

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Dissertação de Mestrado

Pós-Graduação em Física

**Materiais Híbridos de Sílica/orgânico dopados com  
Rodamina-B: Propriedades Luminescentes e Emissão Laser  
Randômico**

DIEGO DA SILVA MANOEL

Rio Claro - SP

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

DIEGO DA SILVA MANOEL

**Materiais Híbridos de Sílica/orgânico dopados com  
Rodamina-B: Propriedades Luminescentes e Emissão Laser  
Randômico**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do *campus* de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro - SP

2017

621        Manoel, Diego da Silva  
M285m        Materiais híbridos de sílica/orgânico dopados com  
Rodamina-B: propriedades luminescentes e emissão laser  
randômico / Diego da Silva Manoel. - Rio Claro, 2017  
93 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Física aplicada. 2. Processo sol-gel. 3. Moléculas  
orgânicas. 4. Fluorescência UV/Vis. 5. Absorção UV/Vis. 6.  
Quântica molecular. I. Título.

DIEGO DA SILVA MANOEL

**Materiais Híbridos de Sílica/orgânico dopados com  
Rodamina-B: Propriedades Luminescentes e Emissão Laser  
Randômico**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do *campus* de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (orientador)

*Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas,  
Departamento de Física, campus de Rio Claro*

Prof. Dr. Agnaldo Aparecido Freschi

*Universidade Federal do ABC (UFABC), Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências  
Sociais Aplicadas*

Prof. Dr. Tomaz Catunda

*Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Física de São Carlos, Grupo de  
Espectroscopia de Sólidos*

Rio Claro, 17 de Janeiro de 2017

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais,  
Arircilio Manoel e Claudia Pereira da Silva Manoel.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que sempre me forneceu as forças e sabedorias necessárias para avançar na caminhada da vida. Seguido pelos meus pais, Arircilio e Cláudia, sempre dispostos a me ajudar e se sacrificar para garantir a conclusão de meus objetivos independentemente da situação. Não poderia esquecer de minha noiva Alessandra que sempre compartilha comigo cada momento. Também aos meus familiares que sempre acreditaram em mim, especialmente meus avós e dentre eles meu avô Felisteu Manoel o qual muito compartilha comigo de sua sabedoria.

Não poderia deixar de agradecer a meu orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente o qual me proporcionou muitas oportunidades, além de compartilhar seu conhecimento, juntamente a todos do Laboratório Novos Materiais do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro, que permitiram ideias inovadoras para o desenvolvimento de pesquisas. Juntamente ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita do mesmo Departamento de Física por ceder seu laboratório e equipamentos, colaborando assim para o desenvolvimento das pesquisas. A todos os professores, técnicos e auxiliares deste departamento que de alguma forma fizeram parte da minha trajetória deixo meus agradecimentos.

A toda Equipe do Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos da USP, em especial ao Prof. Titular Cleber R. Mendonça e ao Adriano J. G. Otuka pelas colaborações realizadas ao decorrer dos anos, resultando em publicações e diversas pesquisas.

Agradeço também ao Prof. Doutor José Joatan R. Jr. e ao Luís Márcio Abegão do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, pelas discussões e equipamentos compartilhados para o desenvolvimento de pesquisas em laser randômico e produção de conhecimento.

Por fim agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram em minha jornada.

Agradeço especialmente a CAPES, CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

*“Você quer um milagre filho? Seja um milagre!”*

(Morgan Freeman em o Todo Poderoso)

# ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>vii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>5</b>
3.1. Processo <i>Sol-Gel</i> .....	5
3.1.1. Soluções Precursoras: Alcóxidos de Silício .....	5
3.1.2. <i>Sol</i> .....	6
3.1.3. Gelificação .....	7
3.1.4. Envelhecimento e Sinérise .....	8
3.1.5. Secagem .....	9
3.1.6. Criogel.....	9
3.1.7. Aerogel.....	9
3.1.8. Xerogel.....	10
3.2. Xantenos .....	11
3.2.1. Rodamina – B.....	11
3.2.2. Dimerização e Polimerização.....	12
3.3. Quântica Molecular: Orbitais Moleculares.....	13
3.3.1. Processos de Excitação e Decaimento Eletrônico .....	14
3.4. Emissão Laser Randômico .....	16
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>19</b>
4.1. Matriz híbrida de GPTS-TEOS.....	19
4.2. Soluções de Rodamina-B .....	20
4.3. <i>Sol</i> à base de GPTS-TEOS dopada com Rodamina-B .....	21
4.4. Xerogéis à base de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B .....	21
<b>5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>23</b>
5.1. Espectroscopia de Absorção UV/VIS .....	23
5.2. Espectrofotômetro de Absorção Óptica .....	25



5.3. Espectroscopia de Emissão UV/VIS.....	27
5.4. Espectrofotômetro de Emissão .....	28
5.5. Técnica para Medir Emissão de Laser Randômico.....	30
5.6. Densimetria de Sólidos.....	31
5.7. Kit para Determinação de Massa Aparente de Sólidos em Flúidos.....	33
<b>6. RESULTADOS E DISCUSÕES.....</b>	<b>34</b>
6.1. <i>Sol</i> à base de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B .....	34
6.1.1. Estudo e Caracterização: Fluorescência em Função da Concentração de Rodamina-B .....	34
6.1.2. Estudo e Caracterização: Absorção Óptica .....	41
6.1.3. Coeficientes de Absorção Óptica .....	42
6.2. Xerogéis à base de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B .....	45
6.2.1. Estudo e Caracterização: Concentração de Rodamina-B nos Xerogéis	45
6.2.2. Estudo e Caracterização: Fluorescência em Função da Concentração de Rodamina-B .....	49
6.2.3. Estudo e Caracterização: Absorção Óptica .....	53
6.2.4. Coeficientes de Absorção Óptica .....	54
6.3. Comparativos: <i>Sol</i> vs Xerogel.....	56
6.4. Laser Randômico .....	59
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>69</b>
<b>9. APÊNDICE A .....</b>	<b>74</b>
<b>10. ANEXO I.....</b>	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Etapas do processo <i>sol-gel</i> e fotografias de alguns materiais Híbridos de Sílica/orgânico.....	2
Figura 1.2 – Fotografia de uma amostra de <i>sol</i> à base de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B durante excitação por laser verde de $\lambda = 532$ nm.....	3
Figura 3.1 – Representação estrutural do grupo alcóxi, a letra R representa um radical orgânico (a) e de um alcóxido de silício conhecido como di-(trimetoxisilil)-etileno .....	6
Figura 3.2 – Representação estrutural das moléculas de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) (a) e tetraetilortosilicato (TEOS) (b) .....	6
Figura 3.3 – Esquema da transição <i>sol-gel</i> : Formação de gel particulado (a) e polimérico (b) .....	8
Figura 3.4 – Esquema geral do processo <i>sol-gel</i> e materiais que podem ser obtidos .....	10
Figura 3.5 – Representação estrutural do anel xanteno.....	11
Figura 3.6 – Grupos moleculares luminescentes e faixa do espectro de fluorescência emitida por estes. ....	11
Figura 3.7 – Representação estrutural da molécula de Rodamina-B .....	12
Figura 3.8 – Representação de dois orbitais moleculares do tipo $\sigma$ e $\sigma^*$ que surgem da interação do orbital <i>s</i> de dois átomos. Adaptado da referência [43] .....	13
Figura 3.9 – Diagrama de Jablonski representando transições eletrônicas em orbital molecular. Adaptado da referência [46] .....	15
Figura 3.10 – Processo de emissão estimulada. Um elétron em um estado excitado sofre decaimento estimulado por um fóton incidente. Adaptado da referência [47].....	16
Figura 3.11 – Representação de vários elétrons em estado excitado que decaem de forma estimula amplificando a luz. Adaptado da referência [48].....	16
Figura 3.12 – Representação de um meio ativo em uma cavidade óptica. A luz é refletida diversas vezes pelos espelhos enquanto é amplificada devido ao decaimento de átomos excitados do meio ativo até atingir o estado de equilíbrio. Adaptado da referência [49] .....	17
Figura 3.13 – Espalhamentos aleatórios da luz devido a centros espalhadores. Este sistema gera amplificação da luz ocasionando a emissão laser randômico. Adaptado da referência [50] .....	17
Figura 3.14 – Espectros de emissão em função da energia de excitação para um filme de PVA com nano partículas de prata e Rodamina-6G. O <i>insert</i> mostra o espectro regular e o de laser randômico. Adaptado da referência [51] .....	18
Figura 4.1 – Fotografia das soluções com diferentes concentrações de Rodamina-B em etanol. As concentrações de Rodamina-B variam de 0,05 até 25 mmol/L .....	20

Figura 4.2 – Fotografia dos containers com 1 ml de <i>sol</i> à base de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B .....	22
Figura 4.3 – Fotografia de dois xerogéis com diferentes concentrações de Rodamina-B. Apresentam elevada qualidade óptica sem qualquer tipo de trinca .....	22
Figura 5.1 – Representação dos processos de interação da luz-matéria sobre uma amostra de determinada espessura. Adaptado da referência [52] .....	23
Figura 5.2 – Espectros de absorção de alguns heteroacenos (a). Fotografia das soluções de heteroacenos em hexano (b). Adaptado da referência [55] .....	25
Figura 5.3 – Diagrama do espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50®.....	26
Figura 5.4 – Espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50® utilizado com computador para aquisição de dados ao fundo .....	26
Figura 5.5 – Fotografias da cubeta construída em quartzo para medidas de absorção óptica do <i>sol</i> dopado com Rodamina-B .....	26
Figura 5.6 – Diagrama de Jablonski exemplificando os diferentes processos quânticos de excitação e decaimentos eletrônicos. Adaptado da referência [57] .....	28
Figura 5.7 – Espectro de emissão da molécula de fluoresceína. Adaptado da referência [58] .....	29
Figura 5.8 – Espectro de excitação da molécula de fluoresceína. Adaptado da referência [58] .....	29
Figura 5.9 - Diagrama do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse®.....	30
Figura 5.10 – Fotografia do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse® utilizado com computador para a aquisição de dados .....	30
Figura 5.11 – Esquema representando a configuração experimental utilizada para análise da emissão de laser randômico .....	31
Figura 5.12 – Diagrama de forças para um objeto submerso em um fluido. O objeto está em contato com o fundo do recipiente, com o sistema todo em repouso.....	31
Figura 5.13 – Fotografia do kit para determinação de massa aparente previamente montado (a), amostra acondicionada para determinação de sua massa aparente (b).....	33
Figura 6.1 – Espectro de Excitação da amostra com concentração de 0,5 mmol/L de Rodamina-B. A maior emissão da amostra ocorre para excitação com luz de 565 nm .....	35
Figura 6.2 – Espectros de Emissão das amostras Híbridas de Sílica/orgânico à base de GPTS-TEOS ( <i>sol</i> ) dopadas com Rodamina-B .....	36
Figura 6.3 – Intensidade máxima de fluorescência vs concentração de Rodamina-B no <i>sol</i> à base de GPTS-TEOS e ajuste mono-exponencial. ....	37
Figura 6.4 – Comprimento de onda de máxima emissão vs concentração de Rodamina-B no <i>sol</i> à base de GPTS-TEOS e ajuste bi-exponencial. ....	39

Figura 6.5 – Representação dos níveis de energia de dois monômeros e de um dímero por eles formados. As setas indicam excitação e decaimento eletrônico. Adaptado da referência [61]	40
Figura 6.6 – Espectros de Absorção Óptica das amostras ( <i>sol</i> ) dopadas com Rodamina-B. ..	42
Figura 6.7 – Coeficientes de absorção óptica vs concentração de Rodamina-B no <i>sol</i> e ajuste linear .....	43
Figura 6.8 – Fotografia dos xerogéis de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B, da esquerda para a direita a concentração de Rodamina-B diminui. A fileira inferior está sendo excitada por uma luz UV (370 nm).....	45
Figura 6.9 – Gráfico da concentração de Rodamina-B no xerogel vs concentração de Rodamina-B no <i>sol</i> e ajuste linear.....	47
Figura 6.10 – Espectros de Emissão dos xerogéis à base de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B .....	49
Figura 6.11 – Intensidade máxima de fluorescência vs concentração de Rodamina-B nos xerogéis à base de GPTS-TEOS e ajuste mono-exponencial .....	50
Figura 6.12 – Comprimento de onda de máxima intensidade de emissão vs concentração de Rodamina-B nos xerogéis à base de GPTS-TEOS e ajuste bi-exponencial .....	52
Figura 6.13 – Espectros de Absorção Óptica das amostras (xerogel) dopadas com Rodamina-B .....	54
Figura 6.14 – Gráfico dos coeficientes de absorção óptica vs concentração de Rodamina-B e ajuste linear para os xerogéis à base de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B.....	55
Figura 6.15 – Comparação dos espectros de emissão (a, b) do comprimento de onda de máxima emissão (c, d) e da intensidade máxima de emissão (e, f) do <i>sol</i> e xerogel dopados com Rodamina-B.....	57
Figura 6.16 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura do xerogel com 19,3 mmol/L de Rodamina-B. As áreas claras indicam elevada concentração de polímeros, e as escuras de sílica. (b) Distribuição do número de partículas em função do diâmetro. O ajuste gaussiano apresenta seu centro em 6,3 nm .....	59
Figura 6.17 – Espectros de emissão do xerogel dopado com 19.3 mmol/L de Rodamina-B para diferentes potências do laser de excitação com $\lambda$ de 532 nm.....	60
Figura 6.18 – Espectro de emissão (círculos abertos), deconvolução das bandas em gaussianas em 214 eV (580 nm) e 2,07 eV (600 nm) para o monômero e dímero respectivamente do xerogel dopado com 0,0386 mmol/L de Rodamina-B. A linha vermelha representa o ajuste gráfico do espectro.....	61
Figura 6.19 – Espectros de emissão normalizados dos xerogéis dopados com Rodamina-B	61
Figura 6.20 – Comportamento das curvas gaussianas relativas a emissão dos monômeros e dímeros vs. concentração de Rodamina-B .....	62
Figura 6.21 – Área das curvas gaussianas relativa a emissão dos monômeros e dímeros .....	62

Figura 6.22 – Espectros de emissão normalizados para três intensidades de excitação, 3, 35 e 150 mW com $\lambda$ de 532 nm, para o xerogel dopado com 19,3 mmol/L de Rodamina-B.....	63
Figura 6.23 – Largura à meia altura do pico de emissão em 590 nm (vermelho) e 630 nm (verde) em função da potência do laser de excitação, para o xerogel dopado com 19,3 mmol/L de Rodamina-B .....	64
Figura 6.24 – Intensidade dos picos de emissão em 590 nm (vermelho) e 630 nm (verde) em função da potência do laser utilizado para a excitação, para o xerogel dopado com 19,3 mmol/L de Rodamina-B .....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Precursores, reagentes e suas respectivas quantidades em mililitros e mol utilizadas na síntese da matriz de GPTS-TEOS.....	19
Tabela 2 – Concentrações em mmol/L das soluções de Rodamina-B em Etanol.....	20
Tabela 3 – Concentrações em mmol/L de Rodamina-B no <i>sol</i> de GPTS-TEOS.....	21
Tabela 4 – Parâmetros do ajuste mono-exponencial, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®.....	38
Tabela 5 – Parâmetros do ajuste mono-exponencial, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®.....	38
Tabela 6 – Parâmetros do ajuste bi-exponencial, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®.....	41
Tabela 7 – Concentrações, espessuras, $\lambda$ de máxima absorção, densidade óptica máxima e coeficientes de absorção óptica do <i>sol</i> dopado com Rodamina B.....	43
Tabela 8 – Parâmetros do ajuste linear, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®.....	44
Tabela 9 – Características dos xerogéis e comparativo entre as concentrações em mmol/L de Rodamina-B no <i>sol</i> e nos xerogéis à base de GPTS-TEOS.....	46
Tabela 10 – Parâmetros do ajuste linear, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®.....	48
Tabela 11 – Parâmetros do ajuste mono-exponencial, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®.....	51
Tabela 12 – Parâmetros do ajuste bi-exponencial, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®.....	53
Tabela 13 – Concentrações, espessuras, $\lambda$ de máxima absorção, densidade óptica máxima e coeficientes de absorção óptica dos xerogéis.....	55
Tabela 14 – Parâmetros do ajuste linear, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®.....	56

## RESUMO

O processo *sol-gel* permite a produção de materiais Híbridos Orgânicos/Inorgânicos para aplicações em óptica e fotônica. Materiais Híbridos de Sílica/orgânico unem propriedades da Sílica e dos polímeros orgânicos e permitem a incorporação de diversas moléculas orgânicas na matriz, possibilitando a obtenção de materiais fotoativos avançados. Destas moléculas destacam-se os corantes lasers, como a Rodamina-B, que possui comprimento de onda de emissão bem definido e alta eficiência quântica. Neste trabalho preparamos materiais híbridos de sílica/orgânico via processo *sol-gel* utilizando como precursores os alcóxidos de silício 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e tetraetilortosilicato (TEOS). Amostras ainda na fase de *sol* foram dopadas com Rodamina-B em concentrações variando de 0,01 a 5 mmol/L. A fluorescência das amostras foi caracterizada mostrando dependência entre as características da emissão e a concentração de dopante. Os espectros de fluorescência sofrem um deslocamento para a região do vermelho com o aumento da concentração do dopante, enquanto a intensidade de emissão apresenta maior valor para a amostra com concentração de 0,5 mmol/L. Também foram determinados os coeficientes de absorção óptica, que apresentaram comportamento linear com a concentração. A partir das amostras (*sol*) foram produzidos xerogéis com concentrações de Rodamina-B de 0,0386 a 19,3 mmol/L. Os espectros de fluorescência destes xerogéis também apresentaram deslocamento para a região do vermelho para maiores concentrações de dopante, a intensidade de emissão é máxima para o xerogel com concentração de 6,56 mmol/L. Os coeficientes de absorção óptica dos xerogéis apresentaram um comportamento linear com a concentração de dopante. O xerogel com concentração de 19,3 mmol/L de Rodamina-B apresentou emissão de laser randômico quando excitado com laser pulsado (532 nm, 8ns), fenômeno caracterizado por um estreitamento da banda de emissão devido a dímeros da Rodamina-B em 630 nm. Microscopia eletrônica de transmissão revelou a formação de partículas de Sílica com diâmetro médio de 6,3 nm distribuídas na matriz sólida. Estes resultados são de grande interesse para aplicações em fotônica.

**Palavras-chave:** Híbrido de Sílica/orgânico, Rodamina-B, Fluorescência UV/Vis, Laser Randômico

## ABSTRACT

Organic-Inorganic Hybrid Materials prepared by sol-gel process have applications in different areas such as optics and photonics. Silica/organic hybrid materials combine the properties from the silica and the organic polymers and can be doped with organic molecules with different optical properties, allowing preparation of advanced photoactive materials. In the wide range of photoactive organic materials one of interest is the Rhodamine-B, a laser dye which presents tunable emission and high quantum yield. In this work we have produced hybrid silica/organic samples derived from 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) by sol-gel process. Silica/organic sols were doped with Rhodamine-B concentrations ranging from 0.01 to 5 mmol/L. The fluorescence spectra of the samples were characterized and a relationship between emission characteristics and dopant concentration has been observed. A red shift in the wavelength emission was observed, as the dopant concentration increased and the maximum emission intensity was achieved for the sample with concentration of 0.5mmol/L. Were determined the optical absorption coefficients that showed a linear relation with the concentration. The sol samples were dried and xerogels were obtained and the new concentrations of Rhodamine-B in the solid matrix were determined, ranging from 0.0386 to 19.3 mmol/L. The fluorescence spectra of the xerogels were characterized, showing a red shift as the dopant concentration increased and the maximum emission intensity was achieved for the xerogel with concentration of 6.56 mmol/L. The optical absorption coefficients of these xerogels showed a linear behavior with the dopant concentration. Random laser action for the xerogel with concentration of 19.3 mmol/L was measured using an pulsed laser (532 nm, 8ns), and characterized by a narrowing emission of the Rhodamine-B dimmers emission at 630 nm. Transmission electron microscopy revealed silica particles with 6.3 nm average diameter in the solid matrix. These results are very important for applications in photonics.

**Key words:** Silica/organic hybrid, Rhodamine-B, UV/Vis Fluorescence, Random Laser



# 1. INTRODUÇÃO

Existe uma necessidade crescente para o desenvolvimento da ciência e de novas tecnologias para aplicações nas mais diversas áreas. Para tal objetivo é necessário produzir e estudar novos materiais que possuam propriedades de interesse, sejam elas estruturais, ópticas, quânticas entre outras [1]. Para isso precisamos de técnicas e processos que permitam a produção de materiais inovadores, e neste contexto temos o processo *sol-gel* que permite a obtenção de materiais com propriedades únicas, as quais dependem fortemente das etapas e precursores deste processo.

O processo *sol-gel* é definido pela transição de fase entre dois sistemas conhecidos como *sol* e *gel*. O termo *sol*, do inglês “*solids on liquids*” (sólidos no líquido), consiste em uma fase líquida com partículas, de dimensões da ordem de 1 a 1000 nanômetros, em suspensão coloidal [2,3]. Estas partículas podem ser íons, moléculas ou mesmo aglomerados de moléculas sob as quais a força gravitacional torna-se desprezível perante as forças de curto alcance como a de Van Der Waals. Esta configuração das forças proporciona a estabilidade da solução coloidal (*sol*) [4], porém é possível desestabilizar esta solução via algum processo, como mudança de pH. Quando este evento ocorre temos um processo de conectividade das partículas, ocasionando aumento da viscosidade do sistema devido a formação de uma estrutura rígida formada por partículas e/ou cadeias poliméricas, processo este denominado gelificação, produzindo o *gel*.

O processo *sol-gel* se destaca pela possibilidade de produzir materiais híbridos de Sílica/Orgânico. Estes combinam as principais propriedades e características de seus constituintes inorgânicos e orgânicos, entre elas alta transparência, estabilidade térmica, resistência mecânica e temperatura de preparação relativamente baixa [5]. Devido a suas propriedades notáveis e natureza multifuncional estes materiais híbridos apresentam grande perspectiva para novas aplicações em diversos campos, sejam eles acadêmicos, científicos, tecnológicos bem como industriais e sempre com a possibilidade do desenvolvimento de novas tecnologias [6]. Isso ocorre devido a vasta gama de materiais que podem ser obtidos, no que tange à estrutura, textura, formas e funcionalidades. Podemos obter partículas, fibras, géis vítreos, filmes finos entre outros [7-11]. As etapas do processo *sol-gel* e alguns dos materiais híbridos de Sílica/Orgânico obtidos através deste são mostrados na figura 1.1

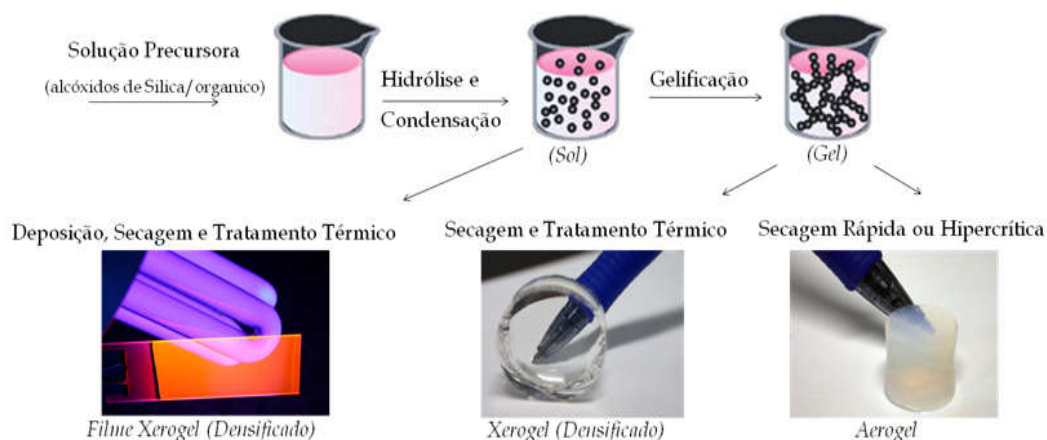


Figura 1.1 – Etapas do processo *sol-gel* e fotografias de alguns materiais Híbridos de Sílica/orgânico.

Além dos fatores já mencionados é importante destacar que estes híbridos atraem cada vez mais a atenção de pesquisadores, por serem excelentes matrizes para a incorporação de compostos orgânicos opticamente ativos. Esta possibilidade surge devido a síntese destas matrizes ocorrer em temperaturas suficientemente baixas nas quais materiais orgânicos usados como dopantes não se degradem devido a temperatura. Desta maneira as propriedades dos compostos orgânicos são preservadas mesmo após a incorporação (dopagem) na matriz. Com a dopagem estes híbridos expandem suas aplicabilidades e podem ser utilizados como materiais fotoativos avançados, janelas inteligentes, memórias ópticas, *switchs*, concentradores de luz em células solares, guia de ondas, sensores e em materiais ópticos não lineares [12-18]. Dentre os materiais orgânicos opticamente ativos nosso interesse recai sobre os chamados corantes laser, moléculas orgânicas as quais em condições adequadas apresentam emissão laser. Dentre grupos moleculares que possuem tal propriedade temos a família dos Xantenos no qual encontramos a Rodamina-B. Esta molécula possui propriedades de grande interesse, entre as quais destacamos sua fluorescência de alta intensidade. Isso ocorre devido ao alto rendimento quântico, que é caracterizado pela baixa perda de energia por efeitos não radiativos. Este rendimento pode chegar em 50-70% no espectro de emissão visível (considerando uma faixa de interesse entre 500 nm ~ 600 nm) [19]. Esta luminescência pode ser observada na figura 1.2 onde um laser verde com comprimento de onda de 532 nm é utilizado para excitar uma solução Rodamina-B em etanol.



Figura 1.2 – Fotografia de uma amostra de *sol* à base de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B durante excitação por laser verde de  $\lambda = 532$  nm.

Estas propriedades podem ser unidas as dos materiais híbridos de sílica/orgânico via dopagem da matriz híbrida produzindo materiais híbridos de alta luminosidade na forma *sol*, de filmes finos [20], ou mesmo monólitos de xerogéis que podem ser utilizados, por exemplo, como guias de onda [21]. Estes materiais podem ter suas propriedades de emissão como intensidade e comprimento de onda de pico controlados em função da concentração de Rodamina-B [22]. Xerogéis dopados com Rodamina-B podem também apresentar emissão de laser randômico, no qual a luz sofre espalhamentos consecutivos e aleatórios dentro da matriz proporcionando amplificação da luz que é emitida com alta intensidade e comprimento de onda bem definido. Este tipo de fenômeno é promissor e proporciona grande vantagem quando comparado a utilização da Rodamina-B como um corante laser na forma líquida a qual apresenta comumente problemas como o grande volume dos equipamentos para produção de laser, solventes inflamáveis e tóxicos [23].

Este trabalho apresenta a seguinte estrutura: O capítulo 2 aborda os objetivos da pesquisa desenvolvida. Em seguida o capítulo 3 é dedicado aos fundamentos teóricos onde descrevemos as características e propriedades do processo *sol-gel* e da Rodamina-B. O capítulo 4 é responsável por apresentar as metodologias experimentais utilizadas no preparo das amostras estudadas em nossa pesquisa. O capítulo 5 descreve as técnicas experimentais empregadas no estudo e caracterizações das amostras. Os resultados e as discussões pertinentes estão no capítulo 6 que é precedido pelas conclusões e bibliografia nos capítulos 7 e 8 respectivamente. O Apêndice A demonstra o desenvolvimento matemático utilizado para obter as equações exibidas no capítulo 6. No Anexo I estão as publicações em periódicos internacionais realizadas pelo autor com base nos resultados das pesquisas realizadas e apresentadas nesta dissertação até o presente momento.

## 2. OBJETIVOS

A motivação deste trabalho surge devido as propriedades dos materiais híbridos produzidos pelo processo *sol-gel* aliadas as características da Rodamina-B, que permitem a produção de materiais opticamente ativos que podem ser utilizados em áreas como na óptica e fotônica. Para futuras aplicações é necessário inicialmente entender as características e propriedades destes materiais híbridos dopados com Rodamina-B. É importante estudar as propriedades ópticas na matriz híbrida durante a fase de *sol* e analogamente no xerogel, onde também é de interesse verificar as variações dos volumes dos xerogéis e das concentrações de Rodamina-B que ocorrem por consequência do processo de secagem, e posteriormente caracterizar a emissão laser randômico destes xerogéis.

Para entendermos as características destes materiais, este trabalho teve como objetivos de pesquisa os seguintes pontos:

- 1) Sintetizar via processo *sol-gel* uma matriz híbrida de sílica/orgânico à base dos alcóxidos GPTS-TEOS, dopando-a com diferentes concentrações de Rodamina-B
- 2) Estudar e caracterizar a fluorescência e absorção óptica do *sol* dopado em função das concentrações de Rodamina-B.
- 3) Modelar matematicamente a fluorescência e determinar o coeficiente de absorção óptica do *sol*, ambos em função das concentrações de Rodamina-B
- 4) Produzir xerogéis utilizando as amostras dopadas na forma de *sol* previamente estudadas.
- 5) Caracterizar e modelar matematicamente a variação do volume e a concentração de Rodamina-B nos xerogéis em relação ao *sol*.
- 6) Estudar e caracterizar a fluorescência e a absorção óptica dos xerogéis dopados em função das concentrações de Rodamina-B.
- 7) Modelar matematicamente a fluorescência e determinar o coeficiente de absorção óptica dos xerogéis, ambos em função das concentrações de Rodamina-B
- 8) Comparar as características observadas no *sol* e nos xerogéis dopados
- 9) Estudar e caracterizar a emissão de laser randômico nos xerogéis dopados.

## 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 3.1. Processo *Sol-Gel*

O processo *sol-gel* é um método que permite a síntese de materiais híbridos orgânico/inorgânicos por etapas. Entre elas temos a transição de um sistema conhecido como *sol* para um sistema denominado *gel*, o envelhecimento do *gel* e os processos de secagem para a obtenção de diversos materiais como, por exemplo, xerogéis, aerogéis, fibras ou filmes finos. O termo *sol* oriundo do inglês “*solids on liquids*” define um sistema de dispersão coloidal formado por partículas sólidas em um meio líquido [24,25]. Este sistema é composto por partículas com tamanho variando de 1 ~ 1000 nm, nas quais a força gravitacional atuante é desprezível perante as forças de curto alcance, conhecidas como forças intermoleculares, como a interação de Vander Waals e as forças elétricas devido as cargas superficiais [2]. A estabilidade deste sistema pode ser perturbada de tal forma que a conectividade entre as partículas pode aumentar fazendo com que o sistema se torne mais viscoso e rígido. Este processo que o *sol* sofre é conhecido como gelificação, por meio do qual o *sol* torna-se um *gel*. O gel é um sistema formado por estruturas rígidas compostas por partículas coloidais ou cadeias poliméricas, conhecidos como *gel* coloidal e *gel* polimérico respectivamente. Estas estruturas rígidas aprisionam a fase líquida em seus interstícios, fazendo do *gel* um estado intermediário da matéria entre o sólido e o líquido [26]. A desestabilização do *sol* e a velocidade que ocorre a transformação do *sol* em *gel* depende de diversos fatores como, por exemplo, temperatura e pH.

#### 3.1.1. Soluções Precursoras: Alcóxidos de Silício

No processo *sol-gel* são necessários precursores adequados para que possamos sintetizar um *sol* que possa sofrer o processo de gelificação. O processo *sol-gel* pode ser dividido em duas classes, de acordo com os precursores utilizados, que podem ser sais como os nitratos, sulfetos, cloretos, ou podem ser os alcóxidos [27]. Alcóxi é um grupo molecular caracterizado por um radical orgânico ligado a um átomo de oxigênio negativamente carregado. Os alcóxidos metálicos fazem parte da família dos metalorgânicos e são caracterizados por possuírem o grupo alcóxi ligado a um átomo de metal ou semi metal [28].

A figura 3.1 mostra uma representação estrutural do grupo alcóxi (a) e um exemplo de alcóxido de silício (b).

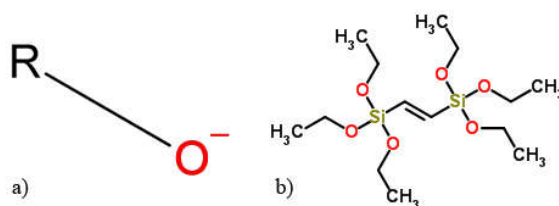


Figura 3.1 – Representação estrutural do grupo alcóxi, a letra R representa um radical orgânico (a) e de um alcóxido de silício conhecido como di-(trimetoxisilil)-etileno (b).

Dentre os alcóxidos metálicos nosso foco está sobre aqueles à base de sílica, dos quais utilizamos o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e o tetraetilortosilicato (TEOS). As fórmulas estruturais destes alcóxidos estão apresentadas na figura 3.2-a 3.2-b para o GTPS e TEOS respectivamente.

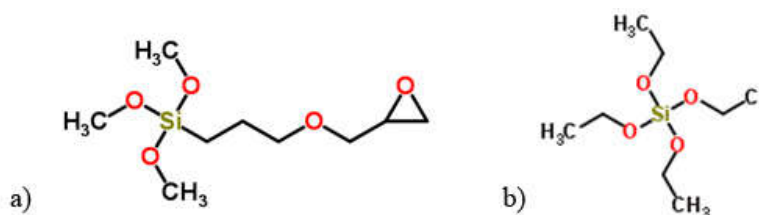


Figura 3.2 – Representação estrutural das moléculas de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) (a) e tetraetilortosilicato (TEOS) (b).

A escolha destes alcóxidos provém de pesquisas anteriores, onde os mesmos permitiram a produção de excelentes híbridos para dopagem com materiais orgânicos.

### 3.1.2. Sol

A obtenção do *sol* utilizando soluções precursoras ocorre pelos processos de hidrólise e policondensação. Tais reações podem ser descritas em diversos níveis de sofisticação e de acordo com os precursores constituintes, porém é possível descrever este processo de forma generalizada ao considerar apenas as concentrações dos grupos funcionais e os radicais orgânicos denotados por R, sem explicitar quais seriam estes radicais e como estão ligados aos átomos de silício. Podemos então descrever o processo através de quatro equações.

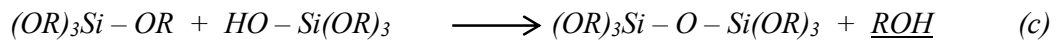
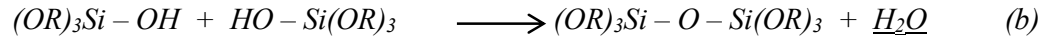
A primeira reação é a de Hidrólise, equação (a), neste processo os radicais (RO<sup>-</sup>) são substituídos por radicais hidroxilas (OH<sup>-</sup>). Em uma hidrólise completa todos os radicais (RO<sup>-</sup>) são substituídos por hidroxilas [2].

### **Reação de Hidrólise**



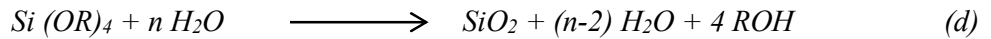
Nesta reação o termo ROH representa o álcool formado na hidrólise (Metanol, Etanol, etc.). Durante este processo, pode-se ter início simultaneamente a reação de condensação, em que duas moléculas parcialmente hidrolisadas se unem, liberando uma molécula de álcool ou água, equações (b) e (c) respectivamente:

### **Reações de condensação**



A policondensação completa pode ser representada pela reação global (d):

### **Reação Global**



A equação global apresenta o aparecimento de duas fases, sólida e líquida. A formação dos aglomerados de sílica (dióxido de silício) gerados durante a policondensação embebidos em água e álcool. Estas reações indicam que é possível se obter Sílica funcionalizada a partir de siloxanos, quando o radical R é um grupo orgânico, ou silanóis, quando o radical R é o Hidrogênio. Parâmetros iniciais das reações influenciarão em aspectos estruturais e mecânicos do produto final.

### **3.1.3. Gelificação**

A condensação do grupo silanol ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) leva inicialmente a formação do *sol* e posteriormente ao *gel*. Sob condições de catálise ácida a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas, levando a formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após passarem pelo processo de secagem formam uma matriz de baixo

volume de poro. Entretanto sob condições adequadas a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, levando a formação de géis particulados que produzem após a secagem materiais com alta porosidade [29,30]. Com a evolução das reações de hidrólise e condensação o *sol* entrará em processo de gelificação [31], este processo ocorre com o surgimento de partículas primárias e o crescimento de *clusters* com a evolução temporal através de colisões ocorre a ligação entre os *clusters* gerando micro géis, até a formação de um *cluster* gigante, chamado de *gel*. O tempo do processo de gelificação possui forte dependência com o pH, desta forma é comum realizar a hidrólise dos alcóxidos em um meio ácido com pH ~ 2, obtendo então um *sol* estável que não entrará em processo de gelificação, podendo permanecer desta forma estável por um mês ou mais. Caso necessário a gelificação pode, por exemplo, ser ativada através de um aumento de pH [32]. A figura 3.3 mostra um esquema da transição *sol-gel*.

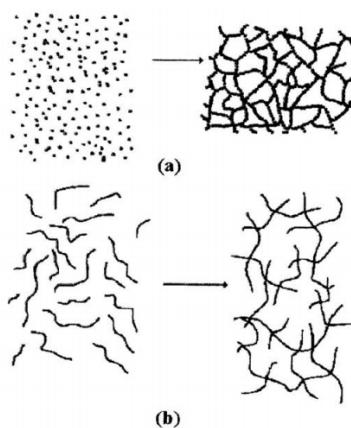


Figura 3.3 – Esquema da transição *sol-gel*: Formação de gel particulado (a) e polimérico (b).

#### 3.1.4. Envelhecimento e Sinérise

Os processos de ligações entre partículas que leva a formação de *clusters* e posteriormente a do *gel* estão relacionados com a ligação de duas partículas vizinhas através da formação de pontes do tipo (Si-O-Si). Porém, a presença de sílica solúvel ou de monômeros próximos a estas pontes podem contribuir para o reforço das ligações entre as grandes partículas. Estas reações acompanham o processo de polimerização e continuam com menor intensidade, até que os componentes reagentes se esgotem. Observa-se que na estrutura tridimensional do *gel* ainda existem *clusters* na forma de *sol*. Apenas com o envelhecimento deste sistema ocorrerá a ligação destes com a rede, e como consequência isso resultará em um aumento da resistência mecânica *gel*. O tempo para ocorrer tais processos é



consideravelmente longo nos sistemas à base de sílica quando comparado a outros sistemas. Em geral as soluções e géis à base de sílica possuem grande dependência com o envelhecimento [33]. Durante estes processos ocorre a sinérise, fenômeno de encolhimento da rede do *gel* resultante da expulsão dos líquidos dos poros, normalmente devido á formação de novas ligações resultantes da reação de policondensação. Este é um processo irreversível na maioria dos sistemas de géis inorgânicos [2,26].

### **3.1.5. Secagem**

Consiste em retirar a fase líquida do *gel* permitindo obter uma amostra sólida. Existe um grande número de técnicas que podem ser utilizadas para obter um *gel* seco, entretanto o tipo de técnica utilizada está diretamente relacionado com as características e tipo de material resultante após a secagem. Tal relação é tão grande que os materiais são classificados de acordo com técnica de secagem ao qual foram submetidos.

### **3.1.6. Criogel**

Obtidos quando a fase líquida do *gel* é congelada e removida por sublimação sob vácuo [34,35]. Este processo evita as forças capilares (não há menisco líquido/vapor na estrutura do *gel*). Os criogéis (do grego *crio* = gelo) possuem propriedades estruturais bem parecidas com as dos aerogéis, entretanto demandam um tempo mais longo de preparo, tornado este o menos usual dos processos de secagem.

### **3.1.7. Aerogel**

O aerogel (do grego *aero* = ar) é obtido quando a fase líquida é retirada por processo supercrítico. Este processo evita as forças capilares, pois acima da temperatura e pressão crítica não existe descontinuidade entre a fase líquida e gasosa. Inicialmente a fase líquida é substituída por um único solvente, que pode ser etanol, metanol, CO<sub>2</sub> líquido ou mesmo água. Em uma auto-clave, ocorre a remoção do solvente por extração supercrítica. [36,37]. Os aerogéis possuem características muito próximas as do gel úmido, podendo apresentar até 98% de espaço livre em sua estrutura que os tornam materiais de altíssima porosidade.

### 3.1.8. Xerogel

No xerogel (do grego xero = seco) a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação é retirada por secagem com temperaturas inferiores a 300 °C, que interfere diretamente na estrutura do xerogel [38,39]. A taxa de evaporação da fase líquida durante a secagem apresenta três estágios. Um período de taxa constante no qual ocorrem grandes mudanças no volume, peso e estrutura do *gel*. O menisco líquido/vapor se mantém na superfície externa do corpo, enquanto a rede sólida do *gel* colapsa dentro do líquido como resultado de forças compressivas oriundas da tensão superficial do líquido [35]. Outro estágio consiste no período de queda da taxa, ocorrendo a medida que a rede sólida do *gel* se torna forte e o fluxo do líquido ocorre através de pequenos poros e camadas de líquido sobre a superfície de poros, resultando em variações pequenas no peso e no volume do *gel* [40]. Devido as tensões internas provocadas pelo esvaziamento dos poros, frequentemente surgem trincas no *gel*. Desta forma apenas taxas de secagem muito pequenas permitem manter uma estrutura íntegra dos mesmos. O estágio final é o segundo período de queda de taxa que inicia quando a trajetória do líquido até a superfície externa torna-se descontínua, sendo controlado pela evaporação dentro dos poros e difusão do vapor até a superfície, gerando uma perda de peso muito pequena até o equilíbrio final. A figura 3.4 apresenta etapas e produtos do processo *sol-gel*.

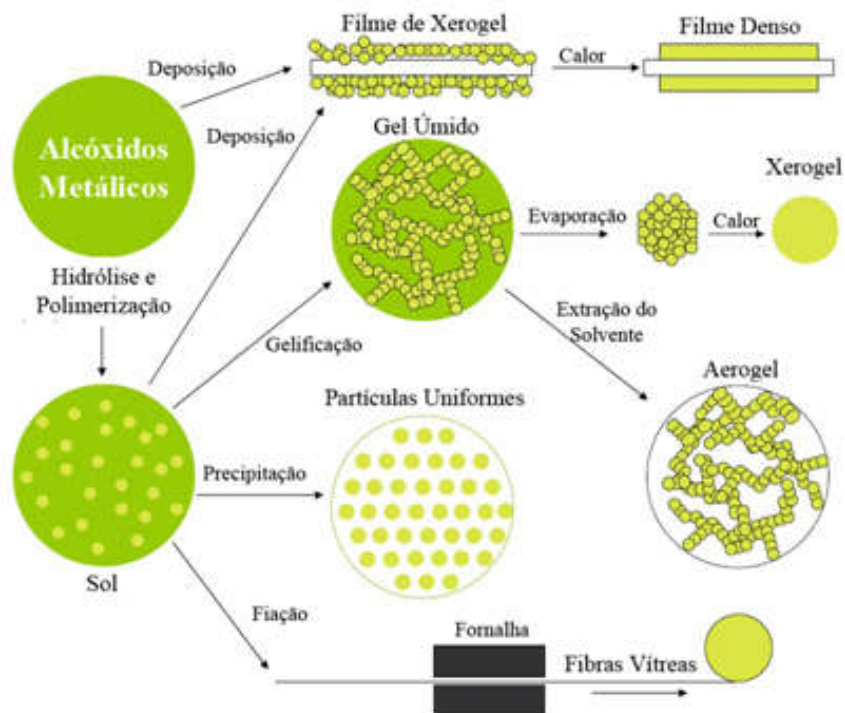


Figura 3.4 – Esquema geral do processo *sol-gel* e materiais que podem ser obtidos.

## 3.2. Xantenos

Os xantenos são um grupo molecular orgânico caracterizada pela presença do anel tricíclico o qual é substituído com uma ponte de oxigênio [41]. Este anel recebe o nome de anel xanteno, sendo sua representação estrutural apresentada na figura 3.5.

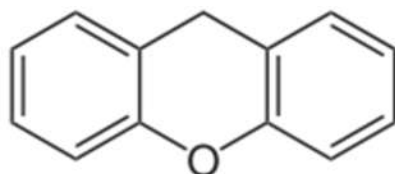


Figura 3.5 – Representação estrutural do anel xanteno.

As moléculas da família dos xantenos são conhecidas e estudadas devido as propriedades fluorescentes. Tais moléculas apresentam um espectro de emissão na faixa de 500 ~ 700 nm. A figura 3.6 mostra alguns grupos moleculares e a faixa do espectro de emissão destes grupos.

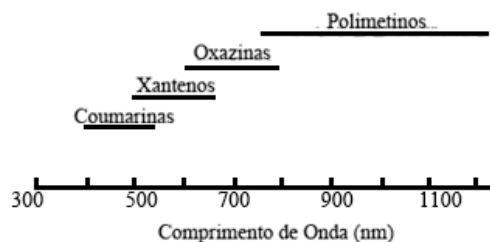


Figura 3.6 – Grupos moleculares luminescentes e faixa do espectro de fluorescência emitida por estes.

Na família dos xantenos destacamos a Rodamina-B a qual foi utilizada nas pesquisas apresentadas neste trabalho devido as suas propriedades como alto rendimento quântico e possibilidade de emissão laser.

### 3.2.1. Rodamina-B

A Rodamina-B é um dos derivados dos xantenos, na sua estrutura molecular está presente o anel xanteno ao qual estão ligados outros radicais orgânicos [41]. A sua estrutura molecular pode ser observada na representação exibida na imagem 3.7.

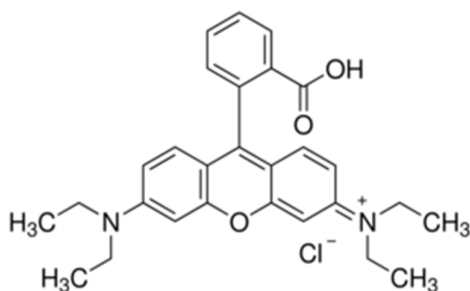


Figura 3.7 – Representação estrutural da molécula de Rodamina-B.

A Rodamina-B é estudada e utilizada como um corante laser, pois possui uma emissão com comprimento de onda bem definido (característica dos corantes lasers) e alto rendimento quântico. O rendimento quântico relaciona de forma porcentual os fótons incidentes e os emitidos por um determinado material. Na Rodamina-B este rendimento, dependendo das condições do sistema, pode em alguns casos chegar em 50 ~ 70% [19], considerando a faixa do espectro visível de 500 ~ 650 nm. Esta fluorescência está sujeita a variações devido as características do sistema, fatores como temperatura, concentração ou mesmo solventes podem alterar significativamente as características de emissão da Rodamina-B. Entretanto destacamos a interação que podem ocorrer entre as moléculas de Rodamina-B em função da concentração. Mudanças na concentração de Rodamina-B acarreta mudanças na distância média entre as moléculas, podendo provocar a dimerização ou mesmo a polimerização das mesmas provocando alterações consideráveis no espectro de emissão.

### 3.2.2. Dimerização e Polimerização

Corantes orgânicos apresentam uma tendência a formarem dímeros, trímeros ou mesmo polimerizarem [42]. Estes agregados moleculares alteram de maneira significativa as características do espectro destes corantes, entretanto a formação destes agregados depende fortemente da concentração da solução. O aumento da concentração resulta em diminuições nas distâncias entre as moléculas, proporcionando maior interação entre as mesmas. Esta interação altera de forma significativa os estados quânticos no qual os elétrons dos orbitais moleculares podem ocupar, alterando então as características de emissão destes corantes [22,42].

### 3.3. Quântica Molecular: Orbitais Moleculares

Os elétrons que compõem um orbital molecular podem ser excitados através da absorção de fótons, processo análogo ao que acontece com átomos isolados. Entretanto os níveis de energia de um orbital molecular são consideravelmente complexos quando comparados aos níveis de energia de átomos isolados. Tal complexidade ocorre devido a interação dos átomos que compõem a molécula. Tal interação resulta em novos estados de energia, os quais se modificam conforme se aumenta a interação dos átomos ou mesmo das moléculas. A figura 3.8 representa novos estados quânticos possíveis os quais surgem da interação de dois átomos.

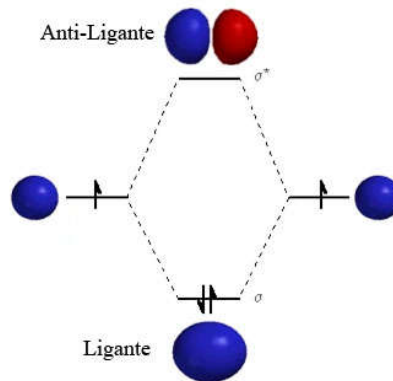


Figura 3.8 – Representação de dois orbitais moleculares do tipo  $\sigma$  e  $\sigma^*$  que surgem da interação do orbital  $s$  de dois átomos. Adaptado da referência [43].

Consideremos dois átomos aos quais podemos relacionar funções de onda do tipo  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  a cada um. As auto energias deste sistema podem ser obtidas através do Hamiltoniano:

$$\mathbf{H}|\varphi_1\rangle = E_{1n}|\varphi_1\rangle \quad (1)$$

$$\mathbf{H}|\varphi_2\rangle = E_{2n}|\varphi_2\rangle \quad (2)$$

Caso os átomos sejam idênticos e submetidos às mesmas condições temos então

$$E_{1n} = E_{2n} \quad (3)$$

Consideremos então que a molécula formada pelos átomos possua uma função de onda  $\Psi$  que dependa de  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$ . Assim as auto energias desta molécula será dada por

$$H|\Psi(\varphi_1, \varphi_2)\rangle = E_m|\Psi(\varphi_1, \varphi_2)\rangle \quad (4)$$

É fácil observar que  $E_m$  não será igual a  $E_n$ , e isso ocorre devido a forma com que estes orbitais moleculares (OM) se formam. Considerando os orbitais atômicos (OA) temos a combinação linear dada por:

$$OM = OA(\text{Átomo } 1) + OA(\text{Átomo } 2) \quad (5)$$

$$OM^* = OA(\text{Átomo } 1) - OA(\text{Átomo } 2) \quad (6)$$

Logo estes orbitais possuem níveis de energia distintos e diferentes dos átomos que deram origem [44]. Este conceito pode ser expandido para moléculas mais complexas como a da Rodamina-B. Entretanto, devido a grande quantidade de átomos que foram esta molécula, este sistema possui complexidade elevada, apresentando diversos níveis de energia intermediários além do aparecimento de outros fenômenos como vibrações, conversões internas entre outros.

### 3.3.1. Processos de Excitação de Decaimento Eletrônico

Para explanação dos fenômenos relacionados a fluorescência da Rodamina-B e como esta pode ser alterada, consideremos um elétron em um orbital molecular em seu estado fundamental, o qual está sujeito a alguns fenômenos conforme segue [45]:

**1 – Excitação:** Ao absorver um determinado fóton o elétron poderá sofrer uma excitação e atingir um estado energético superior do tipo singleto, caracterizado pela não alteração da orientação do spin deste elétron. Deste estado o elétron pode sofrer decaimentos não radiativos ou radiativos.

**2 – Decaimentos não radiativos:** O elétron dissipa energia de forma não radiativa através dos estados de energia vibracional, atingindo estados de menor energia podendo até mesmo retornar ao seu estado inicial. Estes processos podem ser por relaxamento, vibrações, *quenching* ou transição interna onde o elétron dissipa energia pela inversão de spin, atingindo assim o estado tripleto, caracterizado pela mudança na orientação de seu spin.

**3 – Decaimentos Radiativos:** O elétron decai do estado excitado para seu estado inicial, via liberação de um fóton de energia normalmente menor em relação ao fóton inicialmente absorvido. Este tipo de decaimento pode ser singleto-singleto ou Tripleto-singleto.

**3.1 – Decaimento Singleto-Singleto:** O tempo de vida de um elétron em um estado singleto é relativamente curto, e este tipo de decaimento radiativo é responsável pela fluorescência de uma molécula.

**3.2 – Decaimento Tripleto-Singleto:** O elétron neste estado intermediário possui um tempo de vida relativamente longo e seu decaimento é responsável pela fosforescência de uma determinada molécula.

A figura 3.9 mostra um Diagrama de Jablonski onde os fenômenos acima explicados estão representados.

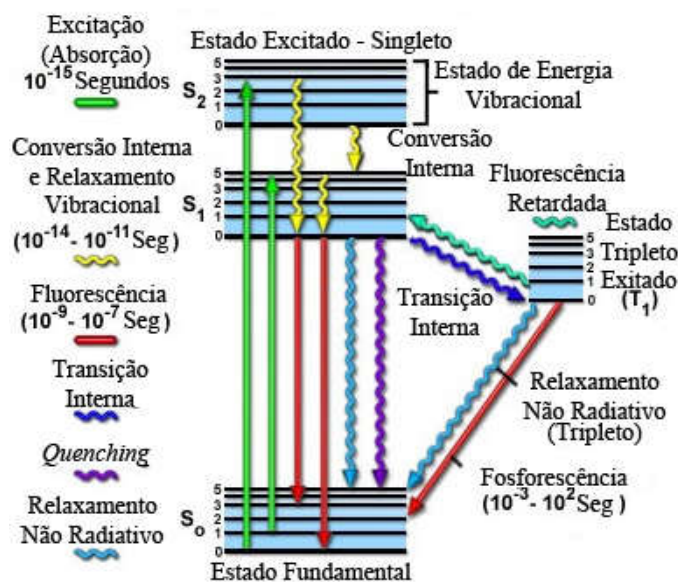


Figura 3.9 – Diagrama de Jablonski representando transições eletrônicas em orbital molecular.

Adaptado da referência [46].

Na Rodamina-B após a excitação eletrônica, os processos de decaimento dependem de diversos fatores como o meio, interação e ligação com outras moléculas. Estes fatores inevitavelmente ocasionarão uma reconfiguração dos estados de energia.

### 3.4. Emissão Laser Randômico

A emissão laser (do inglês *Light Amplificatin by Stimuled Emission of Radiation*) é um tipo de emissão onde a luz é amplificada por emissão estimulada de radiação. Neste fenômeno, elétrons que se encontram em níveis mais energéticos sofrem decaimento estimulados por fótons. Neste tipo de emissão os fótons emitidos são coerentes, ou seja, estão em fase e apresentam o mesmo comprimento de onda. Tal fenômeno está representado na figura 3.10.

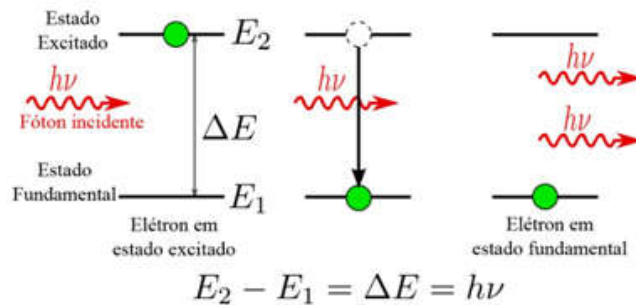


Figura 3.10 – Processo de emissão estimulada. Um elétron em um estado excitado sofre decaimento estimulado por um fóton incidente. Adaptado da referência [47].

Se há um número considerável de elétrons em níveis mais energéticos, população invertida, então é possível com a emissão estimulada produzir uma amplificação significativa da luz, vide figura 3.11.

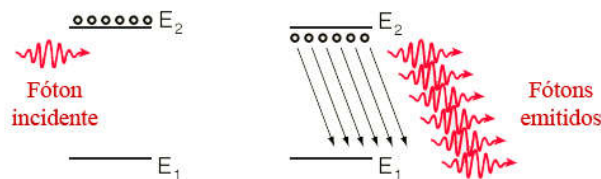


Figura 3.11 – Representação de vários elétrons em estado excitado que decaem de forma estimulada amplificando a luz. Adaptado da referência [48].

Um laser normalmente é composto de uma cavidade óptica na qual existe um material (meio ativo) que proporciona ganho óptico, o qual permite amplificação da luz. Na cavidade óptica a luz é refletida por espelhos diversas vezes através do meio ativo até que a sua amplificação atinja um estado de equilíbrio [49]. Este processo é mostrado na figura 3.12.



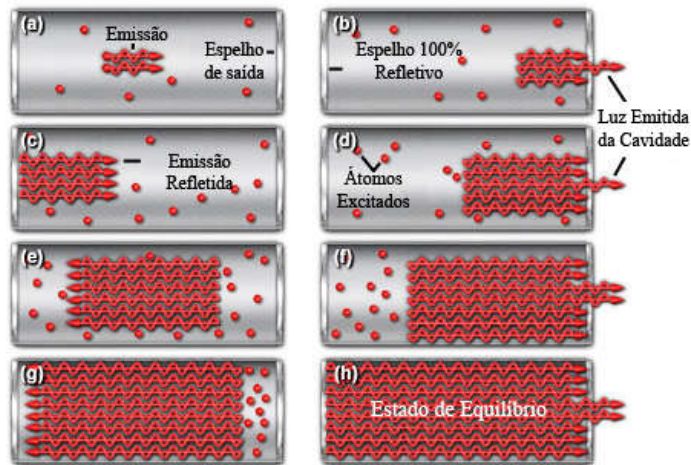


Figura 3.12 – Representação de um meio ativo em uma cavidade óptica. A luz é refletida diversas vezes pelos espelhos enquanto é amplificada devido ao decaimento de átomos excitados do meio ativo até atingir o estado de equilíbrio. Adaptado da referência [49].

Estas são características básicas da emissão laser. Entretanto a emissão laser randômico apresenta algumas peculiaridades. Ao passar por um material a luz pode sofrer diversos fenômenos, entre eles o espalhamento. Em determinados materiais com condições adequadas este tipo de espalhamento pode gerar a amplificação da luz, sendo este o princípio básico da emissão laser randômico. Neste fenômeno a luz sofre espalhamentos contínuos e aleatórios (randômicos) dentro do material, ocasionando emissão amplificada. Normalmente para ocorrer tal fenômeno é necessário que o material possua centros espalhadores de luz aliados a algum corante laser [50]. Esta interação da luz com material gerando amplificação é exibida na figura 3.13.

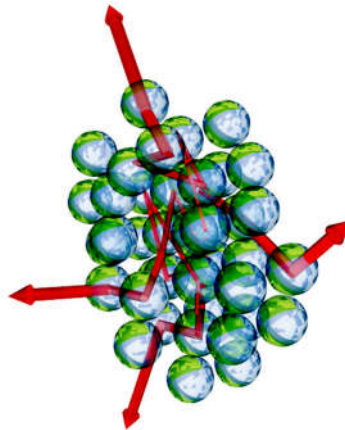


Figura 3.13 – Espalhamentos aleatórios da luz devido a centros espalhadores. Este sistema gera amplificação da luz ocasionando a emissão laser randômico. Adaptado da referência [50].

Este tipo de emissão depende não só da estrutura do material, mas também da fonte de excitação do mesmo. Desta maneira um determinado material pode apresentar um espectro de emissão regular, até um determinado limite da potência de excitação, e acima deste limite apresentar um espectro de emissão de laser randômico. A principal característica do espectro de emissão de laser randômico consiste no surgimento de um ou mais picos de alta intensidade de emissão. A figura 3.14 mostra como exemplo o espectro de um material dopado com Rodamina-6G, que se modifica em função da energia de excitação, apresentando um espectro regular para energia ( $E_p$ ) de 0,90  $\mu\text{J}$  e espectros de emissão laser randômico para energias maiores de excitação (acima de 1,12 $\mu\text{J}$ ).

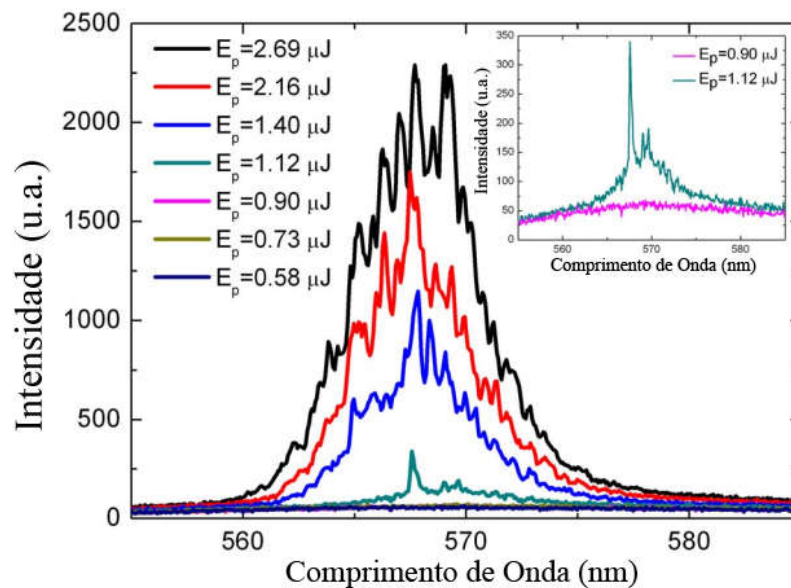


Figura 3.14 – Espectros de emissão em função da energia de excitação para um filme de PVA com nano partículas de prata e Rodamina-6G. O *insert* mostra o espectro regular e o de laser randômico. Adaptado da referência [51].

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1. Matriz híbrida de GPTS-TEOS

A matriz híbrida de Sílica/Orgânico no estado de *sol* foi sintetizada utilizando como precursores os alcóxidos GPTS e TEOS, ambos da Sigma-Aldrich® com pureza  $\geq 98\%$ , sendo o *sol* foi obtido via hidrólise ácida destes precursores. As respectivas quantidades e proporções molares são mostradas na tabela 1.

Tabela 1 – Precursores, reagentes e suas respectivas quantidades em mililitros e mol utilizadas na síntese da matriz de GPTS-TEOS

GPTS (mL)	TEOS (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	Etanol (mL)	HNO <sub>3</sub> (mL)
120	121	62	60	2,7
GPTS (mol)	TEOS (mol)	H <sub>2</sub> O (mol)	Etanol (mol)	HNO <sub>3</sub> (mol)
1	1	4	0,4	0,15

A síntese do *sol* ocorre em duas etapas distintas conforme descrito abaixo:

#### ***1ª Etapa: Mistura dos precursores***

- Mistura de 120 mL de GPTS com 121 mL de TEOS e 60 mL de Etanol em um erlenmeyer.
- Refluxo da mistura no erlenmeyer com temperatura controlada a 80 °C com agitação mecânica durante 30 minutos.

#### ***2ª Etapa: Hidrólise dos alcóxidos***

- Adição de 62 mL de H<sub>2</sub>O a mistura preparada previamente.
- Correção do pH para 2, através da adição de 2,7 ml de HNO<sub>3</sub> (0,2 mol/L) por gotejamento de forma lenta.
- Refluxo desta mistura com temperatura controlada a 80 °C, com agitação mecânica durante 24 horas.

Após 24 horas de hidrólise o *sol* está sintetizado, sendo o aquecimento e o refluxo interrompido. O *sol* obtido é muito estável e pode ser armazenado por aproximadamente um

ano sem entrar em processo de gelificação, desde que bem armazenado, mantido a temperatura de 25 °C sem contato do *sol* com o ambiente externo.

## 4.2. Soluções de Rodamina-B

Preparamos uma solução em etanol com concentração de 25 mmol/L de Rodamina-B da Sigma-Aldrich® com pureza  $\geq 95\%$ . Esta solução foi utilizada para obter outras com diferentes concentrações. Cada solução e suas concentrações são exibidas na tabela 2 e na figura 4.1.

Tabela 2 – Concentrações em mmol/L das soluções de Rodamina-B em Etanol

Número da solução	Concentração de Rodamina-B (mmol/L)
01 (Solução Inicial)	25
02	12,5
03	8,30
04	6,25
05	5
06	2,5
07	1,25
08	0,5
09	0,25
10	0,125
11	0,05

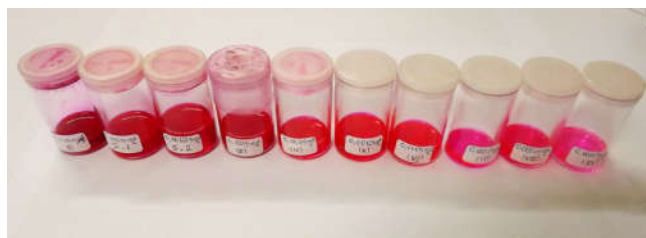


Figura 4.1 – Fotografia das soluções de Rodamina-B em etanol. As concentrações de Rodamina-B variam de 0,05 até 25 mmol/L.

Estas soluções foram utilizadas para preparar amostras de GPTS-TEOS (*sol*) dopadas com Rodamina-B.

### 4.3. Sol à base de GPTS-TEOS dopada com Rodamina-B

Após ser sintetizado, o *sol* foi dopado com as soluções de Rodamina-B. A proporção utilizada de *sol* para Rodamina-B foi de 4:1 respectivamente. As concentrações de Rodamina-B em mmol/L no *sol* dopado são mostradas na tabela 3.

Tabela 3 – Concentrações em mmol/L de Rodamina-B no *sol* de GPTS-TEOS.

Número do <i>sol</i> dopado	Concentração de Rodamina-B (mmol/L)
01	5
02	2,5
03	1,66
04	1,25
05	1
06	0,5
07	0,25
08	0,1
09	0,05
10	0,025
11	0,01

O *sol* de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B está pronto para ser caracterizado. Após as caracterizações estas soluções foram utilizadas para a produção dos xerogéis dopados através da gelificação e secagem lenta a 40 °C em frascos lacrados.

### 4.4. Xerogéis à base de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B

Os xerogéis foram preparados utilizando todas as amostras de GPTS-TEOS dopadas com Rodamina-B previamente caracterizadas. Para a obtenção dos xerogéis as amostras foram subdivididas, por micro pipeta, em 1 mL e colocadas em pequenos frascos acrílicos, os quais foram fechados e lacrados com filme de parafina. Após este processo todas as amostras foram levadas para uma estufa com temperatura controlada a 40° C durante quatro semanas para o processo gelificação e secagem. Após duas semanas um pequeno orifício foi feito nas

tampas dos frascos para auxiliar na evaporação de solventes. Utilizando estes procedimentos o *sol* sofreu os processos de gelificação, perda de solventes por evaporação e densificação, chegando ao fim das quatro semanas na forma de xerogel. A figura 4.2 mostra as amostras nos tubos prontas para ir à estufa.

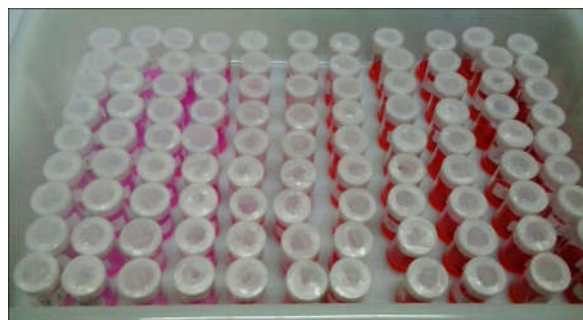


Figura 4.2 – Fotografia dos frascos com 1 ml de *sol* à base de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B.

Os xerogéis depois de prontos tiveram seus espectros de emissão e absorção caracterizados, também foram caracterizadas emissões de laser randômico. Estas amostras foram ainda posteriormente lixadas utilizando lixas d'água de numeração 600 e 1200, e então polidas com um feltro embebido com Kaol® (líquido polidor). Este processo é necessário para diminuir a espessura da amostra e possibilitar a caracterização por absorção óptica no UV-VIS. A figura 4.3 mostra dois xerogéis obtidos apresentando grande qualidade óptica, sem trincas ou rachaduras.



Figura 4.3 – Fotografia de dois xerogéis com diferentes concentrações de Rodamina-B. Apresentam elevada qualidade óptica, sem qualquer tipo de trinca.

\* Os demais xerogéis obtidos podem ser vistos na seção 6 referente aos Resultados e Discussões

## 5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 5.1. Espectroscopia de Absorção UV/VIS

É definida como Espectroscopia de Absorção a análise que permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por um determinado material. A absorção depende de diversos fatores como espessura do material, temperatura, geometria e especialmente da composição molecular. Mesmo que todas as condições que influenciam na absorção da luz sejam mantidas constantes, um determinado material apresentará um espectro de absorção diferente de outro material justamente devido as suas características moleculares, sendo assim a absorção da luz se mostra como uma característica única de cada substância.

Esta técnica consiste em incidir um feixe monocromático de radiação com intensidade inicial  $I_0$  sobre uma amostra de faces paralelas. Esta radiação pode sofrer diversos fenômenos como absorção, reflexão e/ou espalhamento. Estes fenômenos dependem de diversos fatores como o índice de refração do meio, ângulo de incidência, qualidade óptica da superfície incidente. Estes processos de interação da radiação com uma determinada amostra podem ser vistos na figura 5.1.

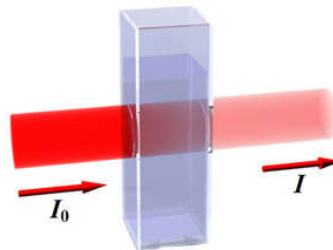


Figura 5.1 – Representação dos processos de interação da luz-matéria sobre uma amostra de determinada espessura. Adaptado da referência [52].

Quando os fótons que compõem a radiação incidente são absorvidos pelas moléculas que constituem o material, temos a excitação destas moléculas. A energia por elas absorvidas pode ser convertida de diversas formas, como por exemplo, calor devido as colisões moleculares, vibração, ou mesmo reemitidas na forma de fluorescência ou fosforescência.

Devido aos fenômenos acima descritos fica evidente que o feixe de luz transmitido  $I_t$  será menor ou igual à intensidade do feixe incidente  $I_0$ .

$$I_0 \geq I_t \quad (7)$$

A intensidade da luz do feixe incidente  $I_o$  interage com o material e pode sofrer alguns fenômenos. Desta forma parte da intensidade do feixe é refletido ( $I_r$ ), parte é espalhado ( $I_e$ ), absorvido ( $I_a$ ) e outra parte transmitido ( $I_t$ ). As intensidades dos feixes de luz podem ser relacionadas pela equação 8.

$$I_o = I_r + I_e + I_a + I_t \quad (8)$$

A taxa de variação da intensidade da radiação  $I$  pela taxa de variação da espessura  $x$  da amostra é proporcional ao feixe de radiação, em que o fator de proporcionalidade ( $\alpha$ ) é conhecido como coeficiente de absorção óptica. Esta relação pode ser escrita por uma equação diferencial linear de primeira ordem não homogênea dada por:

$$\frac{dI(x)}{dx} = -\alpha I(x) \quad (9)$$

A solução desta equação diferencial leva a uma função que relaciona a intensidade do feixe antes e depois da interação com o material da amostra, esta relação é conhecida como Lei de Lambert-Beer [53,54], conforme equação 10.

$$I = I_o e^{-\alpha x} \quad (10)$$

Desta lei é possível determinar algumas características do material de interesse, entre elas a densidade óptica, transmitância e coeficiente de absorção. A capacidade intrínseca de um determinado material absorver a radiação em frequências específicas é denominada de Densidade Óptica, definida através do logaritmo de base 10 do quociente entre a intensidade da luz incidida e transmitida. Esta relação é dada por:

$$DO = \text{Log} \frac{I_o}{I} \quad (11)$$

É possível também determinar a transmitância, a qual é dada pela fração de luz que atravessa o material. Tal parâmetro está relacionado com a densidade óptica pela relação:

$$DO = -\text{Log} T \quad (12)$$



Através da equação 10 é possível determinar o coeficiente de absorção do material ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right)}{x \cdot \text{Log}(e)} \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{2.303(DO)}{x} \quad (14)$$

É importante salientar que o coeficiente de absorção do material ( $\alpha$ ) varia com o comprimento de onda da luz incidente, visto que para cada comprimento de onda o material absorve menos ou mais devido as suas características específicas.

## 5.2. Espectrofotômetro de Absorção Óptica

Os espectrofotômetros de forma geral são instrumentos munidos com uma fonte de radiação eletromagnética aliada a componentes ópticos responsáveis por encaminhar a radiação da fonte até a câmara que contém a amostra. Neste local também é mantido um ou mais detectores que medem a intensidade da radiação incidente e transmitida pela amostra. As informações obtidas pelos detectores são enviadas a um computador acoplado ao espectrofotômetro, que coleta os dados e via softwares fornece gráficos do espectro da densidade óptica em função do comprimento de onda emitido pela fonte. Um exemplo com espectros de absorção em função do comprimento de onda é mostrado na figura 5.2.

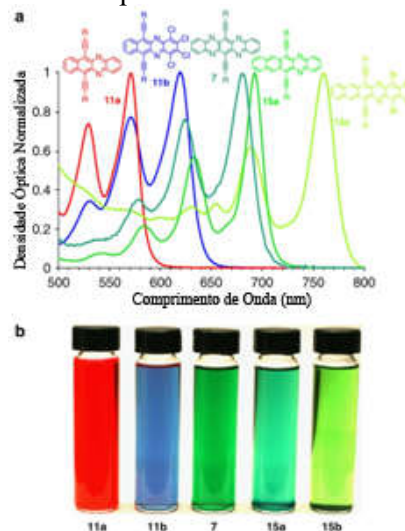


Figura 5.2 – Espectros de absorção óptica de alguns heteroacenos (a). Fotografia das soluções de heteroacenos em hexano (b). Adaptado da referência [55].

As medidas de absorção UV/Vis foram feitas utilizando um Espectrofotômetro de Absorção UV/VIS Varian Cary 50®. Um diagrama e uma fotografia do equipamento são apresentadas nas figuras 5.3 e 5.4.

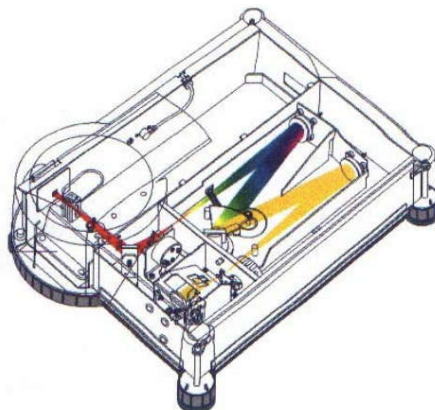


Figura 5.3 – Diagrama do espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50®.



Figura 5.4 – Fotografia do espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50® utilizado com computador para aquisição de dados ao fundo.

Para as medidas de absorção óptica das amostras (*sol*) de GPTS-TEOS dopadas com Rodamina-B utilizamos uma cubeta, por nós construída, com lâminas de quartzo com espessura interna de 0,85 mm (medida com o auxílio de um micrômetro). Esta cubeta com o *sol* dopado é mostrada na figura 5.5.

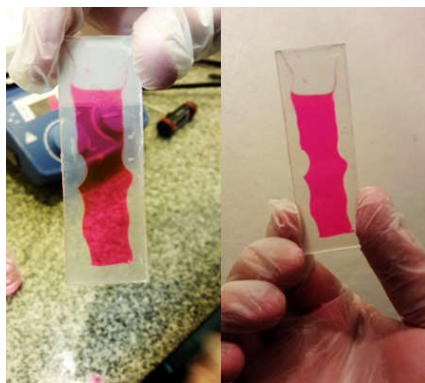


Figura 5.5 – Fotografias da cubeta construída em quartzo para medidas de absorção óptica do *sol* dopado com Rodamina-B

### 5.3. Espectroscopia de Emissão UV/VIS

A espectroscopia de emissão óptica, também conhecida como espectroscopia de luminescência ou fluorescência, é uma análise que permite medir a radiação emitida por uma amostra através do processo de fluorescência e/ou fosforescência. Esta técnica baseia-se no fenômeno da emissão de fótons que ocorrem através do decaimento radiativo de elétrons excitados, e consiste em incidir um feixe monocromático de radiação sobre uma amostra. Como é de conhecimento os elétrons em orbitais que compõem o material a ser estudado se encontram em um estado inicial, normalmente de menor energia para as condições ambiente. Estes elétrons podem ou não absorver fótons do feixe e caso ocorra à absorção, a energia do fóton é transferida ao elétron o qual atinge um estado de maior energia denominado de estado excitado. Após um determinado tempo no estado excitado os elétrons podem retornar ao estado fundamental ou mesmo absorver outro fóton atingindo um estado excitado de maior nível. O retorno do elétron ao seu estado inicial pode ser através de processos não radiativos como vibração ou relaxamento, ou através de processo radiativo no qual a energia excedente do elétron é emitida na forma de um fóton. A energia do fóton emitido ( $E_e$ ) será sempre menor ou igual a do fóton absorvido ( $E_o$ ), ambos podendo ser escrito pela relação de Planck em que a energia é igual a constante de Plack ( $h$ ) vezes a frequência do fóton ( $\nu$ ). Estas relações podem ser descritas conforme as equações 14 e 15 abaixo:

$$E_o \geq E_e \quad (15)$$

$$h \nu_o \geq h \nu_e \quad (16)$$

Existem dois tipos de processos de emissão: fluorescência e fosforescência. No processo de fluorescência o tempo de vida do fenômeno de absorção e emissão de um fóton é da ordem de  $10^{-9}$ ~ $10^{-5}$  segundos, entretanto durante a fosforescência este tempo é da ordem de  $10^{-3}$ ~ $10$  segundos ou maior [45,56]. Tais processos são exemplificados na figura 5.6.

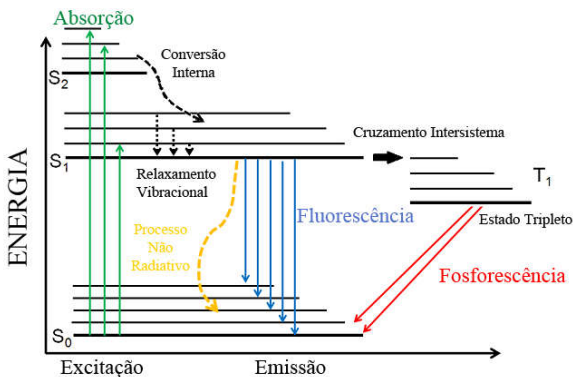


Figura 5.6 – Diagrama de Jablonski exemplificando os diferentes processos quânticos de excitação e decaimentos eletrônicos. Adaptado da referência [57].

## 5.4. Espectrofotômetro de Emissão

Os espectrofotômetros de emissão de forma geral podem ser divididos em duas classes distintas. Um modelo que contém uma fonte de excitação com emissão de modo contínuo no tempo, conhecido como foto-estacionário, com o qual são obtidos os espectros eletrônicos de emissão ou excitação. O outro modelo opera de forma pulsada, na qual as espécies são excitadas através de pulsos de radiação, sendo possível de tal forma obter os tempos de decaimento dos estados eletrônicos excitados e os espectros resolvidos no tempo. Normalmente os espectrofotômetros de emissão são munidos por dois monocromadores, um relativo à emissão e outro a excitação, aliados a componentes ópticos responsáveis pelo encaminhamento da radiação da fonte até a câmara que contém a amostra. Neste local também é mantido um ou mais detectores os quais medem a intensidade da radiação transmitida pela amostra. As informações obtidas pelos detectores são enviadas para um computador acoplado ao espectrofotômetro o qual coleta os dados e através de softwares fornece diferentes gráficos de espectro, entre eles gráficos do Espectro de Excitação e do Espectro de Emissão. O Espectro de Emissão mostra a intensidade de luz emitida pelo material em função do comprimento de onda de emissão. Este espectro é obtido através da excitação da amostra por um feixe de radiação com comprimento de onda constante. Um exemplo deste tipo de espectro é mostrado na figura 5.7.

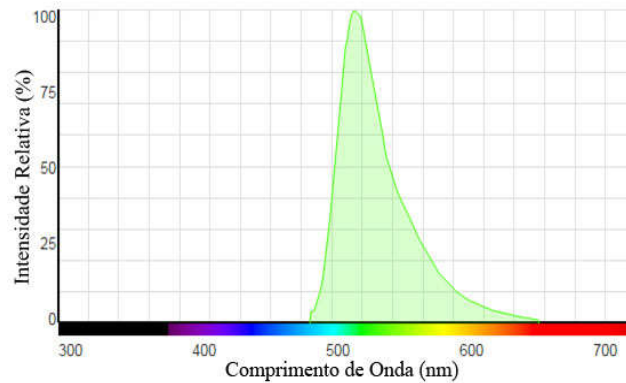


Figura 5.7 – Espectro de emissão da molécula de fluoresceína. Adaptado da referência [58]

O Espectro de Excitação mostra a intensidade de emissão do material varia em função do comprimento de onda da luz utilizada para a excitação. Para isso inicialmente é selecionado um comprimento de onda de emissão da amostra o qual terá a sua intensidade de emissão monitorada em função do comprimento de onda da luz de excitação. Normalmente o comprimento de onda utilizado para ter sua intensidade de emissão estudada é justamente o que apresenta a maior intensidade de emissão. A principal vantagem deste espectro é a possibilidade de determinar com qual comprimento de onda de excitação a emissão da amostra será maximizada, ou seja, fornecerá um sinal máximo. Um exemplo com espectros de excitação é mostrado na figura 5.8.

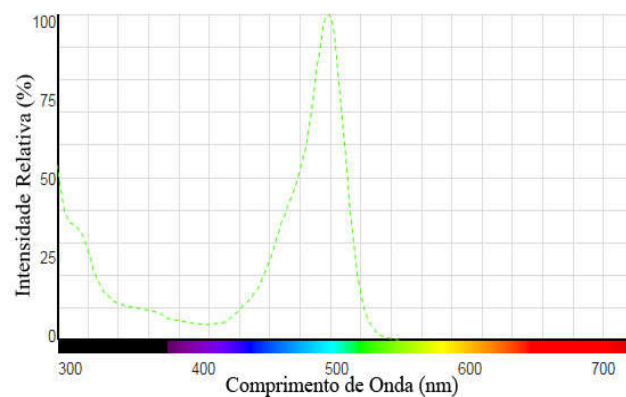


Figura 5.8 – Espectro de excitação da molécula de fluoresceína. Adaptado da referência [58].

Durante esta pesquisa foram realizadas medidas de emissão e excitação utilizando um espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse®, nas figuras 5.9 e 5.10 podemos ver um diagrama e uma fotografia respectivamente deste equipamento.

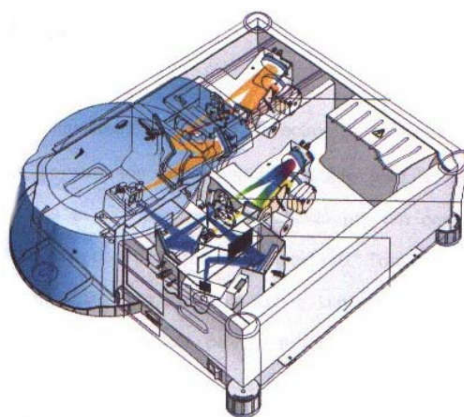


Figura 5.9 – Diagrama do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse®.

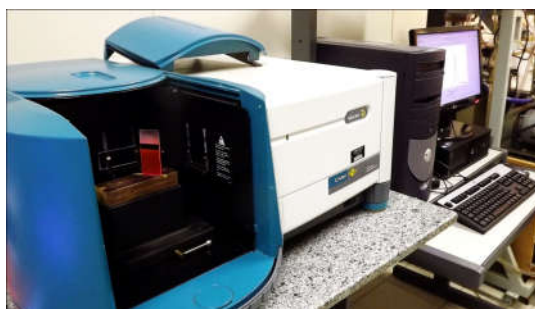


Figura 5.10 – Fotografia do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse® utilizado com computador para aquisição de dados.

## 5.5. Técnica para Medir Emissão de Laser Randômico

As medidas de laser randômico foram realizadas em colaboração com o Prof. Doutor José Joatan Rodrigues Jr. e Luís M. Abegão da Universidade Federal de Sergipe - Departamento de Física. Para a caracterização do efeito de laser randômico também foi utilizado um espectrofotômetro de emissão, porém a fonte de excitação foi o segundo harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG (*neodymium-doped yttrium aluminium garnet*), com pulsos de 8 ns de duração e taxa de repetição de 10 Hz com comprimento de onda de 532 nm. O pulso incidente é controlado continuamente por um conjunto composto por uma placa de  $\frac{1}{2}$  do comprimento de onda, junto a dois polarizadores os quais são responsáveis por permitir modificação da potência do laser. A luz é focalizada por uma lente convergente. Neste trabalho a posição da amostra foi de 13 cm da lente com ângulo de incidência de

aproximadamente 45°. A luz emitida segue para um conjunto de lentes acopladas a uma fibra óptica ligada ao espectrofotômetro. A imagem 5.11 é a representação do sistema utilizado.

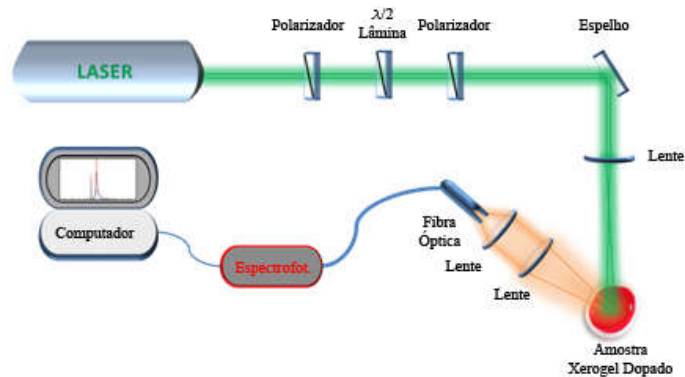


Figura 5.11 – Esquema representando a configuração experimental utilizada para análise da emissão de laser randômico.

## 5.6. Densimetria de Sólidos

A densimetria de sólidos é uma técnica que permite determinar a densidade de um corpo sólido [59]. Esta técnica baseia-se no Princípio de Arquimedes, onde é possível determinar a densidade de um objeto em função da massa e da massa aparente deste material em algum fluido. Um objeto imerso totalmente em algum fluido e mantido em repouso em contato com o fundo do recipiente que contém o fluido estará sujeito as forças Peso ( $P$ ), Normal ( $N$ ) e ao Empuxo do Fluido ( $E$ ) conforme mostrado na figura 5.12.

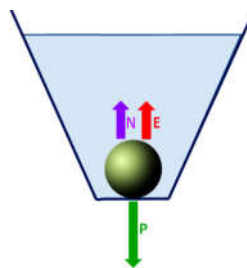


Figura 5.12 – Diagrama de forças para um objeto submerso em um fluido. O objeto está em contato com o fundo do recipiente, com o sistema todo em repouso.

O empuxo depende da densidade do líquido ( $\rho_l$ ) do volume de líquido deslocado ( $v_l$ ), enquanto o peso depende da massa ( $m$ ) do objeto, e ambos dependem da aceleração gravitacional ( $g$ ). Estas relações são descritas pelas equações 17 e 18.

$$\mathbf{E} = \rho_l \cdot v_l \cdot \mathbf{g} \quad (17)$$

$$\mathbf{P} = m \cdot \mathbf{g} \quad (18)$$

Nestas condições a normal é chamada de peso aparente ( $P'$ ), descrito pelo produto da massa aparente ( $m'$ ) pela aceleração gravitacional, conforme equação 19:

$$\mathbf{N} = \mathbf{P}' = m' \cdot \mathbf{g} \quad (19)$$

Podemos então escrever uma equação de força para o sistema dada por:

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (20)$$

Como o sistema encontra-se em equilíbrio a soma das forças deve ser nula, logo:

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i = 0 \quad (21)$$

As forças atuantes no sistema são:

$$\mathbf{E} + \mathbf{P} + \mathbf{P}' = 0 \quad (22)$$

Estas forças atuam no mesmo eixo, logo substituindo cada força por sua respectiva expressão e considerando o sentido da força a equação toma a forma:

$$\rho_l \cdot v_l \cdot g - m \cdot g + m' \cdot g = 0 \quad (23)$$

Que nos leva:

$$\rho_l \cdot v_l - m + m' = 0 \quad (24)$$

Como nesta condição o volume de fluido deslocado é idêntico ao volume do objeto submerso podemos então escrever:



$$v_l = \frac{m}{\rho} \quad (25)$$

Onde  $\rho$  é a densidade do objeto. E a equação 24 tomar a forma:

$$\rho_l \cdot \frac{m}{\rho} - m + m' = 0 \quad (26)$$

Que por fim nos leva á:

$$\rho = \frac{\rho_l \cdot m}{m - m'} \quad (27)$$

A densidade do sólido de interesse então é determinada em função de parâmetros simples, entre eles massa e massa aparente da amostra e também a densidade do fluido.

## 5.7. Kit para Determinação de Densidade de Sólidos em Fluidos

As medidas de densidade foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Alexandre Mesquita do Departamento de Física/IGCE/Unesp. O kit para determinar a massa aparente dos sólidos consiste em uma estrutura a qual é acoplada em uma balança. Esta estrutura contém um pequeno cesto no qual a amostra é colocada. O conjunto cesto mais amostra fica submerso em um líquido que pode ser água, álcool ou outro fluido de acordo com a necessidade. Como a cesta se encontra conectada a balança a amostra terá sua massa aparente determinada para aquele fluido. Um fator importante é a medida da temperatura do líquido, visto que este fator altera a densidade do líquido e deve então ser considerado. Nesta pesquisa o kit utilizado foi o da empresa Shimadzu®, como mostrado na figura 5.13.

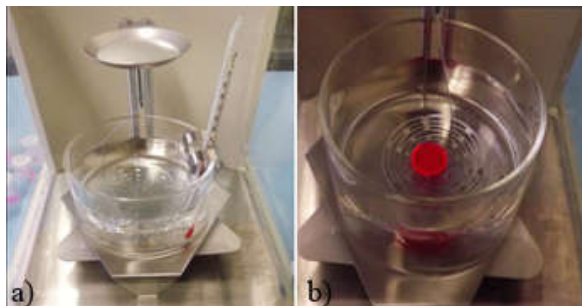


Figura 5.13 – Fotografia do kit para determinação de massa aparente previamente montado (a), amostra acondicionada para determinação de sua massa aparente (b).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados experimentais obtidos durante esta pesquisa foram separados em quatro subseções, visando uma melhor organização e explicação dos resultados. Estas categoriais são:

- Subseção 6.1: Aborda o estudo do *sol* dopado com Rodamina-B.
- Subseção 6.2: Apresenta o estudo dos xerogéis dopados com Rodamina-B.
- Subseção 6.3: Comparativos entre as caracterizações do *sol* e dos xerogéis dopados.
- Subseção 6.4: Referente a caracterização da emissão de laser randômico no xerogel de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B.

### 6.1. *Sol* à base de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B

O *sol* de GPTE-TEOS dopado com Rodamina-B teve sua fluorescência estudada e caracterizada, juntamente com as absorções e os coeficientes de absorção óptica. Tais resultados foram analisados em função da concentração de Rodamina-B nas amostras.

#### 6.1.1. Estudo e Caracterização: Fluorescência em Função da Concentração de Rodamina-B

A primeira etapa para o estudo das propriedades fluorescentes consiste em determinar um comprimento de onda com o qual a amostra será excitada. Pela literatura sabemos que no espectro de emissão da Rodamina-B o comprimento de onda de emissão de pico, ou seja, com maior intensidade de emissão se situa em torno dos 600 nm [60], realizamos o estudo do espectro de excitação da amostra nº 6, da matriz de GPTS-TEOS (*sol*) dopado com Rodamina-B. Esta amostra foi escolhida devido a sua concentração de 0,5 mmol/L ser intermediária entre as demais amostras preparadas, e a figura 6.1 apresenta o espectro obtido.

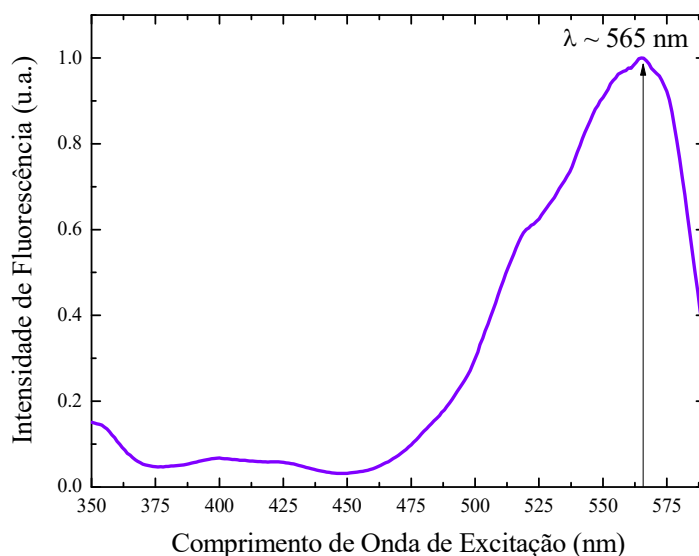


Figura 6.1 – Espectro de Excitação da amostra com concentração de 0,5 mmol/L de Rodamina-B. A maior emissão da amostra ocorre para excitação com luz de 565 nm.

A figura mostra que a Rodamina-B apresenta maior intensidade de emissão para o comprimento de onda de excitação de 565 nm. Para comprimentos de onda acima ou abaixo deste a intensidade de emissão é menor. Apesar de 565 nm otimizar a emissão, o *sol* dopado foi excitado com o comprimento de onda de 460 nm. Fizemos esta escolha pois o pico de emissão da Rodamina-B pode sofrer deslocamento em função de sua concentração [22,51]. Devido a este fenômeno pode ocorrer uma sobreposição, ou seja, o comprimento de onda de excitação de 565 nm pode ficar muito próximo ou mesmo coincidir com espectro de emissão da Rodamina-B resultando em interferências.

Os espectros de emissão da Rodamina-B no *sol* foram obtidos e para efeitos de comparação foram agrupados em um único gráfico, o qual permite observar o comportamento destes para cada amostra devido a concentração de Rodamina-B. Este gráfico é apresentado na figura 6.2.

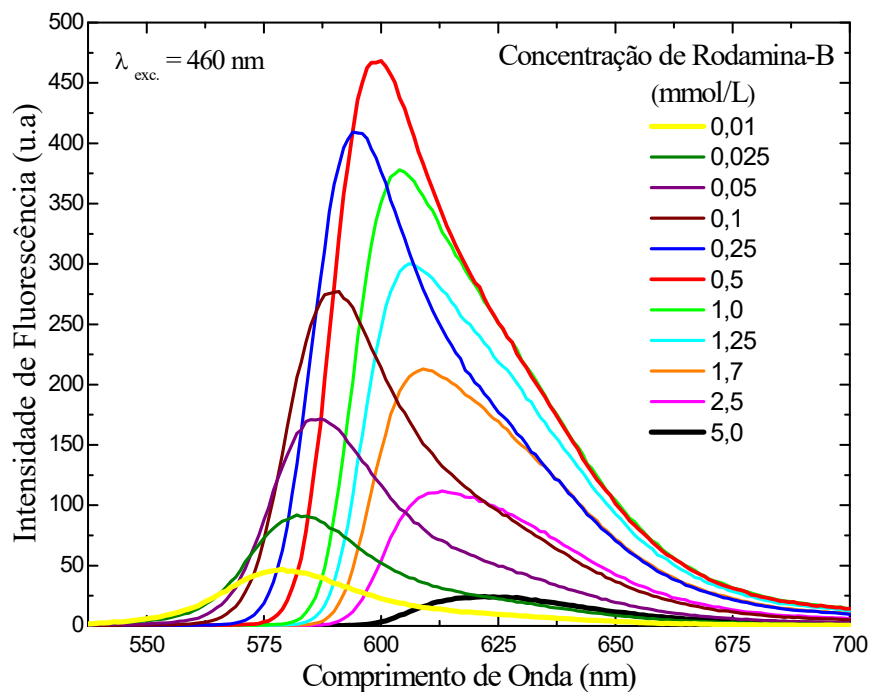


Figura 6.2 – Espectros de Emissão das amostras Híbridas de Sílica/orgânico à base de GPTS-TEOS (sol) dopadas com Rodamina-B.

Observamos que os espectros de emissão das amostras mudam dependendo da concentração de Rodamina-B, fenômeno este explicado adiante. A intensidade de emissão aumenta com a concentração de Rodamina-B até a concentração de 0,5 mmol/L a partir da qual começa a diminuir. Também os picos de emissão dos espectros sofrem um deslocamento para o vermelho (*red shift*) com o aumento da concentração de Rodamina-B. Para melhor análise e compreensão mais detalhada destes fenômenos é interessante estudar estes dados de outra forma. Para isso construímos novos gráficos, nos quais analisamos a intensidade máxima de fluorescência e o comprimento de onda de máxima emissão, ambos em função da concentração de Rodamina-B.

Para o comportamento da intensidade máxima de emissão em função da concentração de Rodamina-B nas amostras utilizamos o valor máximo da intensidade de emissão em cada espectro apresentado na figura 6.2. Estes valores foram relacionados com as respectivas concentrações, conforme figura 6.3.

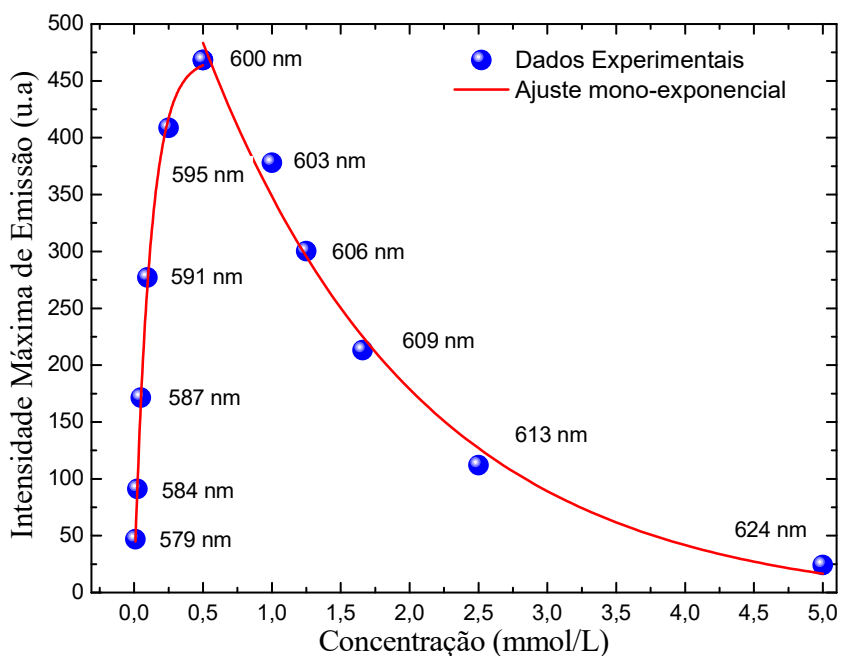


Figura 6.3 – Intensidade máxima de fluorescência vs concentração de Rodamina-B no *sol* à base de GPTS-TEOS e ajuste mono-exponencial.

Observamos duas situações distintas no comportamento da intensidade de máxima emissão em função da concentração. Inicialmente verificamos uma relação crescente entre estas variáveis alcançando um ponto de máximo, cuja concentração é de 0.5 mmol/L. Tal ponto é um limiar, após o qual observamos uma relação inversa entre as variáveis, o aumento da concentração resulta em diminuição da intensidade de máxima emissão. A intensidade aumenta inicialmente com a concentração de Rodamina-B devido ao aumento no número de moléculas emitindo luz. Entretanto após determinado ponto ocorre o decaimento da intensidade de emissão. O aumento no número de moléculas proporcionar surgimento de dímeros, trímeros ou agregados maiores. Estas formações possuem outros estados de energia, que proporcionam uma probabilidade maior de dissipação energética via decaimentos não radiativos [60], que podem levar a uma diminuição da intensidade de emissão. Este fenômeno pode ser descrito matematicamente por equações mono-exponenciais.

#### ***Ajuste Mono-Exponencial:***

Observa-se que no gráfico da intensidade de emissão máxima em função da concentração dois regimes, um de aumento e outro de diminuição da intensidade. Ambos os

regimes são descrito por equações mono-exponenciais. O ajuste obtido pelo software Origin® é mostrado na figura 6.3. As equações 28 e 29 são as equações mono-exponencial já com as constantes determinadas através do ajuste feito via software. A tabela 4 e 5 mostram as características destas constantes.

$$I(C) = -463e^{-8,7C} + 470 \quad (28)$$

Tabela 4 – Parâmetros do ajuste mono-exponencial, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®

Parâmetro	Incerteza ±	Unidade
-463	9	u.a.
-8,7	0,4	L/mmol
470	8	u.a.
<b>Parâmetro de qualidade do ajuste</b>		
0,998		

Para a concentração de 0,01 mmol/L a intensidade de emissão é da ordem de 40 u.a., valor que condiz com a soma dos parâmetros  $470 \pm 8$  e  $-463 \pm 9$ . O valor máximo da intensidade de emissão é da ordem de 475 que também está em concordância com o parâmetro 470. Como a intensidade varia muito para pequenas concentrações a exponencial deve ser atenuada rapidamente resultando no parâmetro do expoente de  $-8,7 \pm 0,4$ .

$$I(C) = 680e^{-0,6C} - 11 \quad (29)$$

Tabela 5 – Parâmetros do ajuste mono-exponencial, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®

Parâmetro	Incerteza ±	Unidade
680	40	u.a.
-0,6	0,1	L/mmol
-11	34	u.a.
<b>Parâmetro de qualidade do ajuste</b>		
0,981		

Nesta equação ao substituirmos a concentração por 0,5 mmol/L teremos como resultado uma intensidade da ordem de 490 u.a., que está de acordo com o valor experimental de 470 u.a. Isso mostra que os parâmetros de ajustes estão de acordo com o experimento. O

detalhe fica para o parâmetro  $-11 \pm 34$ . A incerteza apresenta flutuação muito grande, mas analisando fisicamente, este parâmetro deve ser considerado como maior ou igual a zero já que não existe intensidade de emissão negativa.

Podemos analisar o comportamento do comprimento de onda de emissão em função da concentração de Rodamina-B. Esta análise foi realizada utilizando os comprimentos de onda da máxima intensidade de emissão obtidos nos espectros de emissão das amostras e relacionando os mesmos com as concentrações de Rodamina-B das amostras. O resultado pode ser visto abaixo na figura 6.4.

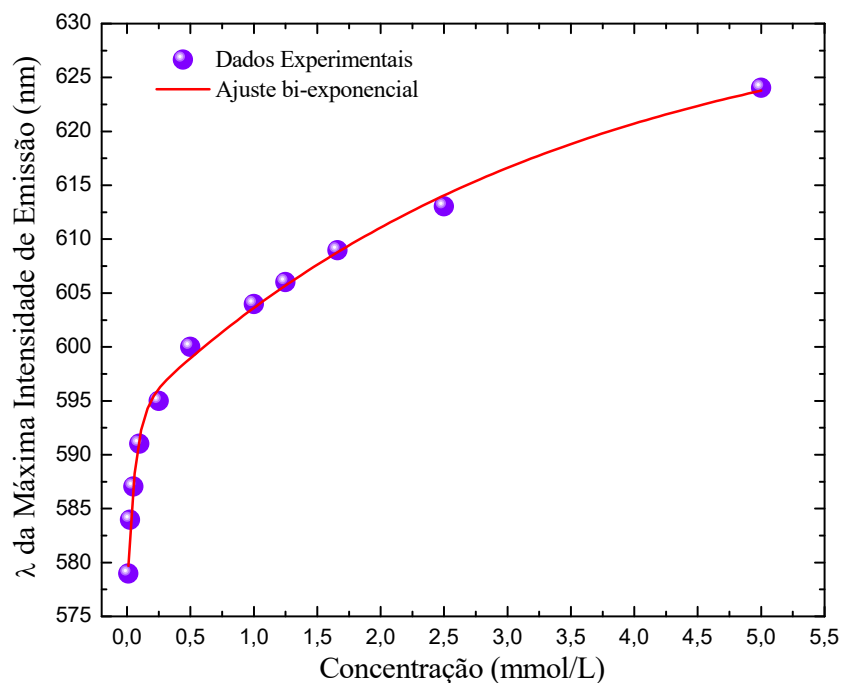


Figura 6.4 – Comprimento de onda de máxima emissão vs concentração de Rodamina-B no *sol* à base de GPTS-TEOS e ajuste bi-exponencial.

Na figura 6.4 observamos um deslocamento do comprimento de onda emitido para o vermelho com o aumento da concentração de Rodamina-B. Pela relação de Planck sabemos que a energia do fóton ( $E$ ) é inversamente proporcional ao comprimento de onda do mesmo. Isso significa que os fótons emitidos possuem energia cada vez menor a medida que a concentração de Rodamina-B aumenta. Estes processos estão relacionados a isomerização eletrônica de uma molécula. Sabemos que para duas determinadas moléculas as quais são descritas por duas funções de onda  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  as auto energias do sistema são dadas através dos Hamiltonianos mostrados em 30 e 31.

$$\mathbf{H}|\Psi_1\rangle = E_{1n}|\Psi_1\rangle \quad (30)$$

$$\mathbf{H}|\Psi_2\rangle = E_{2n}|\Psi_2\rangle \quad (31)$$

Caso as moléculas sejam iguais, submetidas as mesmas condições e sem interação teremos então:

$$E_{1n} = E_{2n} \quad (32)$$

Como já abordado a aproximação das moléculas permite uma interação de tal forma que o sistema será descrito por uma nova função de onda  $\Psi$  que dependa de  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ , não obstante a interação destas moléculas podem ser mais ou menos intensas dependendo da distância de separação das moléculas ( $\mathbf{r}$ ), as novas configurações energéticas são dadas por:

$$\mathbf{H}|\Psi(\Psi_1, \Psi_2, \mathbf{r})\rangle = E_m|\Psi(\Psi_1, \Psi_2, \mathbf{r})\rangle \quad (33)$$

As moléculas ao se aproximar e interagir tornam o sistema mais complexo, gerando novos estados energéticos possíveis. Os decaimentos dos elétrons entre os estados não ocorrem necessariamente de forma radiativa, podendo ocorrer de outras formas, como, por exemplo, através de vibrações. A figura 6.5 exemplifica através de diagrama a formação de novos estados através da interação dos estados iniciais de duas moléculas.

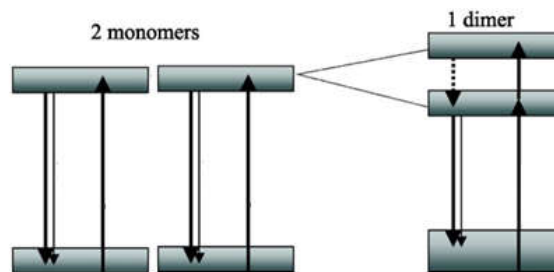


Figura 6.5 – Representação dos níveis de energia de dois monômeros e de um dímero por eles formados. As setas indicam excitação e decaimento eletrônico. Adaptado da referência [61].

Com o surgimento de novos estados intermediários ocorre uma diminuição no nível energético entre um estado e outro. Este fenômeno proporciona um decaimento por via radiativa com emissão de fótons de energia cada vez menores, provocando este deslocamento para o vermelho que observamos experimentalmente [20,60]. O comportamento do comprimento de onda de emissão em função da concentração de Rodamina-B no *sol* apresenta um comportamento que pode ser descrito por uma equação bi-exponencial.



### ***Ajuste Bi-Exponencial:***

A equação 34 é a equação bi-exponencial do ajuste gráfico da figura 6.4 a qual teve seus parâmetros obtidos pelo software Origin®. A tabela 6 mostra as características destes parâmetros.

$$\lambda(C) = -16e^{-0,016C} - 39e^{-0,0029C} + 633 \quad (34)$$

Tabela 6 – Parâmetros do ajuste bi-exponencial, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®

<b>Parâmetro</b>	<b>Incerteza ±</b>	<b>Unidade</b>
- 16	1	nm
- 0,016	0,003	L/mmol
- 39	3	nm
- 0,0029	0,0006	L/mmol
633	4	nm
<b>Parâmetro de qualidade do ajuste</b>		
0,995		

Nesta equação ao substituirmos a concentração por 0,01 mmol/L teremos como resultado um comprimento de onda de emissão da ordem de 578 nm. Este valor está de acordo com os resultados experimentais. Para concentrações elevadas ambas as exponenciais tenderão a zero restando o termo linear 633 nm indicando que neste sistema para altas concentrações o comprimento de onda de emissão apresenta uma estabilização. Isso indica que após certa concentração ocorre uma saturação nas interações possíveis que as moléculas de Rodamina-B podem fazer.

### **6.1.2. Estudo e Caracterização: Absorção Óptica**

Foram realizadas medidas de absorção óptica das amostras (*sol*) de GPTS-TEOS dopadas com Rodamina-B. Entretanto devido as altas concentrações de Rodamina-B as absorções ópticas das amostras também são elevadas, gerando um limitante experimental para estas medidas. Apesar de utilizarmos uma cubeta construída para este fim com uma espessura interna de 0,850 mm, não foi possível obter os espectros de todas as amostras.

Entretanto conseguimos realizar medidas para as amostras 7, 8, 9, 10 e 11 de *sol* dopado. Os resultados são apresentados na figura 6.6.

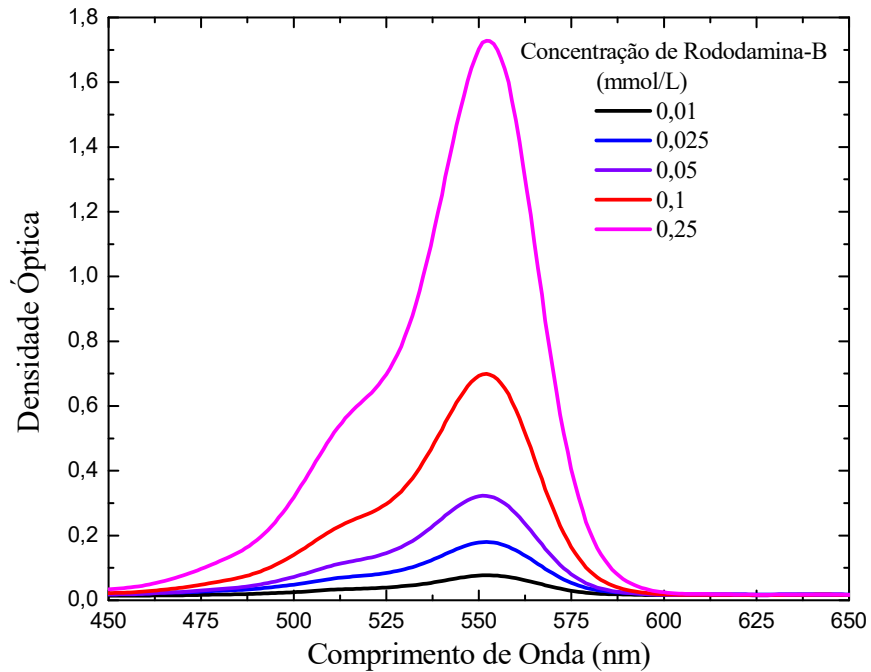


Figura 6.6 – Espectros de Absorção Óptica das amostras (*sol*) dopadas com Rodamina-B.

Como esperado observamos que os espectros de absorção possuem dependência com a concentração de Rodamina-B. Quanto maior a concentração da mesma maior a absorção das amostras. Uma maneira de estudar esta relação observada na figura 6.6 é através dos coeficientes de absorção óptica. Desta maneira podemos analisar como estes se comportam em função da concentração de Rodamina-B.

### 6.1.3. Coeficientes de Absorção Óptica

É possível determinar o coeficiente de absorção óptica das amostras conhecendo sua espessura e sua densidade óptica (vide equação 13). A tabela 7 apresenta as concentrações, espessuras, valor máximo de densidade óptica e os coeficientes de absorção óptica para o comprimento de onda de máxima absorção destas amostras.

Tabela 7 – Concentrações, espessuras,  $\lambda$  de máxima absorção, densidade óptica máxima e coeficientes de absorção óptica do *sol* dopado com Rodamina B.

<b>Sol dopado n°</b>	<b>Conc. Rod-B (mmol/L)</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b><math>\lambda</math> de max. Absorção (nm)</b>	<b>D. O. Max.</b>	<b>Coefficiente de Absorção Óptica (mm<sup>-1</sup>)</b>
7	0,25	0,850	552	1,743	4,727
8	0,1	0,850	552	0,703	1,906
9	0,05	0,850	553	0,324	0,880
10	0,025	0,850	553	0,181	0,491
11	0,01	0,850	554	0,078	0,211

Com estes valores podemos realizar uma análise mais detalhada do comportamento dos coeficientes de absorção óptica do *sol* dopado em função da concentração de Rodamina-B, construindo um gráfico destas variáveis, o resultado obtido é mostrado na figura 6.7.

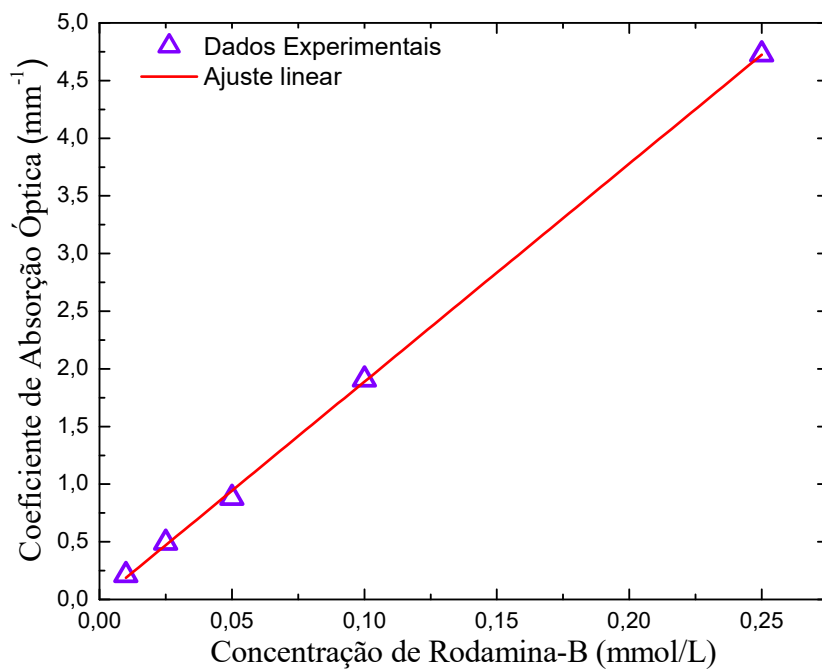


Figura 6.7 – Coeficientes de máxima absorção óptica vs concentração de Rodamina-B no *sol* e ajuste linear.

Os coeficientes de absorção óptica apresentam relação linear com a concentração de Rodamina-B. Sendo este fenômeno linear podemos facilmente determinar uma equação matemática para o mesmo.

### ***Ajuste Linear:***

O ajuste linear obtido pelo software Origin® é mostrado na figura 6.7. A equação 35 é a função de 1º grau que descreve o fenômeno já com as constantes determinadas através do ajuste feito via software. A tabela 8 traz informações sobre o ajuste.

$$\alpha(C_s) = 18,9C_s \quad (35)$$

Tabela 8 – Parâmetros do ajuste linear, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®

<b>Parâmetro</b>	<b>Incerteza ±</b>	<b>Unidade</b>
18,9	0,2	L/mm.mmol
0,00	0,02	mm <sup>-1</sup>
<b>Parâmetro de qualidade do ajuste</b>		
0,999		

O coeficiente angular deste ajuste indica o coeficiente de absorção óptica será 18,9 vezes maior que o valor da concentração de Rodamina-B. Desta forma se necessário é possível calcular qual será os coeficientes de absorção para outras concentrações de Rodamina-B.

Com estes resultados concluímos a parte referente ao estudo do *sol* dopado com Rodamina-B

## 6.2. Xerogéis à base de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B

Os xerogéis de GPTE-TEOS dopados com Rodamina-B foram inicialmente estudados para determinar as novas concentrações de Rodamina-B em mmol/L. Em seguida caracterizamos a fluorescência as absorções e os coeficientes de absorção óptica, todos foram analisados em função da concentração de Rodamina-B.

### 6.2.1 – Estudo e Caracterização: Concentração de Rodamina-B nos Xerogéis

Utilizando o *sol* previamente estudado foram obtidos xerogéis com elevada qualidade óptica, sem riscos, micro trincas ou defeitos. Devido à criticalidade do processo de secagem algumas amostras podem apresentar rachaduras. Entretanto com as técnicas por nós utilizadas observamos que o número de amostras que apresentaram algum defeito é mínimo. Os xerogéis dopados com Rodamina-B podem ser vistos na figura 6.8.

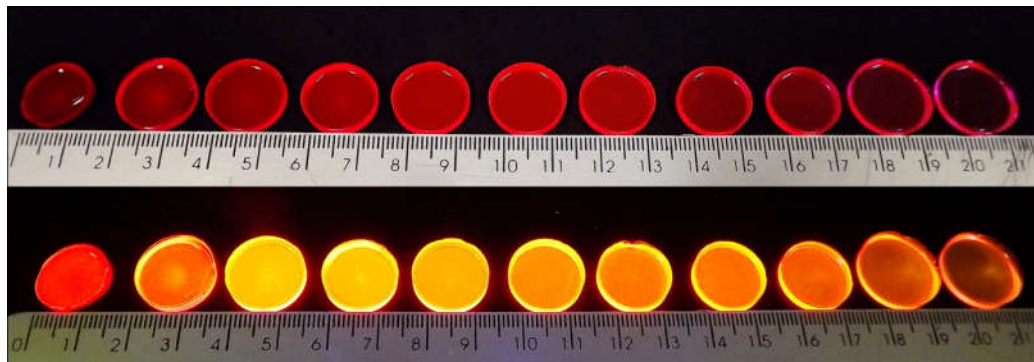


Figura 6.8 – Fotografia dos xerogéis de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B, da esquerda para a direita a concentração de Rodamina-B diminui. A fileira inferior está sendo excitada por uma luz UV (370 nm).

O tratamento térmico para obtenção do xerogel modifica as características iniciais do *sol* e causa diminuição do volume pela perda de solventes, alterando as concentrações de Rodamina-B em mol por litro. Determinar as novas concentrações de Rodamina-B é fundamental para estudo das propriedades ópticas em função da concentração. Três xerogéis de cada concentração de Rodamina-B tiveram suas massas e massas aparentes em água determinadas. Pelo Princípio de Arquimedes determinamos as densidades, os volumes e as concentrações de Rodamina-B. A tabela 9 mostra os resultados para cada xerogel.

Tabela 9 – Características dos xerogéis e comparativo entre as concentrações em mmol/L de Rodamina-B no *sol* e nos xerogéis à base de GPTS-TEOS.

<b>Amostra</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Massa Aparente (g)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Rod-B <i>sol</i> (mmol/L)</b>	<b>Rod-B Xerogel (mmol/L)</b>
<b>GPTS-TEOS 1</b>	0,466	0,130	1,384	0,337	0	0
<b>GPTS-TEOS 2</b>	0,440	0,124	1,391	0,316	0	0
<b>GPTS-TEOS 3</b>	0,466	0,131	1,388	0,336	0	0
<b>1.1</b>	0,363	0,107	1,413	0,257	5	19,469
<b>1.2</b>	0,373	0,111	1,423	0,262	5	19,089
<b>1.3</b>	0,361	0,106	1,409	0,256	5	19,492
<b>2.1</b>	0,363	0,105	1,404	0,258	2,5	9,682
<b>2.2</b>	0,360	0,105	1,407	0,256	2,5	9,757
<b>2.3</b>	0,373	0,108	1,404	0,266	2,5	9,400
<b>3.1</b>	0,364	0,105	1,404	0,259	1,66	6,406
<b>3.2</b>	0,369	0,107	1,406	0,262	1,66	6,325
<b>3.3</b>	0,360	0,104	1,402	0,257	1,66	6,464
<b>4.1</b>	0,373	0,107	1,399	0,267	1,25	4,686
<b>4.2</b>	0,368	0,106	1,403	0,262	1,25	4,765
<b>4.3</b>	0,364	0,106	1,405	0,259	1,25	4,818
<b>5.1</b>	0,369	0,106	1,399	0,264	1	3,786
<b>5.2</b>	0,372	0,106	1,397	0,266	1	3,752
<b>5.3</b>	0,363	0,104	1,400	0,259	1	3,859
<b>6. 1</b>	0,380	0,108	1,396	0,272	0,5	1,838
<b>6.2</b>	0,370	0,106	1,398	0,265	0,5	1,889
<b>6.3</b>	0,365	0,105	1,400	0,261	0,5	1,917
<b>7.1</b>	0,366	0,105	1,397	0,262	0,25	0,953
<b>7.2</b>	0,360	0,102	1,391	0,259	0,25	0,966
<b>7.3</b>	0,357	0,107	1,427	0,250	0,25	0,999
<b>8.1</b>	0,363	0,101	1,382	0,263	0,1	0,380
<b>8.2</b>	0,376	0,105	1,385	0,271	0,1	0,367
<b>8.3</b>	0,392	0,109	1,384	0,284	0,1	0,352
<b>9.1</b>	0,379	0,104	1,375	0,276	0,05	0,181
<b>9.2</b>	0,378	0,104	1,379	0,274	0,05	0,182
<b>9.3</b>	0,382	0,106	1,379	0,277	0,05	0,181
<b>10.1</b>	0,392	0,107	1,371	0,286	0,025	0,087
<b>10.2</b>	0,398	0,110	1,377	0,289	0,025	0,086
<b>10.3</b>	0,383	0,106	1,379	0,278	0,025	0,090
<b>11.1</b>	0,404	0,113	1,383	0,292	0,01	0,034
<b>11.2</b>	0,381	0,104	1,375	0,277	0,01	0,036
<b>11.3</b>	0,416	0,116	1,384	0,300	0,01	0,033

Estes resultados permitem determinar a variação de volume, e as mudanças de concentração da Rodamina-B na transição de *sol* para xerogel. Com os dados obtidos construímos um gráfico da concentração de Rodamina-B no *sol* vs concentração de Rodamina-B no xerogel, mostrado na figura 6.9.

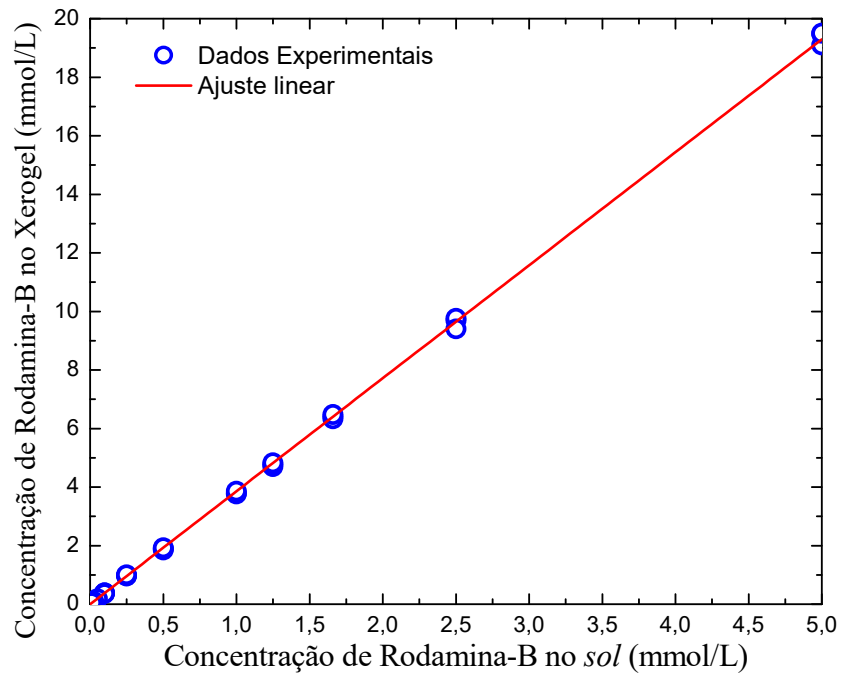


Figura 6.9 – Gráfico da concentração de Rodamina-B no xerogel vs concentração de Rodamina-B no *sol* e ajuste linear.

Pelo gráfico observamos que as de concentração de Rodamina-B nos xerogéis são proporcionais as concentrações no *sol*. E obedecem a uma lei linear. Um ajuste linear permite determinar como a concentração de Rodamina-B no xerogel muda em relação ao *sol*.

***Ajuste Linear:***

O ajuste obtido pelo software Origin® é mostrado na figura 6.9. A equação 36 é a função de 1º grau que relaciona a concentração de Rodamina-B nos xerogéis ( $C_x$ ) em função da concentração no *sol*. A tabela 10 traz informações sobre o ajuste.

$$C_x(C_s) = 3,86C_s \tag{36}$$

Tabela 10 – Parâmetros do ajuste linear, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®

Parâmetro	Incerteza ±	Unidade
3,86	0,01	-
0	-	mmol/L
<b>Parâmetro de qualidade do ajuste</b>		
0,999		

O coeficiente 3,86 é uma constante adimensional e indica o fator de aumento da concentração de Rodamina-B no xerogel em relação a concentração do *sol*. Conhecendo como se comporta a variação de concentração podemos descrever a variação de volume nas amostras. A concentração é dada pela quantidade de dopante ( $M$ ) dividido pelo volume que pode ser do xerogel ( $V$ ) ou do *sol* ( $v$ ).

$$C_x(C_s) = \frac{M}{V(v)} \quad (37)$$

$$C_s = \frac{M}{v} \quad (38)$$

Substituindo na equação 36 os termos 37 e 38 obtemos:

$$\frac{M}{V(v)} = \frac{3,86M}{v} \quad (39)$$

Que nos leva por fim a:

$$V(v) = \frac{v}{3,86} \quad (40)$$

A variação de volume das amostras é justamente o inverso da variação de concentração. Estes resultados mostram que as mudanças de volume e de concentração são constantes. Este fato é importantíssimo mostrando que a secagem controlada por nós utilizada permite obter xerogéis com as mesmas características estruturais independentemente da concentração de Rodamina-B. Este fator importantíssimo e fundamental para estudos, comparações e futuras aplicações.



## 6.2.2 – Estudo e Caracterização: Fluorescência em Função da Concentração de Rodamina-B

Nesta etapa medimos os espectros de emissão de cada amostra de GPTS-TEOS na forma de xerogel dopado com Rodamina-B em concentrações distintas. Entretanto neste sistema a luz de excitação que incide sobre os xerogéis sofre espalhamento atingindo a janela do detector do espectrofotômetro. Para esta luz não interferir nas medidas utilizamos para excitação o comprimento de onda de 350 nm. Fizemos esta escolha devido a janela do detector possuir um filtro de polimetilmetacrilato (pmma), material que apresenta absorção total para radiações de 350 nm. Para efeitos de comparação mantivemos o agrupamento destes espectros de emissão em um único gráfico, figura 6.10, permitindo observar o comportamento da intensidade de emissão em função do comprimento de onda de emissão de cada amostra devido á concentração de Rodamina-B.

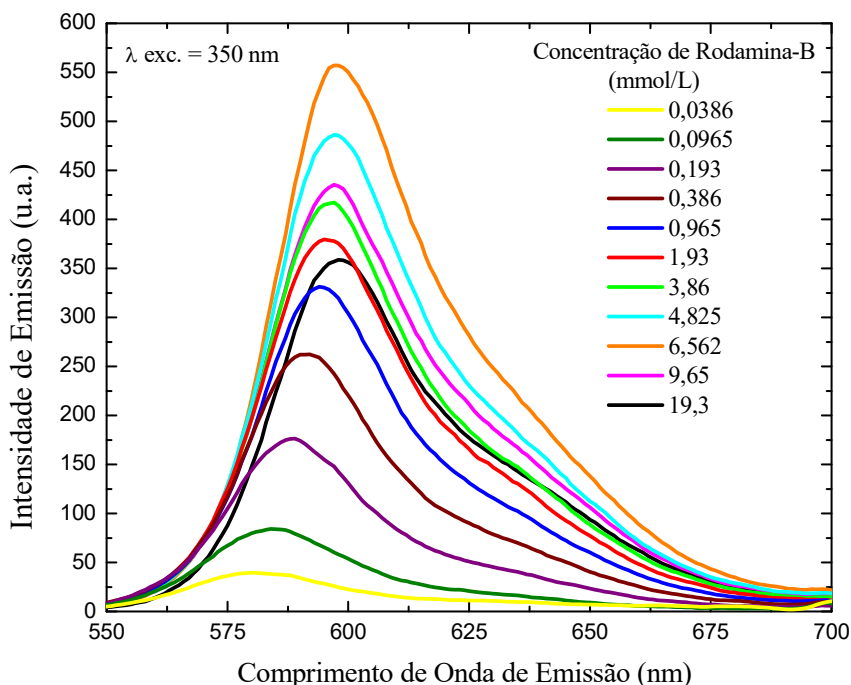


Figura 6.10 – Espectros de Emissão dos xerogéis à base de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B.

Os espectros variam com a mudança de concentração de Rodamina-B nos xerogéis, com o aumento da concentração ocorrem deslocamentos dos picos de emissão das amostras tanto na intensidade de emissão como no comprimento de onda de emissão. Para uma análise

mais detalhada deste fenômeno também foram construídos novos gráficos utilizando os dados experimentais obtidos, de forma análoga realizada para o *sol*.

Para a análise do comportamento da intensidade máxima de emissão também utilizamos os valores máximos da intensidade de emissão de cada espectro. Estes valores foram relacionados com as respectivas concentrações e o resultado pode ser observado no gráfico apresentado na figura 6.11.

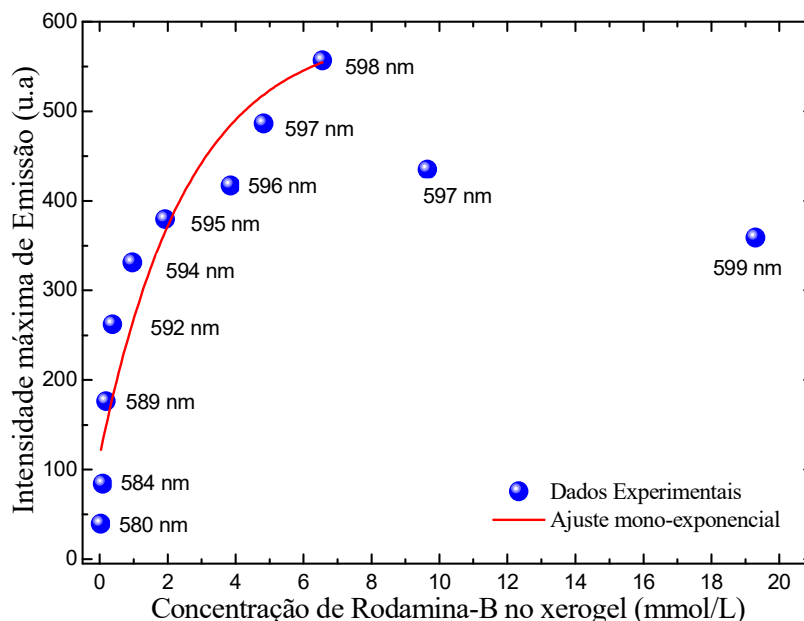


Figura 6.11 – Intensidade máxima de fluorescência vs concentração de Rodamina-B nos xerogéis à base de GPTS-TEOS e ajuste mono-exponencial.

Inicialmente a intensidade de emissão aumenta com a concentração de Rodamina-B alcançando um ponto de máximo, cuja concentração é de 6,56 mmol/L. Após este ponto a relação entre as variáveis é inversamente proporcional. Assim como ocorre no *sol* este comportamento pode ser explicado devido a dois fenômenos. Inicialmente devido a concentração de Rodamina-B ser demasiada pequena, temos uma diminuta quantidade de moléculas cujos elétrons são excitados e posteriormente decaem liberando um fóton de luz. É esperado que com o aumento do número de moléculas maior a quantidade de fótons emitidos levando a um aumentando da intensidade de emissão. Após certa concentração de Rodamina-B o número de moléculas é grande o suficiente para proporcionar a formação de vários agregados moleculares. Estes por sua vez possuem outros estados de energia, que proporcionam probabilidades maiores de dissipação energética via decaimentos não

radiativos. Assim como acontece no *sol* este fenômeno pode ser descrito matematicamente por um ajuste mono exponencial.

### ***Ajuste Mono-Exponencial***

A intensidade de emissão máxima em função da concentração apresenta dois regimes, um de aumento e outro de diminuição, análogo para o *sol*. Porém apenas para o regime de aumento é possível realizar um ajuste mono-exponencial. Para o regime de diminuição é inviável realizar um ajuste preciso devido a quantidade mínima de pontos experimentais. O ajuste obtido pelo software Origin® é mostrado na figura 6.11. A equação 41 descreve o comportamento da intensidade de emissão máxima em função da concentração de Rodamina-B e a tabela 11 mostra informações sobre o ajuste.

$$I(C) = -478e^{-0,38C} + 593 \quad (41)$$

Tabela 11 – Parâmetros do ajuste mono-exponencial, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®

<b>Parâmetro</b>	<b>Incerteza ±</b>	<b>Unidade</b>
-478	35	u.a.
0,38	0,07	L/mmol
593	-	u.a.
<b>Parâmetro de qualidade do ajuste</b>		
0,878		

Estas medidas apresentam pequenas flutuações devido as condições experimentais, gerando oscilações nos parâmetros. Mesmo assim obtivemos m bom ajuste, o qual está adequado aos resultados experimentais.

Podemos então analisar o comportamento do comprimento de onda da máxima intensidade de emissão em função da concentração de Rodamina-B. Esta análise foi realizada utilizando os dados obtidos nos espectros de emissão, que foram relacionados com as concentrações das amostras. O resultado pode ser visto abaixo na figura 6.12.

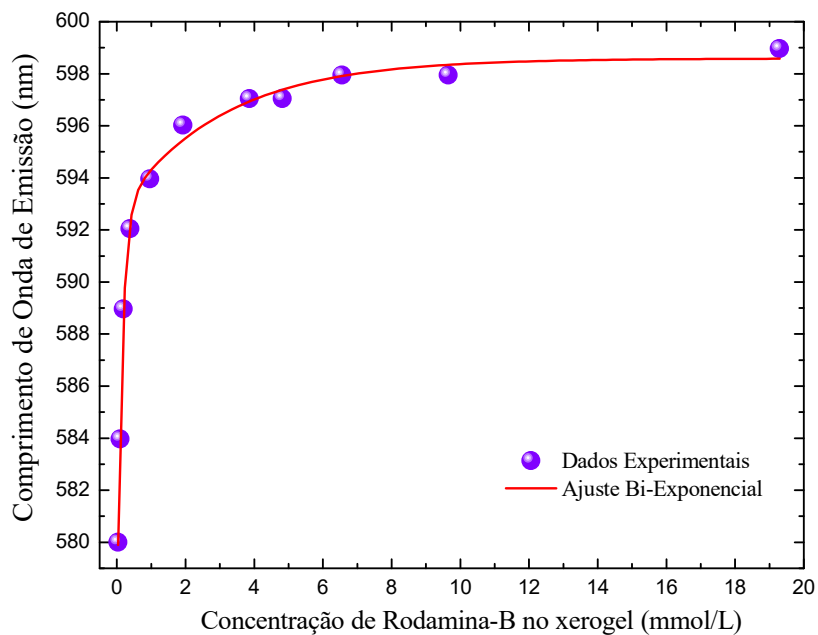


Figura 6.12 – Comprimento de onda de máxima intensidade de emissão vs concentração de Rodamina-B nos xerogéis à base de GPTS-TEOS e ajuste bi-exponencial.

Observamos aumento do comprimento de onda de máxima emissão com a concentração de Rodamina-B. Este deslocamento para o vermelho indica que as energias dos fótons emitidos estão diminuindo. Novamente este processo se deve a interação que ocorre com as moléculas a medida que estas se aproximam devido ao aumento de sua concentração no sistema. Como já abordado isso leva a criação de novos estados quânticos intermediários, vide figura 6.5. A diminuição do nível energético entre estados faz com que o decaimento radiativo emitira fótons de energia cada vez menores. Conforme ocorre com o *sol* este fenômeno pode ser descrito matematicamente via ajuste bi exponencial.

#### ***Ajuste Bi-Exponencial:***

Para a imagem 6.12 temos uma única equação a qual descreve o comportamento do comprimento de onda da máxima intensidade de emissão em função da concentração. Esta relação é dada pela equação 42. A tabela 12 traz informações a respeito dos parâmetros de ajuste.

$$\lambda(C) = -17e^{-7,0C} - 5,9e^{-0,33C} + 599 \quad (42)$$

Tabela 12 – Parâmetros de ajuste bi-exponencial, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®

Parâmetro	Incertezas ±	Unidade
- 17	1	nm
- 7,0	0,9	L/mmol
- 5,9	0,8	nm
- 0,33	0,08	L/mmol
599	1	nm
<b>Parâmetro de qualidade do ajuste</b>		
0,995		

Nesta equação ao substituirmos a concentração por 0,0386 mmol/L teremos como resultado um comprimento de onda de emissão da ordem de 580 nm. Este valor está de acordo com os resultados experimentais. Para concentrações elevadas ambas as exponenciais tenderão a zero restando o termo linear de 599 nm, indicando que neste sistema para altas concentrações o comprimento de onda de emissão apresenta uma estabilização. Isso indica que após certa concentração ocorre uma saturação nas interações possíveis que as moléculas de Rodamina-B podem fazer.

### 6.2.3. Estudo e Caracterização: Absorção Óptica

Os xerogéis foram lixados e polidos visando uma diminuição da sua espessura, vide seção 4 sobre técnicas experimentais. Este processo foi necessário devido à alta absorção óptica das amostras, consequência da elevada concentração de Rodamina-B. Mesmo com este processo foi possível realizar medidas para quatro amostras, sendo elas as de número 8, 9, 10 e 11. Na figura 6.13 temos os espectros da Densidade Óptica destas amostras e suas concentrações.

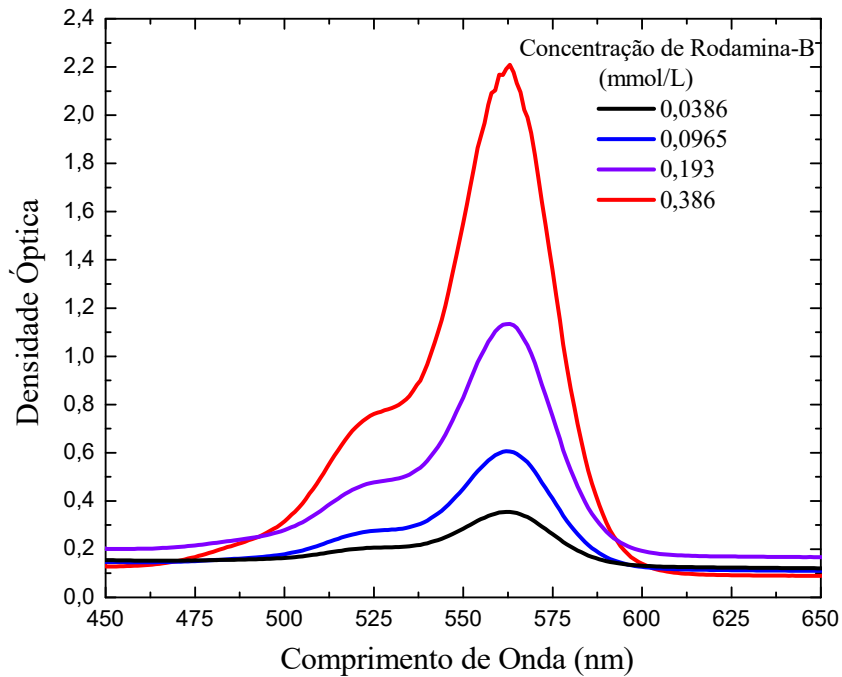


Figura 6.13 – Espectros de Absorção Óptica das amostras (xerogel) dopadas com Rodamina-B.

Os espectros mostram a que a absorção da luz pelo xerogel dopado depende da concentração de Rodamina-B. Entretanto nosso interesse é sobre o comportamento dos coeficientes de absorção óptica em função da concentração de Rodamina-B. Para responder esta pergunta utilizamos os dados experimentais da densidade óptica, concentração e espessura das amostras para determinar os coeficientes de absorção óptica dos xerogéis dopados.

#### 6.2.4. Coeficientes de Absorção Óptica

Seguindo os procedimentos utilizados para o *sol* dopado temos a tabela 13 apresentando a numeração, concentrações, espessuras, comprimento de onda de máxima absorção, valor máximo da densidade óptica e o coeficiente de absorção para os xerogéis.

Tabela 13 – Concentrações, espessuras,  $\lambda$  de máxima absorção, densidade óptica máxima e coeficientes de absorção óptica dos xerogéis.

Xerogéis dopados n°	Conc. Rod-B (mmol/L)	Espessura (mm)	$\lambda$ de max. Absorção (nm)	D. O. max.	Coefficiente de Absorção Óptica ( $\text{mm}^{-1}$ )
8	0,386	0,797	563	2,208	6,380
9	0,193	0,782	563	1,134	3,339
10	0,0965	0,745	563	0,606	1,873
11	0,0386	0,767	563	0,354	1,063

Utilizando os dados da tabela 7 foi possível construir o gráfico dos coeficientes de absorção óptica em função da concentração de Rodamina-B conforme figura 6.14.

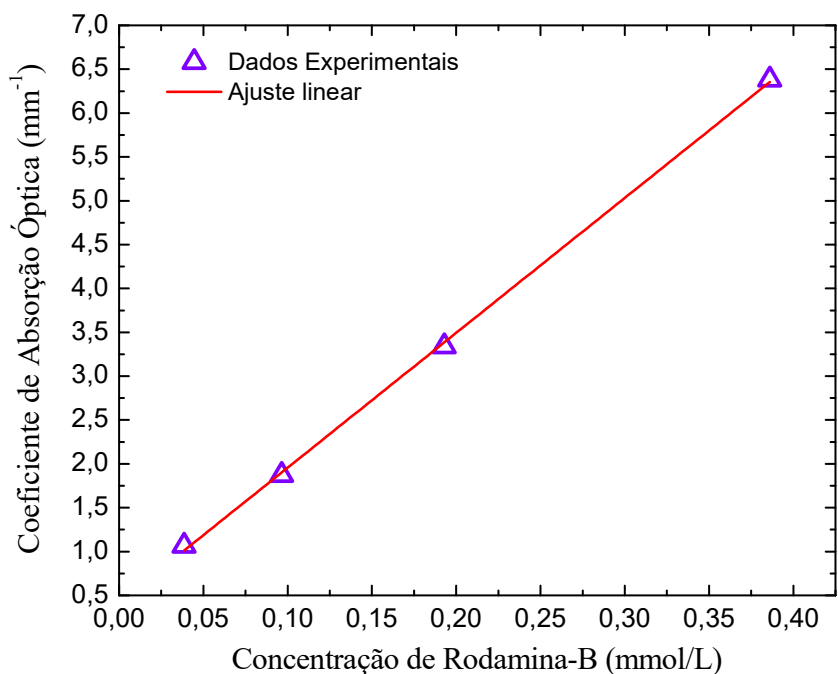


Figura 6.14 – Gráfico dos coeficientes de absorção óptica vs concentração de Rodamina-B e ajuste linear para os xerogéis à base de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B.

Como esperado este fenômeno é linear. Isso implica que os coeficientes de absorção óptica aumentam linearmente com a concentração de Rodamina-B no *sol*. Podemos então escrever uma equação de 1º grau para relacionar os coeficientes com as concentrações de Rodamina-B.

### ***Ajuste Linear:***

A relação entre os coeficientes de absorção *vs* concentração de Rodamina-B nos xerogéis é dado pela equação 43. A tabela 14 traz informações sobre os coeficientes de ajustes.

$$\alpha(C_x) = 15,4C_x + 0,42 \quad (43)$$

Tabela 14 – Parâmetros de ajuste linear, incertezas e suas unidades fornecidas pelo software Origin®

Parâmetro	Incerteza ±	Unidade
15,4	0,2	L/mm.mmol
0,42	0,04	mm <sup>-1</sup>
<b>Parâmetro de qualidade do ajuste</b>		
0,999		

O coeficiente angular deste ajuste indica que o coeficiente de absorção óptica será 15,4 vezes maior que o valor da concentração de Rodamina-B acrescido de 0,42. Desta forma se necessário é possível calcular qual será os coeficientes de absorção para outras concentrações de Rodamina-B. Podemos então comprar os resultados obtidos para o *sol* e para os xerogéis dopados com Rodamina-B.

### **6.3 Comparativos: *Sol vs Xerogel***

O *sol* ao sofrer o processo de secagem perde solventes, resultando em uma diminuição de seu volume. Desta forma um xerogel dopado apresenta uma diminuição de volume em relação ao *sol* de  $3,86 \pm 0,01$  acarretando em uma concentração  $3,86 \pm 0,01$  maior de Rodamina-B no mesmo. A variação de volume independe da concentração inicial de Rodamina-B, entretanto para obtenção destes xerogéis monolíticos de elevada qualidade óptica a secagem deve ser controlada e lenta.

*Sol* e xerogel dopados apresentaram emissão que depende da concentração de Rodamina-B (fig 6.15-a e 6.15-b). Os espectros de emissão sofrem deslocamento para o vermelho (*red shift*) com o aumento da concentração de Rodamina-B (fig 6.15-c e 6.15-d). Porém este deslocamento é menor no xerogel, indo de 580 a 599 nm, resultando em um  $\Delta\lambda$  de 19 nm, enquanto o *sol* varia de 579 a 624 nm apresentando um  $\Delta\lambda$  de 45 nm. Esta



diferença indica que as moléculas de Rodamina-B dissipam menos energia de forma não radiativa na matriz sólida. Isto pode estar relacionado com a redução nos graus de liberdade da molécula no material sólido (xerogel) comparado ao meio líquido (*sol*).

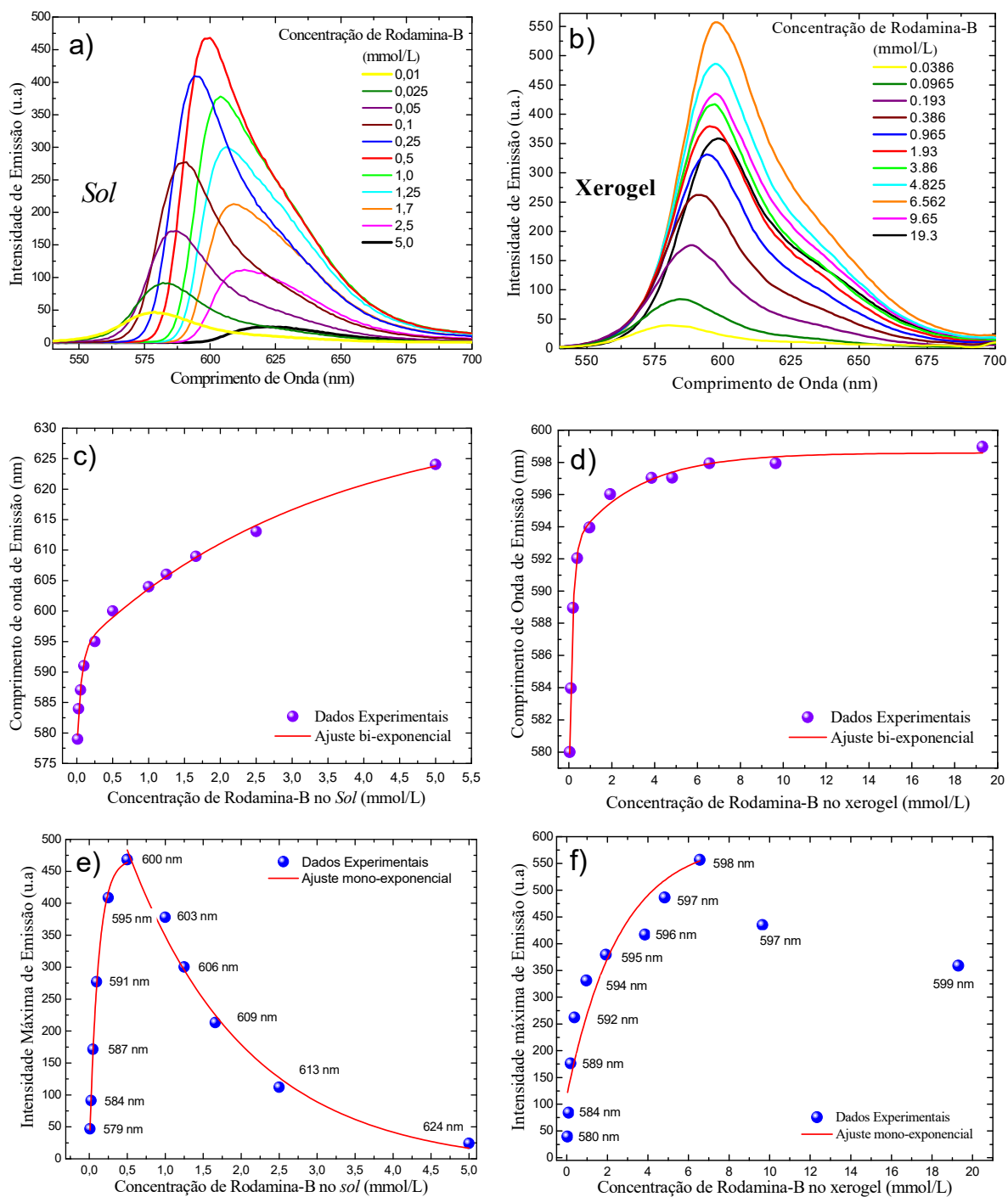


Figura 6.15 – Comparação dos espectros de emissão (a, b) do comprimento de onda de máxima emissão (c, d) e da intensidade máxima de emissão (e, f) do *sol* e xerogel dopados com Rodamina-B.

Para ambas amostras (*sol* e xerogel) os gráficos do deslocamento do comprimento de onda para diferentes concentrações de Rodamina-B foram ajustadas por funções bi-exponenciais.

A intensidade de emissão em ambos os casos apresentou aumento seguido de uma diminuição com o aumento da concentração de Rodamina-B (fig 6.15-e e 6.15-f). Para ambos estados, *sol* e xerogel, as variações nas intensidades de emissão puderam ser descritas por ajustes mono-exponenciais. Entretanto no xerogel observamos aumento na intensidade de emissão em concentrações nas quais o *sol* já apresentava diminuição da intensidade de emissão. Isso evidencia que nos xerogéis os processos de decaimento não-radiativos são suprimidos mesmo para altas concentrações de Rodamina quando comparado com o *sol*. Tanto para o *sol* como para o xerogel dopado a máxima emissão está em torno de 600 nm. No *sol* a máxima emissão ocorre para concentração de Rodamina-B de 0,5 mmol/L, enquanto que para o xerogel a máxima emissão ocorre para concentração de 6.56 mmol/L.

Em relação aos espectros de absorção óptica o comportamento foi semelhante para ambas amostras (*sol* e xerogel), apresentando comportamento linear com a concentração de Rodamina-B. Quanto aos coeficientes de absorção óptica o *sol* dopado apresentou coeficientes de absorção ligeiramente diferentes em relação aos xerogéis. Para a mesma concentração o coeficiente de absorção do *sol* é 18,9 vezes o valor da concentração de Rodamina-B, enquanto que no xerogel o coeficiente é 15,4 vezes maior acrescido de 0,42. De alguma forma a mudança estrutura do *sol* dopado em relação ao xerogel dopado modifica a absorção destes materiais.

## 6.4. Laser Randômico

Quando a luz em um material é amplificada por espalhamentos aleatórios e contínuos acontece a emissão de laser randômico. Para este fenômeno ocorrer em um determinado material é necessária a presença de centros espalhadores de luz com algum corante laser [50]. Este efeito foi observado no xerogel com concentração de Rodamina-B de 19,3 mmol/L, indicando a presença de centros espalhadores de luz na matriz. Para o estudo da morfologia do material o *sol* dopado com Rodamina-B foi depositado em uma grade de cobre e seco em temperatura ambiente por 24 horas para obtenção do xerogel. Utilizando um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) que operou com uma voltagem de aceleração de 120 keV. Neste sistema foi acoplado uma câmera CCD que permitiu a obtenção de imagens de alta resolução. A imagem foi analisada via *software* para quantificar a distribuição de partículas em diferentes tamanhos. A figura 6.16-a mostra uma imagem de TEM da amostra, as áreas mais claras correspondem a uma fase de baixa densidade, indicam áreas ricas em polímeros. Enquanto as partes mais escuras (partículas) são regiões de maior densidade e indicam alta concentração de sílica. A distribuição das dimensões das partículas de sílica foram obtidas medindo o diâmetro de cada partícula. A Figura 6.16-b mostra esta distribuição com centro do ajuste gaussiano em 6,3 nm.

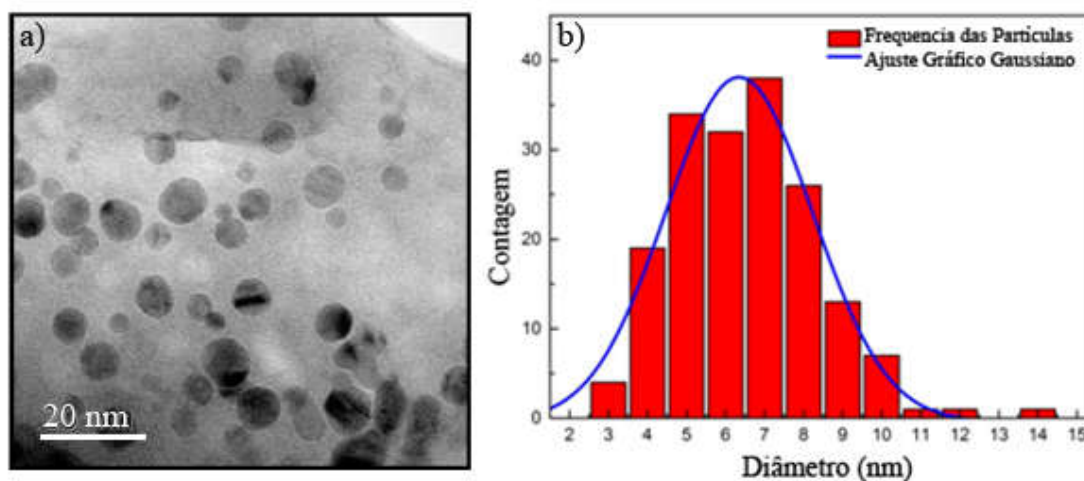


Figura 6.16 – (a) Microscopia eletrônica de varredura do xerogel com 19,3 mmol/L de Rodamina-B. As áreas claras indicam elevada concentração de polímeros, e as regiões escuras de sílica. (b) Distribuição do número de partículas em função do diâmetro. O ajuste gaussiano apresenta seu centro em 6,3 nm.

Em um material que apresenta efeito de laser randômico o espectro de emissão muda com aumento da potência de excitação. Isso ocorre devido ao espalhamento da luz e ganho óptico no volume do material, surgindo picos de emissão estreitos e de alta intensidade [51]. Neste trabalho a amostra foi excitada com pulsos de 8 ns de um laser de Nd:YAG em 532 nm, e observou-se que conforme a potência de excitação aumentava o espectro de emissão da amostra sofria alterações. Dentre elas um grande aumento de emissão em 630 nm na banda de emissão do xerogel dopado. Este pico se torna cada vez mais estreito conforme a potência do laser de excitação é aumentada. A figura 6.18 mostra o espectro de emissão do xerogel dopado com Rodamina-B para diferentes potências do laser utilizado para excitação.

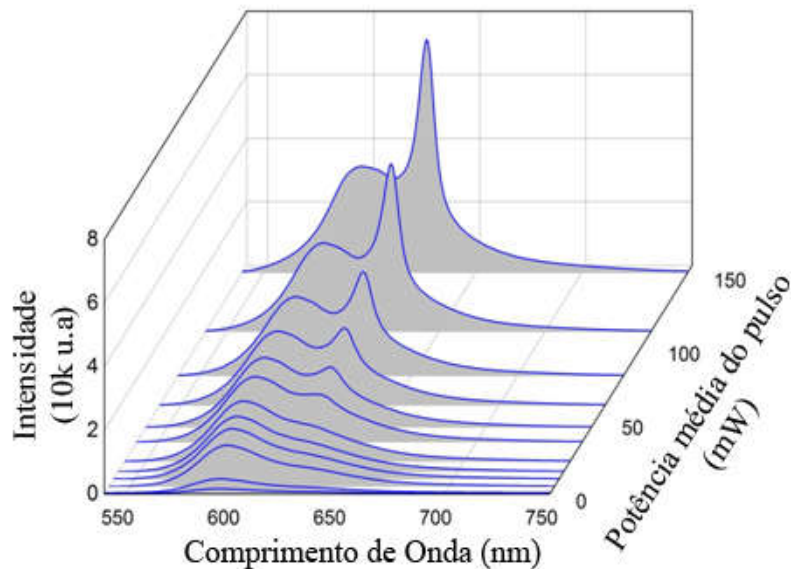


Figura 6.17 – Espectros de emissão do xerogel dopado com 19.3 mmol/L de Rodamina-B para diferentes potências do laser de excitação com  $\lambda$  de 532 nm.

O espectro de emissão da amostra obtido a baixas potências apresenta duas bandas, um em torno de 590 nm e outro em 630 nm. Estas bandas estão relacionadas a emissão devida à monômeros e dímeros de Rodamina-B, respectivamente [62].

Via deconvolução dos espectros de emissão é possível analisar como é a banda devida à monômero e dímero, as quais compõem o espectro de emissão da Rodamina-B. A figura 6.18 mostra o espectro de emissão e sua deconvolução por duas bandas gaussianas para o xerogel com concentração de 0,0386 mmol/L de Rodamina-B.

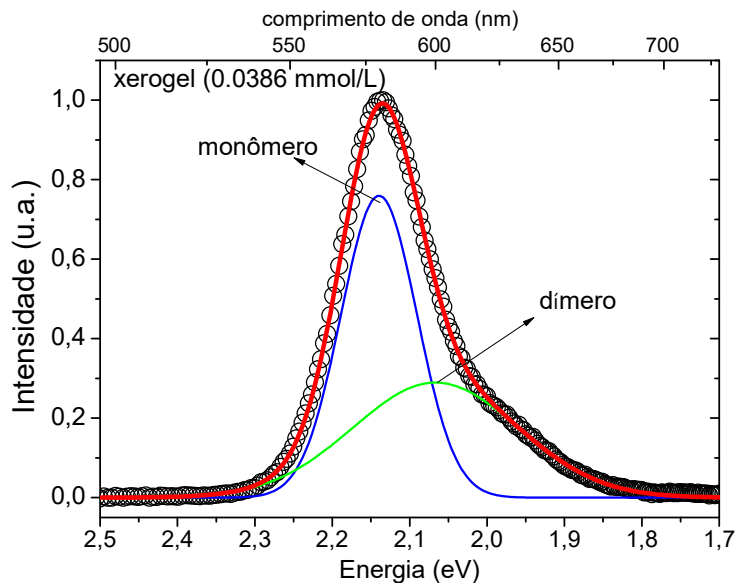


Figura 6.18 – Deconvolução do espectro de emissão em duas bandas gaussianas em 2,14 eV (580 nm) e 2,07 eV (600 nm) referentes ao monômero e dímero respectivamente do xerogel dopado com Rod-B. Os círculos abertos são os dados experimentais e a linha vermelha a deconvolução do espectro.

Anteriormente enfatizamos que o surgimento de dímeros é favorecido com o aumento da concentração de Rodamina-B. Esta relação ocorre devido à proximidade das moléculas permitindo sua interação e conseqüente formação dos dímeros. Desta maneira o xerogel com 19,3 mmol/L de Rodamina-B deve apresentar maior concentração de dímeros. Via normalização dos espectros de emissão é possível analisar como os espectros se alteram com a concentração de Rodamina-B, conforme mostrado na figura 6.19.

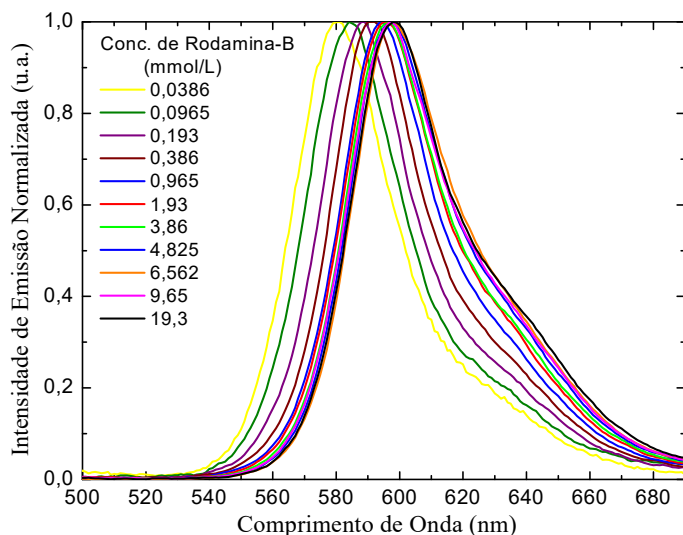


Figura 6.19 – Espectros de emissão normalizados dos xerogéis dopados com Rodamina-B.

Via normalização e deconvolução dos espectros para todas concentrações (como exemplo da fig. 6.18) evidenciamos as mudanças nos espectros de emissão referente as bandas devidas ao monômero e dímero conforme a concentração de Rodamina-B é elevada. Ao analisar a área das gaussianas podemos comparar a evolução das bandas do dímero e do monômero, em função da concentração de Rodamina-B. Este comportamento é mostrado na figura 6.20 para algumas concentrações (amostra 7 à 11) por simplificação.

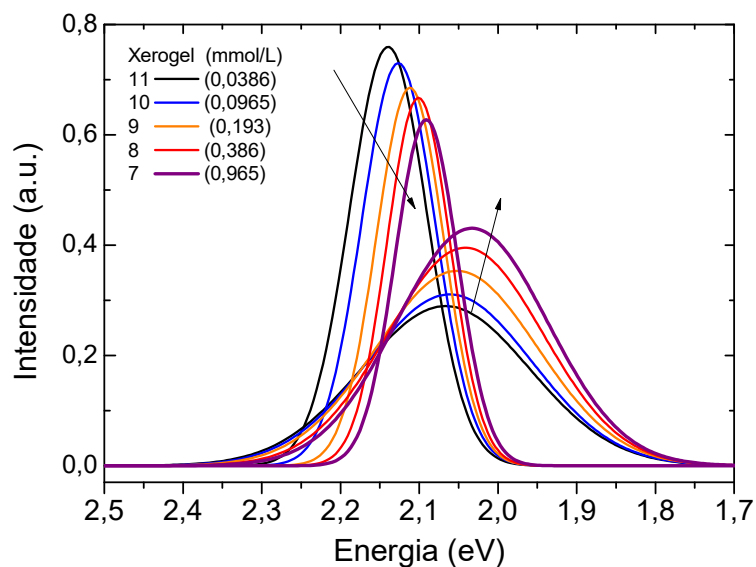


Figura 6.20 – Comportamento das curvas gaussianas relativas a emissão dos monômeros e dímeros vs. concentração de Rodamina-B

A figura 6.21 apresenta a área integrada das bandas referente ao monômeros e dímeros em função da concentração de Rodamina-B nos xerogéis. A área da banda relativa a dímeros aumenta à medida que a do monômero diminui. Esta mudança também está relacionada com a intensidade de emissão de ambas configurações moleculares.

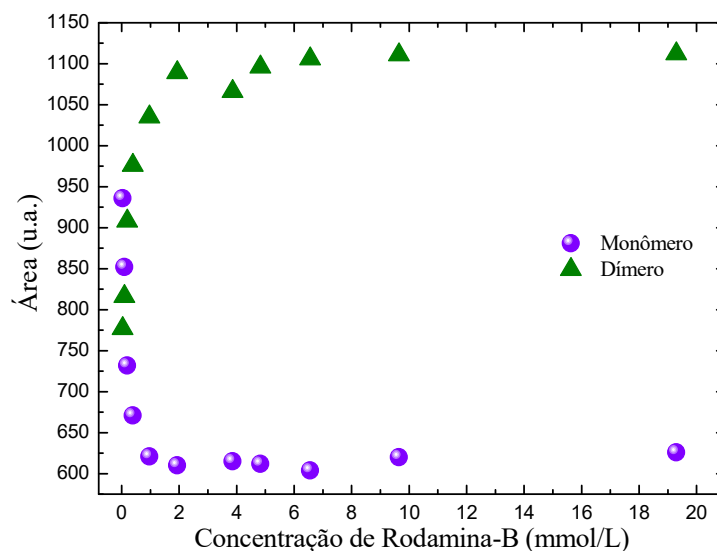


Figura 6.21 – Área das curvas gaussianas relativa a emissão dos monômeros e dímeros.

O aumento da concentração resulta no aumento da emissão proveniente dos dímeros enquanto a emissão proveniente dos monômeros diminui. O mesmo comportamento, porém mais significativo, pode ser observado durante a emissão de laser randômico. O aumento da intensidade do laser de excitação provoca uma mudança drástica no espectro de emissão, de forma que o pico relativo a emissão advinda de dímeros começa a se elevar em relação a banda de emissão relativo aos monômeros. Esta mudança no espectro é exibida na figura 6.22, onde podemos observar como o espectro de emissão normalizado muda a medida que a potência do laser de excitação é aumentada.

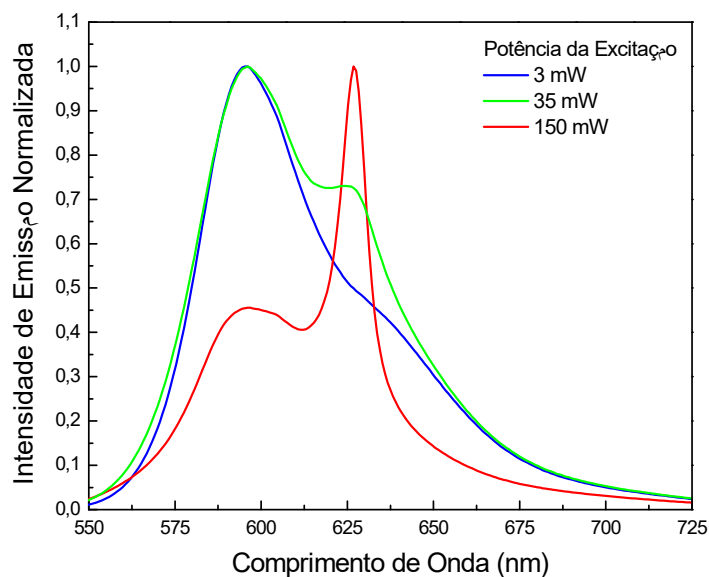


Figura 6.22 – Espectros de emissão normalizados para três intensidades de excitação, 3, 35 e 150 mW com  $\lambda$  de 532 nm, para o xerogel dopado com 19.3 mmol/L de Rodamina-B.

Nos espectros ocorrem alterações nos picos de emissão relacionados ao monômero e ao dímero. Fenômeno este evidenciado por um aumento na intensidade de emissão na banda do dímero em 630 nm, produzindo um pico estreito que se torna cada vez maior em relação ao pico do monômero com o aumento da potência de excitação. A alteração da largura a meia altura destes picos em função da potência do laser de excitação é apresentada na figura 6.23.

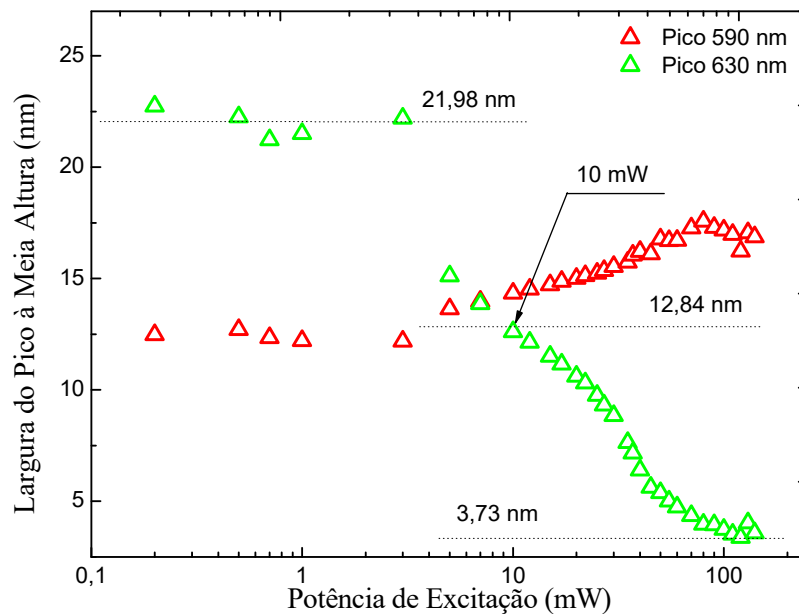


Figura 6.23 – Largura à meia altura do pico de emissão em 590 nm (vermelho) e 630 nm (verde) em função da potência do laser de excitação, para o xerogel dopado com 19.3 mmol/L de Rodamina-B

O aumento da intensidade de excitação faz com que o pico em 590 nm apresente um sutil aumento de sua largura atingindo um valor médio de aproximadamente 17 nm. Entretanto o pico relativo ao dímero em 630 nm mostra um grande estreitamento atingindo o valor de 3,73 nm, apresentando uma diminuição de 166 % de sua largura quando excitado com laser de potência da ordem de 1 mW. Picos estreitos são uma das características de emissão laser, e neste sistema temos a emissão de laser randômico proveniente do espalhamento e ganho da luz. Outra característica da emissão laser consiste na alta intensidade de emissão, no laser randômico isso não é diferente, vide figura 6.17. Contudo é de interesse realizar uma análise em relação a intensidade de emissão dos picos. A figura 6.24 mostra a intensidade de emissão do pico relativo à emissão do monômero e do dímero em função da potência do laser de excitação.



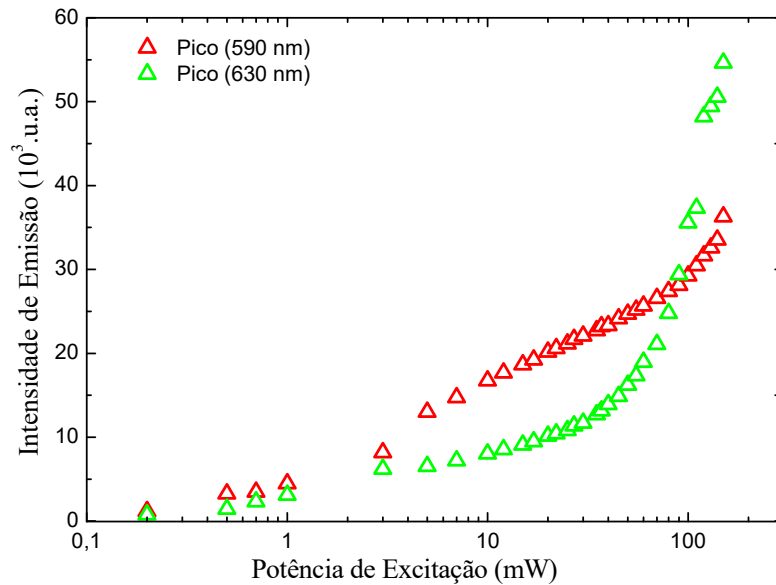


Figura 6.24 – Intensidade dos picos de emissão em 590 nm (vermelho) e 630 nm (verde) em função da potência do laser utilizado para a excitação, para o xerogel dopado com 19,3 mmol/L de Rodamina-B

A intensidade de emissão do pico relativo ao dímero em 630 nm cresce conforme a potência do laser de excitação aumenta, com crescimento acentuado a partir dos 10 mW de excitação. Tal crescimento é extremamente elevado em relação ao do monômero, especialmente quando a potência do laser de excitação é da ordem de 50 mW. Esta mudança na intensidade ocorre devido a uma transferência de energia do monômero para o dímero [61,62] fazendo com que a emissão do dímero se torne cada vez maior.

## 7. CONCLUSÕES

Via do processo *sol-gel* obtivemos uma matriz híbrida de sílica/orgânico utilizando como precursores os alcóxidos GPTS-TEOS. Esta matriz foi dopada com Rodamina-B em concentrações distintas. As características desta molécula orgânica se mantiveram e não apresentaram incompatibilidade com a matriz. O *sol* dopado com 0,5 mmol/L de Rodamina-B foi utilizada para estudo da excitação, onde verificamos o comprimento de onda de excitação de 565 nm proporciona maior intensidade de emissão. Porém mesmo para outros comprimentos de onda observou-se alta intensidade na fluorescência, decorrente do alto rendimento quântico da Rodamina-B. Devido a limitações experimentais as amostras foram excitadas com 460 nm e tiveram seus espectros de emissão caracterizados. Os espectros de emissão apresentaram deslocamentos das bandas e diferentes intensidades de emissão dependendo da concentração da amostra. A intensidade e o comprimento de onda de máxima emissão foram estudados em função da concentração de Rodamina-B, e dentre as onze concentrações estudadas a de 0,5 mmol/L apresentou a maior intensidade de emissão no *sol*.

A intensidade de emissão aumenta com a concentração, até 0,5 mmol/L, e então começa a decair. Este aumento ocorre devido ao maior número de moléculas emitindo fótons após serem excitadas. O aumento no número de moléculas proporcionar surgimento de dímeros, trímeros ou agregados maiores. Estas formações possuem estados de energia que proporcionam uma probabilidade maior de dissipação energética via decaimentos não radiativos, que podem levar a uma diminuição da intensidade de emissão. O comprimento de onda de emissão apresenta um deslocamento para o vermelho (*red shift*) com o aumento da concentração. Este deslocamento para o vermelho indica que o fóton emitido possui energia cada vez menor. O aumento da concentração implica na aproximação das moléculas resultando em uma interação de seus orbitais moleculares. Esta interação forma novos estados quânticos, permitindo outros modos de vibração nos quais há maior dissipação energética por relaxamento não radiativo. Intensidade e comprimento de onda de emissão foram ajustados matematicamente em função da concentração de Rodamina-B. Estes ajustes são provenientes de equações diferenciais de primeira ordem não homogêneas que apresentaram como solução funções mono e bi-exponenciais utilizados para a intensidade e o comprimento de onda de emissão respectivamente. Tais ajustes apresentaram parâmetro de qualidade da ordem de 99 % indicando grande precisão, permitindo que estes ajustes possam ser utilizados para determinar as características de outras amostras apenas conhecendo sua

concentração de Rodamina-B. As amostras 7, 8, 9, 10 e 11 tiveram os espectros de absorção caracterizados e destas medidas foi possível determinar os coeficientes de absorção óptica. Estes coeficientes foram estudados em função da concentração de Rodamina-B, revelando um comportamento linear. Este comportamento foi modelado matematicamente, com um parâmetro de qualidade da ordem de 99 %, podendo assim determinar quais os coeficientes de absorção óptica para outras amostras as quais devido a elevada concentração de dopante não podem ter seu espectro de absorção obtido diretamente por medidas.

O *sol* dopado passou por secagem em estufa a 40 °C por 30 dias para produção de xerogéis dopados. Devido ao processo de secagem ser controlado e longo, pouquíssimos xerogéis sofreram ruptura ou trincas durante a secagem, garantindo elevada qualidade óptica. Devido a secagem as amostras apresentam uma redução em seu volume decorrente da perda de solventes, provocando alterações nas concentrações de Rodamina-B. A variação de volume é constante e independe da concentração de Rodamina-B. O volume do xerogel é  $3,86 \pm 0,01$  vezes menor que o do *sol*, enquanto a concentração de Rodamina-B nos xerogéis aumenta  $3,86 \pm 0,01$  em relação ao *sol* dopado.

Os espectros de emissão dos xerogéis foram caracterizados e mantiveram dependência com a concentração de Rodamina-B. Verificamos isso via deslocamento das bandas de emissão no que se refere aos comprimentos de onda e as intensidades de emissão. As intensidades e os comprimentos de onda de máxima emissão dos xerogéis foram estudados em função da concentração de Rodamina-B, dentre as onze amostras de diferentes concentrações estudadas a com concentração de 6,56 mmol/L apresentou a maior intensidade de emissão. Assim como ocorreu com o *sol*, a intensidade de emissão aumenta até determinada concentração, 6,56 mmol/L, a partir do qual começa a decair, análogo ao que acontece no *sol*. O comprimento de onda de emissão também apresenta deslocamento para o vermelho, ocasionado pelo surgimento de novos estados quânticos oriundos das interações intermoleculares, causando dissipação energética por relaxamento não radiativo. No xerogel as moléculas de Rodamina-B possuem menos graus de liberdade quando comparadas ao *sol*, ocasionando um deslocamento menor. Tanto intensidade como comprimento de onda de emissão seguem os mesmos modelos matemáticos utilizados para o *sol*, funções mono e bi exponenciais para intensidade e comprimento de onda de emissão respectivamente. O parâmetro de qualidade do ajuste mono-exponencial foi da ordem de 90 %, devido a limitações experimentais. O ajuste bi-exponencial apresentou um parâmetro de qualidade da ordem de 99 % indicando sua grande precisão. Estes modelos também permitem determinar

as características de outras amostras apenas conhecendo sua concentração inicial. As amostras 8, 9, 10 e 11 tiveram os espectros de absorção caracterizados e destas medidas foi possível determinar os coeficientes de absorção óptica. Estes coeficientes também apresentaram comportamento linear com a concentração de Rodamina=B. O ajuste linear obtido apresentou um parâmetro de qualidade da ordem de 99 %. Assim como aconteceu para o *sol* com estes ajustes podemos determinar quais os coeficientes de absorção óptica para outras amostras as quais devido a concentração de dopante não podem ter seu espectro de absorção obtido diretamente por medidas.

Ainda nos xerogéis observamos o fenômeno da emissão de laser randômico na amostra com concentração de 19,3 mmol/L. Este xerogel apresenta distribuição de partículas de sílica, as quais funcionam como centro espalhadores de luz. Esta distribuição foi caracterizada com um ajuste gráfico gaussiano, onde observamos que a dimensão média das partículas de sílica é da ordem de 6,3 nm. Esta amostra ao ser excitada com laser pulsado de 532 nm em diferentes potências apresentou mudanças em seu espectro de emissão, com o surgimento de um pico em 630 nm. O surgimento deste pico ocorre devido aos espalhamentos com ganho que a luz sofre no material apresentando a emissão laser. Em especial este pico está também relacionado ao dímero de Rodamina-B, e este aumento de emissão ocorre devido a uma transferência de energia do monômero para o dímero. Este fenômeno também está relacionado com a sobreposição da banda de absorção do dímero com a banda de emissão do monômero.

Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho são importantes do ponto de vista científico e tecnológico, pois permitem entender melhor processos e fenômenos físicos os quais são de interesse para o desenvolvimento de novas tecnologias.

---

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANCHEZ, C.; SHEA, K. J.; KITAGAWA, S. **Recent progress in hybrid materials science**, Chem. Soc. Rev, v. 40, p. 471-472, 2011.
- [2] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, San Diego: Academic Press Inc, 1990.
- [3] SAKKA, S. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications**, Kluwer Academic Publishers, v. I-III, 2005.
- [4] SEUNG-WOO, L.; WOLFGANG, M. S. **AFM study of repulsive van der Waals forces between Teflon AFTM thin film and silica or alumina**, Colloids and Surfaces, v. 204, p. 43-50, 2002.
- [5] GERHARD, S. **Hybrid Sol-Gel Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials**, Chem. Mater., v. 13, p. 3422-3435, 2001.
- [6] CLEMENT, S. *et al.* **Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market**, Chem. Soc. Rev., v. 40, p. 696-753, 2011.
- [7] BENEDICTE, L.; PLINIO, I. **Hybrid materials for optics and photonics**, Chem. Soc. Rev., v. 40, p. 886-906, 2011.
- [8] RITVA, L.; JOHAN, S.; GÖRAN, S. **Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel process**, Colloids and Surfaces, v. 99, p. 77-88, 1995.
- [9] RYAN, T. B.; DENNIS, J. T. **Sol-gel Derived Microstructured Fiber: Fabrication and Characterization**, Optical Society of America, 2005.
- [10] NICOLÁS, R. F.; MANUEL, P.; LUIS, E. **Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels**, Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz). SPAIN, 2002.
- [11] ROSARIO, P.; MARCOS, Z.; DAVID, L. **Thin film photochromic materials: Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans**, C. R. Chemie, v. 13, p. 212-226, 2010
- [12] ROSARIO, P.; MARCOS, Z.; DAVID, L. **Photochromic organic-inorganic hybrid materials**, Chem. Soc. Rev, v. 40, p. 672-687, 2011.
- [13] C. SANCHEZ *et al.* **Designed hybrid organicinorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks**, Chem. Mater. v. 13 (10), p. 3061–3083, 2001.
- [14] SEKKAT, Z.; KNOLL, W. **Photoreactive Organic Thin Films**, Academic Press, 2002.
- [15] M. KERÄNEN *et al.* **Synthesis and characterization of optical sol-gel adhesive for military protective polycarbonate resin**, J. Sol-Gel Sci. Technol., v. 31 (1-3), p. 369-372, 2004.

- 
- [16] F. PENG *et al.*, **Hybrid organo-inorganic membrane: solving the tradeoff between permeability and selectivity**, *Chem. Mater.* v. 17 (26), p. 6790–6796, 2005.
- [17] M.A. ROBERTSON *et al.*, **Mechanical and thermal properties of organic/inorganic hybrid coatings**, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* v. 26 (1–3), p. 291–295, 2003.
- [18] Y.-L. LIU, Y.-H. SU, J.-Y. LAI, **In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan–silica hybrid membranes with using  $\epsilon$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent**, *Polymer*, v. 45 (20), p. 6831–6837, 2004.
- [19] ALBERT, M. B. **Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution**, *Pure Appl. Chem.*, v. 83, n. 12, p. 2213–2228, 2011.
- [20] HAN, X. M. *et al.* **Patterning and optical properties Rhodamine B-doped organic-inorganic silica films fabricated by sol-gel soft lithograph**, *Materials Letter*, v. 57, p. 1355–1360, 2003.
- [21] BAUDACH, S. *et al.* **Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology**, *Appl. Phys. A.*, v. 74, p. 19–25, 2002.
- [22] FERREIRA, P. *et al.* **Femtosecond laser fabrication of waveguides in Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/Silica monolithic xerogel**, *Optical Materials*. v. 47, p. 310–314, 2015.
- [23] YU, Y. *et al.* **Laser properties and photostabilities of laser dyes doped in ORMOSILs**, *Optical Materials*, v. 24, p. 621–628, 2004.
- [24] BUCKEY, A. M. & GREENBLATT, M. J., J. **The sol-gel preparation of silica gels**, *Chem. Educ.*, v. 71, n<sup>o</sup>7, p. 599–602, 1994.
- [25] JIRGENSONS, B. & STRAUMANIS, M. E., **Colloids Chemistry**, McMillan Co., New York 1962.
- [26] ILER, R.K., **The Colloid Chemistry of Silica and Silicates**, Coenell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1935
- [27] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. **A utilização de materiais obtidos pelo processo *sol-gel* na construção de biossensores**, *Química Nova*, v. 25, p. 835–841, 2002
- [28] BRADLEY, D. C. *et al.* **Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals**, Elsevier, 2001.
- [29] BRINKER, C. J. **Hydrolysis and Consolidation of silicates: effects on structure**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, p. 31–50, 1988.
- [30] SCHOTTNER, G. **Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials**, *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3422–3435, 2001.

- 
- [31] KLEIN, L.; **Sol-Gel Process, Engineered Materials Handbook**, Ceramics and Glasses, ASM Internacional, v. 4, p. 209-213, 1991.
- [32] ZHAO, D. *et al.* **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores**, Science, v. 279, p. 548-552, 1998.
- [33] Yoldas, B. E., **Modification of polymer-gel structures**, Non-Cryst. Solids n. 63, p. 145-154, 1984.
- [34] PAJONK, G. M., *et al.* **From sol-gel to aerogels and cryogels**, Non-Cryst. Solids, n. 121, p. 66-67, 1990.
- [35] SCHERER, G. W., **J. Aging and drying of gels**, Non-Cryst. Solids, v.100, p. 77-92, 1988
- [36] FRICKE, J., **J. Structural investigation CF SiO<sub>2</sub> — aerogels**, Non-Cryst. Solids, n. 95, p. 1135-1141, 1987.
- [37] HENCH, L. L., **Sol-Gel Sílica – Properties, Processing and Technology Transfer**, Noyes, New Jersey (1998).
- [38] RAMAN, N. K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C. J. **Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas**, Chem. Mater. v. 8, p. 1682-1701, 1996.
- [39] PAVAN, F. A. *et al.* **The gelation temperature effects in the anilinepropylsilica xerogel properties**, Materials Letters, v. 55, p. 378-382, 2002
- [40] HENCH, L. L. & WILSON, **Processing of gel-silica monoliths for optics: Drying behavior of small pore gels**, J.Non-Cryst. Solids, n. 121, p. 234-243, 1990.
- [41] MAEDA, M., **Laser Dyes, Properties of Organic Compounds for Dye Laser**, Academic Press, New York, 1984
- [42] RIÓS, J. M. M., **Evolução Temporal da Oscilação em Lasers de Corante Pulsados**, Tese de Mestrado, Unicamp, 1987.
- [43] **Chapter 2: Alkanes – Bonding in H<sub>2</sub> (contd)**, Mc Graw-Hill Education. Disponível em < <http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey5e/Ch02/ch2-2-2.html>> Acesso em: 21 de Novembro de 2016.
- [44] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**, Oxford University Press Inc., New York, 1997
- [45] TURRO, N. J. **Modern Molecular Photochemistry**, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. 1978

---

[46] Ian D. Johnson; Michael W. Davidson. **Jablonski Energy Diagram**, Olympus America Inc ©, Florida State University. Disponível em <<http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintr0>> Acesso em: 21 de Novembro de 2016.

[47] **Laser**, Wikipedia. Disponível em <<https://en.wikipedia.org/wiki/Laser>> Acesso em: 21 de Novembro de 2016.

[48] **Quantum Properties of Light**, Hyperphysics. Disponível em <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/optmod/qualig.html>> Acesso em: 21 de Novembro de 2016.

[49] Davidson M. W. **Molecular Expression**<sup>TM</sup>, Florida State University. Disponível em <<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/lasers/heliumneonlaser>> Acesso em: 21 de Novembro de 2016.

[50] WIESMA, D. S. **The Physics and applications of random lasers**, Nature Physics, n. 4, p. 359 – 367, 2008.

[51] MENG, X. *et al.* **Random lasers with coherent feedback from highly transparent polymer films embedded with silver nanoparticles**, Applied Physics Letters, n. 92, p. 201112, 2008.

[52] **August 15, 1758: Death of Pierre Bouguer**, American Physical Society. Disponível em <<https://www.aps.org/publications/apsnews/201108/physicshistory.cfm>> Acesso em: 21 de Novembro de 2016.

[53] LAZAREV, A.N. **Vibrational spectra and structure of silicates**, New York: Consultants Bureau. 1972.

[54] CUSTODIO, R.; KUBOTA, L. T.; ANDRADE, J. C. **Lei dos Processos de Absorção da Radiação**, Campinas: Chemkeys, 1999. Disponível em <<http://chemkeys.com/br/2000/03/18/lei-dos-processos-de-absorcao-da-radiacao>>. Acesso em: 28 de Julho de 2016.

[55] APPLETON, A. L. *et al.* **Effects of electronegative substitution on the optical and electronic properties of acenes and diazaacenes**, nature COMMUNICATIONS, 2010

[56] FOX, M. **Optical Properties of Solids**, Oxford University Press Inc., New York, 2003

[57] **Photophysics of fluorescent proteins**, Institut de Biologie Structurale, Disponível em <<http://www.ibs.fr/research/research-groups/dynamics-and-kinetics-of-molecular-processes-group-m-weik/pixel/photophysics-of-fluorescent>> Acesso em: 21 de Novembro de 2016.

[58] **Fluorescence SpectraViewer**, ThermoFisher Scientific, Disponível em <<https://www.thermofisher.com/br/en/home/life-science/cell-analysis/labeling-chemistry/fluorescence-spectraviewer.html>> Acesso em: 28 de Julho de 2016.



---

[59] **Manual de Instrução de uso Kit para cálculo densimétrico para balança analítica KERN ABT**, versão 1.0, 2007

[60] FIKRY, M.; Omar, M. M.; ISMAIL, L. **Effect of Host Medium on the Fluorescence Emission Intensity of Rhodamine B in Liquid and Solid Phase**, Journal of Fluorescence, v. 19, n. 4, p. 741-746, 2009.

[61] Vaveliuk, P. *et al.* **Model for bichromatic laser emission from a laser dye with nanoparticle scatterers**, Physical Review A, v. 68, p. 13805, 2003.

[62] SILVA, R. B. *et al.* **Bichromatic random laser from a powder of rhodamine-doped sub-micrometer silica particles**, Journal of Applied Physics, v. 115, 2014.

---

## 9. APÊNDICE A

No capítulo 6 foram apresentados ajustes gráficos para os fenômenos observados experimentalmente. Estes ajustes são obtidos pela solução de equações diferenciais apresentadas abaixo.

### 9.1 Equações Polinomiais de Primeira Ordem

São soluções de equações diferenciais em que a função diferenciada é igual a uma constante conforme mostrado em 1.A:

$$\frac{d}{dx}f(x) = a \quad (1.A)$$

Podemos então escrever tal equação na seguinte forma:

$$df(x) = adx \quad (2.A)$$

Logo podemos integrar a equação 2.A.

$$\int_{F(x_0)}^{F(x)} df(x) = \int_{x_0}^x adx \quad (3.A)$$

Que nos leva á:

$$F(x) - F(x_0) = ax - ax_0 \quad (4.A)$$

Que pode ser reescrita como:

$$F(x) = ax + (F(x_0) - ax_0) \quad (5.A)$$

Substituindo os termos constantes por b chegamos á:

$$F(x) = ax + b \quad (6.A)$$

---

A solução da equação diferencial 1.B é a equação de primeiro grau mostrada em 6.B, cujos coeficientes são determinados de acordo com os valores iniciais e os de contorno.

## 9.2 Equações n-Exponenciais

São soluções de equações diferenciais as quais são iguais a uma combinação linear das funções que estão sendo derivadas, podendo ser escrita como:

$$\sum_{i=0}^n \frac{d}{dx} f_i(x) = \sum_{i=0}^n [a_i f_i(x) + b_i] \quad (7.A)$$

Sendo todas as funções linearmente independentes entre si, podemos resolver esta equação através das seguintes etapas mostradas abaixo. Inicialmente evidenciando  $a_i$ :

$$\sum_{i=0}^n \frac{d}{dx} f_i(x) = \sum_{i=0}^n -a_i [f_i(x) - \frac{b_i}{a_i}] \quad (8.A)$$

Substituindo  $\frac{b_i}{a_i}$  por  $B_i$  temos:

$$\sum_{i=0}^n \frac{d}{dx} f_i(x) = \sum_{i=0}^n -a_i [f_i(x) - B_i] \quad (9.A)$$

Sendo  $f_i(x) - B_i = u_i$ , logo  $df_i(x) = du_i(x)$ , portanto:

$$\sum_{i=0}^n \frac{d}{dx} u_i(x) = \sum_{i=0}^n -a_i [u_i(x)] \quad (10.A)$$

$$\sum_{i=0}^n \frac{1}{u_i(x)} du_i(x) = \sum_{i=0}^n -a_i [u_i(x)] \quad (11.A)$$

$$\sum_{i=0}^n \int \frac{1}{(u_i(x))} du_i(x) = \sum_{i=0}^n \int -a_i dx \quad (12.A)$$

---

$$\sum_{i=0}^n \ln(u_i(x)) = -ax + c_i \quad (13.A)$$

$$\sum_{i=0}^n u_i(x) = \sum_{i=0}^n e^{-a_i x + c_i} \quad (14.A)$$

Substituindo  $u_i(x)$  por  $f_i(x) - B_i$ , a equação toma a forma mostrada em 15.B:

$$\sum_{i=0}^n f_i(x) - B_i = \sum_{i=0}^n e^{-a_i x + c_i} \quad (15.A)$$

$$\sum_{i=0}^n f_i(x) = \sum_{i=0}^n e^{c_i} \cdot e^{-a_i x} + B_i \quad (16.A)$$

Substituindo  $e^{c_i}$  por  $A_i$  chegamos a solução na forma mostrada em 17.B:

$$\sum_{i=0}^n f_i(x) = \sum_{i=0}^n A_i e^{-a_i x} + B_i \quad (17.A)$$

De acordo com a dimensão de “n” teremos o tipo de ajuste exponencial, para  $n = 1$  teremos ajustes mono-exponencial para  $n = 2$  ajustes bi-exponencial e assim sucessivamente.

---

## 10. ANEXO I

Neste Anexo se encontram as publicações em periódico internacional produzidas a partir dos resultados apresentados neste trabalho.

### **Publicação em Periódico Internacional**

- FERREIRA, P.; OTUKA, A. J. G.; BARBANO, E. C.; MANOEL, D. S.; VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; DE VICENTE, F. S.; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R. **Femtosecond laser fabrication of waveguides in Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/Silica monolithic xerogel**, Optical Materials. v. 47, p. 310-314, 2015.
- RODRIGUES JR., J. J.; ALENCAR, M. A. R. C.; ABEGÃO, L.; MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; OTUKA, A. J. G.; MENDONÇA, C. R., **Random laser emission from Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/Silica monolithic xerogel**, Trabalho enviado para publicação na Advanced Optica Materials.