



# Estudo de Sistemas de Conversão Ascendente por Espectroscopia Resolvida no Tempo: desde femtossegundos até tempo real

Palavras-Chave: Femtossegundos, Espectroscopia, Dinâmica

Autores(as):

Gabriel José Pereira Beloti, IQ – UNICAMP

Prof<sup>(a)</sup>. Dr<sup>(a)</sup>. Rene Alfonso Nome Silva, IQ - UNICAMP

---

## INTRODUÇÃO:

Este projeto propõe o estudo de sistemas químicos que exibem o fenômeno de conversão não-linear ascendente em análises de espectroscopia resolvida no tempo na escala de tempo desde femtossegundos até segundos. O projeto envolverá um aprofundamento em técnicas de espectroscopia linear e não-linear resolvida no tempo, com o objetivo de entender os mecanismos fotofísicos de interação da radiação com a matéria para estes sistemas.

Dentro do contexto dos fenômenos fotofísicos dos sistemas estudados, procura-se desenvolver esta pesquisa, inicialmente pela investigação com a espectroscopia resolvida no tempo e a dinâmica Browniana desta classe de sistemas, para em seguida demonstrar como cada área pode ajudar a outra no entendimento da dinâmica molecular e da fotofísica destes materiais.

## METODOLOGIA:

Foi realizada a análise de Rodamina a partir do preparo de cinco soluções de concentrações variadas oriundas de uma amostra inicial de concentração 30  $\mu$ molar, sendo elas, respectivamente de 7, 6, 5, 4 e 3  $\mu$ molar. Posteriormente, estas soluções foram analisadas por variadas técnicas de espectroscopia, como UV-visível, Fluorescência, DLS, infravermelho e com um laser de femtossegundos.

Inicialmente, é possível reparar no efeito causado na absorbância em função da diferença de concentração das amostras analisadas pelas Figuras 1 e 2 e para melhor observação, foi utilizado a ferramenta de curva de calibração para demonstrar o acréscimo de absorbância conforme ocorre o aumento da concentração da amostra.

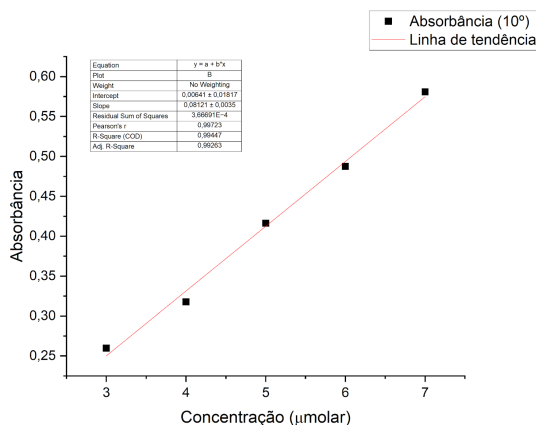


Figura 1. curva de calibração

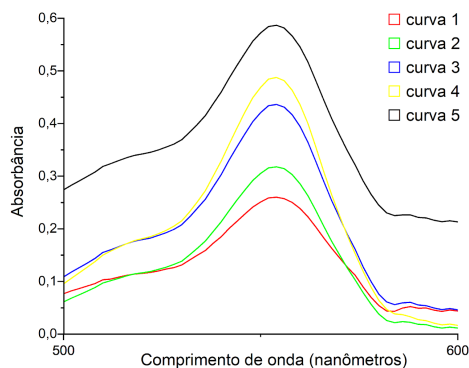


Figura 2. comparação dos espectros UV-vis

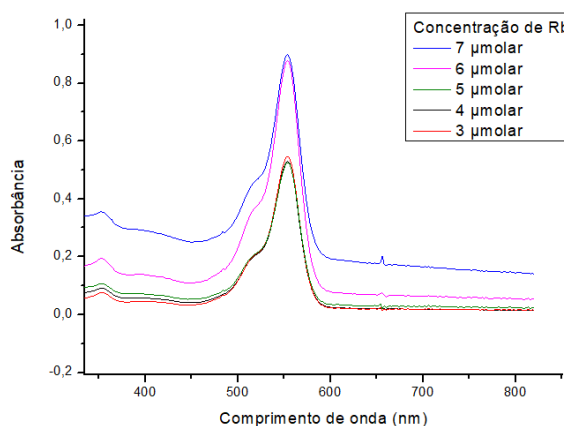
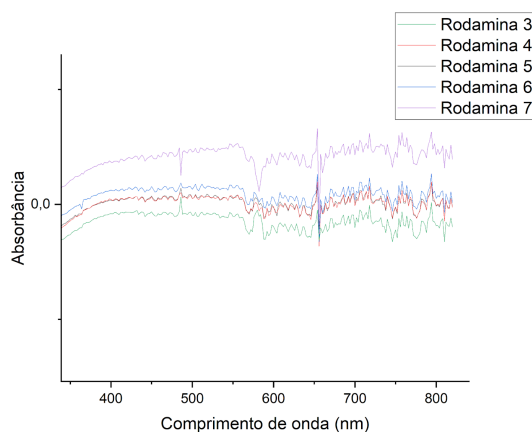


Figura 3. Rodamina/PVA no estado sólido      Figura 4. soluções de Rodamina com Sílica

As amostras de Rodamina B, também foram submetidas a técnica de espectroscopia de infravermelho, porém foram preparadas com auxílio da técnica de Autocoat: Blade Coating para a criação de filmes de PVA com Rodamina, sendo assim, foi preparado cinco soluções de PVA ao pesar-se 1 g de PVA 124000 - 186000 PM e adicionou-se 10 mL das soluções de Rodamina de cinco concentrações diferentes, sendo elas, 3, 4, 5, 6 e 7  $\mu\text{molar}$  e agitou-se por um dia antes de utilizá-las.

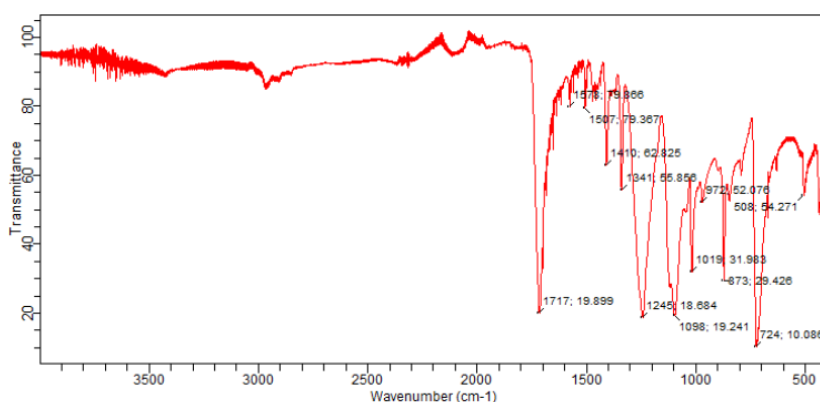
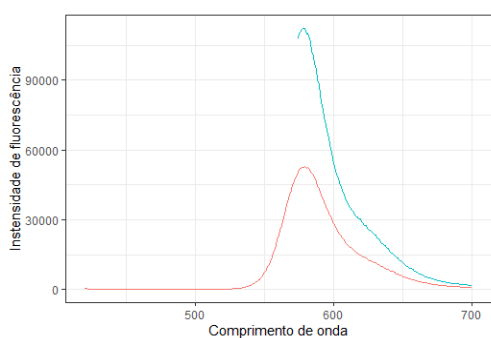


Figura 5. espectro FTIR/ATR do filme de Rodamina e PVA a 3  $\mu\text{molar}$

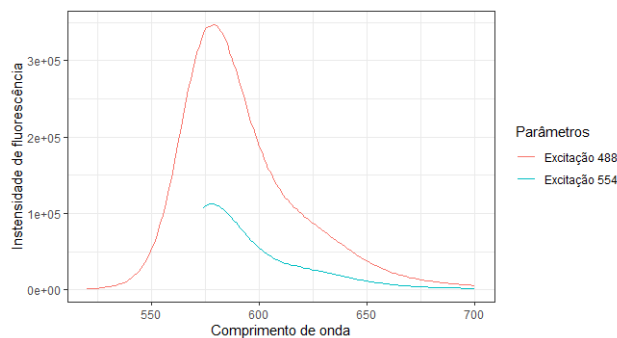
Os picos expressos no espectro da figura acima são referentes às ligações químicas entre átomos, que se diferenciam de acordo com a natureza e átomos envolvidos. Sendo assim, de acordo

com os dados tabelados de correlação da espectroscopia de infravermelho, é possível inferir que os picos com números de onda, como os próximos de 1400 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  são ligações insaturadas de carbonos de um anel benzênico, C=C, como é visto na Rodamina; o de 1713, é da ligação dupla, carbono-oxigênio, C=O, de um ácido carboxílico e possivelmente da ligação C=N, com um próximo número de onda; de 1200, a ligação simples carbono-oxigênio, C-O, de um éter; de 1100, da ligação O-H; de 1020 a 1220 de aminas alifáticas, como a ligação C-N; de 540 a 760  $\text{cm}^{-1}$  são de cloroalcanos, C-Cl, já que o Cloro interage com o Nitrogênio carregado positivamente.

Além disso, a espectroscopia de fluorescência permitiu que fosse possível a observação e comparação de diferentes parâmetros de excitação e emissão das amostras, as quais eram compostas de Rodamina, Rodamina e sílica e Rodamina e PVA.



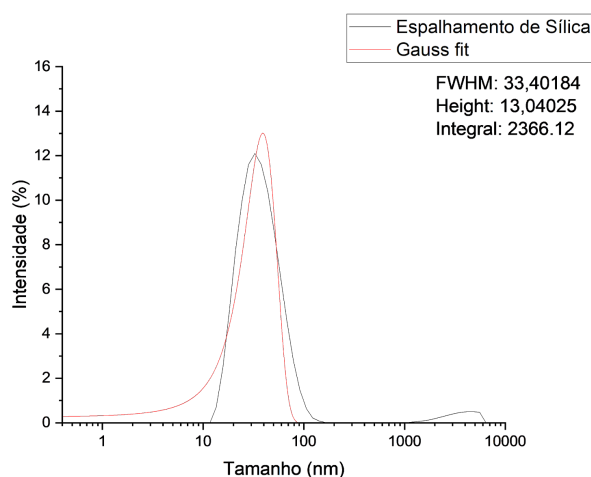
**Figura 6.** espectro de emissão de Rodamina



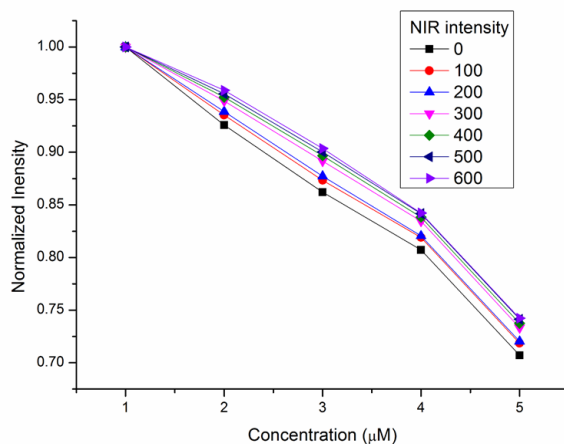
**Figura 7.** espectro de emissão de Rodamina

O espalhamento dinâmico de luz (DLS) é uma técnica não invasiva e bem estabelecida para medir o tamanho e a distribuição do tamanho de moléculas e partículas, principalmente na região dos submicrométricos, de tamanhos menores do que um nanômetro.

Para medição pela técnica de espalhamento dinâmico de luz, preparou-se duas soluções de Sílica, uma em água e outra em Rodamina 7  $\mu\text{molar}$  na proporção 1/100000 m/V.



**Figura 8.** análise de sílica pelo espalhamento dinâmico de luz



**Figura 9.** espectros da fluorescência emitida após excitação com laser de femtossegundos

A Figura acima apresenta resultados de intensidade integrada de fluorescência emitida após absorção de dois fótons induzida durante excitação por laser de femtossegundos, seguida de conversão ascendente de energia. Os resultados descrevem fluorescência em função da concentração de rodamina em solução aquosa. Para cada concentração, foi realizado o estudo de efeito da potência do laser na região do infravermelho próximo, tanto do laser de femtossegundos (800 nm) como laser de onda contínua (800 nm).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As técnicas espectroscópicas são utilizadas para realizar estudos referentes à radiação eletromagnética, que confere cor de acordo com o comprimento de onda abrangido e sua divisão que demonstram feixes de cores diferentes, isto é, comprimentos divergentes. Portanto, estas análises são primordiais para identificar por exemplo, diferentes ligantes presentes em moléculas submetidas a feixes de radiação eletromagnética. Isto é observado, por exemplo, na análise com infravermelho próximo (NIR), em que os ligantes podem ser identificados de acordo com a emissão de energia em um comprimento de onda específico.

Ademais, é possível reparar na influência das nanopartículas quando são injetadas nas amostras, de modo que é possível notar uma interferência nos espectros, sendo eles de fluorescência, DLS e UV-visível.

## CONCLUSÕES:

De acordo com os resultados obtidos durante a realização do projeto, é possível notar a importância da técnica do Autocoat: Blade Coating por demonstrar uma inovação na área de espectroscopia que não é lecionada nos cursos de graduação. Por exemplo, a produção de filmes do polímero de PVA com as amostras de Rodamina demonstraram interações diferentes ao

interagirem com a radiação eletromagnética, como é visto na comparação dos espectros em que o comprimento de onda com maior absorbância difere da mesma amostra no estado líquido.

Além disso, as técnicas, sendo elas, a espectroscopia UV-vis, espectrofluorimetria, espectroscopia de infravermelho, que permitiram o estudo das interações entre a radiação eletromagnética e a matéria compõem o ensino da graduação, em que na maioria das vezes não é possível desenvolver o ensino com a prática.

---

## **BIBLIOGRAFIA**

**[1]** R.A. Nome, C. Sorbello, M. Jobbagy, B.C. Barja, V. Sanches, J.S. Cruz, V.F. Aguiar “Rich stochastic dynamics of co-doped Er: Yb fluorescence upconversion nanoparticles in the presence of thermal, non-conservative, harmonic and optical forces”, *Methods and Applications in Fluorescence*, 5, 014005, (2017).

**[2]** G.H. Oliveira “Espectroscopia de femtossegundos e dinâmica estocásticas aplicada ao estudo de sistemas químicos e nanomateriais”, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, UNICAMP, 2019

**[3]** Oliveira, G.H.; Ferreira, F.S.; Ferbonink, G.F.; Belançon, M.P.; Sigoli, F.A.; Nome, R.A. Femtosecond laser induced luminescence in hierarchically structured Nd<sup>III</sup>, Yb<sup>III</sup>, Er<sup>III</sup> co-doped upconversion nanoparticles: Light-matter interaction mechanisms from experiments and simulations. *Journal of Luminescence*, v.234, 117953, 2021