = \sum_i \beta_i/\lambda_i$ [12,13]. A figura 3.7 mostra um transiente típico de LT para uma amostra de R-6G diluída em água destilada. Do ajuste com a equação 3.7

encontramos θ/P_{in} e t_c . Conhecendo o valor de t_c calculamos a difusividade térmica, e conhecendo a densidade e o calor específico, determinamos a condutividade térmica.

Figura 3.7: Sinal típico de LT para a R-6G. A curva sólida é o ajuste teórico utilizando a equação 3.7.

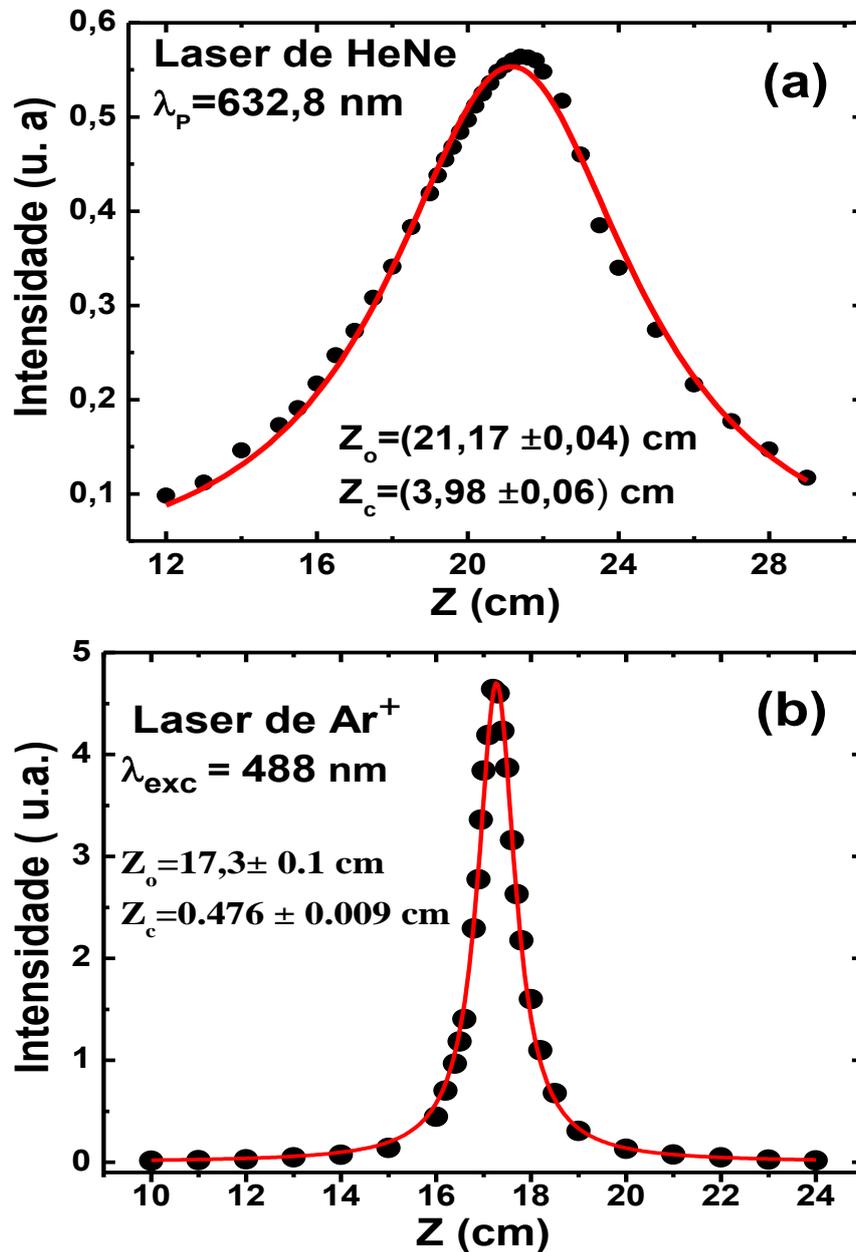


3.5 Montagem Experimental: Configuração Experimental da Técnica de Lente Térmica com dois Feixes

A figura 3.8 apresenta a estrutura da montagem experimental da técnica de LT para a configuração com dois feixes. Em nossos experimentos utilizamos um laser de HeNe como feixe de prova, no comprimento de onda de 632,8 nm e potência de ~3mW. Como feixe de excitação foi utilizado o laser de Argônio (Ar^+) no comprimento de onda de 488 nm. O laser de bombeio é conduzido até a amostra pelos espelhos E_1 e E_2 , sendo focalizado por uma lente convergente L_1 de foco f . Tanto o laser de bombeio como o de prova são focalizados por lentes convergentes (L_1 e L_2) com $f \sim 20$ cm. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação, onde a intensidade é máxima (ver figura 3.5). O experimento é alinhado de maneira que o feixe de prova cruze o feixe de excitação com um ângulo de aproximadamente $1,5^\circ$. Ao passar pela amostra o feixe de prova percorre um longo caminho antes de chegar ao detector D_2 . Dessa forma garantimos que a detecção seja no campo distante e que apenas as mudanças no centro

o foco da lente e o parâmetro confocal, do qual determinamos a cintura do feixe. Mais detalhes podem ser encontrados na ref. [34].

Figura 3.9: Intensidade dos feixes de prova (HeNe em 632,8 nm) e excitação (Ar⁺ em 488 nm) versus a distância do pinhole às lentes que os focaliza.



REFERÊNCIAS

- [1] K. Laqual, W. H. Melhuish and M. Zander, *Pure&App., Chem.*, 60 (1988) 1460.
- [2] Th. Forster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen* (Vandenhoeck and Ruprecht, Gijtingen, 1951).
- [3] J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. (1988) 465.
- [4] O. Valdes-Aguilera, D.C. Neckers, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 171.
- [5] Dmitri Topygin, Beverly Z. Packard I, Ludwig Brand, *Chem. Phys. Lett.* 277 (1997) 435.
- [6] J. Gorges, *Spectrochimica Acta*, 51A, (1995) 985.
- [7] Y. Lu, and A. Penzkofer, *Chem. Phys.* 107 (1986) 175.
- [8] A. Penzkofer, H. Glas and J. Schmaibd, *Chem. Phys.* 70 (1982) 47.
- [9] A. Penzkofer and W. Leupacher, *J. Lumin.* 37 (1987) 61.
- [10] Achamma Kurian, Nibu A George, Binoy Paul, V. P. N. Nampoori and C. P. G. Vallabhan, *Laser Chemistry*, 20 (2002) 99.
- [11] Fernando Lopez Arbeloa, Pilar Ruiz Ojeda and Ihigo Lopez Arbeloa, *J. Chem. SOC., Furuduy Trans. 2*, 84(12) (1988) 1903.
- [12] P. Vaveliuk, A. M. de Brito Silva, and P. C. de Oliveira, *Phys. Rev. A* 68 (2003) 013805.
- [13] R. M. Balachandran and N. M. Lawandy, *Opt. Lett.* 21 (1996) 1603.
- [14] Amit Nag, Debabrata Goswami, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 206 (2009) 188.
- [15] Achamma Kurian, K.P. Unnikrishnan, D. Sajan George, Pramod Gopinath, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan. *Spectrochimica Acta Part A*, 59 (2003) 487.
- [16] R. Vogel, P. Meredith a, M.D. Harvey a, H. Rubinsztein-Dunlop, *Spectrochimica Acta Part A*, 60 (2004) 245.

- [17] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., More, R.S., Porto, S.P.S., Whinnery, J.R., *Bull. Am. Phys. Soc.* 9 (1964) 501.
- [18] Gordon, J.P., Leite, R.C.C., More, R.S., Porto, S.P.S., Whinnery, J.R., *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 3.
- [19] Sheldon S.J., Knight, L.V., Thorne, J.M., *Appl. Opt.*, 21 (1982) 1663.
- [20] Shen, J., Lowe, R.D., Snook, R.D., *Chem. Phys.*, 165 (1992) 385.
- [21] J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. (1988) 465.
- [22] O. Valdes-Aguilera, D.C. Neckers, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 171.
- [23] Dmitri Toptygin, Beverly Z. Packard I, Ludwig Brand, *Chemical Physics Letters* 277 (1997) 430.
- [24] Jun Shen, Mauro L. Baesso, and Richard D. Snook, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 3738.
- [25] M.L. Baesso, Shen, J., Snook, R.D., *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 3732.
- [26] Shen, J., Baesso, M.L., Snook, R.D., *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 3738.
- [27] Marc Fischer, Joseph Georges, *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 101.
- [28] S. M. Lima, A. A. Andrade, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, T. Catunda, and M. L. Baesso, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3220.
- [29] M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Percorano, L. A. O. Nunes, T. Catunda, and S. Gama, *Phys. Ver. B* 57 (1998) 10545.
- [30] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. S. S. Camargo, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, and D. W. Hewak, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 274.
- [31] C. Jacinto and T. Catunda, *J. Phys. IV* 125 (2005) 229.
- [32] J. Shen and R. D. Snook, *Chem. Phys. Lett.* 155 (1989) 583.
- [33] C V Bindhu, S S Harilal, V P N Nampoori and C P G Vallabhan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 407.

- [34] C. Jacinto, “*Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*”, tese de doutorado, IFSC-USP, (2006).

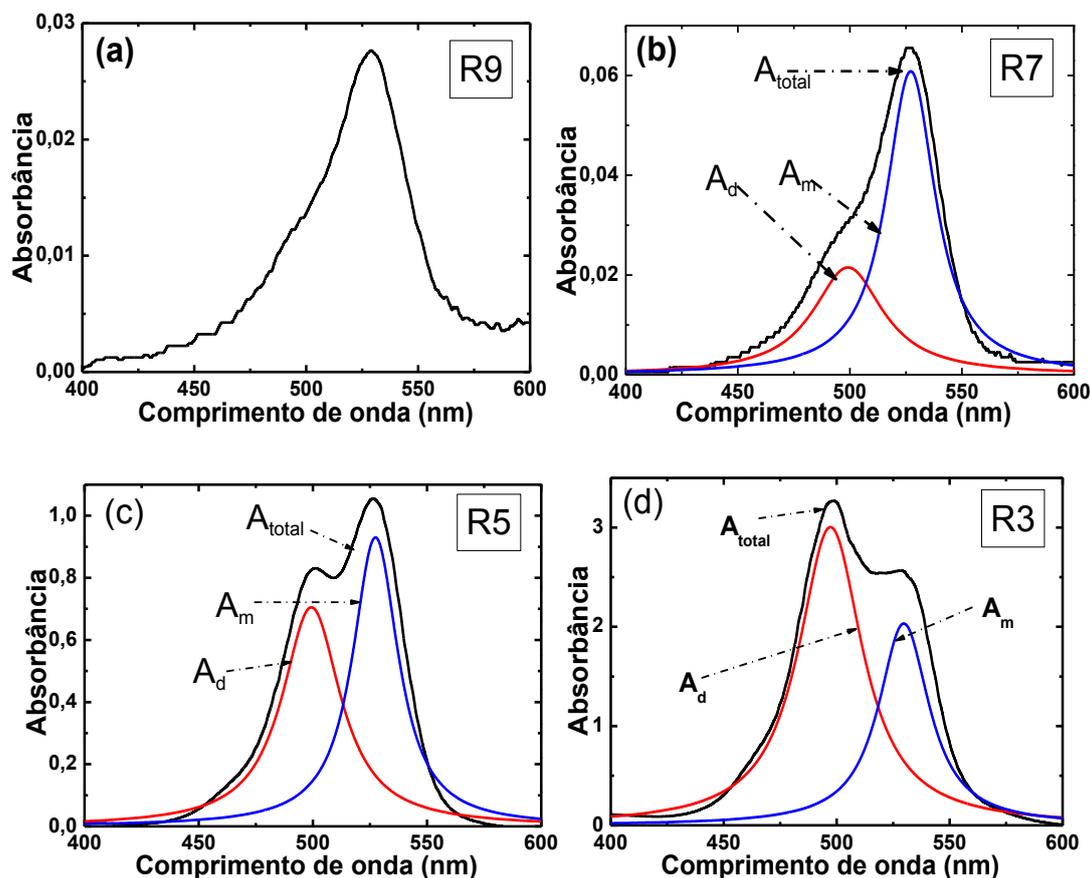
4 PROPRIEDADES MICROSCÓPICA E TÉRMICAS DE RODAMINA 6G OBTIDAS USANDO AS TÉCNICAS DE LENTE TÉRMICA E ESPECTROCOPIA

4.1 Espectros de absorção da R-6G

Como foi exposto na seção 2.5 é importante conhecer as características da absorção e da emissão em diferentes condições do solvente: temperatura, concentração do corante rodamina e configuração de excitação, para compreendermos o quadro fotofísico do composto. A rodamina 6G (R-6G) diluída em água destilada tem uma forte tendência de formar agregados, especialmente dímeros. Os conjuntos de amostras que utilizamos neste trabalho (ver tabelas 1 e 2 do capítulo III) apresenta resultados, em termos das formas dos espectros de absorção e emissão, compatíveis com a literatura, para todo o intervalo de concentração utilizado. A figura 4.1(a)-(d) mostra espectros de absorção para concentrações altas e baixas da solução de R-6G diluída em água destilada

Dessas figuras podemos observar que a formação de dímeros em solução aquosa de R-6G é percebida qualitativamente com o aumento da concentração. Em soluções bem diluídas como na amostra R9 com $1,75 \times 10^{-6}$ mol/l, figura 4.1 (a), o espectro exhibe basicamente uma única banda de absorção com pico em 529 nm, indicando que podemos considerar, como uma primeira aproximação, somente a existência de monômeros. Quando a concentração aumenta surge outra banda de absorção com pico em 499 nm, como mostram as concentrações intermediárias R3 e R5, o que sugere que neste intervalo há dois tipos de agregados em equilíbrio: monômeros e dímeros [1-5]. De fato, Yuzhakov [6] relatou em seu trabalho que em soluções aquosas com concentrações maiores que 10^{-4} mol/l já há formação de agregados. Portanto, o espectro de absorção da R-6G nada mais é do que a convolução dos espectros de absorção dos dois constituintes: monômeros e dímeros.

Figura 4.1: Espectros de absorvância da R-6G em água destilada nas concentrações de (a) $1,75 \times 10^{-6}$ mol/l, (b) $2,00 \times 10^{-5}$ mol/l, (c) $1,75 \times 10^{-4}$ mol/l e (d) $0,70 \times 10^{-3}$ mol/l, mostrando a presença dos monômeros e dímeros.



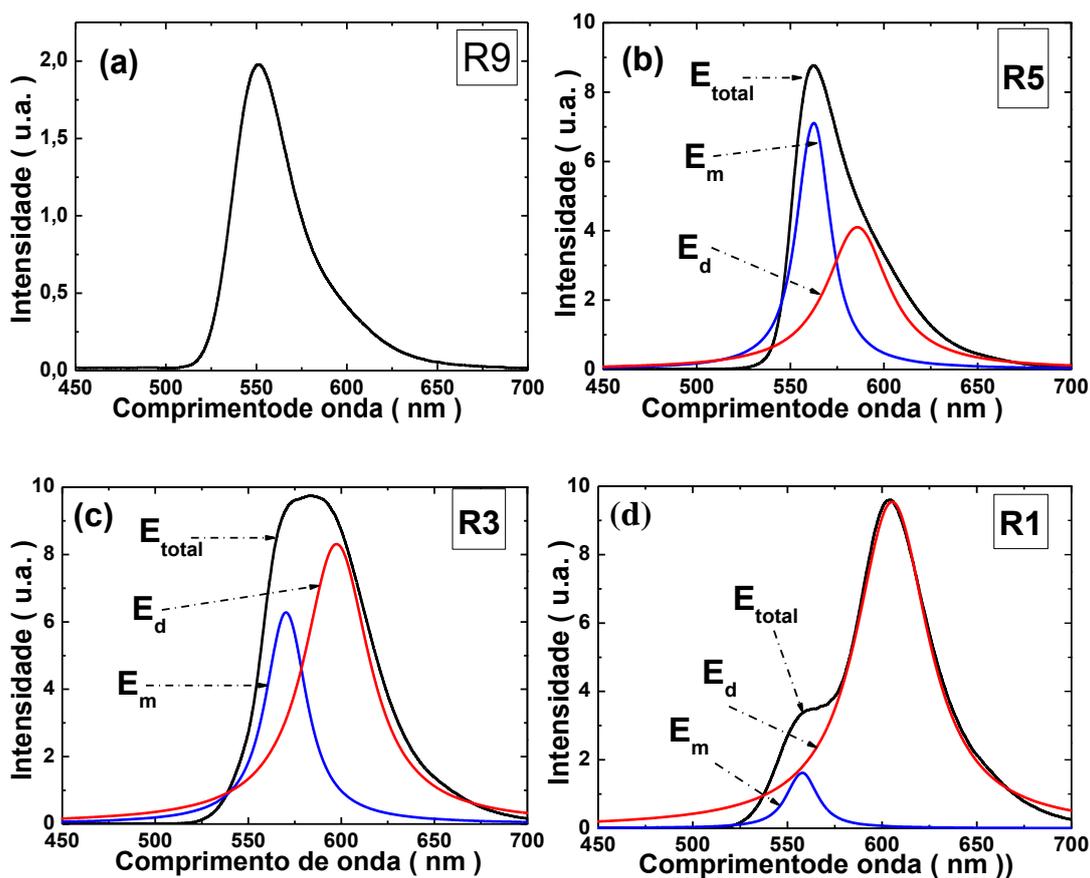
Na próxima seção iremos calcular a seção de choque de absorção para determinarmos um importante parâmetro que é a constante de dimerização. O estudo da formação de dímeros é importante devido ao interesse em amostras bem concentradas e devido à influência dos dímeros na eficiência quântica de fluorescência (η).

4.2 Espectros de Emissão da R-6G

Na figura 4.2 apresentamos espectros de emissão para quatro concentrações de R-6G. Nessas figuras podemos observar que a formação de agregados (dímeros) em solução aquosa de R-6G provoca uma mudança no espectro de emissão, visto que é fortemente dependente da concentração, similarmente ao observado nos espectros de

absorção. Em soluções bem diluídas como R9 com $1,75 \times 10^{-6}$ mol/l (figura 4.2 (a)), o espectro exibe uma banda de emissão com pico em 551 nm, o qual é aproximadamente o espectro de emissão dos monômeros.

Figura 4.2: Espectros de emissão da rodamina 6G em água destilada nas concentrações de (a) $1,75 \times 10^{-6}$ mol/l, (b) $1,75 \times 10^{-4}$ mol/l, (c) $0,70 \times 10^{-3}$ mol/l e (d) $1,75 \times 10^{-3}$ mol/l, mostrando a presença dos monômeros e dímeros.

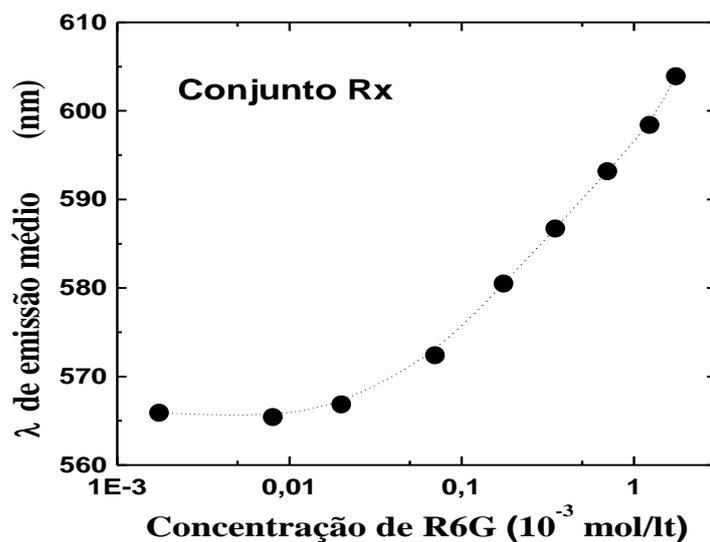


Quando a concentração aumenta é visto um deslocamento do pico de emissão, ou seja, ocorre um *red-shift* no espectro de emissão, de modo que a emissão passa a ser em maiores comprimento de onda (menor energia). Tal deslocamento é atribuído a presença dos dímeros na solução [1,7,8,9]. Assim como acontece na absorção com maiores concentrações do corante, a banda de emissão dos dímeros cresce mais que a dos monômeros. Como foi apresentado na seção 2.5, a teoria de éxciton prediz a existência de dímeros fluorescentes, não fluorescentes ou fracamente fluorescentes em função da geometria do dímero [5,10,11]. Em nossas amostras usamos água destilada como solvente, um material polar que tem maior tendência de formar dímeros do tipo H com geometria do tipo sanduíche, os quais são fracamente fluorescentes ou não

fluorescentes. Por outro lado, dímeros do tipo J com geometria do tipo oblíqua prevalecem em solventes com baixa polaridade, por exemplo, metanol, etanol ou solventes não polares [10-14]. Fazendo a deconvolução do espectro de emissão (Fig. 4.2), certificamos que para maiores concentrações prevalece a banda dos dímeros.

Na Fig. 4.3 apresentamos o comprimento de onda de emissão médio em função da concentração de R-6G. Esta figura representa de forma mais clara o *red-shift* do espectro de emissão com o aumento da concentração.

Figura 4.3: Comprimento de onda de emissão médio da R-6G versus a concentração de R-6G dissolvida em água destilada.

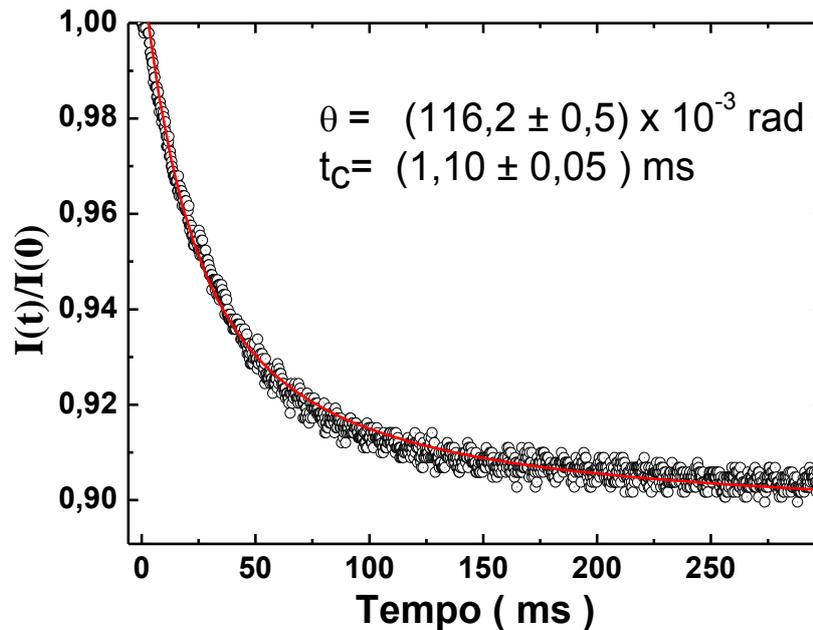


4.3 Propriedades Térmicas da Solução com a Concentração de Rodamina 6G

Como já comentado no capítulo anterior, nós usamos a técnica de lente térmica para determinar as propriedades térmicas da solução de R-6G em água destilada em função da concentração de R-6G e também para quantificar o efeito da formação de agregados nas propriedades ópticas, ou seja, quantificar as eficiências quânticas de fluorescência dos dímeros e monômeros.

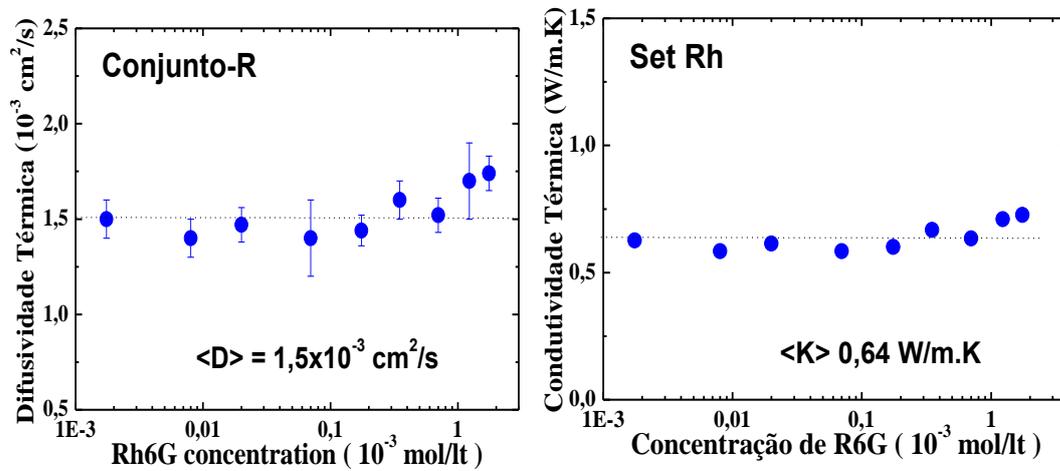
A Fig. 4.4 mostra um transiente típico de lente térmica da R-6G. A partir do ajuste desta curva com a equação de lente térmica (Eq. 3.8), determinamos o tempo característico de formação da LT (t_c) e a mudança de fase da LT (θ).

Figura 4.4: Sinal transiente de LT típico para a solução de R-6G em água destilada. A linha sólida é o ajuste usando a equação de LT. A potência de excitação usada neste transiente foi 0,967 mW.



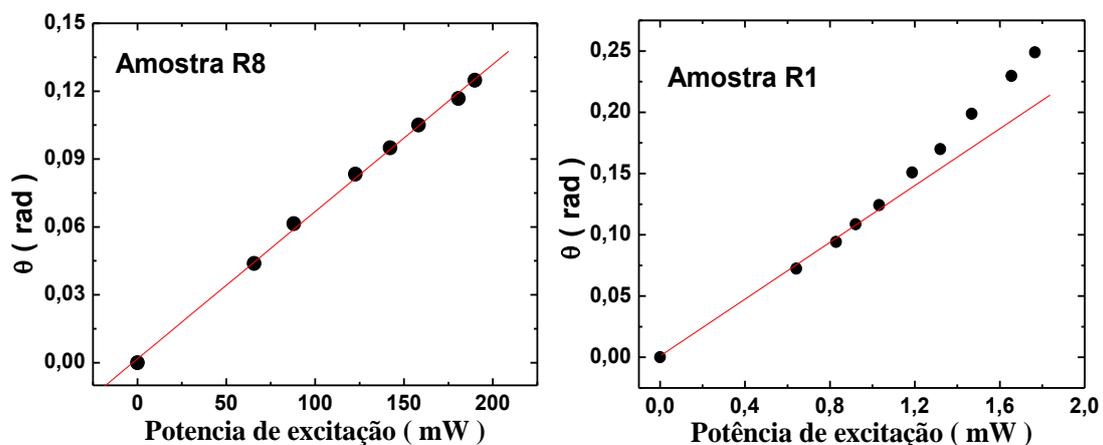
A Fig. 4.5(a) apresenta a difusividade térmica (D) da solução de R-6G versus a concentração de R-6G. Como pode ser visto, D é praticamente independente da concentração no intervalo estudado. Usando a densidade e o calor específico da água destilada como sendo respectivamente $\rho = 0.998 \text{ g/cm}^3$ e $c = 4.18 \text{ J/gK}$ [15-18], a condutividade térmica (K) foi calculada e é apresentada na Fig. 4.5(b). Os valores de D e K estão em bom acordo com a literatura para a água destilada [19,20,21].

Figura 4.5: (a) difusividade e (b) condutividade térmica da solução de R-6G em água destilada versus a concentração de R-6G.



Na Fig. 4.6 temos a fase da LT versus a potência de excitação (P_{in}) para duas concentrações. Como esperado pela Eq. 3.11, um comportamento linear é observado na Fig. 4.6(a) para uma amostra com baixa concentração. Para concentrações maiores [Fig.4.5(b)] foi visto um comportamento não-linear de θ versus P_{in} . No entanto, na análise dos dados para quantificar η só consideramos a parte linear. Uma vez que a difusividade térmica é aproximadamente constante com a concentração e igual àquela do solvente (água destilada), usamos o método da amostra referência [ver capítulo 3] para obter η .

Figura 4.6: Fase da LT (θ) em função da potência de excitação para amostra de R-6G dopada com (a) $8,00 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ e (b) $1,75 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$. A linha sólida em (a) é um ajuste linear e em (b) é apenas um guia.



As medidas de lente térmica foram realizadas em todas as concentrações de R-6G apresentadas nas tabelas (1) e (2) do capítulo anterior. A intenção principal com

essas medidas foi investigar o efeito da concentração sobre η . Como pode ser observado no espectro de absorção apresentado anteriormente (Fig. 4.1), o comprimento de onda usado como prova no experimento de LT não é absorvido pelo material sob estudo.

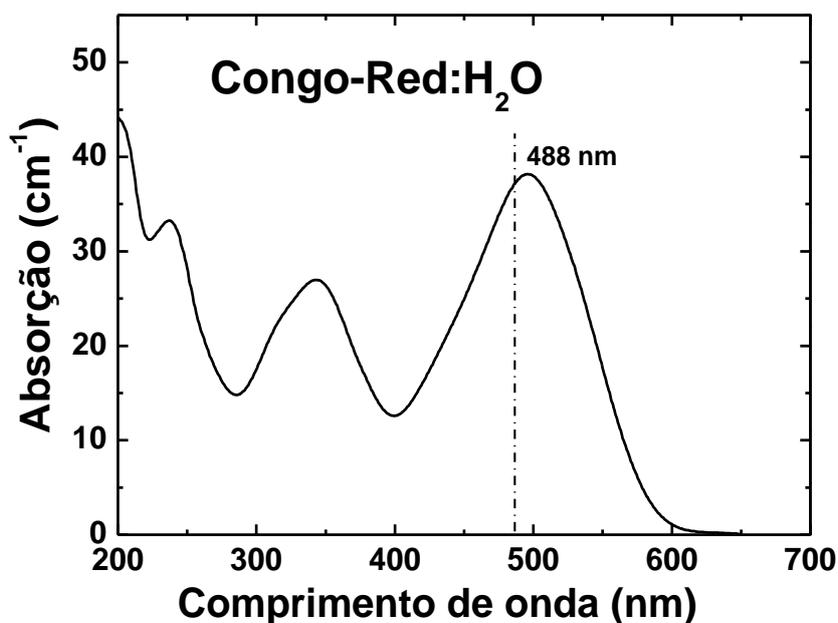
4.4 Eficiência Quântica de Fluorescência dos Monômeros

A eficiência quântica de fluorescência (η) é uma das mais importantes propriedades ópticas de materiais fluorescentes, sendo definida como a razão do número de fótons emitidos pelos absorvidos do bombeio. Nós usamos a técnica de lente térmica para determinar a dependência de η com a concentração. De fato, existem na literatura vários trabalhos que apresentam η em soluções de rodamina [12,13,22-30]. No entanto, o efeito de agregados não tem sido explorado ou é mal (às vezes é erroneamente) explorado. Por exemplo, Bindhu *et.al.* [13] mediram η de R-6G em diferentes solventes usando o método de amostra referência, onde a referência foi uma amostra muito dopada, que apresentava 100% de *quenching* ($\eta = 0$). O problema neste caso é que as propriedades térmicas como difusividade térmica, dn/dT e até a densidade e o calor específico dessa amostra super dopada, podem ser diferente das demais que apresentam $\eta \neq 0$. Além disso, nesse trabalho os autores não consideraram a presença de agregados na análise dos resultados. Alguns outros trabalhos usam surfactantes para reduzir a formação de agregados aumentando também a fotoestabilidade da molécula do corante [1,4,24,26-32,45,46], o que de fato acontece mas ainda existe *quenching* devido à concentração e acreditamos que a análise com uma equação simples (Eq. 3.15) como aquela usada nas referências [13,24,25,28-30] é errada.

Para evitarmos os efeitos da concentração sobre as propriedades termo-ópticas (D , K , dn/dT , ρ , c , etc), nós usamos como amostra referência a água destilada com um pouco de congo-red (congo-red:H₂O). O congo-red foi usado para aumentar a absorção do laser de bombeio e também por não apresentar luminescência [33]. Além disso, para a concentração de congo-red utilizada era esperado que as propriedades termo-ópticas obtidas através da LT fossem iguais as da água destilada. Na Fig. 4.7 apresentamos o espectro de absorção da solução congo-red:H₂O. Nota-se uma banda de absorção muito

forte com pico praticamente em 488 nm, comprimento de onda que utilizamos nas medidas de LT realizadas na R-6G. A concentração de congo-red foi controlada para que obtivéssemos um valor razoável de absorção nesse comprimento de onda. A partir dos transientes de LT obtivemos os valores apresentados na Tabela 4.1.

Figura 4.7: Espectro de absorção da solução de água destilada com congo-red.

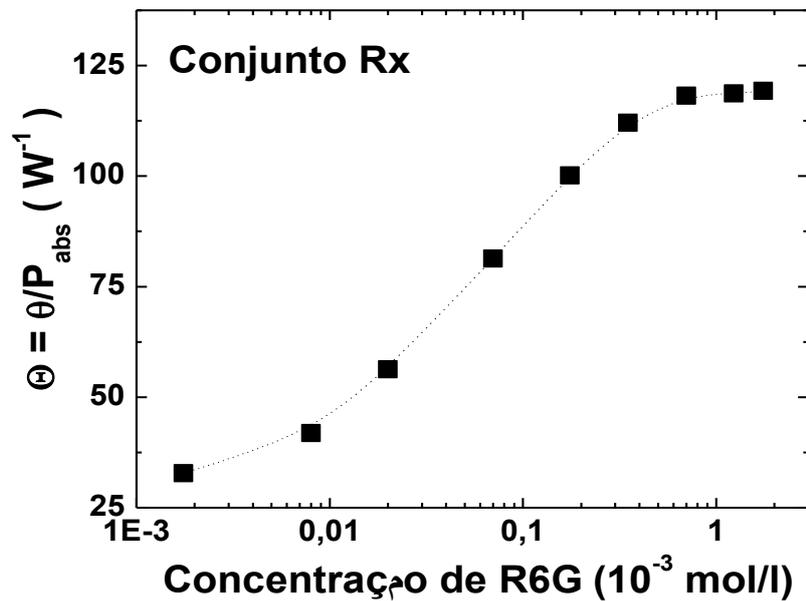


Tab. 4.1: Propriedades termo-ópticas obtidas usando a técnica de LT para o congo-red:H₂O, o qual foi usando como referência para obter a eficiência quântica de fluorescência da rodamina 6G.

Difusividade Térmica	$D = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$
Condutividade Térmica	$K = (0,64 \pm 0,08) \text{ W/m.K}$
Coefficiente de temperatura do índice de refração	$dn/dT = -77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Fase da LT Normalizada pela potencia absorvida	$\Theta_{\text{ref}} = 144,6 \text{ W}^{-1}$
OBS: nos cálculos de K foram usados $\rho = 0,998 \text{ g/cm}^3$ e $c = 4,18 \text{ J/gK}$; $\eta = 0$ foi usado nos cálculos de Θ_{ref} .	

Na Fig. 4.8 apresentamos a fase da LT dividida pela potência absorvida (Θ) versus a concentração de R-6G. Um aumento muito forte de Θ com a concentração é observado no intervalo de concentração estudado tendendo a uma saturação, ou seja, a um valor constante para as últimas concentrações, o que é uma indicação de ausência de luminescência ou η muito baixo para essas maiores concentrações.

Figura 4.8: - Sinal de LT dividido pela potência absorvida versus a concentração de R-6G para o conjunto Rx de amostras. O comprimento de onda de excitação usado foi 488 nm.

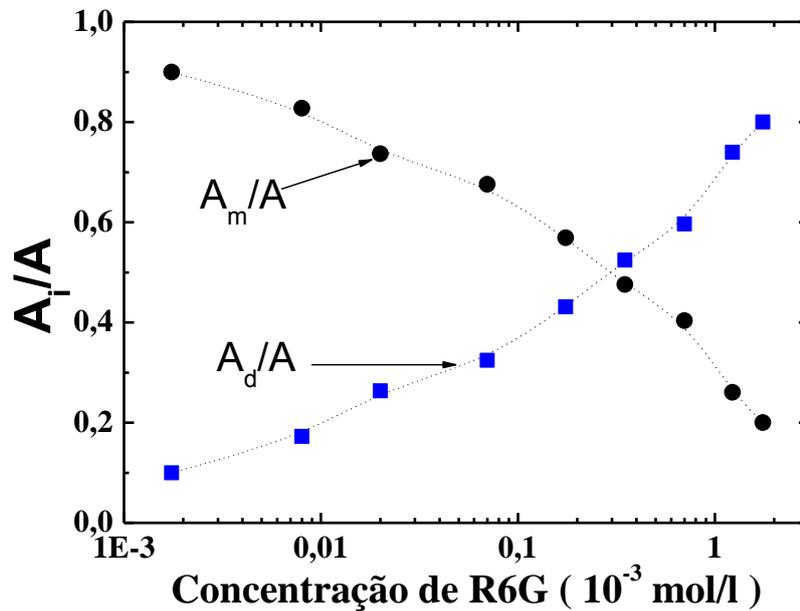


A idéia básica para obter η usando a técnica de LT, como já comentado no capítulo anterior, é determinar primeiro a carga térmica φ e a partir dela calcular η . Uma das expressões de φ utilizadas na literatura, na qual se considera o equilíbrio entre monômeros e dímeros, foi apresentada por Georges [13,29]. Esta equação é:

$$\varphi = \frac{A_m}{A} \left(1 - \eta_m \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right) + \frac{A_d}{A} \quad (4.1)$$

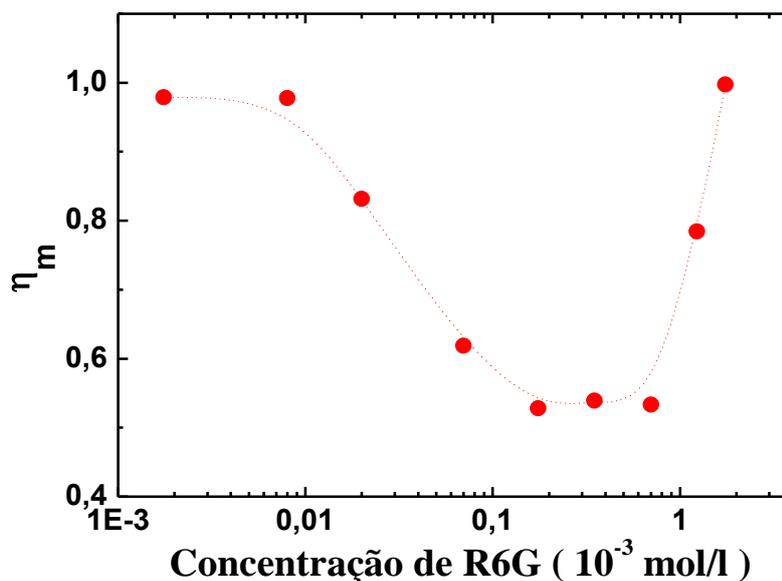
onde A_m/A e A_d/A são respectivamente as frações de monômeros e dímeros, η_m a eficiência quântica de fluorescência dos monômeros, λ_{exc} e $\langle \lambda_{em} \rangle$ os comprimentos de onda de excitação e de emissão médio. A_m e A_d podem ser obtidos diretamente da deconvolução dos espectros de absorvâncias. Note que os valores de A_m e A_d são tomados nos picos das absorvâncias ou coeficientes de absorção dos monômeros e dímeros, respectivamente, e não no comprimento de onda de excitação. A Eq. 4.1 é igual a usada para um sistema simples com apenas um nível emissor [Eq. 3.15 da seção 3.4], pois $A_m/A + A_d/A = 1$. Na figura 4.9 apresentamos a dependência de A_m/A e A_d/A versus a concentração de R-6G. Note que há uma inversão nas frações com o aumento da concentração, o que está de acordo com resultados obtidos na literatura para o intervalo de concentração utilizado [1×10^{-3} a 1×10^{-6}].

Figura 4.9: - Frações de monômeros (A_m/A) e de dímeros (A_d/A) versus a concentração de R-6G dissolvida em água destilada.



Usando o valor Θ_{ref} do congo-red nos resultados de Θ apresentados na Fig. 4.8, $\varphi(\text{R-6G}) = \Theta/\Theta_{\text{ref}}$ em função da concentração de R-6G foi obtido. Com os valores de φ (R-6G) e a Eq. (4.1), obtivemos os valores de η_m , os quais são apresentados na Fig. 4.10. De fato, o resultado apresentado na Fig. 4.10 não era o esperado, ou seja, o aumento observado em η_m para concentração a partir de 10^{-3} mol/l não tem sentido e é incorreto. A explicação para tal resultado está no fato de não consideramos a emissão dos dímeros e muito menos transferência de energia entre monômeros e dímeros e vice-versa. Note nos espectros de absorção e emissão que existe emissão dos dímeros e que há uma superposição muito forte entre os espectros de emissão dos monômeros e de absorção dos dímeros, o que favorece e muito a transferência de energia.

Figura 4.10: - Eficiência quântica de fluorescência dos monômeros versus a concentração de R-6G.



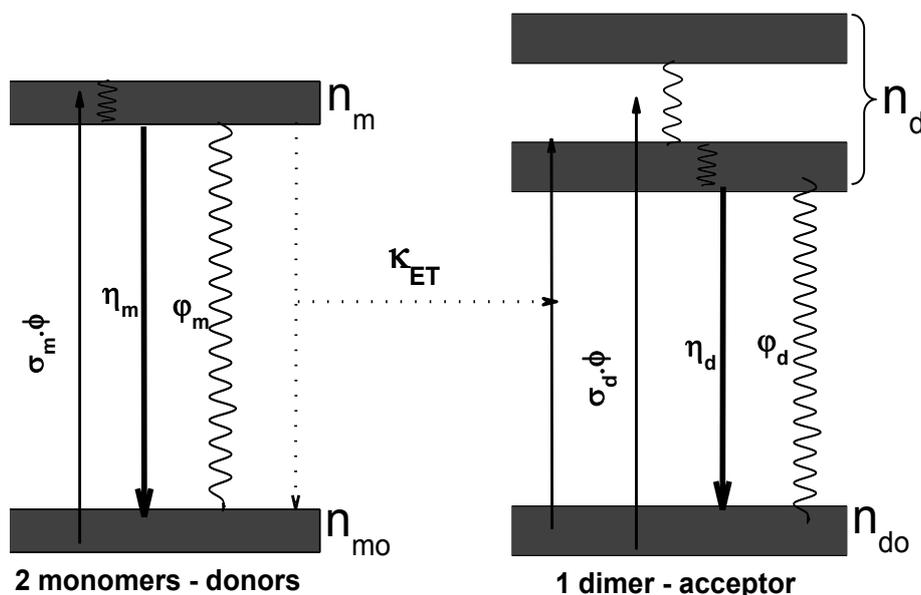
4.5 Modelo Teórico para φ Considerando as Eficiências Quânticas de fluorescência dos Monômeros e Dímeros e Transferência de Energia.

Como vimos nos capítulos/seções anteriores, moléculas de R-6G tendem a formar agregados em solução aquosa, especialmente dímeros. Alguns estudos têm proposto a existência de agregados de ordens maiores (trímeros) para moléculas de corante em soluções mais concentradas [34]. Pelas formas dos espectros de absorção e emissão que obtivemos, ou seja, apenas um ou dois picos e esses picos nos comprimentos de onda encontrados, nós indica que podemos considerar somente a formação de dímeros. Esses dímeros possuem duas componentes a depender do solvente utilizado. No caso de meio aquoso há uma tendência muito forte de formar dímeros do tipo H, que são considerados de fraca ou nenhuma fluorescência, e também uma componente de dímeros J que se caracterizam diferentemente do tipo H por emitirem. No capítulo 2 (seção 2.5) em altas concentrações consideramos que o agregado em equilíbrio na solução é o dímero e as populações de monômeros e dímeros na solução é dada por: $(M + M \xrightarrow{K_D} D)$, onde K_D é a constante de dimerização.

Os espectros de emissão e também de absorção, apresentados nas seções iniciais desse capítulo, podem ser explicados pelo diagrama simplificado de níveis de energia mostrado na Fig. 4.11. Nesta figura, um fluxo de fótons ϕ é absorvido pelos monômeros

e dímeros com taxas de bombeamento $\sigma_m\phi$ e $\sigma_d\phi$, respectivamente. σ_m e σ_d são as seções de choque de absorção dos monômeros e dímeros, respectivamente. Dos estados excitados dos monômeros e dímeros podem ocorrer decaimentos radiativos e não-radiativos, os quais são representados pelas eficiências quânticas de fluorescência η_m e η_d e de geração de calor φ_m e φ_d . Outra forma de popular os níveis excitados dos dois tipos de agregados é por TE. Borjarski *et al.* relataram a importância da migração da energia de excitação entre monômeros e dímeros [35,36]. No entanto, TE de $d \rightarrow m$ é desprezível devido ao descasamento de energia grande entre a emissão dos dímeros e absorção dos monômeros. Já a TE de $m \rightarrow d$ é muito provável e essa é considerada no diagrama da Fig. 4.11 com uma taxa dada por $k_{TE} \cdot n_{do}$. Ainda nesse diagrama n_i denotam as populações nos níveis de energia. A transferência de energia (TE) que ocorre na solução de R-6G é do tipo Foster [11]. É conhecido também a possibilidade de absorção de estado excitado de monômeros e dímeros. Contudo, além de termos usado fonte contínua, todos os experimentos foram realizados com níveis muito baixos de potência de excitação, de tal forma que podemos desprezar tais efeitos.

Figura 4.11: Diagrama simplificado de níveis de energia de uma molécula de corante com monômeros e dímeros.



As equações de taxa descrevendo a dinâmica dos dois primeiros estados excitados dos monômeros e dímeros são:

$$\dot{n}_m = \phi \cdot \sigma_m(\lambda_{ex}) \cdot n_{mo} - W_m \cdot n_m - k_{ET} \cdot n_{do} \cdot n_m \quad (4.2)$$

$$\dot{n}_d = \phi \cdot \sigma_d(\lambda_{ex}) \cdot n_{do} + k_{ET} \cdot n_{do} \cdot n_m - W_d \cdot n_d \quad (4.3)$$

onde $W_i = W_i^{rad} + W_i^{mp}$ ($i = m$ ou d) é a taxa de decaimento na qual consideramos decaimentos radiativo e por multifônons. Sendo $k_{ET} \cdot n_{do} = W_{TE}$ a taxa de transferência de energia de $m \rightarrow d$, a taxa de decaimento total para os monômeros é $W_m^{tot} = W_m + W_{TE}$. As soluções em estado estacionário para as equações 4.2 e 4.3 são dadas por:

$$n_m = \frac{\phi \cdot \sigma_m \cdot n_{mo}}{W_m^{tot}} \quad (4.4)$$

$$n_d = \frac{\phi \cdot (\sigma_m \cdot n_{mo} + \sigma_d \cdot n_{do}) \cdot k_{ET} \cdot n_{do} + W_m \cdot \sigma_d \cdot n_{do} \cdot \phi}{W_d \cdot W_m^{tot}} \quad (4.5)$$

O calor gerado por unidade de tempo e por unidade de volume, de acordo com a Fig. 4.11, é dado por:

$$H = \phi \cdot \sigma_m (h \cdot \nu_{ex} - E_m^{eo}) \cdot n_{mo} + \phi \cdot \sigma_d (h \cdot \nu_{ex} - E_d^{eo}) \cdot n_{do} + \\ + W_{ET} \cdot n_m (E_m^{eo} - E_d^{eo}) + W_m^{mp} \cdot n_m \cdot E_m^{eo} + W_d^{mp} \cdot n_d \cdot E_d^{eo} \quad (4.6)$$

Nesta equação $h \cdot \nu_{ex}$ é a energia de excitação, E_m^{eo} (E_d^{eo}) é a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental do monômero (dímero) e W_m^{mp} (W_d^{mp}) é a taxa de decaimento por multifônons dos monômeros (dímeros). A carga térmica ou o calor total gerado pelo sistema pode ser avaliado pela equação $\varphi = H / [\phi \cdot h \cdot \nu_{ex} (\sigma_m \cdot n_{mo} + \sigma_d \cdot n_{do})]$. A equação resultante para φ é então:

$$\varphi = 1 - \left(\frac{\sigma_m(\lambda_{ex}) \cdot n_{mo}}{\sigma_m(\lambda_{ex}) \cdot n_{mo} + \sigma_d(\lambda_{ex}) \cdot n_{do}} \right) \eta_m \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^m \rangle} \\ - \left(\frac{\sigma_d(\lambda_{ex}) \cdot n_{do}}{\sigma_m(\lambda_{ex}) \cdot n_{mo} + \sigma_d(\lambda_{ex}) \cdot n_{do}} \right) \eta_d \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} - \\ - \left(\frac{\sigma_m(\lambda_{ex}) \cdot n_{mo}}{\sigma_m(\lambda_{ex}) \cdot n_{mo} + \sigma_d(\lambda_{ex}) \cdot n_{do}} \right) \eta_d \eta_{TE} \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} \quad (4.7)$$

Em que $\sigma_m \cdot n_{mo} = A_m$, $\sigma_d \cdot n_{do} = A_d$ e $A = \sigma_m \cdot n_{mo} + \sigma_d \cdot n_{do}$. Então a equação 4.7 pode ser reescrita como:

$$\varphi = 1 - \left(\frac{A_m}{A}\right)_{\lambda_{ex}} \eta_m \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^m \rangle} - \left(\frac{A_d}{A}\right)_{\lambda_{ex}} \eta_d \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} - \left(\frac{A_m}{A}\right)_{\lambda_{ex}} \eta_d \eta_{TE} \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} \quad (4.8)$$

ou ainda na forma de mais fácil comparação com a equação apresentada na literatura:

$$\varphi = \left(\frac{A_m}{A}\right) \left[1 - \eta_m \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^m \rangle}\right] + \left(\frac{A_d}{A}\right) \left[1 - \eta_d \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle}\right] - \left(\frac{A_m}{A}\right) \eta_d \eta_{TE} \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} \quad (4.9)$$

Nesta equação $\langle \lambda_{em}^m \rangle$ e $\langle \lambda_{em}^d \rangle$ são respectivamente os comprimentos de onda de emissão médio dos monômeros e dímeros. Note que se η_d e η_{TE} forem zero, a equação acima se reduz a Eq. 4.1, que é a equação apresentada na literatura [13, 24, 25,28-30]. De certa forma isso valida a nossa equação ou, ao menos, sustenta uma forma mais geral para a carga térmica nesses tipos de meios.

A eficiência de transferência de energia, η_{TE} , pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$\eta_{TE} = 1 - \frac{\tau_{exp}^m}{\tau_{d=0}^m} \quad (4.10)$$

Onde τ_{exp}^m e $\tau_{d=0}^m$ são respectivamente os tempos de vida experimental do estado excitado do monômero com e sem TE. Na Fig. 4.12 apresentamos os tempos de vida dos monômeros em função da concentração de R-6G dissolvido em água destilada [12,27].

De posse das Figuras 4.8, 4.9 e 4.12, nós calculamos η_m para alguns valores de η_d e o resultado é apresentado na Fig. 4.13. O comportamento obtido para η_m quando $\eta_d = 0,20$ está de acordo com os resultados apresentados na literatura [13,29]. No entanto, não é exatamente claro como foi obtido na literatura e se usaram surfactantes para minimizar a formação de dímeros. Aliás, em alguns artigos a presença de dímeros é notada através dos espectros de absorção e/ou emissão, e geralmente não consideram as emissões desses e também raramente TE [13, 24, 25,28-30].

Figura 4.12: Tempo de vida experimental do primeiro estado excitado dos monômeros e TE monômeros \rightarrow dímeros versus a concentração de R-6G [12,27].

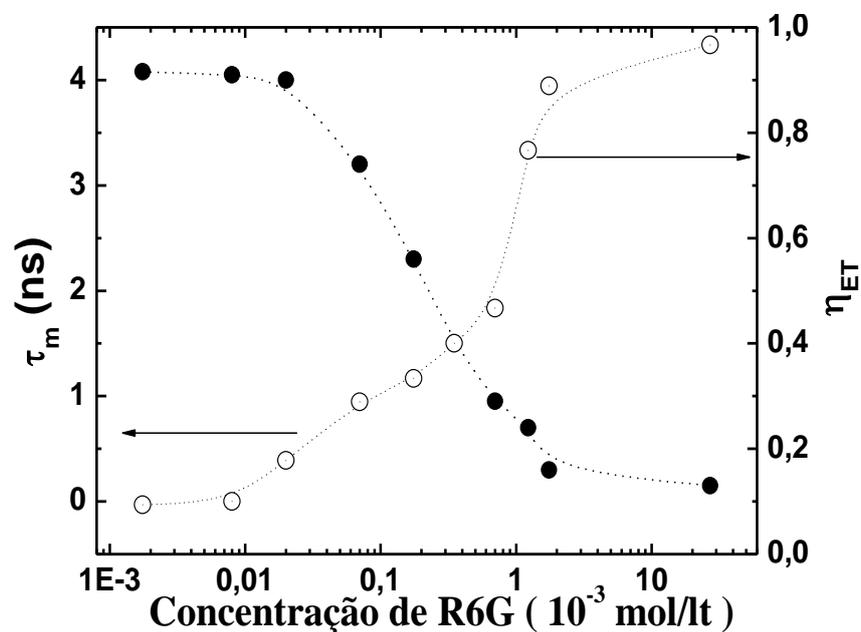
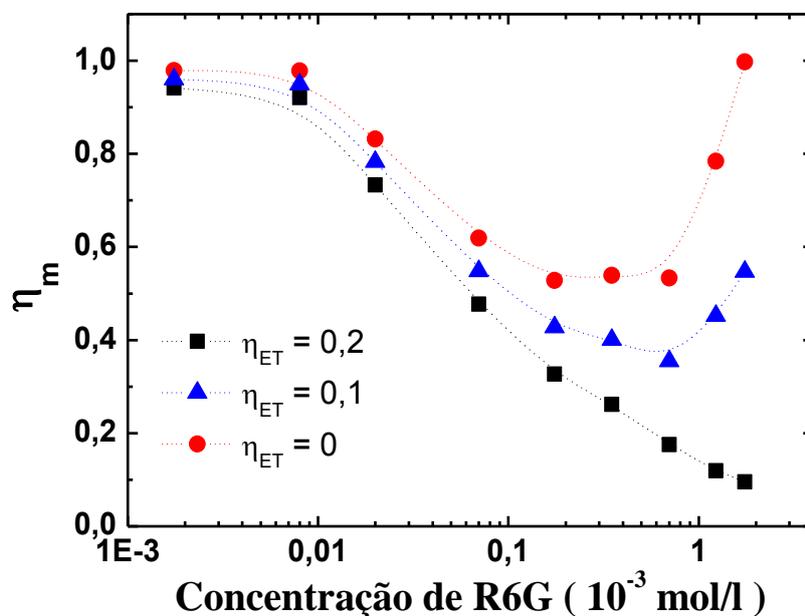


Figura 4.13: Eficiência quântica de fluorescência dos monômeros versus a concentração de R-6G, obtida usando a Eq. 4.9 para alguns valores de η_d .



O rápido decréscimo de η com a concentração, observado na figura 4.13, é atribuído principalmente a formação de dímeros e possivelmente agregados de ordens

maiores, como algumas literaturas sugerem [34]. A competição entre o aumento das absorções dos dímeros e monômeros com a concentração, sendo vencida pelos dímeros para as maiores concentrações, é algo comparável (ou talvez maior) ao *self-quenching* da fluorescência (decréscimo de η devido somente as interações entre monômeros). Podemos exatamente dizer quais contribuições são mais ativas para esse decréscimo de η analisando os processos de transferência de energia [34,37-39], o que será feito daqui em diante.

4.6 Transferência de Energia do tipo Förster

Como já notado a redução da eficiência quântica de fluorescência dos monômeros é devido a interações entre monômeros→monômeros e monômeros→dímeros, pois quanto maior a concentração, ou seja, menor a distância entre moléculas, maior a interação entre elas. Vamos agora investigar em mais detalhes os processos de TE que ocorrem entre monômeros-monômeros e monômeros-dímeros. Para isso vamos calcular os microparâmetros de TE C_{DD} e C_{DA} apresentados no capítulo II. Neste ponto, segundo as Eqs. 2.7 e 2.8, precisamos primeiro obter as seções de choque de absorção e emissão dos monômeros e dímeros.

4.6.1 Seção de Choque de Absorção da Rodamina 6G

Vimos que em geral o corante R-6G: H₂O se dissolve em monômeros, dímeros e ainda pode formar agregados de ordens superiores. Em concentrações baixas os monômeros dominam. Com o aumento dela dímeros e outros agregados podem aparecer e ganhar importância na solução. Cada componente (monômero, dímero, etc.), como já mostrado, apresenta um comportamento diferente nos espectros de absorção. Como apresentado no capítulo II, podemos caracterizar também as interações por um raio crítico R_0 que nos dá uma idéia das distâncias entre as moléculas, ou melhor, uma idéia da distancia onde os processos de interação começam a ser importantes.

Da seção anterior vimos que para a R-6G nas concentrações altas que utilizamos, a solução possui duas componentes: monômeros e dímeros (essa afirmação é

comprovada pela forma dos espectros de absorção); e para concentrações menores podemos desprezar a formação de dímero. Considerando essas informações, a seção de choque de absorção na ausência de agregados, ou seja, a seção de choque de absorção dos monômeros pode ser obtida com o espectro de absorção da solução de menor concentração usando a seguinte relação [12]:

$$\sigma_M^{abs}(\lambda) = \frac{1000 \alpha(\lambda)}{N_A \cdot C} \quad (4.11)$$

onde α é o coeficiente de absorção em cm^{-1} , $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ o número de Avogadro e C a concentração total em mol/l ($M = \text{mol/l}$). Outro parâmetro importante a ser definido é o coeficiente de absorção molar cuja unidade é l/mol.cm [12]:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{\sigma_M^{abs}(\lambda) \cdot N_A}{1000 \cdot \ln(10)} \quad (4.12)$$

Para soluções contendo monômeros e dímeros, a seção de choque de absorção total é dada por:

$$\sigma_{tot}^{abs}(\lambda) = x_M \sigma_M^{abs}(\lambda) + x_D \sigma_D^{abs}(\lambda) \quad (4.13)$$

onde σ_M^{abs} é a seção de choque de absorção dos monômeros e σ_D^{abs} é a seção de choque de absorção dos dímeros, x_M e x_D são respectivamente as frações molares de monômeros e dímeros na solução, definidas por:

$$x_M = \frac{C_M}{C} \quad (4.14)$$

$$x_D = \frac{C_D}{C} \quad (4.15)$$

$$x_M + x_D = 1 \quad (4.16)$$

Como podemos notar, para encontrarmos σ_D^{abs} é necessário primeiro determinarmos as frações molares x_M e x_D . Portanto, determinar estes parâmetros será nosso objetivo agora.

Um dímero nada mais é que a soma de dois monômeros com a participação da constante de dimerização que chamamos de K_D , como mostra a relação abaixo:



Essa constante K_D (ou equilíbrio de agregação) é definida em termos da concentração de monômeros (C_M) e de dímeros (C_D) por [11]:

$$K_D = \frac{C_D}{C_M^2} \quad (4.18)$$

Como assumimos que só há monômeros e dímeros em equilíbrio, desprezamos a formação de agregados de ordem maiores, a concentração total da solução é dada por

$$C = C_M + 2C_D, \quad (4.19)$$

e assim podemos obter C_M e C_D em função de K_D e C através das seguintes expressões [40]:

$$C_M = \frac{\sqrt{1 + 8K_D C} - 1}{4K_D} \quad (4.20)$$

$$C_D = \frac{1}{2} \left(C - \frac{\sqrt{1 + 8K_D C} - 1}{4K_D} \right) \quad (4.21)$$

Assumindo que cada componente separadamente obedece a lei de Beer-Lambert, a absorvância total da solução é dada por [ver capítulo III]:

$$A(\lambda) = A_M(\lambda) + A_D(\lambda) = (\varepsilon_M C_M + \varepsilon_D C_D)l \quad (4.22)$$

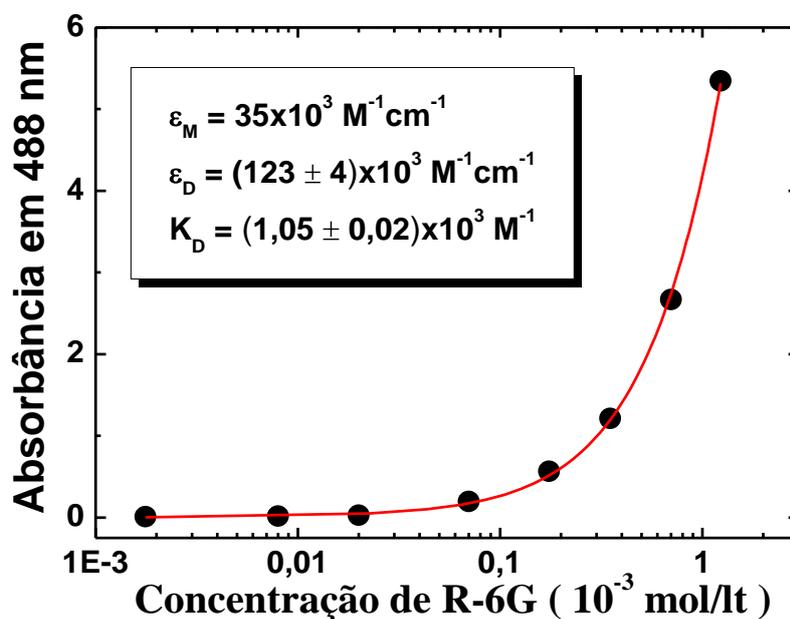
onde l é o caminho óptico da célula/cubeta, ε_M e ε_D são respectivamente as absorvâncias molares de monômeros e dímeros no comprimento de onda de excitação (488 nm). A_M e A_D são as absorvâncias de monômeros e dímeros, respectivamente. Considerando as equações acima, a absorvância total pode ser reescrita da seguinte forma:

$$A = \frac{l}{2} \left[\varepsilon_D C + (2\varepsilon_M - \varepsilon_D) \left(\frac{\sqrt{1 + 8K_D C} - 1}{4K_D} \right) \right] \quad (4.23)$$

Portanto, fazendo o gráfico de A versus C podemos obter K_D e ε_D . Com K_D as concentrações de monômeros e dímeros serão calculadas. O valor de $\varepsilon_M(488)$ usado na equação 4.15 foi obtido a partir do espectro de absorção da amostra menos concentrada (onde só existem monômeros) fazendo uso da equação 4.12, ou seja, usando $\varepsilon_M(488) = \sigma_M^{abs}(488)N_A/[1000 \ln(10)]$.

A Fig. 4.14 apresenta a absorvância versus a concentração de R-6G e o ajuste teórico com a Eq. 4.23. Uma boa concordância é observada no ajuste. Na caixa dentro da figura temos os valores de ϵ_M que foi tomado como fixo, e K_D e ϵ_D que foram obtidos do ajuste. O Valor de $K_D = 1,05 \times 10^3$ l/mol está em bom acordo com os valores da literatura, em particular quando $\sigma_D/\sigma_M = 0,6$ [41].

Figura 4.14: Absorvância em 488 nm da R-6G versus a concentração de rodamina. A linha sólida é o ajuste com a Equação 4.23, de onde foram obtidos K_D e ϵ_D .



Na tabela 2 comparamos os valores obtidos com alguns da literatura, e como pode ser observado um bom acordo existe entre eles.

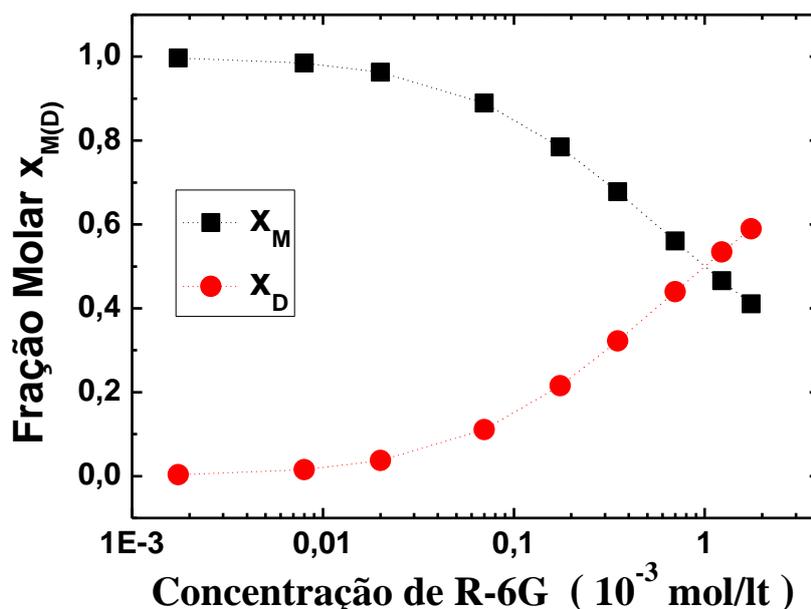
Tab. 2: Comparação de dados úteis que caracterizam o espectro de absorção e a dimerização da R-6G em água.

$\lambda_M(\text{max})$ (nm)	$\lambda_D(\text{max})$ (nm)	$\epsilon_M(488 \text{ nm})$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_D(488 \text{ nm})$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	K_D	Referência
526	498	$\sim 24 \times 10^3$	$\sim 128 \times 10^3$	1690	[28]
525		$\sim 35 \times 10^3$	$\sim 43 \times 10^3$	2580	[28]
529	499	35×10^3	$(123 \pm 4) \times 10^3$	1050 ± 24	Este Traba.

Conhecendo o valor da constante de dimerização é possível calcular as concentrações de monômeros e dímeros, C_M e C_D , usando as equações 4.20 e 4.21 e,

conseqüentemente os valores das frações molares de monômeros (x_M) e dímeros (x_D), os quais são mostrados na Fig. 4.15.

Figura 4.15: Frações molares de monômeros (X_M) e dímeros (X_D) em função da concentração de R- 6G. Note que a soma delas deve ser igual à unidade em todo o intervalo de concentração.



Similarmente feito para obter a seção de choque de absorção dos monômeros, a dos dímeros foi calculada usando uma amostra super dopada, a R2, onde $C_D \gg C_M$. Com a absorbância dos dímeros obtida a partir da deconvolução do espectro de absorbância dessa amostra, $\sigma_D(\lambda)$ foi obtido usando a equação 4.11 com $C = C_D$. Na Figura 4.16 mostramos os resultados das seções de choque de absorção dos dímeros e monômeros.

De posse dos valores de x_M , x_D , $\sigma_M(\lambda)$ e $\sigma_D(\lambda)$ podemos obter a seção de choque de absorção total em função da concentração de R-6G usando a equação 4.13. A figura 4.17 mostra esse resultado e que existe um ponto comum em 512 nm de superposição das seções de choque, o qual é chamado isobéstico (ponto onde todas as curvas apresentam valores iguais para a seção de choque de absorção). A existência desse ponto, segundo a literatura [2,12,34,42], indica que no intervalo de concentração estudado há apenas dois tipos de agregados em equilíbrio, monômeros e dímeros. Portanto, em nossos resultados podemos realmente ignorar a formação de agregados de ordens maiores.

Figura 4.16: Espectros das seções de choque de absorção dos dímeros e monômeros para solução aquosa de R- 6G.

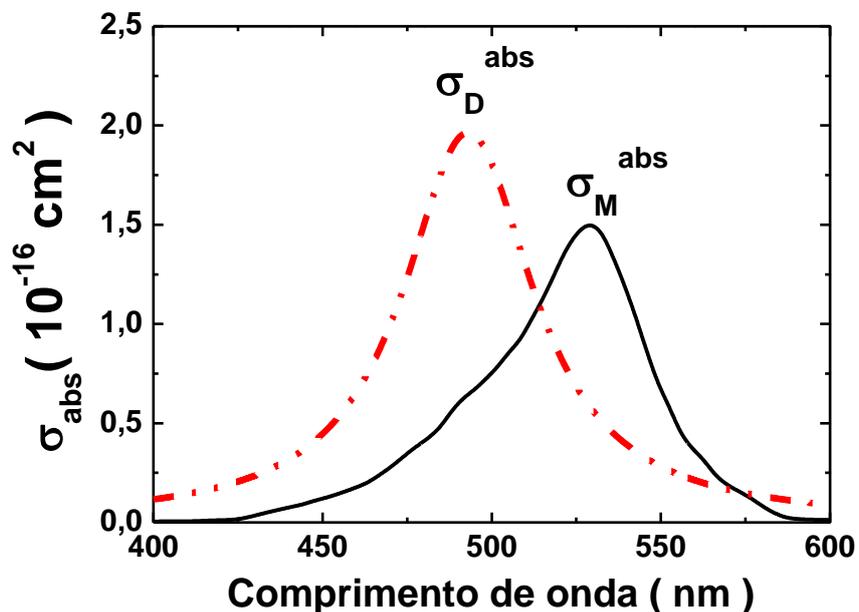
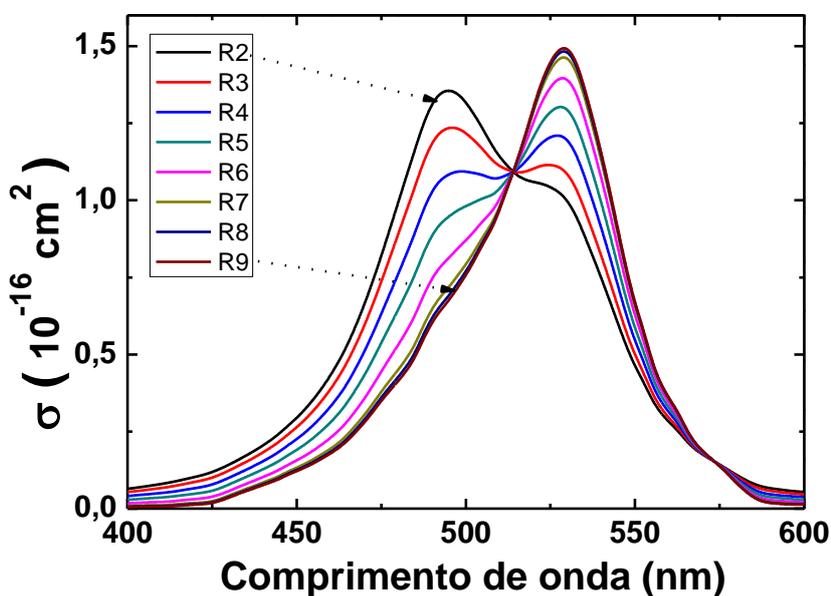


Figura 4.17: Espectros de seções de choque de absorção da solução aquosa de R-6G para algumas concentrações de R-6G, mostrando o ponto isobéstico.



4.6.2 Seção de Choque de Emissão dos Monômeros (σ_M^{Em}) de solução aquosa de Rodamina 6G

Nosso objetivo nessa subseção é calcular as seções de choque de emissão dos monômeros e dímeros. Para isso foram utilizados dois métodos ou simplesmente equações. Uma delas é a expressão de Fuchtbauer-Lundenburg [43], que é dada por:

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_{Em}^{j-i}(\nu) d\nu \quad (4.24)$$

onde τ_{exp} é o tempo de vida experimental do estado emissor, n o índice de refração linear, c a velocidade da luz, ν a frequência do fóton (s^{-1}), $\sigma_{Em}^{j-i}(\nu)$ a seção de choque de emissão em cm^2 . Multiplicando e dividindo o segundo termo da Eq. 4.24 por uma constante γ :

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int \nu^2 \gamma \sigma^{Em}(\nu) d\nu \quad (4.25)$$

e considerando-se que o produto $\gamma \sigma^{Em}(\nu)$ é o espectro de emissão obtido da medida experimental, ou seja, $I(\nu) = \gamma \sigma^{Em}(\nu)$, poderemos obter γ a partir da seguinte relação:

$$\gamma = \frac{8\pi n^2 \tau_{exp}}{c^2} X \quad (4.26)$$

onde $X = \int \nu^2 I(\nu) d\nu$, e então obter a seção de choque de emissão por:

$$\sigma_{Em}(\nu) = \frac{I(\nu)}{\gamma} \quad (4.27)$$

Outra forma de obter a seção de choque de emissão é fazendo uso da seguinte relação:

$$\sigma_{Em} = \frac{\lambda^5 \eta}{8\pi n^2 c \tau_{exp}} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (4.28)$$

em que η (τ_{exp}) é a eficiência quântica de fluorescência (tempo de vida) do nível emissor na concentração em questão e $I(\lambda)$ é o espectro de emissão. É importante lembrar que as Eqs. 4.27 e 4.28 não são válidas para agregados, por exemplo, soluções contendo monômeros e dímeros. Neste caso, nós usamos nossa amostra de R-6G menos dopada, a qual podemos considerar que contém apenas monômeros ($C_M = 1,742 \times 10^{-6}$ mol/l e $C_D = 0,008 \times 10^{-6}$ mol/l), para obter a seção de choque de emissão desses, σ_M^{Em} . Na verdade, ainda fizemos a deconvolução do espectro de emissão para assim garantir estar usando somente o espectro de emissão dos monômeros. Dessa forma as equações 4.27 e 4.28 se tornam:

$$\sigma_M^{Em}(\lambda) = \frac{I_M(\lambda)}{\gamma} \quad (4.29)$$

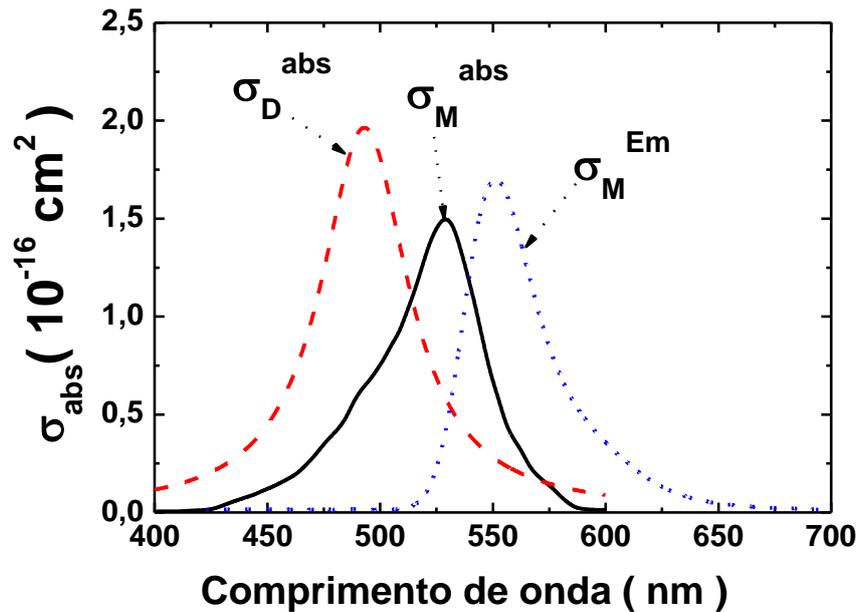
Ou

$$\sigma_M^{Em} = \frac{\lambda^5 \eta}{8\pi n^2 c \tau_{exp}} \frac{I_M(\lambda)}{\int \lambda \cdot I_M(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (4.30)$$

Em nossa análise foram considerados $n = 1,337$, $\tau_{exp}^M = 4,3$ ns e $\eta = 0,95$ (para a amostra R9).

Na Fig. 4.18 temos os espectros de σ_M^{Em} , σ_D^{abs} e σ_M^{abs} mostrando as superposições entre eles.

Figura 4.18: Seções de choque de absorção dos monômeros e dímeros e de emissão dos monômeros para R-6G em água destilada.



De posse desses espectros de seção de choque podemos calcular os valores de C_{DD} (monômero \rightarrow monômero), C_{DA} (monômero \rightarrow dímero), R_{DD} (monômero \rightarrow monômero) e R_{DA} (monômero \rightarrow dímero) usando as relações 2.7 e 2.8 (capítulo II, seção 2.4) [47]. Os valores obtidos foram:

$$C_{DD} = 9,16 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s} \text{ (monômero } \rightarrow \text{ monômero)}$$

$$C_{DA} = 1,10 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s} \text{ (monômero } \rightarrow \text{ dímero)}$$

Usando $\tau_{\text{exp}} = 4,3 \text{ nm}$ e $\eta = 0,95$, determinamos $\tau_{\text{rad}} = \tau_{\text{exp}}/\eta$ e assim calculamos:

$$R_{DD} = 5,88 \text{ nm e } R_{DA} = 4,13 \text{ nm}$$

Esses valores para R_{DD} e R_{DA} estão em bom acordo com os encontrados na literatura, como pode ser observado na tabela 3.

Tabela 3: Comparação de dados úteis que caracterizam a transferência de energia entre monômeros-monômeros e monômeros-dímeros.

	Neste Trabalho	Ref [34]	Ref [12]
R_{DD} (M-M)	5,88nm	5,46nm	-
R_{DA} (M-D)	4,13nm	5,02nm	4, 14nm

4.6.3 Conclusões do Capítulo

Neste capítulo utilizamos a técnica de lente térmica (LT) e espectroscopia convencional para determinar a dimerização do corante rodamina 6G (R-6G) em água destilada e as propriedades termo-ópticas (difusividade térmica, dn/dT e eficiência quântica de fluorescência = EQF). A investigação foi feita variando a concentração de R-6G no intervalo de 10^{-6} a 10^{-3} mol/l. Foi usado o método de amostra referência por LT para determinarmos as EQF dos monômeros e dímeros. Como amostra referência usamos a água destilada com congo-red, o qual é um corante que apresenta uma banda de absorção em torno do comprimento de onda de excitação (488 nm) e ausência de luminescência.

A difusividade térmica obtida para todas as amostras é constante dentro da margem de erro do experimento e dn/dT da amostra referência é igual aquele da água destilada, indicando ser um bom material para uso como referência. É importante mencionar que na literatura normalmente se usa como referência uma amostra com 100% de *quenching* de luminescência, a qual pode influenciar nas propriedades térmicas do solvente, por exemplo, mudando a difusividade térmica e dn/dT .

O surgimento de mais uma banda de absorção e de emissão, que são atribuídas aos dímeros, invalida a equação comumente usada para a fração de energia absorvida que é convertida em calor (carga térmica), a partir da qual se obtém a EQF.

Considerando a presença de agregados (monômeros e dímeros), que ambos absorvem a radiação de bombeia, ambos são emissores e transferência de energia,

modelamos o calor gerado no sistema e a partir deste quantificamos as EQFs dos monômeros (η_m) e dos dímeros (η_d) em função da concentração de R-6G. É importante mencionar que os trabalhos da literatura que tentam quantificar a EQF sempre desprezam algum processo: formação de agregados; que os dímeros presentes não são emissores; transferência de energia entre monômeros e dímeros; etc. Em nossa análise consideramos todos esses mencionados. A equação encontrada para a carga térmica pode ser usada para qualquer sistema que contenha dois tipos de agregados (emissores ou não), ambos ou somente um absorvendo a excitação e na presença ou não de transferência de energia (TE). Outra observação interessante é o valor obtido para $\eta_d = 0,2$, sendo relativamente alto e não pode ser desprezada nessa análise.

Por fim, usando o modelo de Förster para TE dipolo-dipolo elétrico determinamos os microparâmetros de TE entre monômeros (C_{DD}) e monômeros-dímeros (C_{DA}) e quantificamos as distâncias críticas para TE entre eles, R_{DD} e R_{DA} . Os resultados obtidos para esses microparâmetros indicam que TEs entre monômeros e de monômeros para dímeros não podem ser desprezadas nessa análise.

REFERÊNCIAS

- [1] Kaoru Igarashi, Mituso Maeda, Takayuki Takao, Michichiro Uchiumi, Yuji Oki and Koujiro Shimamoto, *J. Appl. Phys.* 34 (1995) 3093.
- [2] Amit Nag, Debabrata Goswami, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 206 (2009) 188.
- [3] Dmitri Topygin, Beverly Z. Packard, Ludwig Brand, *Chem. Phys. Lett.* 277 (1997) 430.
- [4] Judith E. Selwyn and Jeffrey I. Steinfeld, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 774.
- [5] Y. Lu, and A. Penzkofer, *Chem. Phys.* 107 (1986) 175.
- [6] Yuzhakov K I, *Russian Chem. Rev.* 61 (1992) 1114.
- [7] Peter R. Hammond, *IEEE J. Quant. Electron.* QE-15 (1979) 51.
- [8] Alexander K. Chibisov, Galina V. Zakharova and Helmut Goerner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 44.
- [9] M A Nogin ov, M Vondrova, S N Williams, M Bahoura, V I Gavrilenko, S M Black, V P Drachev, V M Shalaev, and A Sykes, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 7 (2005) S219.
- [10] M. Kasha, *Radiat. Res* 20, 55 (1963); E.G. McRae and M. Kasha, in *Physical Processes in Radiation Biology*, edited by L. Augenstein, B. Rosenberg, and S. F. Mason (Academic Press, New York, 1963).
- [11] P. Vaveliuk, A. M. de Brito Silva, and P. C. de Oliveira, *Phys. Rev. A* 68 (2003) 013805.
- [12] A. Penzkofer and W. Leupacher, *J. Lumin.* 37 (1987) 61.
- [13] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori and C P G Vallabhan, *Modern Physics Letter B*, 13 (1999) 563.
- [14] A. Penzkofer and P. Sperber, *Chem. Phys.* 88 (1984) 309.

- [15] J. Georges and T. Paris, *Anal. Chim. Acta* 386 (1999) 287.
- [16] J. A. Riddick, W. B. Bunger, and T. K. Suckano, *Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification, 4th ed (Wiley, New York,)*, 2 (1986).
- [17] W. Blau, *Opt. Commun.* 64 (1987) 85.
- [18] P. Brochard, V. Grolier-Mazza, and R. Cabanel, *J. Opt. Soc. Am B* 14 (1997) 405.
- [19] V. Pilla, D. T. Balogh, R. M. Faria, and T. Catunda, *Rev. Scient. Inst.*, 74 (2003) 866.
- [20] GE, Z; Kang, Y; Taton, T. A; Braun, P. V; Cahill, D. G. *Nano Letters* 5 (2005) 531.
- [21] Brochard, P; Mazza, V. G; Cabanel, R. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14 (1997) 405.
- [22] P. Bojarski, A. Matczuk, C. Bojarski, A. Kawski, B. Kukliński, G. Zurkowska, H. Diehl, *Chem. Phys.* 210 (1996) 485.
- [23] A. Penzkofer and Y. LU, *Chem. Phys.* 103 (1986) 399.
- [24] C. V. Bindhu, S. S. Harilal, V. P. N. Nampoori and C. P. G. Vallabhan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 407.
- [25] F. López Arbeloa, P. Ruiz Ojeda, and I. López Arbeloa, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988).
- [26] P. Bojarski. *Chem. Phys. Lett.* 278 (1997) 225.
- [27] K. A. Selanger, J. Falnes, and Sikkeland, *The J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1963.
- [28] M. Fisher, J. Georges, *Spectrochimica Acta Part A*, 53 (1997) 1419.
- [29] J. Georges, *Spectrochimica Acta*, 51A (1995) 985.
- [30] M. Fischer, J. Georges, *Spectrochimica Acta Part A*, 54 (1998) 101.
- [31] R. Brennetot, J. Georges, *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) 381.
- [32] Douglas Magde, Roger Wong and Paul G. Seybold, *J. Photochemistry and Photobiology*, 75 (2002) 327.

- [33] Alexander J. Howie, Douglas B. Brewer, *Micron* 40 (2009) 281.
- [34] Fernando Lopez Arbeloa, Pilar Ruiz Ojeda and Ihigo Lopez Arbelo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 84 (1988) 1903.
- [35] C. Bojarski and G. Obermueller, *Acta Phys. Pol. A*, 50 (1976) 389.
- [36] E. Grawoska, J. Tyrzyk and C. Bojarski, *Acta Phys. Pol. A*, 57 (1980) 753.
- [37] V. L. Levshin and E. G. Baranova, *Opt. Spectrosc.*, 6 (1959) 31.
- [38] A. Penzkofer and W. Leupacher, *J. Lumin.*, 27 (1987) 61.
- [39] J. B. Birks, in *Organic Molecular Photophysics* (Wiley, New York, 1973).
- [40] R.R. Alfano, S. L. Shapiro and W. Yu., *Opt. Commum.*, 7 (1973) 191.
- [41] A. Penzkofer and Y. Lu, *Chem. Phys.* 103 (1986) 399.
- [42] D. Toptgen, B. Z. Packard, and L. Brand, *Chem Phys. Lett.* 277 (1997) 430.
- [43] W. J. Miniscalco, R. S. Quimby, *Opt. Lett.* 16 (1991) 258.
- [44] V. I. Gavrilenko, and M. A. Noginov, *The J. Of Chem. Phys.* 124 (2006) 044301.
- [45] G. A. Kenny-Wallace, J. H. Flint and S. C. Wallace, *Chem. Phys. Lett.*, 32 (1975) 71.
- [46] Z. Konefal, *Z. Naturforsch.*, 34a (1979) 551.
- [47] C. Jacinto, *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*, São Carlos, IFSC-USP, (2006).

5 EFEITOS DE NANOPARTÍCULAS DE OURO SOBRE AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS DE SOLUÇÃO AQUOSA DE RODAMINA 6G

5.1 Introdução

Nanopartículas metálicas (NPMs) têm características espectroscópicas únicas devido às suas propriedades eletrônicas e químicas, e pelo fato das propriedades ópticas dependerem fortemente do tamanho e da forma geométrica. Por exemplo, recentemente Sreeja *et al.* [1] mostraram que ocorre um *red-shift* no espectro de absorção com o aumento da NPM, e devido à este aumento o surgimento de efeitos não lineares. O meio hospedeiro no qual está depositada a NPM exerce forte influência na interação entre luz e nanopartícula (NP). Uma das manifestações deste fenômeno é denominada de Ressonância de Plasmon de Superfície (RPS), que consiste na oscilação dos elétrons livres da NPM criando uma densidade de carga em sua superfície, que pode levar a um reforço do campo local e a vários outros processos ópticos não-lineares e lineares induzido pela luz. A RPS provoca uma acentuada banda de absorção na região espectral do visível no caso de metais nobres como ouro, prata, cobre, etc. Uma característica visível em soluções contendo NPM é a mudança na coloração do nanofluido. A adição de NPs em fluidos pode induzir mudanças nas propriedades térmicas do solvente [2-8]. Devido a essa característica, extensivos estudos têm sido feitos em materiais nano-estruturados a fim de aumentar a conversão de energia termo-elétrica, melhorar a condutividade térmica do nanocomposto, etc. Um dos interesses em tal pesquisa está em importantes aplicações em terapias médicas e drogas farmacêuticas [9,10,11].

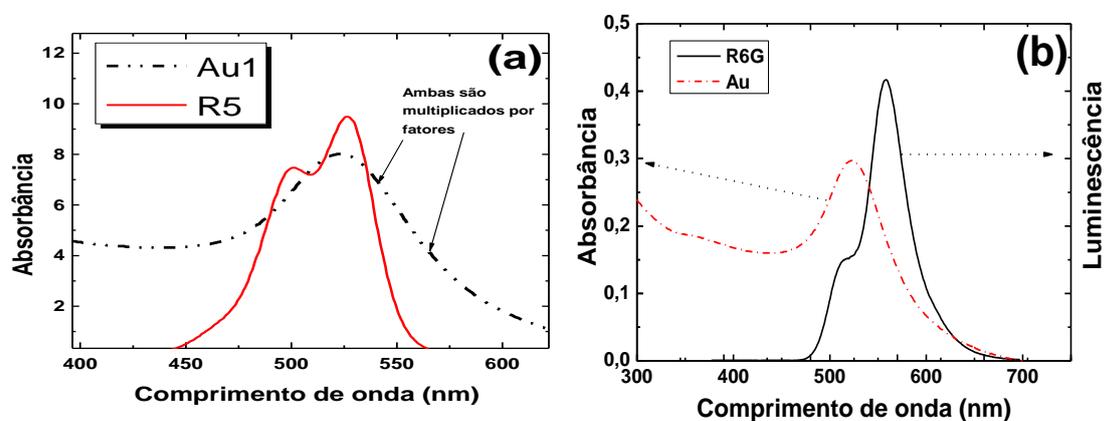
Além de afetar as propriedades térmicas, NPMs podem também influenciar na absorção e na eficiência quântica de fluorescência de alguns materiais orgânicos. De fato, é encontrado na literatura pesquisas em relação ao impacto da RPS das nanopartículas metálicas nas propriedades de fluorescência de corantes moleculares [12-24]. Em nosso trabalho adicionamos NPs de ouro na solução de R-6G diluída em água destilada em diferentes concentrações, como mostra a tabela 2 do capítulo II. Uma característica peculiar dessas NPs reside no fato da energia de RPS está próxima da

energia de transição singleto-singleto do corante R-6G. Este fato nos fornece a possibilidade de utilizar materiais compostos como estes corantes para estudar processos de transferência de energia e fenômenos ópticos não lineares [12-24].

5.2 Absorção e Emissão da Rodamina 6G com e sem NPs de Ouro

Na figura 5.1(a) mostramos espectros de absorção para a R-6G e para as NPs de Au. Elas apresentam pico de absorção em 527 e 525 nm, respectivamente. Como pode ser observado, uma sobreposição forte existe entre elas, o que deverá favorecer a absorção da excitação. Por outro lado, a figura 5.1(b) mostra também uma superposição forte entre a absorção da NP de Au e a luminescência da R-6G, essa última com pico em ~558 nm. Tal superposição deve favorecer a transferência de energia R-6G → Au, que é um dos nossos pontos de estudo aqui.

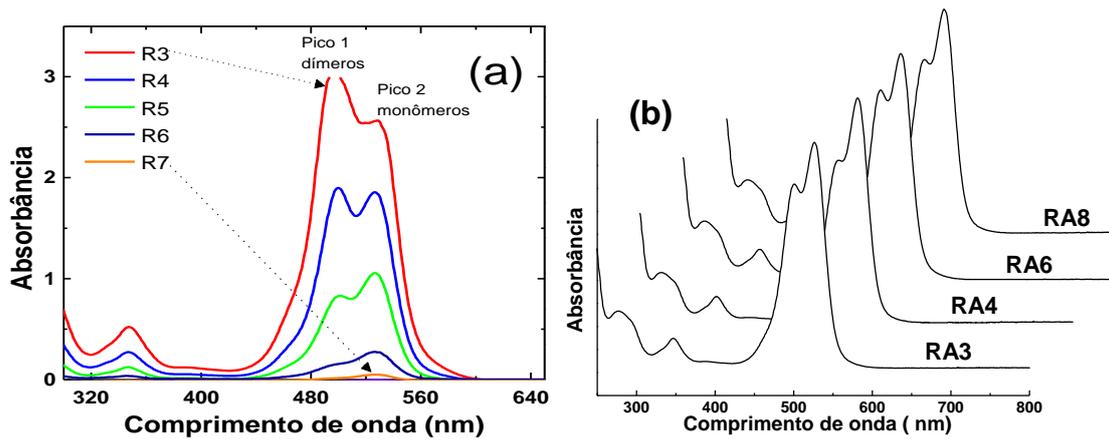
Figura 5.1: (a) sobreposição dos espectros de absorbância da R-6G e das NPs de Au; (b) sobreposição dos espectros de absorbância das NPs de Au com o de emissão da R-6G.



Na figura 5.2(a) apresentamos espectros de absorbância típicos da R-6G pura no intervalo de concentração de 1×10^{-3} a 1×10^{-6} mol/l (como foi discutido no capítulo IV); enquanto na figura 5.2(b) mostramos espectros de absorção em amostras com uma concentração fixa de R-6G ($1,75 \times 10^{-4}$ mol/l) e variando a concentração de NPs de ouro. Como pode ser observado, com o aumento da concentração de NPs de Au, não há deslocamento no pico de absorção nem mudança em sua forma. Em princípio isso é uma indicação de que não ocorreu formação de agregados de R-6G com o aumento da

concentração de NPs de Au. É importante notar que a concentração de NPs de Au usada foi muito baixa, o que pode ser a causa de não observarmos mudanças nos espectros da figura 5.2(b).

Figura 5.2: (a) Absorbância da R-6G sem NPs; (b) Absorção da R-6G com NPs de Au com diferentes concentrações de NPs e uma concentração fixa de R-6G.



Na figura 5.3 (a) e (b) apresentamos os espectros de emissão dos conjuntos de amostras R5Ax (variando a concentração de NPs de Au) e A8Rx (variando a concentração de R-6G), respectivamente. Note que não há mudanças na posição do pico de emissão da R-6G quando variamos a concentração de NPs de Au [Fig. 5.3(a)]. Por outro lado, o conjunto de amostras A8Rx apresenta resultado muito similar ao obtido com o conjunto Rx (Cap. IV): um deslocamento muito forte com o surgimento de um novo pico de emissão foi observado no conjunto ARx, indicando a formação de agregados, como já explicado no capítulo anterior. Em outras palavras, as NPs de Au parecem não influenciar na formação de dímeros. No entanto, possivelmente deve ocorrer transferência de energia dos dímeros e mais efetivamente dos monômeros, que são mais eficientes, para as NPs de Au e vice-versa. Na figura 5.4 temos o comprimento de onda de emissão médio em função da concentração de R-6G, a qual é muito parecida com a Fig. 4.3. Somente um leve deslocamento para maiores energia foi observado nesse espectro em comparação com as amostras sem NPs de Au.

Figura 3: Espectros de emissão para o conjunto (a) R5Ax, onde a concentração de R-6G é fixa e (b) A8Rx, onde a concentração de NPs de Au é fixa (ver tabela 2 capítulo III).

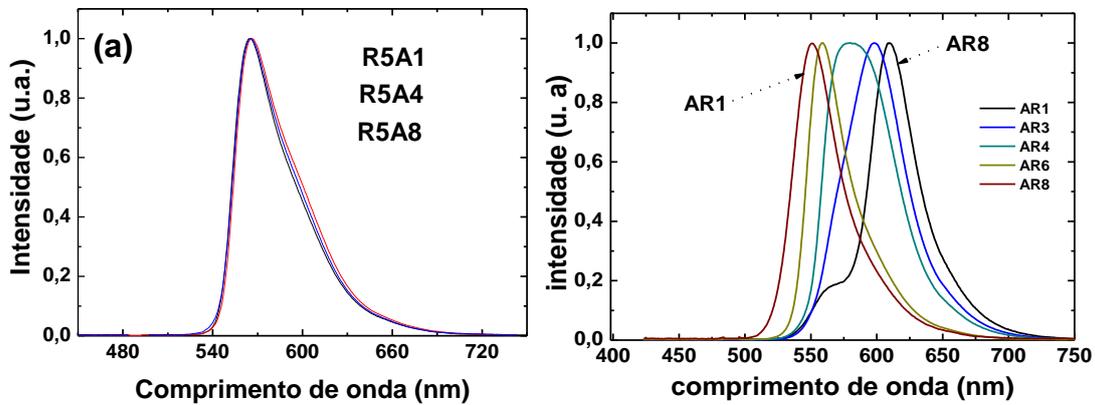
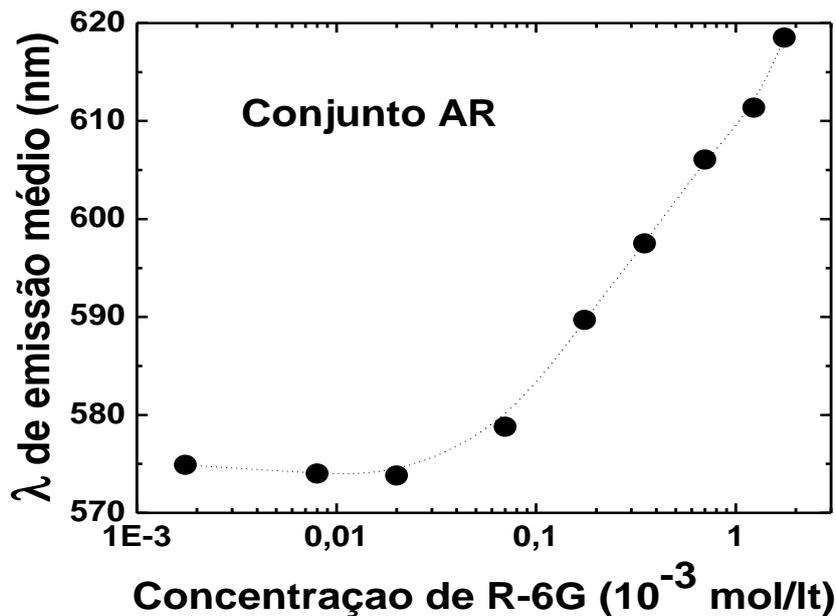


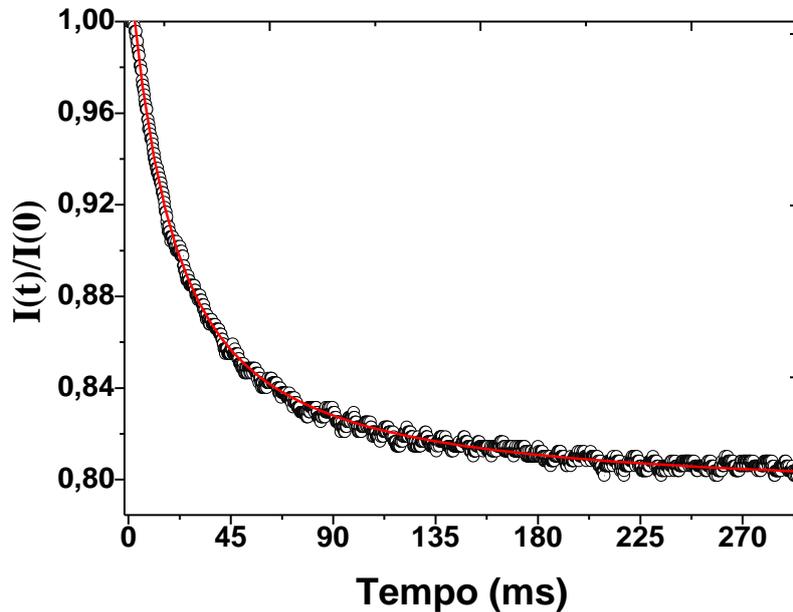
Figura 5.4: Comprimento de onda de emissão médio versus a concentração de R-6G para o conjunto de amostras A8Rx.



5.3 Propriedades Termo-Ópticas de NPs de Au e R-6G com NPs de Au

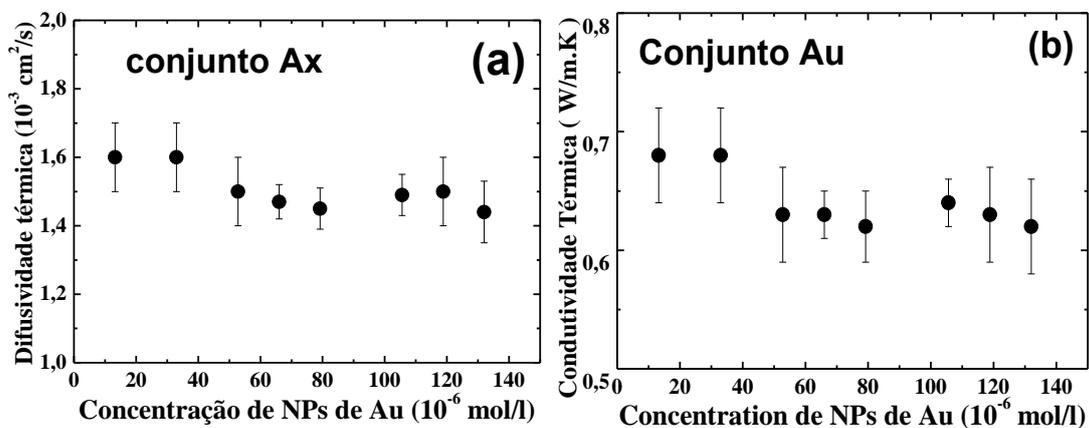
Utilizamos a técnica de Lente Térmica (LT) para mensurar os efeitos das NPs sobre as propriedades térmicas do solvente utilizado e sobre as soluções aquosas de R-6G. A figura 5.5 mostra um transiente típico de lente térmica das NPs de Au. A partir do ajuste desta curva com a equação de lente térmica (Eq. 3.7), determinamos o tempo característico de formação da LT (t_c) e a mudança de fase da LT (θ).

Figura 5.5: Sinal transiente de LT típico para a solução aquosa de NPs de Au. A linha sólida é o ajuste usando a equação de LT. A potência de excitação usada neste transiente foi 0,345 mW



Na Figura 5.6 apresentamos a difusividade térmica (D) e a condutividade térmica (K) do nanofluido versus a concentração de NPs de Au para o conjunto de amostras Ax. Como se vê nessa figura, ambos D e K são praticamente aqueles encontrados para a amostra referência apresentado no capítulo anterior, ou seja, para a água destilada. A condutividade térmica foi obtida a partir da difusividade, usando a densidade e o calor específico da água destilada como sendo respectivamente $\rho = 0,998 \text{ g/cm}^3$ e $c = 4,18 \text{ J/gK}$ [25-28].

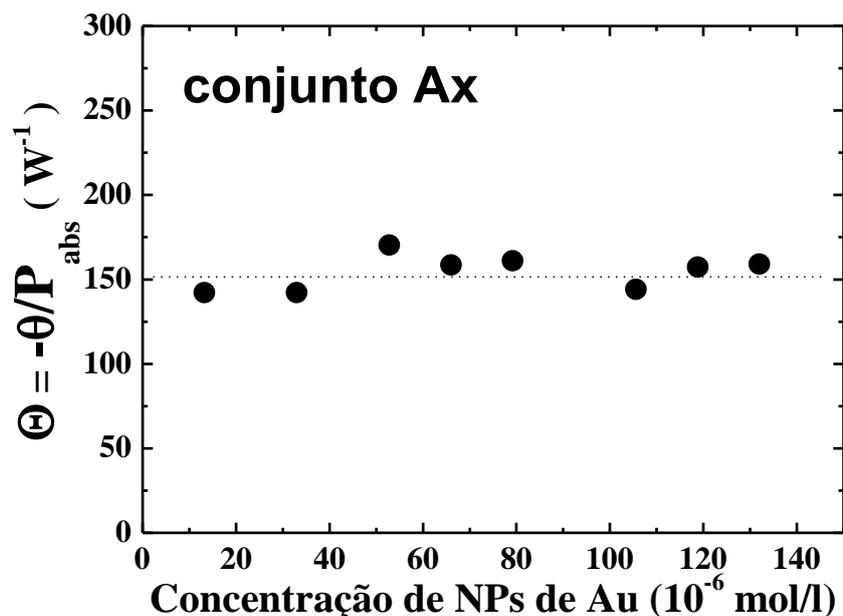
Figura 5.6: (a) Difusividade e (b) condutividade térmicas versus a concentração de NPs de Au para o conjunto de amostras Ax.



Nota-se que D e K são praticamente constantes com o aumento da concentração de NPs de Au, embora Jiménez Pérez *et al.* [2] considera essa variação razoável. Outros autores que utilizaram NPs de metais nobre (prata e cobre, por exemplo) observaram tal efeito sendo até mais pronunciado [2].

Mais interessante é o resultado apresentado na figura 5.7, que mostra a amplitude do sinal de LT dividido pela potência absorvida (Θ) versus a concentração de NPs de Au para o conjunto Ax. Foi observado que esse parâmetro é constante com a concentração de NPs de Au e é praticamente igual ao valor obtido para a água destilada. Isso é uma indicação de que nossa NP de Au não apresenta luminescência ou ela é praticamente desprezível. De fato, Noginov *et al.* [29] observaram emissão de NPs de Au quando excitando-as no ultravioleta (3º harmônico de 1064 nm, ou seja, 355 nm) e no infravermelho (1064 nm pulsado; $\tau_{pulso} \approx 15$ ns). Nós montamos o experimento de luminescência seguindo os passos dessa referencia [29], e mesmo usando 3 W de potência de excitação focalizada com o laser nos regimes cw e pulsado em 1064 nm, não detectamos nenhuma luminescência. Acreditamos que a razão de não termos observado emissão é a concentração muito baixa de NPs de Au que usamos, cerca de 100 vezes menor que a usada na ref. [29].

Figura 5.7: amplitude do sinal de LT dividida pela potência absorvida versus a concentração de NPs de Au, para o conjunto de amostras Ax



Na figura 5.8(a) temos Θ versus a concentração de NPs de Au para o conjunto R5Ax. Foi observado um comportamento quase constante, indicando pouca influência das NPs de Au. As duas amostras mais concentradas apresentaram uma tendência de mudança do comportamento, porém muito pequena. Usando o valor de Θ_{ref} da água destilada, encontramos os valores de φ versus NPs de Au, o qual é apresentado na Figura 5.8(b). Note que o valor de Θ , assim como o de φ , é praticamente igual ao da amostra R5, ou seja, basicamente o valor obtido devido puramente à presença da R-6G. É conhecida da literatura que a presença de NPMs muda as propriedades térmicas do nanofluido, principalmente a difusividade e condutividade térmicas [2-8,9]. No conjunto que nós utilizamos não encontramos tais efeitos e creditamos isso principalmente a concentração baixa de NPs e possivelmente ao tamanho delas. Todavia, é conhecido que a forma geométrica também influencia nas propriedades termo-ópticas do nanofluido [2-8,12-24,29].

Na figura 5.9 apresentamos a carga térmica (φ) obtida a partir de $\Theta = \theta/P_{abs}$ para o conjunto A8Rx em função da concentração de R-6G. Para efeito de comparação também incluímos nesta figura os resultados do conjunto Rx. Neste caso, diferentemente do conjunto R5Ax, notamos uma forte dependência de φ com a concentração de R-6G e com comportamento diferente daquele do conjunto Rx, pelo menos para algumas concentrações. Um menor valor de φ indica, em princípio, maior eficiência quântica de fluorescência. No entanto, para esse conjunto A8Rx devemos analisar os efeitos da presença das NPs de Au.

Figura. 5.8: Fase da LT dividida pela potência absorvida (a) e carga térmica (b) versus a concentração de NPs de Au, para o conjunto de amostras R5Ax.

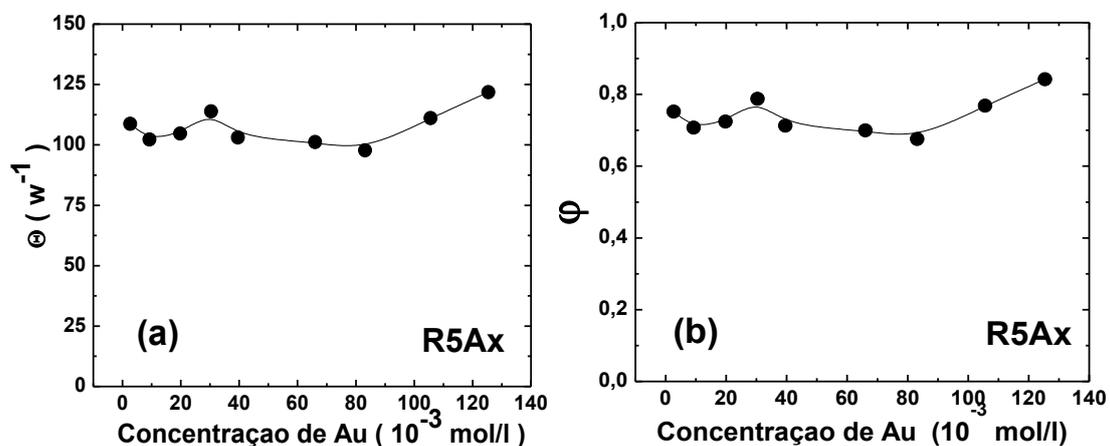
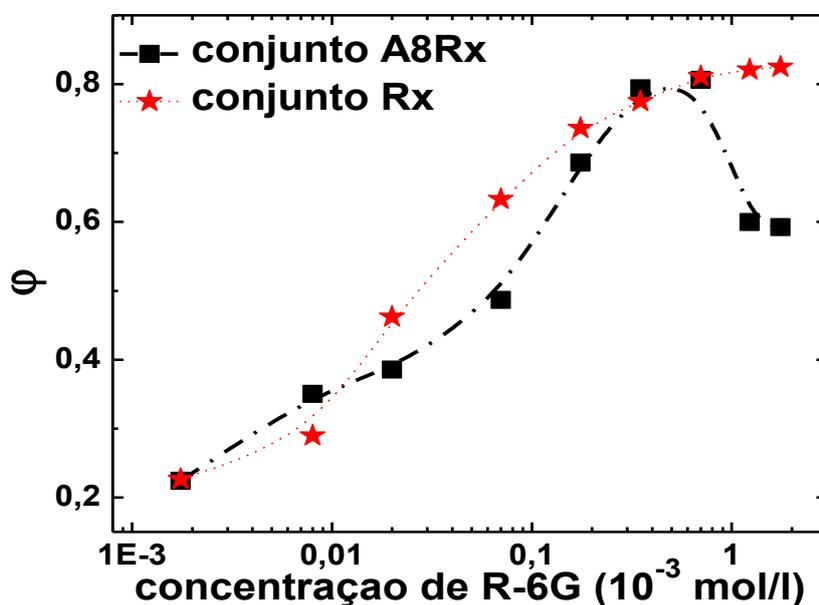


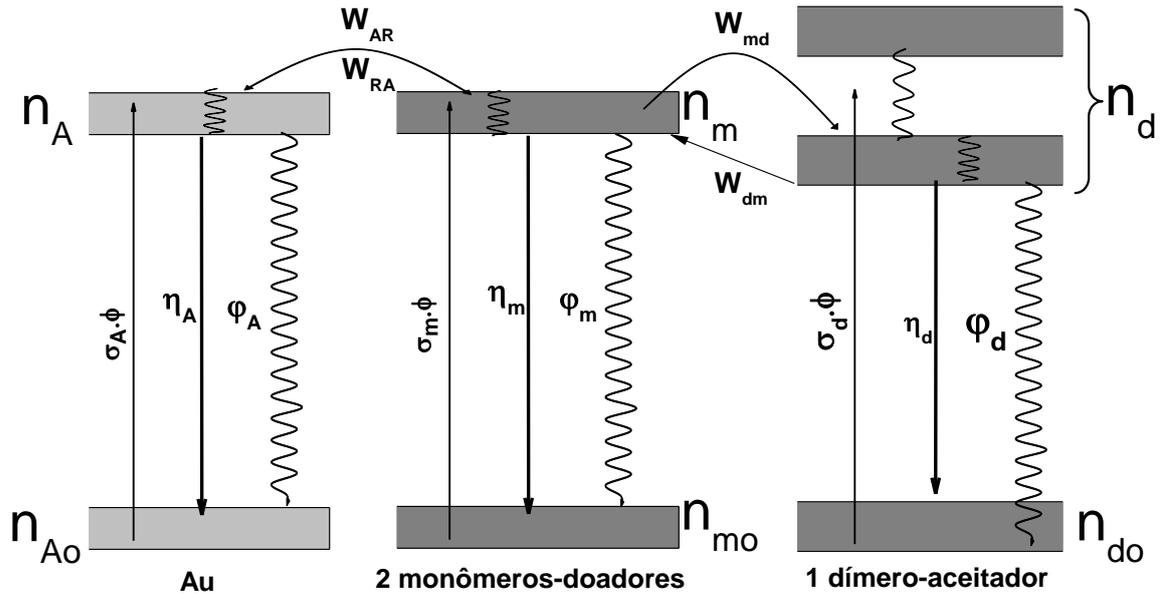
Figure 5.9: Carga térmica ϕ versus a concentração de R-6G para o conjunto de amostras A8Rx. Para efeito de comparação, também incluímos os resultados do conjunto Rx.



5.4 Modelo Teórico do Calor Gerado Para o Sistema Rodamina com Nanopartículas de Au

Na Figura 5.10 apresentamos o diagrama simplificado de níveis de energia para o conjunto: NPs de Au, monômeros e dímeros, mostrando os possíveis mecanismos de interação: $\sigma_i\phi$, η_i , ϕ_i sendo a taxa de bombeamento, eficiência quântica de fluorescência e o calor gerado pelo elemento $i = A$ (Au); m , d ou $R = R-6G$; W_{ij} a taxa de transferência de energia do elemento i para o j ; n_i e n_{i0} são as populações dos estados excitado e fundamental, respectivamente.

Figura 5.10: Diagrama simplificado de níveis de energia para o conjunto A8Rx (NPs de Au, monômeros e dímeros).



As equações de taxa descrevendo a dinâmica dos estados excitados são:

$$\frac{dn_m}{dt} = \phi\sigma_m n_{mo} - W_m n_m - K_{md} n_m n_{do} - K_{RA} n_m n_{Ao} + K_{AR} n_A n_{mo} \quad (5.1)$$

$$\frac{dn_d}{dt} = \phi\sigma_d n_{do} - W_d n_d + K_{md} n_m n_{do}^0 \quad (5.2)$$

$$\frac{dn_A}{dt} = \phi\sigma_A n_{Ao} - W_A n_A - K_{AR} n_A n_{mo} + K_{RA} n_m n_{Ao} \quad (5.3)$$

Onde $W_i = W_i^{rad} + W_i^{mp}$ com $i = m, d, A$ é a taxa de decaimento considerando somente as contribuições radiativas e por multifônons; e

$$W_{md} = K_{md} n_{do}$$

$$W_{AR} = K_{AR} n_{mo} \quad (5.4)$$

$$W_{RA} = K_{RA} n_{Ao}$$

são as taxas de TE $m \rightarrow d$, $Au \rightarrow R-6G$ e $R-6G \rightarrow Au$, respectivamente, sendo

$$W_m^{tot} = W_m + W_{md} + W_{RA}$$

$$W_A^{tot} = W_A + W_{AR} \quad (5.5)$$

e

$$\eta_m + \varphi_m + \eta_{md} + \eta_{RA} = 1$$

$$\eta_d + \varphi_d = 1 \quad (5.6)$$

$$\eta_A + \varphi_A + \eta_{AR} = 1$$

O calor gerado, por unidade de tempo e por unidade de volume, de acordo com a Fig. 5.10, é dado por:

$$\begin{aligned} H = & \phi\sigma_m(h\nu_{ex} - E_m^{e0})n_{mo} + \phi\sigma_d(h\nu_{ex} - E_d^{e0})n_{do} + \phi\sigma_A(h\nu_{ex} - E_A^{e0})n_{Ao} + \\ & W_{md}(E_m^{e0} - E_d^{e0})n_m + W_{RA}(E_m^{e0} - E_A^{e0})n_m + W_{AR}(E_A^{e0} - E_m^{e0})n_A + \\ & W_m^{mp}E_m^{e0}n_m + W_d^{mp}E_d^{e0}n_d + W_A^{mp}E_A^{e0}n_A \end{aligned} \quad (5.7)$$

A carga térmica ou o calor total gerado pelo sistema pode ser avaliado pela equação

$$\varphi = \frac{H}{\phi h\nu_{ex}(\sigma_m N_m^0 + \sigma_d N_d^0 + \sigma_A N_A^0)} \quad (5.8)$$

A equação resultante para φ é a seguinte:

$$\varphi = 1 - \left(\frac{A_m}{A}\right) \left[\frac{\eta_m}{\beta} \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^m \rangle} + \frac{\eta_{md}(\eta_d - \eta_{AR})}{\beta} \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} + \frac{\eta_{RA}(\eta_A - \eta_{AR})}{\beta} \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^A \rangle} \right] - \left(\frac{A_d}{A}\right) \eta_d \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} - \left(\frac{A_A}{A}\right) \left[\frac{\eta_m \eta_{AR}}{\beta} \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^m \rangle} + \frac{\eta_d \eta_{AR} \eta_{md}}{\beta} \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} + \frac{\eta_A}{\beta} \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^A \rangle} \right] \quad (5.9)$$

onde $\beta = 1 - \eta_{AR}\eta_{RA}$

CASO I

Considerando $\eta_{RA} \neq 0$ e $\eta_{AR} = 0$, teremos $\beta = 1$ e assim a relação 5.9 se reduz a:

$$\varphi = 1 - \left(\frac{A_m}{A}\right) \left[\eta_m \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^m \rangle} + \eta_{md} \eta_d \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} + \eta_{RA} \eta_A \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^A \rangle} \right] - \left(\frac{A_d}{A}\right) \eta_d \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} - \left(\frac{A_A}{A}\right) \left[\eta_A \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^A \rangle} \right] \quad (5.10)$$

CASO II

Se considerarmos $\eta_{RA} = \eta_{AR} = 0$, teremos $\beta = 1$ e a Eq. 5.9 neste caso se torna:

$$\varphi = 1 - \left(\frac{A_m}{A}\right) \left[\eta_m \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^m \rangle} + \eta_{md} \eta_d \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} \right] - \left(\frac{A_d}{A}\right) \eta_d \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} - \left(\frac{A_A}{A}\right) \left[\eta_A \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^A \rangle} \right] \quad (5.11)$$

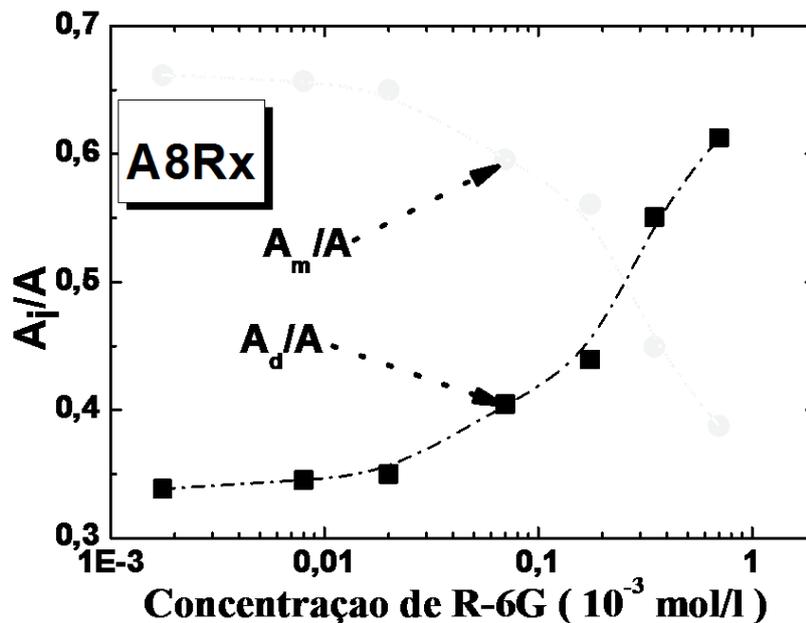
Nestas equações, como antes, A_m/A , A_d/A e A_A/A são as frações de monômeros, dímeros e NPs de Au, respectivamente. Note que se desconsiderarmos a presença das NPs de Au ($A_A/A = 0$), a Eq. (5.9) se reduz a:

$$\varphi = 1 - \left(\frac{A_m}{A}\right) \left[\eta_m \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^m \rangle} + \eta_{md} \eta_d \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} \right] - \left(\frac{A_d}{A}\right) \eta_d \frac{\lambda_{ex}}{\langle \lambda_{em}^d \rangle} \quad (5.12)$$

que é exatamente a expressão encontrada na capítulo anterior.

Na figura 5.11 apresentamos as frações de monômeros e dímeros para o conjunto de amostras A8Rx.

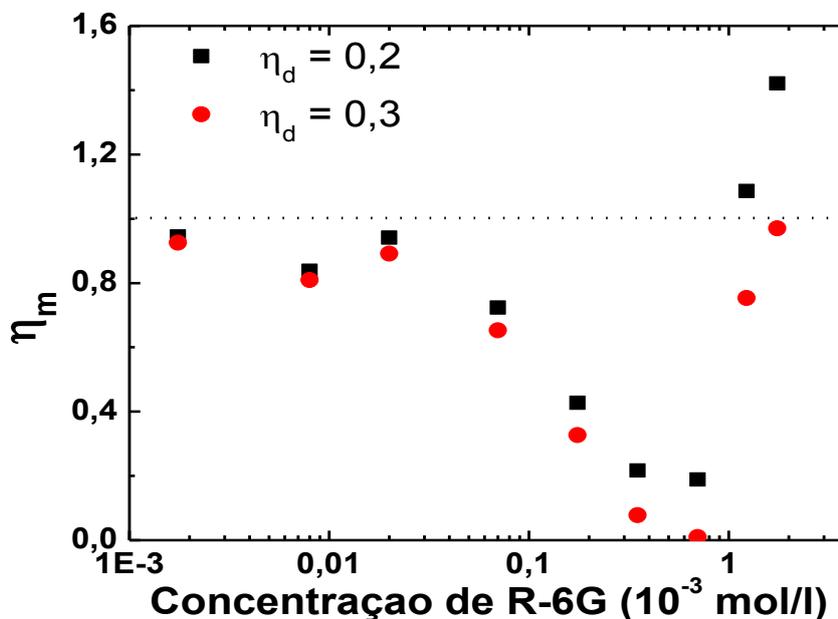
Figura 5.11: Frações de monômeros (A_m/A) e de dímeros (A_d/A) versus a concentração de R-6G dissolvida em água destilada, para o conjunto de amostras AR



Nas amostras do conjunto R5Ax observamos que a carga térmica é praticamente constante com a concentração de NPs de Au e igual àquela da amostra R5 (sem ouro - veja a Fig. 4.8). Isto indica que as transferências de energia $R \leftrightarrow Au$ são desprezíveis

para as concentrações de NPs de Au usadas, $\eta_{RA} \approx 0$ e $\eta_{AR} \approx 0$. Considerando a Eq. (5.12), ou seja, a mesma equação de antes (do capítulo IV) e o mesmo $\eta_{TE}(Rh)$ (TE monômero-dímero), calculamos a eficiência quântica de fluorescência dos monômeros dando valores para η_d (dos dímeros). O resultado é apresentado na Fig. 5.12. Neste caso, para $\eta_d = 0,2$ (valor de antes), as duas amostras mais concentradas apresentam valores de η_m acima de 100%, o que é uma inconsistência. Para $\eta_d = 0,3$ temos um limite inferior ($\eta_m \approx 0$) para uma das concentrações e para essas duas amostras mais dopadas temos um aumento de η_m , mas ficando abaixo de 100%. Ainda não compreendemos esse aumento e devemos repetir tais medidas para uma maior confiabilidade nos resultados. Isso ainda não foi feito por falta de amostras (NPs de Au). No entanto, é conhecido da literatura, que a depender do tamanho da NP de Au, mudanças também podem ocorrer na taxa de decaimento radiativo do corante, ou seja, existem vários pontos abertos para tentarmos entender o que está ocorrendo nas amostras com maiores concentrações de R-6G [30]. Novas medidas estão sendo feitas inclusive com maiores concentrações de NPs de Au.

Figura 5.12: Eficiência quântica de fluorescência dos monômeros versus a concentração de R-6G para o conjunto AR com dois valores de η_d .



5.4.1 Conclusões do Capítulo

Resumindo, estudos foram feitos em três conjuntos de amostras: conjunto Ax de nanopartículas (NPs) de Au; conjunto A8Rx para uma concentração fixa de NPs de Au versus a concentração de R-6G; e conjunto R5Ax com uma concentração fixa de R-6G versus a concentração de NPs de Au.

A difusividade térmica do conjunto Ax independe da concentração de NPs de Au e os resultados de lente térmica (LT), $\Theta = \theta/P_{\text{abs}}$, mostram ausência de luminescência desse conjunto de amostras. No entanto, é conhecido da literatura que NPs de Au luminescem e mudam as propriedades térmicas, como a difusividade térmica do solvente. A ausência de luminescência e de mudança nas propriedades térmicas de nossas amostras foram atribuídas à baixa concentração de NPs de Au que utilizamos, mais de duas ordens de grandeza menor que a comumente usada na literatura.

O conjunto R5Ax apresentou uma pequena variação no sinal de LT (θ/P_{abs}) com o aumento da concentração para as duas maiores concentrações. No entanto, de forma geral os valores obtidos para esse conjunto é igual ao obtido para a amostra R5 do conjunto Rx. Ou seja, aparentemente a presença das NPs de Au não alterou as propriedades térmicas e ópticas do corante.

O sinal de LT, ou seja, a carga térmica (φ) do conjunto A8Rx apresentou um comportamento muito diferente do conjunto Rx para as maiores concentrações de R-6G. Essa diferença deve estar associada ao surgimento de transferências de energia entre as NPs de Au e a R-6G e vice-versa. Considerando a presença de agregados (monômeros e dímeros); absorção das três espécies (Au, monômeros e dímeros); monômeros e dímeros luminescentes; e transferências de energia (TE) entre monômeros, monômeros-dímeros, e NPs \leftrightarrow R-6G, deduzimos uma expressão para φ . Não foi possível usar essa equação geral, pois necessitávamos das eficiências de TE, ou seja, os tempos de vida dos monômeros e das NPs de Au versus a concentração de R-6G. Desprezando a presença de NPs de Au (pois sua concentração era muito baixa), determinamos as eficiências quânticas de fluorescência dos monômeros (η_m) e dímeros (η_d) em função da concentração de R-6G. O comportamento obtido para η_m indica que devemos considerar a presença das NPs de Au. Medidas futuras de tempos de vida serão realizadas assim como novas medidas de LT para amostras com maiores concentrações de NPs de Au.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Sreeja, P. M. Aneesh, Arun Aravind, R. Reshmi, Reji Philip, and M. K. Jayaraj, J. Electrochemical Society, 156 (2009) K167.
- [2] J.F. Sánchez Ramírez, J. L. Jiménez Pérez, R. Carbajal Valdez, A. Cruz Orea, R. Gutiérrez, and J. L. Herra-Pérez, Internatioanal Journal of Thermophysics, 27 (2006) 1118.
- [4] R. Gutierrez Fuentes, J. A. Pescador Rojas, J. L. Jiménez Pérez, J.F. Sánchez Ramírez, A. Cruz Orea, J. G. Mendoza-Alvarez, Appied Surface Science, 255 (2008) 781.
- [5] Calvin H. Li, G. P. Peterson, J. Appl. Phys., 101 (2007) 044312.
- [6] S. A. Joseph, Misha Hari, S. Mathew, Gaurav Sharma, Soumya, V. M. Hadiya, P. Radhakrishnan, V. P. N. Nampoori, Optics Commun. 283 (2010) 313.
- [7] R. Rusconi, E. Rodari, and R. Piazza, App. Phys. Letters, 89 (2006) 261916.
- [8] J. L. Jiménez Pérez, J. F. Sánchez Ramírez, R. Gutiérrez Fuentes(a), A. Cruz-Orea, and J. L. Herrera Pérez, Brazilian Journal of Physics, 36 (2006) 1028.
- [9] N. A. Myslitskaya, A. M. Ivanov, I. G. Samusev, and V. V. Bryukhanov, Journal of Applied Spectroscopy, 76 (2009) 782.
- [10] O. M. Wilson, K. Hu, D. G. Cahill, and P. V. Braun, Phys. Rev., D 66 (2002) 224301.
- [11] Michal Trnavsky, Joerg Enderlein, Thomas Ruckstuhl, Colette McDonagh, Brian D. MacCraith, Journal of Biomedical Optics, 13 (2008) 054021.
- [12] C. Jenny Mu, David A. LaVan, Robert S. Langer, and Bruce R. Zetter, American Chemical Society, 4 (2010) 1511.
- [13] R. Vogel, P. Meredith, M. D. Harvey, H. Rubinsztein-Dunlop, Spectrochimica Acta Part A, 60 (2004) 245.

- [14] M. A. Noginov, M. Vondrova, S. N. Williams, M. Bahoura, V. I. Garvilenko, S. M. Black, V. P. Drachev, V. M. and A Sykes, *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.*, **7** (2005) S219.
- [15] E. Dulkeith, T. Niedeeichholz, T. A. Klar, and Fledman, G. von Plessen, D. I. Gittins, K. S. Mayya, and F. Caruso, *Physical Review B*, **70** (2004) 205424.
- [16] A. Santhi, M. Umadevi, V. Ramakrishnan, P. Radhakrishnan, V. P. N. Nampoori, *Spectrochimica Acta Part A* **60**(5) (2004) 1077.
- [17] Tapasi Sen and Amitava Patra, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 3216.
- [18] M. A. Noginov, G. Zhu, M. Bahoura, C. E. Small, C. Davison, and J. Adegoke, *Physical Review B*, **74** (2006) 203.
- [19] M. A. Noginov, G. Zhu, M. Bahoura, C. E. Small, C. Davison, and J. Adegoke, V. P. Drachev, P. Nyga, V. M. Shalaev, *Physical Review B*, **74** (2006) 184203.
- [20] H. Z. Wang, F. L. Zhao, Y. J. He, X. G. Zheng, and X. G. Huang, M. M. Wu, *Optics Lettes*, **23** (1998) 779.
- [21] G. Zhu, V. I. Gavrilenko, and M. A. Noginov, *The Journal of Chemical Physics*, **127** (2007) 104503.
- [22] M. A. Noginov, G. Zhu and V. I. Gavrilenko, *Nonlinear Optics and Applications*, Ed. by H. Abdeldayem and D. Frazier, *Research Signpost*, (2007) 223.
- [23] Tapasi Sen, Suparna Sadhu, and Amitava Patra, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 043104.
- [24] Krishna Kanta Haldar, Tapasi Sen, and Amitava Patra, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 11650.
- [25] J. Georges and T. Paris, *Anal. Chim. Acta*, **386** (1999) 287.
- [26] J. A. Riddick, W. B. Bunger, and T. K. Sukano, *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purication*, 4th ed (Wiely, New York), **2** (1986).
- [27] W. Blau, *Opt. Cmmum.*, **64** (1987) 85.

[28] P. Brochard, V. Grolier-Mazza, and R. Cabanel, *J. Opt. Soc. Am B*, 14 (1997) 405.

[29] M. A. Noginov, G. Zhu, and V. I. Gavrilenko, *Optics Express*, 15 (2007) 15648.

[30] Dulkeith, E.; Morteani, A. C.; Niedereichholz, T.; Khar, T. A.; Feldmann, J.; Levi, S. A.; Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N.; Moller, M.; Gittins, D. I. *Phys. Rev. Lett.* 89, (2002) 203002.

6 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Os corantes têm sido amplamente estudados tendo como principal objetivo as aplicações lasers. Atualmente eles têm despertado interesses em várias outras importantes aplicações como em biofísica e em terapias médicas. Especificamente para os corantes rodamina, uma das razões para eles serem tão interessantes é geralmente apresentar eficiência quântica de fluorescência (η) alta. Tal parâmetro é inteiramente dependente do solvente, concentração usada para fazer a solução, temperatura, pressão, pH, etc. Além disso a formação de agregados muda principalmente as características ópticas do corante em solução, por exemplo, reduzindo η .

Efeitos interessantes são também observados quando essas soluções são dopadas com nanopartículas metálicas (NPM). Essas possuem características ópticas únicas que, a depender do seu tamanho, concentração e forma geométrica, podem influenciar as respostas ópticas e térmicas de materiais orgânicos e inorgânicos. Tem sido mostrado que a presença de NPM afeta as propriedades térmicas do solvente, a forma dos espectros de absorção e de emissão, como também o decaimento da fluorescência [1-4]. Mudanças nas propriedades ópticas e térmicas das moléculas de Rodamina 6G (R-6G) têm sido observadas quando na presença de NPM [3].

Neste trabalho estudamos os efeitos das concentrações de corante xanteno R-6G e de nanopartículas (NPs) de Au sobre as propriedades térmicas e ópticas da R-6G. Para isso foram preparados vários conjuntos de amostras, todas tendo como solvente a água destilada. Para esses estudos usamos como técnicas principais a lente térmica (LT) e espectroscopia convencional por meios de medidas de absorção e luminescência.

No capítulo 4 investigamos *quenching* devido à concentração na R-6G. Para isso foi preparado um conjunto de amostras simplesmente variando a concentração de R-6G no intervalo de 10^{-6} a 10^{-3} mol/l. Esse conjunto de amostras foi denominado de Rx. Para determinar a eficiência quântica de fluorescência em função da concentração usamos o método da amostra referência por LT. Neste caso a referência usada foi água destilada

(solvente usado em todas as amostras desta dissertação) com congo-red, o qual é um corante que apresenta uma banda de absorção em torno do comprimento de onda de excitação usado, 488 nm, e ausência de luminescência. A difusividade térmica obtida para o conjunto Rx de amostras é constante dentro da margem de erros do experimento e dn/dT da amostra referência é igual a da água destilada, indicando ser um bom material para uso como referência. É importante mencionar que na literatura normalmente se usa como referência uma amostra com 100% de *quenching* de luminescência, a qual pode influenciar nas propriedades térmicas do solvente, por exemplo, mudando a difusividade térmica e dn/dT . Com o aumento da concentração de R-6G observamos o surgimento de mais uma banda nos espectros de absorção e de emissão, as quais foram atribuídas aos dímeros. A presença dessas bandas invalida o uso da equação comumente usada para a fração de energia absorvida que é convertida em calor (carga térmica), a partir da qual se obtém η . Considerando a presença de agregados (monômeros e dímeros), que ambos são emissores e transferência de energia (TE), modelamos o calor gerado no sistema e a partir deste determinamos η dos monômeros (η_m) e dos dímeros (η_d) em função da concentração de R-6G. Cabe mencionar que os trabalhos da literatura que tentam quantificar η sempre desprezam algum processo: formação de agregados; que os dímeros presentes não são emissores; transferência de energia; etc. Em nossa análise consideramos todos esses mencionados. A equação encontrada para a carga térmica pode ser usada para qualquer sistema que contenha dois tipos de agregados (emissores ou não), ambos ou somente um absorvendo a excitação e na presença ou não de TE. O valor obtido para $\eta_d = 0,2$ é relativamente alto e não pode ser desprezada nessa análise. Complementando as análises desse capítulo 4, usando o modelo de Förster para TE dipolo-dipolo elétrico, determinamos os microparâmetros de TE entre monômeros (C_{DD}) e monômeros-dímeros (C_{DA}) e quantificamos as distâncias críticas para TE entre eles, R_{DD} e R_{DA} . Os resultados obtidos para esses microparâmetros indicam que TEs não podem ser desprezadas nessa análise.

No capítulo 5 apresentamos três conjuntos de amostras com os quais investigamos a dimerização da R-6G e o efeito das concentrações de NPs de Au e de R-6G sobre as propriedades térmicas da água destilada e ópticas da R-6G. As amostras foram: i) conjunto Ax de concentrações de somente NPs de Au; conjunto A8Rx, onde fixamos a concentração de NPs de Au e variamos a de R-6G; e o conjunto R5Ax onde

fixamos a concentração de R-6G e variamos a de NPs de Au. Nesses estudos também fizemos uso da técnica de LT e de espectroscopia convencional.

A difusividade térmica do conjunto Ax se mostrou independente da concentração de NPs de Au e os resultados de lente térmica (LT), ou seja, a carga térmica $\varphi \propto \Theta = \theta/P_{\text{abs}}$, mostrou ausência de luminescência desse conjunto de amostras. No entanto, é conhecido da literatura que NPs de Au luminescem e mudam as propriedades térmicas, como a difusividade térmica, do solvente. A ausência de luminescência e de mudança nas propriedades térmicas de nossas amostras foi atribuída à baixa concentração de NPs de Au que utilizamos, mais de duas ordens de grandeza menor que a comumente usada na literatura [5]. O conjunto R5Ax apresentou uma pequena variação no sinal de LT (θ/P_{abs}) com o aumento da concentração, para as duas maiores concentrações. No entanto, de forma geral os valores obtidos para esse conjunto é igual ao obtido para a amostra R5 do conjunto Rx. Ou seja, aparentemente a presença das NPs de Au não alterou as propriedades térmicas e ópticas do corante. O sinal de LT, ou seja, a carga térmica (φ) do conjunto A8Rx apresentou um comportamento muito diferente do conjunto Rx para as maiores concentrações de R-6G. Essa diferença deve estar associada ao surgimento de transferências de energia entre as NPs de Au e a R-6G e vice-versa. Considerando a presença de agregados (monômeros e dímeros); absorção das três espécies (Au, monômeros e dímeros); monômeros e dímeros luminescentes; e transferências de energia (TE) entre monômeros, monômeros-dímeros, e NPs \leftrightarrow R-6G, deduzimos uma expressão para φ . Não foi possível usar essa equação geral, pois necessitávamos das eficiências de TE, ou seja, os tempos de vida dos monômeros e NPs de Au versus a concentração de R-6G. Desprezando a presença de NPs de Au determinamos as eficiências quânticas de fluorescência dos monômeros (η_m) e dímeros (η_d) em função da concentração de R-6G. O comportamento obtido para η_m indica que devemos considerar a presença das NPs de Au. Medidas futuras de tempos de vida serão realizadas assim como novas medidas de LT para amostras com maiores concentrações de NPs de Au.

Como perspectivas ou simplesmente trabalhos futuros que complementarão os resultados aqui apresentados, indicamos:

- i) Investigação da dimerização nessas mesmas amostras (iguais concentrações de R-6G) com maiores concentrações de NPs de Au tal que seja visível a emissão destas e as mudanças nos espectros de absorção do composto;
- ii) Medidas de não-linearidades dos conjuntos de amostras Ax, ARx e RAx usando fontes de excitação nos regimes de nano-, pico- e femto-segundos;
- iii) Medidas de absorção não-linear e efeitos térmicos usando fonte de excitação em 1064 nm, no regime de nanosegundos e taxa de repetição alta;
- iv) Investigar a formação de agregados e o efeito de nanopartículas metálicas (Au, Ag, etc) sobre as propriedades ópticas de corantes que tenham eficiência quântica de fluorescência relativamente baixa, como polímeros luminescentes e quantum dots.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Santhi, M. Umadevi, V. Ramakrishnan, P. Radhakrishnan, and V. P. N. Nampoori, *Spectroch. Acta Part A* 60, (2004) 1077.
- [2] A. Santhi, M. Hari, S. Mathew, G. Sharma, Soumya; V. M. Hadiya, P. Radhakrishnan, V. P. N. Nampoori, *Optics Commun.* 283 (2010) 313.
- [3] E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T.A. Klar, J. Feldmann, A. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, M. Möller, and D. I. Gittins, *Phys. Rev. Lett.* 89, (2002) 203002.
- [4] M. A. Noginov, M. Vondrosa, S. N. Williams, M. Bahoura, V. I. Gavrilenko, S. M. Black, V. P. Drachev, V. M. Shalaev, and A. Sykes, *J. Opt. A; Pure Appl.* 7, (2005) S219.
- [5] M. A. Noginov, G. Zhu, and V. I. Gavrilenko, *Opt. Express* 15 (2007) 15648.