

UFAL

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
FÍSICA

EFEITO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS E NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE RODAMINA 6G

CARLOS HENRIQUE MOREIRA LIMA

Universidade Federal de Alagoas

Campus A. C. Simões

Tabuleiro dos Martins

57.072-900 – Maceió - AL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CARLOS HENRIQUE MOREIRA LIMA

**EFEITO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS
E NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE RODAMINA 6G**

Maceió- AL

2013

CARLOS HENRIQUE MOREIRA LIMA

**EFEITO DE NANOPÁRÍCULAS METÁLICAS NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS E
NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DA RODAMINA 6G**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas como parte dos
requisitos para a obtenção do título de MESTRE em
Ciências pelo programa de Pós- Graduação em
Física.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Tereza de Araujo

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

Maceió-AL

2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

L732e Lima, Carlos Henrique Moreira.
 Efeito de nanopartículas metálicas na formação de agregados e nas
propriedades ópticas de rodamina 6G / Carlos Henrique Moreira Lima.
2013.
 84 f. : il.

Orientadora: Maria Tereza de Araujo.
Coorientador: Carlos Jacinto da Silva.
Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 77-84.

1. Compostos híbridos. 2. Rodamina 6G. 3. Nanopartículas de
ouro. 4. Nanopartículas de prata. 5. Formação de agregados.
6. Espectroscopia. I. Título.

CDU: 535.39:539.2



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

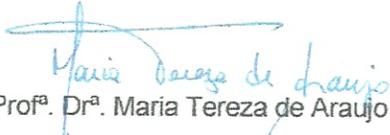
“Efeito de nanopartículas metálicas na formação de agregados e nas propriedades ópticas da rodamina 6G”.

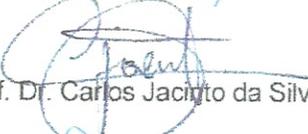
por

Carlos Henrique Moreira Lima

A Banca Examinadora composta pelos professores Maria Tereza de Araujo (orientadora), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Carlos Jacinto da Silva (co-orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Emerson de Lima, do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas (Campus Arapiraca), consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 06 de setembro de 2013


Prof.^ª. Dr.^ª. Maria Tereza de Araujo


Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva


Prof. Dr. Emerson de Lima


Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos

Deus, Minha Família e

Todos Meus Amigos

pela credibilidade em meus estudos

AGRADECIMENTOS

Ao meu bom Deus pelo dom da vida;

Aos meus pais José Claudio e Jacinta e aos meus irmãos Paulo e Natália;

A minha Orientadora Professora Maria Tereza a quem serei eternamente grato pela paciência, por saber conviver com minhas limitações nesses dois anos, sempre disposta a ajudar em tudo, pelos ensinamentos que foram de grande valia durante os estudos e também pelo crédito de confiança em me orientar;

Ao professor Carlos Jacinto por toda orientação e empenho em me ajudar no desenvolvimento desse trabalho, por nos ceder as amostras e por sua paciência em conviver com minhas limitações;

Ao meu amigo e irmão Job pela parceria e companheirismo, sempre me apoiando em momentos difíceis;

Aos meus amigos Beliato, Robenilson, Waléria, Cleberson e Wesley, amizades que levarei pra toda vida;

A Daniela Balbino sempre prestativa em me ouvir a qualquer momento do dia, sempre estará em meu coração;

Aos meus amigos cearenses Rodrigo, Ir. Maria, Verônica, Robério, Diego, Rogério e Zildembergue pela companhia e apoio de sempre;

Ao meu amigo e parceiro Thiago Magno por todo apoio e companheirismo de tantos anos.

Aos meus Professores Eduardo Sousa, Wilson Hugo, Claudio Dantas, Augusto e Wilami por me incentivar a continuar os estudos após a graduação;

Ao meu amigo Thiago Arrais por toda amizade e companheirismo no período da graduação e do mestrado.

Aos meus amigos Leônade e Leandro do “enter”, Átila, Ueslen, Fabio Lima, Fábio, Pedro, Adhemar, Paulo Borges, Jonathans, Andrea, Zé Maria, Chico, Emanuel Cunha e Cesar Henrique, Flavia, Juarez, Marlon, Amadeu, André Flávio e Ana Isabela;

Ao professor Eduardo Fonseca pelas conversas sobre filosofia, o incentivo a continuar me dedicando a física experimental;

Ao professor Wagner Ferreira pelas conversas sobre Teologia e Física;

Ao Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos, professores e alunos;

A CAPES pelo apoio financeiro;

“A utopia está lá no horizonte. Me aproximo dois passos, ela se afasta dois passos. Caminho dez passos e o horizonte corre dez passos. Por mais que eu caminhe, jamais alcançarei. Para que serve a utopia? Serve para isso: para que eu não deixe de caminhar”

Eduardo Galeano

RESUMO

O efeito de agregados em corantes do tipo Rodamina é um tema amplamente explorado na literatura. Nos últimos anos as pesquisas acerca das interações entre nanopartículas metálicas e corantes orgânicos têm crescido bastante devido as suas aplicações em áreas como a medicina, a química e as engenharias. Neste trabalho estudamos os efeitos das concentrações de corante xanteno Rodamina 6G (Rh-6G) e de nanopartículas (NPs) de Au (ouro) e Ag (prata) sobre as propriedades ópticas da Rh-6G. Os estudos foram realizados em três conjuntos de amostras: conjunto Rn composto por solução aquosa de Rh-6G com variação de sua concentração, conjunto AuRn composto por concentração fixa de nanopartículas de ouro (NPsAu) inseridas em solução aquosa de Rh-6G, onde variamos a concentração do corante e o conjunto híbrido de NPs de prata e solução aquosa de Rh-6G com uma concentração fixa de NPsAg e variação da concentração de Rh-6G. Para estes estudos usamos espectroscopia convencional por meio de medidas de absorção e luminescência. Através da análise do conjunto com apenas Rh-6G concluímos que a formação de agregados está relacionada com a concentração da rodamina 6G quanto mais alta for a concentração de Rh-6G maior é a formação de agregados. Quando inseridas as nanopartículas metálicas em Rh-6G os efeitos de NPsAu e NPsAg sobre as propriedades ópticas de Rh-6G também apresentam formação de agregados mas quando comparada com conjunto Rh-6G percebemos que a formação de agregados diminui. Podemos concluir que o comportamento obtido para soluções aquosas de Rh-6G com NPsAu e NPsAg diminuem a formação de agregados.

Palavras-chave: Sistemas híbridos. Rodamina 6G. Nanopartículas de ouro.
Nanopartículas de prata. Transferência de energia. Espectroscopia

ABSTRACT

The aggregation effect on Rhodamine dyes is an issue extensively explored in the literature. In recent years, the research on the interactions between metal nanoparticles and organic dyes have grown considerably due to its applications in areas such as medicine, chemistry and engineering. We study the effects of concentrations of the xanthene dye Rhodamine 6G (Rh-6G) and nanoparticles (NPs) of Au (gold) and Ag (silver) on the thermal and optical properties of Rh-6G. The studies were performed on three sets of samples: set Rn, consisting of aqueous solutions with varying concentration of Rh-6G; AuRn set, that consists of aqueous solutions with fixed concentration of gold nanoparticles (NPs_{Au}) and varying concentration of Rh-6G, and the hybrid combination of silver NPs and aqueous Rh-6G, with a concentration NPs_{Ag} fixed and varying the concentration of Rh-6G. For these studies we used conventional absorption and luminescence spectroscopic measurements. To characterize the formation of dimers, the Förster theory for energy transfer by dipole-dipole was used. We conclude that energy transfer between monomer-monomer and monomer-dimer, are very efficient and should be considered in these systems. Preliminary results of the effects of NPs_{Au} NPs_{Ag} and on the optical properties of Rh-6G was also discussed, particularly on the formation of aggregates. The behavior obtained for aqueous solutions of Rh-6G with NPs_{Au} NPs_{Ag} and indicate that we should consider the presence of these NPs in determining dimers in solutions.

Keywords: Hybrid systems. Rhodamine 6G. Gold nanoparticles. Silver nanoparticles. Energy transfer. Spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nuvens eletrônicas formadas por elétrons π de uma moléculade Corante.....	14
Figura 2 - Estruturas químicas de corantes da família da rodamina.....	15
Figura 3 - Evolução dos espectros de absorção da Rodamina B em solução aquosa com a concentração: (a) 0.8×10^{-5} M, (b) 8.0×10^{-5} M, (c) 6.0×10^{-4} M e (d) 3.5×10^{-5} M.....	17
Figura 4 - Diagrama de níveis de energia típico de uma molécula de Rodamina..	21
Figura 5 - Taça de Lycurgus (IV dc).....	23
Figura 6 - Diagrama de níveis de energia dos estados inicial e final do processo de transferência de energia.....	29
Figura 7 - Solução de nanopartículas de ouro e prata.....	32
Figura 8 - Conjunto de amostras Rn, AgRn e AuRn.....	34
Figura 9 - Absorção de luz por uma amostra.....	37
Figura 10 - Espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 1050.....	39
Figura 11- Esquema Básico de um Instrumento para Medir a Absorção, Sistema de Feixe Duplo.....	40
Figura 12 - Arranjo experimental para medidas de fotoluminescência.....	43
Figura 13 - Espectros de absorbância da solução de NPsAu.....	46
Figura 14 - Espectros de absorbância do corante Rh-6G nas concentrações de a) $0,70 \times 10^{-3}$ mol/L, b) 1.75×10^{-4} mol/L, c) $2,00 \times 10^{-5}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ mol.....	46
Figura 15 - Espectros de absorbância do conjunto AuRn para concentrações de (a) $0,70 \times 10^{-3}$ mol/L, (b) 1.75×10^{-4} mol/L, (c) $2,00 \times 10^{-5}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ ml/L.....	48
Figura 16 - Espectros de absorbância das amostras (a) R3, (b) AuR3, (c) R5 e (d) AuR5, (e) R7 e (f) AuR7.....	50
Figura 17 - Frações de monômeros (Am/A) e de dímeros (Ad/A) versus a concentração de Rh-6G.....	51

Figura 18 - Espectros de emissão da rodamina 6G em água destilada nas concentrações de (a) $1,75 \times 10^{-6}$ mol/L, (b) $1,75 \times 10^{-4}$ mol/L, (c) $0,70 \times 10^{-3}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-3}$ mol.....	52
Figura 19 - Comprimento de onda de emissão médio do corante Rh-6G como função da sua concentração.....	53
Figura 20 - Comprimento de onda de emissão médio do corante Rh-6G como função da sua concentração.....	54
Figura 21- Espectro de absorbância de NPsAg em solução aquosa.....	58
Figura 22 - Espectros de absorbância do conjunto de amostras AgRn para quatro concentrações de Rh-6G: (a) $0,70 \times 10^{-3}$ mol/L, (b) $1,75 \times 10^{-4}$ mol/L, (c) $7,00 \times 10^{-5}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ mol/L.....	58
Figura 23 - Mostra comparativa entre os espectros de absorbância dos grupos AuR3, R3 e AgR3, assim como, AuR5, R5 e AgR5.....	60
Figura 24 - Mostra comparativa entre espectros de absorbância dos grupos AuR3 e AgR3, assim como.....	61
Figura 25 - Frações de monômeros (Am/A) e de dímeros (Ad/A) versus a concentração de Rh-6G para os conjuntos Rn e AgRn.....	61
Figura 26 - Espectros de emissão do conjunto de amostras AgRn para quatro concentrações de Rh-6G: (a) $1,75 \times 10^{-3}$ mol/L, (b) $1,23 \times 10^{-3}$ mol/L, (c) $2,00 \times 10^{-5}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ mol.....	63
Figura 27 - Comparativo entre o comprimento de onda de emissão médio da solução aquosa de Rh-6G e do sistema AgRn como função da concentração de Rh-6G (as linhas pontilhadas são apenas guias para visualização.....)	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Preparo das soluções da Rh-6G..... 33

Tabela 2- Preparo das soluções da Rh-6G com NPs de ouro..... 33

Tabela 3 - Preparo das soluções da Rh-6G com NPs de prata..... 34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	14
2	CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	19
2.1	Corantes e Lasers.....	19
2.1.1	Rodamina.....	21
2.1.2	Formação de Agregados em Corantes de Rodamina 6G.....	22
2.1.3	Soluções Aquosas em (Rh-6G).....	27
2.2	Nanopartículas Metálicas	28
2.2.1	Nanopartículas de Ouro e Prata.....	31
2.3	Sistemas Híbridos: Corante e Nanopartículas	32
2.4	Técnicas Espectroscópicas	34
3	MATERIAS E MÉTODOS	37
3.1	Preparação das Amostras.....	37
3.2	Métodos Espectroscópicos.....	40
3.2.1	Espectroscopia de Absorção.....	42
3.2.2	Aparato Experimental de Espectroscopia de Absorção.....	44
3.2.3	Luminescência.....	45
3.2.4	Fotoluminescência.....	46

3.2.5 Fotoluminescência em Rh-6G e em Sistemas Híbridos Rh-6G com NPsAU e NPsAg.....	47
3.2.6 Arranjo Experimental de Fotoluminescência.....	48
4 EFEITO DA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE OURO NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE RODAMINA 6G.....	50
4.1 Nanopartículas de Ouro (NPSAu).....	50
4.2 Interação entre NPsAU e Corante Rodamina 6G.....	50
4.3 Espectros de Absorção dos conjuntos Rn e AuRn.....	51
4.4 Espectros de Emissão do Corante Rh-6G do Grupo AuRn.....	58
4.4.1 Tipos de Formação de Agregados dos Conjuntos Rn e AuRn	61
4.6 Conclusão do Capítulo.....	62
5 EFEITO DA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE RODAMINA 6G.....	63
5.1 Nanopartículas de Prata (NPSAg).....	64
5.2 Espectros de Emissão do Corante Rh-6G do Grupo AgRn.....	70
5.3 Conclusão do Capítulo.....	72
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	74
REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO GERAL

Corantes são todas as moléculas orgânicas formadas por anéis de benzeno, por isso também chamadas de benzenóides. São substâncias ditas cromóforas, pois possuem cor. Os corantes são usados em muitas áreas como na indústria alimentícia, na produção de tintas plásticas e têxteis, na citologia para revelação de biomoléculas de células e tecidos, como meio ativo para ação laser, como padrão de fluorescência e em outras tantas aplicações [1-5].

Esses materiais podem ser naturais ou artificiais, aniônicos ou catiônicos, ou mesmo neutros, mas geralmente possuem carga positiva. São chamados diá Cromos quando não possuem fluoró Cromo (parte da molécula que fluoresce quando excitada por um comprimento de onda específico [6] responsável pela fluorescência, e chamados fluoró Cromos quando são fluorescentes. Uma das classes mais utilizadas dos corantes é a dos xantenos [3].

O maior interesse no estudo de corantes orgânicos teve início com a evolução das pesquisas sobre laser. Para a geração de luz coerente este sistema precisa de um meio ativo, que pode ser gasoso, sólido ou líquido. A parte do laser que tem a função de ser o meio ativo contém átomos ou moléculas constituídas de elétrons que, através dos “saltos” de níveis de energia emitem luz (fótons) que configurará a luz laser [7] os corantes orgânicos foram escolhidos através de estudos como um meio ativo para obtenção de luz coerente. Desde meados da década de 60, após a descoberta do laser de rubi que acarretou em um grande avanço tecnológico.

Os corantes mais estudados são da família das rodaminas (Rh) com destaque para as rodaminas B e 6G. As rodaminas B e 6G têm características peculiares que são a larga banda de absorção na região do visível e uma alta eficiência quântica de fluorescência onde essas características foram essenciais para o surgimento do laser de corante. Seus espectros de emissão encontram-se no intervalo de 500 a 700 nm, onde podemos perceber que temos uma larga banda que

possibilita uma sintonização do comprimento de onda de emissão [2, 8]. Um dos maiores problemas apresentado por esses corantes é o decréscimo da luminescência com o aumento da concentração, pois os corantes, tendem a sofrer processos de auto-agregação, gerando espécies de moléculas em sua totalidade não fluorescentes prejudicando a eficiência do laser.

O estudo dos processos de formação de agregados em rodamina é de suma importância para o entendimento de suas propriedades frente as variações da concentração molar. A agregação molecular é um processo bastante presente na física de laser de corantes e é observado tanto em corantes da família da rodamina quanto em outros corantes usados como meio ativo para lasers [8]. Todavia, estudos experimentais se intensificaram para conseguir lasers de corantes mais eficientes e para várias aplicações.

Em 1966 Sorokin e Lankard [9] obtiveram, pela primeira vez, emissão estimulada em corantes orgânicos com o composto de cloro-alumínio-ftalocianina, e mais tarde outros pesquisadores demonstraram a possibilidade de fazer a sintonia do comprimento de onda de emissão laser variando a concentração molar do substrato [10]. A principal característica dos lasers de corantes orgânicos luminescentes é gerar luz coerente com frequência regulável em uma banda espectral ampla. Com o desenvolvimento da pesquisa nas décadas de 70 e 80 ocorreram avanços significativos no desenvolvimento de lasers e através de estudos da eletrônica quântica chegaram a aplicações na física, química e biologia. Durante este período, estudos sobre a formação de agregados e fotoestabilidade dos corantes impulsionaram ainda mais as pesquisas com corantes em várias áreas principalmente em *random lasers* [11]. Os processos de agregação intermolecular são observados em muitos compostos orgânicos em particular em soluções de corante [10, 12].

Com o aumento da concentração desses corantes, além de monômeros também dímeros e agregados de ordens maiores podem ser encontrados na

solução [10]. Estes agregados são caracterizados por diferentes estruturas e pelas mudanças nas propriedades físico-químicas quando comparadas com os monômeros. Os processos de agregação em corantes dependem da estrutura molecular, solvente, temperatura, pressão, presença de eletrocatalisadores e da sua concentração na solução [13, 14].

A presença de agregados em soluções concentradas pode influenciar significativamente os processos físicos. Durante os últimos anos, estudos envolvendo materiais em nano escalas (“nanomateriais”) têm se tornado o foco de vários grupos de pesquisas no mundo principalmente nos campos da física, química e ciência dos materiais. Nanotecnologia, nanociência, nanoestruturas, nanopartículas (NPs) são hoje em dia algumas das palavras mais usadas na literatura científica. Materiais nanoestruturados são muito atrativos para futuras aplicações como em nano-máquinas, as quais poderiam viajar pelo corpo humano e consertar os tecidos danificados, supercomputadores, os quais seriam bastante pequenos para caber no bolso da camisa, etc. Complementando, materiais nanoestruturados estão sendo idealizados para muitas outras aplicações, tais como, detecções biológicas, envio controlado de fármacos, redução de *threshold* laser, filtros ópticos, sensores, etc [15, 16].

Nanopartículas metálicas ocupam um interessante campo de pesquisa devido às suas notáveis propriedades ópticas, tais como ressonância de Mie [17]. Tem sido investigado que as NPs influenciam nas respostas ópticas de materiais orgânicos e inorgânicos afetando o comportamento dos espectros de absorção, emissão e também nas taxas de decaimento da luminescência.

Recentemente foi investigado o efeito de NPs metálicas sobre as propriedades térmicas e ópticas [18, 19] e efeitos não lineares em corantes [20]. Colocando rodamina 6G e NPs de TiO_2 em núcleo de fibra, [21] recentemente foi obtido o “quasi-unidirecional random laser”. As NPs de Au (ouro) têm especial aplicação no diagnóstico de câncer, podendo identificar tumores internos mais cedo

e de forma mais eficiente e detalhada do que os métodos usados até agora. Pesquisadores das Universidades de Emory e Georgia desenvolveram uma metodologia onde as NPs de Au são impregnadas com fragmentos de anticorpos, chamados peptídeos ScFV (do inglês *Single chain Variable Fragment*) que possuem afinidade a uma proteína existente na superfície das células de câncer. As NPs de ouro ligadas às células doentes são iluminadas com a luz de um laser refletindo um sinal que é mais forte e mais claro do que o produzido por outros métodos.

As nanopartículas (NPs) metálicas são partículas com diâmetros menores que 100 nm geralmente compostas por materiais condutores. Estas exibem propriedades físicas e químicas únicas que dão origem a aplicações em diversas áreas, tais como em óptica não linear [22], eletrônica [23, 24], catálise e medicina [25]. Existem basicamente duas formas gerais para se obter materiais na escala nanométrica: métodos químicos e métodos físicos. Um dos métodos químicos mais usados é a redução química, que está baseado na transformação de um complexo metálico para o estado de valência zero, mediante o uso de reagentes químicos redutores [6]. A síntese química é muito versátil para controlar o tamanho das NPs e permite uma variedade de aplicações, mas normalmente gera subprodutos prejudiciais, e em alguns casos, tóxicos que limita as aplicações, por exemplo, no campo da biologia [26].

Usando métodos físicos, é possível obter estruturas em escala nanométrica através da interação fótons e matéria [27, 28]. O emprego dos métodos físicos permite a produção de NPs de alta pureza, a qual depende somente da pureza do alvo e do líquido. Um dos métodos físicos usados atualmente na produção de NPs é a técnica de *sputtering*. Esta técnica se baseia na formação de um plasma composto por elétrons e íons de argônio, onde os íons de argônio são acelerados por uma diferença de potencial para um catodo [29].

Dentre os diversos fenômenos associados à presença de NPs metálicas em meios materiais, podemos destacar a grande influência que elas exercem sobre as

propriedades óticas de um sistema. Ao adicionar nanopartículas metálicas em um determinado hospedeiro, podemos observar alterações das propriedades refrativas e absorptivas lineares e não lineares, como, por exemplo, o aumento significativo no índice de refração não linear, tanto de origem eletrônica quanto de origem térmica. Esses sistemas onde temos nanopartículas metálicas e um hospedeiro também são conhecidos como sistemas híbridos onde podemos analisar as propriedades óticas antes e após a adição de NPs.

Sistemas formados por moléculas de corantes e nanopartículas metálicas têm atraído grande interesse em aplicações como, guias de onda, biossensores e materiais óticos não lineares [30-33]. Experimentalmente foi observado o aumento da fluorescência de corantes pelo uso de nanopartículas de ouro e de prata [34]. Por outro lado, nanopartículas metálicas também podem causar redução da fluorescência de molécula de corante adsorvido. Uma redução considerável da fluorescência de moléculas de corante próximas a nanopartículas metálicas pode ser observada em partículas com tamanho inferior a 1 nm de raio [35]. A queda pode estar essencialmente atribuída a um aumento na taxa de decaimento não radiativo devido à transferência de energia, que depende do tamanho das nanopartículas. As propriedades óticas (tanto o aumento quanto a redução da emissão) de uma molécula de corante localizada próxima de uma nanopartículas de metal são afetadas pelo ambiente eletrodinâmico local [36, 37].

São todos esses exemplos que nos motivaram a focar nossos primeiros estudos em NPs de Au e Ag. Este trabalho tem por objetivo analisar as interações das nanopartículas de ouro e prata com corantes orgânicos. No nosso caso vamos analisar a rodamina 6G (Rh-6G) e identificar se as nanopartículas de ouro e prata influenciam na formação de agregados usando técnicas de espectroscopia analisando suas propriedades óticas

2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste segundo capítulo iremos abordar toda parte conceitual necessária para o entendimento dos trabalhos desenvolvidos. Vamos descrever a importância dos corantes orgânicos dando ênfase à família das rodaminas, em especial a rodamina 6G como meio ativo para laser, como também, aplicações em outras áreas do conhecimento como biologia e química. Iremos abordar o estudo das nanopartículas metálicas e mostrar a importância do estudo físico das propriedades na escala nano e por fim vamos mostrar características dos sistemas híbridos, no nosso caso iremos estudar a rodamina 6G e nanopartículas metálicas.

2.1 Corantes e Lasers

O nome corante se deriva da palavra cor, que por definição nos diz que corante é o que dar cor a algo ou alguma coisa. Os corantes são caracterizados por apresentarem uma larga banda de absorção e de emissão na região do visível entre 480 a 580 nm [26]. Atualmente essa definição é ampliada para diversos materiais orgânicos de diferentes composições químicas que possuem propriedades de emitir e absorver luz na região do visível e infravermelho próximo. Uma das classes mais estudadas dos corantes é a dos xantenos, devido à estrutura rígida, corantes xantenos tem um alto rendimento quântico de fluorescência.

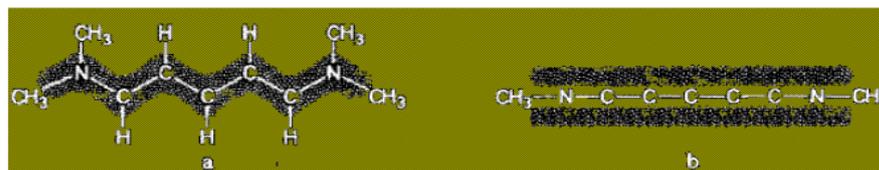
Assim como as fluoresceínas, os corantes xantenos possuem um pequeno deslocamento Stokes, em torno de 20 a 30 nm. Corantes xantenos são normalmente mais estáveis que os derivados de fluoresceína e cumarina em condições aquosas. Possuem em sua maioria cargas positivas e solubilidade em água geralmente abaixo de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ [38]. Para aumentar a solubilidade em água visando aplicações biotecnológicas, os cromóforos xantenos são tipicamente modificados pela ligação de grupos sulfonados.

Nos xantenos os elétrons podem ser descritos aproximadamente por duas estruturas mesoméricas idênticas, em que a carga positiva é localizada em qualquer um dos átomos de nitrogênio. O momento de dipolo de transição do principal comprimento de onda da banda de absorção é orientado paralelamente ao longo do eixo da molécula. Alguns dipolos de transição em curtos comprimentos de onda são orientados perpendicularmente ao longo do eixo. O espectro de absorção dos xantenos é determinado pelo sistema de elétron simétrico ao longo da estrutura de diaminoxanteno. O máximo de absorção mostra pequena dependência em relação à polaridade do solvente. A estrutura molecular do corante é formada por elementos de carbono alternando-se em ligações simples e duplas (ligações conjugadas) como mostrado abaixo:



Na cadeia de carbono as ligações simples são formadas por elétrons σ (sigma), e as ligações duplas são formadas por elétrons π e também por elétrons σ . As ligações σ são formadas por elétrons σ que possuem simetria rotacional em relação à direção da ligação. Os elétrons π se caracterizam por terem uma função de onda com um nodo no núcleo e simetria rotacional ao longo da linha entre o núcleo e a normal ao plano formado pelos orbitais dos elétrons σ . Assim os elétrons π , se movimentam “quase livremente” pelas cadeias dos átomos que formam um grupo cromóforo, que são responsáveis pela absorção e emissão de luz que caracterizam a molécula, no nosso caso os corantes [39]. Alguns corantes têm forma de linha reta ou de ziguezague, mas em ambos os casos as moléculas são planas e a nuvem dos elétrons se move livremente ao longo da cadeia. Por ela ser plana os elétrons se movem dentro de uma barreira de potencial em uma dimensão, como mostra a figura 1.

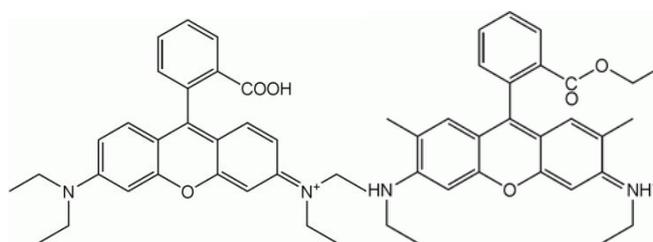
Figura 1- Nuvens eletrônicas formadas por elétrons π de uma molécula de corante



Fonte: DOMINGUEZ, 2010.

Essas características peculiares dos corantes absorverem e emitirem luz estão relacionados com sua cadeia de átomos com ligações simples e duplas alternadas, a qual é chamada de grupo cromóforo. A figura 2 apresenta algumas estruturas químicas de corantes da família da rodamina, que fazem parte deste grupo cromóforo.

Figura 2 - estruturas químicas de corantes da família da rodamina



Rodamina B

Rodamina 6G

Fonte: MOORE, 2004.

2.1.1 Rodamina

Rodamina 6G é um nome genérico para uma família de compostos orgânicos, corantes chamados fluoronas (estrutura básica de várias substâncias químicas, de fórmula química $C_{13}H_{10}O$). Possui rendimento quântico entre 0,93 a 0,95 [40], eles são empregados como meio ativo em lasers de corante, os quais iremos detalhar um pouco mais adiante. Além disso, são extensivamente usadas em aplicações

biotecnológicas tais como na microscopia de fluorescência. Corantes do tipo rodamina são geralmente tóxicos, e são solúveis em água, metanol e etanol.

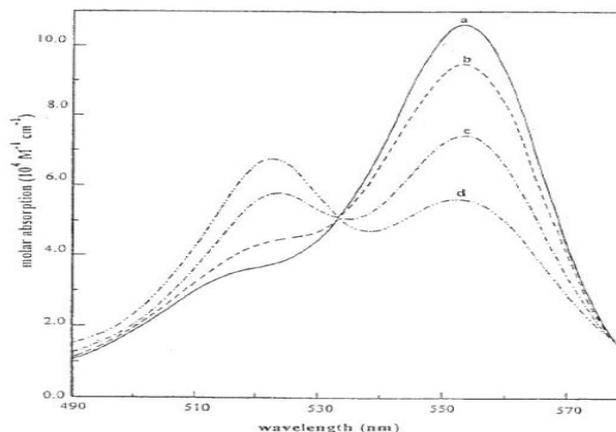
A Rh-6G geralmente vem em três formas diferentes. Uma é a rodamina 6G cloreto que é um pó vermelho com a fórmula química $C_{27}H_{29}ClN_2O_3$. Embora altamente solúvel esta formulação é muito corrosiva para os metais, exceto o aço inoxidável. Outra formulação menos solúvel, mas também menos corrosiva, rodamina 6G perclorato, ($C_{27}H_{29}ClN_2O_7$), vem sob a forma de cristais vermelhos, enquanto a rodamina 6G tetrafluoroborato, ($C_{27}H_{29}BF_4N_2O_3$), aparece como cristais marrons. O interesse do estudo da rodamina 6G está nas suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas por possuírem uma alta eficiência quântica de fluorescência além de boa fotoestabilidade [41]

2.1.2 Formação de Agregados em Corantes de Rodamina 6G

A formação de agregados foi sugerida pela primeira vez para explicar o desvio da lei de Beer-Lambert [42]. A agregação molecular é um fenômeno muito discutido na física para análise de corantes como rodaminas e cumarinas [43, 44].

Em soluções de corantes contendo rodamina pura se observa modificações no espectro de absorção, esta mudança no espectro está relacionada com o aumento da concentração. Um dos primeiros estudos sobre a formação de agregados de moléculas foi realizado por Arbeloa e colaboradores [10], que demonstraram a possibilidade de fazer a sintonia do comprimento de onda de emissão laser variando a concentração molar do substrato, onde o corante estudado foi Rodamina B. A figura 7 mostra os resultados obtidos por Arbeloa e seus colaboradores.

Figura 3 - Evolução dos espectros de absorção da Rodamina B em solução aquosa com a concentração: (a) $0.8 \times 10^{-5} M$, (b) $8.0 \times 10^{-5} M$, (c) $6.0 \times 10^{-4} M$ e (d) $3.5 \times 10^{-5} M$.



Fonte: ARBELOA, 1982.

Podemos observar a mudança do pico de absorção devido ao aumento da concentração, provocando uma diminuição no pico do comprimento de onda dominante em torno de aproximadamente 550 nm. Podemos notar o surgimento de um pico no comprimento de onda de aproximadamente 520 nm.

A característica principal desses espectros é que apresentam um ponto comum correspondente a um comprimento de onda característico onde convergem todas as curvas da absorvidade molar para concentrações de corante moderadas ($> 5 \times 10^{-3} M$). No estudo de espectroscopia definimos esse ponto como isobéstico onde é atribuída a formação de agregados de maior ordem como os trímeros [45, 46], portanto os espectros de absorção observados em altas concentrações são na realidade a convolução da absorção de todos esses agregados.

A presença do ponto isobéstico sugere a formação de um único agregado em equilíbrio com o monômero. Considerando essa informação, podemos analisar a ausência e a formação de agregados de choque de absorção na ausência de agregados, ou seja, a seção de choque de absorção dos monômeros pode ser

obtida com o espectro de absorção da solução de menor concentração usando a seguinte relação [47]:

$$\sigma_M^{abc}(\lambda) = \frac{1000\alpha(\lambda)}{N_A \cdot C} \quad (2.2)$$

onde α é o coeficiente de absorção em cm^{-1} , $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogadro e C a concentração total em mol/l ($M = \text{mol/L}$). Outro parâmetro importante a ser definido é o coeficiente de absorção molar cuja unidade é L/mol.cm [48]:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{\sigma^{abc}(\lambda)N_A}{1000\ln(10)} \quad (2.3)$$

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

$$\sigma_{tot}^{abs}(\lambda) = x_M \sigma_M^{abs} + x_D \sigma_D^{abs}(\lambda) \quad (2.4)$$

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

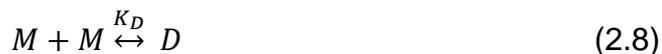
$$x_M = \frac{c_M}{c} \quad (2.5)$$

$$x_D = \frac{c_D}{c} \quad (2.6)$$

$$x_M + x_D = 1 \quad (2.7)$$

Como podemos notar, para encontrarmos σ_D^{abs} é necessário primeiro determinar-se as frações molares x_M e x_D .

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



Essa constante (ou equilíbrio de agregação) é definida em termos da concentração de monômeros (C_M) e de dímeros (C_D) por [49]:

$$K_D = \frac{C_D}{C_M^2} \quad (2.9)$$

Os autores assumiram que só havia monômeros e dímeros em equilíbrio, desprezou-se, então, a formação de agregados de ordem maiores. A concentração total da solução é dada por:

$$C = C_M + 2C_D \quad (2.10)$$

e pode ser obtida através das seguintes expressões [40]:

$$C_M = \frac{\sqrt{1+8K_D C} - 1}{4K_D} \quad (2.11)$$

$$C_D = \frac{1}{2} \left(C - \frac{\sqrt{1+8K_D C} - 1}{4K_D} \right) \quad (2.12)$$

Assumindo que cada componente separadamente obedece à lei de Beer Lambert, a absorvância total da solução é dada por:

$$A(\lambda) = A_M(\lambda) + A_D(\lambda) = (\varepsilon_M C_M + \varepsilon_D C_D) l \quad (2.13)$$

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

$$A = \frac{l}{2} \left[\varepsilon_D C + (2\varepsilon_M - \varepsilon_D) \left(\frac{\sqrt{1+8K_D C} - 1}{4K_D} \right) \right] \quad (2.14)$$

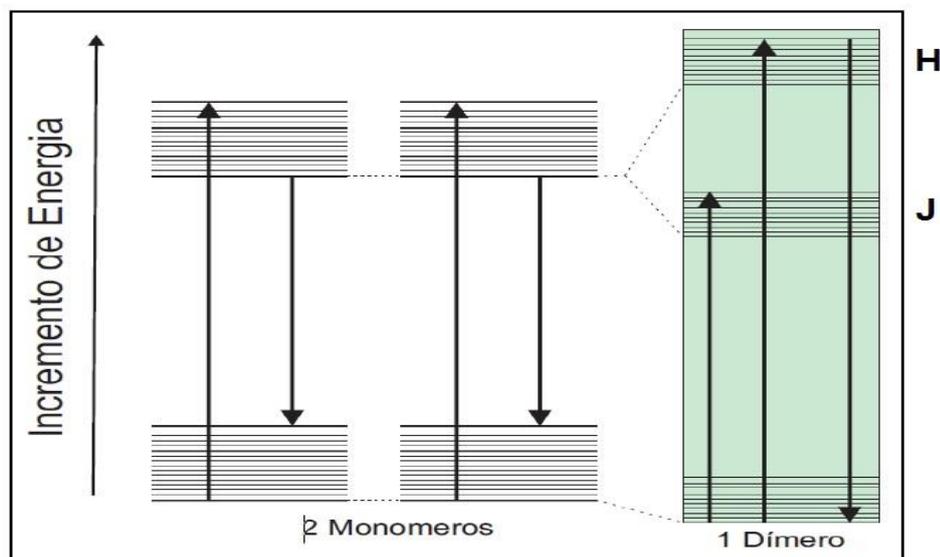
A energia de interação entre dois monômeros (U) e outros parâmetros como a distância molecular (R) e o ângulo entre os momentos de dipolo dos monômeros e do dímero, podem ser calculada usando a expressão dada por [50]:

$$U = \frac{v_1 - v_2}{2} \quad (2.15)$$

Onde v_1 e v_2 são os números de onda de ambos os máximos de absorção do dímero (o espectro de absorção do dímero apresenta dois máximos de absorção, um deles associado ao dímero J e outro ao dímero H).

A figura 8 mostra esquematicamente um sistema simplificado de dois níveis de energia para monômeros, e a aproximação de ambos os níveis para formação dos dímeros. As linhas horizontais representam as degenerescências dos níveis. A nova espécie formada, o dímero, é constituída por duas bandas de absorção denominadas H e J.

Figura 4 - Diagrama de níveis de energia típico de uma molécula de corante rodamina.



Fonte: SILVA, 2010.

2.1.3 Soluções aquosas em (Rh-6G)

Existem vários trabalhos na literatura que demonstram a influência do solvente nas propriedades químicas e físicas do corante rodamina. Estudos têm sido apresentados com diversos solventes: água, etanol, metanol e outros [41, 51-53], onde relatam uma forte dependência das propriedades da fluorescência, tempo de vida e absorção com a concentração do corante. A escolha do solvente é de extrema importância, pois podem surgir dois tipos de efeitos classificados como dinâmicos e estáticos.

Os efeitos dinâmicos são consequência das colisões moleculares entre a molécula e o solvente e estão relacionados ao processo de relaxamento do estado excitado. Os efeitos estáticos soluto/solvente são observados em interações de curto alcance e interações universais. A magnitude dos efeitos do solvente na solução depende da característica do soluto como, por exemplo, da constante dielétrica e do índice de refração. Como mencionado anteriormente os corantes da família da

rodamina têm forte tendência em formar agregados moleculares em solução, esta característica é dependente do solvente utilizado. Para a rodamina diluída em água a formação de agregados é mais intensa mesmo em baixa concentração, 10^{-4} mol/L.

A rodamina 6G em água tem forte tendência à formação de dímeros em baixas concentrações. Já para Rh-6G diluída em metanol a formação de agregados é verificada para altas concentrações $\geq 10^{-3}$ mol/L. A eficiência de emissão para soluções de Rh-6G é baixa devido à formação de agregados moleculares não fluorescentes.

É importante conhecer as características da absorção e da emissão em diferentes solventes e condições (de temperatura, concentração do corante e configuração de excitação) para compreender o quadro fotofísico do composto. Alguns autores usam técnicas fototérmicas para estudar a formação de agregados e as propriedades ópticas de corantes em soluções [1] Uma das técnicas utilizadas é a espectroscopia de lente térmica que tem se mostrado bastante sensível para detectar a formação de agregados em tais sistemas. Nesta dissertação, utilizamos solução de Rh-6G diluída em água destilada, para investigar o efeito de dimerização.

2.2 Nanopartículas Metálicas

Nanotecnologia, nanociência, nanoestrutura, nanopartículas são agora palavras mais amplamente usadas na literatura científica. Nano escala para materiais é muito atraente para uma possível máquina que será capaz de viajar através do corpo humano e reparar tecidos danificados.

Na verdade, as nanopartículas metálicas têm sido usadas há muito tempo. Nos tempos romanos (IV séculos d.C.) os cálices continham nanopartículas de prata e ouro (Figura 8), os quais quando vistos em luz refletida (à esquerda) possuíam uma coloração esverdeada, mas se uma fonte de luz fosse colocada em

seu interior (à direita), os cálices apresentavam uma coloração avermelhada, devido à ressonância sofrida pelas nanopartículas.

Figura 5 - Taça de Lycurgus (IV dc).



Fonte: MUSEU COLOGNE Milan, 2001.

Nos tempos contemporâneos principalmente nos últimos anos, materiais nanoestruturados têm atraído um crescente interesse devido às suas propriedades únicas que diferem dos materiais massivos e ao seu potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias.

No regime nanométrico é bem conhecido que as propriedades físicas e químicas (magnéticas, ópticas, catalíticas e de transporte) dos metais dependem fortemente da morfologia, isto é, do tamanho e forma. Enquanto os efeitos de tamanho foram intensivamente estudados nas últimas décadas, a dependência com a forma passou a ser explorada apenas recentemente, devido à dificuldade intrínseca de produzir nanoestruturas com formas bem definidas e em grandes quantidades. No entanto, nos últimos anos, o aprimoramento de métodos de produção, em especial a síntese coloidal de nanopartículas, propiciou a produção de

amostras de alta qualidade, motivando o estudo experimental sistemático dos efeitos de forma [54, 55].

Particularmente, nanopartículas anisotrópicas de metais nobres (ouro e prata) vêm recebendo muita atenção devido às novas aplicações científicas e tecnológicas explorando suas propriedades ópticas [54, 56, 57]. Em geral, essas aplicações baseiam-se em três características fundamentais da resposta óptica de nanoestruturas metálicas: a alta sensibilidade a mudanças na vizinhança química local, a localização dos campos eletromagnéticos da radiação incidente abaixo do limite de difração e a subsequente geração de campos próximos de altas intensidades.

A alta sensibilidade a mudanças na vizinhança química tem sido utilizada para construir sensores de gases ou moléculas em solução de alto desempenho, com baixíssimos limites de detecção [58]. Além disso, o recobrimento das partículas por receptores moleculares tem permitido a fabricação de sensores específicos para diferentes biomoléculas (proteínas e DNA) [59] ou mesmo bactérias e vírus, com desempenho superior aos métodos de detecção tradicionais (maior velocidade e menor quantidade de amostra necessária). Os efeitos de localização têm sido explorados, por exemplo, para desenvolver guias de onda e outros dispositivos ópticos em escala nanométrica. A manipulação da luz abaixo do limite de difração por meio de nanoestruturas metálicas tem se consolidado como uma nova área denominada plasmônica [60].

Uma das grandes perspectivas da plasmônica é a integração de componentes fotônicos nanométricos com as fontes de radiação macroscópicas convencionais e também a atuação como interface entre dispositivos fotônicos e eletrônicos. Por último, altas intensidades dos campos próximos têm sido exploradas na intensificação de fenômenos ópticos que geram sinais pouco intensos como o efeito Raman [61], fluorescência de moléculas, a geração de segundo harmônico [62] e o efeito Kerr magneto-óptico [63]. As altas intensificações permitiram, recentemente, a

obtenção de espectros Raman e de fluorescência de moléculas individuais depositadas na superfície de nanopartículas. Por outro lado, as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas têm sido recentemente exploradas como uma ferramenta para controlar o tamanho e forma das partículas produzidas por síntese coloidal.

2.2.1 Nanopartículas de ouro e Prata

As Nanopartículas de ouro (NPs de Au) podem ser produzidas com tamanhos e formas distintas, facilmente funcionalizadas, podendo ser ligadas a anticorpos, polímeros, sondas de diagnóstico, fármacos, material genético, etc. Por todos estes fatores, as NPs de Au despertam um grande interesse no campo da biomedicina. As NPs de Au apresentam um extraordinário potencial como agentes foto terapêuticos no tratamento do câncer, assim como para a elaboração de nanoestruturas úteis para o transporte seletivo de fármacos e macromoléculas terapêuticas (DNA, RNA...) [64, 65]. As NPs de Au também destacam-se na elaboração de sistemas transportadores inteligentes que permitem controlar o espaço e o tempo da liberação do composto terapêutico associado, já que esta é desencadeada por um estímulo biológico interno, por exemplo uma variação na concentração de glutathione entre o exterior e o interior da célula, ou por ativação de um estímulo externo por exemplo luz laser [66]. Nos últimos anos a comunidade científica, tem mostrado notável interesse nas pesquisas e aplicações das NPs de Au na detecção precoce, diagnóstico e tratamento de câncer [67, 68] .

As Nanopartículas de prata (NPs e Ag) também têm sido bastante estudadas devido às suas propriedades e aplicações. Os estudos recentes têm mostrado que a Prata na forma de nanopartículas são altamente efetivas como agentes antimicrobiano contra bactérias e vírus [69]. As inúmeras técnicas atuais de produção de nanopartículas permitem a obtenção de diferentes tamanhos e formas geométricas. Entre elas uma das, mais usadas é o método de redução química, onde o AgNO_3 (Nitrato de Prata) é reduzido por NaBH_4 Borohidreto de Sódio) ou

Na₃C₆H₅O₇ (Citrato de Sódio). Outros métodos incluem o uso de micro-ondas, eletrolises de sais de prata e foto redução de íons de Ag. Além das aplicações médicas e biológicas, colóides e materiais sólidos contendo nanopartículas de ouro e prata também vêm sendo intensamente investigados objetivando o desenvolvimento de dispositivos ópticos não lineares [70]. A presença destas NPs invariavelmente aumenta de forma significativa a resposta ótica não linear do hospedeiro, devido ao intenso aumento do campo elétrico da luz nas vizinhanças das partículas e à própria resposta não linear intensa que estes metais possuem. Diversos estudos evidenciaram aumentos de até duas ordens de grandeza no valor do índice de refração não linear, do coeficiente de absorção não linear e do efeito termoóptico em sistemas contendo AuNP e AgNP, demonstrando o grande potencial que estes materiais nanoestruturados apresentam para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos não lineares, como chaves totalmente óticas, limitadores óticos, etc.

2.3 Sistemas Híbridos: Corante e Nanopartículas

O conceito de sistemas híbridos é relativamente recente, surgido em 1994 para atender às exigências encontradas no desenvolvimento de materiais mais sofisticados, tais como os chamados compósitos. [71] Usualmente os compósitos são constituídos de uma ou mais fases descontínuas, embebidas ou dispersas em uma fase contínua (matriz).

O termo compósito ou material composto é bastante abrangente e complexo, tendo sua origem na expressão inglesa “composite materials”, que foi usada para definir a conjunção de materiais para alcançar as propriedades desejadas no produto final, sendo, portanto, utilizada como sinônimo de material conjugado. Embora existam várias definições na literatura com diferentes interpretações, pode-se defini-lo como sendo todo o material obtido por dispersão, mistura física ou reação química entre dois ou mais materiais distintos e com propriedades físicas diferentes, para a obtenção de um novo material que apresente propriedades únicas

e notadamente diferentes daquelas dos materiais constituintes, e que, por ser um material multifásico, exibe uma proporção significativa das propriedades das fases constituintes. [72] Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito. (Nano) compósitos podem ser formados pela combinação de diferentes materiais, do tipo inorgânico-inorgânico, orgânico-orgânico ou ainda orgânico-inorgânico (sendo, neste último caso, também chamados de materiais híbridos).

Nos materiais híbridos, a dispersão ou mistura dos componentes ocorre em nível molecular, com tamanhos de fases variando de escala nanométrica à micrométrica, resultando em um material com um tamanho reduzido das fases, o que justifica o interesse na obtenção de materiais híbridos com alto grau de dispersão e homogeneidade. [73] As propriedades finais de um material híbrido são determinadas predominantemente em função da natureza da interface interna entre as fases orgânica-inorgânica, a qual tem sido empregada para classificar estes materiais em duas classes distintas: Classe 1 – aquela em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão homogeneamente dispersos, existindo apenas ligações fracas entre eles, como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, interações hidrofílicas e hidrofóbicas; Classe 2 – aquela em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão fortemente ligados através de ligações químicas covalentes ou iônicas.

Porém, além da natureza das interações químicas na interface do material híbrido, variações nas suas propriedades também são determinadas em função das contribuições individuais de cada componente, expressas pela natureza química das fases orgânicas e inorgânicas e pelo tamanho ou dimensões destas mesmas fases, com conseqüente alteração no comportamento térmico, na reologia, na estabilidade e na morfologia do material híbrido. Sendo assim, a escolha dos componentes

orgânicos e inorgânicos torna-se essencial para a definição das propriedades do material híbrido final.

Como exemplo de híbridos da Classe 1, tem-se aqueles formados pela inserção de corantes orgânicos em matrizes inorgânicas. Em função da natureza do corante, pode-se obter híbridos com propriedades fluorescentes, fotocrômicas e de óptica não linear. Outro exemplo de híbridos desta classe são os materiais obtidos pela dissolução de polímeros orgânicos em um meio contendo alcóxidos metálicos, que são passíveis de sofrer hidrólise e policondensação, gerando uma matriz do correspondente óxido. Neste caso, as cadeias orgânicas permanecem distribuídas nos interstícios da rede inorgânica. Redes interpenetrantes orgânico-inorgânicas também podem ser classificadas como híbridos da Classe [74-77]

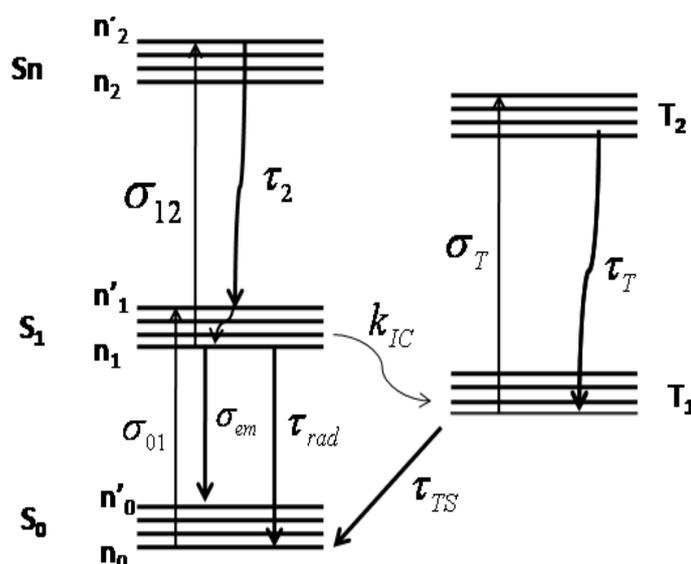
Assim, de acordo com os exemplos citados anteriormente, é possível obter-se materiais híbridos formados entre polímeros orgânicos e óxidos metálicos. A combinação destes dois tipos de materiais tem levado ao desenvolvimento de compósitos e/ou materiais híbridos com propriedades superiores às apresentadas por seus componentes individuais. [78-80]. O nosso estudo para essa dissertação está relacionado a um sistema híbrido a partir de misturas de rodamina 6G (Rh-6G) com NPs de Au e Rh6-G com NPs de Ag onde suas características se encaixam classe 1 dos materiais híbridos.

2.4 Técnicas espectroscópicas

Para caracterizar os materiais estudados usamos espectroscopia de absorção e fluorescência onde sobre a incidência de radiação eletromagnética, uma molécula de corante em seu estado fundamental S_0 (em algum subnível vibrônico) pode sofrer uma transição para um subnível vibrônico do estado excitado S_1 (denotado por n'_1), (ver a figura 9). As moléculas do subnível n'_1 relaxam rapidamente para o subnível mais baixo em energia do estado S_1 (subnível n_1), sofrendo um decaimento não radiativo em um intervalo de tempo muito curto, da ordem de picosegundos ou

menor (~ 100 fs). A energia perdida neste processo contribui para o aquecimento do meio.

Figura 6 - Diagrama de níveis de energia típico de uma molécula de corante rodamina.



Fonte: SILVA, 2010.

No caso da emissão espontânea ou fluorescência, a energia do fóton emitido é igual à diferença de energia entre os estados envolvidos na transição, neste caso $E_1 - E_0$. O comprimento de onda dessa transição é dado por:

$$\lambda_{1,0} = \frac{hc}{E_1 - E_0} \quad (2.14)$$

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

$$(E_1 - E_0) < (E'_1 - E_0) \quad (2.15)$$

Ou seja

$$\lambda_{1',0} < \lambda_{1,0'} \quad (2.16)$$

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

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será feita uma descrição das técnicas de espectroscopia (absorção e luminescência), que foram usadas para caracterizar as amostras estudadas.

Dividimos as amostras em três conjuntos, Rn conjunto de amostras de rodamina 6G diluídas em água destilada; AuRn conjunto de amostras de rodamina 6G com nanopartículas de ouro diluídas em água destilada; e AgRn conjunto de amostras de rodamina 6G com nanopartículas de prata diluídas em água destilada.

3.1 Preparação das amostras

As amostras estudadas foram rodamina 6G (Rh-6G), Rh-6G com nanopartículas de ouro (NPs de Au) e Rh-6G com nanopartículas de prata (NPs de Ag). Para o preparo das concentrações da Rh-6G, conjunto Rn, preparamos a solução R1 com 4,1914 mg de Rh-6G em 5 ml de água destilada. A partir de R1 preparamos mais oito amostras com concentrações mais baixas de modo que R1 é a amostra mais concentrada e R9 a menos concentrada.

Para os demais conjuntos, diluímos a Rh-6G de forma similar ao que foi feito para o conjunto Rn acrescentando nanopartículas de Au ou nanopartículas de Ag e preparamos os conjuntos AuRn e AgRn. A partir de AuR1 preparamos mais oito amostras com concentrações mais baixas, de modo que AuR1 é a amostra mais concentrada e AuR9 a menos concentrada. Repetimos a operação para o conjunto AgRn substituindo as nanopartículas de Au por nanopartículas de prata.

As nanopartículas de ouro e prata utilizada para o preparo dos conjuntos de amostras foram adquiridas pela empresa PlasmaChem GmbH (Berlim – Alemanha) a Solução NPsAu contém 0,05 mg/ml e o diâmetro 20 nm e a Solução NPsAg 0,1 mg/ml e diâmetros 10nm a figura 11 mostra as NPs.

Figura 7 - Solução de nanopartículas de ouro e prata.



Fonte. Autor, 2013

Os valores das concentrações das amostras dos conjuntos Rn, AuRn e AgRn estão descritas nas três tabelas seguir:

Tabela 1 - Conjunto de amostras Rn

Conjunto	Concentração de Rh-6G	
	mg/ml	mol/l
R1	$8,3828 \times 10^{-1}$	$1,75 \times 10^{-3}$
R2	5.8919×10^{-1}	$1,23 \times 10^{-3}$
R3	3.3531×10^{-1}	$0,70 \times 10^{-3}$
R4	1.6765×10^{-1}	$0,35 \times 10^{-3}$
R5	$8,3828 \times 10^{-2}$	1.75×10^{-4}
R6	$3,3531 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-5}$
R7	$9,5803 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-5}$
R8	$3,8321 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-6}$
R9	$8,3828 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-6}$

Fonte: Autor, 2013.

Tabela 2 - Conjunto de amostras AuRn

Conjunto	Concentração de Rh-6G	
	mg/ml	mol/l
AuR1	$8,3828 \times 10^{-1}$	$1,75 \times 10^{-3}$
AuR2	5.8919×10^{-1}	$1,23 \times 10^{-3}$
AuR3	3.3531×10^{-1}	$0,70 \times 10^{-3}$
AuR4	1.6765×10^{-1}	$0,35 \times 10^{-3}$
AuR5	$8,3828 \times 10^{-2}$	1.75×10^{-4}
AuR6	$3,3531 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-5}$
AuR7	$9,5803 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-5}$
AuR8	$3,8321 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-6}$
AuR9	$8,3828 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-6}$

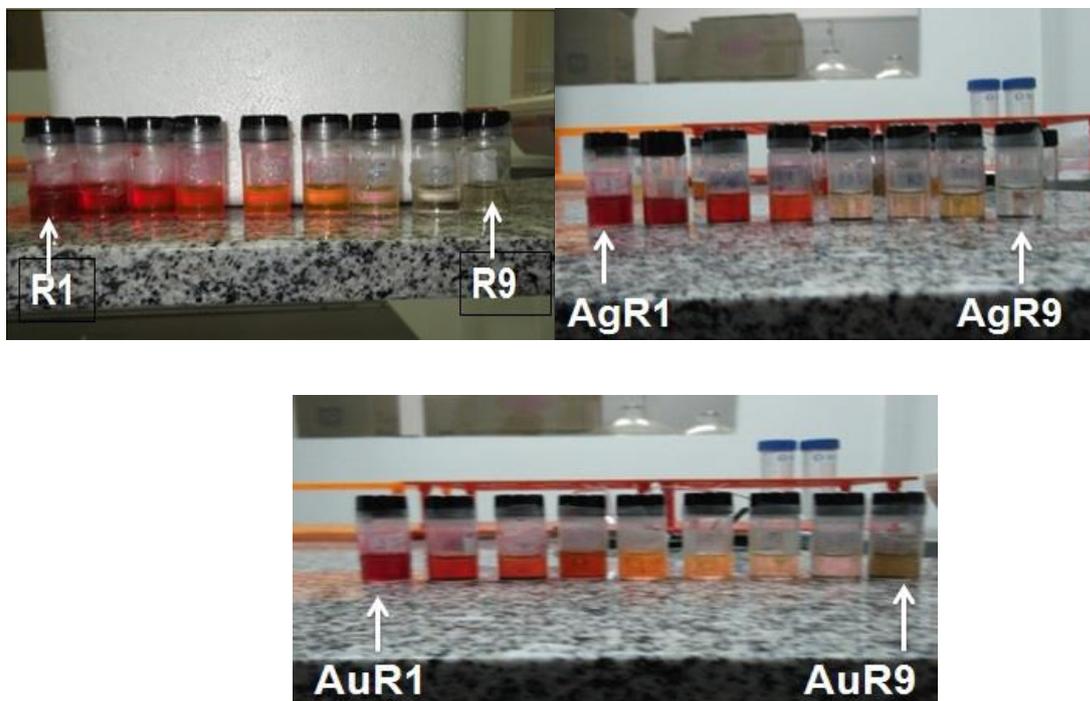
Fonte: Autor, 2013.

Tabela 3 - Conjunto de amostras AgRn

Conjunto	Concentração de Rh-6G	
	mg/ml	mol/l
AgR1	$8,3828 \times 10^{-1}$	$1,75 \times 10^{-3}$
AgR2	5.8919×10^{-1}	$1,23 \times 10^{-3}$
AgR3	3.3531×10^{-1}	$0,70 \times 10^{-3}$
AgR4	1.6765×10^{-1}	$0,35 \times 10^{-3}$
AgR5	$8,3828 \times 10^{-2}$	1.75×10^{-4}
AgR6	$3,3531 \times 10^{-2}$	$7,00 \times 10^{-5}$
AgR7	$9,5803 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-5}$
AgR8	$3,8321 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-6}$
AgR9	$8,3828 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-6}$

Fonte: Autor, 2013.

Figura 9 - Conjunto de amostras Rn, AgRn e AuRn.



Fonte: Autor, 2013

3.2 Métodos espectroscópicos

A espectroscopia estuda a interação da radiação com a matéria, seja essa interação uma absorção, emissão ou espalhamento da radiação por átomos ou moléculas [81]. Da mecânica quântica sabe-se que a luz tem um comportamento dual, comportando-se tanto como onda quanto como partículas. Tais partículas, chamadas de fótons, têm energia bem definida pela expressão abaixo:

$$E = h\nu \quad (3.1)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência. Podemos reescrever a equação anterior em termos do comprimento de onda, sabendo que $\nu = c/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda. Assim temos,

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad . \quad (3.2)$$

O estado de uma molécula é descrito por meio de uma função de onda Ψ que depende normalmente, das coordenadas espaciais, dos elétrons e núcleos, e dos campos externos. Esta função representa uma amplitude de probabilidade e o quadrado do seu módulo $|\Psi|^2$ representa uma densidade de probabilidade de acordo com a interpretação de Max Born [82].

A mecânica quântica nos diz também que as energias que uma molécula pode assumir são discretas, e estes valores discretos de energia representam os níveis de energia da molécula. A distribuição espacial dos elétrons determina os níveis eletrônicos de energia, que podem ser desmembrados em níveis vibracionais, representando os modos de vibração da molécula. Ainda há menores subdivisões chamadas de níveis rotacionais. Quando os valores de energia que a molécula assume são os menores possíveis, é dito que a mesma se encontra em seu estado fundamental, e qualquer outro estado com energia é chamado de estado excitado.

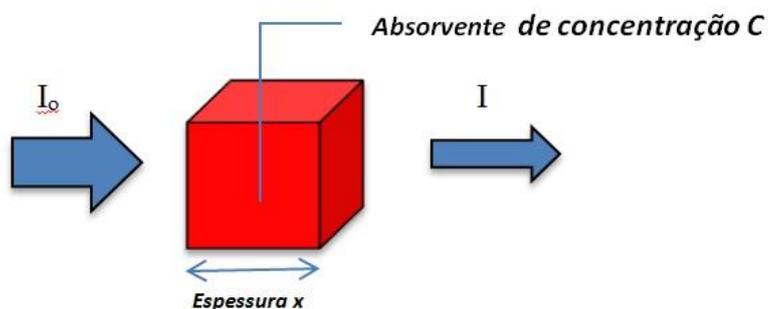
Quando uma molécula é irradiada, ela pode sair de seu estado fundamental até um estado excitado, desde que a energia da radiação corresponda à diferença entre o nível fundamental e o excitado em questão. Na espectroscopia de absorção estamos interessados na quantidade de luz que a molécula absorveu em função do comprimento de onda, podemos através desta obter informações quantitativas e qualitativas sobre a amostra. Na espectroscopia de luminescência, o interesse está na emissão dos fótons quando a molécula, após relaxação, retorna ao seu estado fundamental. Como queremos analisar a absorção de luz em função das propriedades do material, devemos utilizar a lei de Beer-Lambert.

3.2.1 Espectroscopia de absorção.

Lei de Beer-Lambert

Em estudos quantitativos envolvendo absorção de radiação, necessita-se de uma medida experimental que caracterize a quantidade de radiação eletromagnética absorvida por uma amostra, através de uma lei geral conhecida como Lei de Beer-Lambert [83]. A esta quantidade chamamos de potência radiante (quantidade de energia radiante por unidade de tempo). Como sua magnitude pode variar com a direção, é conveniente defini-la como função de um plano perpendicular à direção do fluxo da radiação. Na prática, a radiação absorvida por uma amostra é determinada comparando-se a potência radiante do feixe transmitido na ausência de espécies absorventes com a intensidade radiante transmitida na presença destas espécies.

Figura 9 - Absorção de luz por uma amostra.



Fonte: Autor, 2013 – Adaptado de Moore

Analisando a figura 10 temos que a variação da intensidade de transmitância (dI) é representada pela variação da intensidade inicial (I_0) e a intensidade final (I) em relação ao caminho ótico x . A intensidade decresce com a distância percorrida e devemos colocar o sinal negativo.

$$\frac{dI}{dx} = -\varepsilon c I \quad (3.2)$$

Onde ε é o coeficiente de extensão molar do material o qual representa o quanto uma amostra absorve de luz.

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^x -\varepsilon C dx \quad (3.3)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\varepsilon C x \quad (3.5)$$

Da equação (3.5) temos a seguinte relação:

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln T$$

Onde T é a transmitância, substituindo na equação (3.5)

$$\ln T = -\varepsilon C x \quad (3.6)$$

Aplicando as propriedades de logaritmos na equação (3.6)

$$\frac{\log x}{\log_{10}^x} = -\varepsilon C x \Rightarrow \frac{(-\log x)}{\log_{10}^x} = \varepsilon C x \quad (3.7)$$

Temos

$$-\log T = \log \left(\frac{1}{T} \right) = A \quad (3.8)$$

A é a absorbância, de uma forma alternativa podemos escrever a equação (3.8) em relação as intensidades.

$$\log \frac{I_0}{I} = A \quad (3.9)$$

Onde

$$A = \varepsilon Cx \quad (3.10)$$

Portanto, lei de Beer prediz que a densidade óptica é diretamente proporcional a concentração de espécie absorvedora. Desvios dessa lei podem ser causados pelo experimento ou a própria espécie absorvedora

Uma característica particular da lei de Beer-Lambert é ser aditiva. Em muitos casos, é possível determinar simultaneamente duas ou mais espécies diferentes presentes numa amostra, utilizando esta mesma lei. Teoricamente, isto pode ser realizado desde que não ocorra nenhuma interação entre as espécies, e que o espectro de absorção observado pela mistura seja a soma dos espectros individuais que seriam obtidos caso cada uma das espécies estivesse presente sozinha na solução e sob as mesmas condições experimentais.

Na prática, estas condições ideais não ocorrem, no entanto ainda assim, é possível a determinação de espécies químicas em uma mistura. Neste caso, para cada comprimento de onda, a absorbância total devido às espécies presentes na solução pode ser expressa como a soma das absorbâncias de cada uma delas:

$$A_{\text{Total}} = A_1 + A_2 \dots + A_n = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 + \dots \varepsilon_n bc_n \quad (3.11)$$

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

3.2.2 Aparato experimental de espectroscopia de absorção.

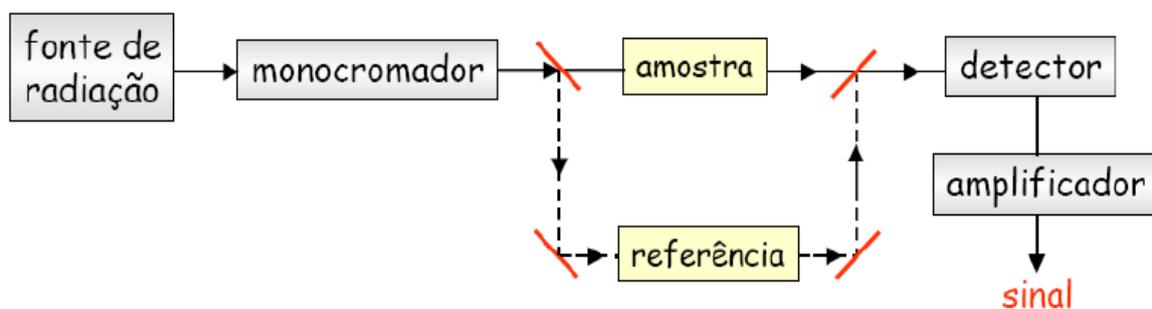
Para realizar as medidas de absorção na região do visível varrendo de 400 nm a 700 nm de todas as amostras, usamos um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Lambda 1050 (figura 11). Um arranjo experimental comumente usado para medidas de absorção encontra-se descrito na figura 12.

Figura 10 - Espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 1050.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 11 - Esquema Básico de um Instrumento para Medir a Absorção, Sistema de Feixe Duplo.



Fonte: Autor, 2013.

3.2.3 luminescência

A luminescência é a emissão de radiação (luz) por uma substância quando esta é submetida a algum tipo de estímulo externo, estrutural, químico ou biológico,

podendo, assim, ser classificada de acordo com o estímulo ou agente excitador [84, 85]. Entre as mais estudadas temos a Termoluminescência que é devido à variação de temperatura, a Eletroluminescência devido à aplicação de campo elétrico externo sobre o objeto em estudo, a Quimiluminescência devido a reações químicas, a Bioluminescência devido a alterações em propriedades biológicas e a Fotoluminescência devido à absorção de fótons pela matéria. Neste trabalho faremos o uso da Técnica de Espectroscopia de Fotoluminescência aplicada aos conjuntos (Rn, AuRn e AgRn).

3.2.4 Fotoluminescência

O fenômeno da fotoluminescência refere-se à emissão de luz por uma amostra (ou meio material) após ser excitada por uma fonte luminosa. Geralmente utilizam-se fontes de luz monocromáticas tais como lasers ou lâmpadas seguidas de monocromadores, possibilitando assim uma excitação no material com uma energia conhecida. Os fótons incidem sobre o meio material (amostra) e são absorvidos, provocando assim a excitação dos elétrons para estados de maior energia. Após a excitação o sistema relaxa, retornando ao estado fundamental. Neste processo parte dos elétrons volta ao estado de menor energia mediante a emissão de fótons (processo radiativo) e outra parte pela emissão de fônons (processo não radiativo). A intensidade da luz emitida (fotoluminescência) e seu conteúdo espectral contêm muitas informações acerca das propriedades do material analisado [42].

A fotoluminescência pode ser classificada quanto ao tempo de vida dos estados excitados, em fosforescência e fluorescência. Na fosforescência o meio material é estimulado e emite radiação por um intervalo de tempo prolongado, da ordem de 10^{-3} s a 10^2 s, enquanto que na fluorescência o tempo de decaimento da intensidade de emissão é quase que instantâneo, da ordem de 10^{-8} s. Portanto, quando usarmos o termo fotoluminescência estamos nos referindo à fluorescência, pois todas as características apresentadas aqui se referem a transições da ordem de picosegundos [42, 82].

O fenômeno de fotoluminescência acontece basicamente em três etapas: excitação, relaxação e recombinação. A excitação ocorre quando fótons de energia igual ou maior que a energia do espaçamento entre os níveis incide sobre o material excitando os elétrons para a banda de condução. A relaxação ocorre quando os elétrons decaem para o fundo da banda de condução por processos não radiativos, com a criação de fônons. A recombinação ocorre quando o elétron que se encontra no fundo da banda de condução se recombina com o buraco na banda de valência via atração coulombiana, emitindo fótons.

3.2.5 Fotoluminescência em Rh-6G e em sistemas híbridos Rh-6G com NPs_{Au} e NPs_{Ag}

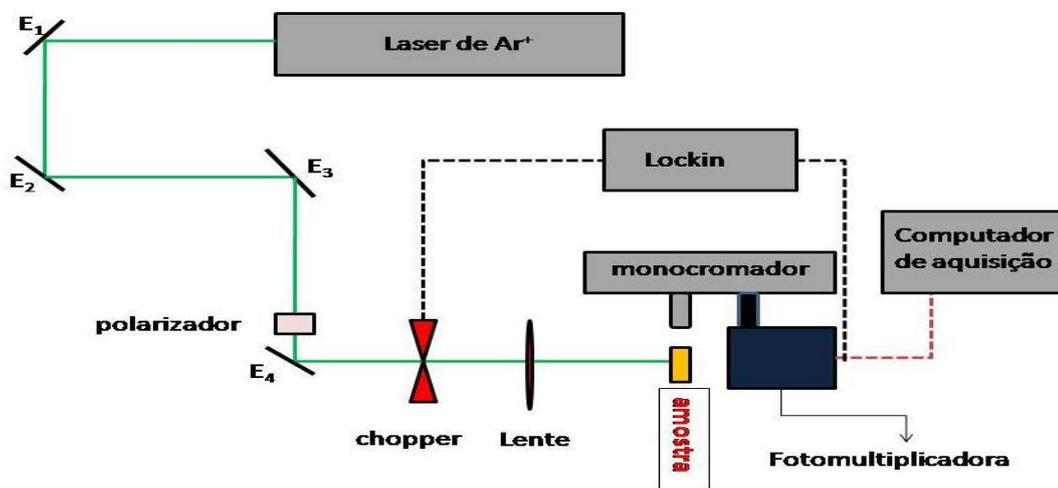
As propriedades ópticas dos corantes orgânicos são altamente dependentes do ambiente químico onde se encontram. É nessa dependência que se baseia o desenvolvimento de materiais híbridos com propriedades fotoluminescentes especiais [86]. Neste contexto, o entendimento da dependência das propriedades eletrônicas, e consequentemente das espectroscópicas, com as propriedades macroscópicas que implicam mudanças nas interações “hospedeiro-convidado”, tais como temperatura e pressão, é de fundamental importância, tanto no âmbito acadêmico quanto no das aplicações. Dentre os sistemas que podem ser utilizados como matrizes versáteis para o desenvolvimento de materiais híbridos estão as nanopartículas metálicas principalmente o ouro e a prata. Por outro lado, dentre os luminóforos orgânicos que são preparações químicas inorgânicas destacam-se os corantes xantênicos, tais como, rodamina e fluoresceína [87], que, pela ação de radiações visíveis ou invisíveis (por exemplo, luz solar, radiação ultravioleta, raios catódicos e raios X), produzem o fenômeno de luminescência, isto é, fluorescência ou fosforescência de forma mais eficiente. No presente trabalho, incorporaremos nanopartículas metálicas na Rh-6G, variando concentração e desta forma investigaremos suas propriedades ópticas.

3.2.6 Arranjo Experimental de Fotoluminescência

A figura 12 mostra o arranjo experimental do experimento de fluorescência no Laboratório de Fotônica. Usamos como fonte de excitação um laser de Argônio em 488 nm, (modelo innova 90c marca COHERENT). A radiação, focalizada por lentes, incidiu perpendicularmente a uma das faces e a luminescência foi detectada a 90° de forma a evitar luz espúria da excitação.

Para a coleta da fluorescência foi utilizado um cabo de fibra ótica multimodo. A fibra leva a luz a um monocromador modelo PHERSON que é coletada por uma fotomultiplicadora. O sinal é então lido por um amplificador lock-in (modelo SR530) ligado a um computador através de uma placa GPIB. O lock-in utiliza como referência um sinal modulado por um “chopper”. O sistema de aquisição é controlado através de um programa de computador em linguagem LabVIEW® que, além do lock-in, controla o motor de passo do monocromador através de uma porta serial.

Figura 12 - Arranjo experimental para medidas de fotoluminescência



Fonte: SILVA, 2010

Para excitação das amostras usamos um laser de argônio com comprimento de onda 488 nm.

O monocromador usado para obtenção dos resultados foi o Mc Pherson 207, com comprimento de onda inicial: $\lambda = 400$ nm, entrada da fenda com abertura de 16 voltas (4 mm) e saída da fenda 5 voltas (1,25mm). Após preparar as amostras, antes de fazer absorção e luminescência, realizamos agitação magnética numa média de três minutos para cada concentração a fim de homogeneizar as soluções [88, 89].

4 EFEITO DA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE OURO NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE RODAMINA 6G

A literatura mostra que progressivamente tem sido dada mais atenção aos sistemas que envolvem nanopartículas de ouro em combinação com moléculas de corante [90, 91]. Neste capítulo vamos fazer uma análise comparativa das medidas de espectroscopia nas amostras Rh-6G e o grupo AuRn com o intuito de investigar a influência de nanopartículas metálicas na formação de agregados.

4.1 Nanopartículas de ouro (NPsAu)

As NPs de Au podem ser produzidas com distintos tamanhos e formas e ser facilmente manipuladas, podendo ser ligadas a anticorpos, polímeros, sondas de diagnóstico, fármacos, material genético, etc. Por todos estes fatores, as NPsAu despertam um grande interesse no campo da física, química, biomedicina etc.

Nesta dissertação usamos NPsAu em solução aquosa na concentração de 0,05 mg/mL para elaboração das concentrações do conjunto (AuRn) para então analisarmos as influências das nanopartículas na formação de agregados. As nanopartículas de Au foram adquiridas da empresa PlasmaChem GmbH (Berlim – Alemanha), e possuem dimensão de 20 nm. Na figura 13 mostramos seu espectro de absorção com banda centrada em aproximadamente 530 nm.

4.2 Interação entre NPsAu e corante Rodamina 6G (Rh-6G)

Sistemas formados por moléculas de corantes e nanopartículas metálicas têm atraído grande interesse em aplicações como guias de onda, biossensores e materiais ópticos não lineares [30, 31]. Experimentalmente tem se observado o aumento da fluorescência de corantes pelo uso de nanopartículas de ouro e de prata [91]. Por outro lado, nanopartículas metálicas também podem causar redução da fluorescência da molécula de corante adsorvido. Uma redução considerável da fluorescência de moléculas de corante próximas de nanopartículas metálicas pode

ser observado em partículas com tamanho inferior a 1 nm de raio. A queda pode ser essencialmente atribuída a um aumento na taxa de decaimento não radiativo devido à transferência de energia, que depende do tamanho das nanopartículas. As propriedades ópticas (tanto o aumento quanto a redução da emissão) de uma molécula de corante localizada próxima de uma nanopartícula de metal são afetadas pelo ambiente eletrodinâmico local [94, 95]. Essas características quando temos NPsAu interagindo com corantes nos motivaram a estudar as interações microscópicas desse sistema híbrido.

4.3 Espectros de absorção dos conjuntos Rn e AuRn.

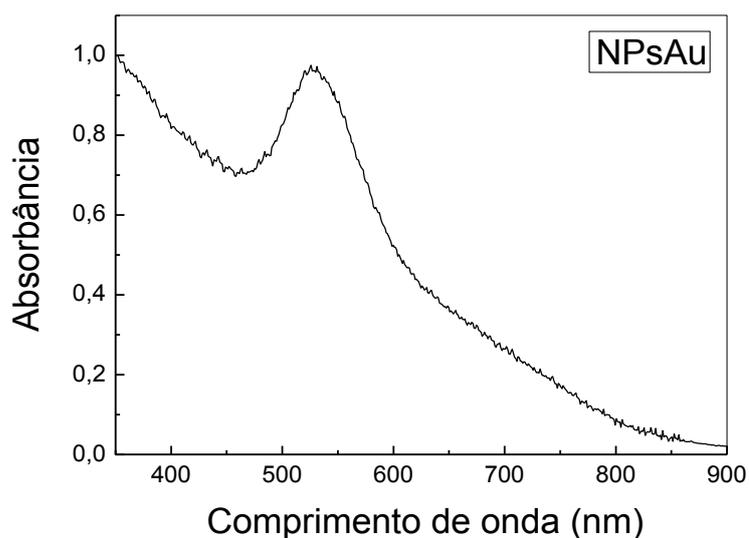
Torna-se importante conhecer as características da absorção e da emissão em diferentes condições, relacionada à variação da temperatura, pressão e concentração e o tipo do solvente onde é diluído a Rh-6G. Para compreendermos o quadro fotofísico do composto, precisamos conhecer a configuração de excitação. A Rh-6G diluída em água destilada tem uma forte tendência a formar agregados, especialmente dímeros. A adição de NPs de Au pode alterar a formação destes agregados e, portanto alterar as eficiências de emissão. Vamos investigar o surgimento e as alterações sofridas nesses sistemas, fazendo uso de espectros de absorbância para diversas concentrações de Rh-6G.

Utilizamos dois conjuntos de amostras para fazer a análise: o conjunto Rn com variação da concentração do corante Rh-6G e o conjunto AuRn que mantém fixo o número de NPsAu e varia-se a concentração do corante Rh-6G. As concentrações usadas foram apresentadas no capítulo 3 nas tabelas 1 e 2 e realizamos medidas de absorção, para todas as concentração citadas.

Na figura 13 temos espectro de absorbância da NPsAu utilizada na preparação do conjunto AuRn. A figura 14 (a)-(d), mostramos espectros de absorbância para algumas concentrações de Rh-6G diluída em água destilada. Lembrando que a amostra R3 é mais concentrada que a amostra R9. Podemos

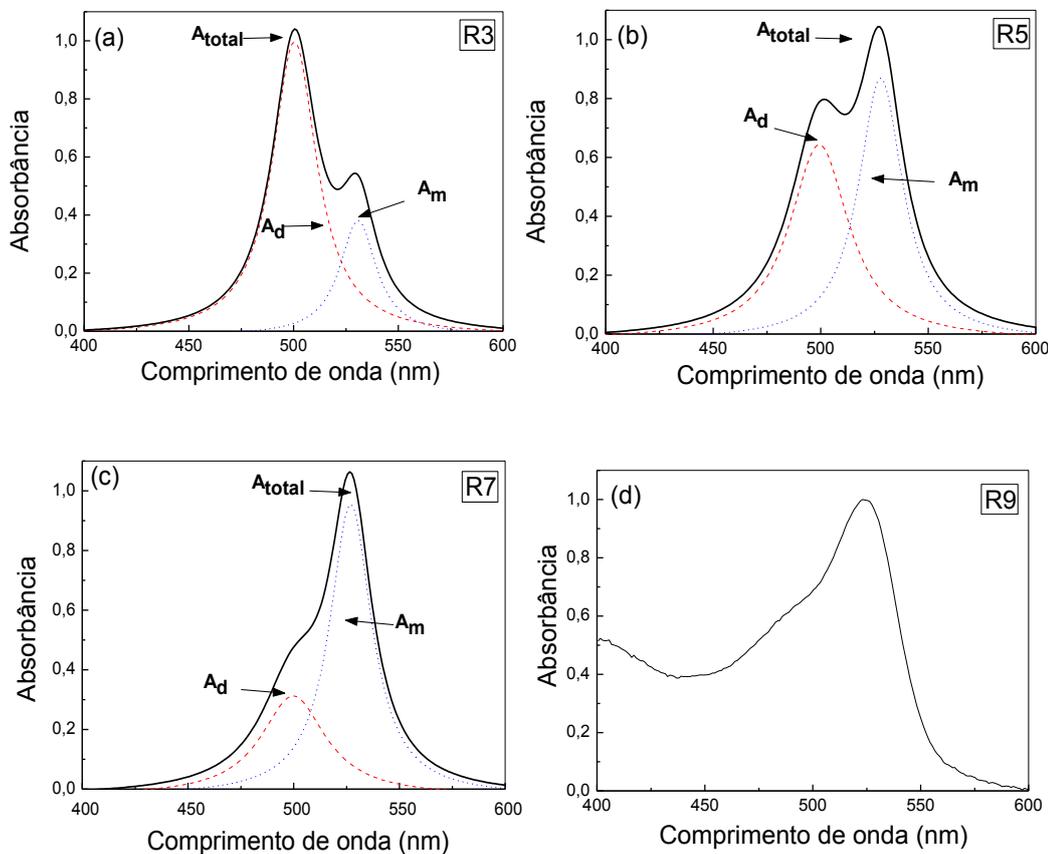
observar que a formação de dímeros em solução aquosa de Rh-6G é percebida qualitativamente com o aumento da concentração. Em soluções bem diluídas como na amostra R9 com $1,75 \times 10^{-6}$ mol/L, figura 14 (d), o espectro exibe basicamente uma única banda de absorção com pico em 523 nm, indicando que podemos considerar, como uma primeira aproximação, somente a existência de monômeros. Quando a concentração aumenta surge outra banda de absorção com pico em 500 nm, como mostram os espectros para concentrações intermediárias R3 e R5, o que sugere que neste intervalo há dois tipos de agregados em equilíbrio: monômeros e dímeros.

Figura 13 - Espectros de absorbância da solução de NPsAu.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 14 - Espectros de absorvância do corante Rh-6G nas concentrações de a) $0,70 \times 10^{-3}$ mol/L, b) $1,75 \times 10^{-4}$ mol/L, c) $2,00 \times 10^{-5}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ mol/L.



Fonte: Autor, 2013.

Onde A_m é absorvância de monômeros, A_d absorvância de dímeros e A_{total} absorvância total, podemos observar que quando aumentamos a concentração de Rh-6G amplia a formação de dímeros, esse resultado condiz com a literatura em para rodamina diluída em água a formação de agregados é mais intensa em baixas concentrações. Também é verificada a presença de dímeros do tipo H para concentrações $> 10^{-4}$ mol/L [8, 50]

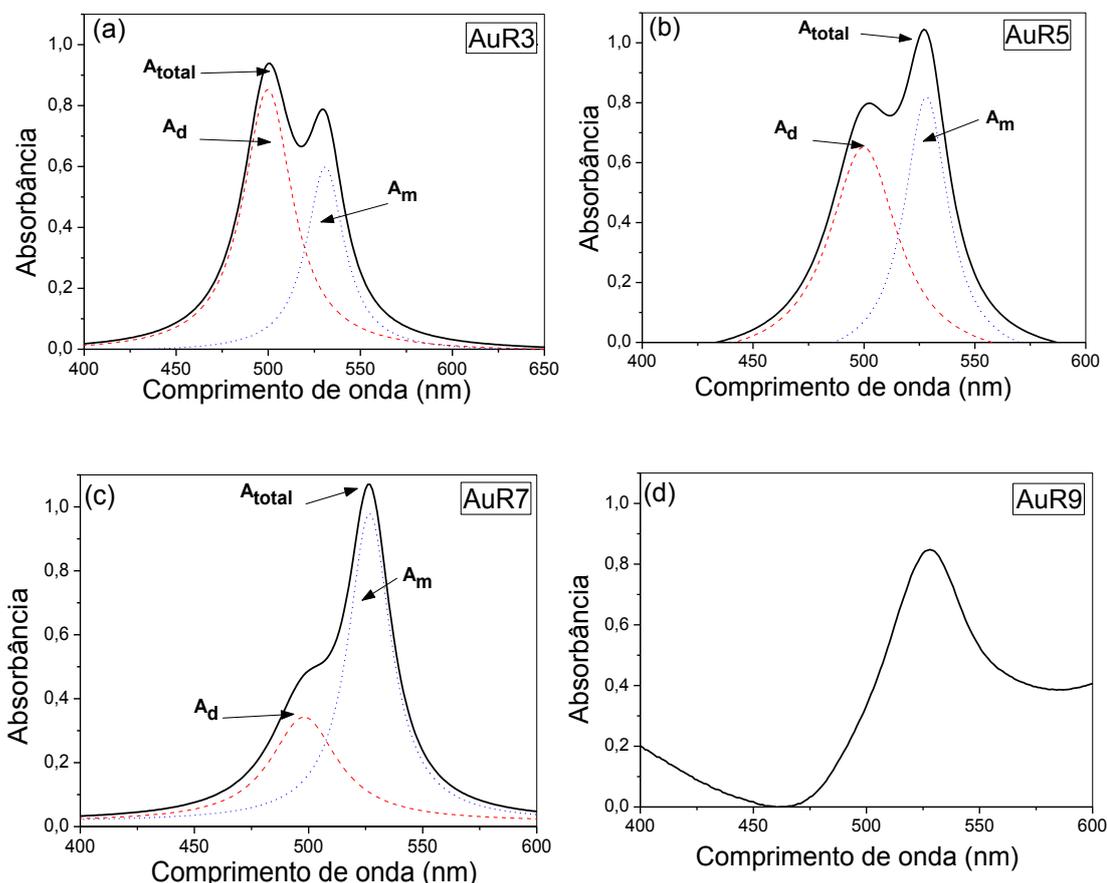
Para analisar a relação entre a população de monômeros e dímeros em função da concentração de Rh-6G, os espectros de absorção foram deconvoluídos a partir do uso de funções Lorentziana a fim de separar em duas funções distintas a

resposta do sistema, na figura 14-a sendo o primeiro pico (maior λ) representativo da assinatura dos dímeros e o da outra função conseqüentemente representaria a assinatura dos monômeros. Já Na Fig. 14-c observa-se que o pico maior (λ) é o de monômero e o menor é pico do dímero, essa relação vai depender da concentração da Rh-6G.

A figura 15 mostra espectros de absorção para concentrações altas e baixas da solução de Rh-6G com NPsAu. Observamos o aparecimento do mesmo fenômeno, ou seja, amostra menos concentrada, AuR9, mostra a formação apenas de monômeros com pico em 529 nm.

Quando a concentração aumenta (espectros das concentrações intermediárias AuR3 e AuR5), surge outra banda de absorção com pico em 502 nm, o que sugere que neste intervalo há dois tipos de agregados em equilíbrio: monômeros e dímeros, pois observamos características semelhantes no espectro de absorção da Rh-6G [1-5]. Yuzhakov [14] relatou em seu trabalho que em soluções aquosas do corante Rh-6G com concentrações maiores que 10^{-4} mol/L já há formação de agregados. Portanto, os espectros de absorção da Rh-6G e AuRn nada mais são do que a deconvolução dos espectros de absorção dos dois constituintes: monômeros e dímeros.

Figura 15 - Espectros de absorvância do conjunto AuRn para concentrações de (a) $0,70 \times 10^{-3}$ mol/L, (b) $1,75 \times 10^{-4}$ mol/L, (c) $2,00 \times 10^{-5}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ mol/L.

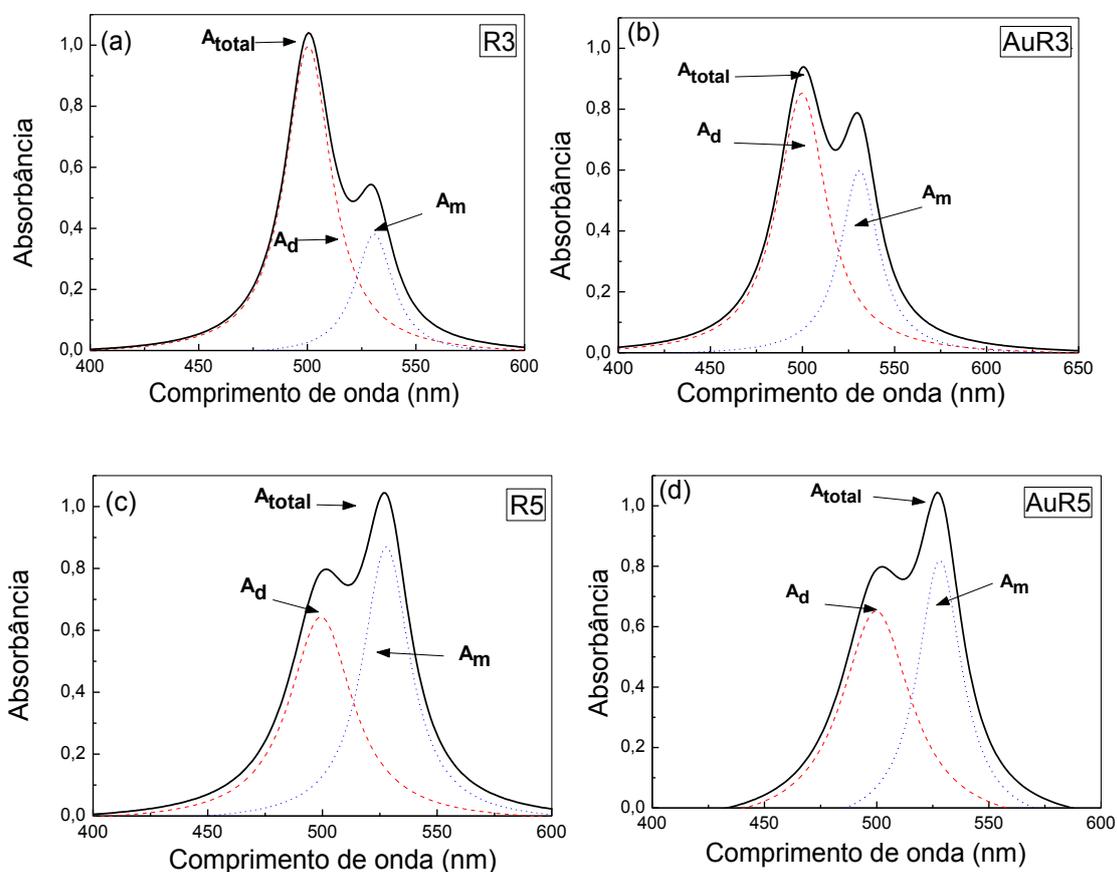


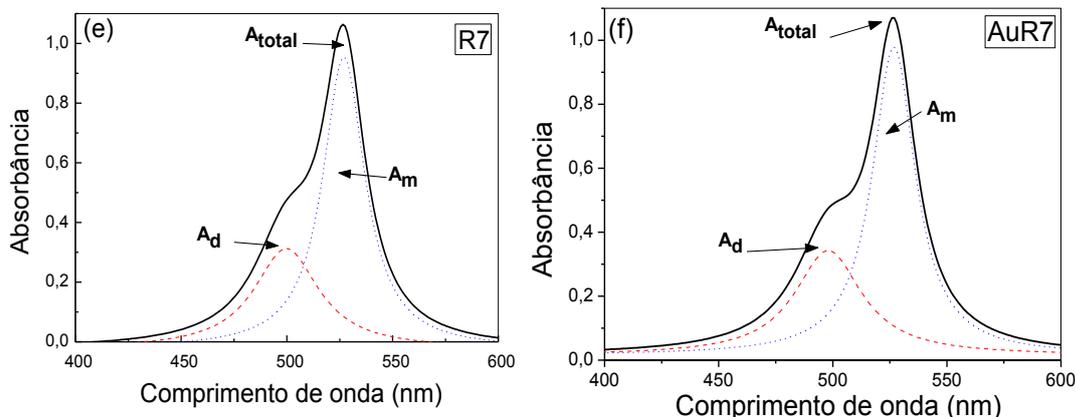
Fonte: Autor, 2013.

Na figura 16 (a)-(f) tentaremos mostrar as relações entre os picos de monômeros e dímeros comparativamente para os grupos AuR3 e R3, assim como para os grupos AuR5 e R5. Para a maior concentração de Rh-6G (Figura 18a) observamos a maior relação monômeros/dímeros de aproximadamente duas vezes para os dímeros formados, mostrando a surgimento de agregados para altas concentrações do corante.

Com a adição de NPs_{Au} (amostra AuR3) notamos uma redução do pico referente à formação de dímeros, ou seja, as NPs_{Au} inibiram a formação de dímeros (Figura 16b). Em soluções mais diluídas (R5 na figura 16c), novamente observamos uma interação das NPs metálicas com o corante, mas agora percebemos que em baixa concentração a formação de agregados não sofre influência das NPs (Figura 15 d).

Figura 16 - Espectros de absorvância das amostras (a) R3, (b) AuR3, (c) R5, (d) AuR5, (e) R7 e (f) AuR7



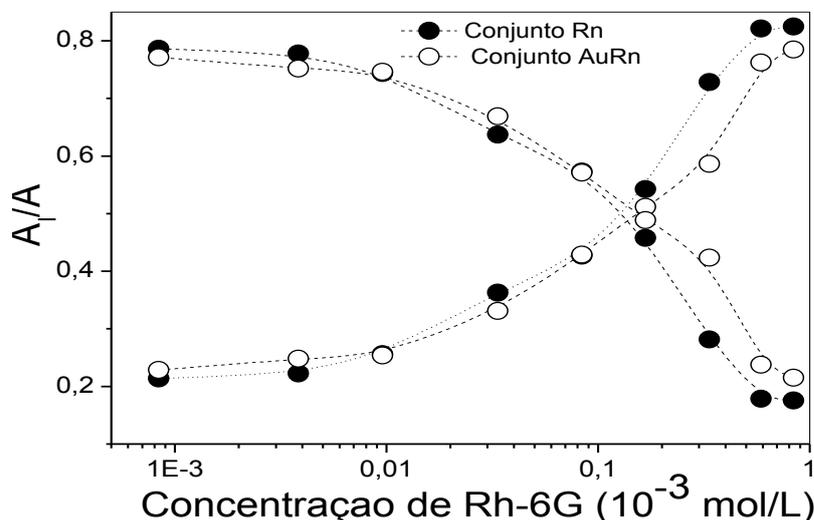


Fonte: Autor, 2013.

Podemos observar que na figura 16 (a)-(d) que para baixas concentrações de Rodamina 6G, as NPsAu não influenciam na formação de agregados, mas quando aumentamos a concentração de Rh-6G ao analisar as Fig16 (a)-(b) podemos visualizar a influência da NPsAu na formação de agregados, nesse caso temos uma diminuição na formação de dímeros.

As intensidades de absorvância, A_m e A_d podem ser obtidas diretamente da deconvolução dos espectros de absorvâncias, onde A_m está relacionado com a formação de monômeros e A_d com a formação dos dímeros. Os valores de A_m e A_d são tomados nos picos das absorvâncias ou coeficientes de absorção dos monômeros e dímeros, respectivamente, e não no comprimento de onda central de absorção [48, 92]. Na figura 17 apresentamos a dependência de A_m/A e A_d/A versus a concentração para os conjuntos R_n e AuR_n . Note que há uma inversão nas frações com o aumento da concentração, o que está de acordo com resultados obtidos na literatura para o intervalo de concentração utilizado (1×10^{-3} a 1×10^{-6}). Podemos verificar pelo gráfico que a formação de agregados é mais acentuada nas soluções mais concentradas.

Figura 17 - Frações de monômeros (A_m/A) e de dímeros (A_d/A) versus a concentração de Rh-6G.



Fonte: Autor, 2013.

Na figura 17 podemos observar que as amostras mais concentradas do conjunto Rn tem uma maior formação de agregados, confirmando a análise feita das figuras 15 e 16.

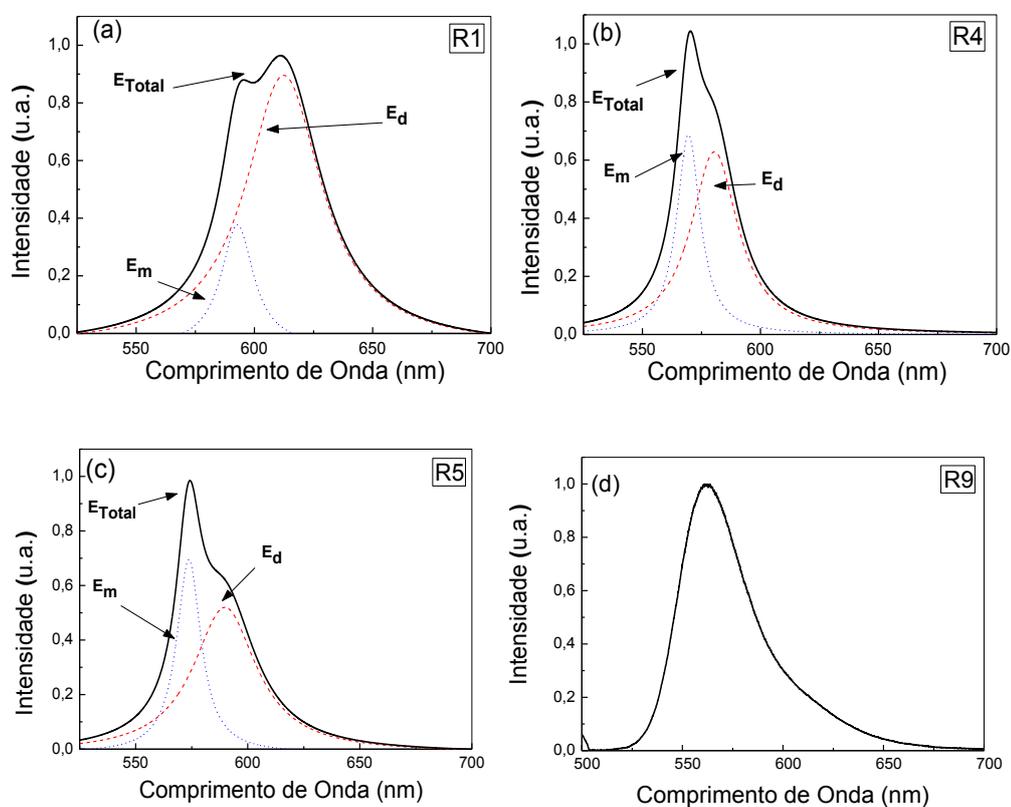
4.4 Espectros de emissão do corante Rh-6G e do grupo AuRn.

Nas figuras 18 (a)-(d) e 19 (a)-(d) apresentamos espectros de emissão para quatro concentrações de Rh-6G e para o grupo AuRn, respectivamente. Nessas figuras podemos observar que a formação de agregados é vista através das mudanças no espectro de emissão, mudanças essas fortemente dependentes da concentração do corante Rh-6G.

Em soluções bem diluídas como na amostra R9 com $1,75 \times 10^{-6}$ mol/L (figura 18d), o espectro exibe uma banda de emissão com pico em 560 nm, aproximadamente equivalente ao espectro de emissão dos monômeros. Com a adição de NPsAu, percebemos a inibição na formação de dímeros (Figura 18 (a)-(d))

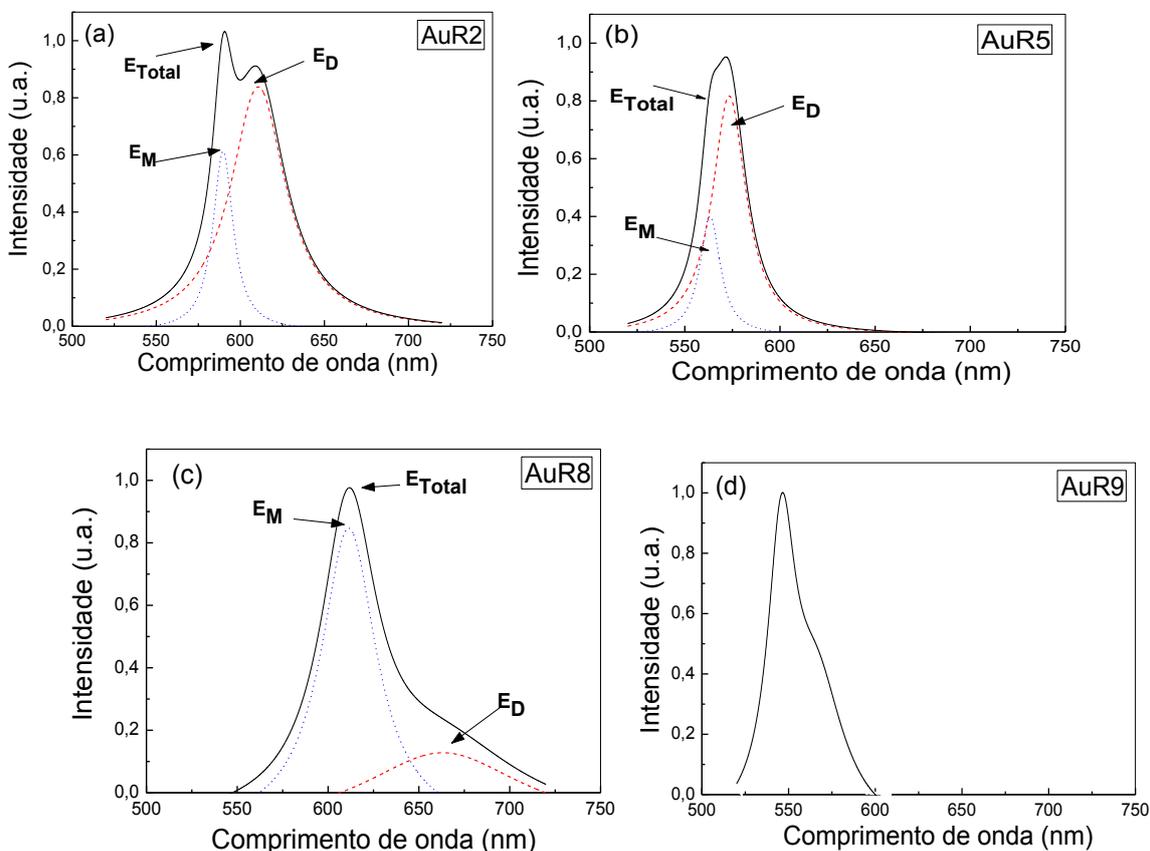
aumentando a diluição da solução de Rh-6G. Na figura 19 não conseguimos mostrar os espectros para as mesmas concentrações usadas na figura 19. Os espectros de emissão obtidos com a adição de NPs Au apresentaram-se muito ruidosos e de difícil tratamento. No entanto, observamos a influência da NPs metálicas quando registramos a diminuição na formação de dímeros.

Figura 18 - Espectros de emissão da rodamina 6G em água destilada nas concentrações de (a) $1,75 \times 10^{-6}$ mol/L, (b) $1,75 \times 10^{-4}$ mol/L, (c) $0,70 \times 10^{-3}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-3}$ mol/L.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 19 - Espectros de emissão do grupo AuRn para concentrações de Rh-6G de: (a) $1,23 \times 10^{-3}$ mol/L, (b) $0,35 \times 10^{-4}$ mol/L, (c) $8,00 \times 10^{-6}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ mol/L.



Fonte: Autor, 2013.

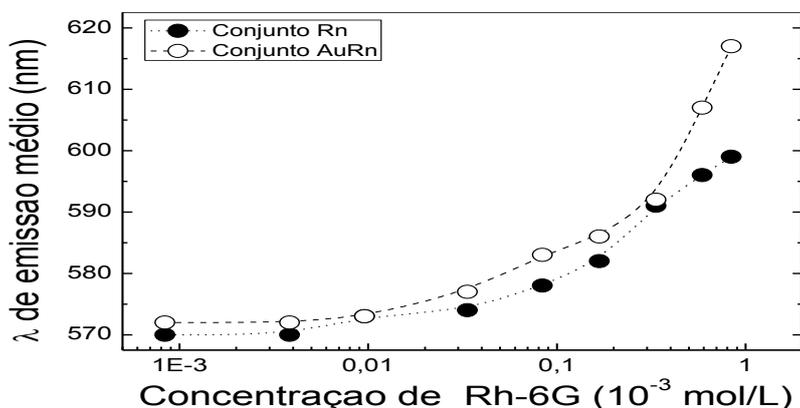
Onde E_m é emissão de monômeros, E_d emissão de dímeros e E_{total} emissão total.

4.4.1 Tipos de formação de agregados dos conjuntos Rn e AuRn

A agregação é o fenômeno da auto-associação de moléculas em solução. É também um modelo fundamental para muitos tipos de interações moleculares, como a formação de micelas e a união de pequenas moléculas orgânicas, formando macroestruturas complexas em solução, e que dependendo da concentração alteram pouco ou muito as propriedades físico-químicas da solução.

Quando a concentração aumenta é visto um deslocamento do pico de emissão, ou seja, ocorre um deslocamento para o vermelho no espectro de emissão. Tal deslocamento é atribuído à presença de agregados na solução. Assim como acontece na absorção com maiores concentrações do corante, a banda de emissão dos dímeros cresce mais que a dos monômeros. Como foi apresentada nessa dissertação, a teoria de éxciton prediz a existência de dímeros fluorescentes, não fluorescentes ou fracamente fluorescentes em função da geometria do dímero. Em nossas amostras usamos água destilada como solvente, um material polar que tem maior tendência de formar dímeros do tipo H com geometria do tipo sanduíche, os quais são fracamente fluorescentes ou não fluorescentes. Por outro lado, dímeros do tipo J com geometria do tipo oblíqua prevalecem em solventes com baixa polaridade, por exemplo, metanol, etanol ou solventes não polares [10-14]. Fazendo a deconvolução do espectro de emissão na Figura 19 (a-d), nos certificamos que para maiores concentrações prevalece a banda dos dímeros. Na Figura 20 apresentamos o comprimento de onda de emissão médio em função da concentração para os conjuntos Rn e AuRn. Esta figura representa de forma mais clara o *red-shift* (deslocamento para o vermelho) do espectro de emissão com o aumento da concentração.

Figura 20 - Comprimento de onda de emissão médio do corante Rh-6G como função da sua concentração



Fonte: Autor, 201

4.6 Conclusões do Capítulo

Neste capítulo utilizamos a técnica de espectroscopia convencional para determinar a dimerização do corante rodamina 6G (Rh-6G) em água destilada e NPs de Au adicionadas ao corante Rh-6G. A investigação foi realizada variando as concentrações de Rh-6G nos dois conjuntos, Rn e AuRn. Ambas as análises ocorreram no intervalo de 10^{-6} a 10^{-3} mol/L.

A solução aquosa do corante Rh-6G apresentou, com o aumento da concentração, dois picos característicos no espectro de absorção e estes podem ser relacionados com as moléculas do corante na forma de dímeros e monômeros. O aumento da concentração faz com que o pico referente aos dímeros aumente e em contrapartida, o pico referente aos monômeros diminua.

A fim de estudar a dependência do pico de absorção característico dos dímeros, deconvoluções dos espectros de absorção em duas lorentzianas foram realizadas. Com isso foi possível verificar a formação de agregados. Para análise do gráfico de absorção dos conjuntos Rn e AuRn podemos observar que absorção as nanopartículas de ouro influenciam na inibição da formação de dímeros nas soluções de Rh-6G. Já nas análises das emissões dos conjuntos Rn e AuRn podemos visualizar a formação de dímeros com aumento da concentração infelizmente os espectros de emissão obtidos com a adição de NPs Au apresentaram-se muito ruidosos e de difícil tratamento com isso não foi possível em fazer uma análise mais minuciosa devido a qualidade dos gráficos.

5 EFEITO DA PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS EM RODAMINA 6G

No capítulo anterior mostramos as interações das nanopartículas de ouro (NPsAu) com o corante rodamina 6G (Rh-6G) e a influência das nanopartículas para a formação de dímeros. As NPsAg são uma extensão natural dos trabalhos envolvendo síntese de NPsAu. Os primeiros trabalhos descritos na literatura sobre síntese de NPsAg foram os de Heath e colaboradores [74]. Esses trabalhos tiveram uma grande importância devido à alta monodispersão de tamanho das NPs sintetizadas. Existem na literatura muitos trabalhos relacionados com a síntese de NPsAg visando várias aplicações em eletrodos modificados para biodetecção, agentes bactericidas e muitos outros [77-79].

Por todos estes fatores, as NPsAg despertam um grande interesse no campo da física, química, medicina e etc. Nesta dissertação usamos nanopartículas de prata em solução aquosa com concentração de 0,05 mg/mL fabricadas pela empresa PlasmaChem GmbH (Berlim – Alemanha) para elaboração das concentrações do conjunto AgRn afim de analisarmos as influências ópticas das NPs no corante Rh-6G.

Como já descrito no capítulo anterior na seção 4.2, os sistemas formados por moléculas de corantes e nanopartículas metálicas têm sido muito estudados por vários centros de pesquisas do país e do mundo. Os fenômenos físicos em escala nano tem suas peculiaridades por influenciar mudanças nas propriedades ópticas (absorção, fosforescência, fluorescência e espalhamento) dos materiais e tem grande aplicação nas áreas da química, biologia e nas engenharias. Neste capítulo vamos descrever a influência das nanopartículas de prata (NPsAg) com o corante Rh-6G para a formação de agregados, através de técnicas espectroscópicas.

5.1 Espectros de absorção dos conjuntos Rn e AgRn.

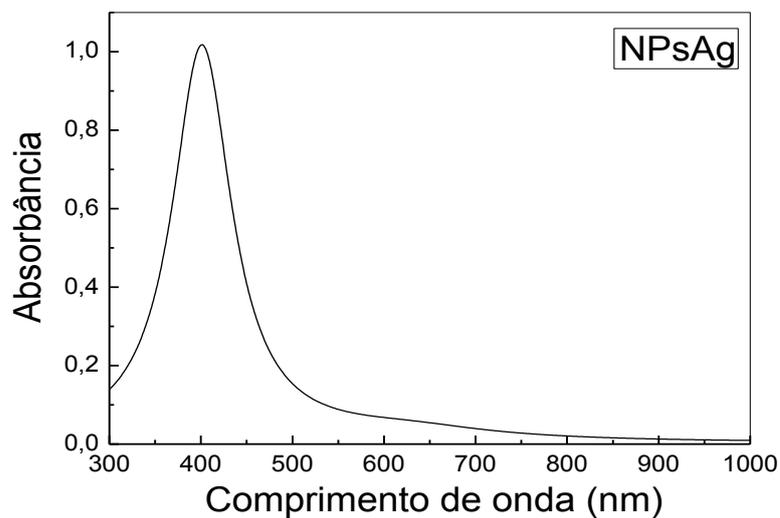
No capítulo 4 descrevemos o comportamento do espectro de absorção dos conjuntos Rn e AuRn e suas características ao formar agregados de acordo com a concentração de Rh-6G. Realizamos medidas de absorção e emissão, para todo o intervalo de concentração utilizado. Assim como na figura 15 (a)-(d) do capítulo anterior, que mostra espectros de absorção para concentrações altas e baixas da solução de Rh-6G diluída em água destilada, montamos uma sequência de resultados semelhantes nas figuras 21 (absorbância unicamente de NPsAg) e 22 (a)–(e), que mostra espectros de absorção para concentrações altas e baixas da solução de Rh-6G diluída em água só que adicionando NPsAg.

Na figura 21 observamos uma banda de absorção das NPsAg em torno de 400 nm, que nos será útil quando da análise da formação de agregados no sistema híbrido com baixa concentração de Rh-6G mostrado na figura 22. Comparativamente ao sistema híbrido do conjunto de amostras AuRn, o sistema híbrido da figura 22 mostra comportamento semelhante. A amostra menos concentrada, a AgR9 (Figura 22-d), apresenta apenas um pico em aproximadamente 400 nm, resultado coerente já que como a concentração de Rh-6G é muito pequena a absorbância que prevalece é a das NPsAg. Quando a concentração aumenta surge uma banda de absorção com picos em torno de 500 nm e 530 nm, como mostram as absorbâncias para concentrações intermediárias de Rh-6G (R3 e R5) com adição de NPsAg. A observação destes dois picos no sistema híbrido AgRn, nos sugere que neste intervalo de concentrações há dois tipos de agregados em equilíbrio: monômeros e dímeros. A formação desses agregados já são observadas no grupo Rn, onde só existe Rh-6G em várias concentrações. No entanto, a relação entre as intensidades dos picos referentes a monômeros e dímeros mudam.

Na figura 24-a, observamos que para altas concentrações de Rh-6G, os picos referentes a dímeros e monômeros se equivalem, diferentemente do que foi observado na absorbância apenas de Rh-6G na mesma concentração R3.

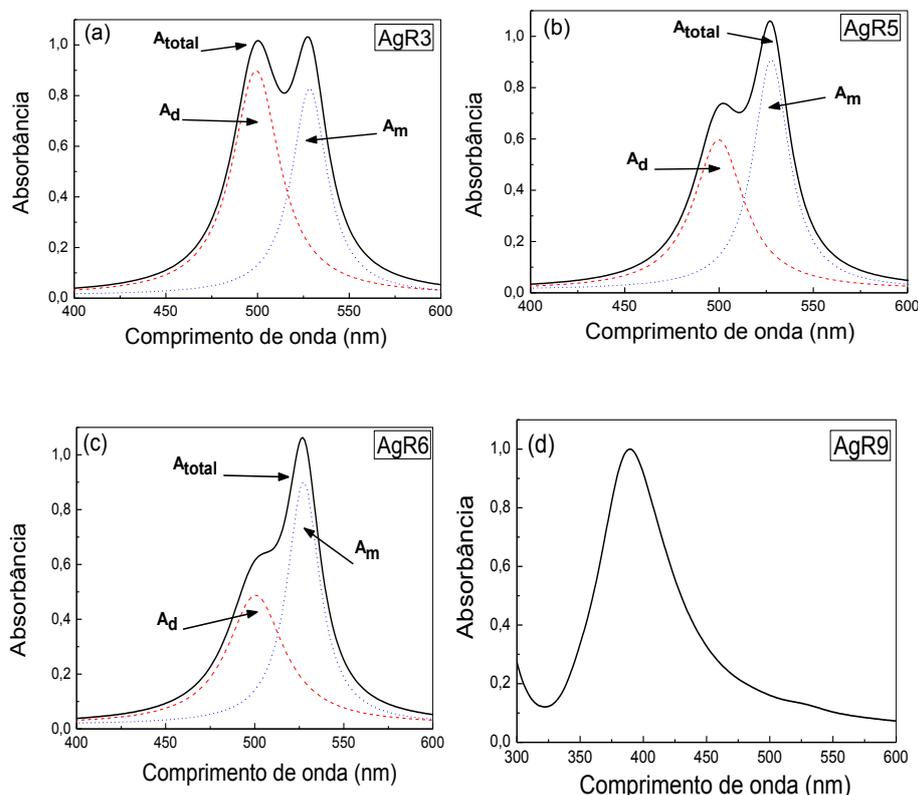
Certamente a interação ocorrida entre NPsAg e o corante Rh-6G é a responsável por esse comportamento, corroborando com o resultado para o grupo AuRn para essa mesma concentração. Para concentrações intermediárias (R5 e R6) de Rh-6G, percebemos uma diminuição da formação de dímeros à medida que diminui a concentração do corante, diferentemente dos resultados obtidos para as absorvâncias unicamente de Rh-6G que aumentava a formação de dímeros com o aumento da concentração do corante. Novamente, observamos a influência das nanopartículas metálicas no sistema híbrido.

Figura 21 - Espectro de absorvância de NPsAg em solução aquosa.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 22 - Espectros de absorvância do conjunto de amostras AgRn para quatro concentrações de Rh-6G: (a) $0,70 \times 10^{-3}$ mol/L, (b) $1,75 \times 10^{-4}$ mol/L, (c) $7,00 \times 10^{-5}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ mol/L.



Fonte: Autor, 2013.

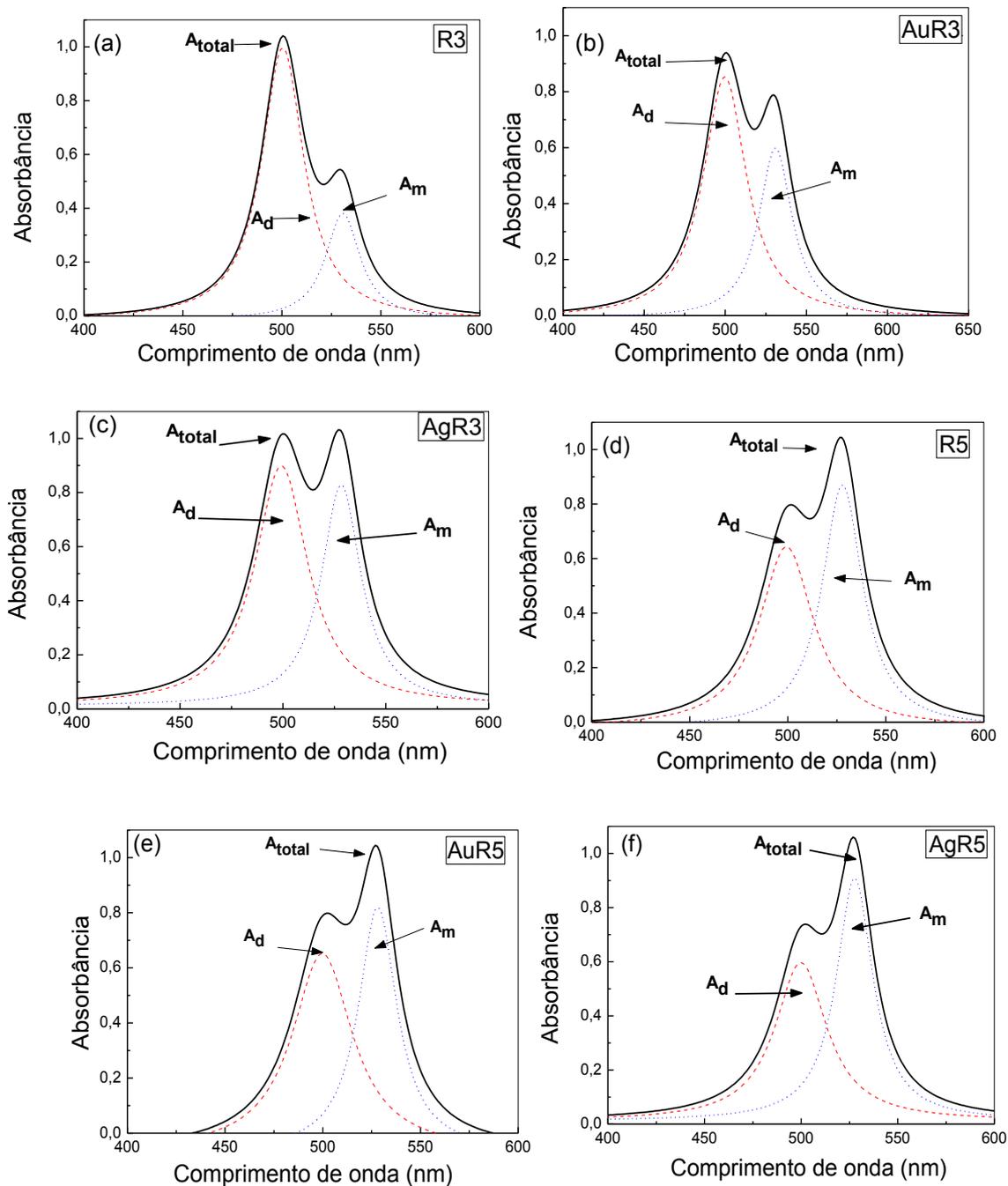
Na figura 25 tentaremos mostrar as relações entre os picos de monômeros e dímeros comparativamente para os grupos AuR3, R3 e AgR3, assim como para os grupos AuR5, R5 e AgR5. Para a maior concentração de Rh-6G (Figura 24a) observamos uma relação entre as intensidades dos picos de aproximadamente o dobro para os dímeros formados, mostrando o surgimento de agregados para altas concentrações do corante. Ao adicionarmos NPs Au à solução aquosa de Rh-6G, notamos uma redução do pico referente à formação de dímeros. Podemos dizer que as NPs Au dificultam a formação de dímeros (Figura 23-b). Quando adicionamos

NPsAg, percebemos uma igualdade na relação entre a formação dos agregados, novamente mostrando a interação das NPs metálicas com o corante (Figura 23-c).

Para a diluição R5, novamente observamos uma interação das NPs metálicas com o corante, mas agora percebemos que em baixa concentração a formação de agregados não sofre influência das NPs (Figura 23 e-f).

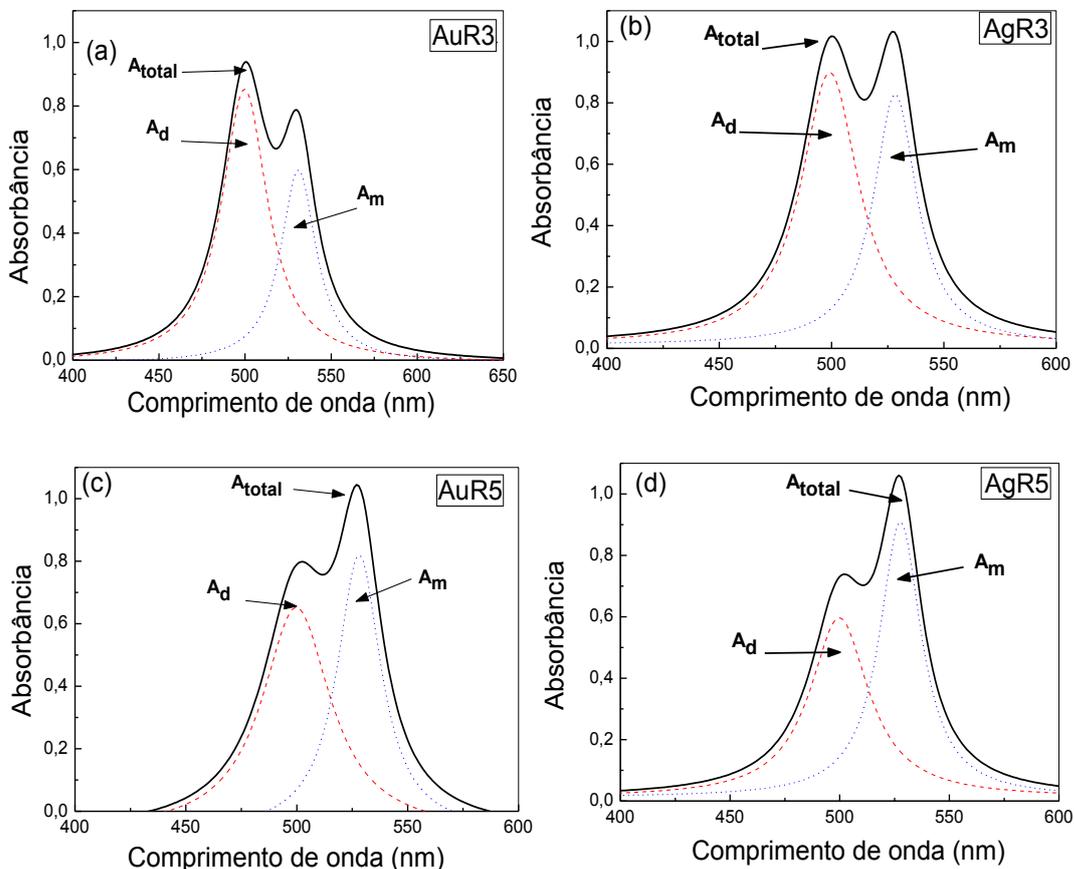
Comparando os gráficos de absorção AuRn e AgRn podemos observar que as nanopartículas de prata inibem mais a formação de dímeros em relação as de ouro a figura 23 apresenta essa relação.

Figura 23 - Mostra comparativa entre os espectros de absorvância dos grupos AuR3, R3 e AgR3, assim como, AuR5, R5 e AgR5.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 24 - Mostra comparativa entre os espectros de absorbância dos grupos AuR3 e AgR3, assim como, AuR5 e AgR5.

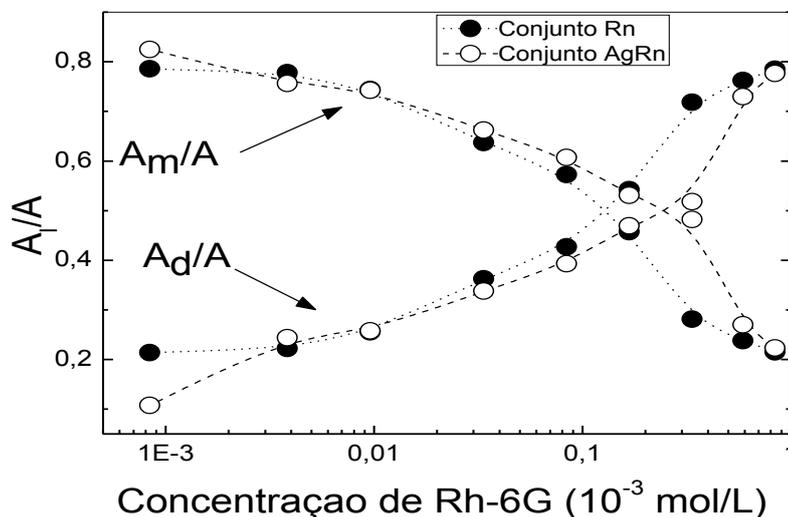


Fonte: Autor, 2013

Podemos notar que o pico do dímero das duas concentrações de Rh-6G com nanopartículas metálicas, apresentam um pico inferior para as que contêm NpsAg em relação as que contém NPs Au.

Na figura 25 apresentamos as frações entre as intensidades dos picos referentes a monômeros e dímeros com a intensidade total da absorbância para todas as concentrações de Rh-6G utilizadas. Fizemos uma comparação entre os grupos Rn e AgRn. Note que há uma inversão nas frações com o aumento da concentração, o que está de acordo com os resultados obtidos na literatura para o intervalo de concentração utilizado.

Figura 25 - Frações de monômeros (A_m/A) e de dímeros (A_d/A) versus a concentração de Rh-6G para os conjuntos Rn e AgRn.



Fonte: Autor, 2013.

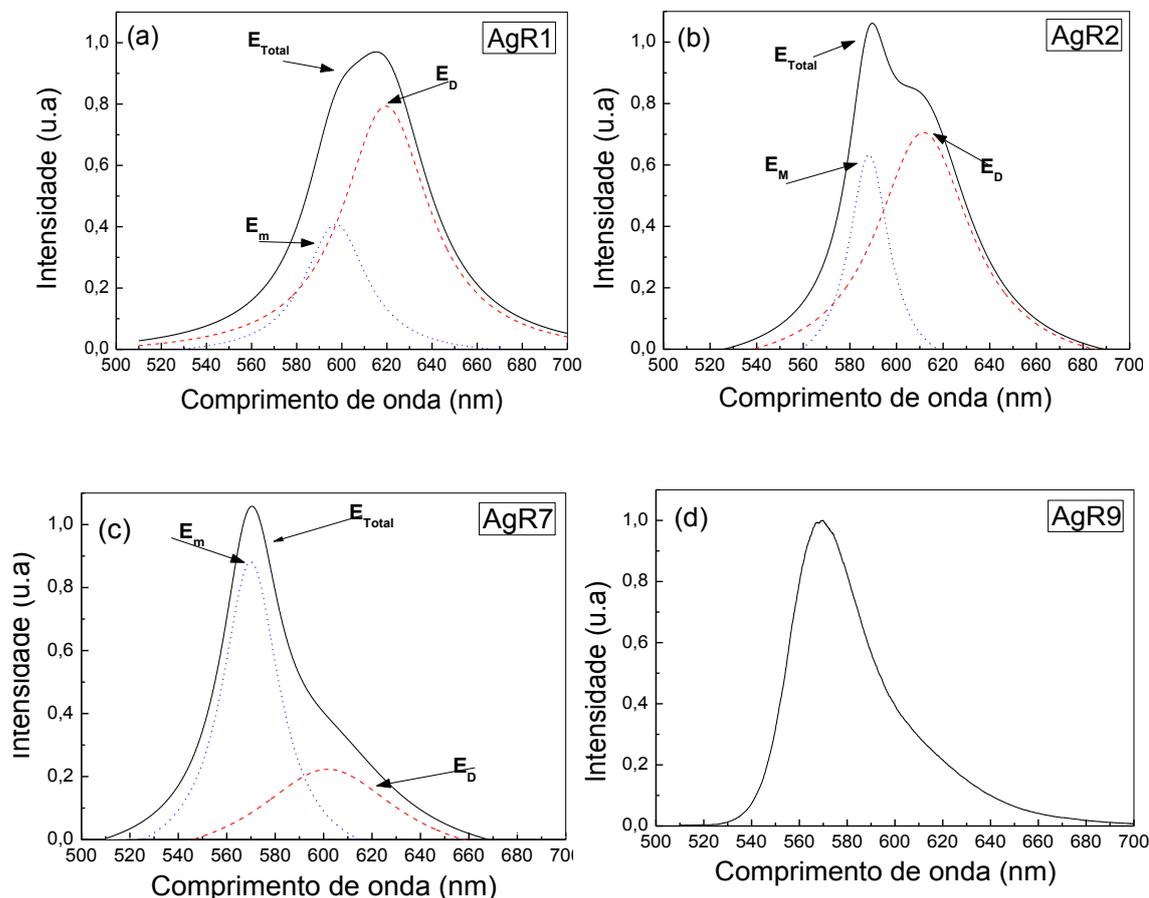
Na figura 25 podemos observar que as amostras mais concentradas do conjunto Rn tem uma maior formação de agregados em relação ao conjunto AgRn, confirmando a análise feita das figuras 18 e 24.

5.2 Espectros de emissão do corante Rh-6G e do grupo AgRn

Mostramos no capítulo 4 o espectro de emissão de algumas amostras dos conjuntos Rn e AuRn, observamos nas figuras 17 e 18 a presença de agregados quando aumentamos a concentração da Rh-6G, vamos fazer a mesma análise para o conjunto AgRn. Na figura 26 (a)-(d) são mostrados espectros de emissão para algumas concentrações.

Assim como no capítulo anterior, mostraremos, também, as relações de emissão comparativamente entre os grupos Rn e AgRn. Apresentaremos uma análise do comprimento de onda de emissão médio como função da concentração do corante Rh-6G (Figura 27).

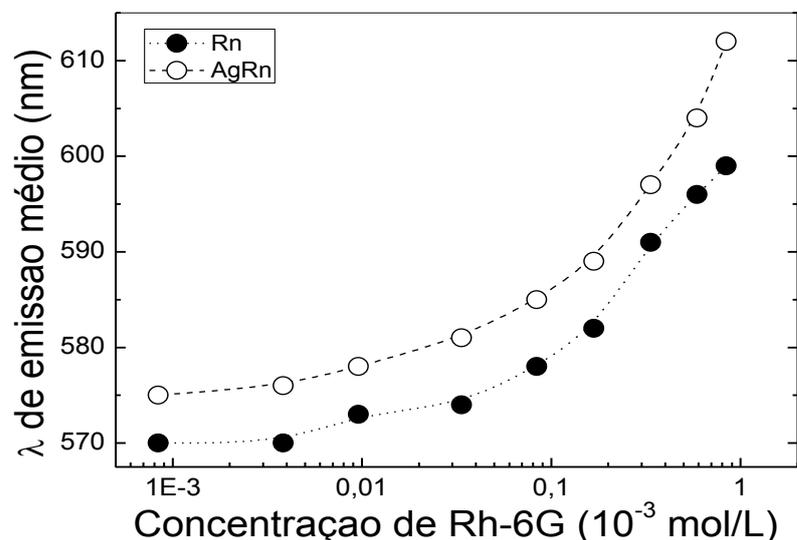
Figura 26 - Espectros de emissão do conjunto de amostras AgRn para quatro concentrações de Rh-6G: (a) $1,75 \times 10^{-3}$ mol/L, (b) $1,23 \times 10^{-3}$ mol/L, (c) $2,00 \times 10^{-5}$ mol/L e (d) $1,75 \times 10^{-6}$ mol/L.



Fonte: Autor, 2013.

Observamos na figura 27 que os picos de emissão médios referentes aos grupos Rn e AgRn têm comportamento semelhante, ou seja, a medida que o sistema se torna mais diluído, observamos um deslocamento para maiores energias. No entanto percebemos um deslocamento de aproximadamente 5 nm nos picos referentes ao sistema híbrido AgRn com relação ao grupo Rn. Ou seja, os resultados parecem indicar que a adição de NPsAg influenciou nos processos de transferência de energia ocorridos no sistema para todas as concentrações usadas.

Figura 27 - Comparativo entre o comprimento de onda de emissão médio da solução aquosa de Rh-6G e do sistema AgRn como função da concentração de Rh-6G (as linhas pontilhadas são apenas guias para visualização).



Fonte: Autor, 2013.

5.3 Conclusões do Capítulo

Em concordância com as análises feitas no capítulo anterior para os dois conjuntos de amostras Rn e AuRn quando da verificação de formação de agregados, também realizamos as mesmas análises para os conjuntos Rn e AgRn. Detectamos pelas técnicas de espectroscopia a formação de monômeros e dímeros, numa certa equivalência, para as amostras com maior concentração de Rh-6G, enquanto que à medida que o sistema tornava-se mais diluído a formação de dímeros diminuía mostrando a influência das NPsAg no surgimento dos agregados.

Comparando os três sistemas estudados para uma mesma concentração de Rh-6G (R3), observamos para o grupo Rn que a formação de dímeros se aproxima do dobro da formação de monômeros, mostrando a surgimento de agregados para

altas concentrações do corante. Ao adicionarmos NPsAu a esta solução notamos uma redução do pico referente aos dímeros, ou seja, as NPsAu inibem a formação de agregados. Quando adicionamos NPsAg, uma igualdade entre os picos é observada mostrando uma imparcialidade na formação de agregados influenciada pela presença das NPs metálicas. Observando a diluição R5, novamente observamos uma interação das NPs metálicas com o corante, mas que a formação de agregados não sofre influência do tipo de NPs metálicas para baixas concentrações de Rh-6G.

Para visualizarmos melhor a formação dos agregados, as frações entre as intensidades dos picos de monômeros e dímeros com a intensidade total da absorbância para todas as concentrações de Rh-6G utilizadas, foram plotadas. Os grupos Rn e AgRn foram comparados e percebeu-se uma inversão nas frações com o aumento da concentração. Este comportamento corrobora com o resultado encontrado na literatura para o mesmo intervalo de concentrações.

Para as medidas de emissão, fizemos uma comparação entre os grupos Rn e AgRn registrando os comprimentos de onda médios como função de todas as concentrações usadas. Visualizamos um comportamento semelhante para os dois grupos, ou seja, à medida que o sistema se torna mais diluído, observamos um deslocamento do pico de emissão médio para maiores energias. Os resultados podem levar a um entendimento de que a presença de NPsAg influencia em processos de transferência de energia ocorridos no sistema.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho estudamos como a variação das concentrações de soluções aquosas do corante Rh-6G atua na formação de aglomerados e como a adição de nanopartículas metálicas influencia no surgimento de dímeros nestas soluções. Investigamos três conjuntos de amostras, um formado por soluções com diversas concentrações de Rh-6G (Rn) e os outros dois como sistemas híbridos com adição de NPs de Au (AuRn) ou NPs de Ag (AgRn). Para esses estudos usamos espectroscopia convencional por meio de medidas de absorção e emissão.

No capítulo 4 realizamos medidas de absorção e emissão para determinar a dimerização do corante rodamina 6G (Rh-6G) em água destilada, como também, adicionamos a esta solução NPsAu. A investigação foi realizada variando as concentrações de Rh-6G nos dois conjuntos, Rn e AuRn, nos detendo ao intervalo de concentrações de 10^{-6} a 10^{-3} mol/L. No grupo Rn observamos duas bandas no espectro de absorção como função do aumento da concentração, supostamente relacionadas com as moléculas do corante na forma de dímeros e monômeros. Observamos que o aumento da concentração gera um crescimento da banda referente aos dímeros e em contrapartida, a banda referente aos monômeros diminui. Podemos entender esse resultado pela teoria de Foster, a qual afirma que para uma menor distância entre as moléculas, maiores serão as interações entre elas. Deconvoluções dos espectros de absorção foram realizadas e foi possível verificar a formação de agregados. Além disso, com a adição de nanopartículas de ouro percebemos a influência destas NPs na inibição da formação de dímeros nas soluções de Rh-6G.

No capítulo 5 realizamos as mesmas análises descritas anteriormente, só que para um novo par de conjuntos, Rn e AgRn. Observamos uma equivalência na formação de dímeros e monômeros para as amostras com maior concentração de Rh-6G, enquanto que à medida que o sistema tornava-se mais diluído a formação de dímeros diminuía mostrando a influência das NPsAg na inibição do surgimento de

agregados. Comparamos os três sistemas estudados, Rn, AuRn e AgRn para uma mesma concentração de Rh-6G (R3) e observamos para o grupo Rn que a formação de dímeros se aproxima do dobro da formação de monômeros, mostrando o aparecimento de agregados para altas concentrações do corante. Para o grupo AuRn notamos uma redução do pico referente aos dímeros, ou seja, as NPsAu diminuem a formação de agregados. Quando adicionamos NPsAg, uma igualdade entre os picos é observada mostrando uma imparcialidade na formação de agregados influenciada pela presença das NPs metálicas. Aumentando a diluição da solução (amostra R5), novamente observamos uma interação das NPs metálicas com o corante, mas percebemos, também, que a formação de agregados não sofre influência com o tipo de NPs metálicas adicionadas para baixas concentrações de Rh-6G.

Plotamos as frações entre as intensidades dos picos de monômeros e dímeros para todas as concentrações de Rh-6G utilizadas. Uma inversão nas frações de intensidade com o aumento da concentração de Rh-6G foi percebida quando comparamos os grupos Rn e AgRn, resultado este que concorda com os apresentados na literatura para o mesmo intervalo de concentrações.

Para as medidas de emissão, registramos a comparação entre os grupos Rn e AgRn registrando os comprimentos de onda médios como função de todas as concentrações usadas. Um comportamento semelhante para os dois grupos foi observado. À medida que o sistema se torna mais diluído, surge um deslocamento do pico de emissão médio para maiores energias. Supomos que a presença de NPsAg influencia em processos de transferência de energia ocorridos no sistema.

Como forma de melhorar a análise desses resultados, pretendemos dar continuidade à investigação explorando possíveis efeitos térmicos ocorridos, assim como investindo na proposta de um modelo teórico que aborde não só a formação de agregados na Rh-6G, mas também na influência das nanopartículas metálicas nas frações molares destes agregados.

REFERÊNCIAS

- [1] U. R. Silva. **Influência da Formação de Agregados e de Nanopartículas de Ouro nas Propriedades Microscópicas de Corante Rodamina 6G**, 2010. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Instituto de Física UFAL, Universidade Federal de Alagoas, Maceió 2010.
- [2] Svelto, O. **Priciples of Lasers**. Milano: Springer, 1998.
- [3] Karstens, T and Kobs, T. Rhodamine B and rhodamine 101 as reference substances for fluorecence quantum yield measurements. **Journal of Physical Chemistry**, v 84, p. 1871--1872 ,1980.
- [4] Zollinger, H. **syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**. New York: John Wiley Professio.....
- [5] Magde, D. Rojas, G.E and Seybold, P.G, Solvent Dependence of the Fluorecence Lifetimes of Xanthene Dyes. **Photochemistry and Photobiology**, v 70, n 5, p. 737-744, 1999.
- [6] Dare-Doyen.S, Dimerization of Xanthene Dyes in Water: Experimental Studies and Molecular Dynamic Simulations, **Journal of Physical Chemistry B 50**, 2003, v. 107 , n. 50, p.13803-13812, 2003.
- [7] Shimoda. L. S, **Atomic and Molecular Spectroscopy**, New York: Springer, 1992.
- [8] Arbeloa. F. L, I. Arbeloa. L , T. Nalwa, **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices** ,San Diego: Springer, 2001.
- [9] Sorokin, P.P.; Lankard, J.R. Observed from an Organic Dye, Chloro aluminum Phthalocyanine **IBM Journal**, v.10, n.2, p.162,163,1966.
- [10] Arbeloa. F. L, I. Arbeloa, Ojeda, P.R I. Aggregate Formation of Rhodamine 6G in Aqueous Solution, **Chemistry. Soc**, v. 2, n. 78,p. 989-994,1982.
- [11] Wiersma, Diederik S., The Physics and Applications of Random Laser, **Nature Physics 4**, v.359, n.7, p 359-367, 2008.
- [12] Penzokofer. A and Sperber. P, Passive Q-Switching and Mode-Locking for the Generation of Nanosecond to Femtosecond Pulses. **Journal of Physical Chemistry**, v.460, n.207 p. 43-60, 1988.
- [13] Valdes.O, Aquilera and Neckers, Aggregation Phenomena in Xanthene Dyed, **Accounts Chemistry**, v.22, n.67 p. 171-189 ,1989.

- [14] Yuzhakov K.I, The Physics and Applications of Random Laser, **Russian Chemical Reviews**. v.45, n.89 p. 1771-1784 1979.
- [15] R. G. L. R. N.; Koytcheff, C. G. Y. Aggregate Formation of Rhodamine 6G in Aqueous Solution **J.Tech Transfer**, 472 . v.65, n.69 p. 11-48, 2009.
- [16] J. G. Marc Fischer, Limitations arising in the study of the fluorescence quenching of rhodamine 6G by iodides using cw-laser-thermal lens spectrometry **Spectrochimica Acta Part A** **54**, v.56, n.1 p.101-110, 1998.
- [17] M. Kerker.,**The Scattering of light and Other Electromagnetic Radiation**, New York: Springer, 1969.
- [18] Santhi, M.U.A, Ramakrishnan, Effect of Silver nano Particles on the fluorescence quantum yield of Rhodamine 6G determined using dual beam thermal lens method **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.60, n.40, p. 1077-1083 1077, 2004.
- [19] M. H. S. A. Joseph, S. Mathew, G. Sharma, Soumya, V. M. Hadiya, P.Radhakrishnan, V. P. N. Nampoori,, **Optics Communications**, n.40, p. 1186-1190 1077, 2010.
- [20] Noginov, M. V. M. A, Williams, S. N, Bahoura, M, Garvrienko, V. I Black, S. M. . Drachev, V. P and A Sykes, Spectroscopic studies of liquid solutions of R6G laser dye and Ag nanoparticle aggregates, **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, n.40, p. 1186-1190 1077, 2005.
- [21] de Matos, C. J. S.; Menezes, L. S.; Brito-Silva, A. M.; Martinez, M. A.; Gámez, A. S. L. Gomes, A. S. L.; de Araújo, C. B. Random Fiber Laser. **Physical Review Letters**, v.99, n.15, p.153903, 2007.
- [22] Francois L, Mostafavi M, Belloni J, Delouis JF, Delaire J, Feneyrou P. 2000. Optical limitation induced by gold clusters. 1. size effect. **J Phys Chem B** v. 104, n.26, p. 6133-6137, 1992.
- [23] Kyoung.Y. K, Myoung. S. G and Chan.K. P., Preparation of Highly Stabilized Silver Nanopowders by the Thermal Reduction and Their Properties, **J. Am., Chem. Soc**, v 33, n. 12, p 3987, 1988.
- [24] Lewis, L.N, Chemical catalysis by colloids and clusters **Chemistry Review** v. 93, n. 12, p 3987- 3693, 1993.

- [25] K. H. Y. Choi W. S., Park J. H., and Kim D. Y., Shape Control of Platinum Nanoparticles by Using Different Capping Organic Materials **J. Am. Chem. Soc**, v. 127, n. 33, p. 16136–16142/16136, 2005.
- [26] K. H. Drexhage, Shape Control of Platinum Nanoparticles by Using Different Capping Organic Materials **Journal of Research**, v. 80, n. 421, p 3456, 1976.
- [27] M. A. Gelesky., Gold nanoparticles prepared with a room-temperature ionic liquid–radiation irradiation method, **J. Chemi Commun**, v. 127, n. 238 p. 4588, 2005.
- [28] K. Richter, A. Birkner, A. Mudring, Stabilizer-free, long-time stable copper nanoparticles and copper-zinc oxide nanocomposites via physical vapour deposition into ionic liquids, **Angew. Chem. Int**, v. 49, p. 2431, 2010.
- [29] L.F Wender, P. Oliveira, A.F. Migowski, Feil, E. Lissner, M. H. G. Prechtel, S. R. and J. Dupont, **J. Phys. Chem.** Gold nanoparticles prepared with a room-temperature ionic liquid–radiation irradiation method v. 114, n. 123, p 11764-11768, 2010.
- [30] M. Fukushima, Fluorescence Quenching and Photobleaching in Au/Rh6G Nanoassemblies: Impact os Competition Between Radiative and Non-Radiative Decay. **Jornal of the European Optical Society**, v. 438, n. 39, p 129, 2003.
- [31] M. A. Noginov, *Ab initio* study of optical properties of rhodamine 6G molecular dimers, **The Jorunal of Chemical Physics**, v. 7, n. 219, p 124-125 2005.
- [32] T. Uwada, T., et al., Single particle spectroscopic investigation on the interaction between exciton transition of cyanine dye J-aggregates and localized surface plasmon polarization of gold nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v.111, n.4 , p 1549-1552, 2007.
- [33] Wen, X. G.; Verrall, R. E.; Liu, G. J., Effect of Anesthetic Molecules (Halothane and Isoflurane) on the Aggregation Behavior of POE–POP–POE Triblock Copolymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103 , n. 14,p. 2620-2626, 1999.
- [34] Nakamura, T. and S. Hayashi, Enhancement of dye fluorescence by gold nanoparticles: Analysis of particle size dependence. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers**,v. 44, n. 9. p 6833-6837, 2005.
- [35] E. Dulkeith, Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles:Radiative and Nonradiative Effects, **Physical Review Letters**, v. 89, n.20, p. 203002- 203002, 2002.

- [36] J. a. A. N. Gersten, Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles. **Journal of Chemical Physics**, v. 75, n. 20, p. 1139-1152, 1981.
- [37] L. M. Maestro et al, Nanoparticles for Highly Efficient Multiphoton fluorescence bioimaging, **Optics Express**, v.18 n. 23, p. 23544, 2010.
- [38] Dare-Doyen, S., et al., Dimerization of xanthene dyes in water: Experimental studies and molecular dynamic simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n.50, p.13803-13812, 2003.
- [39] R. C. J. Russell, Adsorption of sulfur on A, **Surf. Sci**, v. 605, n.33 p. 520, 2011.
- [40] J. Georges, N. Arnaud, and L. Parise,. Limitations Arising from Optical Saturation in Fluorescence and Thermal Lens Spectrometries Using Pulsed Laser Excitation: Application to the Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Rhodamine 6G, **Applied Spectroscopy**, v.50, n.12, p 1505, 1996.
- [41] M. M. Kaoru Igarashi, Takayuki Takao, Michichiro Uchiumi, Yuji Oki and Koujiro Shimamoto, Dimerization of xanthene dyes in water: Experimental studies and molecular dynamic simulations **J. Appl. Phys** **34** , , v.50, n.12, p 1505, 1995.
- [42] Joseph R. Lakowicz, **Principles of Fluorescence Spectroscopy Singapore**, Baltimore: Springer, 2006.
- [43] E. J. a. S. I. Jeffrey, Evidence for Specific Solvent-Solute Interactions as a Major Contributor to the Franck-Condon Energy in Intervalence Transfer Absorptions of Ruthenium Ammine Complexes, **J. Phys Chem**, v.76, n.752, p. 4233-4236, 1972.
- [44] V-A. Oscar a. D. C. Neckers, Aggregation Phenomena in Xanthene Dyed **Accounts Chem**, v. 22, n.20 p. 171, 1989.
- [45] I. L. G. F. L. Arbeloa, P. R. Ojeda, I. L. Arbeloa, J. On The Aggregation of Rhodamine in Ethanol, **Chem Phys Lett**, v.148, n. 25, p. 253, 1988.
- [46] a. L. B. D. Toptgen B.Z. Packard, Resolution of absorption spectra of rhodamine 6G aggregates in aqueous solution using the law of mass action, **Chemical Physics Letters**, v. 277, n. 5, p.430-435, 1997.
- [47] A. Penzkofer, Y. Lu, Fluorescence quenching of rhodamine 6G in methanol at high concentration, **Chemical Physics**, v. 103, n. 2, p. 399-405, 1986.

- [48] M. Fischer, J. Georges, Fluorescence quantum yield of Rhodamine 6G in ethanol as a function of concentration using thermal lens spectrometry, **Chemical Physics Letters**, v. 260, n. 1–2, p. 115-118, 1996.
- [49] A. M. d. B. S. P. Vaveliuk, and P. C. de Oliveira, Model for bichromatic laser emission from a laser dye with nanoparticle scatterers, **Physical Review A**, v. 68 n. 45 p. 13805-1-13805-9, 2003.
- [50] E. G. a. M. Kasha, The Exciton in Molecular Spectroscopy **Physical Processes in Radiation Biology**: New York, 1963.
- [51] M. H. R. Vogel, G. Edwards, P. Meredith, N. Heckenberg, M. Trau, and H., and M. Rubinsztein-Dunlop, Dimer-to-Monomer Transformation of Rhodamine 6G in Aqueous PEO-PPO-PEO Block Copolymer Solutions, v. 35, p. 2063-2070, 2002.
- [52] a. A. P. Y. Lu, A new approach to the adoptive immunotherapy of cancer with tumor-infiltrating lymphocytes, **Physical Review A**, v. 107 , p. 1233-1238. 1986.
- [53] R. W. a. P. G. Douglas Magde, Luminescent Dipyrinato Complexes of Trivalent Group 13 Metal Ions, **Inorganic Chemistry**, v. 45, p. 10688-10697, 2006
- [54] Y. N. X. e. N. J. Halas, Nanorice: A Hybrid Plasmonic Nanostructure **MRS Bull**, v. 6, n. 4, p. 825-832 , 2006.
- [55] C. R. K. C. B. Murray, e M. G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystals and Assemble , **Annu Rev Mater**, v. 30, p. 545, 2000.
- [56] M. Hu, Chem, Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications, **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1084, 2006.
- [57] Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F. and Yan, H., "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications", **Adv. Mater**, v. 15, p. 353-389, 2003
- [58] M. Farré, L. Kantiani, D. Barceló, Advances in immunochemical technologies for analysis of organic pollutants in the environment, **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, p. 1100-1112, 2007
- [59] M. B. Wabuyele and T. Vo-Dinh, "Detection of human immunodeficiency virus type 1 DNA sequence using plasmonics nanoprobe", **Analytical Chemistry**, v. 77, p. 7810-7815, 2005.

- [60] H. A. Atwater, The Promise of Plasmonics, **Scientific. American** v. 56, p. 296 , 2007.
- [61] K. B. J. Jiang, M. Maillard, e L. Brus, Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals, **J. Phys. Chem. B**, v. 107, n. 996, 2003
- [62] T. K. S. Tomita, S. Tsunashima, S. Iwata, M. Fujii, e S. Magneto-optical Kerr effects os yttrium-iron garnet thin films incorporating gold nanoparticles, **Physical Review Letters**, v. 96, p.167402, 2006.
- [63] R. W. Boyd, **Nonlinear Optics**. New York: Academic Press. 2008
- [64] W. S. D. Schlereth, H.-L. Schmidt, Development of an Extremely Flexible Automatic Analyzer with integrated Biosensors On-Line Control of Fermentation Processes, **J.Electral. Chem**, v. 63, p.381, 1995.
- [65] J. J. G.-J. D.Benito, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente ., Electrochemical-Behavior of Ply(Neutral Red) On An Ito Electrode, **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 446, n. 2, p. 47-55, 1992.
- [66] R. Bhattacharya, P. Mukherjee, Biological properties of "naked" metal nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 60, p. 1289, 2008.
- [67] G. Han, You, C.C., Kim, B.J., Turingan, R.S., Forbes, N.S., Martin, C.T. e, and V. M. Rotello, Mixed Monolayer-Protected Gold Nanoclusters as Selective Peptide Extraction Agents for MALDI-MS Analysis” **Analytical Chemistry**, v. 78, p. 15, 2006.
- [68] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. **Acc. Chem. Res**, v.41, n. 12 p. 1578-1586, 2008.
- [69] I.H. El-Sayed, X. Huang, M.A. El-Sayed. Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles. **Cancer Lett.** v. 238, n. 1 p. 129-135, 2008.
- [70] N. Avci, A. Nesrullajev and S, ener Oktik., Nonlinear thermotropic and thermo-optical behaviour of planar oriented textures in nematic liquid crystals at phase transitions, **Brazilian Journal of Physics**, v. 40, n. 2, p. 224-227, 2010.
- [71] T. Saegusa, Organic-inorganic polymers hybrids, **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 1965-1970, 1995.
- [72] F. L. Mathews, R.D Rawlings, Composites materials: engineering and **Science London**, v. 1, p. 1234, 1994.

- [73] P. Judeintein, C. Sanchez JUDEINSTEIN, Hybrid Organic-Inorganic Materials : A Land of Multidisciplinarity, **Journal of Material Chemistry**, v. 6, p. 511, 1996.
- [74] H. Schimidt, New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, p. 681, 1985.
- [75] B. M. Novak, C. Davies, New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials *Macromolecules*, v. **19**, p. 5481, 1991.
- [76] M. W. Ellsworth, B.M Novak , Inverse” Organic-Inorganic Composite Materials. 3.’ High Glass Content “Nonshrinking Sol-Gel Composites via Poly(silicic acid esters), **Chemistry of Materials**, v.5, p.839-844, 1993.
- [77] J.Wen, G.L, Wilkes , **Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach**, v. 8, p. 1667-1681, 1996.
- [78] Z. Li, W. Han, D. Kozodaev, J.C.M, Brokken-zijp, G. De With, G., P.C, THÜN, Surface properties of poly(dimethylsiloxane)-based inorganic/organic hybrid materials, **Polymer**, v. 47, p. 1150–1158, 2006.
- [79] F. Mammeri, L.Rozez, L. Bourhis, C.Sanchez, Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO₂-PMMA hybrid materials, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 267, 2006.
- [80] P.Englebienne, Hoonacker, Copper nanoparticles incorporated with conducting polymer: Effects of copper concentration and surfactants on the stability and conductivity **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 445, 2005.
- [81] D. A. Skoog, **Fundamentos de Química Analítica**, São Paulo: Thomson, 2006.
- [82] R. a. R. R. Eisberg, **Física Quântica- Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, Rio de Janeiro: Campus, 1986.
- [83] Shen, A. J. Soroka, and R. D. Snook, A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry based on probe beam profile image detection, **J. Appl. Phys**, v. 78, p. 700–708, 1995.
- [84] R. A. Street, Luminescence and recombination in hydrogenated amorphous silicon, **Advances in Physics**, v. 30, n. 5, p. 593-676, 1981.
- [85] R. A. Street, Recombination in a-Si:H: Spin-dependent effects, **Physical Review B**, v. **26**, p. 3588,1982.

CARLOS HENRIQUE MOREIRA LIMA

**EFEITO DE NANOPÁRÍCULAS METÁLICAS NA FORMAÇÃO DE AGREGADOS E
NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DA RODAMINA 6G**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE em Ciências pelo programa de Pós- Graduação em Física.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Tereza de Araujo

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

Maceió-AL

2013

[86] A. Penzkofer, W, Leupacher, Concentration-Dependent Absorption and Emission Behaviour of a Pyrimidonecarbocyanine Dye in Hexafluoroisopropanol, **Chemical Physics**, v.10, p. 175, 1986.

[87] B.M. Kharlamov, R.I. Personov, L.A. Bykovskaya, Stable 'gap' in absorption spectra of solid solutions of organic molecules by laser irradiation, **Optics Communications**, v. 12, n. 2, p. 191-193, 1974.

[88] J. R. Lakowicz, **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, New York: Springer, 1999.

[89] C. Arcoumanis, J.J. McGuirk, and J.M.L.M. Palma, On the use of fluorescent dyes for concentration measurements in water flows, **Experiments in Fluids**, v. 12, n. 2, p. 191-193, 1990.

[90] Zhu, J., K. Zhu, and L.Q. Huang, Using gold colloid nanoparticles to modulate the surface enhanced fluorescence of Rhodamine B. **Physics Letters A**, v. 378, n. 18, p. 3283-3288, 2008.

[91] L. Pasquato, P. Pengo, and P. Scrimin, Functional Gold Nanoparticles for Recognition and Catalysis, **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 3481-3487, 2004.

[92] Bindhu CV, Harilal SS, Nampoori VPN, Vallabhan CPG (1999) Solvent effect on absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G determined using ransient thermal lens technique. **Modern Physics Letters**, v.14, p. 563-576, 1999.