

Trabalho de Conclusão de Curso
Curso de Graduação em Física

**Espectroscopia óptica de materiais híbridos de
sílica/orgânico dopados com corante laser aplicados a
Laser Aleatório**

VINÍCIUS ALENCAR DE LIMA

Orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

VINÍCIUS ALENCAR DE LIMA

Espectroscopia óptica de materiais híbridos de sílica/orgânico
dopados com corante laser aplicados a Laser Aleatório

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus
de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Bacharel em Física. **Orientador:**
Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro – SP

2022

L732e

Lima, Vinícius Alencar de

Espectroscopia óptica de materiais híbridos de sílica/orgânico
dopados com corante laser aplicados a laser aleatório / Vinícius
Alencar de Lima. -- Rio Claro, 2022

42 f. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e
Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Física. 2. Fluorescência. 3. Laser aleatório. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

VINÍCIUS ALENCAR DE LIMA

Espectroscopia óptica de materiais híbridos de
sílica/orgânico dopados com corante laser aplicados a
Laser Aleatório

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
como parte dos requisitos para obtenção do grau de
Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (Orientador)

Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar

Dr. Adriano José Galvani Otuka

Rio Claro, 01 de Dezembro de 2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a ajuda e oportunidade fornecida pelo meu orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente, proporcionando discussões muito interessantes acerca do projeto estudado.

Sou grato também aos meus amigos Guilherme de Araújo Nogueira e Isabella Bragança Roque e aos meus pais Márcia Ferreira de Alencar e Cláudio Carlos de Lima pelo incentivo e todo apoio dado ao longo do curso.

Agradeço também ao Prof. Dr. Márcio A.R.C. Alencar e ao Prof. Dr. José Joatan R. Jr do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (UFS) e ao Prof. Luís M. Abegão (UFG) pela colaboração e medidas acerca da emissão laser aleatório nas amostras de xerogéis produzidas.

Meus agradecimentos a Universidade Estadual Paulista (Unesp) e ao CNPq pelo apoio financeiro através do projeto de iniciação científica, PIBIC.

RESUMO

Materiais híbridos de Sílica/orgânico sintetizados através do processo sol-gel, a partir de precursores como os alcóxidos de silício 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e o tetraetilortosilicato (TEOS), possibilitam obter diversos tipos de materiais, como partículas, filmes finos, e amostras vítreas (xerogéis). Tais materiais podem ser dopados com moléculas orgânicas com o objetivo de estudar suas propriedades ópticas, dentre essas moléculas podemos destacar o corante laser Rodamina-B (RhB) que apresenta propriedades fluorescentes de grande interesse emitindo luz em comprimento de onda bem definido e apresentando baixa perda de energia por processo não radiativo. Neste trabalho, foram estudadas onze amostras de xerogel dopadas com diferentes concentrações de RhB (de 0,039 a 19,3 mM) com a finalidade de estudar os processos de fluorescência em função da concentração de dopante. Medidas de espectros de fluorescência revelaram deslocamento da emissão para maiores comprimentos de onda conforme a concentração de RhB cresce, devido à decaimentos não radiativos e aglomeração molecular da Rodamina. Os espectros de fluorescência mostram duas bandas de emissão distintas, uma atribuída aos monômeros (590 nm) e outra aos dímeros (630 nm), cujas intensidades relativas dependem da concentração de Rodamina na amostra. Já o fenômeno de laser aleatório foi observado nas amostras de xerogel com 19,3 e 9,65 mM de RhB, que apresentaram crescimento abrupto na intensidade de emissão e estreitamento do espectro quando excitadas por um laser pulsado (532 nm, 5 ns), que são características que evidenciam a emissão laser.

Palavras-chaves: Híbridos de sílica/orgânico, Sol-gel, Rodamina-B, Fluorescência, Monômeros e dímeros, Laser aleatório.

ABSTRACT

Organic/silica hybrid materials synthesized through the sol-gel process, from precursors such as silicon alkoxides 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) and tetraethylorthosilicate (TEOS), make possible to obtain different types of materials, such as particles, thin films, and samples vitreous (xerogels). Such materials can be doped with organic molecules to study their optical properties, among these molecules we can highlight the laser dye Rhodamine-B (RhB) which presents fluorescent properties of great interest, emitting light in a well-defined wavelength and presenting low loss of energy by non-radiative process. In this work, eleven xerogel samples doped with different concentrations of RhB (from 0.039 to 19,3 mM) were prepared to study the fluorescence processes as a function of the dopant concentration. Measurements of fluorescence spectra revealed that the emission shifts to longer wavelengths as the concentration of RhB increases, due to non-radiative decay and molecular agglomeration of rhodamine. The fluorescence spectra show two distinct emission bands, one attributed to monomers (590 nm) and another attributed to dimers (630 nm), whose relative intensities depend on the sample's rhodamine concentration. Random laser was observed in xerogel samples with 19.3 and 9.65 mM of RhB, evinced by the abrupt increase in emission intensity and narrowing of the spectrum, when excited by a pulsed laser (532 nm, 5 ns), which are characteristics of laser emission.

Keywords: Organic/silica hybrids, Sol-gel, Rhodamine-B, Fluorescence, Monomers and dimers, Random laser.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1	O processo sol-gel	4
3.2	Obtenção do <i>sol</i>	5
3.3	Processo de gelificação e envelhecimento	6
3.4	Processo de secagem e densificação	6
3.5	Rodamina-B (RhB)	7
3.6	Dimerização	8
3.7	Processo de Fluorescência	9
3.8	Emissão laser	11
3.9	Laser aleatório	13
4	MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	14
4.1	Preparação das amostras	14
4.2	Técnicas Experimentais para caracterização	15
4.2.1	Espectroscopia de Absorção óptica UV-Vis	15
4.2.2	Espectrofotômetro de Absorção UV-Vis	16
4.2.3	Espectroscopia de Emissão UV-Vis	17
4.2.4	Espectrofotômetro de Emissão UV-Vis	17
4.2.5	Medida da Emissão Laser Aleatório	18
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
5.1	Estudo da Fluorescência	20
5.2	Deconvolução dos Espectros de Fluorescência	20
5.3	Estudo da Emissão Laser Aleatório	27
6	CONCLUSÃO	32
7	REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

A síntese de materiais híbridos de sílica/orgânico se dá através do processo sol-gel que é definido pela transição entre essas duas fases conhecidas como *sol* e *gel*. Na fase inicial, partindo de compostos precursores, denominada como *sol*, do termo em inglês “*solids on liquids*” (sólidos no líquido), consiste de uma fase líquida com partículas em suspensão coloidal, tais partículas sólidas são da ordem de 1 a 100 nm de tamanho dispersas neste líquido. Nesta fase, as forças que prevalecem no sistema são as interações de curto alcance de Van Der Waals, enquanto que as forças gravitacionais são desprezíveis, devido à fase ter dimensões pequenas [1-3]. As interações de Van Der Waals, causadas pelo deslocamento dos elétrons nas moléculas, permitirá a estabilidade do sistema [4]. A formação do gel ou processo de gelificação ocorre quando a fase *sol* é desestabilizada, por exemplo, variando o pH do sistema, fazendo com que as partículas se aglomerem formando moléculas maiores, assim gerando uma estrutura rígida, formado por partículas ou cadeias poliméricas, devido ao aumento abrupto da viscosidade do sistema [1].

Estes materiais híbridos são de grande interesse científico e tecnológico por conta das suas propriedades e apresentarem multifuncionalidades que dependerá do material que foi sintetizado. Dos materiais que podem ser obtidos, temos partículas, filmes finos, xerogel (amostras vítreas) entre outros, que por sua vez, apresentam estruturas, funções, formatos e texturas distintas e, assim, sendo importante seu estudo na área de óptica e fotônica [5-9]. A figura 1 têm exemplos de materiais que podem ser obtidos por processo sol-gel.



Figura 1 – Diferentes materiais híbridos de sílica/orgânico obtidos via processo sol-gel [10].

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são excelentes matrizes para estudo, pois permitem a incorporação de moléculas orgânicas devido à preparação via processo sol-gel ocorrer em temperaturas próximas da temperatura ambiente, impossibilitando que haja degradação dessas moléculas funcionais [9,11]. Das moléculas que podem ser incorporadas na matriz, temos o grupo das Rodaminas, no caso deste trabalho foi utilizado a Rodamina-B (RhB), que é um corante laser com uma intensidade de fluorescência considerável, apresentando uma alta eficiência quântica, tendo baixas perdas de energia por processos não radiativos no sistema, além disso, em determinadas circunstâncias podem apresentar emissão laser caracterizado como emissão laser aleatório que apresentam diversas aplicações tecnológicas incluindo sensoriamento, aplicação óptica e imageamento em áreas biomédicas [12-14,38].

2 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho consiste em estudar as propriedades ópticas de amostras híbridas de sílica/orgânico preparadas através do processo sol-gel, no caso amostras dexerogel (amostras vítreas), dopadas com diferentes concentrações de Rodamina-B (RhB), sendo um corante laser com ótimas propriedades luminescentes.

Tal estudo permite a síntese de materiais opticamente ativos, ou seja, que apresentam interessantes propriedades de absorção e emissão de luz na região UV-VIS, sendo assim, estudaremos os espectros de emissão, analisando as características da fluorescência conforme se varia a concentração de RhB nas amostras de xerogel sintetizadas. Além disso, estudaremos a emissão laser das amostras, que apresenta característica de laser aleatório, excitando as amostras obtidas com diferentes concentrações do corante, utilizando um laser pulsado com diferentes potências de excitação.

Especificamente neste trabalho abordamos as seguintes frentes de estudo:

- Fluorescência em função da concentração de RhB:

Caracterizar e estudar o comportamento do espectro de emissão (fluorescência) em função da concentração de RhB em onze amostras distintas de xerogel.

- Emissão devida a monômeros e dímeros:

Analisar mais detalhadamente a alteração do espectro de emissão em relação aos monômeros e dímeros conforme o aumento da concentração de RhB.

- Emissão Laser aleatório:

Estudar e evidenciar o espectro de emissão laser aleatório em duas amostras de xerogel com concentração de 19,3 mM (amostra 1a) e 9,65 mM (amostra 2) de RhB.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O processo sol-gel

A técnica que permite a produção de materiais vítreos, partindo de soluções precursoras, denominada processo sol-gel é muito vantajosa no que diz respeito a sua síntese, isso porque a temperatura de preparação não se distancia da temperatura ambiente, desse modo a produção de amostras vítreas é otimizada em comparação a produzida de forma tradicional que seria através da fusão tendo uma maior demanda de energia para se obtê-los [16]. Dentre os diversos materiais que podemos desenvolver via processo sol-gel, temos os materiais híbridos de Sílica/orgânico denominados ORMOSIL (*Organically Modified Silicates*) que será o foco deste trabalho.

Os materiais a base de silício utilizados para solução precursora são conhecidos como alcóxidos metálicos ou alcóxidos de silício, de forma que os alcóxidos utilizados neste trabalho são os compostos 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) e tetraetilortosilicato (TEOS) [14] e suas respectivas estruturas se encontram na figura 2 e 3.

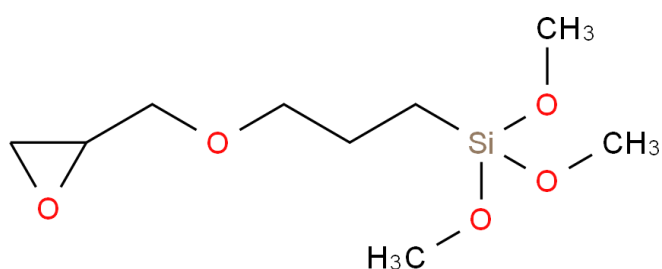


Figura 2 – Estrutura molecular do 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS).

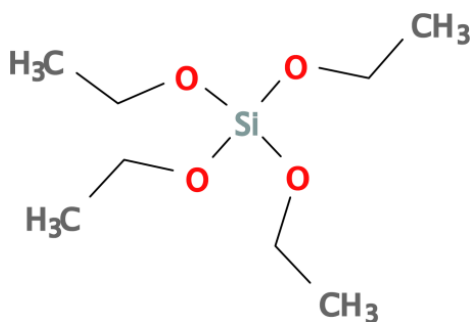


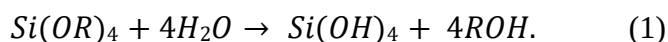
Figura 3 – Estrutura molecular do tetraetilortosilicato (TEOS).

A síntese destes materiais seguem algumas etapas, tais como a mistura dos compostos precursores GPTS e TEOS gerando a fase *sol* que seriam as partículas em suspensão coloidal, posteriormente teríamos o processo de gelificação com a agregação das partículas formando moléculas maiores e, por fim, o envelhecimento da fase gel e secagem gerando variados tipos de materiais.

3.2 Obtenção do *sol*

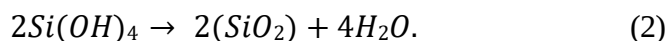
Para prepararmos o *sol*, precisamos misturar os alcóxidos GPTS/TEOS formando a solução precursora, estes compostos são populares, visto que reagem com a água, de forma que ocorre sua quebra gerando a hidroxila (OH^-), reação esta conhecida como hidrólise. Na descrição do processo para se obter o *sol*, precisamos de três reações como, por exemplo, a reação de hidrólise que proporciona a troca do grupo alcóxi (RO^-) com os radicais hidroxila (OH^-), este processo será descrito na equação 1, além das reações de condensação que irão gerar como produto água e álcool, descritas nas equações 2 e 3[1].

Reação de hidrólise:

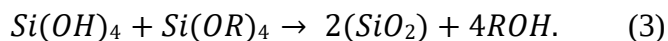


Na reação de hidrólise ocorre a ligação do radical hidroxila (OH^-) proveniente da quebra da molécula de água com o metal, neste caso o silício ionizado (Si^{4+}), além de haver ligação do hidrogênio (H^+) com o grupo alcóxi (RO^-). Desse modo, os radicais (RO^-) são trocados por radicais (OH^-), podendo se dizer que ocorreu uma hidrólise completa. As reações seguintes serão as de condensação.

Reação de condensação tendo água como produto final:

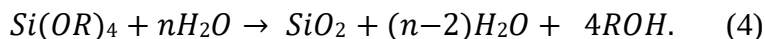


Reação de condensação tendo álcool como produto final:



Nas equações (2) e (3), temos as reações de condensação, de forma que na equação (2) o produto será água (H_2O), enquanto que na equação (3) o produto será o álcool (ROH), essas reações podem ocorrer em cadeias e, assim, serem chamadas de policondensação. Desse

modo, com os produtos obtidos através das reações químicas teremos uma solução coloidal descrita através da equação global na equação (4).



Portanto, os produtos obtidos através das reações são álcool, água e sílica. Para diminuirmos o tempo da reação usa-se um catalisador básico ou ácido.

3.3 Processo de gelificação e envelhecimento

Preparada a fase *sol* com a mistura e hidrólise dos alcóxidos a base de silício GPTS/TEOS temos partículas sólidas não poliméricas dispersas em uma solução coloidal, estas partículas podem se aglomerar devido algum estímulo, e assim formar moléculas maiores como por exemplo macromoléculas. O gel é formado quando uma molécula grande ocupa toda a solução, de forma que aparecerá um único *cluster* (gel), este agrupamento se dá através de colisões entre *clusters* menores (micro géis), que por sua vez estão coexistindo com a fase *sol*. O material se torna rígido e mais viscoso conforme os aglomerados vão se agrupando e tal processo é descrito como gelificação. O tempo para ocorrer o processo depende do pH do sistema, de modo que na fase *sol* pode se manter estável por um longo período com pH constante, no entanto, se aumentarmos o pH o processo de gelificação será ativado [17].

Devido a termos aglomerados na forma de *sol*, as amostras precisam passar pelo processo de envelhecimento ficando em repouso por longos períodos, sendo assim fornecendo mais tempo para esses aglomerados se ligarem na rede deixando a estrutura mais rígida.

3.4 Processo de secagem e densificação

Através desta técnica podemos obter diversos tipos de materiais que irá depender da forma de secagem que foi realizada, este processo consiste no desaparecimento de toda fase líquida, restando apenas o material sólido que seria o gel seco [18]. Na figura 3 temos exemplos mais detalhados dos possíveis materiais que podem ser obtidos.

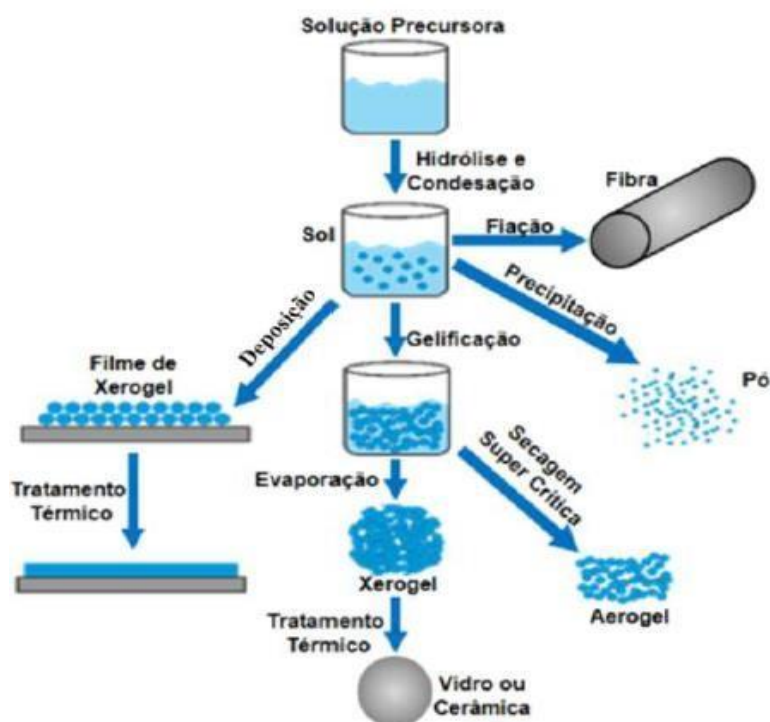


Figura 4 – Materiais híbridos de Sílica/orgânico diversos obtidos [19].

No processo de gelificação temos o aparecimento de um gel úmido consistindo de uma estrutura rígida imersa em uma fase líquida. O processo de secagem consiste no desaparecimento de toda fase líquida, restando apenas o material sólido que seria o gel seco. Os produtos finais que podem ser obtidos são: Aerogel (do grego *aero* = ar) obtido através da secagem supercrítica, ou seja, toda fase líquida é extraída de forma supercrítica, não havendo alteração no seu volume; criogel (do grego *crio* = frio) sendo a extração do líquido por sublimação ou congelamento; e xerogel (do grego *xero* = seco) sendo por evaporação lenta a extração da fase líquida, o volume final é menor em comparação ao gel úmido. Este último processo será utilizado como foco no trabalho.

3.5 Rodamina-B (RhB)

As Rodaminas, conhecidas como corante laser devido apresentarem emissão laser em comprimento de onda bem definido, fazem parte de uma família de moléculas orgânicas conhecidas como Xantenos que apresentam propriedades luminescentes de grande interesse. O grupo dos Xantenos é caracterizado pelo surgimento de um anel tricíclico, sendo uma estrutura química consistindo na presença de três anéis centralizados. Dentre as possíveis Rodaminas existentes, podemos destacar a Rodamina- B (RhB), corante utilizado na

incorporação (dopagem) na solução preparada via processo sol-gel para estudo da fluorescência e emissão laser aleatório. Sua estrutura molecular está representada na figura 5.

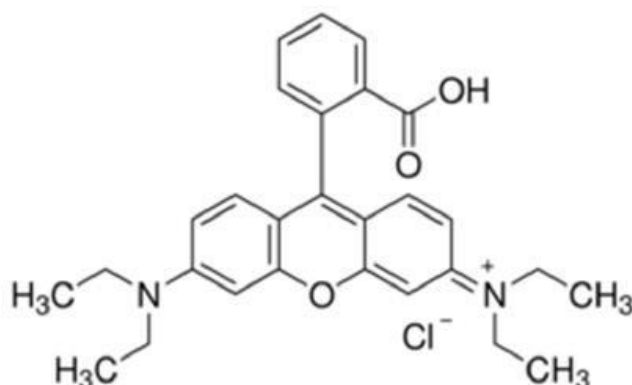


Figura 5 – Estrutura molecular do corante laser Rodamina-B (RhB).

Na figura 5 podemos notar a presença dos três anéis no centro da molécula, sendo o anel tricíclico caracterizando as Rodaminas no grupo dos Xantenos. Estas moléculas são utilizadas como estudo devido sua alta intensidade de fluorescência e alta eficiência quântica, definida como a razão entre os fótons emitidos pelos absorvidos, significando que essas moléculas não perdem energia por processo não radiativo de forma significativa, ou seja, não prejudica sua fluorescência, apresentando eficiência quântica entre 50~70% [12,20]. No entanto, podemos modificar suas propriedades luminescentes alterando o sistema, como no caso deste trabalho onde diferentes amostras de xerogel foram dopadas com diferentes concentrações de RhB de forma a ocorrer mudanças na emissão de luz demonstradas nos resultados.

3.6 Dimerização

Corantes orgânicos dispersos em um líquido são usados como meio ativo para ação laser. Tais corantes tendem a formar agregados moleculares como dímeros ou até polímeros, os primeiros são formados por dois monômeros que são moléculas mais simples, enquanto que os últimos são formados por vários monômeros. A formação desses agregados está relacionada com o aumento da concentração dos corantes orgânicos na solução, pois haverá um aumento nas interações entre elas conforme se aumenta a concentração e consequentemente, teremos uma alteração significativa no espectro do corante devido a mudança nos níveis de energia devido a formação desses agregados [37,39].

Na figura 6 temos um esquema do diagrama de níveis de energia da molécula orgânica

Rodamina-B mostrando as possíveis transições eletrônicas envolvendo monômeros e dímeros e os processos de absorção e emissão dessas espécies moleculares.

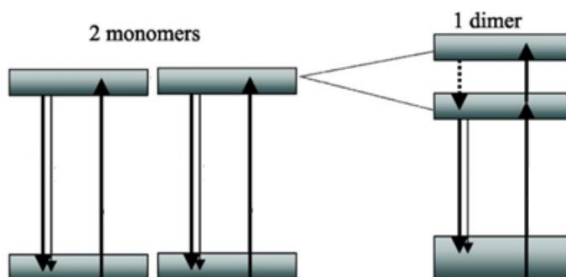


Figura 6 – Diagrama de níveis de energia para Rodamina-B (RhB). Representação dos níveis de energia de monômeros e de um dímero por eles formados [39].

3.7 Processo de Fluorescência

Através do estudo da espectroscopia óptica temos o processo de absorção (ou excitação) e emissão da luz pela matéria (luminescência), de modo que a emissão pode ser caracterizada como fluorescência, onde os métodos espectroscópios de análise consistem na medida da quantidade de luz emitida por moléculas ou átomos. O fenômeno físico envolvido nestes processos são as transições eletrônicas entre níveis de energia atômicos ou moleculares. Para explicação de como ocorre os processos de excitação e emissão da radiação eletromagnética pela matéria temos o diagrama de Jablonski ilustrado na figura 7.

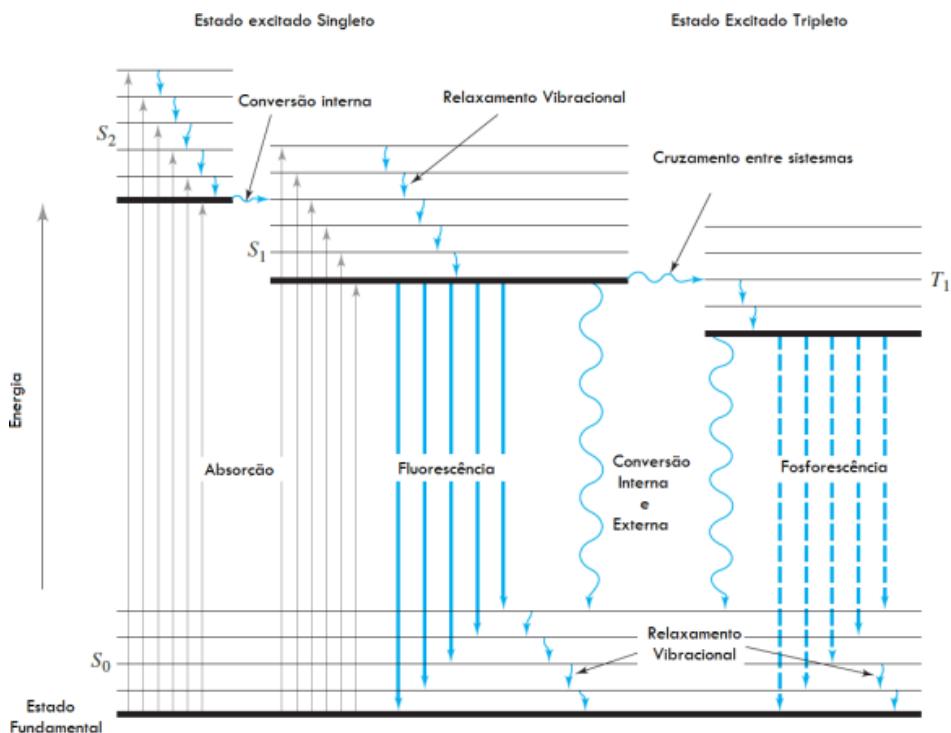


Figura 7 – Diagrama de Jablonski [32].

Primeiramente, caso tenhamos um feixe de luz com uma determinada intensidade I_0 incidindo sobre uma amostra, o fóton que constitui o feixe apresenta energia $E = h\nu$, com h sendo a constante de Planck e ν a frequência da luz, poderá ser absorvido pelo elétron localizado no estado fundamental e transicionar para um estado excitado de maior energia. Para que isso ocorra o elétron precisa vencer uma barreira que é determinada como energia de gap, definida como a energia mínima necessária para excitar um átomo. Tal barreira é diferente para materiais distintos, além disso, quanto maior a distância entre um nível eletrônico para outro maior será a energia de gap, ou seja, a energia de excitação irá aumentar.

Depois de vencer a barreira, os elétrons podem decair entre os níveis vibracionais do estado excitado de forma não radiativa, ou seja, sem emissão de luz e, por fim, decair para estado fundamental emitindo luz. Temos dois processos de emissão, tanto a fluorescência quanto a fosforescência, porém este último processo é menos provável que ocorra, pois precisa que haja uma inversão de spin. O processo de fluorescência ocorre transição dos estados singletos (S_n) para o estado singlete fundamental (S_0), enquanto que a fosforescência a transição seria do estado tripleto (T) para o estado fundamental (S_0), processo mais lento que a fluorescência.

Como há perdas de energia por processos não radiativos, os espectros de emissão estarão deslocados em relação ao espectro de absorção para maiores comprimentos de onda, evidenciando a dissipação energética, chamado de deslocamento Stokes. Os processos de perda de energia são: relaxação vibracional ocorre à perda do excesso de energia vibracional para o meio, podendo aumentar a temperatura do sistema; conversão interna o elétron pode decair para um nível energético de menor energia sem emissão por conta da superposição dos níveis vibracionais de maior energia com os de menor energia de um estado eletrônico; conversão externa sendo a transferência de energia entre colisões com as moléculas excitadas com outras moléculas presentes na solução; e cruzamento intersistemas processo onde ocorre inversão do spin de elétron excitado para poder transitar para o estado tripleto [21,22].

3.8 Emissão laser

Laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) seria um processo de amplificação da luz através de emissão estimulada de radiação. O primeiro laser foi desenvolvido em 1960 por Theodore Harold Maiman [23]. Conhecido como laser de rubi, consiste em um laser de estado sólido, significa que o meio ativo (cristal de rubi) que irá proporcionar ganho óptico, ou seja, será responsável pela emissão da luz, é um material sólido. Temos lasers onde o meio ativo pode ser líquido, no caso de corante laser ou um gás como laser de gás carbônico (CO₂), além desses temos inúmeros outros tipos de laser. Na figura 8 temos a representação dos componentes básicos que constituem um laser de rubi.

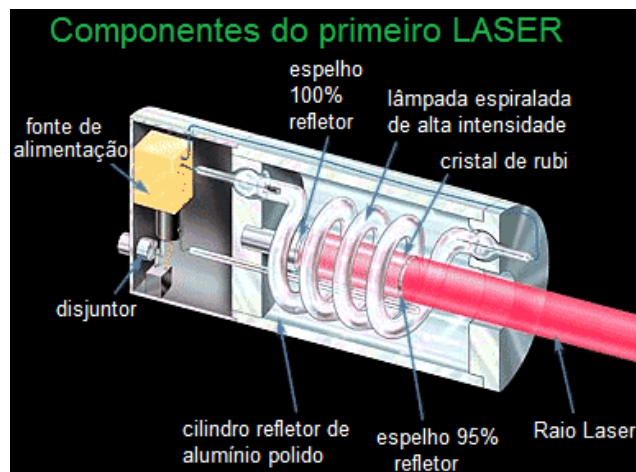


Figura 8 – Esquema do laser de rubi. Adaptado de [24].

O cristal de rubi, na forma de cilindro sendo o meio ativo, irá proporcionar ganho óptico. O feixe de luz, oriundo de uma lâmpada flash, sendo a parte em espiral, irá passar através do rubi, servindo como excitação do meio. Uma característica do laser de rubi é sua emissão bem intensa em um comprimento de onda bem definido na região do vermelho. Einstein propôs, em 1916, uma idéia de que ocorreria uma espécie de emissão estimulada em nível atômico, ou seja, um fóton ao interagir com um átomo excitado produziria outro fóton de propriedades semelhantes, com mesmo comprimento de onda, oscilam em fase e caminhando na mesma direção. Certo, dito isso, como ocorre o processo de emissão estimulada de radiação? Para responder esta pergunta na imagem da figura 9 temos um exemplo de como ocorre o processo de emissão estimulada de radiação.

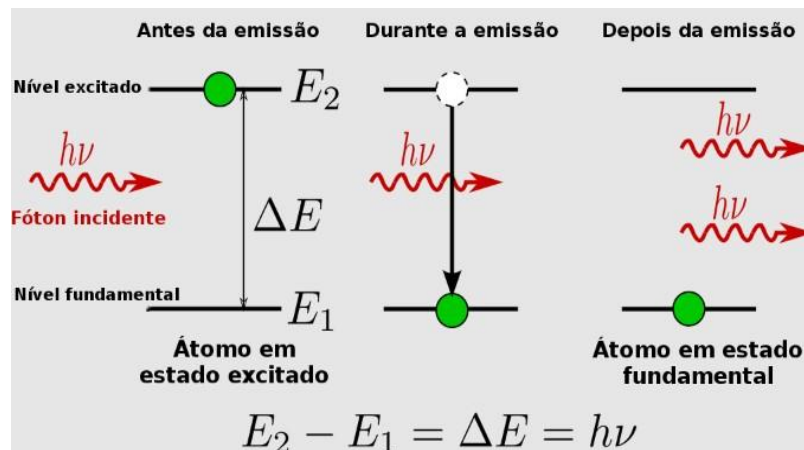


Figura 9 – Esquema que demonstra o processo de emissão estimulada de radiação [25].

Neste esquema, temos um elétron ocupando o estado excitado, este elétron não decairá espontaneamente, porém será perturbado por um campo eletromagnético externo, ou seja, um fóton proveniente do decaimento espontâneo de um átomo vizinho irá estimular o decaimento do elétron e, assim, surge à produção de um fóton com algumas similaridades ao fóton inicial. Dessa forma, temos dois fótons que irão estimular outros átomos a emitirem radiação ocorrendo um efeito avalanche, de forma a ajudar na emissão estimulada. Além disso, um método utilizado para confinar esses fótons emitidos no meio para estimular a emissão em outros átomos é obtido em geral por espelhos fixados nas extremidades do sistema possibilitando que eles atravessem muitas vezes o meio, conhecido como cavidade óptica. Portanto, para termos emissão laser precisa-se que os átomos estejam com sua população invertida, ou seja, termos mais átomos com os elétrons ocupando o estado excitado em relação ao número de átomos com elétrons no estado fundamental para que haja emissão estimulada em conjunto com uma cavidade óptica que possibilita a realimentação do sistema e amplificação de luz [26].

3.9 Laser aleatório

O fenômeno de laser aleatório (random laser) apresenta funcionamento semelhante ao laser convencional, entretanto a amplificação óptica do sistema é devida ao espalhamento múltiplo e desordenado dos fótons no meio ativo. Como citado anteriormente, lasers convencionais utilizam a cavidade óptica, formada por espelhos, para realizarem a amplificação de luz (ou realimentação), enquanto que em lasers aleatórios não há necessidade deles. Temos dois tipos de realimentação para os lasers aleatórios, tanto incoerente quanto coerente, no primeiro os efeitos de interferência são desprezados, em outras palavras temos uma fonte de excitação externa, podendo ser através de um laser convencional, excitando o material que está dopado com corante laser que é uma molécula que apresenta alta luminescência, os fótons serão espalhados múltiplas vezes de forma aleatória dentro do material ocasionando emissão amplificada. Para ocorrer o processo de espalhamento é necessário que tal material possua centros espalhadores de luz aliados a um meio ativo laser [14,26-28,38].

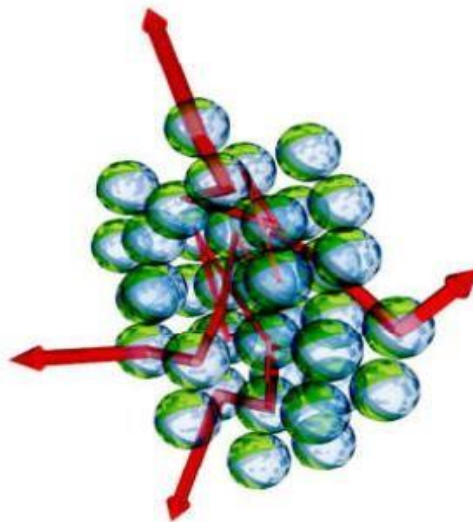


Figura 10 – Representação da luz sendo espalhada aleatoriamente em um meio ativo contendo centros espalhadores [26].

A figura 10 ilustra os centros espalhadores de luz sendo as esferas na imagem, enquanto que as setas representam os caminhos aleatórios percorridos pelos fótons por causa dos choques consecutivos entre esses espalhadores e, dependendo da intensidade de excitação, pode-se ocasionar emissão laser aleatório que é caracterizada pela alta intensidade de emissão com comprimento de onda bem definido e estreitamento do espectro.

4 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Preparação das amostras

Os materiais híbridos de sílica/orgânico a base de GPTS e TEOS utilizados para medidas de fluorescência e emissão laser aleatório foram xerogéis que são amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de RhB. As etapas de preparação do sol e, posteriormente o processo de gelificação, densificação, e secagem resultando nas amostras para estudo são descritas a seguir.

Inicialmente, os materiais utilizados para preparação das amostras são: GPTS; TEOS; Ácido Nítrico (HNO_3); Rodamina-B (RhB); Água destilada e deionizada. O *sol* é sintetizado, a primeiro momento, através da mistura dos materiais precursores TEOS e GPTS juntamente com etanol mantendo a mistura em condição de refluxo a uma temperatura de 80 °C com agitação mecânica por cerca de 30 minutos. Após essa etapa, com adição de água e ácido nítrico ocorre o processo de hidrólise ácida e simultânea dos alcóxidos GPTS e TEOS na condição de refluxo a temperatura controlada de 80 °C por 24 horas, formando uma solução coloidal (*sol*) de sílica/orgânico homogênea e transparente. Em seguida, o *sol* obtido foi dopado com soluções de RhB em etanol previamente preparadas com diferentes concentrações [29]. Alíquotas das soluções coloidais de sílica/orgânico preparadas com diferentes concentrações de RhB foram dispostas em frascos lacrados, e com o processo de gelificação e secagem lenta e densificação a 40 °C, foram obtidas amostras híbridas de xerogéis com RhB, livre de trincas e com alta qualidade óptica (Fig. 11).



Figura 11 – Amostras de xerogel dopados com diferentes concentrações de RhB. A concentração aumenta de 0,039 até 19,3 mM da direita para esquerda [29].

4.2 Técnicas Experimentais para caracterização

Nesta parte, serão abordados os aspectos experimentais e teóricos da absorção e emissão óptica UV-Vis.

4.2.1 Espectroscopia de Absorção óptica UV-Vis

Inicialmente, temos um espectrofotômetro de absorção sendo o aparato experimental de medida da absorbância (A) na região do ultravioleta e visível (UV-VIS). Através desta técnica podemos analisar a radiação absorvida ou transmitida por um material. Tal processo de análise consiste em fazer passar um feixe de luz com intensidade I_0 sobre um material de estudo e medir a intensidade I que o atravessa. A absorção é uma característica intrínseca de cada material, pois depende da substância ali presente, além disso, ela também dependerá da espessura e da composição da amostra.

O feixe que incide sobre a amostra com intensidade I_0 poderá sofrer espalhamento I_E , absorção I_A , reflexão I_R e /ou transmissão I caracterizado pela equação (5)

$$I_0 = I_E + I_A + I_R + I \quad (5)$$

A energia absorvida pelas moléculas proveniente dos fótons poderá ser convertida em calor, por conta do choque entre as moléculas vizinhas aumentando a energia cinética, vibração ou serem emitidos por processos radiativos como fluorescência ou fosforescência. Dessa forma, o feixe inicial I_0 será sempre maior que o transmitido I . A imagem da figura 12 ilustra essa diferença entre o feixe incidente com o transmitido.

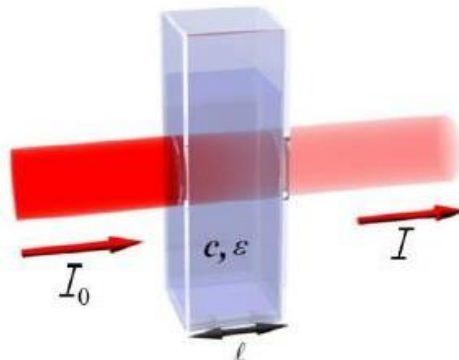


Figura 12 – Feixe de luz com intensidade I_0 atravessando uma amostra resultando no feixe transmitido de intensidade I [30].

A relação que descreve a intensidade transmitida com a incidente é dada pela lei de Lambert-Beer, sendo:

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (6)$$

De modo que α representa o coeficiente de absorção linear e l a espessura da amostra. A transmitância T é definida como sendo a razão de I por I_0 , indicando que quanto maior for o valor de I , maior será a transmitância, enquanto que se $I = 0$ implica que $T=0$, ou seja, nenhuma luz foi transmitida.

Já a definição de absorbância (A) é dada por

$$A = \log \frac{I_0}{I} \cong \alpha l = \epsilon c l. \quad (7)$$

Com $\alpha = \epsilon c$ sendo ϵ a absortividade molar e c a concentração molar, de modo que

$$A = \epsilon c l. \quad (8)$$

Portanto, a equação (8) sendo a lei de Beer diz que a absorbância depende linearmente da concentração de absorvedores e espessura da amostra [30,31].

4.2.2 Espectrofotômetro de Absorção UV-Vis

O aparato experimental utilizado para efetuar as medidas de absorção fornecendo o espectro de absorção em função do comprimento de onda foi o espectrofotômetro de absorção (Varian Cary 50) destacado na figura 13.

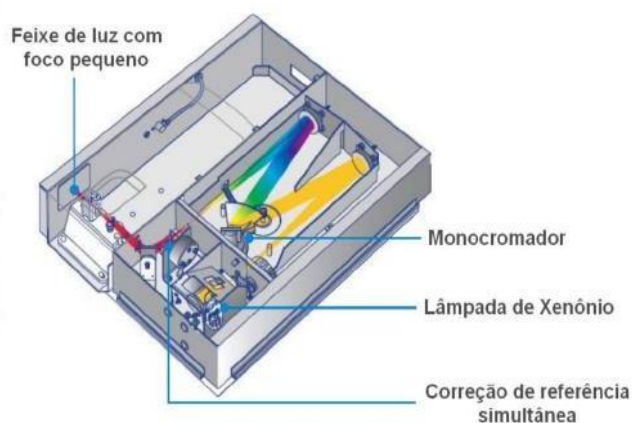


Figura 13 – Espectrofotômetro de absorção óptica (Varian Cary 50).

No equipamento de medida temos uma fonte de luz que através de um monocromador permitirá sintonizar vários comprimentos de onda, ou seja, são separados de forma individual varrendo todo o espectro selecionado. O feixe luminoso então incide sobre a

amostra e conhecido o valor de I_0 e I consegue-se gerar o espectro de absorção em função do comprimento de onda da luz, fornecido por um software atrelado a um computador.

4.2.3 Espectroscopia de Emissão UV-Vis

No caso da medida de intensidade de fluorescência o equipamento utilizado será um espectrofotômetro de emissão UV-Vis. Para se fazer a análise precisa-se excitar uma amostra com um feixe de luz de intensidade I_0 e, como resultado a amostra terá uma intensidade de luz emitida I_f e também uma intensidade transmitida I não absorvida pela amostra. Serão efetuadas as medidas de fluorescência I_f para diferentes comprimentos de onda emitidos pela amostra. O processo de fluorescência foi descrito com mais detalhes na seção 3.7 deste trabalho utilizando o diagrama de Jablonski (Fig. 7). Em resumo, os elétrons serão excitados por um comprimento de onda apropriado resultando na transição desta partícula para níveis maiores de energia, tal transição ocorre do estado fundamental singlete para um estado excitado singlete. Para retornar ao estado fundamental podem ocorrer processos não radiativos ou radiativos caracterizando a fluorescência.

4.2.4 Espectrofotômetro de Emissão UV-Vis

O aparato experimental usado para aquisição dos dados fornecendo o espectro de fluorescência das amostras estudadas foi o espectrofotômetro de emissão UV/Vis (Cary Eclipse) mostrado na figura 14.

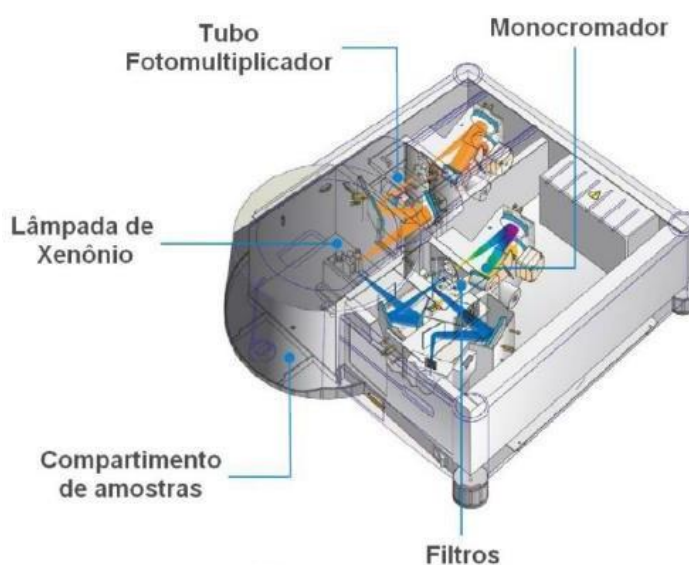


Figura 14 – Espectrofotômetro de emissão óptica (Cary Eclipse).

Para efetuar as medidas através do equipamento, temos uma fonte de luz para excitação da amostra sendo uma lâmpada de xenônio, de forma que poderá selecionar os comprimentos de onda desejados através de um monocromador com os feixes sendo direcionados por espelhos até alcançar a amostra. Neste caso, haverá o feixe de luz emitido I_f e o transmitido I , o feixe originado pela fluorescência será disperso por um prisma e será medido a intensidade de fluorescência para todos os comprimentos de onda emitidos pela amostra.

4.2.5 Medida da Emissão Laser Aleatório

As medidas da emissão laser aleatório foram realizadas pelo grupo do Prof. Dr. Márcio A.R.C. Alencar e Prof. Dr. José Joatan R. Jr do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Conjuntos de medidas de emissão laser aleatório foram obtidos para duas amostras distintas de xerogel, dopadas com 19,3 mM (amostra 1a) e 9,65 mM (amostra 2), como mostradas na figura 15. Para excitação das amostras foi usado um laser pulsado de Nd:YAG (*neodymium-doped yttrium aluminium garnet*) com largura de pulso de 5 ns e comprimento de onda de excitação de 532 nm. Para aquisição dos dados foi utilizado também um espectrômetro de emissão Ocean Optics [14].

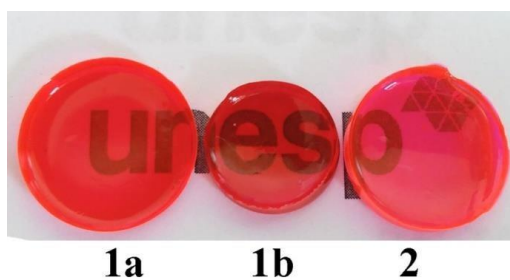


Figura 15 – Amostras vítreas GT:RhB com concentração de 19,3 mM (1a) e 9,65 mM (2) de RhB.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos a seguir seguem a seguinte sequência: Estudo da absorção óptica e fluorescência em função da concentração de RhB nas amostras; Estudo da emissão de monômeros e dímeros de RhB por deconvolução dos espectros de fluorescência; Emissão laser aleatório.

Na Tabela 1 apresentamos o conjunto de amostras estudadas com as respectivas concentrações de Rodamina-B determinada por medidas de densidade, para cada amostra sólida de xerogel obtido (vide Fig. 11).

Tabela 1 – Amostras de xerogel obtidas com diferentes concentrações de RhB.

Xerogel (amostras vítreas)	Concentração de RhB (mmol/L ou mM)
1	19,3
2	9,65
3	6,562
4	4,825
5	3,86
6	1,93
7	0,965
8	0,385
9	0,193
10	0,0965
11	0,039

5.1 Estudo da Fluorescência

Antes de apresentarmos os resultados acerca do comportamento da fluorescência para as 11 amostras de xerogel dopadas com diferentes concentrações de RhB, mostraremos o espectro de absorção óptica da amostra de número 11 com 0,039 mM de RhB, apresentado na figura 16.

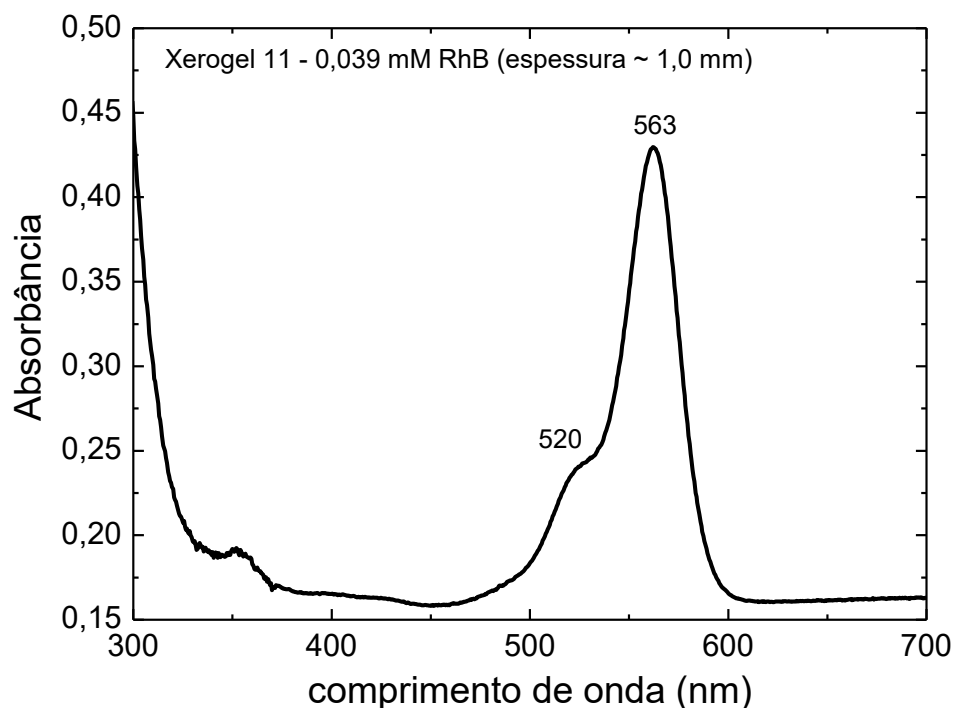


Figura 16 – Espectro de absorção óptica da amostra 11 com 0,039 mM de RhB.

Através do gráfico da figura 16 podemos observar duas bandas principais de absorção localizadas em 520 nm e 563 nm na amostra menos concentrada. Dado o exemplo do espectro de absorção agora podemos trazer o estudo dos espectros de emissão das amostras. Suas respectivas concentrações estão descritas na tabela 1.

Foi verificado que a absorbância cresce linearmente com o aumento de concentração por medidas de absorção óptica em amostras com concentração de RhB de 0,039 até 0,385 [29]. Amostras mais concentradas apresentam dificuldade de medida da absorbância devido a altíssima absorção da Rodamina-B.

Para as medidas de fluorescência das amostras com diferentes concentrações de RhB estas foram excitadas com comprimento de onda de 350 nm. A figura 17 mostra a intensidade de fluorescência para os xerogéis com diferentes concentrações do corante laser Rodamina-B.

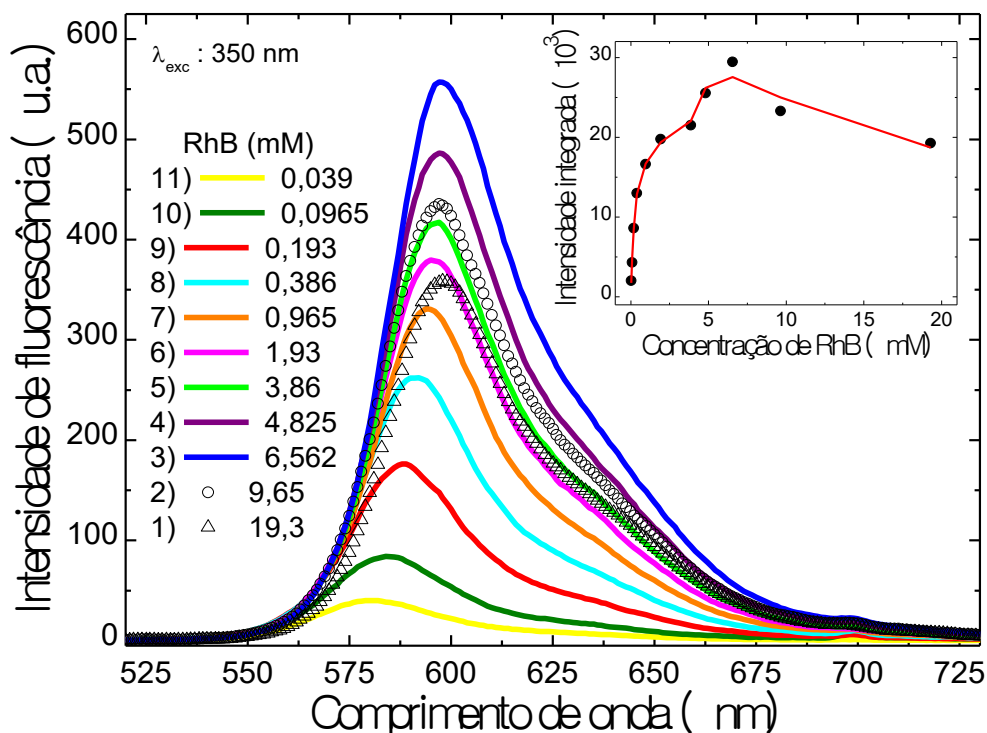


Figura 17 – Espectro de intensidade de fluorescência em função da concentração de RhB.

Analisando o gráfico da figura 17 é possível notar que as amostras apresentaram uma intensidade significativa de emissão em torno de 600 nm, estando em concordância com o valor apresentado na literatura [12], além disso, nota-se que a intensidade de emissão aumenta com a concentração de dopante até atingir um limite na concentração de 6,562 mM de Rodamina-B. Logo após atingir esse pico a intensidade começa a decair mesmo aumentando a concentração, contrariando a intuição de que quanto mais moléculas no sistema mais fótons seriam emitidos por emissão espontânea de radiação. Tal fenômeno será discutido mais adiante. O gráfico no canto superior da figura 17 mostra como a área abaixo de cada da curva de emissão (intensidade de emissão integrada) varia conforme a concentração. Além disso, nota-se também que os picos de intensidade sofreram um deslocamento para maiores comprimentos de onda, ou seja, ocorre uma diminuição na energia dos fótons emitidos.

Na figura 18 são apresentados os espectros normalizados da intensidade de fluorescência, deixando mais evidente o deslocamento dos picos de emissão para a região do

vermelho, além de evidenciar o aparecimento de uma segunda banda (ombro) de emissão entre os comprimentos de onda de 625 nm até 650 nm. A banda principal de emissão é relacionada à emissão devida a monômeros localizada em comprimento de onda em torno de 600 nm, enquanto que a segunda banda relacionada à emissão dos dímeros em torno de 630 nm [33-35] que por sua vez, são formados devido à diminuição das distâncias entre as moléculas por causa do aumento da concentração do dopante, possibilitando a interação entre elas chamada de interação de Van der Waals.

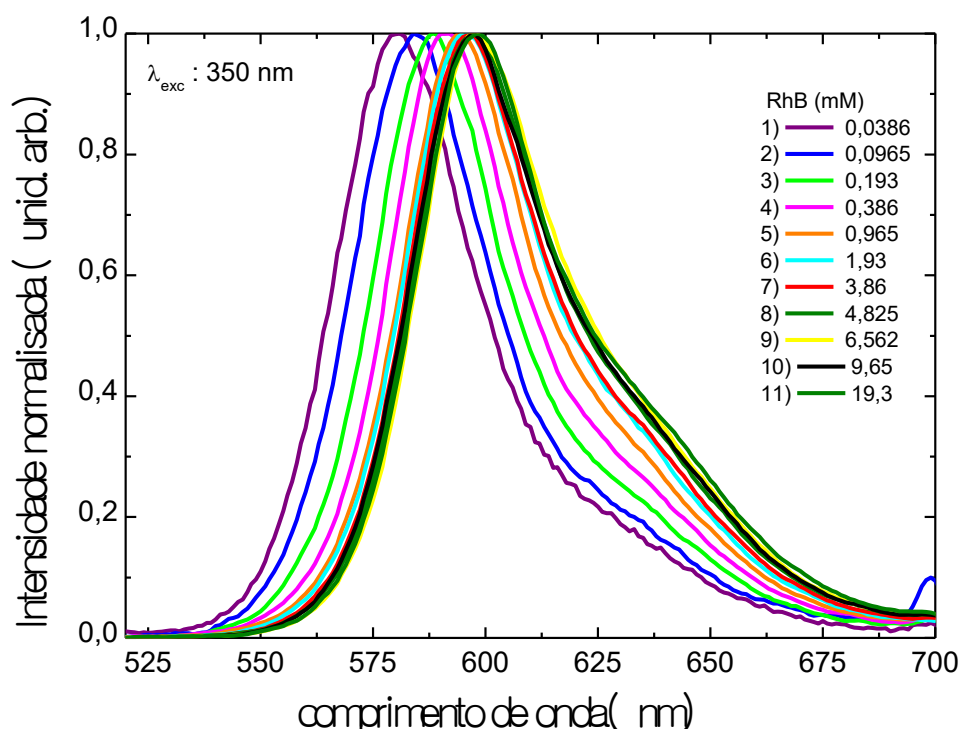
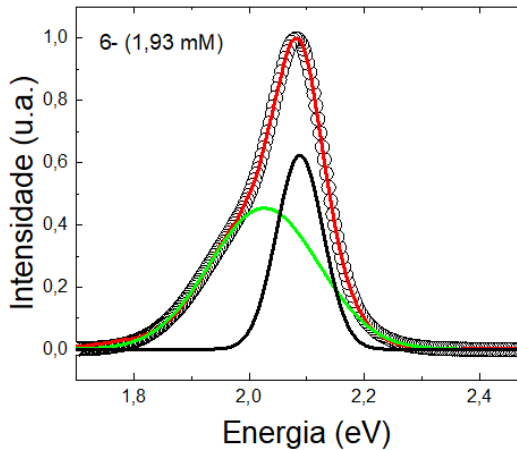
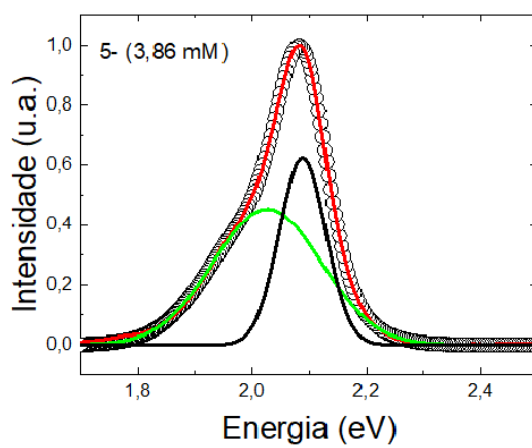
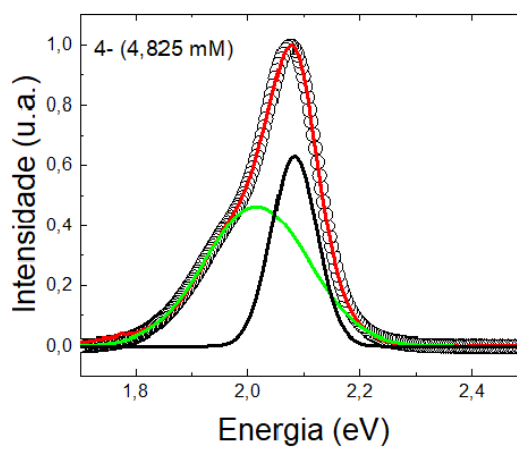
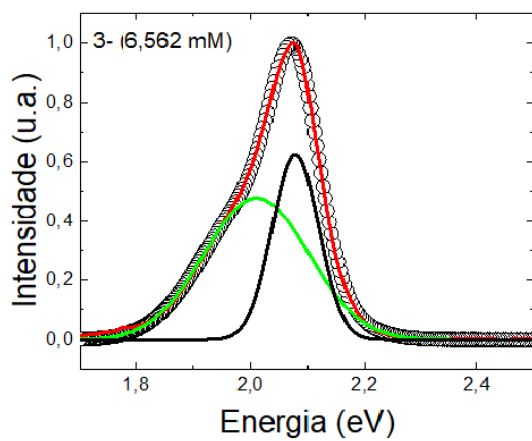
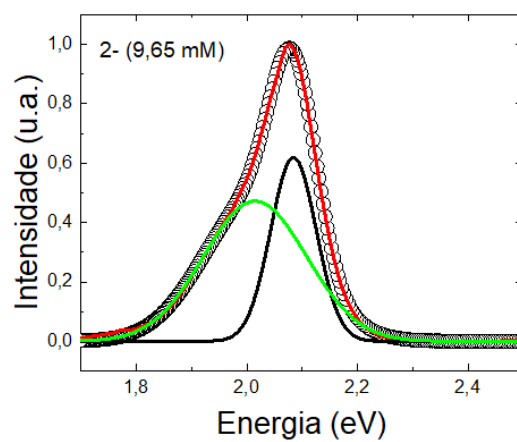
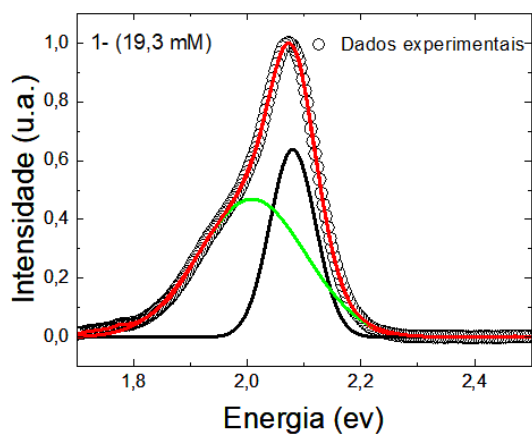


Figura 18 – Intensidade de fluorescência normalizada em função da concentração de RhB.

5.2 Deconvolução dos Espectros de Fluorescência

Na figura 19, temos os espectros de emissão das amostras de xerogel para diferentes concentrações de Rodamina-B. Os círculos representam os dados coletados, enquanto que a curva sobre eles representa a deconvolução do espectro, sendo a soma das duas gaussianas que representam a emissão de monômeros e dímeros [33-35]. A curva gaussiana na região de menor energia simboliza a emissão de moléculas diméricas, já a outra na região de maior energia representa a emissão dos monômeros, lembrando que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Para evidenciar o crescimento e decaimento do espectro de emissão em relação a emissão de dímeros e monômeros, respectivamente com mais clareza podemos juntar em um gráfico somente as gaussianas obtidas das amostras gerando o gráfico da figura 20.



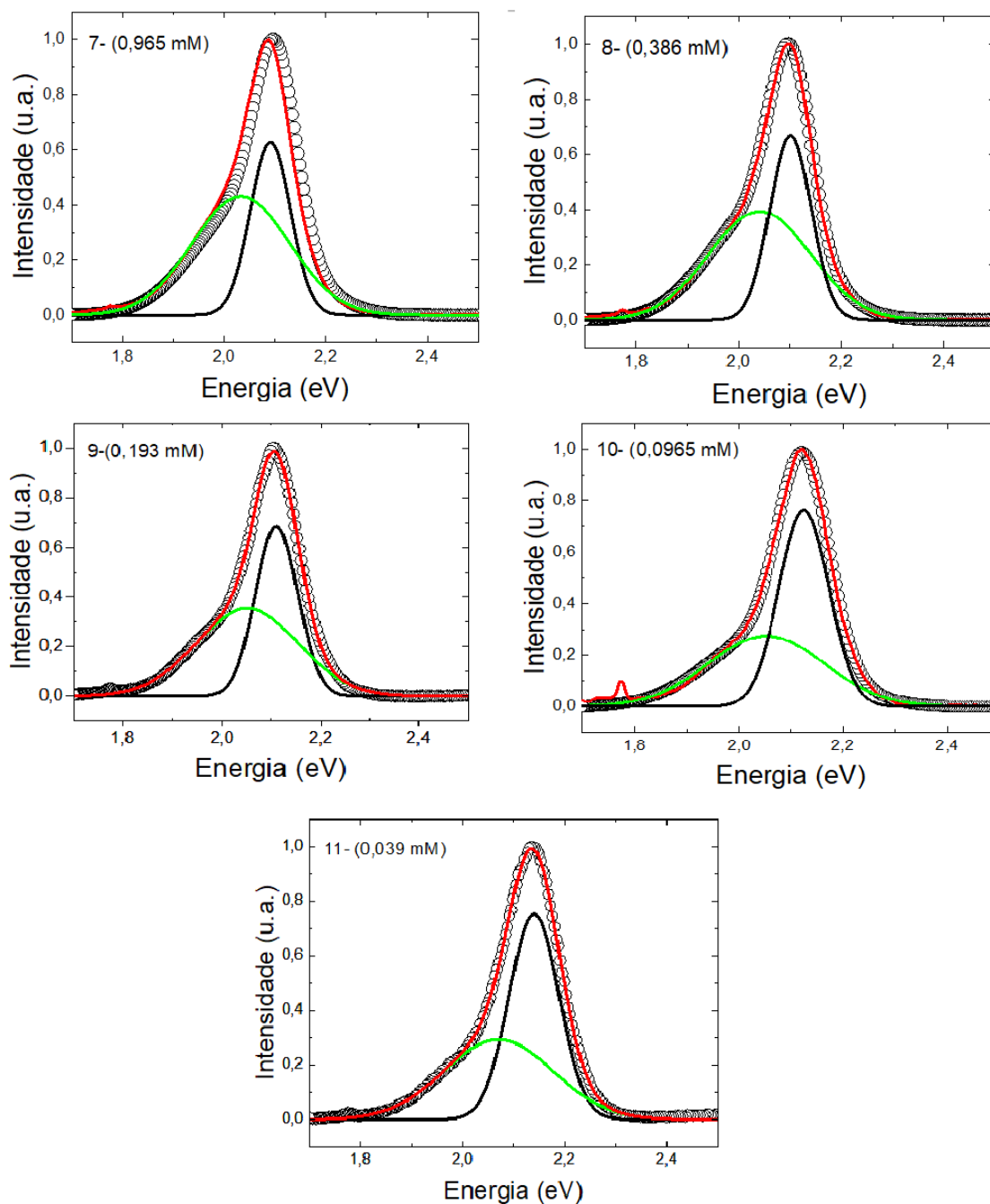


Figura 19 – Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras de xerogel estudadas em função da concentração de RhB.

Com base na figura 20 é possível notar um aumento significativo na emissão em relação aos dímeros, além de uma diminuição na emissão em relação aos monômeros, conforme aumentamos a concentração de Rodamina-B nas amostras. Ademais, fica claro que os picos de emissão sofreram um deslocamento para maiores comprimentos de onda, chamado deslocamento para o vermelho (*red shift*). Através dos gráficos apresentados e os resultados obtidos podemos explicar os fenômenos que ocorreram, tais como a queda de intensidade de fluorescência (*quenching*), e o deslocamento para o vermelho com o aumento da concentração de RhB nas amostras.

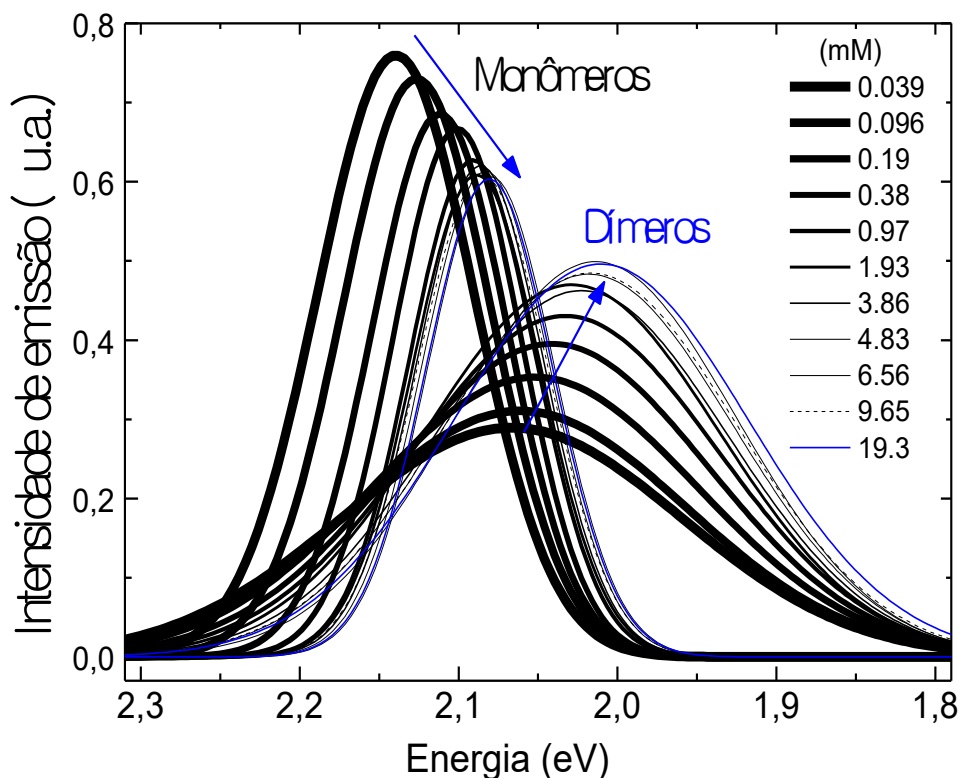


Figura 20 – Deconvolução dos espectros de emissão a respeito de monômeros e dímeros em função da concentração de RhB.

O fenômeno de *quenching* está associado a perdas de energia devido a processos não radiativos citados anteriormente como, por exemplo, relaxação vibracional e conversão interna, de forma que pode ocorrer transferência de energia entre moléculas excitadas com moléculas do solvente através da colisão entre elas devido ao aumento da população do sistema, e consequentemente, menos fótons serão emitidos. A transferência de energia também pode ocorrer entre monômeros excitados e dímeros no estado fundamental, devido ao acoplamento monômero-dímero, estes últimos serão excitados e podem emitir ou não fótons quando seus elétrons retornarem para o estado fundamental, de forma que explica a queda na intensidade de fluorescência dos monômeros e aumento nos dímeros, podendo dizer que esses agregados moleculares são eficientes *quenchers* da emissão dos monômeros [27,33-35].

Já o deslocamento dos picos de intensidade para maiores comprimentos de onda está principalmente associado à alteração dos níveis eletrônicos por conta da formação dos dímeros, esse deslocamento para o vermelho é mais significativo em maiores concentrações de RhB, pois sua formação se dá através da diminuição das distâncias intermoleculares, possibilitando interação entre elas. Além disso, os elétrons podem decair entre níveis vibracionais do estado excitado dissipando energia para o meio, e depois cair para o estado fundamental emitindo luz, como houve perdas de energia por processo não radiativo a energia do fóton emitido será menor, ou seja, sofre deslocamento para maiores comprimentos de onda. Além de haver reabsorção dos fótons que foram emitidos pelos monômeros reabsorvidos pelos próprios monômeros devido à sobreposição parcial da região do espectro de absorção com a emissão dos monômeros, de modo que a absorção ocorre em maiores comprimentos de onda deslocando o espectro de emissão ainda mais [34].

A figura 21 representa o espectro de absorção e emissão de fótons de uma amostra de xerogel dopado com 0,039 mM de Rod-B, com duas bandas de absorção localizadas em torno de 520 nm simbolizando a absorção referente aos dímeros, enquanto que para o comprimento de onda em 563 nm representa a absorção dos monômeros [33,34]. Podemos notar parte do espectro de emissão em relação aos monômeros sobrepondo o espectro de absorção referente aos próprios monômeros, explicando a transferência de energia através da reabsorção dos fótons emitidos pelos monômeros [34].

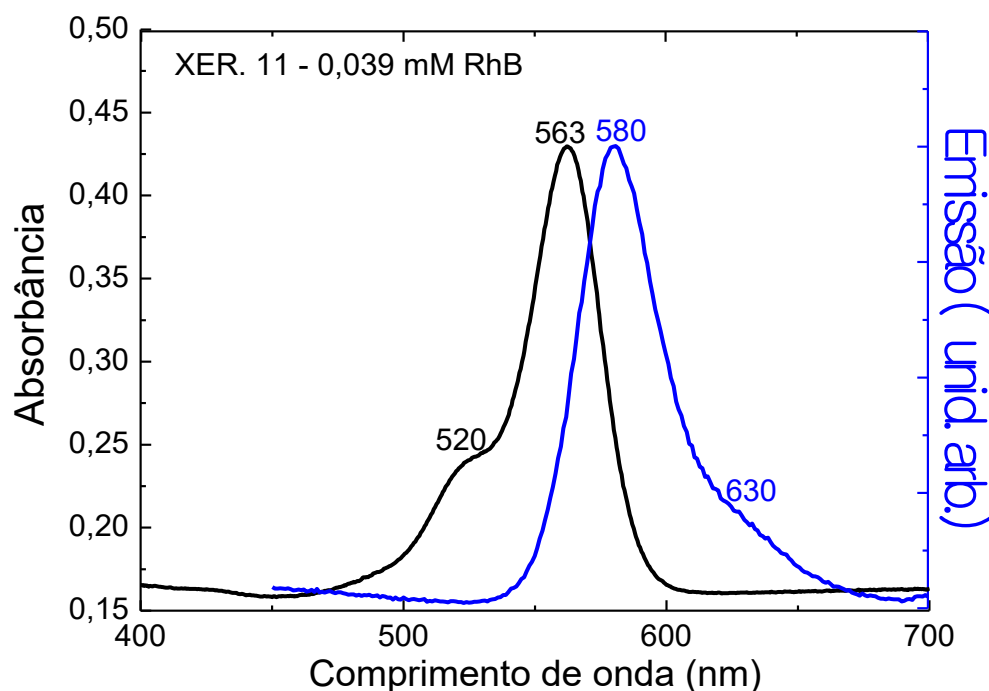


Figura 21 – Espectro de absorção e emissão do xerogel dopado com 0,039 mM de RhB.

5.3 Estudo da Emissão Laser Aleatório

O comportamento da emissão laser aleatório foi detectado em duas amostras de concentração 19,3 mM (amostra 1a) e 9,65 mM (amostra 2) de RhB. Para aquisição das medidas de fluorescência que evidenciam a emissão laser aleatório foi utilizado um laser pulsado de 5ns e 532nm, variando as potencia de excitação laser nas amostras. Através da normalização fica mais evidente o estreitamento dos espectros de emissão conforme se aumenta a intensidade de excitação nas duas amostras de xerogel, indicando que quanto maior a intensidade de excitação mais moléculas estão sendo excitadas possibilitando que haja mais amplificação da luz gerando a emissão laser aleatório, como mostrado nas figuras 22 e 23.

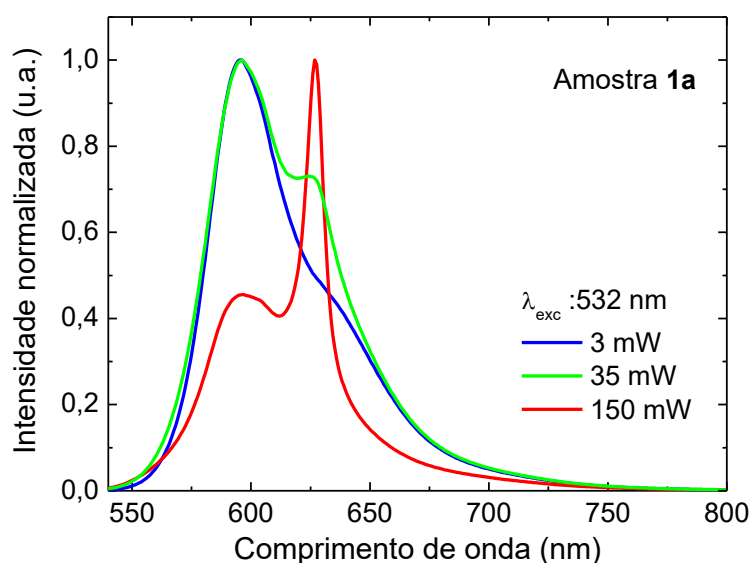


Figura 22 – Espectros de emissão e espectro de laser aleatório (normalizados) para a **amostra 1a** (19,3 mM de RhB), obtidos com diferentes potências de excitação.

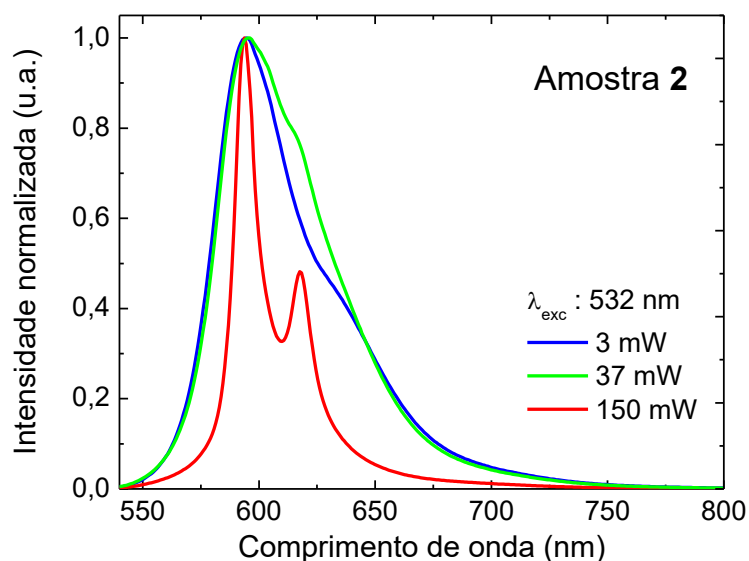


Figura 23 – Espectros de emissão e espectro de laser aleatório (normalizados) para a **amostra 2** (9,65 mM de RhB), obtidos com diferentes potências de excitação.

Os resultados obtidos através das figuras 24 e 25 mostram com mais clareza o surgimento de uma emissão localizada em 630 nm para a amostra com maior concentração de RhB (amostra 1a com 19,3 mM) e 590 nm para a amostra com menor concentração (amostra 2 com 9,65 mM), além disso, ocorre um aumento abrupto na intensidade de emissão e também o estreitamento da banda de emissão conforme se aumenta a intensidade do laser de excitação nas amostras, de forma que tais aspectos acabam evidenciando a emissão laser aleatório.

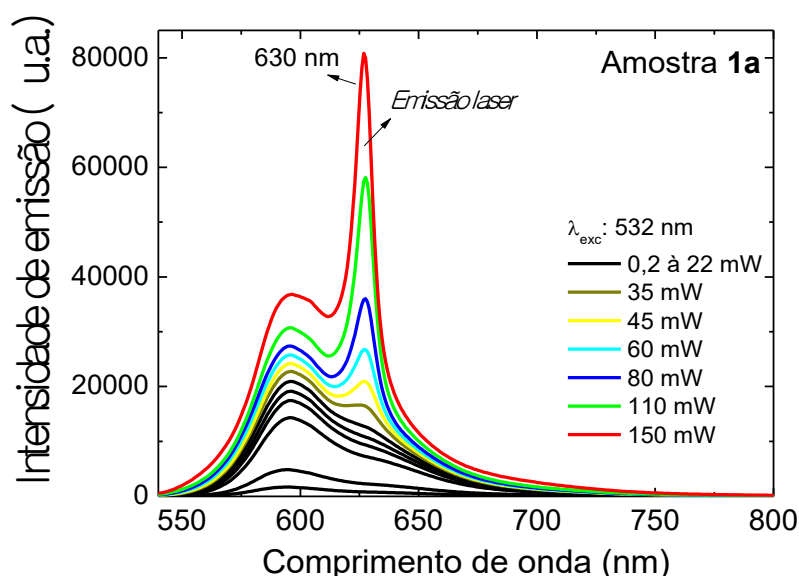


Figura 24 – Espectros de emissão laser aleatório para **amostra 1a** (19,3 mM) com diferentes potências de excitação.

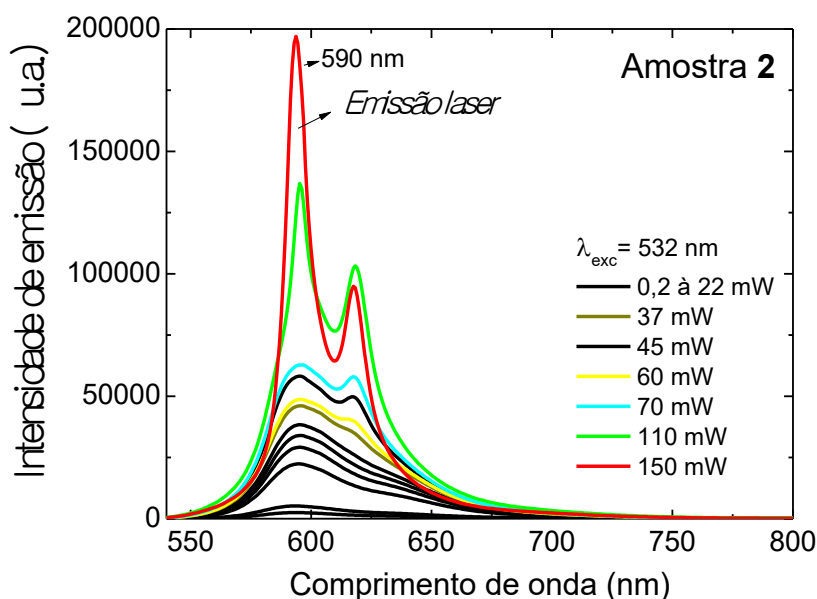


Figura 25 – Espectros de emissão laser aleatório para **amostra 2** (9,65 mM) com diferentes potências de excitação.

Podemos notar, através das figuras 24 e 25, o aparecimento de bandas de emissão em 590 nm e 630 nm, estando associadas à fluorescência relacionada a monômeros e dímeros de RhB, respectivamente [27,28]. Conforme aumentamos a concentração de RhB no sistema (xerogel), as distâncias relativas entre as moléculas ficam cada vez menores possibilitando que haja interação entre elas, em consequência disso, podemos ter a formação dos dímeros e, também, o acoplamento desses agregados moleculares com os monômeros, desse modo aumenta a probabilidade de ocorrer transferência de energia entre monômeros excitados e dímeros no estado fundamental, possibilitando a observação de emissão também em torno de 630 nm, além da emissão em 590 nm devida a monômeros [27].

Portanto, para amostra de maior concentração (1a), irá prevalecer à emissão de dímeros na região de 630 nm devido a maior formação desses agregados e possibilitar maior chance de haver troca de energia dos monômeros para os dímeros, como ocorre semelhantemente no estudo da fluorescência, enquanto que na amostra (2), menos concentrada, prevalece a emissão nos monômeros na região de 590 nm. Vale ressaltar que a amostra (2), menos concentrada apresentou bicromaticidade, pois além da emissão estreita em 590 nm, o espectro desta amostra revela simultaneamente uma emissão estreita em 630 nm.

Através dos gráficos da figura 26 podemos fazer uma análise das propriedades que caracterizam a emissão laser, no caso desse sistema temos um laser aleatório, em relação a potencia de bombeio (excitação). Foi observado, conforme se aumenta a potência de excitação, ocorre um crescimento abrupto na intensidade de emissão juntamente com o estreitamento da largura do de linha nos espectros de emissão para as amostras (1a) e (2) de xerogel estudado.

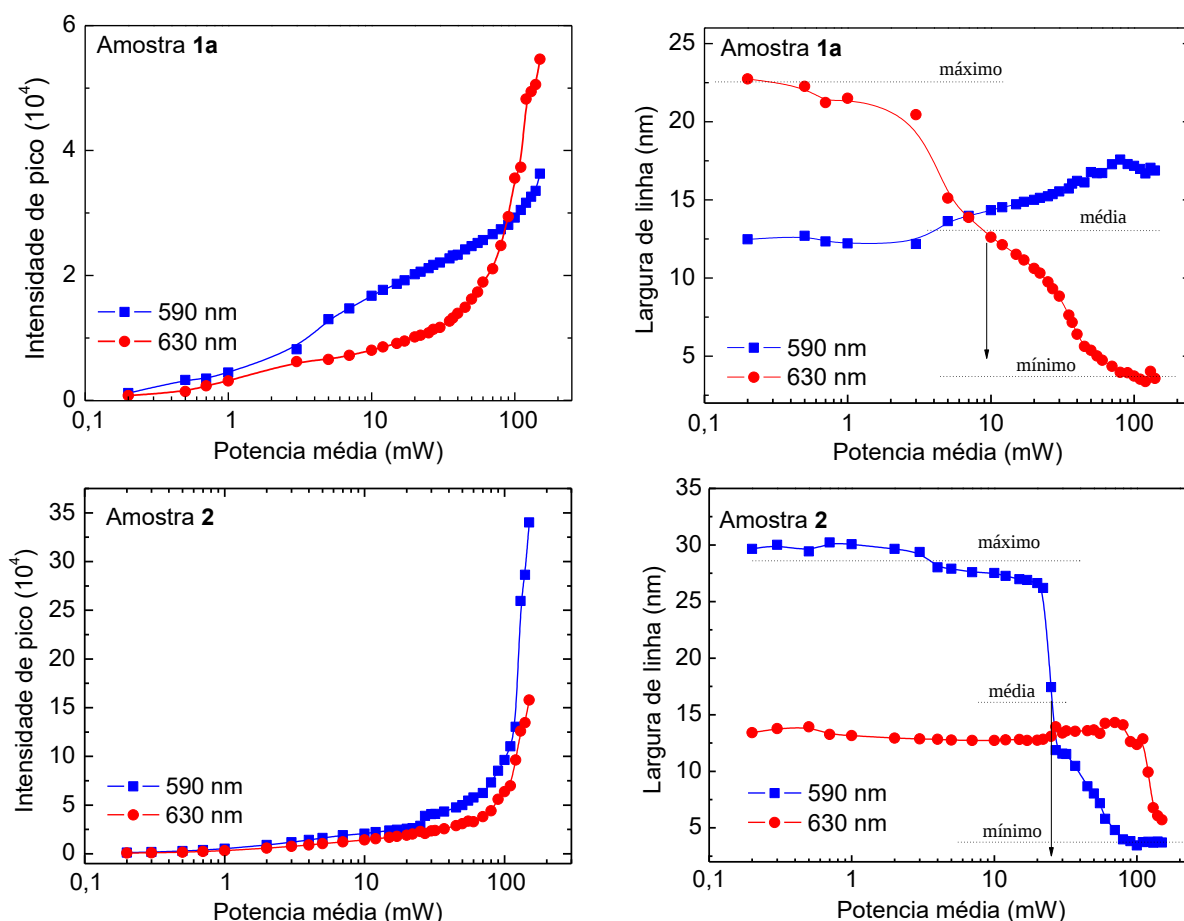


Figura 26 – Gráficos da intensidade de pico e da largura de linha espectral em função da potencia de excitação: (linha superior) **Amostra 1a** (19,3 mM); (linha inferior) **Amostra 2** (9,65 mM).

Fazendo uma análise com base na amostra mais concentrada de RhB (amostra 1a), nota-se que ocorre um aumento leve na intensidade até um determinado valor de potencia em torno de 10 mW, sendo este valor o limiar laser (*laser threshold*) que indica a potência de excitação onde o ganho se iguala com as perdas no sistema e, após esse valor, o crescimento da intensidade se torna significativo, principalmente para a emissão na região de dímeros. O limiar laser pode ser determinado através do gráfico da largura da linha em função da potencia a partir do ponto médio da curva. Além disso, observamos também uma queda na largura de linha na emissão centrada em 630 nm, sendo a região dos dímeros, indo de um valor máximo

de 23,0 nm e, conforme cresce a potencia de excitação, a largura diminui para um valor de 3,4 nm. Para segunda amostra (amostra 2) que apresenta menor concentração de RhB, observa-se também um aumento na intensidade com a potencia de forma abrupta a partir do valor de limiar em torno de 30 mW, ademais a diminuição da largura da linha espectral, que se dá na região de emissão dos monômeros localizada em 590 nm, vai de um valor máximo de 29,0 nm até um valor mínimo de 3,7 nm conforme cresce a potência de bombeio. Além disso, podemos observar também um aumento na intensidade de pico em relação ao comprimento de onda em torno de 630 nm, a partir de um limiar laser de 100 mW apresentando queda na largura de linha de 13,0 nm para 5,0 nm, ou seja, na amostra 2 temos dois modos laser aleatórios operando, indicando a bicromaticidade mencionada anteriormente [36].

Finalmente devemos destacar que as amostras de xerogel dopadas com RhB estudadas neste trabalho apresentam regiões de agregação de sílica na forma de nanopartículas esféricas que foram observadas por microscopia de transmissão [14]. Estas regiões que apresentam nanopartículas de sílica embebidas na estrutura vítrea do xerogel são responsáveis pelo espalhamento de luz no processo de laser aleatório.

6 CONCLUSÃO

Através do processo sol-gel podemos sintetizar diversos materiais híbridos de sílica/orgânico partindo de materiais precursores sendo alcóxidos de sílica GPTS e TEOS, dentre os materiais produzidos destacamos os xerogéis (vidros) sendo o foco de estudo deste trabalho. As amostras obtidas foram dopadas com diferentes concentrações do corante laser Rodamina-B com a finalidade de estudar a fluorescência e emissão laser aleatório dessas amostras.

A priori, analisando o espectro de absorção do xerogel dopado com 0,039 mM de RhB, podemos destacar o aparecimento de duas bandas de absorção localizadas em 520 e 563 nm, associados a absorção de dímeros e monômeros, respectivamente. Com o estudo da fluorescência foram utilizadas onze amostras de xerogel com concentração de RhB variando de 0,039 à 19,3 mM mostrando, através do espectro de emissão, uma dependência da intensidade de fluorescência com a concentração de RhB. O valor máximo de fluorescência foi para a amostra de número 3 com 6,562 mM de RhB. Além disso, ocorreu também um deslocamento dos picos de intensidade para maiores comprimentos de onda indicando que houve perdas de energia por processo não radiativo no sistema.

Ademais, utilizando as amostras com concentração de 19,3 e 9,65 mM foi observado, através da excitação com laser pulsado (5ns, 532 nm), emissão laser, que é caracterizada pelo estreitamento do espectro e alta intensidade de emissão, porém, devido a amplificação da luz ocorrer por espalhamento múltiplo dos fótons com centros espalhadores sendo nanopartículas de sílica, temos uma emissão caracterizada como laser aleatório. Na amostra de maior concentração (19,3 mM) prevalece a emissão dos dímeros com um pico de maior intensidade centrado em 630 nm, enquanto quena amostra de menor concentração (9,65 mM) prevaleceu a emissão de monômeros com um pico centrado em 590 nm, embora temos também nesta mesma amostra a emissão laser aleatório em torno de 630 nm, mostrando bicromaticidade neste caso .

A amostra menos concentrada apresentou maior intensidade de emissão laser aleatório em relação à amostra de maior concentração, indicando que ocorre mais dissipação de energia por processos não radiativos devido também a dímeros não emissivos.

7 REFERÊNCIAS

- [1] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, San Diego: Academic Press Inc, 1990.
- [2] SAKKA, S. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*, Kluwer Academic Publishers, v. I-III, 2005.
- [3] GERHARD, S. *Hybrid Sol-Gel Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials*, Chem. Mater., v. 13, p. 3422-3435, 2001.
- [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] 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, 2009.
- [6] NICOLÁS, R. F.; MANUEL, P.; LUIS, E. *Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels*, 2002.
- [7] 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.
- [8] RYAN, T. B.; DENNIS, J. T. *Sol-gel Derived Microstructured Fiber: Fabrication and Characterization*.
- [9] BENEDICTE, L.; PLINIO, I. *Hybrid materials for optics and photonics*, Chem. Soc. Rev., v. 40, p. 886-906, 2011.
- [10] LUCAS MORETTO RODRIGUES, *“Estudo da luminescência e eficiência quântica de materiais híbridos de Sílica/orgânico dopados com Rodamina 6G”*, Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Estadual Paulista – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2017.
- [11] ROSARIO, P.; MARCOS, Z.; DAVID, L. *Photochromic organic-inorganic hybrid materials*, Chem. Soc. Rev, v. 40, p. 672-687, 2011.
- [12] ALBERT, M. B. *Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution*, Pure Appl. Chem., v. 83, n. 12, p. 2213-2228, 2011.
- [13] ALTMAN, J. C. *Solid-state laser using a Rhodamine-doped silica gel compound*. IEEE Photonics technology letters, v. 3, n. 3, p. 189-190, 1991.
- [14] ABEGÃO, M. G.; MANOEL, D. S.; OTUKA, A. J. G.; FERREIRA, P. H. D.; VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R.; DE VICENTE, F. S.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. A. R. C. *Random laser emission from a Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel*. Laser Physics Letters, v. 14, p. 065801, 2017.
- [15] L. HENCH, J.K. WEST, *The sol-gel process*, Chemical reviews, v. 90, pp. 33-72, 1990.
- [16] DANIELA A. MONTEIRO, *“Propriedades elétricas de materiais híbridos de Sílica/orgânico à*

- base de GPTS/TEOS preparados pelo método sol-gel*”, Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2015.
- [17] ZHAO, D.; FENG, J. HUO, Q. MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H. CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*, Science. v. 279, p. 548-552, 1998.
- [18] RAMAN, N. K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C. J. *Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanopores Silicas*. Chem. Mater, v. 8, p. 1682-1701, 1996.
- [19] Elaine Ziviani Scarpa *“Preparação e caracterização óptica de filmes finos de sílica/orgânico dopados com molibdênio”*, Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2018.
- [20] MAEDA, M., *“Laser Dyes, Properties of Organic Compounds for Dye Laser”*, Academic Press, New York, 1984.
- [21] LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 3 ed, p. 27-61, 2006.
- [22] *Aspectos Teóricos, Espalhamentos Inelásticos, Fluorescência*, Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/4041/4041_4.PDF>. Acesso em: 5 out. 2022.
- [23] MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, v. 187, n. 4736, p. 493–494, ago. 1960.
- [24] Adaptado de < <https://eurekaphysics.wordpress.com/experimental-physics/laser/ruby-laser/>>. Acesso em: 5 out. 2022.
- [25] *Emissao Estimulada.png* - Wikipédia, a enciclopédia livre. Disponível em: <https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Emissao_Estimulada.png>. Acesso em: 5 out. 2022.
- [26] D. S. Wiersma, *The physics and applications of random lasers*, Nature physics, v.4, p. 359–367 (2008).
- [27] BARBOSA-SILVA, R. et al. *Bichromatic random laser from a powder of rhodamine-doped sub- micrometer silica particles*, Journal of Applied Physics, v. 115, n. 4, p. 043515, 28 jan. 2014.
- [28] MARINHO, S. J. et al. *Bi-chromatic random laser from alumina porous ceramic infiltrated with rhodamine B*, Laser Physics Letters, v. 12, n. 5, p. 055801, 25 mar. 2015.
- [29] Diego da Silva Manoel *“Materiais Híbridos de Sílica/orgânico dopados com Rodamina-B: Propriedades Luminescentes e Emissão Laser Randômico”*, Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista – Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, 2017.
- [30] Luís Spencer Lima, *Lei de Lambert–Beer*, Rev. de Ciência Elementar 1 (2013) 47-48.
- [31] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, J. Popp, *The Bouguer–Beer–Lambert Law: Shining Light on the Obscure*, ChemPhysChem, 21 (2020) 2029–2046.
- [32] Nelson Moreira de Andrade Junior. *Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da pirólise de ácido cítrico*, Dissertação de Mestrado - Universidade

Estadual Paulista - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2020.

- [33] LEWKOWICZ, A. et al. ***Spectroscopic properties of Rhodamine B entrapped in hybrid porous nanolayers at high dye concentration***. Chemical Physics, v. 439, p. 121–127, ago. 2014.
- [34] DEL MONTE, F.; LEVY, D. ***Formation of Fluorescent Rhodamine B J-Dimers in Sol–Gel Glasses Induced by the Adsorption Geometry on the Silica Surface***. The Journal of Physical Chemistry B, v. 102, n. 41, p. 8036–8041, 22 set. 1998.
- [35] LI, R. et al. ***Fluorescent AlPO₄ gels and glasses doped with Rhodamine 6G: Preparation, structural and optical characterization***, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 356, n. 41-42, p. 2089–2096, 2010.
- [36] Marcus Vinícius Alves Prado. ***Emissão laser aleatório em sílica mesoporosa SBA-15 dopada com Rodamina B***, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2020.
- [37] RIOS, J. M. M., ***Evolução Temporal da Oscilação em Lasers de Corante Pulsados***, Tese de Mestrado, Unicamp, 1987.
- [38] Gomes, A. S. L., Moura, A. L., de Araújo, C. B., & Raposo, E. P. (2021). ***Recent advances and applications of random lasers and random fiber lasers***. Progress in Quantum Electronics, 78 (100343), 100343.
- [39] Vaveliuk, P. et al. ***Model for bichromatic laser emission from a laser dye with nanoparticle scatterers***, Physical Review A, v. 68, p. 13805, 2003.