

ANDRÉA TAVEIRA PAPACÍDERO

Propriedades ópticas em filmes de opalas sintéticas

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Química.**

Orientador: Dr. Sidney J. L. Ribeiro.

**Araraquara
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA

P213p	Papacídero, Andréa Taveira Propriedades ópticas em filmes de opalas sintéticas / Andréa Taveira Papacídero. -- Araraquara : [s.n], 2007 59 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Sidney José de Lima Ribeiro 1. Química Inorgânica. 2. Sol - gel. 3. Partículas esféricas. 4. Cristais fotônicos. I. Título.
-------	--

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

*...aos meus pais e irmãos, pelo amor, carinho e todo esforço
desprendido
com a minha formação, dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Sidney José de Lima Ribeiro pela oportunidade, confiança e atenção.

À professora Dra. Kátia Jorge Ciuffi pelos anos de amizade e convívio na iniciação científica.

Ao professor Dr. Oswald Serra do departamento de Química da USP-RP, por ceder o fluorímetro.

À professora Dra. Rogéria Rocha Gonçalves, pela super paciência, pelas medidas de tempo de vida e pelo exemplo.

Ao Ives Maniette pela amizade e pelas várias microscopias.

Ao Carlos Bento da USP-São Carlos pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

À Tânia da UFSCAR pela ajuda nas medidas de potencial zeta.

Ao Fernando Sigoli pela ajuda com os espectros.

Ao Dr. Roberto Bertholdo pela parceria.

À Dra. Daniela Coelho de Oliveira, pela super amizade, pela estadia, pelas explicações, pela companhia, e pelas caronas.

À Márcia Yumi Hikosaka pela parceria nas aulas de francês.

Ao Mateus pelo bom humor, atenção e ajuda.

À Anne pela amizade e estadia.

Ao Alexandre Gatti pelas risadas.

Ao pessoal do mesanino: Dani, Cíntia, Anne, Sabrina, Maurício, Alexandre, Roberto, Hernane pelas risadas e desabafos.

À todo grupo pelo convívio.

À Deus por tudo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
<hr/>	
CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO.....	1
I.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	1
I.2. CRISTAIS FOTÔNICOS.....	2
I.3. METODOLOGIA SOL-GEL.....	3
I.4. CRISTAIS COLOIDAI DE SÍLICA.....	6
I.5. LANTANÍDEOS.....	7
I.5.1. O ÍON Eu^{3+}	8
I.5.2. O ÍON COMPLEXO $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	10
I.6. OBJETIVOS.....	11
CAPÍTULO II- PARTE EXPERIMENTAL.....	12
II.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SÍLICA.....	12
II.1.1. SÍNTESE DAS ESFERAS DE SÍLICA.....	12
II.1.2. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE ESFERAS DE SILICA.....	14
II.1.3. ADSORÇÃO DOS IONS Eu^{3+} E DO COMPLEXO $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ NAS ESFERAS DE SÍLICA.....	16
II.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	17
II.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	17
II.2.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA ESPECULAR.....	17
II.2.3. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA.....	18
II.2.4. TEMPO DE VIDA DO ESTADO EMISSOR.....	18
II.2.5. ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO DE FÓTONS.....	19
CAPÍTULO III- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
III.1. ESFERAS DE SÍLICA.....	20
III.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS DE SÍLICA.....	23
III.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ESFERAS DE SÍLICA.....	30
III.4. ADSORÇÃO DOS ÍONS Eu^{3+} E DO COMPLEXO $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.....	40
CAPÍTULO IV- CONCLUSÕES.....	53
CAPÍTULO V- PERSPECTIVAS.....	54
CAPÍTULO VI- REFERÊNCIAS.....	57

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Exemplos de cristais fotônicos tridimensionais, as opalas naturais e as asas das borboletas.....	2
FIGURA 2- Versatilidade do método sol-gel para a obtenção de diferentes tipos de materiais.....	4
FIGURA 3- Representação da gelatinização em meios ácido e básico.....	5
FIGURA 4- Principais níveis de energia do íon Eu^{3+}	8
FIGURA 5- Esquema de preparação das esferas de sílica.....	14
FIGURA 6- Procedimento de obtenção de filmes por deposição vertical e evaporação controlada.....	15
FIGURA 7- Microscopia eletrônica de transmissão em duas regiões diferentes de uma suspensão em etanol das esferas de sílica da síntese 01.....	23
FIGURA 8- Distribuição dos diâmetros médios das partículas de sílica da síntese 01.....	24
FIGURA 9- Microscopia eletrônica de transmissão de uma solução etanólica das esferas de sílica da síntese 02 (a) Distribuição dos diâmetros médios das partículas de sílica da síntese 02 (b).....	25
FIGURA 10- Microscopia eletrônica de transmissão de uma suspensão em etanol das esferas de sílica da síntese 03 (a) e distribuição dos diâmetros médios das partículas de sílica da síntese 03 (b).....	26
FIGURA 11- Microscopia eletrônica de transmissão de uma suspensão em etanol das esferas de sílica da síntese 04 (a) e distribuição dos diâmetros médios das partículas de sílica da síntese 04 (b).....	27
FIGURA 12- Resultado das medidas de PCS (a) para síntese 01, (b) para a síntese 02 e (c) para a síntese 03.....	28
FIGURA 13- Fotografias dos filmes preparados pelo sistema de deposição vertical com temperatura controlada.....	30
FIGURA 14- Espectros de reflectância especular e fotomicrografias de MEV dos filmes da síntese 01; a) espectro de refletância especular 0,625%, b) fotomicrografia de MEV 0,625%; c) espectro de refletância especular 1,25%, d) fotomicrografia de MEV 1,25%; e) espectro de refletância especular 2,5%, f) fotomicrografia de MEV 2,5%	31

- FIGURA 15-** Espectro de reflectância especular do filme de sílica da síntese 01 (a) e ajuste das curvas teórica e experimental para o filme da síntese 01 (b).....35
- FIGURA 16-** Espectro de reflectância especular do filme de sílica da síntese 02 (a) e ajuste das curvas teórica e experimental para o filme da síntese 02 (b).....36
- FIGURA 17-** Espectro de reflectância especular do filme de sílica da síntese 03 (a) e ajuste das curvas teórica e experimental para o filme da síntese 03 (b).....37
- FIGURA 18-** Espectro de reflectância especular do filme de sílica da síntese 04.....38
- FIGURA 19-** Espectros de emissão ($\lambda_{exc}=394\text{nm}$). (a)- solução de cloreto de európio; (b) sílica:Eu³⁺; (c) complexo [Eu(TTA)₃(H₂O)₂]; (d) sílica:[Eu(TTA)₃(H₂O)₂]. Os números identificam o número quântico J para as transições ⁵D₀→⁷F_J.....41
- FIGURA 20-** Espectros de emissão para amostras sílica-európio obtidas de soluções de diferentes concentrações de Eu³⁺. (a) [Eu³⁺]= 0,02%; (b) [Eu³⁺]=0,5%; (c) [Eu³⁺]=1%; (d) [Eu³⁺]=2%; (e) [Eu³⁺]=10%.....43
- FIGURA 21-** Espectros de emissão resolvidos no tempo obtidos para as diferentes concentrações de Eu³⁺. (a) 0,02 % mol; (b) 0,5 %mol; (c) 1 %mol; (d) 1,5 %mol; (e) 4%mol e (f) 10 %mol.....44
- FIGURA 22-** Relação de intensidades η , entre as bandas atribuídas as transições ⁵D₀→⁷F₂ e ⁵D₀→⁷F₁ em função da concentração de Eu³⁺45
- FIGURA 23-** Espectro de emissão das esferas de sílica tratadas termicamente:
 (a) temperatura ambiente e (b) 400°C. Comprimentos de onda de excitação:
 (b) verde- 340 nm; azul- 360 nm; turquesa- 380 nm; rosa- 394 nm;
 (c) amarelo- 400 nm.....46
- FIGURA 24-** Curva de decaimento de luminescência obtida para a amostra com [Eu³⁺]= 0,02 %mol.....47
- FIGURA 25-** Espectro de emissão do itérbio adsorvido na sílica.....55
- FIGURA 26-** Espectro de reflectância especular em diferentes ângulos de incidência de luz, do filme de sílica funcionalizada com itérbio.....56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Vantagens relacionadas à metodologia sol-gel.....	4
TABELA 2- Condições experimentais utilizadas na preparação das esferas de sílica.....	13
TABELA 3- Resultado da análise estatística do diâmetro das esferas.....	28
TABELA 4- Índice de refração efetivo e fator de empacotamento obtidos para cada uma das sínteses.....	39
TABELA 5- Resultado das medidas de tempo de vida do estado emissor. Também são apresentados o tempo de vida radiativo e o número de moléculas de água.....	52

RESUMO

Neste trabalho foi estudado um sistema para preparação de materiais com estrutura tridimensional organizada: esferas monodispersas de sílica e seu empacotamento. A preparação de esferas monodispersas baseou-se na modificação de metodologias de síntese já existentes na literatura a fim de se obter um maior controle no tamanho final e na distribuição de diâmetro das esferas.

Esferas monodispersas de sílica ($350 < \phi < 520$ nm) foram produzidas através de uma adaptação à metodologia de Stober. As esferas de sílica preparadas, foram ordenadas na forma de filmes em substratos de vidro, a partir da adaptação de um método de cristalização coloidal baseado na evaporação do solvente. Neste método, substratos de vidro são inicialmente inseridos verticalmente no centro de um vial contendo uma dispersão coloidal de esferas de sílica (2,5 v/v em etanol). Este vial é mantido sob temperatura constante de $70^{\circ} \text{C} \pm 0,05$, de modo que as esferas sejam depositadas, com a evaporação do solvente, de maneira organizada na região do menisco. Através deste procedimento, as amostras preparadas apresentam um elevado grau de organização quando comparada aos resultados da literatura. Esta qualidade das amostras foi verificada pelo aspecto iridiscente bem como pelos espectros de reflectância especular com ângulo variável e Microscopia Eletrônica de Varredura.

As esferas de sílica também foram dopadas com o íon Eu^{3+} hidratado e com o composto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ onde tta é o ligante tenoiltrifluorobetadiconona. O estudo espectroscópico levou a caracterização do processo de adsorção destas espécies sobre as esferas. A emissão de banda larga característica de defeitos na superfície das esferas também foi estudada em função da temperatura. A supressão desta emissão ocorre para tratamentos térmicos a temperatura acima de 600°C .

Palavras-chaves: cristais coloidais, cristais fotônicos, európio.

ABSTRACT

In the present work the preparation of monodisperse silica spheres and the colloidal crystallization leading to a three-dimensional structure were explored.. Monodisperse spheres were prepared based in methodologies adapted from the literature in order to get a better control in the final size and diameter distribution of the spheres.

Monodisperse silica spheres ($350 < \phi < 520$ nm) were produced using a modified Stober method. The colloidal crystal films of silica spheres were obtained by a controlled- solvent evaporation method. In this method, a glass substrate was vertically centered in a vial, the temperature was kept at $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,0,5$ and the silica particles were forced into an ordered arrangement on the surface of a vertical glass substrates, because the meniscus was swept downwards by evaporation of the solvent. Through this procedure, the samples obtained showed a good 3D arrangement when compared with results from literature. This quality of the sample was confirmed by the iridescent aspect, variable angle specular reflectance and Scanning Electron Microscopy

Silica spheres were doped with hydrated Eu^{3+} ions and also with the compound $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ where tta stands for the thenoyltrifluorobetadiketone ligand. The adsorption processes could be probed by spectroscopic measurements. The characteristic broad emission band of amorphous silica was also studied as a function of the temperature. A complete quenching was observed for heat treatments above 600°C .

Keywords: colloidal crystals, photonic crystals, europium.

CAPÍTULO I-

INTRODUÇÃO

I.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Um dos principais problemas tecnológicos desde o início de novo milênio certamente está relacionado com os sistemas de transmissão de informações. Entretanto o volume de dados a serem transportados e a demanda crescem acentuadamente a cada dia e de fato nossa sociedade tem como base os sistemas de telecomunicações ópticas. A solução proposta para esse problema foi a utilização de fibras ópticas, cada vez mais baratas, para o transporte de sinais gerados por lasers do diodo cada vez mais poderosos [1].

O mercado global de telecomunicações encontra-se em pleno crescimento, impulsionado pela explosão da internet, a demanda das redes de telecomunicação de banda larga deve continuar crescendo cada vez mais; sendo que o desenvolvimento de novos métodos para a manipulação de fótons torna-se essencial para o avanço dos componentes ópticos necessários às estas redes [2].

Dessa maneira, o crescente desenvolvimento da tecnologia das fibras ópticas e de outros dispositivos indica que o século XXI será conhecido como o “século da fotônica” [2].

O termo Fotônica tem sido cada vez mais utilizado e refere-se à integração entre a óptica e a eletrônica mediada pelo papel que materiais semicondutores e os mais diversos dispositivos têm desempenhado em sistemas ópticos. Podemos dizer que a eletrônica envolve o controle do fluxo de cargas elétricas e a fotônica o controle de fótons.

É neste panorama que se inclui esta dissertação. A interação da luz com o material constituinte do guia (fibras, filmes finos, guias canais) resulta em perdas importantes de intensidade e limita o controle da luz. Assistimos nos últimos anos à explosão do campo de pesquisa que trata do controle total da luz em materiais denominados crstais fotônicos.

I.2. CRISTAIS FOTÔNICOS

A cor que observamos nas opalas e nas asas de algumas borboletas é devida a difração de Bragg da luz visível. As opalas são cristais coloidais de esferas monodispersas de sílica amorfa com tamanho de frações de microns, ou seja, da ordem do tamanho do comprimento de onda da luz visível. As asas de algumas borboletas apresentam padrões cuja dimensão também corresponde àquela do comprimento de onda da luz visível. Em ambas estruturas a luz visível é difratada dando origem ao aspecto iridescente.



Figura 1: Exemplos de cristais fotônicos tridimensionais, as opalas naturais e as asas das borboletas. (FONTE: <<http://eee.e-opals.com>> disponível em : www.google.com.br, acesso:04dez2006).

Estes são exemplos interessantes da natureza que levam a efeitos ópticos inusitados. Pode-se dizer que nas duas estruturas, a observação da difração de luz significa que, em determinadas direções, luz de determinados comprimentos de onda não pode propagar-se no interior do material. Diz-se que naquela direção específica existe um "gap proibido" para a luz de determinado comprimento de onda.

Para um material bifásico, sob condições adequadas, isto é, com determinada estrutura espacial e determinado contraste de constante dielétrica entre os dois componentes é

possível que haja um gap fotônico para determinado comprimento de onda, em todas direções. Este é um crystal fotônico, definido por Yablonovich [3] e cuja idéia vem revolucionando a pesquisa na área da fotônica [4].

Diferentes aplicações vêm sendo investigadas para tal tipo de estrutura como guias perfeitos (sem perda óptica) e controle de emissão espontânea.

Considerando a linguagem dos cristais fotônicos as opalas e as asas de borboletas são pseudo cristais fotônicos visto que o gap fotônico é observado apenas para determinadas direções. E um cristal fotônico verdadeiro deve proibir a passagem luz não apenas em determinadas direções, mas em todas elas.

Dois trabalhos recentes Vlasov *et al* [5] e de Astratov *et al* [6] estudam os defeitos intrínsecos nas propriedades ópticas das opalas sintéticas. A influencia dos vários tipos de defeitos no gap fotônico das opalas sintéticas e a influência nas propriedades ópticas pela ordem ou desordem da vizinhança, vêm sendo estudada [7].

I.3. METODOLOGIA SOL-GEL

A tecnologia sol-gel apresenta um processo versátil para a síntese de polímeros inorgânicos ou materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Sua existência pode ser traçada desde 1800; entretanto um século depois, esta tecnologia foi usada na indústria de vidros da companhia Schott na Alemanha [8].

O processo sol-gel tem ganhado importância em uma variedade de aplicações em vem sendo objeto de muito estudo nas duas últimas duas décadas. Uma das vantagens do processo sol-gel é seu potencial para fabricação de materiais inorgânicos ou organicamente modificados no estado sólido em uma enorme variedade de formas incluindo filmes e monolitos [9]. Vários novos materiais baseados na metodologia sol-gel foram reportados recentemente como: concentradores solares luminescentes, materiais foto e eletrocromicos, janelas inteligentes, sensores, lasers no estado sólido, guias de onda ativos e materiais para óptica linear e não linear [9]. A Figura 3 resume a versatilidade do método

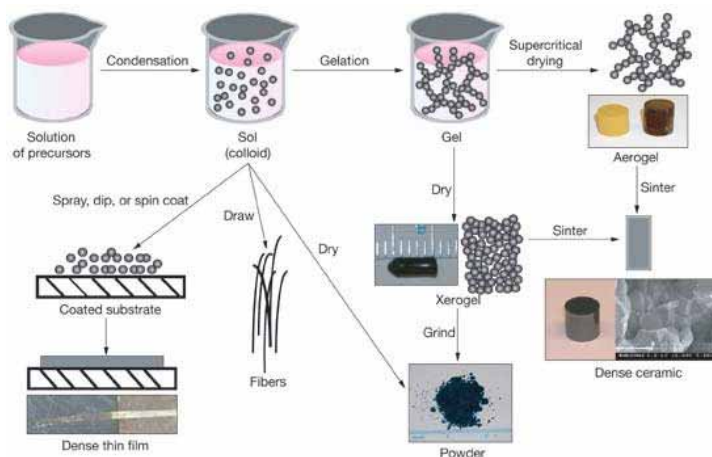


Figura 2: Versatilidade do método sol-gel para a obtenção de diferentes tipos de materiais. (FONTE: <<http://www-cms.llnl.gov/s-t/sol-gel-mats.html>>, disponível em: www.google.com.br, acesso:04dez2006).

Algumas vantagens inerentes à utilização do processo sol-gel em comparação com métodos cerâmicos clássicos estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1: Vantagens relacionadas à metodologia sol-gel.

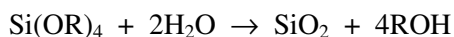
Vantagens do processo sol-gel	
1	Materiais mais homogêneos
2	Maior pureza dos precursores
3	Preparação à temperatura ambiente
4	Boa homogeneização para sistemas multicomponentes
5	Controle do tamanho de partícula, forma e propriedades
6	Possibilidade de obtenção de filmes
7	Possibilidade de criar materiais híbridos orgânico-inorgânicos
8	Possibilidade de escolher propriedades de estrutura do material pela própria seleção dos precursores
9	Novos sólidos não-cristalinos fora da faixa normal de formação dos vidros

Dentre os precursores utilizados destacam-se os alcóxidos metálicos. Como exemplo geral pode-se mencionar a preparação de sílica, SiO_2 , a partir do tetraetóxisilano ou tetraetóxido de silício ou ainda tetraetilortossilicato, que consiste numa rota preparativa com controle cinético da policondensação hidrolítica em torno do átomo de silício, através da substituição dos grupos alcóxidos, pela ação nucleofílica da molécula de água, para formar o

correspondente álcool ROH. Formam-se grupos siloxanos como intermediários, que sofrem reações de condensação para a formação da sílica amorfa [10].



A reação geral pode ser representada pela equação abaixo:



Além deste mecanismo geral é bem conhecido, por exemplo, o fato de que a hidrólise de alcóxidos de silício pode levar a materiais completamente diferentes sob condições de catálise ácida ou básica. A pH's baixos a cinética do processo de condensação é lenta e o material formado tende a se apresentar na forma de moléculas poliméricas lineares. Ligações cruzadas são formadas na gelatinização do material que apresentará baixo volume de poros e maior densidade. Sob condições básicas a hidrólise e condensação serão rápidas e uma estrutura mais ramificada é formada, o que leva a formação de partículas discretas. A gelatinização ocorre pela ligação entre os clusters e a microestrutura final se apresentará com maior volume de poros e menor densidade [11]. A Figura 3, adaptada de [11] mostra uma representação da gelatinização em meios ácido e básico.

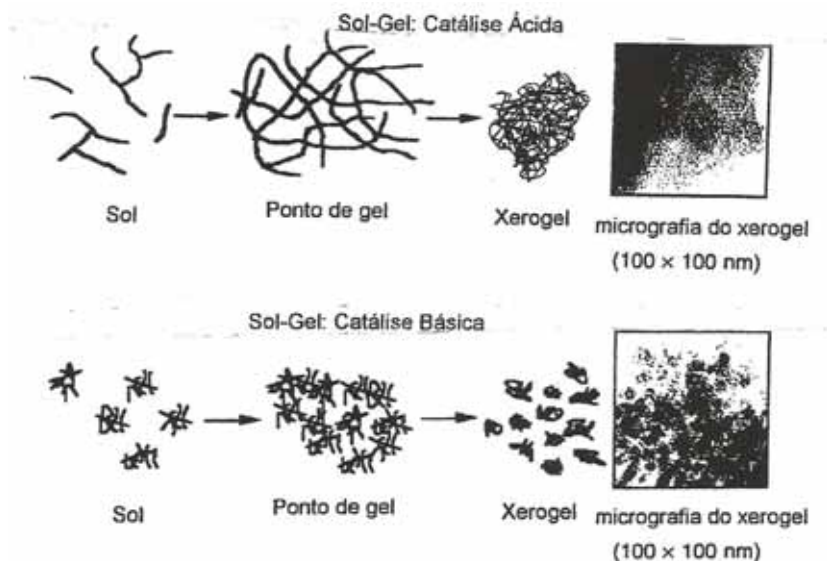


Figura 3: Representação da gelatinização em meios ácido e básico.

Na etapa de hidrólise básica, ocorre uma substituição nucleofílica dos grupos $-\text{OR}$ do alcóxido de silício por ânions hidroxila (OH^-) em uma etapa rápida. A primeira hidrólise de um grupo alcóxido é a etapa determinante na formação dos núcleos. Os grupos restantes são hidrolisados rapidamente, e pequenos núcleos são criados de espécies totalmente hidrolisadas.

Na etapa seguinte, reações de condensação envolvendo os grupos silanóis (Si-OH) produzem ligações Si-O-Si, onde, geralmente, a reação de condensação se inicia antes da hidrólise estar completa. A etapa de condensação é marcada pela agregação dos núcleos para a formação de partículas coloidais estáveis, sendo que o crescimento destas partículas ocorre principalmente pela adição do monômero na superfície [12].

I.4. CRISTAIS COLOIDAIIS DE SILICA.

A sílica coloidal pode ser processada na forma de esferas monodispersas com superfície uniforme, assim como formar estruturas tridimensionais regulares via auto-organização, ou seja, um cristal coloidal. A qualidade dessa auto-organização depende da monodispersidade das partículas, pois a variação de tamanho leva a presença de defeitos e domínios cristalográficos diferentes que restringem as propriedades ópticas [13].

A obtenção de partículas de sílica esféricas e monodispersas foi descrito por Stober et al [14], baseado na hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio alcoólico catalisado por amônia [15]. Partículas coloidais esféricas e monodispersas encontram aplicação nas áreas farmacêutica, eletrônica, da fotônica, da cerâmica e de filmes. A excelente monodispersidade das esferas torna o processo de Stober amplamente estudado para este tipo de sistema [16]. Entretanto é necessário um controle preciso nas condições de reação (temperatura, pH, concentração dos reagentes e homogeneização) de forma que os núcleos sejam formados muito rapidamente e possam então crescer uniformemente. Segundo a metodologia descrita por Stober as concentrações necessárias para a obtenção de partículas esféricas e monodispersas são: 0,1-0,5 mol/L [TEOS], 0,5-17,0 mol/L [água] e 0,1-0,3 mol/L [amônia] [14].

A sílica obtida desta forma apresenta estrutura reticulada no seu interior com ligações (Si-O-Si) e grupos silanóis (Si-OH) distribuídos em sua superfície [17]. A funcionalização com grupos orgânicos pelo uso de alcoóxisilanos como agentes modificadores de superfície vêm sendo comumente reportada. O sucesso desse processo de ancoramento é devido ao fato de que os ligantes orgânicos são ligados covalentemente a essa superfície e por isso o material final ancorado possui elevada estabilidade térmica e hidrolítica [17].

Em síntese, esses sólidos possuem a vantagem de combinarem em um material simples as propriedades de um esqueleto rígido tridimensional inorgânico com estabilidade mecânica, enquanto pode-se escolher funções orgânicas específicas [18]. Por essa razão a sílica funcionalizada vem sendo preparada para várias aplicações práticas como: imobilização de enzimas [19, 20], de ácidos desoxirribonucléicos (DNA) [21], proteínas, entre outros. Outras modificações na superfície das esferas podem ocorrer pela posterior deposição de nanocristalitos de materiais semicondutores, sóis metálicos e cromóforos orgânicos. Estas espécies tem sido igualmente incorporadas nas esferas durante a etapa da síntese, de modo a funcionalizar estas partículas e encontrar propriedades fluorescentes ou aplicações ópticas [2].

I.5. LANTANÍDEOS

A família dos elementos denominada lantanídeos refere-se aos elementos de números atômicos 57 a 71; que se inicia com o lantânio e termina com o lutécio. Os lantanídeos apresentam o preenchimento progressivo da camada interna 4f, que resulta numa contração progressiva dos raios iônicos, denominada contração lantanídica. A presença de camadas mais externas 5s e 5p propicia a blindagem dos elétrons da camada interna 4f, fazendo com que os níveis eletrônicos 4f sejam apenas ligeiramente afetados pelo campo cristalino e conseqüentemente faz com que o íon trivalente tenha um comportamento semelhante ao íon livre na maioria dos casos. Os níveis são rotulados pelos símbolos $^{2S+1}L_J$ onde S, L e J são respectivamente os números quânticos de momento angular de spin, orbital e momento angular total.

1.5.1. O íon Eu^{3+}

Compostos de Eu^{3+} (configuração $4f^6$) em geral apresentam forte luminescência na região do laranja-vermelho (550-700 nm), como resultado de diferentes mecanismos de excitação como luz UV, raios X, campo elétrico ou mesmo atrito mecânico. Sua aplicação tecnológica então engloba diferentes áreas que vão desde a produção de luminóforos para os mais variados fins até em estudos estruturais. A facilidade na interpretação dos espectros, a intensidade de emissão, e a sensibilidade das características espectroscópicas a pequenas

variações no ambiente químico fazem também do Eu^{3+} excelente sonda estrutural. A Figura 4 mostra os níveis de energia do íon Eu^{3+} . As diferentes espessuras para as linhas representam a possível quebra de degenerescência para os diferentes níveis J em função do campo cristalino onde o íon se encontra.

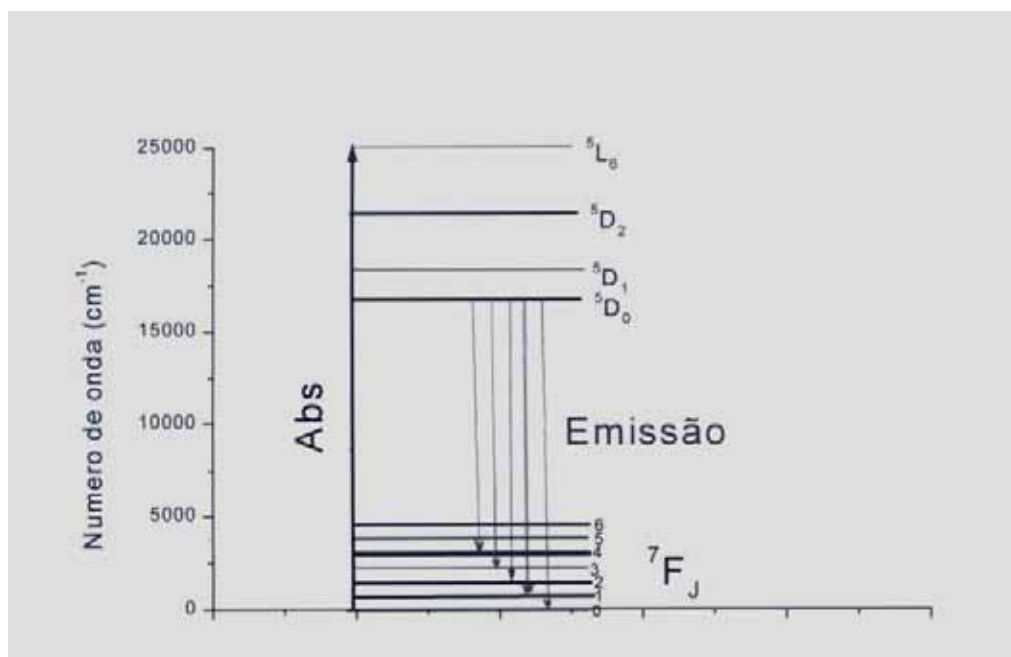


Figura 4- Principais níveis de energia do íon Eu^{3+} . Diferentes espessuras das linhas indicam a extensão em energia para o desdobramento dos níveis J devido a um campo de ligantes.

Em geral nos espectros de emissão observam-se transições a partir do nível excitado $^5\text{D}_0$ para o multipletto $^7\text{F}_J$ onde J varia de 0 a 6 e a degenerescência de cada um destes níveis é de $2J+1$. Observa-se transições para os níveis com $J=0, 1, 2, 3$ e 4 na região de 580 a 710nm. A observação de emissão a partir de estados superiores ao $^5\text{D}_0$ é possível dependendo da energia dos modos vibracionais da matriz onde o íon está inserido já que a despopulação dos estados excitados para o nível $^5\text{D}_0$ depende basicamente desta energia. Em algumas matrizes, como por exemplo, os fluoretos de metais pesados, onde a energia de modos vibracionais é relativamente baixa e, portanto as probabilidades de transição entre estados excitados são menores, é possível a observação de emissão dos níveis $^5\text{D}_{1, 2, 3}$ e até mesmo superiores, diretamente para os multipletos $^7\text{F}_J$ de menor energia. Estas transições dão origem a bandas na região de 350 a 550 nm [22].

O tempo de vida dos estados excitados é obtido de medidas experimentais de decaimento de luminescência, ou seja, a curva de decaimento da intensidade da emissão em função do tempo depois de cessada a excitação (um pulso de luz, por exemplo). Se um estado excitado (j) possui uma população correspondente a N_{j0} (número de espécies no estado excitado, no tempo $t=0$), e, cada espécie emitindo um fóton por emissão espontânea decai para o estado fundamental através de um processo de primeira ordem, pode-se descrever a velocidade de despopulação como:

$$\frac{dN_j}{dt} = -kN_{j0} \quad (5)$$

ou

$$N_{jt} = N_{j0}e^{-k_j t} \quad (6)$$

A intensidade de emissão é diretamente proporcional ao número de espécies no estado excitado e então a equação (6) pode ser escrita como:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)}e^{-k_j t} \quad (7)$$

Onde:

$I_{j(t)}$ = intensidade de emissão no tempo t

$I_{j(0)}$ = intensidade de emissão no tempo $t=0$

k_j = constante de velocidade do decaimento

O inverso da constante de velocidade, k_j , é o tempo de vida do estado excitado τ , ou seja, o tempo decorrido para que a intensidade de emissão decaia a $1/e$ do valor inicial.

$$\tau = \frac{1}{k_j} \quad (8)$$

Se o único mecanismo envolvido na desexcitação do estado excitado j for o de emissão radiativa, a constante de velocidade k na expressão acima será dada exatamente pelo coeficiente de emissão espontânea de Einstein $A(i,j)$. O inverso do coeficiente de emissão espontânea é conhecido como tempo de vida radiativo, τ_{RAD} .

Na prática, entretanto, todos processos que contribuam para a despopulação do estado excitado (processos não radiativos- $k_{\text{N-RAD}}$ e processos de transferência de energia- k_{TE} , por exemplo) estarão incluídos no valor experimental de k , somados ao decaimento puramente radiativo. Se de alguma forma (experimental ou teórica) consegue-se separar os diferentes mecanismos contribuindo para a constante de decaimento algumas informações importantes sobre o sistema em estudo podem ser obtidas. Como será visto na discussão dos resultados pode-se no caso do Eu^{3+} determinar o número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação deste íon.

I.5.2. O complexo $[(\text{EuTTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

As propriedades espectroscópicas de compostos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos são de enorme interesse, pois podem apresentar diversas aplicações tais como, ressonância magnética de imagem, sensores luminescentes, lasers em fibra óptica e amplificadores, materiais eletroluminescentes. Quando esses complexos apresentam elevado rendimento quântico de emissão eles são considerados dispositivos moleculares conversores de luz. Neste dispositivos há portanto o processo de conversão de radiação ultravioleta através dos ligantes, que atuam como “antenas”, a transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon metálico e a emissão de radiação no visível, característica do íon metálico [23].

Uma parte deste trabalho envolve a interação dos colóides de sílica com o complexo Diaquatris(tenoiltrifluoracetato)europio (III) - $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ preparado pela primeira vez em 1965 por Charles e Ohlmann [24]. Na estrutura deste complexo os íons Eu^{3+} são coordenados por 8 átomos de oxigênio dispostos num antiprisma quadrado [26]. A intensidade pronunciada de emissão levou inclusive à proposição, ainda nos anos 70 da utilização de soluções deste complexo como meios ativos laser [27].

I.6. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo a preparação de suspensões coloidais monodispersas de sílica para a possível obtenção de cristais fotônicos, a partir de adaptações à metodologia proposta por Stober.

A adsorção de íons Eu^{3+} na forma do complexo hidratado ou do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi estudada a partir de dados espectroscópicos. Também se estudou, espectroscopicamente, um possível pseudo cristal-fotonico para o sistema sílica- itérbio.

A partir das suspensões coloidais de sílica a obtenção de filmes de cristais coloidais foi também investigada através da análise do padrão de difração de luz visível que as amostras apresentaram.

CAPÍTULO II-

PARTE EXPERIMENTAL

II.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SÍLICA

II.1.1. SÍNTESE DAS ESFERAS DE SÍLICA

As esferas de sílica (SiO_2) foram sintetizadas de acordo com os procedimentos experimentais descritos por Stober et al [14] que envolve a hidrólise do alcoóxido tetraetilortosilicato (TEOS) em meio básico. As condições experimentais utilizadas baseiam-se em trabalhos prévios de nosso grupo de pesquisa, já que para a obtenção das esferas monodispersas faz-se necessário um rígido controle de todas as condições experimentais e dos possíveis contaminantes.

Em um balão de fundo redondo de 50mL de capacidade, mantido em banho de etilenoglicol, para minimizar uma possível variação na temperatura, à 27°C , adicionou-se 1,640 μL de água *Milli-Q*, 1,145 μL de hidróxido de amônio, sob seguida acrescentou-se 8,505 μL de isopropanol. O sistema foi mantido sob agitação por três minutos, para uma adequada homogeneização e só após esse intervalo adicionou-se 0,710 μL de tetraetilortosilicato (TEOS). Após a adição dos reagentes, o balão foi hermeticamente fechado, para evitar-se a evaporação da amônia, e a reação permaneceu sob agitação com barra magnética.

A reação foi realizada durante um período de 1 hora e 30 minutos e, após esse período, as esferas foram separadas do meio reacional através de filtração à vácuo. A suspensão de esferas foi filtrada através de uma membrana *Millipore* (0,22 μm de poro, 25 mm de diâmetro, PVDF, hidrolítica). Após cada filtração o material obtido era redisperso em etanol por cerca de 2 minutos sob ultra-som (Lavadora Ultra-Sônica-1400, 40KHz), e filtrado novamente,

sendo este processo realizado em triplicata. Após este procedimento as esferas foram adequadamente acondicionadas como suspensão em álcool etílico ou sob a forma de material particulado.

Com o intuito de se obter uma variação no diâmetro das esferas, utilizou-se também outra metodologia, já que a descrita acima fornece esferas com diâmetros em torno de 450 nm. Para isso variamos a proporção álcool: água e mantivemos a relação volume de reagentes: volume do balão em 0,85. A reação foi feita em um balão de fundo redondo de 50 mL de capacidade mantido em banho de etilenoglicol à temperatura de 40°C, adicionou-se água *Milli-Q*, hidróxido de amônio, isopropanol e iniciou-se a agitação. O sistema permaneceu em agitação por três minutos, para uma homogeneização adequada e após esse intervalo adicionou-se o tetraetilortosilicato (TEOS). As quantidades de água *Milli-Q* e de isopropanol utilizadas, foram calculadas para sínteses de amostras com diferentes razões álcool: água, conforme mostradas na Tabela 2. Após a adição dos reagentes, o balão foi hermeticamente fechado, para evitar-se a evaporação da amônia, e a reação permaneceu sob agitação durante uma hora.

Após esse período, a suspensão foi centrifugada (JOUAN- CR3i) por 3 minutos, sob 3500 rpm e à 7°C, em seguida o material obtido era redisperso em etanol por cerca de 2 minutos em ultra-som (Lavadora Ultra-Sônica-1400, 40KHz), e centrifugado novamente. Este procedimento se repetiu várias vezes e depois o material foi levado à estufa a 80°C para secagem.

Tabela 2- Condições experimentais utilizadas na preparação das esferas de sílica.

Nome da amostra	[álcool] : [água]
S01	1 : 1
S02	5 : 1
S03	10 : 1
S04	20 : 1

Um esquema geral ilustrando o processo de preparação das esferas de sílica é apresentado na Figura 5. As amostras de esferas de sílica obtidas foram posteriormente caracterizadas por Microscopia eletrônica.

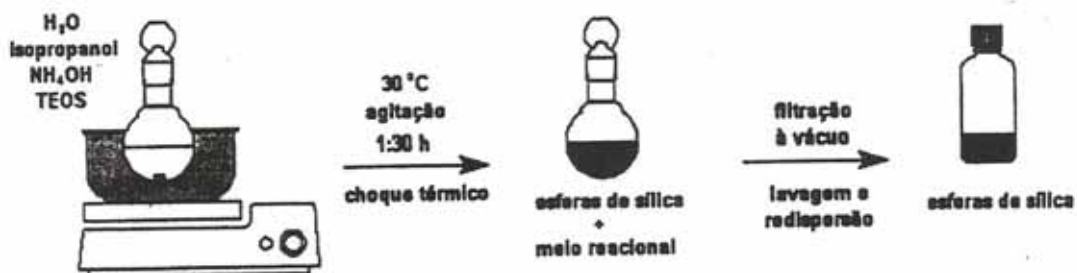


Figura 5- Esquema de preparação das esferas de sílica [2].

II.1.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE ESFERAS DE SÍLICA

Os filmes das esferas de sílica foram preparados a partir das amostras obtidas como descrito anteriormente, em três concentrações diferentes pelo método de evaporação controlada de solvente em substratos de vidro por deposição vertical. A preparação pôde ser dividida em quatro etapas:

1ª Etapa: Preparação das lâminas de vidro

As lâminas utilizadas foram lâminas de vidro (Corning) retangulares com as seguintes dimensões: $12,5 \times 75 \times 1\text{ mm}$.

2ª Etapa: Limpeza dos substratos

Os substratos foram inicialmente tratados pela imersão em solução aquosa de Extran 10% (Merck) por 30 minutos sob ultra-som (Lavadora Ultra-Sônica-1400, 40 KHz), em

seguida foram lavadas com água destilada e novamente imersas em acetona (Merck) por 20 min sob ultra-som (Lavadora Ultra-Sônica-1400, 40KHz), processo este repetido por duas vezes; posteriormente foram imersas em álcool etílico e levadas ao ultra-som por mais 20 min, e finalmente secas sob fluxo de N₂.

3ª Etapa: Preparo das suspensões de esferas de sílica

Foram preparadas três suspensões em etanol absoluto de concentração em massa 2,5, 1,25 e 0,625%.

4ª Etapa: Preparo dos filmes

As deposições foram feitas através da imersão vertical de uma lâmina de vidro no centro de um frasco de vidro (76mm de altura x 20mm de diâmetro interno), especialmente confeccionado para essa finalidade, contendo 8 mL da suspensão coloidal de esferas de sílica. Durante toda a deposição o frasco foi mantido em um banho isotérmico de etilenoglicol estabilizado à $70 \pm 0,05$ °C. O sistema foi mantido nestas condições até total evaporação do solvente (EtOH), o que levou um período de aproximadamente 4 horas. Um esquema geral ilustrando o processo de preparação dos filmes de esferas de sílica é apresentado na Figura 6.

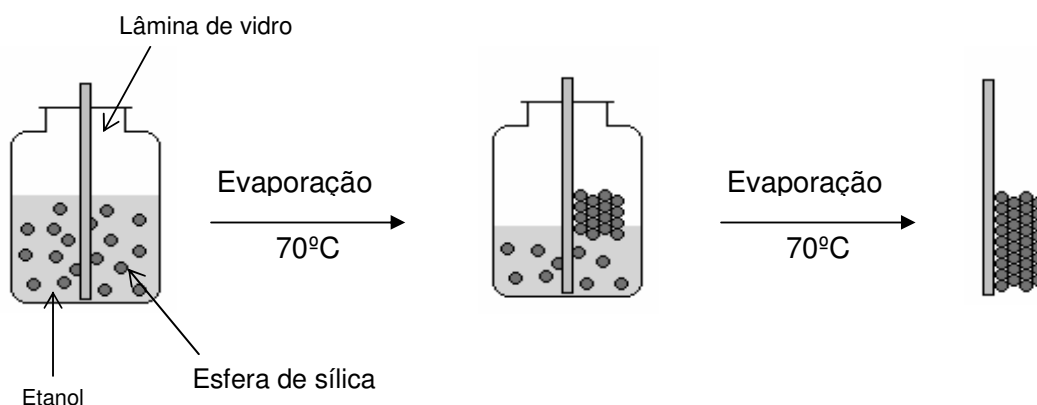


Figura 6: Procedimento de obtenção de filmes por deposição vertical e evaporação controlada.

O banho isotérmico foi constituído de um recipiente de polietileno, contendo etilenoglicol. No interior deste recipiente fechado, se posicionou uma serpentina de cobre e fez-se circular, através de um banho termostatizado, etilenoglicol. O controle da temperatura foi realizado através de um sensor de temperatura, cuja resposta era medida em um

multímetro digital. Desta forma foi possível monitorar a temperatura desejada de forma bastante precisa.

Os cristais coloidais depositados sobre os substratos foram caracterizados por espectroscopia de refletância e por microscopia eletrônica de varredura.

II.1.3. ADSORÇÃO DE ÍONS Eu^{3+} E DO COMPLEXO $[(\text{EuTTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ NAS ESFERAS DE SÍLICA

A adsorção dos diferentes compostos de íons lantanídeos foi efetuada em experimentos de até sete dias de duração.

Em um frasco de vidro com tampa, com capacidade para 15 mL, foram colocados as esferas de sílica, o solvente e o composto de lantanídeo.

Adsorção de íons Eu^{3+} : Em um frasco de vidro foram colocados 0,190 g de esferas de sílica, 4 mL de álcool etílico absoluto, 50 μL de uma solução alcoólica 1.10^{-4} mol/L de cloreto de európio, e o sistema reacional foi mantido sob agitação por um período de sete dias, à temperatura ambiente. Após este período o material foi lavado e centrifugado exaustivamente, com etanol, até teste negativo de emissão na lâmpada UV.

Preparação do complexo $[(\text{EuTTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$: o complexo foi preparado seguindo-se a metodologia descrita por Charles [24]. Foram dissolvidos 0,03 mol de TTA (tenoiltrifluoracetona) em 75 mL de etanol e em seguida foram adicionados 0,03 mol de hidróxido de amônio (solução em 30 mL de água) até pH 7. A esta solução foi se adicionando 0,01 mol de EuCl_3 (dissolvidos em 120 mL de água). O sistema foi deixado em repouso até se formar uma fase sólida, que foi filtrada e seca à vácuo. Depois de seco o complexo foi recristalizado em acetona, e lavado com pentano durante a filtração, em seguida foi seco novamente à vácuo e caracterizado por espectros de emissão.

Adsorção do complexo $[(\text{EuTTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$: Em um frasco de vidro foram colocados 0,052 g de esferas de sílica, 4 mL de etanol, 1 mL de uma solução $7,9.10^{-4}$ g/L do complexo. A suspensão foi mantida sob agitação magnética por um período de 7 dias, à temperatura

ambiente. Após este período o material foi lavado e centrifugado exaustivamente, com etanol até teste negativo de fluorescência no filtrado.

II.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

II.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio CM-200-PHILIPS operando com uma potência de feixe de 200kV. As amostras foram primeiramente suspensas em etanol numa fração de 20% (v/v) e em seguida foram recolhidas através de uma grade de cobre. A grade foi então deixada ao ar por aproximadamente 5 minutos para evaporação do etanol, e então introduzida no microscópio para a análise. Para se obter a distribuição dos diâmetros das esferas selecionou-se regiões com aproximadamente 200 esferas.

II.2.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA ESPECULAR DE LUZ

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram realizadas em um espectrofotômetro VARIAN modelo CARY 500 Scan (UM-VIS-NIR *Spectrophotometer*). Os espectros de reflectância especular com variação do ângulo de incidência do feixe de luz na amostra foram coletados entre 20 e 40 graus em intervalos de 5 em 5 utilizando-se um acessório do equipamento (*Variable Angle Specular Reflectance Accessory*). As amostras foram analisadas utilizando-se uma lâmina de vidro como referência.

II.2.3. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F2121, utilizando-se lâmpada de xenônio de 450 W, fotomultiplicadora Hamamatsu R928 refrigerada e monocromadores de excitação e de emissão duplos. Para a obtenção dos espectros de emissão utilizou-se fenda de excitação de 1 mm e fenda de emissão de 0,5 mm, que correspondem a larguras espectrais de 3 e 1,5 nm respectivamente.

II.2.5. TEMPO DE VIDA DO ESTADO EMISSOR

Os espectros de excitação e de emissão foram coletados em um espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F2121, utilizando-se lâmpada de xenônio de 450 W, fotomultiplicadora Hamamatsu R928 refrigerada e monocromadores de excitação e de emissão duplos. Para obtenção dos espectros de emissão utilizou-se fenda de excitação de 1 mm e fenda de emissão de 0,5 mm. Os espectros de emissão foram obtidos a temperatura ambiente no intervalo de 420-730 nm.

II.2.6. ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO DE FÓTONS

O tamanho das esferas de sílica também foi determinado por medidas de PSC utilizando-se equipamento da Brokhaven Instruments Corp contituído por um laser de estado sólido com 25 mW de potência ($\lambda = 532$ nm), por um porta amostras e um fotodetector, sendo que o ângulo entre o laser e o fotodetector é de 90° . Foram utilizadas concentrações das amostras de 0,5 mg/mL e considerou-se a temperatura no porta- amostras igual a 25°C .

Capítulo III -

RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. ESFERAS DE SÍLICA

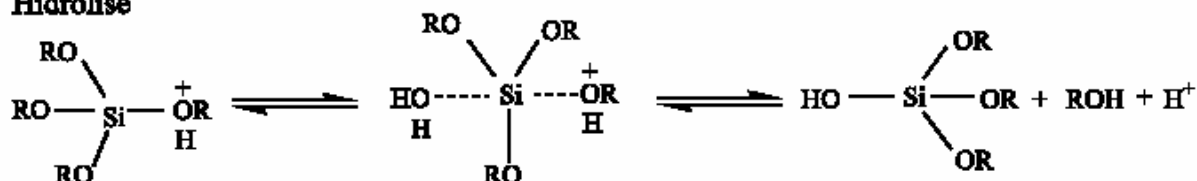
A hidrólise do tetraetóxido silano é bastante rápida em toda faixa de pH. A pH's baixos a cinética do processo de condensação é lenta e o material (sílica) formado tende a se apresentar na forma de moléculas poliméricas lineares. Ligações cruzadas são formadas na gelatinização do material que apresentará baixo volume de poros e menor densidade. Sob condições básicas a condensação é mais rápida e uma estrutura mais ramificada é formada, o que leva a partículas discretas (clusters). Dependendo das condições de preparação essas partículas discretas podem apresentar-se perfeitamente esféricas [14].

As equações abaixo resumem os prováveis mecanismos de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício nos meios ácido e básico [12].

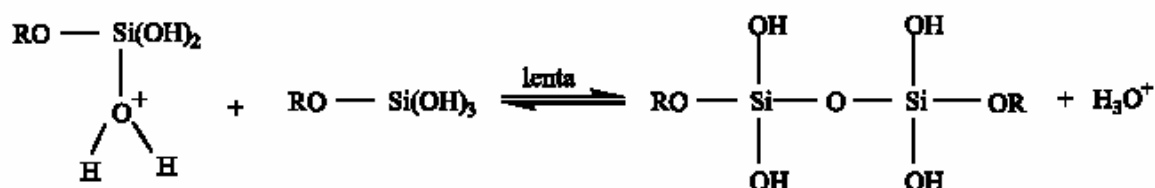
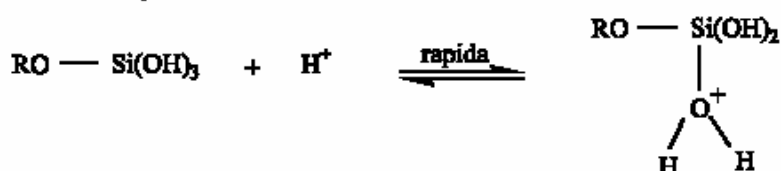
MECANISMOS:

CATÁLISE ÁCIDA

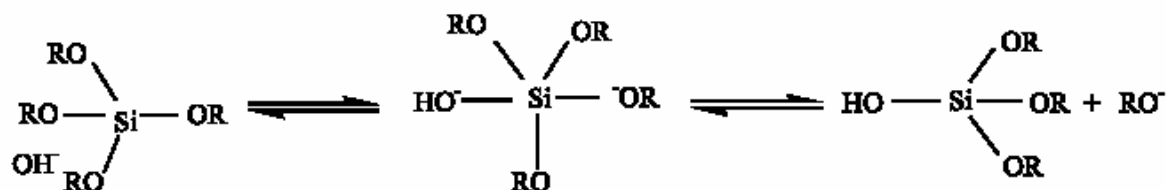
Hidrolise



Condensação



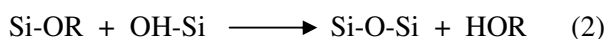
CATÁLISE BÁSICA



Condensação



Alcooxsilanos em mistura com água, amônia e álcool devem estabelecer vários mecanismos de reação. Em resumo, essas reações podem ser representadas como segue:



Acredita-se que na catalise básica essas reações procedem através de um ataque nucleofílico ao átomo de silício, resultando em um estado de transição pentacoordenado ($\text{S}_\text{N}2$) [29].

Na hidrólise, OH^- é o agente nucleofílico: um aumento na concentração deste catalisador deve aumentar a taxa de reação. Assim a taxa de reação deve aumentar com o aumento da concentração de NH_3 e/ ou H_2O . Taxas maiores também podem ser conseguidas com temperaturas elevadas.

A reação de condensação (2) também acontece por ataque nucleofílico resultando em um complexo de transição pentavalente. Assim, a influencia na taxa de reação da água, amônia e álcool usados é a mesma que para a etapa de hidrólise [29].

Recentemente, dois modelos foram propostos para elucidar os mecanismos de crescimento da sílica. Esses modelos dividem a formação da sílica em dois eventos: nucleação e crescimento, e usam diferentes mecanismos para descrever o crescimento de partículas. O mecanismo de LaMer é o modelo da adição de monômero, onde depois do início da nucleação, o crescimento ocorre através da adição de monômeros hidrolisados na superfície das partículas. Ao contrário, o segundo modelo de agregação controlada, afirma que a nucleação acontece continuamente durante a reação. Para ambos mecanismos é evidente que é necessário um claro entendimento dos mecanismos que controlam a formação das primeiras partículas e seu subsequente crescimento [30].

III.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS DE SÍLICA

A Figura 7 mostra as micrografias das amostras obtidas (síntese 01) em duas regiões diferentes da amostra. Nota-se que as partículas são esféricas, com pequena deformação e que seu diâmetro varia pouco.

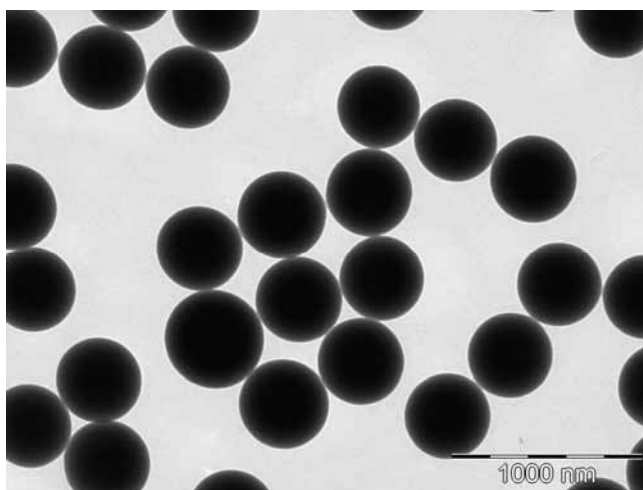
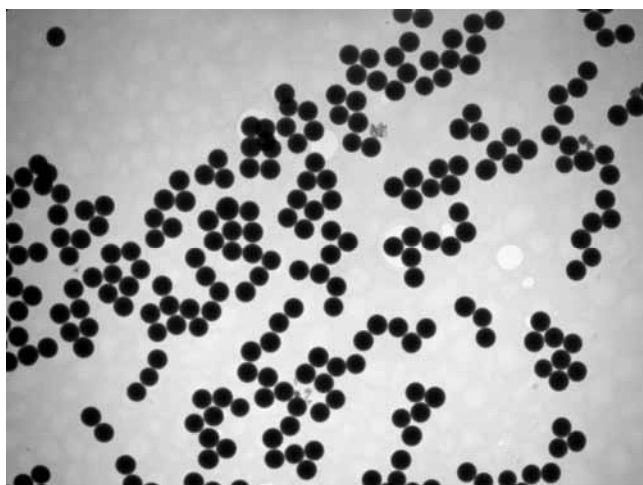


Figura 7: Microscopia eletrônica de transmissão em duas regiões diferentes de uma suspensão em etanol das esferas de sílica da síntese 01.

O diâmetro médio das partículas foi estimado estatisticamente, a partir das micrografias. A determinação do tamanho de cada esfera foi feita utilizando-se uma ferramenta do próprio programa do microscópio eletrônico de transmissão. A Figura 8 mostra a distribuição dos diâmetros obtidos.

Os dados estatísticos comprovam o diâmetro médio estimado pelas microscopias e indicam uma qualidade satisfatória da amostra com distribuição dos diâmetros.

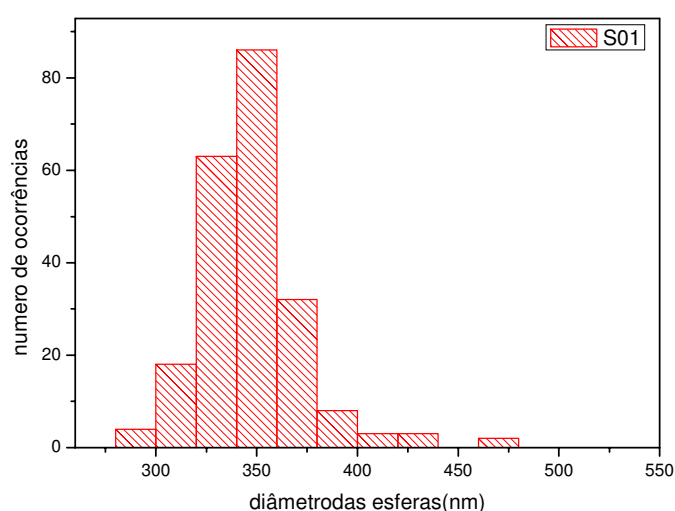
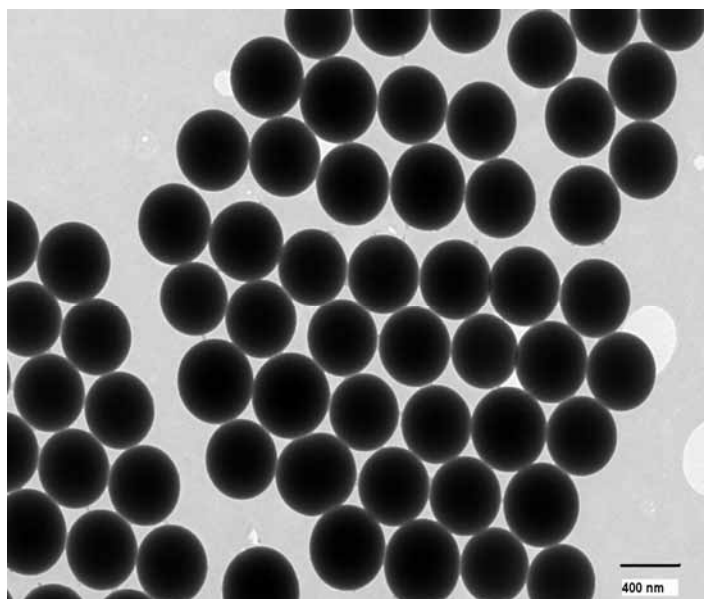
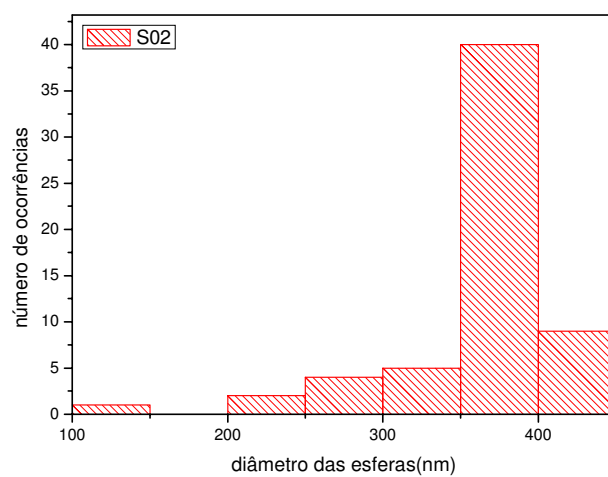


Figura 8: Distribuição dos diâmetros médios das partículas de sílica da síntese 01.

Com a metodologia utilizada pudemos observar a influência da relação álcool: água na determinação da qualidade da amostra, ou seja, da medida da dispersão de tamanhos. Fato que ficou evidente pelas imagens de microscopia e respectivas distribuições de tamanhos que são mostrados nas Figuras 9, 10 e 11 para valores de relação álcool: água em 5:1, 10:1, 20:1, respectivamente.

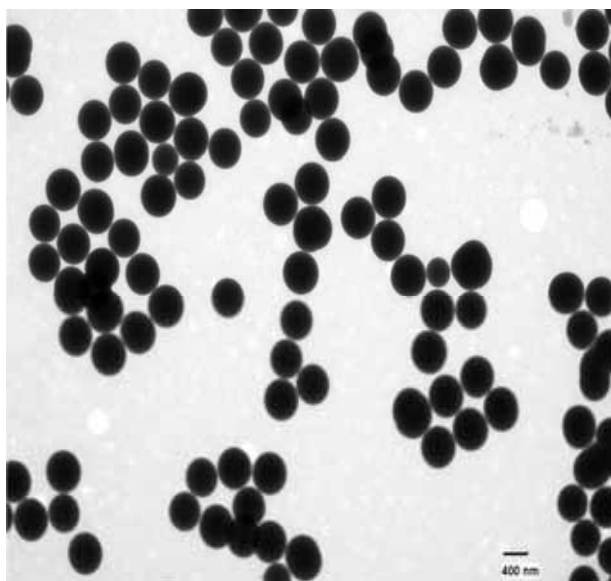


a)

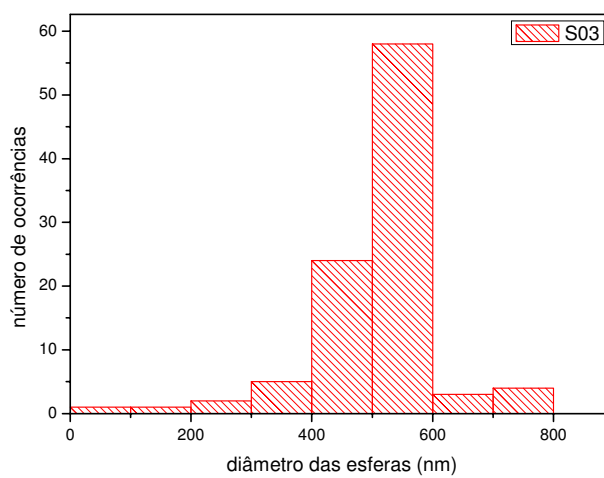


b)

Figura 9: Microscopia eletrônica de transmissão de uma solução etanólica das esferas de sílica da síntese 02 (a) Distribuição dos diâmetros médios das partículas de sílica da síntese 02 (b).

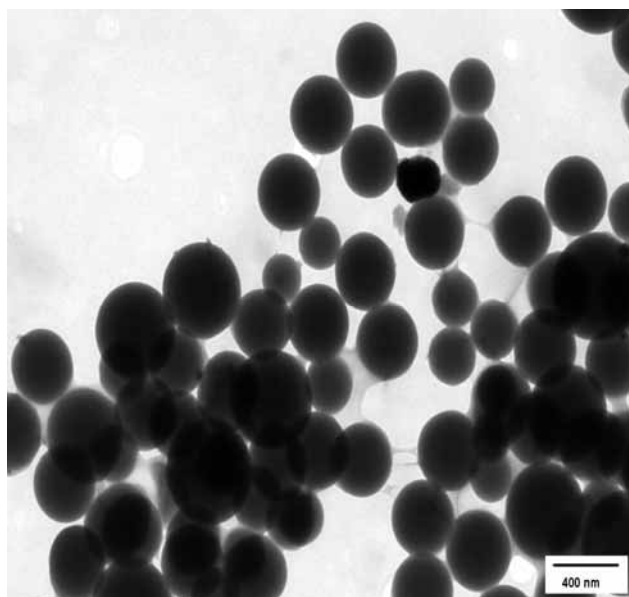


a)

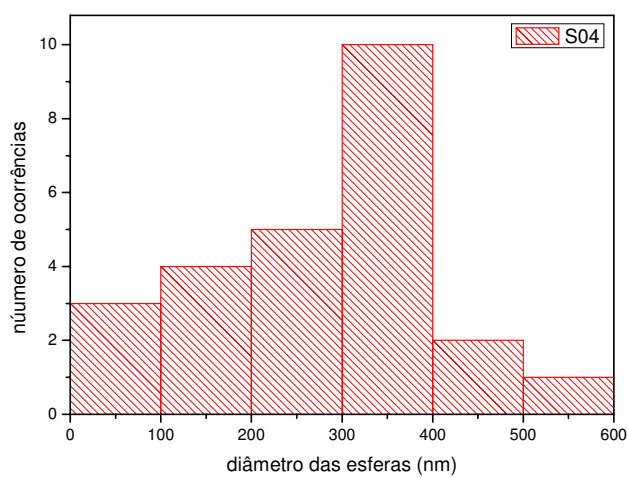


b)

Figura 10: Microscopia eletrônica de transmissão de uma suspensão em etanol das esferas de sílica da síntese 03 (a) e distribuição dos diâmetros médios das partículas de sílica da síntese 03 (b).



a)



b)

Figura 11: Microscopia eletrônica de transmissão de uma suspensão em etanol das esferas de sílica da síntese 04 (a) e distribuição dos diâmetros médios das partículas de sílica da síntese 04 (b).

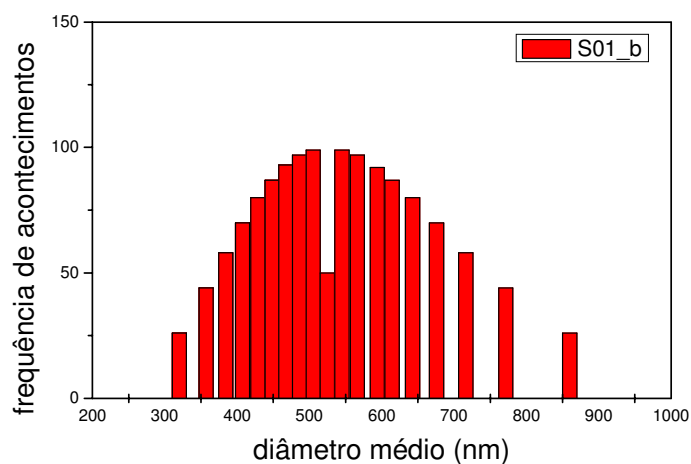
Os valores de diâmetro médio e seus respectivos desvios padrões para cada síntese estão reunidos na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado da análise estatística do diâmetro das esferas.

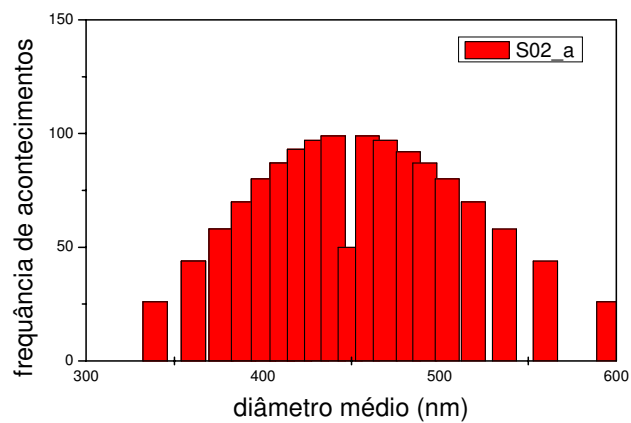
R = álcool/ água	Amostra	Diâmetro médio MET (nm)
1	S01	347,7 ± 30,8
5	S02	350,4 ± 81,4
10	S03	513,4 ± 103,4
20	S04	270,4 ± 130,6

Observa-se que o aumento da relação álcool/água leva ao aumento do tamanho das esferas porém com aumento pronunciado na dispersão de tamanhos.

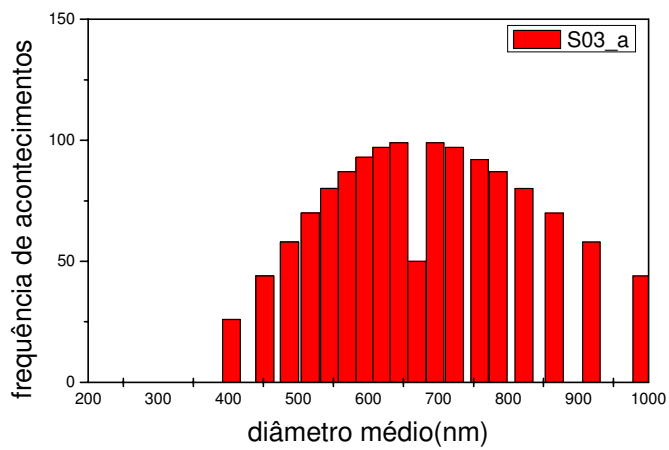
As esferas foram caracterizadas por PCS (Espectroscopia de Correlação de Fótons) onde se obtém os raios hidrodinâmicos como mostrado na Figura 12. Fica evidente a diferença nos diâmetros encontrados pelas diferentes técnicas, isso ocorre, pois o PCS mede o raio hidrodinâmico das esferas e com isso serão maiores já que estarão sendo incorporadas nos valores encontrados as moléculas de água da primeira esferas de coordenação das esferas de sílica.



a)



b)



c)

Figura 12: Resultado das medidas de PCS (a) para síntese 01, (b) para a síntese 02 e (c) para a síntese 03.

III. 3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ESFERAS DE SÍLICA

O processo de deposição utilizado leva a um arranjo cristalino tri-dimensional (cristal coloidal) das esferas. A Figura 6, Capítulo II, mostra esquematicamente o processo.

As concentrações das esferas de sílica, da síntese 01, na dispersão foram de 2,5%, 1,25% e 0,625%. O aspecto iridescente dos filmes pode nos indicar a presença de estruturas organizadas e a Figura 13 mostra as fotografias dos três filmes, onde podemos notar a diferença da intensidade da reflexão em função do ângulo de observação. As cores observadas referem-se, portanto a difração da luz visível pelo arranjo cristalino das esferas. A medida quantitativa da difração pode ser feita pelos espectros de reflectância especular com ângulo variável.

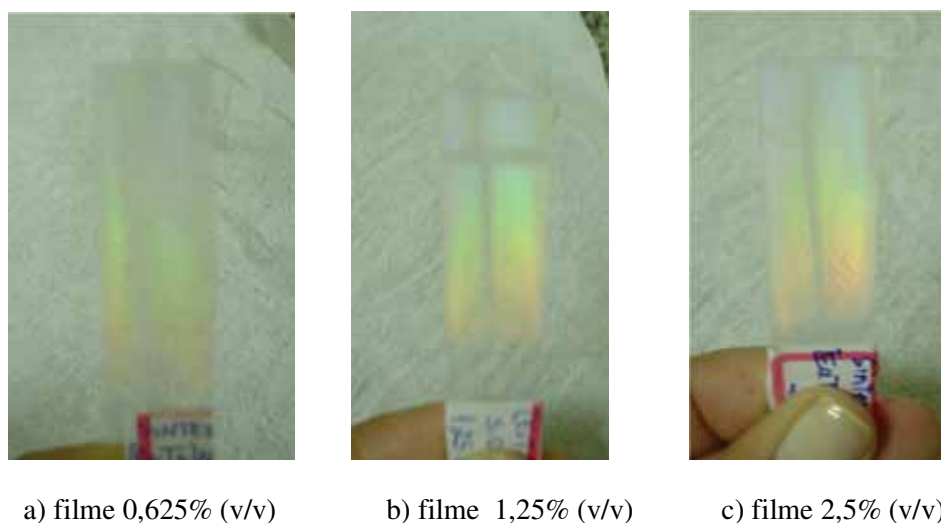
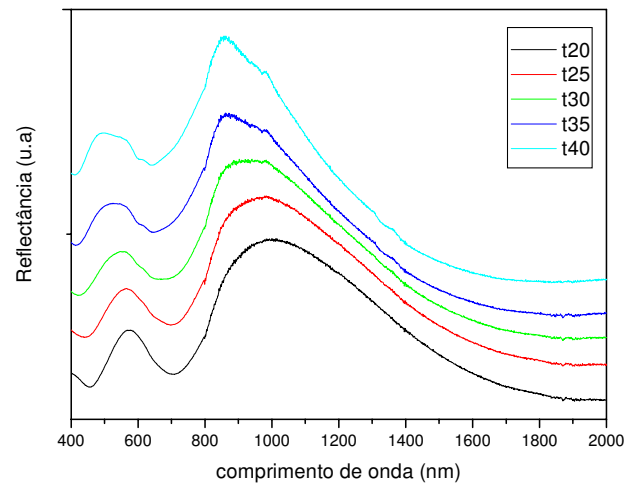


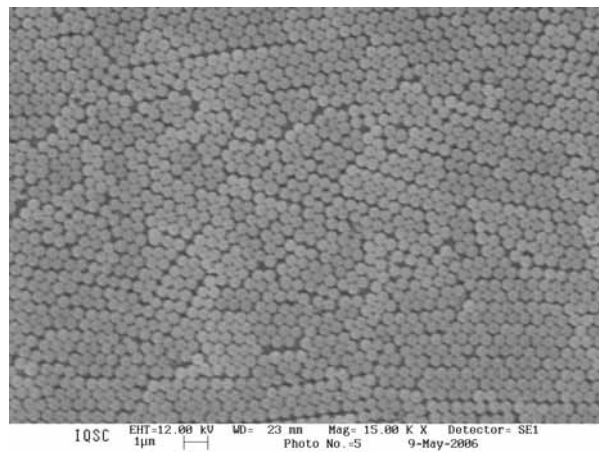
Figura 13: Fotografias dos filmes preparados pelo sistema de deposição vertical com temperatura controlada.

A Figura 14 mostra os espectros de reflexão obtidos para ângulos de reflexão diferentes, dos três filmes preparados em concentrações diferentes e suas respectivas fotomicrografias obtidas por MEV. As fotomicrografias da Figura 14 mostram que o empacotamento não é perfeito. A presença de defeitos pode ser devida a esferas de diferentes

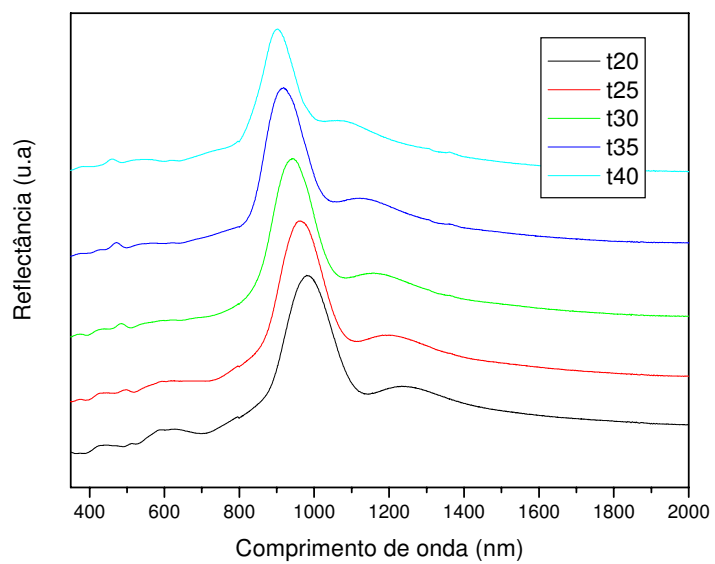
diâmetros como também de defeitos induzidos pelo empilhamento não adequado das esferas de sílica no substrato de vidro.



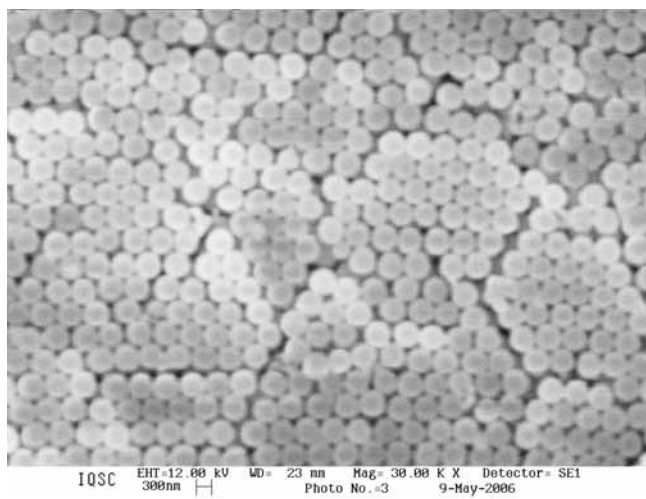
a)



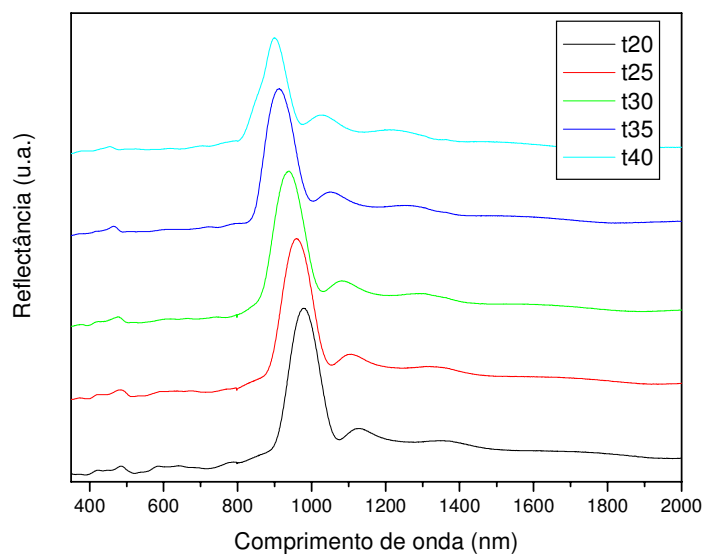
b)



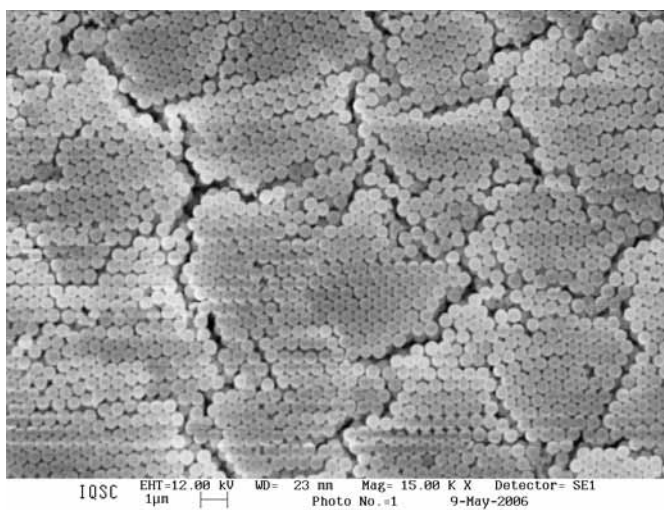
c)



d)



e)



f)

Figura 14: Espectros de reflectância especular e fotomicrografias de MEV dos filmes da síntese 01; a) espectro de reflectância especular 0,625%, b) fotomicrografia de MEV 0,625%; c) espectro de reflectância especular 1,25%, d) fotomicrografia de MEV 1,25%; e) espectro de reflectância especular 2,5%, f) fotomicrografia de MEV 2,5% .

Como podemos observar pelos espectros acima a concentração que proporcionou efetivo deslocamento dos picos de difração foi de 2,5%, por esse motivo todos os demais filmes foram preparados nessa mesma concentração.

A Lei de Bragg resulta da difração de raios x por planos de átomos paralelos e identificados por um conjunto de números, os índices de Miller hkl. Os ângulos incidente e difratado formam ângulos iguais com a normal ao plano, mesmo que o plano não esteja paralelo a superfície da amostra. Num cristal coloidal a situação é um pouco diferente porque a refração da luz na superfície da amostra deve ser levada em conta. Combinando assim as Leis de Bragg (difração) e Snell (refração) obtem-se uma relação entre o comprimento de onda λ e o ângulo θ [27].

$$\lambda = \frac{2d_{hkl}}{m} \sqrt{n_{ef}^2 - \text{sen}^2 \theta}$$

d_{hkl} é a distância entre os planos de índice hkl, m é a ordem de difração e θ é o ângulo entre o feixe incidente e a normal ao plano.

n_{ef} é o índice de refração efetivo dado por [31].

$$\frac{n_{ef}^2 - 1}{n_{ef}^2 + 2} = \phi \frac{n_{esferas}^2 - 1}{n_{esferas}^2 + 2}$$

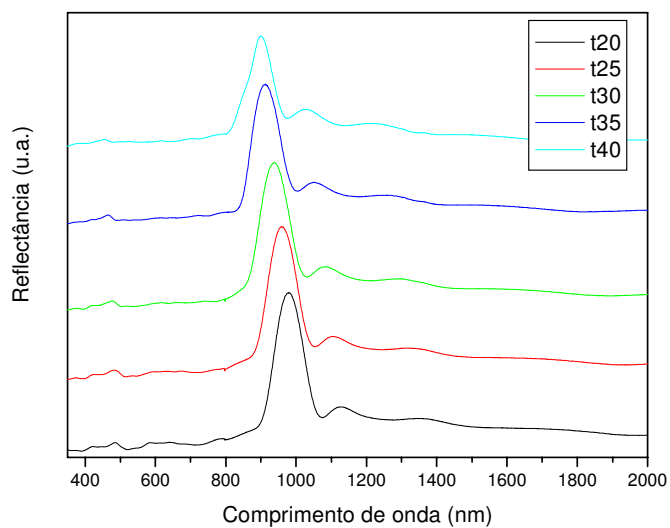
onde ϕ é a fração de volume ocupada, que vale 0,74 para um empacotamento denso perfeito de esferas. Nestas condições d_{hkl} pode ser escrito

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{3}{2}} d$$

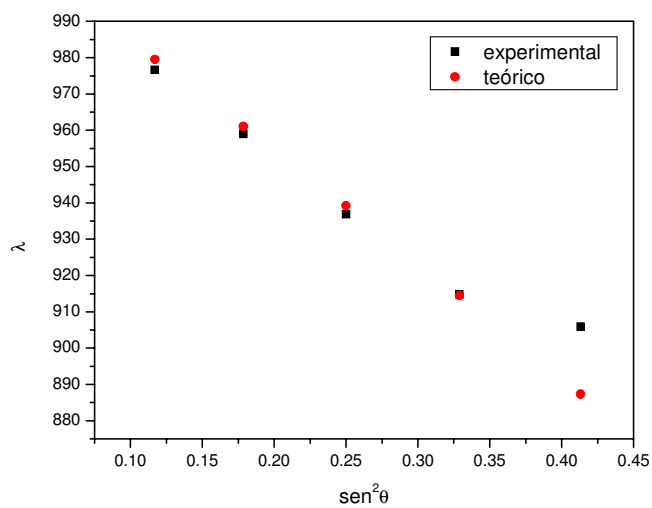
onde d é o diâmetro das esferas.

As Figuras 15 a 18 mostram os resultados experimentais da medida de reflectância especular em diferentes ângulos e o ajuste das curvas teóricas e experimentais realizados para os filmes de sílica das sínteses 01, 02, 03 e 04, respectivamente; onde podemos verificar o

deslocamento do máximo da banda de difração para menores comprimentos de onda com o aumento do ângulo de incidência da luz na amostra.

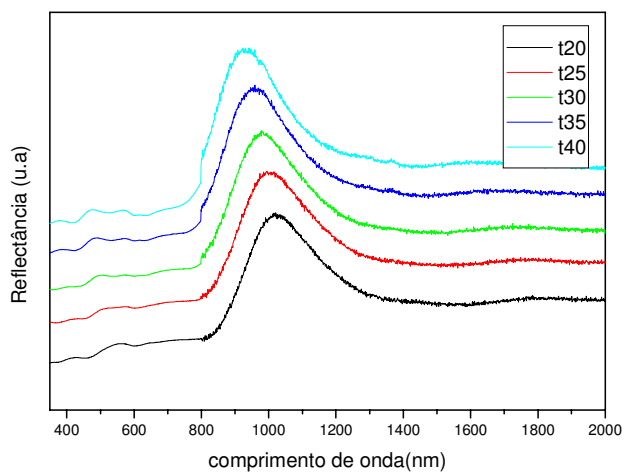


a)

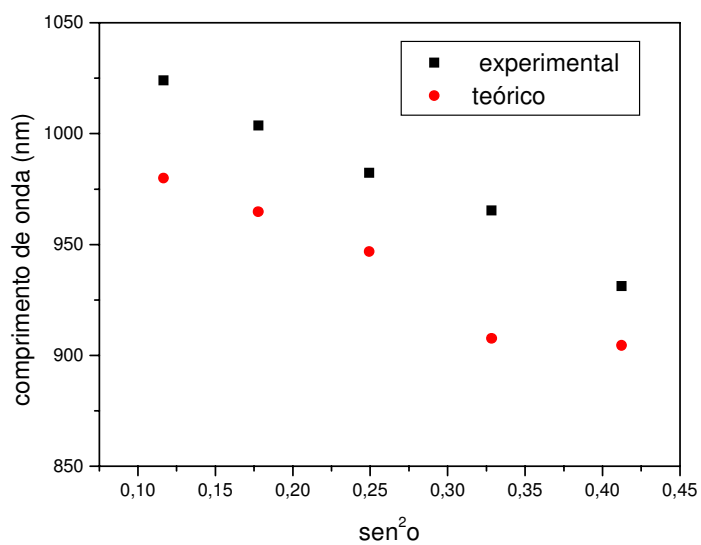


b)

Figura 15: Espectro de reflectância especular do filme de sílica da síntese 01 (a) e ajuste das curvas teórica e experimental para o filme da síntese 01 (b).

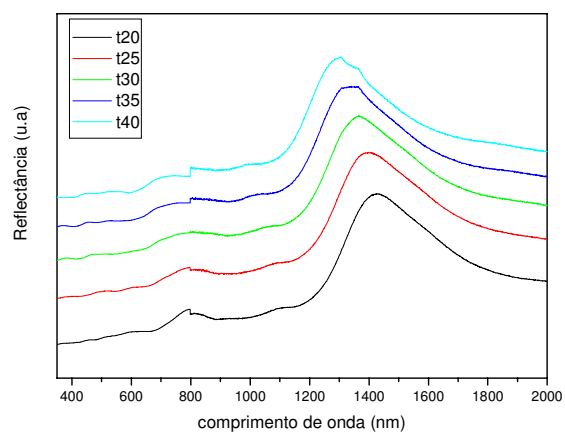


a)

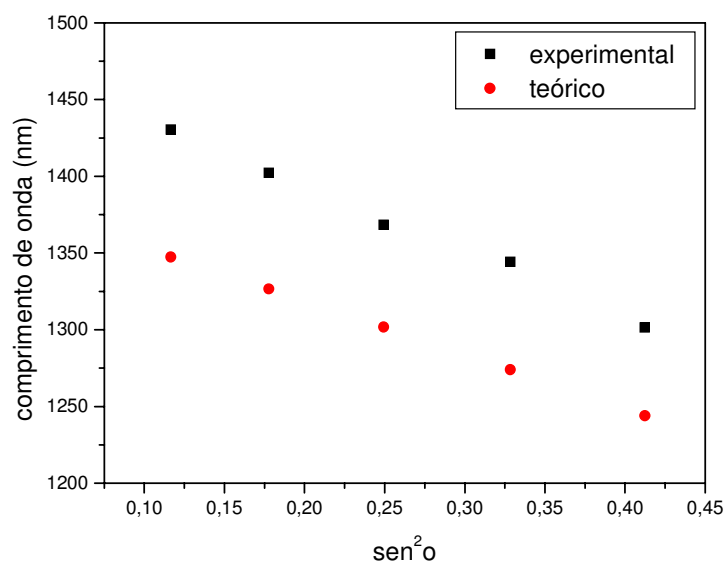


b)

Figura 16: Espectro de reflectância especular do filme de sílica da síntese 02 (a) e ajuste das curvas teórica e experimental para o filme da síntese 02 (b).



a)



b)

Figura 17: Espectro de reflectância especular do filme de sílica da síntese 03 (a) e ajuste das curvas teórica e experimental para o filme da síntese 03 (b).

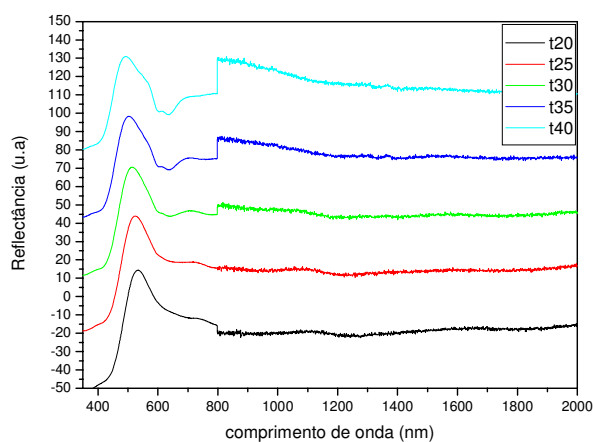


Figura 18: Espectro de reflectância especular do filme de sílica da síntese 04.

Para as medidas efetuadas com os filmes obtidos a partir das esferas da síntese 04 não se observa o deslocamento da banda dentro do erro experimental da medida e portanto o ajuste não foi possível. De fato, como mostrado anteriormente, nestas condições experimentais a dispersão no tamanho das esferas foi muito importante e conseqüentemente a qualidade óptica do filme muito ruim.

Nas Figuras 15, 16 e 17 a relação entre o diâmetro médio das esferas e a diferença entre as curvas experimentais e teóricas, mostram que quanto maior o diâmetro das esferas maior a polidispersividade e conseqüentemente maior diferença entre estas.

Com o índice de refração efetivo o fator de empacotamento das esferas é obtidos pela equação:

$$n_{ef} = n_{si} \cdot f + n_{ar}(1-f)$$

(Onde n_{ef} = índice de refração efetivo, n_{si} = índice de refração da sílica, n_{ar} = índice de refração do ar, e f = fator de preenchimento em volume pelas esferas)[31].

A Tabela 4 abaixo apresenta os valores dos índices de refrações efetivos e os fatores de empacotamento encontrados para cada síntese.

Tabela 04: Índice de refração efetivo e fator de empacotamento obtidos para cada uma das sínteses.

	Índice de refração efetivo	Fator de empacotamento(%)
Síntese 01	1,33	72,5
Síntese 02	1,29	63,7
Síntese 03	1,15	33,0
Síntese 04	-----	-----

Para a síntese 01, obtivemos um fator de empacotamento de 0.725, ou seja, 72.5% ; fato que nos garante a qualidade da amostra, já que o valor máximo de empacotamento possível é de 74% para um empacotamento denso perfeito das esferas. Em relação a metodologia empregada que quanto maior a concentração relativa de álcool menor a qualidade da amostra.

Para a síntese 01, obtivemos um fator de empacotamento de 0.725, ou seja, 72.5% ; fato que nos garante a qualidade da amostra, já que o valor máximo de empacotamento possível é de 74% para um empacotamento denso perfeito das esferas. Em relação a metodologia empregada que quanto maior a concentração relativa de álcool menor a qualidade da amostra.

III. 4. ADSORÇÃO DOS ÍONS Eu^{3+} E DO COMPLEXO $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

A Figura 19 mostra espectros de emissão obtidos para a solução precursora de cloreto de európio (Figura 19(a), para o produto do ensaio de adsorção sílica-solução de cloreto de európio (Figura 19(b), para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e para o produto do ensaio de adsorção sílica- $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. O comprimento de onda de excitação (394nm) corresponde à transição de absorção ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. A partir deste excitado transições não radiativas populam o nível emissor ${}^5\text{D}_0$.

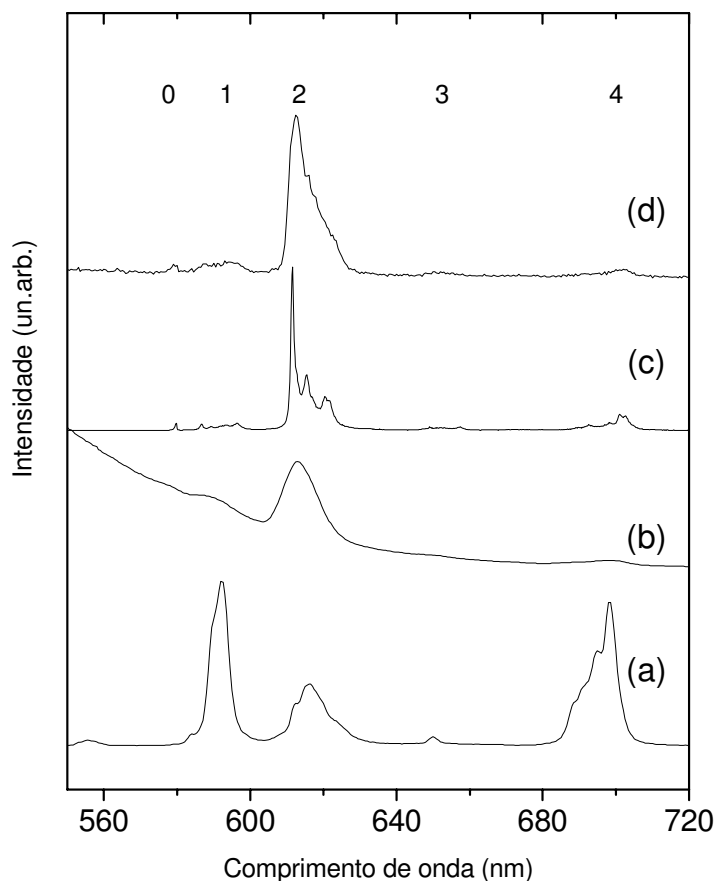


Figura 19- Espectros de emissão ($\lambda_{exc}=394\text{nm}$). (a)- solução de cloreto de európio; (b) sílica:Eu³⁺; (c) complexo [Eu(TTA)₃(H₂O)₂]; (d) sílica:[Eu(TTA)₃(H₂O)₂]. Os números identificam o número quântico J para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$.

Observa-se na figura acima a emissão característica de Eu³⁺ com bandas relativamente finas e atribuídas a transições a partir do estado excitado 5D_0 para os estados mais baixos $^7F_{0-4}$.

O espectro obtido para a solução de cloreto de európio concorda com aquele apresentado na literatura com a banda mais intensa referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Em solução o íon Eu³⁺ encontra-se coordenado a 8-9 moléculas de água num arranjo centrosimétrico e o tempo de vida do estado 5D_0 é 0,12 ms [32]. A partir da solução a adsorção de Eu³⁺ é evidenciada pela mudança espectral. A figura 19(b) mostra um espectro onde a transição mais intensa agora pode ser atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Além disso as linhas do Eu³⁺ aparecem

sobrepostas a uma banda larga atribuída à emissão de defeitos existentes na superfície das esferas e que será discutida com um pouco mais de detalhes mais adiante neste texto.

A Figura 19 (c) mostra o espectro de emissão obtido para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ que também concorda com a literatura. A intensidade é dominada pela transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ denotando uma forte contribuição de polarizabilidade dos ligantes. O tempo de vida do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ é de 0,26 ms. A adsorção deste complexo às esferas de sílica leva a um alargamento espectral provavelmente devido a presença de diferentes espécies adsorvidas.

Essas alterações se devem à participação de grupos coordenantes presentes na superfície das esferas, como os grupos silanóis.

Todas as amostras de esferas de sílica adsorvidas tanto com o íon európio quanto com o complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentaram uma banda larga de emissão que se estende por toda a região do visível. Como já mencionado acima esta banda pode ser atribuída a processos de recombinação elétron-buraco devido à presença de defeitos na superfície das partículas coloidais [15]. A Figura 20 mostra os espectros obtidos para diferentes concentrações de Eu^{3+} . Para concentrações variando de 0,02% até 2% observa-se um deslocamento da banda larga para regiões de menores energias, o que deve estar relacionado com a interação entre os defeitos responsáveis pela observação da banda larga e os íons adsorvidos. Para concentrações maiores de Eu^{3+} a banda larga é praticamente suprimida como mostra a Figura 20(e).

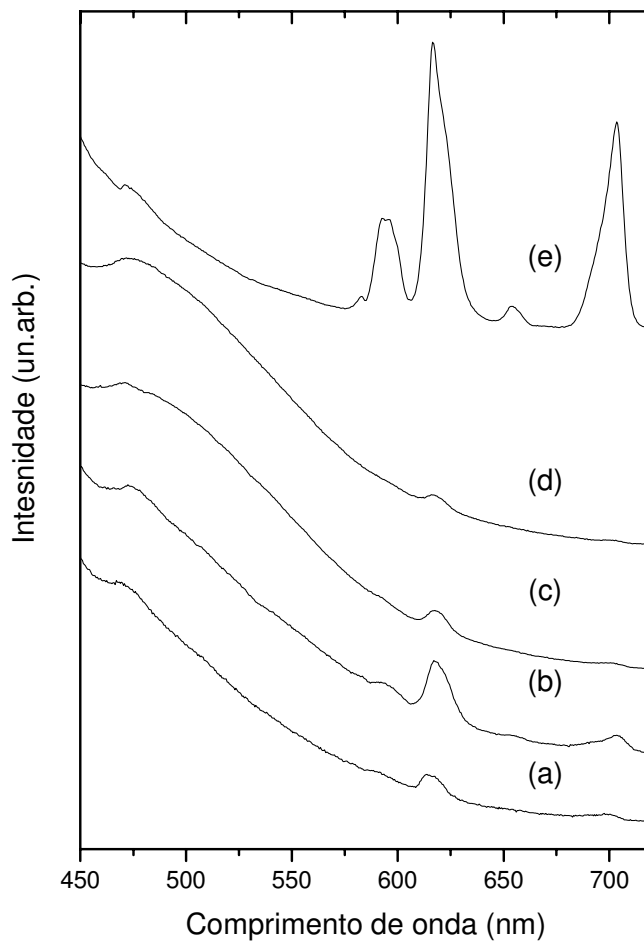


Figura 20- Espectros de emissão para amostras sílica-európio obtidas de soluções de diferentes concentrações de Eu^{3+} . (a) $[\text{Eu}^{3+}] = 0,02\%$; (b) $[\text{Eu}^{3+}] = 0,5\%$; (c) $[\text{Eu}^{3+}] = 1\%$; (d) $[\text{Eu}^{3+}] = 2\%$; (e) $[\text{Eu}^{3+}] = 10\%$

Uma análise um pouco mais clara a respeito do processo de adsorção dos íons Eu^{3+} pode ser obtida utilizando-se a espectroscopia resolvida no tempo. A banda larga atribuída a processos de recombinação tem tempo de vida curto, da ordem de nanosegundos. A Figura 21 mostra espectros resolvidos no tempo onde a contribuição da banda larga pode ser eliminada. Os espectros foram obtidos utilizando-se excitação com lâmpada de Xe pulsada e detecção

0,5 ms após o pulso da lâmpada. Observam-se mais claramente as bandas referentes às transições eletrônicas do Eu^{3+} . A Figura 22 mostra a evolução da relação de intensidades entre as bandas referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ que chamamos aqui η . Na análise das propriedades espectroscópicas de materiais contendo Eu^{3+} comumente se utiliza o valor de η com o objetivo de se identificar mudanças estruturais. O que a figura mostra é que para concentrações baixas de Eu^{3+} um valor elevado é observado para η . À medida que a concentração de Eu^{3+} aumenta observa-se a diminuição no valor de η . Corroborando as sugestões relativas à observação da banda larga devida a defeitos, os espectros resolvidos no tempo sugerem a ocupação de sítios de coordenação diferentes para as diferentes concentrações. A saturação dos sítios existentes na superfície das esferas deve ser seguida da formação de uma nova fase no material. Medidas sistemáticas de isotermas de adsorção devem ser feitas para a confirmação deste fato.

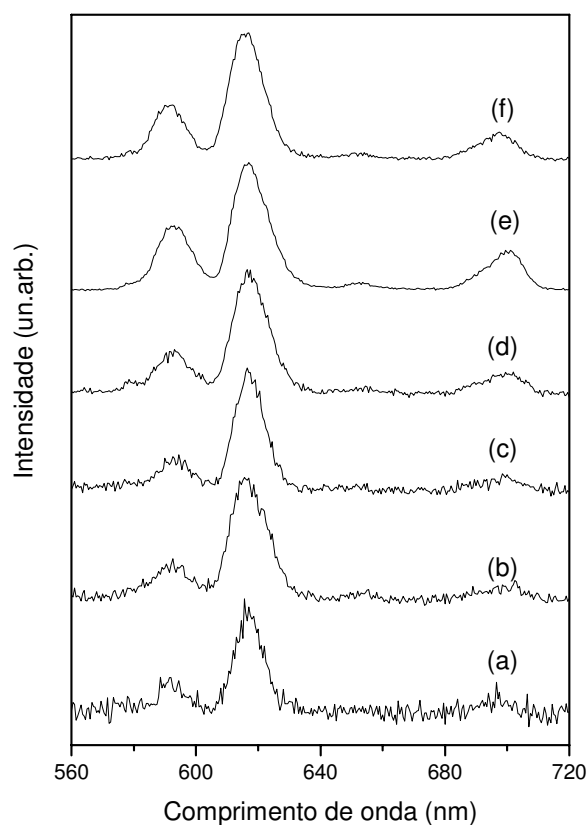


Figura 21- Espectros de emissão resolvidos no tempo obtidos para as diferentes concentrações de Eu^{3+} . (a) 0,02 % mol; (b) 0,5 %mol; (c) 1 %mol; (d) 1,5 %mol; (e) 4%mol e (f) 10 %mol.

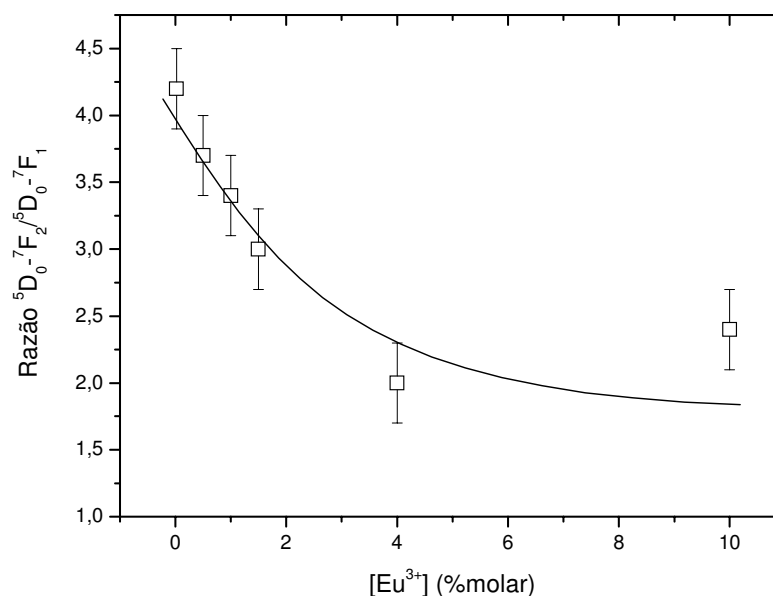


Figura 22- Relação de intensidades η , entre as bandas atribuídas as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ em função da concentração de Eu^{3+} . A linha é somente um guia para os olhos.

A Figura 23 apresenta os espectros obtidos para diferentes comprimentos de onda de excitação para amostras de sílica não dopada tratadas em temperaturas diferentes. Tanto para as amostras tratadas a temperatura ambiente como para as amostras tratadas a 400°C observa-se a dependência da posição em energia da banda de emissão com o comprimento de onda de excitação. Esta dependência caracteriza um processo de recombinação elétron-buraco. Além disso observa-se que a amostra tratada a 400°C apresenta bandas mais alargadas pelo efeito da temperatura na natureza dos defeitos de superfície. Para amostras tratadas a temperaturas superiores a banda de emissão é suprimida completamente.

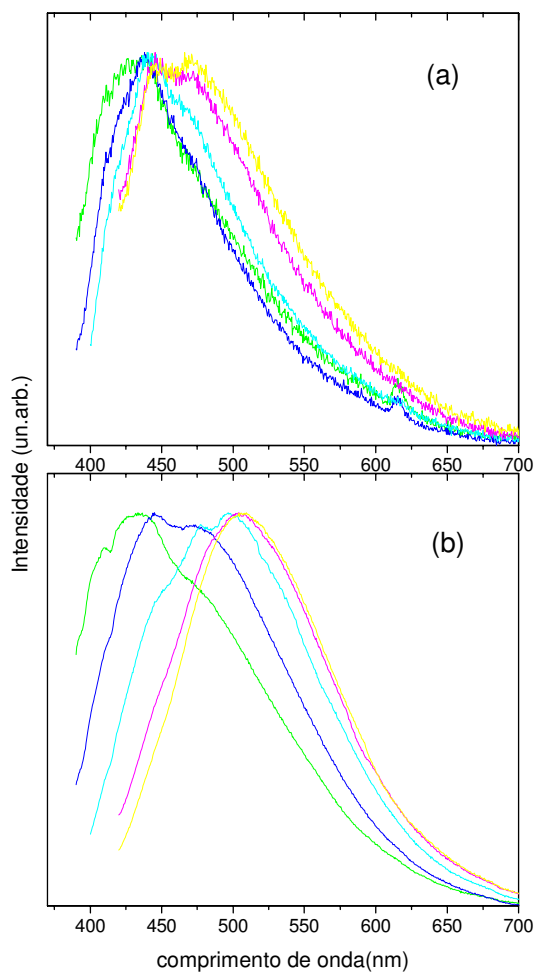


Figura 23: Espectro de emissão das esferas de sílica tratadas termicamente: (a) temperatura ambiente e (b) 400°C. Comprimentos de onda de excitação: verde- 340 nm; azul- 360 nm; turquesa- 380 nm; rosa- 394 nm; amarelo- 400 nm.

A análise mais detalhada do processo de adsorção pode ser feita com a análise não somente dos espectros de emissão obtidos com lâmpada contínua e espectros resolvidos no tempo, mas também com medidas de tempo de vida do estado excitado. Com estas medidas pode-se obter uma estimativa do número de moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} adsorvido como será mostrado a seguir.

A Figuras 24 mostra um exemplo de uma curva de decaimento. ou seja, a curva de decaimento da intensidade da emissão em função do tempo depois de cessada a excitação (um pulso de luz neste caso).

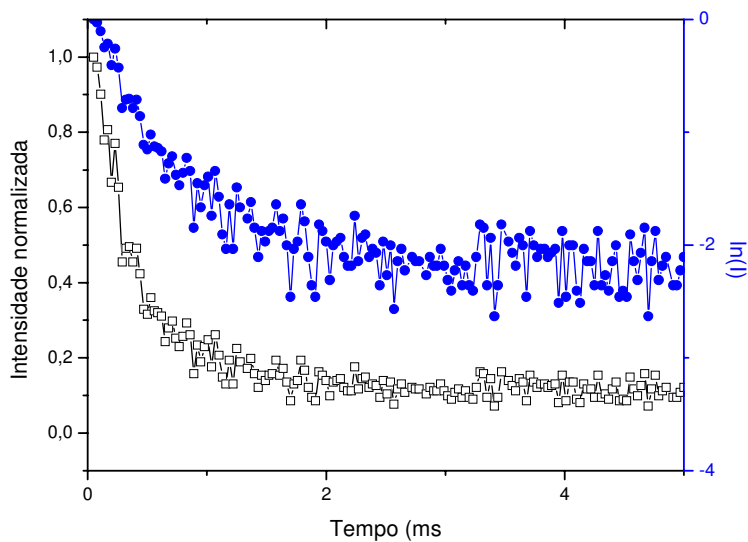


Figura 24- Curva de decaimento de luminescência obtida para a amostra com $[Eu^{3+}] = 0,02 \text{ \%mol}$.

Se o estado excitado (j) possui uma população correspondente a N_{j_0} (número de espécies no estado excitado, no tempo $t = 0$), e, cada espécie emitindo um fóton por emissão espontânea decai para o estado fundamental através de um processo de primeira ordem, pode-se descrever a velocidade de despopulação como:

$$\frac{dN_j}{dt} = -kN_{j_0} \quad (5)$$

ou

$$N_{jt} = N_{j_0} e^{-k_j t} \quad (6)$$

A intensidade de emissão é diretamente proporcional ao número de espécies no estado excitado e então a equação (6) pode ser escrita como:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)} e^{-k_j t} \quad (7)$$

onde:

$I_{j(t)}$ = intensidade de emissão no tempo t

$I_{j(0)}$ = intensidade de emissão no tempo t=0

k_j = constante de velocidade do decaimento

O inverso da constante de velocidade, k_j , é o tempo de vida do estado excitado τ , ou seja o tempo decorrido para que a intensidade de emissão decaia a 1/e do valor inicial.

$$\tau = \frac{1}{k_j} \quad (8)$$

Se o único mecanismo envolvido na desexcitação do estado excitado j for o de emissão radiativa, a constante de velocidade k na expressão acima será dada exatamente pelo coeficiente de emissão espontânea de Einstein $A(i,j)$. O inverso do coeficiente de emissão espontânea é conhecido como tempo de vida radiativo, τ_{RAD} .

Na prática, entretanto, todos processos que contribuam para a despopulação do estado excitado (processos não radiativos- $k_{\text{N-RAD}}$ e processos de transferência de energia- k_{TE} , por exemplo) estarão incluídos no valor experimental de k, somados ao decaimento puramente radiativo. Se de alguma forma (experimental ou teórica) consegue-se separar os diferentes mecanismos contribuindo para a constante de decaimento algumas informações importantes sobre o sistema em estudo podem ser obtidas. A curva apresentada na Figura 24 não pode ser ajustada a um decaimento exponencial de primeira ordem. Para todas amostras, cujas curvas não estão apresentadas aqui, esta observação é válida. Desta maneira um tempo de vida médio foi considerado como o tempo para a intensidade de emissão cair a 1/e do valor inicial. Os resultados estão apresentados na Tabela 5, que também apresenta os resultados obtidos para o tempo de vida radiativo e o número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} .

O tempo de vida radiativo é obtido do inverso da probabilidade de transição radiativa, ou coeficiente de emissão espontânea de Einstein. No caso do Eu^{3+} o coeficiente de emissão espontânea pode ser facilmente obtido a partir dos espectros de emissão.

A intensidade integrada, $I(i,j)$, de uma banda de emissão referente a transição entre estados i e j é dada por

$$I(i, j) = h.c.\bar{\nu}$$

onde a intensidade $I(i,j)$ é dada pela integral sob a curva do espectro de emissão, h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e $\bar{\nu}$ o número de onda da transição

Para as transições a partir do nível 5D_0 do Eu^{3+} tem-se

$$I(0, J) = A(0, J).h\bar{\nu}(0, J)$$

onde J se refere aos níveis 7F_J ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6)

O tempo de vida radiativo, τ_{RAD} , como já mencionado, será dado pelo inverso do coeficiente de emissão espontânea que neste caso será dado pela soma dos diferentes $A(0,J)$

$$\tau_{\text{RAD}} = \frac{1}{\sum_J A(0, J)}$$

A avaliação de intensidades absolutas a partir de espectros de emissão é difícil uma vez que a emissão é isotrópica. O cálculo é bastante facilitado pelo fato que no espectro de emissão do Eu^{3+} existe uma transição que ocorre pelo mecanismo de dipolo magnético ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em aproximadamente 590 nm). É talvez a única transição, entre todas as outras transições observadas nos espectros de todos os lantanídeos, que tem este caráter. Todas as demais ocorrem por mecanismo de dipolo elétrico ou apresentam contribuição dos dois mecanismos. O fato importante é que sendo uma transição de dipolo magnético a intensidade da banda observada experimentalmente não deve depender do ambiente químico onde se encontra o Eu^{3+} . Esta banda pode então ser usada como uma referência interna para o cálculo de intensidades e coeficientes de emissão [31]. O coeficiente de emissão espontânea de Einstein pode ser diretamente obtido do coeficiente calculado no vácuo (A_{01}') e o índice de refração, n ($A_{01}=A_{01}' \cdot n^3$). Desta forma o valor de $34,4 \text{ s}^{-1}$ é obtido para A_{01} em água.

A relação de intensidades entre bandas será dada pela relação entre as áreas integradas $S(0,J)$

$$\frac{S(0, J)}{S(0,1)} = \frac{A(0, J)h\bar{\nu}(0, J)}{A(0,1)h\bar{\nu}(0,1)}$$

Considerando-se aproximação de que a contribuição não-radiativa para o decaimento seja devida somente a transferência de energia para os osciladores OH de moléculas de água, pode se estimar a partir de medidas de tempo de vida, o número de moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} .

No método de Horrocks [33] determina-se o tempo de vida em soluções aquosas e em soluções de água pesada (D_2O). Analisando os resultados obtidos para compostos com estrutura conhecida Horrocks observou que a diferença nos valores obtidos podia ser correlacionada ao número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} . Em água o tempo de vida do estado $^5\text{D}_0$ é igual a 0.12 ± 0.01 ms. Em D_2O obtém-se 3.20 ± 0.01 ms. A fórmula empírica obtida por Horrocks é:

$$q = 1.05 \left[\frac{1}{\tau(\text{H}_2\text{O})} - \frac{1}{\tau(\text{D}_2\text{O})} \right] \quad (11)$$

onde q é o número de moléculas de água, $\tau(\text{H}_2\text{O})$ é o tempo de vida (ms) em água e $\tau(\text{D}_2\text{O})$ é o tempo de vida em D_2O . Recentemente uma correção da fórmula foi proposta pelo próprio Horrocks

$$q = 1.11 \left[\frac{1}{\tau(\text{H}_2\text{O})} - \frac{1}{\tau(\text{D}_2\text{O})} - 0.31 \right] \quad (12)$$

Considerando esta última fórmula e os valores de tempo de vida medidos experimentalmente obtém-se o número de 8.5 ± 1.0 moléculas de água para o Eu^{3+} em água em concordância com o valor experimental.

Em soluções aquosas diluídas ($\text{pH} \approx 5$) e na ausência de ânions coordenantes a primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} é composta por moléculas de água. Considerando a série lantanídica o Eu^{3+} se encontra numa região onde o número de coordenação (NC) varia de 9 (para os elementos mais leves) para 8 (para os elementos mais pesados). Na verdade um

equilíbrio entre as espécies de NC 8 e 9 deve existir e em experimentos de difração de raios X por exemplo, um número médio de 8,3 moléculas de água é obtido.

O inconveniente de se trabalhar com água deuterada pode ser superado se considerarmos que o tempo de vida obtido neste meio é considerado como devido à contribuição unicamente de processos radiativos. Como mencionado anteriormente pode-se obter o coeficiente de emissão espontânea e, portanto o tempo de vida radiativo a partir dos espectros de emissão. Procedendo desta maneira para o espectro obtido da solução aquosa de Eu^{3+} obtém-se o valor de $0,12 \text{ ms}^{-1}$ para τ_{RAD}^{-1} . Substituindo na fórmula de Horrocks $\tau^{-1}(\text{D}_2\text{O})$ por τ_{RAD}^{-1} obtém-se 8.8 ± 1.0 moléculas de água em excelente concordância com o valor experimental. Para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtém-se o número de 2 moléculas de água o que também valida o método.

A Tabela 5 mostra a forte interação dos íons Eu^{3+} com as esferas de sílica. Como já mostrado em solução aquosa o tempo de vida do estado $^5\text{D}_0$ é de 0,12 ms. Quando adsorvidos na superfície das esferas de sílica o tempo de vida aumenta para aproximadamente 0,5 ms para todas as amostras. O número de moléculas de água obtido como descrito acima é bastante baixo sugerindo uma interação complexa matriz- Eu^{3+} e não somente a substituição de algumas moléculas de água por grupos silanóis da superfície. Para o complexo a observação do aumento no tempo de vida leva a sugestão da substituição de pelo menos uma molécula de água da esfera de coordenação do Eu^{3+} por grupos da superfície das esferas.

Tabela 5: Resultado das medidas de tempo de vida do estado emissor. Também são apresentados o tempo de vida radiativo e o número de moléculas de água.

AMOSTRA (% molar Eu^{3+})	τ rad (ms)	τ experimental (ms)	Nº moléc água
0,02%	4,6	0,5	1,8
0,5%	4,8	0,5	1,6
1%	5,2	0,6	1,1
1,5%	5,6	0,5	1,8
2%	4,2	0,4	2,0
4%	7,7	0,2	5,4
10%	6,8	0,4	2,0
SiO ₂ - [Eu(TTA)3(H ₂ O)2]	4,3	0,5	1,5

Capítulo IV-

CONCLUSÕES

O método de Stober foi utilizado para a preparação de esferas de sílica. A metodologia foi adaptada com o objetivo de se obter suspensões monodispersas de esferas.

Cristais coloidais foram depositados sobre substratos de vidro, por técnica adaptada em nosso laboratório de evaporação controlada de solvente. Foram obtidas amostras apresentando forte iridiscência, que foi caracterizada como sendo devida a difração de Bragg pelos cristais coloidais. A partir das curvas de reflexão em função do ângulo de incidência da luz foi possível se obter índice de refração efetivo das amostras bem como o fator de empacotamento das esferas, que pode ser comparado ao valor de 0,74 que seria observado para empacotamento denso perfeito.

Observou-se que as amostras de esferas de sílica apresentam forte emissão no visível devido a processos de recombinação elétron-buraco devidos a defeitos na superfície das esferas. Tratamento térmicos em temperaturas superiores a 500°C eliminam os defeitos e extinguem a luminescência.

A adsorção de íons Eu^{3+} na forma do complexo hidratado ou do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ também foi estudada espectroscopicamente. Observou-se a forte interação matriz- Eu^{3+} que leva a importantes modificações nos espectros de emissão e nos valores de tempo de vida de estado excitado.

Capítulo V-

PERSPECTIVAS

A possibilidade de controle na preparação de esferas monodispersas de sílica com tamanho e morfologia controlados, abre novas perspectivas para o trabalho no laboratório. A modificação química da superfície com diferentes grupos funcionais permite a aplicação das esferas de sílica em diferentes áreas que vão da preparação de luminóforos a insumos para imunoenaios.

A possibilidade de obtenção de cristais coloidais e de esferas modificadas por espécies luminescentes leva a proposição do estudo das propriedades de emissão em função da direção de observação. Esta propriedade de cristal fotônico pode levar a fenômenos como o de supressão de emissão espontânea ou limiares de emissão laser bastante reduzidos.

Resultados preliminares nesse sentido foram obtidos para esferas contendo íons Yb^{3+} adsorvidos. Para o Yb^{3+} somente existem dois níveis de energia entre os quais podem ser observadas transições de absorção e emissão. O fundamental $^2F_{7/2}$ e o excitado $^2F_{5/2}$. A Figura 25 exhibe o espectro de emissão onde duas bandas são observadas com máximo em 1035 e 1080 nm.

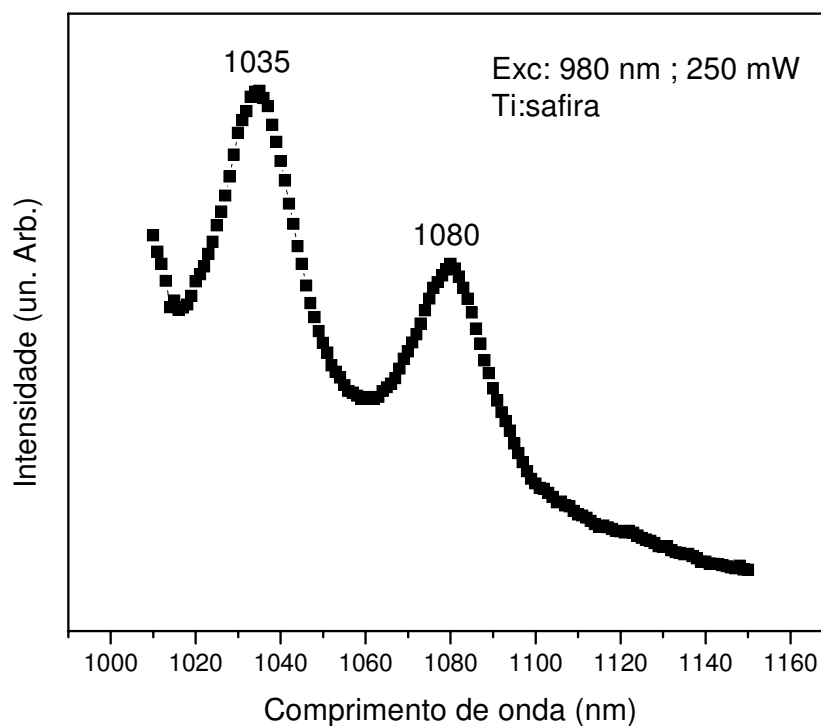


Figura 25: Espectro de emissão do itérbio adsorvido na sílica.

A observação da emissão do Yb^{3+} na região onde aparecem picos de difração nos espectros de reflectância é interessante uma vez que se pode estudar o efeito desta difração nas propriedades de emissão. Foram então preparados filmes com a sílica adsorvida com o itérbio, seguindo a metodologia no capítulo II, usando a deposição vertical com evaporação controlada do solvente. Foi preparada uma dispersão 1,23% m/m da sílica adsorvida com itérbio em etanol, onde uma lâmina de vidro, previamente tratada, foi mergulhada e levada a aquecimento a 70°C por quatro horas. Os espectros de reflectância especular em diferentes ângulos são apresentados na Figura 26 e observa-se o pico de difração entre 1000 e 1100 nm o que nos permitiria o estudo da emissão em função do ângulo de observação.

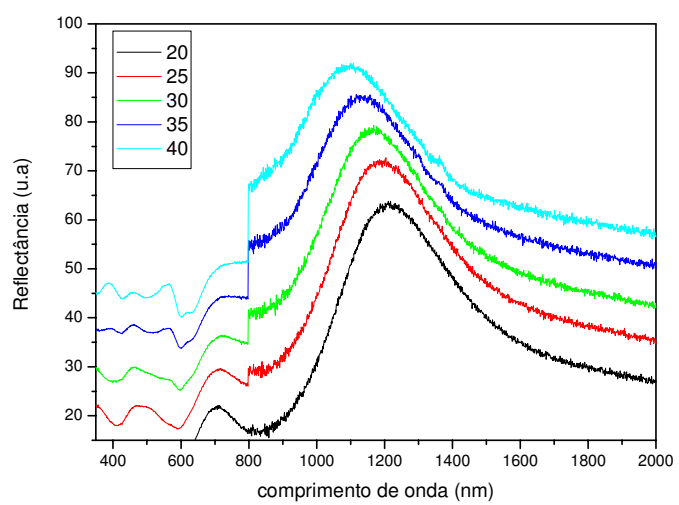


Figura 26: Espectro de reflectância especular em diferentes ângulos de incidência de luz, do filme de sílica funcionalizada com itérbio

CAPÍTULO VI-

REFERÊNCIAS

- 1 GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos**. 2001. 303 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- 2 BERTHOLDO, R. **Preparação de caracterização de cristais fotônicos 3D baseados em sistemas coloidais de látex e sílica**. 2005. 109 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 3 YABLONOVITCH, E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. **Physical Review Letter**, v. 58, n. 20, p. 2059-2062, 1987.
- 4 YABLONOVITCH, E. Photonic crystals: semiconductors of lighth. **Scientific American**, v. 285, n. 6, p. 47-55, 2001.
- 5 VLASOV, Y. A.; YAO, N.; NORRIS, D. Synthesis of photonic for optical wavelengths from semiconductor quantum dots. **Advanced Materials**, v. 11, n. 2, p. 165-169, 1999.
- 6 ASTRATOV, V. N. et al. Enhancement of optical gain semiconductors embedded in tree-dimensional photonic crystals. **Applied Physical Letter**, v. 71, n. 12, p. 1616-1618, 1997.
- 7 BARYSHEV, A. V.; KAPLYANSKII, A. A.; KOSOBUKIN, V. A.; SAMUSEV, K. B.; USVYAT, D. E.; LIMONOV, M. F. Photonic band-gap structure: From spectroscopy towards visualization. **Physical Review B**, v. 70, p. 1131041-1131044, 2004.
- 8 MALIK, A. et al. Sol-gel stationary phases for capillary electrochromatography. **Journal of Chromatography, A**, v. 1044, p. 23-52, 2004.
- 9 REISFELD, R. et al. Innovative materials based on sol-gel technology. **Optical Materials**, v. 28, p. 64-70, 2006.
- 10 AIROLDI, C. et al. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- 11 ELLIS, A. B.; GESELBRACHT, M. J.; JOHNSON, B. J.; LISENSKY, G. C.; ROBINSON, W. R. **Teaching general chemistry: a materials science companion**. New York: American Chemical Society, 1993.

12 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.

13 HISANO, C. **Preparação e caracterização de esferas de poliestireno para obtenção de cristais fotônicos**. 2003. 30 f. Monografia (Bacharel em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

14 STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968.

15 GALEMBECK, F. Size effects on the microchemistry and plasticity of Stober silica particles: a study using EFTEM, FESEM, and AFM-SEPM microscopies. **Langmuir**, v. 17, p. 198-194, 2001.

16 LEE, K.; McCORMICK, A. Effect of pH on the final connectivity distribution of the silicon atoms in the Stober particles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 33, p. 255-260, 2005.

17 AIROLDI, C. et al. Diamine immobilization on silica gel through the sol-gel process and increase in the organic chain by using glutaraldehyde followed by ethylenediamine. **Langmuir**, v. 13, p. 2681-2686, 1997.

18 WALCARIUS, A. et al. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. **Talanta**, v. 59, p. 1173-1188, 2003.

19 KIM, S. W. Covalent immobilization of GL-7-ACA acylase on silica gel through silanization. **Reactive & Functional Polymers**, v. 51, p. 79-92, 2002.

20 CAO, L. Immobilised enzymes: science or art? **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 9, p. 217-226, 2005.

21 LEHR, C. M. Silica nanoparticles modified with aminosilanes as carriers for plasmid DNA. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 196, p. 257-261, 2000.

22 RIBEIRO, S. J.; DINIZ, R. E. O.; MESSADDEQ, Y.; NUNES, L. A.; AEGERTER, M. A. Eu³⁺ and Gd³⁺ Spectroscopy in fluorindate glasses. **Chemical Physics Letters**, v. 220, p. 214-218, 1994.

23 ALVES, S. J.; MALTA, O. L.; LIMA, P. P. Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺, e Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805-808, 2005.

24 CHARLES, R. G.; OHLMENN, R. C. Europium thenoyltrifluoroacetate, preparation and fluorescence properties. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 255-266, 1965.

25 WHITE, J. G. The crystal structure of europium tris [4,4,4,-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione] dihydrate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 16, p. 159-162, 1976.

- 26 BATYEV, I. M. Liquid lasers based on lanthanide complexes. **Russian Chemical Review**, v. 40, n. 7, p. 622, 1971.
- 27 ALLARD, M.; SARGENT, E. H.; KUMACHEVA, E.; KALININA, O. Characterization of internal order of colloidal crystals by optical diffraction. **Optical and Quantum Electronics**, v. 34, p. 27-36, 2002.
- 28 BLAADEREN, A. V.; KENTGENS, A. P. M. Particle morphology and chemical microstructure of colloidal silica spheres made from alkoxysilanes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 149, p. 161-178, 1992.
- 29 GREEN, D. L.; LIN, J. S.; LAM, Y. F.; HU, M. Z. C.; SCHAEFER, D. W.; HARRIS, M. T. Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 266, p. 346-358, 2003.
- 30 YANNOPAPAS, V.; STAFANOU, N.; MODINOS, A. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. **Journal of Physical: Condensed Matter**, v. 9, p. 10260, 1997.
- 21 GAGIEV, G. M. et al. Bragg reflection spectroscopy of opal-like photonic crystals. **Physical Review B**, v. 72, p. 2051151-2051159, 2005.
- 32 DIAS, F. A. F.; CARLOS, L. D.; MESSADEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Spectroscopic study and local coordination of polyphosphate colloidal systems. **Langmuir**, v. 21, p. 1776-1783, 2005.
- 33 HORROCKS, JR., W. D.; SCHMIDT, G. F.; SUDNICK, D. R.; KITTRELL, C.; BERNHEIM, R. A. Laser-induced lanthanide ion luminescence lifetime measurements by direct excitation of metal-ion levels-new class of structural probe for calcium-binding proteins and nucleic-acids. **Journal of American Chemical Society**, v. 99, p. 2378, 1977.