

DOUGLAS RICARDO DE ASSIS

**INTENSIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA DE COMPLEXO DE Eu(III)
POR PLASMON DE SUPERFÍCIE EM FILMES DE LANGMUIR E
LANGMUIR-BLODGETT**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Prof^a Orientadora: Dra. Marian Rosaly Davolos
Prof^o Coorientador: Dr. Miguel Jafelicci Júnior

**Araraquara
2021**

FICHA CATALOGRÁFICA

A848i Assis, Douglas Ricardo de
Intensificação da luminescência de complexo de Eu(III)
por plasmon de superfície em filmes de Langmuir e
Langmuir-Blodgett / Douglas Ricardo de Assis. –
Araraquara : [s.n.], 2021
169 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marian Rosaly Davolos
Coorientador: Miguel Jafelicci Júnior

1. Filmes finos. 2. Nanopartículas. 3. Prata.
4. Ressonância plasmônica de superfície. 5. Luminescência.
I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Intensificação da luminescência de complexos de EU(III) por plasmon de superfície em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

AUTOR: DOUGLAS RICARDO DE ASSIS

ORIENTADORA: MARIAN ROSALY DAVOLOS

COORDENADOR: MIGUEL JAFELICCI JUNIOR

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a MARIAN ROSALY DAVOLOS (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. MARCELO NALIN (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profa. Dra. ROGÉRIA ROCHA GONÇALVES (Participação Virtual)
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto

Prof. Dr. LUCIANO CASELI (Participação Virtual)
Departamento de Ciências Exatas e da Terra / Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP - Diadema

Profa. Dra. MÁRCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI (Participação Virtual)
Química Fundamental / Instituto de Química - USP - São Paulo

Araraquara, 09 de abril de 2021

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Douglas Ricardo de Assis

Nascimento: 08/04/1990

Filiação: Nivaldo de Assis e Ana Cláudia Colombo de Assis

Endereço profissional:

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Analítica, Físico-Química e Inorgânica - Laboratório de Materiais Luminescentes.

R. Professor Francisco Degni, s/n

Quitandinha - Araraquara

14800-900, SP - Brasil

Endereço eletrônico: douglas.assis@unesp.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2013 - 2016 Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química.

Título: Filmes de Langmuir-Blodgett de nanopartículas de prata

Orientador: Profº Dr. Miguel Jafelicci Júnior

Bolsista do (a): CNPq

2008 - 2013 Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química.

Título: Estabilidade Coloidal de Fluidos Magnéticos de Ni com diferentes agentes de superfície

Orientador: Miguel Jafelicci Júnior

Bolsista do (a): CNPq

2011 - 2012 Graduação Sanduíche em Química.

Universidad de Santiago de Compostela – Campus Santiago, USC, Espanha (6 meses).

Bolsista do (a): Assessoria de Relações Externas - UNESP

2006 - 2007 Ensino Profissional de nível Técnico em Alimentos.

ETEC Dr. Adail Nunes da Silva, Etec DANS, Brasil.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2015 - 2015 Metodologias Ativas no ensino Profissional. (Carga horária: 3h)

ETEC Dr. Adail Nunes da Silva, Etec DANS, Brasil.

2014 - 2014 Plano de Trabalho Docente. (Carga horária: 20h)

ETEC Dr. Adail Nunes da Silva, Etec DANS, Brasil.

2013 - 2013 Metodologia em Pesquisa Científica. (Carga horária: 60h)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

2011 - 2012 Curso de curta duração em Español. (Carga horária: 60h).

Universidad de Santiago de Compostela - Campus Santiago, USC, Santiago De Compostela, Espanha

Bolsista do (a): Assessoria de Relações Externas - UNESP

2012 - 2012 Os anos iniciais da docência em Química. (Carga horária: 2h)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

2011 - 2011	Cristalografia. (Carga horária: 60h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
2011 - 2011	Físico-Química de Superfícies. (Carga horária: 30h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
2010 - 2010	Base de dados como fontes de informação. (Carga horária: 2h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
2010 - 2010	Atividades experimentais investigativas. (Carga horária: 4h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
2010 - 2010	Elaboração de Resumos. (Carga horária: 2h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
2009 - 2009	Normas para citação e referência bibliográficas. (Carga horária: 1h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
2009 - 2009	Construindo jogos para o ensino de Química. (Carga horária: 4h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
2009 - 2009	Química no livro didático. (Carga horária: 6h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
2009 - 2009	Química de novos Materiais. (Carga horária: 20h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
2008 - 2008	Uso do computador na sala de aula de química. (Carga horária: 6h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
2008 - 2008	Biocombustíveis (Álcool e Biodiesel). (Carga horária: 32h) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

IDIOMAS

Inglês: Compreende bem, fala razoavelmente, escreve bem e lê bem.

Espanhol: Compreende bem, fala bem, escreve bem e lê bem.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

VIALI, W.R.; DE ASSIS, D.R. ; COUTO, G.G. DO ; MELO, W.W.M.; NOVAK, M.A.; JÚNIOR, M.J. Water-Based Metallic Nickel Magnetic Fluids. **Journal of Nanofluids**, v. 7, p. 21-25, 2018.

SANTOS, C.C.; VIALI, W.R.; NUNES, E.S.; ASSIS, D.R.; AMANTEA, B.E.; JAFELICCI Jr, M. Aqueous Nanofluids Based on Copper MPA: Synthesis and Characterization. **Materials Research-Ibero-american Journal of Materials** , v. 20, p. 104-110, 2017.

RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. **ASSIS, D. R.**; UEYAMA, V. N. ; SANTOS, C. C. ; Jafelicci Jr,M. ; DAVOLOS, M. R. Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir films. In: 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2017, Brotas. 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2017.
2. SANTOS, C. C. ; Viali, W.R. ; NUNES, E. S. ; **ASSIS, D. R.** ; Jafelicci Jr, M. Aqueous Nanofluids based copper MPA: Synthesis and Characterization. In: 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2017, Brotas. 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2017.
3. Viali, W.R. ; **ASSIS, D. R.** ; Giselle Giovanna Couto ; MELO, W. W. M. ; NOVAK, M. A. ; MARQUES, R. F. C. ; Jafelicci Jr,M. Water-based nickel magnetic fluids. In: MMM/ InterMag 2016 Joint Conference, 2016, San Diego. MMM/ InterMag 2016 Joint Conference, 2016

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMOS)

1. **ASSIS, D. R.**; Jafelicci Jr,M. ; DAVOLOS, M. R. . Investigation of the luminescence properties of mixed Langmuir-Blodgett films of Ag nanoparticles with [Eu(tta)₃(phen)] complexes. In: 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2019, Sitges. 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2019.
2. **ASSIS, D. R.**; CEBIM, M. A. ; Jafelicci Jr, M. ; DAVOLOS, M. R. . Effect of Ag nanoparticles in the luminescence properties of [Eu(tta)₃(phen)] Langmuir films: real-time, in situ monitoring. In: 42º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2019, Joinville. 42º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Eixos mobilizadores em Química, 2019.
3. **ASSIS, D. R.**; Jafelicci Jr,M. ; DAVOLOS, M. R. . Surface plasmon-enhanced luminescence effects of silver nanoparticles on Langmuir films of [Eu(tta)₃(phen)]. In: XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry | VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry | VII Brazilian Meeting on Rare Earths, 2018, Fortaleza. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry | VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry | VII Brazilian Meeting on Rare Earths, 2018.
4. **ASSIS, D. R.**; Jafelicci Jr,M. ; DAVOLOS, M. R. . Effect of silver nanoparticles in the luminescence properties of [Eu(tta)₃(phen)] Langmuir films. In: Autoorg 2018 – 6th Meeting on self-assembly structures in solution and at interfaces, 2018, São Pedro. Autoorg 2018 – 6th Meeting on self-assembly structures in solution and at interfaces, 2018.
5. **ASSIS, D.R.**; UEYAMA, V. N. ; SANTOS, C. C. ; MARQUES, R. F. C. ; Jafelicci Jr,M. ; DAVOLOS, M. R. . Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir from hydrophobic metalorganic precursor. In: Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017, Lisboa. Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017.
6. ROCHA, C. O. ; **ASSIS, D. R.** ; Jafelicci Jr,M. ; PAULA, A. V. ; MARQUES, R. F. C. . Evaluation of magnetic nanoparticles as support for lipase immobilization. In: Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017, Lisboa. Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017.
7. **ASSIS, D.R.**; UEYAMA, V. N. ; Jafelicci Jr,M. ; DAVOLOS, M. R. . Silver nanoparticles organization in Langmuir and Langmuir-Blodgett films. In: 46th World Chemistry Congress, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly, 2017, São Paulo. 46th World Chemistry Congress, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General

Assembly, 2017.

8. ASSIS, D. R.; OLIVEIRA, H. H. S. ; DAVOLOS, M. R. ; Jafelicci Jr, M. . In situ silver nanoparticles synthesis for Langmuir- Blodgett films. In: 16th International Conference on Organized Molecular Films LB, 2016, Helsinki. 16th International Conference on Organized Molecular Films LB, 2016.

9. ASSIS, D. R.; Jafelicci Jr, M. ; DAVOLOS, M. R. . Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir films by ultraviolet decomposition of silver sulfadiazine. In: XV Brazilian MRS meeting SBPMat, 2016, Campinas. XV Brazilian MRS meeting SBPMat, 2016

10. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., DAVOLOS, M. R., OLIVEIRA, H. H. S. Synthesis of silver nanoparticles in Langmuir Monolayer In: XIV Encontro da SBPMat, 2015, Rio de Janeiro.

11. SANTOS, C. C., ASSIS, D. R., Viali, W.R., NUNES, E. S., MOREIRA, T. A., NASCIMENTO, F. J, RIBATSKI, G., Jafelicci Jr, M. One-pot synthesis copper sulfide based nanofluids for heat transfer applications In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa.

12. ASSIS, D. R., NUNES, E. S., Jafelicci Jr, M. Photopolymerization of maleic in a superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) surfaces In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa.

13. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G., NOVAK, M. A., MELO, W. W. M. Fluidos magnéticos aquosos à base de nanopartículas de níquel In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.

14. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de níquel variando o agente de superfície In: 2ª Fase do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010, Marília.

15. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de níquel variando o agente de superfície In: 1ª Fase do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010, Araraquara.

16. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Couto, G.G., Viali, W.R. Síntese de nanopartículas Ni recobertas com PEG em via única para obtenção de fluidos magnéticos In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

17. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Couto, G.G., Viali, W.R. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização e preparação de fluidos magnéticos In: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto.

18. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G. Síntese de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de níquel In: 17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS, 2009, Araraquara.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

1. 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Investigation of the luminescence properties of mixed Langmuir-Blodgett films of Ag nanoparticles with [Eu (tta)₃(phen)] complexes. 2019. (Congresso).

2. Autoorg 2018 – 6th Meeting on self-assembly structures in solution and at interfaces. Effect of silver nanoparticles in the luminescence properties of [Eu(tta)₃(phen)] Langmuir films. 2018. (Congresso).

3. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry | VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry | VII Brazilian Meeting on Rare Earths. Surface plasmon-enhanced luminescence effects of silver nanoparticles on Langmuir films of [Eu(tta)₃(phen)]. 2018. (Congresso).

4. 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials. Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir films. 2017. (Congresso).

5. Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir from hydrophobic metalorganic precursor. 2017. (Congresso).
6. XV Encontro da SBPMat. Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir films by ultraviolet decomposition of silver sulfadiazine. 2016. (Congresso).
7. XIV Encontro da SBPMat. Synthesis of silver nanoparticles in Langmuir Monolayer. 2015. (Congresso).
8. XIII Encontro da SBPMat. Photopolymerization of maleic acid in a superparamagnetic iron oxide nanoparticle (SPIONs) surface. 2014. (Congresso).
9. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fluidos magnéticos aquosos à base de nanopartículas de níquel. 2011. (Congresso).
10. 41ª Semana da Química. 2011. (Simpósio).
11. XXIII Congresso de Iniciação Científica - 1ª Fase. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL PARA PREPARAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS AQUOSOS.. 2011. (Congresso).
12. XXIII Congresso de Iniciação Científica - 2ª Fase. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL PARA PREPARAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS AQUOSOS. 2011. (Congresso).
13. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese de nanopartículas Ni recobertas com PEG para obtenção de fluidos magnéticos. 2010. (Congresso).
14. 40ª Semana da Química. 2010. (Simpósio).
15. VIII Evento de Educação em Química. 2010. (Outra).
16. XXII Congresso de Iniciação Científica - 1ª Fase. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de níquel variando o agente de superfície. 2010. (Congresso).
17. XXII Congresso de Iniciação Científica - 2ª Fase. ESTUDO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DE FLUIDOS MAGNÉTICOS DE NÍQUEL VARIANDO O AGENTE DE SUPERFÍCIE. 2010. (Congresso).
18. 17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS. Síntese de Fluidos Magnéticos à base de nanopartículas de níquel. 2009. (Congresso).
19. VII Evento de Educação em Química. 2009. (Simpósio).
20. XXI Congresso de Iniciação Científica. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização e preparação de fluidos magnéticos. 2009. (Congresso).
21. XXXIX Semana da Química do Instituto de Química - UNESP. 2009. (Simpósio).
22. II Seminário de Extensão Universitária de Química da UNESP. 2008. (Seminário).
23. VI Evento de Educação em Química. 2008. (Simpósio).
24. XI Feira de Profissões UNESP. 2008. (Feira).
25. XXXVIII Semana da Química do Instituto de Química - UNESP. 2008. (Simpósio).

ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS, CONGRESSOS, EXPOSIÇÕES E FEIRAS

ASSIS, D. R.; ALMEIDA, S. C. A.; ALVES, M. G.; ALVES, M. G.; BERTONCELLO, R. F.; BOSSATO, C. A. G.; CARVALHO, A. C. G. V.; CHAGAS, A. F.; CHISTOVAM, L. M.; CISTERNA, H. V. M.; FERREIRA, V. G.; HARB, S. V.; Mazzeu, B. F.; OLIVEIRA, M. C. Q.; PIAZZA, R. D.; PICCOLI, J. P.; ROSATI, C. B.; Sayão, F. A.. 40ª Semana da Química - A Química promovendo a qualidade de vida. 2010. (Congresso).

*Dedico este trabalho
primeiramente a Deus,
minha família e minha
orientadora
por idealizarem esse sonho
comigo.*

AGRADECIMENTOS

Finalizar um doutorado é um trabalho árduo para todo aluno que se propõe a superar esse desafio. No entanto, para mim a tarefa árdua foi triplicada e não posso deixar de registrar meus agradecimentos às pessoas essenciais para que esse trabalho fosse concluído. No segundo ano do doutorado fui acometido de uma apendicite que teve complicações durante a cirurgia. Em suma, entrei em coma por 40 dias e minha recuperação foi de aproximadamente 8 meses. Além disso, no final do doutorado o mundo parou com a pandemia de COVID-19. Porém, entre tantos obstáculos no caminho, aqui se encontra o resultado final deste trabalho.

Em primeiro lugar agradeço a Deus que me permitiu estar vivo para continuar esta jornada. Em segundo lugar agradeço aos heróis da minha família, minha mãe Ana Cláudia Colombo de Assis e meu pai Nivaldo de Assis, que largaram tudo durante o período de recuperação no hospital. Agradeço meus pais espirituais Pr. Daniel José de Oliveira e Pra. Marisa Ghizellini de Oliveira que sempre me apoiaram em orações, serei eternamente grato pelo amor de vocês. Também minha irmã, cunhado, tios, tias, primos, primas e amigos, agradeço a vocês pelas orações, suporte espiritual, pela força nos momentos difíceis e principalmente por sempre acreditarem no meu potencial. Amo muito vocês.

Em terceiro lugar agradeço a toda equipe médica e funcionários do Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da Unesp de Botucatu, no qual continuo meu tratamento. O esforço e dedicação de vocês no meu caso foi essencial para que eu estivesse neste momento concluindo mais essa etapa. Agradeço a Pra. Marta pelo apoio espiritual durante o tempo em que eu estive internado. Agradeço ao Profº Dr. Marcelo Nalin e sua esposa Camila, que juntamente com a Profª Marian e o Profº Miguel conseguiram uma vaga no hospital das clínicas da Unesp-Botucatu. Nada será suficiente para agradecê-los pelo que fizeram por mim e por minha família.

A minha orientadora Profª. Dra. Marian Rosaly Davolos, pelo privilégio de sua orientação, pelos seus incentivos e consideração com o meu trabalho, pela confiança no meu trabalho e por sua grande amizade. Os conhecimentos adquiridos durante este período são de valor inestimável para minha formação acadêmica e científica. Agradeço pelas inúmeras e longas reuniões até as 22h para discutir os resultados obtidos e o que dizer de todo o suporte dado durante o período da minha recuperação. Não tenho palavras para agradecer suas palavras de incentivo no momento de retorno ao laboratório, quando eu pensava que tinha perdido tudo o que já tinha sido conquistado.

Meus agradecimentos ao Prof^o. Dr. Miguel Jafelicci Júnior, do Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides do departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica pela sua ajuda e contribuição para a preparação e caracterização das nanopartículas de prata. Obrigado por sempre estar pronto a me atender em sua sala esclarecendo dúvidas e principalmente por ter cedido os equipamentos para a síntese e caracterização das nanopartículas.

Também quero agradecer ao professor Dr. Marco Aurélio Cebim que desenvolveu o programa no Maple 17 para integrar, corrigir e fazer os cálculos estatísticos dos espectros de emissão obtidos *in situ* e em quintuplicata durante a preparação dos filmes de Langmuir. Obrigado pela sua contribuição científica e pelos seus conselhos. Aos professores Dr. Denis Godoi e Dra. Elizabeth Stucchi pela avaliação e contribuição ao meu trabalho na etapa de qualificação. Suas contribuições foram de grande importância para o enriquecimento do meu trabalho.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Materiais Luminescentes: aos antigos (Gustavo, João, Flávia, Luiz Felipe, Paloma), aos novos (Felipe, Alessandro, João, Rodolfo – “povo de Prudente”). Em especial minha companheira da Iniciação científica, Vitória que me acompanhou na arte de preparar Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. Agradeço a todos pelo auxílio na realização dos experimentos, pela discussão científica e momentos de descontração. Não poderia me esquecer de agradecer aqueles que me suportaram durante o desenvolvimento deste trabalho, sempre prontos para me ouvir e incentivar. Taciane, Bruna Manfro, Bruna Bergamin, José Augusto (realizou as análises térmicas), Gustavo Saito, Caio, Guilherme e Gabriel vocês são demais.

Aos técnicos: Sérgio (Espectrofluorímetro - IQ/UNESP - Araraquara), Naira e Alberto (Analisador Elementar, FT-RAMAN/ FTIR, UV/Vis/NIR - IQ/UNESP – Araraquara), Diego (Análises de MEV-FEG e EDX - IQ/UNESP - Araraquara), Marina (AFM - IQ/UNESP – Araraquara) e Neide (DRX - IQ/UNESP - Araraquara) pela paciência, compreensão e prontidão para execução das análises. Minha gratidão a todos os funcionários do Instituto de Química parte fundamentalmente importantes durante o curso de doutorado.

À FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro indispensável para a realização deste projeto e a bolsa de doutorado adquirida. A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desta tese.

*”Todo homem prudente
age com base no
conhecimento,
mas o tolo expõe a sua
insensatez.”
(Provérbios 13:16).*

*“O único lugar aonde o
sucesso vem antes do
trabalho é no dicionário.”
Albert Einstein*

RESUMO

Avanços na área de materiais luminescentes, apontam na direção da conformação destes materiais em sistemas bidimensionais, visando a otimização das propriedades ópticas para diversas aplicações. Dentre as técnicas de preparação de filmes finos, a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) é a mais promissora para o controle da espessura e a organização em nível molecular dos filmes. A associação de nanopartículas plasmônicas com a conformação bidimensional dos luminóforos é uma estratégia potencial para a intensificação da luminescência. Este trabalho tem como objetivo otimizar os parâmetros relacionados às medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*), relacionar as propriedades luminescentes com a organização molecular 2D dos filmes e investigar os efeitos de nanopartículas de prata nas propriedades fotoluminescentes quando presentes em filmes de Langmuir e LB do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$. Medidas de UV-PLS *in situ*, em tempo real foram realizadas durante a preparação dos filmes de Langmuir e LB, na qual foram observadas mudanças significativas na intensidade da luminescência quando ocorre as transições de fases indicando que o Eu^{3+} é um sensor espectroscópico da organização do filme. Foram obtidas pelo método poliol nanopartículas Ag@AO-OL com diâmetro médio ~ 10 nm, recobertas com ácido oleico (AO) e oleilamina. A isoterma e a curva do módulo de compressão superficial sugere um empacotamento gradual das nanopartículas conforme o filme é comprimido. A isoterma do $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ puro mostrou baixo grau de empacotamento das moléculas do complexo, não apresentando colapso do filme e indicando uma dificuldade na formação do filme de Langmuir. Desta forma, foram preparados filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ variando % em mol de ácido oleico e o filme com 10,0% em mol AO se apresentou mais estável. Filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$ variando % em massa de Ag@AO-OL foram preparados e o filme que apresentou maior intensidade de emissão foi o filme com 10,0% em massa de Ag@AO-OL . A partir do filme misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}_{10,0\%}$ foi investigado o efeito na luminescência provocado pela adição de % em massa de Ag@AO-OL e foi observado que existe uma faixa de concentração ideal de Ag@AO-OL (8,3 a 13,3%), no qual o erro das medidas é menor indicando a formação de filmes estáveis. O filme LB misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}_{10,0\%}$ do tipo Z apresentou os maiores fatores de intensificação e a maior eficiência quântica. Comparando os valores de C_R dos filmes nos dois mecanismos de excitação dos quatro tipos de filmes LB preparados observa-se maior intensificação da luminescência quando a excitação é feita em 322 nm (excitação no ligante). Conclui-se que o plasmon de superfície das nanopartículas intensifica o campo eletromagnético da radiação excitante, intensificando a absorção do ligante antena que transfere a energia para o Eu^{3+} . A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{D}_2$ sofre uma maior intensificação, indicando que a presença da prata influencia mais as transições permitidas pelo mecanismo por dipolo elétrico. Os filmes LB apresentam o mesmo comportamento dos filmes de Langmuir e a intensidade de emissão de uma monocamada depositada em substrato de quartzo, evidencia a potencial aplicação destes filmes em dispositivos ópticos.

Palavras-chave: Filmes de Langmuir, Filmes de Langmuir-Blodgett, Luminescência *in situ*, plasmon de superfície, nanopartículas de prata, intensificação da luminescência

ABSTRACT

Advances in luminescent materials area, point in the direction of the conformation of these materials in two-dimensional systems, to optimize of optical properties for several applications. There are several techniques to prepared thin films, but the Langmuir-Blodgett (LB) technique is the most promising, as they provide good control over the thickness and homogeneity of the monolayers. The association of plasmonic nanoparticles with the two-dimensional conformation of the luminophores is a potential strategy for the luminescence enhancement. This work has as objective to optimize *in situ* photoluminescence spectroscopy (UV-PLS *in situ*) at Langmuir-Blodgett trough parameters, correlate the luminescent properties to 2D molecular organization of the films and investigate the silver nanoparticles effects in luminescent properties when incorporated into [Eu(tta)₃(phen)] Langmuir and LB films. Real-time UV-PLS *in situ* measurements were performed during the preparation of the Langmuir and LB films, in which significant changes in luminescence intensity were observed when phase transitions occur, indicating that Eu³⁺ is a spectroscopic probe of the organization film. Ag@AO-OL nanoparticle synthesise by polyol method were obtained with an average diameter of ~ 10 nm, covered with oleic acid (AO) and oleylamine. The isotherm and the surface compressional modulus suggest a gradual packing of Ag@AO-OL as the film is compressed. The isotherm of pure [Eu(tta)₃(phen)] showed a low degree of packaging without film collapse, indicating a difficulty in Langmuir film organization. In this way, [Eu(tta)₃(phen)]:AO mixed films were prepared using different mol % of oleic acid and the film with 10.0% mol AO were more stable. [Eu(tta)₃(phen)]:Ag mixed films using different mass % of Ag@AO-OL were prepared and the film with the highest emission intensity was the film with 10.0% Ag@AO-OL. From the [Eu(tta)₃phen]:AO_10.0% mixed film, the effect on luminescence caused by the addition of % mass of Ag@AO-OL was investigated, and it was observed that there is an ideal concentration range of Ag@AO-OL (8.3 to 13.3%), in which the measurement error is lower, indicating the formation of stable films. [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10.0% mixed LB film of type Z presented the greatest intensification factors and the highest quantum efficiency. Comparing the C_R values of the films in the two excitation mechanisms of the four types of prepared LB films, a greater luminescence enhancement is observed when the excitation is done at 322 nm (excitation in the ligand). It is concluded that the nanoparticles surface plasmon enhanced the electromagnetic field of the exciting radiation, intensifying the absorption of the antenna ligand that transfers the energy to Eu³⁺. The transition ⁵D₀ → ⁷D₂ undergoes a greater enhancement, indicating that Ag@AO-OL presence influences more the transitions allowed by the electric dipole mechanism. LB films exhibit the same behavior as Langmuir films and the emission intensity of one monolayer deposited on a quartz substrate, demonstrates the potential application of these films in optical devices.

Keyword: Langmuir films, Langmuir-Blodgett films, Luminescence in situ, surface plasmon, silver nanoparticles, luminescence enhancement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desdobramentos dos níveis espectroscópicos a partir das interações dos orbitais f e d dos lantanídeos..	28
Figura 2: Níveis de energia das configurações $4f^n$ dos íons Ln^{3+} em $\text{Ln}^{3+}:\text{LaF}_3$	29
Figura 3: Representação esquemática (a) do efeito antena e (b) dos processos envolvidos na transferência de energia (Diagrama de Jablonski modificado).	35
Figura 4: Cuba de Langmuir utilizada no preparo de filmes de Langmuir.....	37
Figura 5: Isoterma $\pi \times A$ e representação esquematizada das fases de superfície de uma monocamada de Langmuir em função do nível de auto-organização das moléculas, com G = fase gasosa, LE = fase líquida expandida, LC = fase líquida compacta, S = fase sólida e C = colapso do filme.....	38
Figura 6: Deposição de Filmes de Langmuir – Blodgett em substratos hidrofílicos (à esquerda) e em substratos hidrofóbicos (à direita).	39
Figura 7: Tipos de filmes (X, Y e Z) obtidos pelo método de Langmuir – Blodgett...	40
Figura 8: (a) Esquema da ressonância plasmônica de superfície localizada. (b) Bandas de absorção do plasmon de superfície das NPs de Au, Ag e Cu	44
Figura 9: Excitação transversal e longitudinal das oscilações dos dipolos elétricos entre um par de NPs. Dipolos e quadrupolos induzidos pela radiação eletromagnética excitando pequenas ou grandes nanopartículas, e os espectros de extinção baseados na teoria de Mie para NPs esféricas de Au.	45
Figura 10: (a) Distribuição uniforme idealizada em uma rede cúbica das NPs de Ag com tamanho médio igual a $2a$ e R_0 igual ao raio da cela unitária. (b) Intensificação do gradiente de campo local (c) Diagrama de níveis de energia usados para os cálculos.	48
Figura 11: Métodos de incorporação das nanopartículas nos filmes moleculares: (a) captura das nanopartículas da subfase e (b) a preparação de filmes mistos.	50
Figura 12: Fórmulas químicas estruturais dos surfactantes, β -dicetonas, ligantes e sais de amônio quaternário utilizados.....	54
Figura 13: Fluxograma da preparação dos: (a) complexos aniônicos de fórmula geral $\text{Q}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$ (b) complexos neutros de fórmula geral $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$	55
Figura 14: Imagens digitais dos complexos precursores, aniônicos e neutros obtidos	57

Figura 15: Sistema de medidas de fotoluminescência <i>in situ</i> dos filmes de Langmuir.	62
Figura 16: Suporte para fibras ópticas de excitação e de detecção utilizado.	62
Figura 17: Difratoograma de raios X da amostra Ag@AO-OL.	64
Figura 18: Espectro DR-FTIR para a amostra de Ag@AO-OL.	65
Figura 19: Curva termogravimétrica e DTA da amostra Ag@AO-OL.	67
Figura 20: Espectro de absorção na região UV-Vis das dispersões da amostra Ag@AO-OL em (a) água e (b) clorofórmio.	68
Figura 21: (a) Isoterma pressão de superfície <i>versus</i> área molecular (b) módulo de compressão superficial dos filmes <i>versus</i> área molecular do filme de Langmuir dos surfactantes ácido oleico e oleilamina.	71
Figura 22: Isoterma pressão de superfície <i>versus</i> área molecular e curva do módulo de compressão superficial dos filmes <i>versus</i> área molecular.	73
Figura 23: Imagens de MEV-FEG dos filmes LB da amostra Ag@AO-OL depositados em pressões de superfície fixadas em $\pi = 0, 10, 15, 20$, e 30 mN m^{-1} .	74
Figura 24: Imagens de MEV-FEG dos filmes LB da amostra Ag@AO-OL com um aumento de (a) 100000 vezes, (b) 200000 vezes e (c) Histograma com a distribuição de tamanho das partículas (d) Taxa de transferência dos filmes LB depositados nas diferentes pressões de superfície.	76
Figura 25: (a) Curvas de histerese da isoterma π -A (b) Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir das NPs Ag@AO-OL.	77
Figura 26: (a) Espectros de absorção UV-Vis dos filmes LB de Ag@AO-OL de diferentes espessuras depositados em substratos de quartzo. (b) Gráfico da intensidade da banda plasmon de superfície em 475 nm contra o número de monocamadas em filmes LB de Ag@AO-OL em substratos de quartzo.	78
Figura 27: Imagens do comportamento das gotas de água sobre o vidro e sobre os filmes LB de Ag@AO-OL.	80
Figura 28: Taxas de transferência dos filmes de Langmuir Ag@AO-OL depositados em substratos de (a) vidro e (b) quartzo.	81
Figura 29: Esquema dos dois processos de deposição das nanopartículas em substrato sólido (emersão e imersão).	81
Figura 30: Curvas de TG/DTA dos complexos neutros sintetizados.	84
Figura 31: Espectro FTIR do ligante Htta e dos complexos contendo o ligante tta.	85

Figura 32: Espectro FTIR do ligante Hbmdm e dos complexos das séries do ligante bmdm.....	86
Figura 33: Espectros de absorção na região do UV-vis dos β -dicetonatos e complexos: (a) tta e complexos da série, (b) bmdm e complexos da série..	87
Figura 34: Espectros de excitação (a - b) e de emissão (c - d) dos complexos neutros $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtidos a 298 K.....	88
Figura 35: Espectros de luminescência (298 K) dos complexos neutros $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$: de excitação (a) e (b) monitorando a emissão com $\lambda_{\text{exc}} = 612 \text{ nm}$ e de emissão (b) e (d) sob diferentes λ_{exc}	89
Figura 36: Espectros de luminescência (77 K) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$	90
Figura 37: Curvas de decaimento da emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ (λ_{em} de 612 nm), registradas a 77 K.	91
Figura 38: Isotermas π -A dos filmes de Langmuir dos complexos neutros.	93
Figura 39: Espectros de emissão, registrados <i>in situ</i> na cuba de Langmuir-Blodgett a 298 K com excitação em 322 nm, em função da posição das barreiras durante a compressão da monocamada.	94
Figura 40: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do complexo puro $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ sobreposta à variação da intensidade de emissão integrada em função da área molecular.	95
Figura 41: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do complexo puro $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ sobreposta à variação dos parâmetros R_{21} e R_{02} em função da área molecular.	96
Figura 42: Esquema representativo da medida da luminescência em tempo real <i>in situ</i> na preparação dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$	97
Figura 43: (a) Isoterma $\pi - A$ e (b) Curvas do módulo de compressibilidade $C_s^{-1} - A$ dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$	98
Figura 44: Espectros de emissão dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$ (x %mol), registrados <i>in situ</i> na cuba de Langmuir a 298 K com excitação em 394 nm, em função da posição das barreiras durante a compressão da monocamada.	101
Figura 45: Isoterma π -A dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ (x %mol) sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e do parâmetro R_{21} em função da área molecular.	102
Figura 46: Isoterma π -A do filme de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ (x %mol) à variação do parâmetro R_{02} em função da área molecular	103

Figura 47: (a) Espectros de emissão (298 K) dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ phen]/AO com excitação em 394 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$). Dentro da Figura: Variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com a % mol de AO.....	105
Figura 48: Curvas de decaimento da emissão dos filmes mistos com diferentes concentrações de AO, registrados com excitação em 394 nm e monitorando a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	105
Figura 49: Esquema da preparação dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ phen]:Ag.	107
Figura 50: Espectros de emissão (298 K) do sistema espalhado na interface ar-água, registrados <i>in situ</i> a uma pressão constante de 0 mN m ⁻¹ (antes da compressão do filme).....	108
Figura 51: Variação das intensidades de emissão normalizadas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com o número de nanopartículas espalhadas.....	109
Figura 52: Isotermas de π -A dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:Ag em diferentes % massa de Ag@AO-OL.	110
Figura 53: (a) Isoterma π -A e (b) Curvas do módulo de compressibilidade Cs ⁻¹ -A dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:Ag.	111
Figura 54: Espectros de emissão dos filmes mistos [Eu(tta) ₃ phen]:Ag (x% massa), registrados <i>in situ</i> na cuba de Langmuir a 298 K com excitação em 394 nm, em função da posição das barreiras durante a compressão da monocamada.....	114
Figura 55: Isoterma π -A dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:Ag (x% massa) sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e do parâmetro R ₂₁ em função da área molecular..	115
Figura 56: Isoterma π -A do filme de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:Ag (x %massa) à variação do parâmetro R ₀₂ em função da área molecular.....	116
Figura 57: (a) Espectros de emissão (298 K) dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ phen]/Ag com excitação em 394 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$). Dentro da Figura: Variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com a % massa de Ag@AO-OL.....	118
Figura 58: Curvas de decaimento da emissão dos filmes mistos com diferentes concentrações de Ag@AO-OL, registrados com excitação em 394 nm e monitorando a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	118
Figura 59: Espectros de absorção na região do UV-Visível das dispersões de Ag@AO-OL em diferentes concentrações.....	122

Figura 60: Dependência da absorbância das nanopartículas de prata em 322 nm, 394 nm e 426 nm com a concentração de Ag@AO-OL.	122
Figura 61: Espectros de absorção na região do UV-Visível das misturas [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.	123
Figura 62: Dependência do máximo da banda plasmon das nanopartículas de prata ($\lambda_{\text{máx}} = 418$ nm) com a concentração de Ag@AO-OL.	124
Figura 63: Distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos das misturas [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.	125
Figura 64: Espectro de emissão (298 K) com $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm das misturas [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL..	127
Figura 65: Variação das intensidades integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da % massa de Ag@AO-OL ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm.)	127
Figura 66: Variação das intensidades integradas totais em função da % massa de Ag@AO-OL, separadas por tipos de grupos de agregados($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm.).....	128
Figura 67: Esquema representativo da preparação dos filmes Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.....	129
Figura 68: Isotermas de π -A dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.	130
Figura 69: Espectros de emissão (298 K) dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag registrados <i>in situ</i> ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm) com a posição das barreiras fixas em 100 mm (~ 15 mN m ⁻¹).....	131
Figura 70: Variação das intensidades de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e da razão R_{21} dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO_10,0% com a % massa de Ag@AO-OL.	132
Figura 71: Esquema do mecanismo de desativação da luminescência por multivibrações.	133
Figura 72: MEV-FEG dos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL..	135
Figura 73: Espectro de emissão (298 K) com $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm dos filmes LB <i>in situ</i> [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.....	136
Figura 74: Variação das intensidades de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO_10,0% com a % massa de Ag@AO-OL.	137

Figura 75: Razões das intensidades integradas R_{21} e R_{02} dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag em função da % de massa de Ag@AO-OL.	138
Figura 76: Curvas de decaimento da emissão dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag com diferentes concentrações de Ag@AO-OL, registrados com excitação em 394 nm e monitorando a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	140
Figura 77: (a) Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 (b) taxas de decaimento radiativo e não-radiativo (A_{rad} e A_{nrad}) em função da % em massa de Ag@AO-OL nos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag	141
Figura 78: Espectro de emissão (298 K) com $\lambda_{exc} = 322$ nm dos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.	142
Figura 79: Variação (a) das intensidades de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (b) das razões das intensidades integradas R_{21} e R_{02} (c) dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 e (d) das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo (A_{rad} e A_{nrad}) em função da % em massa de Ag@AO-OL nos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.....	144
Figura 80: (a) Variação da eficiência quântica (η) (b) diferenças entre os valores de tempo de vida do nível emissor 5D_0 ($\tau_{\lambda_{exc}=322\text{ nm}} - \tau_{\lambda_{exc}=394\text{ nm}}$) em função da % em massa de Ag@AO-OL nos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.....	145
Figura 81: Imagem digital do filmes de Langmuir [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag_10,0% durante a medida de UV-PLS <i>in situ</i> com excitação $\lambda = 322$ nm.	146
Figura 82: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag_10,0% sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	147
Figura 83: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag_10,0% sobrepostas à variação dos parâmetros R_{21} em função da área molecular.	148
Figura 84: Imagem digital do filmes LB [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag_10,0% (a) no suporte de deposição da cuba e sob excitação (b) $\lambda = 322$ nm e (c) $\lambda = 394$ nm.....	149
Figura 85: Espectros de emissão dos filmes LB multicamadas tipo Y do sistema misto [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag_10,0% registrados a 298 K com excitação em (a) 322 nm e (b) 394 nm. Dentro as intensidades de emissão integrada dos filmes LB em função do número de camadas depositadas.	150

Figura 86: Espectros de emissão dos filmes LB multicamadas tipo Z do sistema misto [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag_10,0% registrados a 298 K com excitação em (a) 322 nm e (b) 394 nm.....	151
Figura 87: Intensidades de emissão integrada dos filmes LB multicamadas tipo Z do sistema misto [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag_10,0% registrados a 298 K com excitação em (a) 322 nm e (b) 394 nm.	151
Figura 88: Imagens obtidas por AFM em uma visão topográfica e tridimensional respectivamente dos filmes LB do sistema misto [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag_10,0% do (a) tipo Y e (b) tipo Z.....	152
Figura 89: Esquema representativo da arquitetura supramolecular dos filmes LB comparados.....	153
Figura 90: Espectros de emissão (298 K) dos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]AO, [Eu(tta) ₃ phen]/AgNPs, [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag e AgNPs/[Eu(tta) ₃ phen]:AO quando excitado em (a) $\lambda_{exc} = 322$ nm e (a) $\lambda_{exc} = 394$ nm	155
Figura 91: MEV-FEG dos filmes LB (a) AgNPs, (b) [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO e (c) [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag e imagens obtidas por AFM dos filmes LB (d) AgNPs, (e) [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO e (f) [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag.....	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das transições observadas no espectro de emissão dos íons Eu^{3+}	31
Tabela 2: Reagentes e solventes orgânicos utilizados na síntese e caracterização das nanopartículas e dos complexos obtidos.....	53
Tabela 3: Fórmula, massa molar proposta e rendimento dos complexos sintetizados.	57
Tabela 4: Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de DR-FTIR da amostra Ag@AO-OL	65
Tabela 5: Diâmetro hidrodinâmico e índice de polidispersão das dispersões de Ag@AO-OL	70
Tabela 6: Área por partícula de Ag@AO-OL estimada nas pressões de superfície selecionadas.	75
Tabela 7: Valores de ângulo de contato, o trabalho de adesão e o coeficiente de espalhamento da água sobre as superfícies.	80
Tabela 8: Valores calculados e experimentais de análise elementar de C, H, N e S e de titulação complexométrica de Eu^{3+} nos complexos sintetizados.....	82
Tabela 9: Condutividades molares dos complexos em solução de acetona... ..	83
Tabela 10: Perdas de massa calculada e experimental durante a decomposição térmica dos complexos.....	84
Tabela 11: Atribuições dos modos vibracionais (cm^{-1}) observados nos espectros na região do IV dos ligantes e dos complexos sintetizados..	86
Tabela 12: Condições experimentais utilizadas na preparação dos filmes de Langmuir dos complexos	92
Tabela 13: Condições experimentais utilizadas na preparação dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ de Langmuir e Langmuir-Blodgett de uma monocamada.	98
Tabela 14: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$	106
Tabela 15: Condições experimentais utilizadas para a preparação dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$	108
Tabela 16: Condições experimentais utilizadas na preparação dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$	111

Tabela 17: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de [Eu(tta) ₃ phen]:Ag	119
Tabela 18: Condições experimentais utilizadas na preparação das misturas utilizadas para o preparo dos filmes mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.	121
Tabela 19: Diâmetro hidrodinâmico médio e índice de polidispersão das misturas de [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.	126
Tabela 20: Taxas de transferência dos filmes de Langmuir-Blodgett [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.....	134
Tabela 21: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de [Eu(tta) ₃ phen]/Ag. ($\lambda_{exc} = 394$ nm).....	140
Tabela 22: Fator de intensificação (C_R) calculados para os espectros de emissão (298 K) dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag com uma fonte de excitação de $\lambda = 322$ e 394 nm.....	143
Tabela 23: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de [Eu(tta) ₃ phen]/Ag ($\lambda_{exc} = 322$ nm).....	144
Tabela 24: Taxa de transferências de cada camada depositada na preparação dos filmes LB multicamadas do tipo Y e tipo Z.....	149
Tabela 25: Condições experimentais utilizadas para a preparação dos filmes LB... ..	153
Tabela 26: C_R calculado para as intensidades de emissão integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e o espectro todo sob excitação em 394 nm e 322 nm.	154

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1 Luminescência dos íons lantanídios trivalentes	27
2.1.1 Parâmetros de intensidade da luminescência	31
2.1.2 Parâmetros cinéticos da luminescência	33
2.1.3 Efeito antena nos complexos β -dicetonatos de lantanídios	34
2.2 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	36
2.3 Intensificação da luminescência pelo plasmon de superfície (<i>Surface plasmon enhancement luminescence – SPEL</i>)	43
3 OBJETIVOS	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 Síntese das NPs de prata com ácido oleico e oleilamina (Ag@AO-OL)	54
4.2 Síntese dos complexos aniônicos $\text{Q}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$ e dos complexos neutros $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$	54
4.2.1 Preparo da solução de EuCl_3 0,1 mol L^{-1}	55
4.2.2 Síntese dos complexos precursores $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	55
4.2.3 Síntese dos complexos aniônicos $\text{Q}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$	56
4.2.4 Síntese do complexo $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$	56
4.3 Preparo dos Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	58
4.4 Técnicas de caracterização das nanopartículas Ag@AO-OL e dos complexos	59
4.5 Técnicas de caracterização dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1 Caracterização das nanopartículas Ag@AO-OL	64
5.2. Caracterização dos Filmes de Langmuir e Langmuir- Blodgett (LB) das NPs Ag@AO-OL	70
5.3 Caracterização dos complexos neutros	81
5.3.1 Determinação da estequiometria dos complexos neutros	82
5.3.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	84
5.3.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis	86
5.3.4 Espectroscopia de fotoluminescência	87

5.3.5 Filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett	92
5.4 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett mistos de [Eu(tta)₃(phen)]:AO	96
5.4.1 Filmes de Langmuir	96
5.4.2 Filmes de Langmuir-Blodgett	103
5.5 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett mistos de [Eu(tta)₃(phen)]:Ag ..	106
5.5.1 Filmes de Langmuir	106
5.5.2 Filmes de Langmuir-Blodgett	116
5.6 Filmes de Langmuir e Langmuir- Blodgett mistos de [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag	120
5.6.1 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoabsorção das misturas utilizadas para preparar os filmes [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag	121
5.6.2 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoluminescência das misturas utilizadas para preparar os filmes [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag	126
5.6.3 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoluminescência dos filmes de Langmuir [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag	129
5.6.4 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoluminescência dos filmes de Langmuir-Blodgett [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag	134
5.6.5 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag_10.0%.....	146
5.6.6 Comparação das propriedades luminescentes de filmes LB do sistema misto [Eu(tta) ₃ phen] – Ag@AO-OL preparados com diferentes arquiteturas	152
6 CONCLUSÕES	160
REFERÊNCIAS	163

1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas de prata são as nanopartículas metálicas mais versáteis que vem sendo usadas por anos em diversas aplicações nas áreas: eletrônica, fotônica, biológicas, catálise e sensoriamento (VILLANUEVA, LATERNA e VICO, 2019). Essa versatilidade está associada as propriedades únicas dessas nanopartículas como estabilidade química, alta condutividade elétrica e atividade catalítica, efeitos antibacterianos e antifúngicos e a ressonância plasmônica de superfície (SPR). (JEEVANANDAM, SRIKANTH, DIXIT, 2010). Essas propriedades surgem do confinamento quântico e da elevada área superficial das nanopartículas e dependem fortemente do tamanho, forma, monodispersividade e funcionalização da sua superfície.

Auto-organização das nanopartículas de prata em filmes bidimensionais é uma das estratégias utilizadas atualmente para modificação das propriedades eletrônicas e óticas desses materiais. Essas propriedades, são influenciadas por sua auto-organização espacial devido às interações com o ambiente químico. Quando as nanopartículas de prata são organizadas em duas dimensões (2D), a radiação eletromagnética incidente pode induzir um acoplamento plasmônico entre as nanopartículas vizinhas, intensificando o campo elétrico nesta região de interação desses dipolos chamada de “hot spot” (GRASSESCHI, TOMA, 2017). As nanopartículas de Ag são as mais estudadas para a preparação de substratos que podem ser usados para espalhamento Raman intensificado por superfície ou *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS).

Recentemente, estudos realizados sobre a intensificação da luminescência por plasmon de superfície (*Surface Plasmon Enhancement Luminescence* - SPEL) vem sendo realizados. Essa intensificação da luminescência pode ser observada através da organização de sistemas luminescentes sobre a superfície de nanoestruturas metálicas (SOUZA, et.al. 2016 e WANG, et.al. 2008) Dos materiais mais utilizados para essa finalidade destacam-se os compostos de európio(III), pois apresentam níveis de energia populados (5L_6 , 5D_2 e 5D_1) em ressonância com a banda plasmon das nanopartículas de prata esféricas (< 30 nm) (PARAMELLE, et. al. 2014 e AMEDOLA, BAKR, STELLACCI, 2010). Além disso seu principal nível emissor (5D_0) não está em ressonância com a banda plasmon evitando transferências de energia Eu^{3+} - Ag. (CARNEIRO NETO, et.al. 2019).

Os efeitos de intensificação por plasmon de superfície (SERS e SPEL) dependem também da rugosidade da superfície, para a formação dos “hot spots”. Em superfícies lisas a contribuição devida à ressonância eletromagnética é nula e apenas a contribuição química, que depende da interação das moléculas com as nanopartículas, geralmente não é suficiente para que se atinja o limite mínimo de detecção. Desta forma, a organização das nanopartículas de prata em substratos sólidos permite a obtenção de superfícies com uma rugosidade adequada em que a ressonância plasmônica de cada nanopartícula pode ser somada (GRASSESCI, TOMA, 2017).

Portanto, um grande desafio da nanociência, atualmente, é o arranjo dessas nanoestruturas em conformações bidimensionais. Uma das estratégias mais comum para construir nanoestruturas bidimensionais é a organização das nanopartículas em filmes finos. Existem diversas técnicas de preparação de filmes finos, mas a técnica de Langmuir- Blodgett (LB) é a mais promissora, porque promovem bom controle da espessura e homogeneidade das monocamadas, além de permitir o controle do número de monocamadas depositadas no substrato. Analisando as isotermas de compressão desses filmes pode-se controlar a organização dessas nanopartículas pela pressão de superfície (ARIGA, et.al. 2013). Também é possível aperfeiçoar condições para o controle da densidade de partículas, espaçamento interpartículas e a disposição delas no plano, fatores importantes para os efeitos SERS e SPEL.

Neste contexto, surgem dois fatores importantes que podem favorecer a intensificação da luminescência: a conformação desses compósitos luminescentes em sistemas bidimensionais (filmes finos e organizados) e a distância dos luminóforos às nanopartículas plasmônicas. Desta forma, esse trabalho descreve as propriedades luminescentes de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de complexos β – dicetonados de Eu^{3+} e nanopartículas de prata preparados em diversas conformações bidimensionais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Luminescência dos íons lantanídeos trivalentes

Os elementos terras raras são constituídos de Sc, Y, e dos lantanídeos (La a Lu, números atômicos de 57 a 71). Estes elementos têm um papel central nas políticas verdes como: geração de energia limpa, conversores e armazenamento de energia mais eficientes, redução dos índices de poluição e otimização dos recursos de petróleo. No entanto, uma das mais evidentes aplicações desses elementos está na obtenção de materiais com propriedades ópticas, compreendendo fenômenos de absorção e emissão de radiações eletromagnéticas (SOUZA FILHO; LIMA; SERRA, 2015).

Os lantanídeos (Ln^{3+}) no seu estado de oxidação mais estável, trivalente, possuem configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$ ($n = 0$ a 14), onde o núcleo de xenônio ($5s^2$ e $5p^6$) são orbitais preenchidos e radialmente mais externos que os orbitais $4f$. Esses orbitais preenchidos blindam os orbitais $4f$, resultando em uma baixa interação dos elétrons $4f$ com o ambiente químico, levando a um baixo grau de covalência em suas ligações químicas e uma similaridade nas propriedades químicas. (SOUZA FILHO; LIMA; SERRA, 2015)

As propriedades espectroscópicas dos Ln^{3+} são governadas pelo efeito de blindagem dos elétrons do núcleo $[\text{Xe}]$ sobre os elétrons $4f^n$, o que origina níveis de energia bem definidos. Devido ao efeito da blindagem, os elétrons $4f$ interagem fracamente com os ligantes resultando em efeitos negligenciáveis na geometria de coordenação, e propriedades ópticas e magnéticas muito pouco influenciadas pelo campo cristalino. A descrição das propriedades eletrônicas pode ser feita em termos da teoria do campo cristalino (COTTON, 2006).

Esse fenômeno pode ser observado através dos espectros de absorção e de emissão que exibem linhas atribuídas às transições f-f características (intraconfiguracionais $4f^n$) (SÁ et al., 2000), abrangendo uma ampla escala espectroscópica desde o UV-Visível até o infravermelho próximo (NIR), como por exemplo, a emissão azul do Tm^{3+} , amarela do Dy^{3+} , verde do Tb^{3+} , alaranjada do Sm^{3+} , vermelha do Eu^{3+} e emissões no NIR do Yb^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} . (CAGNIN, 2014)

No íon livre, os níveis de energia da configuração eletrônica $4f^n$ são afetados por diversas perturbações que quebram a degenerescência. A **Figura 1** mostra os desdobramentos dos níveis espectroscópicos provocados pelo efeito da repulsão

elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino. (BINNEMANS, 2015).

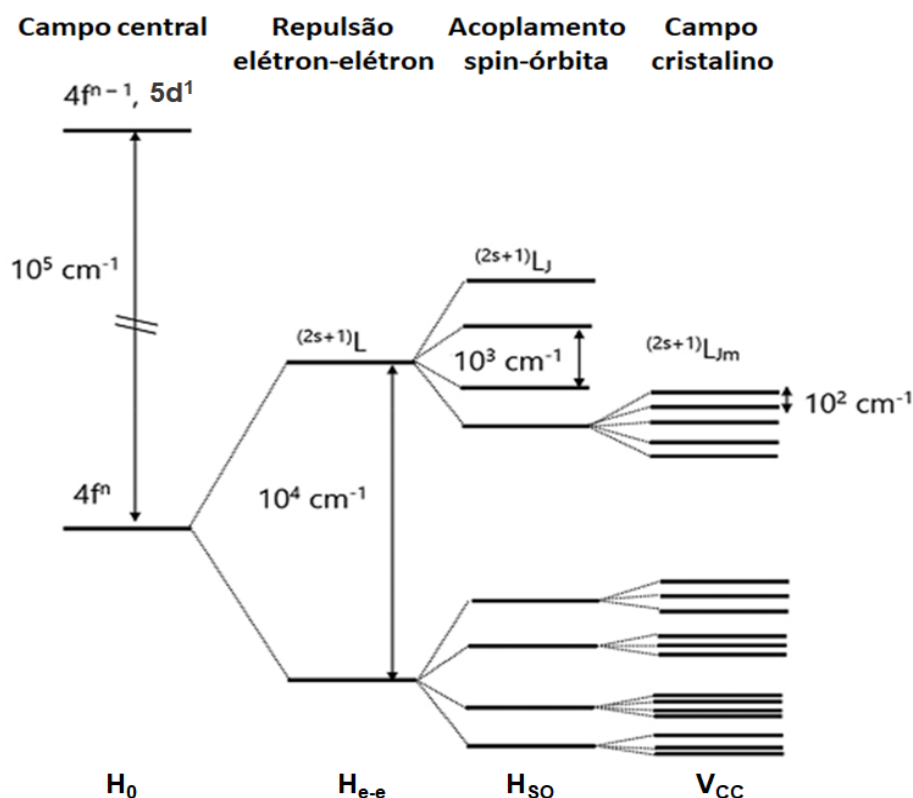


Figura 1: Desdobramentos dos níveis espectroscópicos a partir das interações dos orbitais f e d dos lantanídeos. **Fonte:** SOUZA FILHO (2015). Adaptado pelo autor.

A interação eletrostática entre os diferentes elétrons dos orbitais $4f$ resulta na repulsão elétron-elétron, dando origem a desdobramentos de magnitude da ordem de 10^4 cm^{-1} . A configuração $4f^n$ passa a ser descrita pelos termos espectroscópicos ^{2S+1}L . Os campos magnéticos gerados pelos movimentos do elétron ao redor do núcleo, momento magnético orbital, e de rotação do elétron, momento magnético de spin, interagem resultando no acoplamento spin-órbita (BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C., 1994). Esse acoplamento promove o desdobramento em níveis de energia ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) que são descritos pelos termos espectroscópicos $(^{2S+1}L_J)$. Pelo fato dos elétrons $4f$ estarem blindados do ambiente químico o desdobramento causado pelo campo cristalino tem magnitude de $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$. Este desdobramento apesar de ser o menor em magnitude é responsável pela quebra da degenerescência dos níveis gerando os chamados níveis Stark (SOUZA FILHO; LIMA; SERRA, 2015).

A luminescência dos íons lantanídeos trivalentes é resultado de transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f-4f entre os níveis $^{2S+1}L_J$ desdobrados pelo campo cristalino. A intensidade das transições depende diretamente do mecanismo envolvido nestas transições que geralmente podem ser de dois tipos: dipolo magnético e dipolo elétrico forçado (BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C., 1994).

De acordo com a regra de seleção de Laporte, as transições intraconfiguracionais são proibidas por dipolo elétrico. Porém, esta regra de seleção para f-f é relaxada quando o Ln^{3+} está em um ambiente químico sem centro de inversão. Essas transições passam a ser permitidas por um mecanismo de dipolo elétrico forçado. Neste mecanismo as transições f-f são permitidas devido à ação do campo cristalino e ao acoplamento eletrônico-vibracional, que provocam a mistura das funções de onda $4f^n$ com as funções de onda de configurações com energia maior. (BINNEMANS, 2015; COTTON, 2006).

Dentre os lantanídeos, destaca-se o íon Eu^{3+} , por possuir propriedades luminescentes únicas, como emissão intensa na região visível do espectro eletromagnético, com alta pureza de cor e tempo de vida da ordem de 10^{-3} segundos para o nível 5D_0 . A luminescência intensa observada nos compostos de Eu^{3+} é atribuída às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 6$) e algumas transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ (BINNEMANS, 2015). O íon Eu^{3+} pode atuar como sonda analítica-estrutural para investigar a microssimetria ao redor do íon, pelo fato de que a maioria das transições são provenientes do nível 5D_0 , já que esse nível não é degenerado. (BUNZLI; ELISEEVA, 2011). A **Tabela 1** apresenta as principais transições do Eu^{3+} e suas características.

Observa-se na **Tabela 1** que somente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é induzida por dipolo magnético enquanto as outras transições são permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado. Geralmente as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não são observadas por serem de baixa intensidade e previstas em regiões do espectro de menor eficiência dos detectores utilizados na maioria dos espectrofluorímetros (região do infravermelho-próximo).

Segundo as regras de seleção derivadas da teoria de Judd-Ofelt, transições regidas por dipolo elétrico provenientes do nível 5D_0 são permitidas para $\Delta J = 2, 4$ ou 6 . No entanto, transições induzidas por dipolo magnético serão permitidas para $\Delta J = 0, \pm 1$, exceto para $J = 0 - 0$. Assim, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por ΔJ e por ser induzida por dipolo magnético sua intensidade não depende da simetria local e do

ambiente químico onde o Eu^{3+} se encontra. Entre as transições induzidas por dipolo elétrico somente as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ são permitidas. A intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é fortemente dependente da simetria e do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} sendo considerada hipersensível (BINNEMANS, 2015).

Tabela 1: Características das transições observadas no espectro de emissão dos íons Eu^{3+}

Transição	Induzida por	Região/ nm	Característica
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	Dipolo elétrico	570-585	Proibida por ΔJ , observada em simetria sem centro de inversão
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	Dipolo magnético	585-605	Intensidade independente da simetria e do ambiente químico
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Dipolo elétrico	605-640	Hipersensível, intensidade fortemente dependente da simetria e do ambiente químico.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	Dipolo elétrico	640-660	Proibida por ΔJ , transição de baixa intensidade
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	Dipolo elétrico	680-715	Intensidade dependente da simetria e do ambiente químico, mas não é hipersensível.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	Dipolo elétrico	740-770	Proibida por ΔJ , raramente observada
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	Dipolo elétrico	810-840	Raramente observada

Fonte: BINNEMANS, 2015

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 3, 5$) são proibidas pela regra de seleção ΔJ , porém são observadas no espectro de emissão bandas pouco intensas atribuídas à essas transições. Esse fenômeno ocorre devido ao efeito de misturas de J dos níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 3, 5$) com os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$). Dentre essas transições, a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é importante para determinar sítios não-equivalentes do íon Eu^{3+} , pois ambos os níveis ($^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$) não são desdobrados pela ação do campo cristalino porque possuem $J = 0$ (BINNEMANS, 2015).

2.1.1 Parâmetros de intensidade da luminescência

Em 1962 Judd e Ofelt, independentemente propuseram que as transições f-f ocorrem por um mecanismo de dipolo elétrico forçado. A teoria de Judd-Ofelt descreve as intensidades das transições 4f-4f em sólidos e soluções considerando o ambiente químico em torno do íon central como uma perturbação estática do íon-livre, enquanto interações entre os elétrons de diferentes configurações são negligenciadas. Essa teoria está baseada na teoria do campo cristalino, onde os ligantes são considerados cargas pontuais que não introduz covalência nas ligações químicas com os Ln^{3+} . O

campo cristalino é considerado como uma perturbação que mistura os termos da configuração $4f^n$ com termos de alta energia de paridade oposta (como $5d$ ou $5g$, por exemplo). Esse modelo de transição induzido pela perturbação do campo cristalino é conhecido como mecanismo dipolo elétrico forçado (ou induzido). (SOUZA FILHO; LIMA; SERRA, 2015) A **Equação 1** mostra a equação simplificada da correlação entre os estados $4f$ e o operador dipolo elétrico:

$$|\langle \Psi' J' | \mu_{DE} | \Psi J \rangle|^2 = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle \Psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \Psi J \rangle \quad (1)$$

Onde o termo $\langle \Psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \Psi J \rangle$ é o elemento matricial reduzido da transição $J \leftrightarrow J'$, $U^{(\lambda)}$ é o operador tensorial irreduzível do dipolo elétrico e os termos Ω_{λ} ($\lambda=2,4$ e 6) são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Esses parâmetros são considerados uma combinação intrínseca das propriedades dos TR^{3+} e as características do ambiente químico, fornecendo informações sobre o campo ligante e a simetria local ao redor do íon).(BINNEMANS, 2015)

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt podem ser calculados experimentalmente a partir do espectro de emissão, expressando as intensidades de emissão das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, ($J=2$ e 4) em termos da área integrada das bandas atribuídas a cada transição.

A intensidade de luminescência (I) das transições do íon Eu^{3+} é expressa pela **Equação 2**:

$$I_{0 \rightarrow J} = \sigma_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \quad (2)$$

onde $A_{0 \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N_0 ; é a população do nível emissor (5D_0), e $\sigma_{0 \rightarrow J}$ a energia da transição $0 \rightarrow J$ (baricentro da banda atribuída a transição em cm^{-1}). Assim, o coeficiente de emissão espontânea é dado pela **Equação 3**:

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} A_{0 \rightarrow 1} \quad (3)$$

onde $S_{0 \rightarrow J}$ representa a área sob a curva de emissão, $\sigma_{0 \rightarrow J}$ é o baricentro e $A_{0 \rightarrow 1}$ pode ser calculada pela **Equação 4**,

$$A_{0 \rightarrow 1} = 0,31 \cdot 10^{-11} (n)^3 (\sigma_{0 \rightarrow 1})^3 \quad (4)$$

onde n = índice de refração do composto = 1,5. Para determinação dos parâmetros de intensidade Ω_{λ} experimental, utiliza-se a **Equação 5**:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow J}}{4e^2(\sigma_{0 \rightarrow J})^3 [n(n^2 + 2)^2/9] \langle {}^7F_J \| U^{(J)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (J = 2 \text{ ou } 4) \quad (5)$$

onde $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de Planck, e é a carga elementar, c é a velocidade da luz no vácuo e o termo $\langle {}^7F_J \| U^{(J)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ são os elementos da matriz reduzida ao quadrado, cujos valores são 0,0032 e 0,0023 para Ω_2 e Ω_4 respectivamente (ARAÚJO, et.al., 2002; SÁ, et.al., 2000). O parâmetro Ω_2 depende diretamente do grau de covalência do íon no campo ligante e da simetria ao redor do Eu^{3+} . Maiores valores de Ω_2 são obtidos em vizinhanças mais covalentes e mais assimétricas. O parâmetro Ω_4 expressam informações acerca de efeitos de longo alcance e também de simetria. (MALTA, 1997).

A partir dos espectros de emissão de íons Eu^{3+} , as relações de intensidades R_{02} e R_{21} determinadas a partir das intensidades de emissão das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são parâmetros importantes que fornecem informações sobre simetria e campo cristalino.

O parâmetro de intensidade R_{02} pode fornecer informações a respeito da mistura de J (*J-mixing effect*) do nível 7F_0 com os níveis 7F_J ($J = 2, 4$ e 6), principalmente com o nível 7F_2 ; seu valor é calculado pela **Equação 6**. Estes efeitos de mistura de níveis estão associados a perturbações do campo cristalino. Quanto maiores às perturbações do campo cristalino, maiores as misturas entre os níveis e conseqüentemente, mais intensa a linha atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, resultando em valores maiores do parâmetro R_{02} . (ARAÚJO, et. al., 2002; MALTA, et.al., 1997)

$$R_{02} = \frac{I_{0 \rightarrow 0}}{I_{0 \rightarrow 2}} \quad (6)$$

O parâmetro R_{21} , calculado pela **Equação 7** pode ser utilizado para o estudo da simetria e caráter das transições. Quanto menor o valor desta relação, maior o caráter centrossimétrico (menos intensa é a cor vermelha da emissão) (OLIVEIRA, 2016; MALTA, et.al., 1997).

$$R_{21} = \frac{I_{0 \rightarrow 2}}{I_{0 \rightarrow 1}} \quad (7)$$

2.1.2 Parâmetros cinéticos da luminescência

O tempo de vida de um nível emissor é um dos parâmetros cinéticos mais importantes, e está relacionado ao tempo médio que o luminóforo permanece em seu estado excitado até que ocorra a emissão espontânea de luz. Matematicamente, o

tempo de vida é o tempo necessário para que a população do nível emissor atinja $1/e$ (36,8 %) da população inicial, após cessada a excitação (BINNEMANS, 2015).

O tempo de vida pode ser determinado a partir de curvas de decaimento da emissão obtidas experimentalmente, ajustando uma função exponencial de primeira ordem a essa curva. Esse comportamento é esperado quando os níveis emissores apresentam o mesmo tempo de vida e a função exponencial pode ser descrita pela **Equação 8**:

$$I_t = I_0 e^{(-\frac{t}{\tau})} \quad (8)$$

Onde I_t é a intensidade de emissão no tempo t (atraso temporal), I_0 é a intensidade de emissão inicial ($t=0$) e τ é o tempo de vida (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011).

Através da medida do tempo de vida do estado excitado é possível calcular a contribuição da taxa de decaimento não-radiativa (A_{nrad}) através da **Equação 9a**. A taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) é calculada pela soma dos coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{0 \rightarrow J}$ de todas as transições. Dessa forma a eficiência quântica (η) é definido como a razão entre a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e a taxa de decaimento total (A_T), expresso na **Equação 9b**.

$$A_T = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (9a)$$

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (9b)$$

2.1.3 Efeito antena nos complexos β -dicetonatos de lantanídeos

Como as transições intraconfiguracionais f-f são proibidas pelas regras de seleção os íons lantanídeos possuem baixo coeficiente de absorção molar ($\sim \epsilon = 10 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$). Para amenizar este problema, Weissman propôs que ligantes orgânicos que apresentam altos valores de absorvidade molar, quando coordenados aos íons lantanídeos podem absorver energia na região do ultravioleta e transferi-la para o íon lantanídeo eficientemente (WEISSMAN, 1942).

Em 1993, este processo ficou conhecido como efeito antena, termo cunhado por Lehn e Sabbatini para descrever o processo de absorção e transferência de energia intramolecular nos complexos íons lantanídeos (**Figura 3**) (SABBATINI; GUARDIGLI; LEHN, 1993).

A sensibilização da luminescência de compostos de coordenação depende da seleção adequada dos ligantes. Um ligante pode ser considerado bom sensibilizador quando além de possuir grupos cromóforos com alta absortividade, apresenta a energia de seus níveis tripleto cerca de 1500 cm^{-1} acima dos níveis emissores do íon lantanídeo, a fim de diminuir a taxa de retrotransferência (ARMELAO, 2010). Além disso, o ligante não pode apresentar canais de supressão de luminescência, como modos vibracionais de alta frequência e estados eletrônicos com energia abaixo do nível emissor do íon lantanídeo (SOUZA, et.al. 2016).

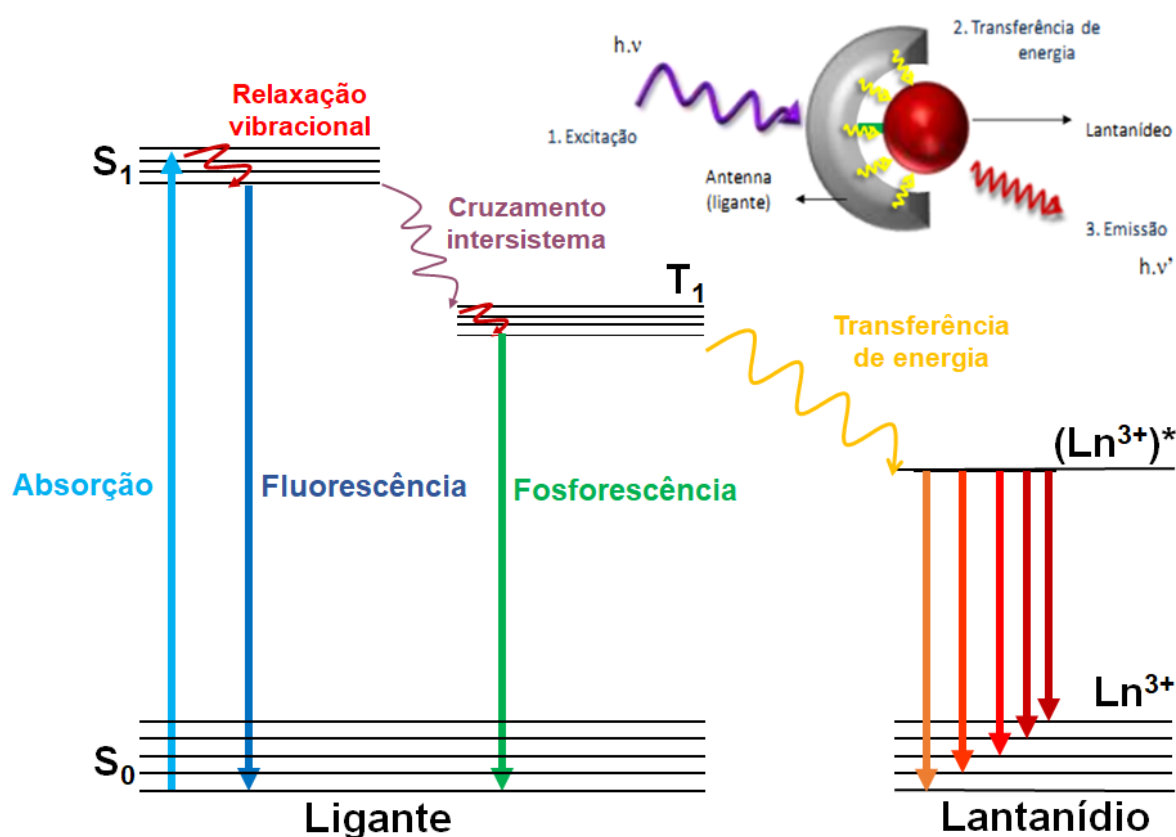


Figura 3: Representação esquemática (a) do efeito antena e (b) dos processos envolvidos na transferência de energia (Diagrama de Jablonski modificado). **Fonte:** CAGNIN, 2014. Adaptado pelo autor.

Os ligantes β -dicetonas possuem dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono designado carbono- α que, em geral, apresenta átomos de hidrogênio como substituintes. Esses ligantes iônicos gerados pelo equilíbrio ceto-enólico apresentam características essenciais para a intensificação da luminescência, além de serem quelantes para íons de transição do bloco de TR^{3+} , já que o grupo 1,3-dicarbonila apresenta sítios de coordenação bidentados, do tipo quelante, eficientes. (BINNEMANS, 2015)

Complexos de terras raras com ligantes do tipo β -dicetona têm atraído atenção considerável devido à sua alta eficiência de luminescência causada pela transferência de energia efetiva dos ligantes para os íons centrais, pelo chamado “efeito de antena”. Estes compostos têm sido utilizados no desenvolvimento de dispositivos moleculares luminescentes para várias aplicações, como sensores luminescentes, dosímetros, sondas em ensaios biológicos, OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*), PLEDs (*Polymers Light Emitting Diode*), células solares, dispositivos eletroluminescentes e entre outras (KIDO; OKAMOTO, 2002).

Os primeiros complexos β -dicetonatos foram obtidos no final do século XIX por Urbain, o qual sintetizou complexos de Ce(IV), La(III), Gd(III) e Y(III) com o ligante acetilacetato. Com o avanço dos estudos, novos complexos β -dicetonatos e novas aplicações surgiram ao longo dos anos e são classificados basicamente em três tipos: tris-complexos - $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3]$, tris-complexos contendo bases de Lewis (L) - $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$ e tetrakis-complexos - $\text{Q}[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_4]$ (BINNEMANS, 2015). A estequiometria do complexo obtido pode variar segundo o ligante e o íon metálico utilizado. Vários substituintes são utilizados nas β -dicetonas para otimizar propriedades. Um dos complexos luminescentes que recebe destaque, o $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$, onde tta (2-tenoiltrifluoroacetona) e phen (1,10-fenantrolina) é um dos mais mencionados na literatura devido à emissão intensa. (ADATI, 2010).

A conformação destes complexos em sistemas 2D traz uma nova perspectiva no estudo de diferentes propriedades luminescentes em relação ao sólido tridimensional. A técnica de Langmuir-Blodgett é o método mais promissor para preparar filmes organizados com controle molecular. Essa técnica envolve a automontagem de moléculas anfifílicas em uma monocamada ordenada em uma interface ar / água, chamada filme de Langmuir, e a subsequente deposição vertical dessa monocamada em um substrato sólido chamado filme de Langmuir-Blodgett. (WALES, 2016). Além de reduzir as dimensões a nanomateriais 2D, essas técnicas são abordagens para estudar novos fenômenos ópticos. (MEDEIROS; SERRA; ZANIQUELLI, 1994)

2.2 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

Os filmes de Langmuir são filmes finos nanoestruturados com espessura monomolecular que se formam sobre uma superfície de uma subfase, geralmente aquosa (PETTY, 1996). São normalmente constituídos por moléculas anfifílicas e

insolúveis, o qual as forças adesivas das moléculas na interface da água tem que ser maiores do que as forças coesivas para garantir o espalhamento dessas moléculas na interface evitando a aglomeração das mesmas. Desta forma, o segmento hidrofílico (polar) da molécula direciona-se para a subfase aquosa enquanto o segmento hidrofóbico (apolar) orienta-se em direção ao ar. (BARNES e GENTLE, 2011).

Os filmes de Langmuir são preparados na cuba de Langmuir (**Figura 4**), a qual consiste em um recipiente geralmente de Teflon®, contendo na maioria das vezes água ultrapura, denominada subfase, sobre a qual o filme será formado. As moléculas de interesse solubilizadas em solvente orgânico volátil são dispersas sobre a superfície da água e comprimidas pelas barreiras móveis fazendo com que as moléculas se auto-organizem na interface líquido-gás. O solvente volátil deve apresentar um coeficiente de espalhamento positivo e ser insolúvel na subphase. (FERREIRA, et. al., 2005).

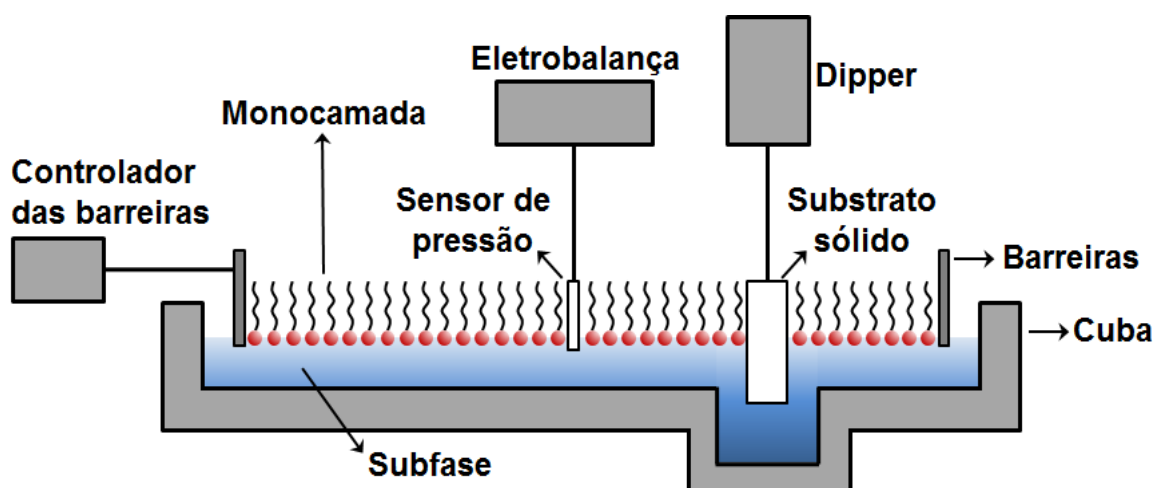


Figura 4: Cuba de Langmuir utilizada no preparo de filmes de Langmuir

Fonte: OLIVEIRA, 2016. Adaptado pelo autor

Através do monitoramento da pressão de superfície (π) em função da área disponível por molécula na interface é possível controlar a organização estrutural do filme. A pressão de superfície pode ser medida através da diferença entre a tensão superficial da subfase na ausência e na presença da monocamada (**Equação 10**).

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (10)$$

Desta forma é possível acompanhar o aumento da pressão de superfície à medida que as barreiras comprimem a monocamada. Quando a temperatura é mantida constante ao longo do processo, obtém-se uma isoterma de compressão

(isoterma $\pi - A$) (**Figura 5**). Neste caso, a pressão de superfície está representada como uma função da área média ocupada por uma molécula no filme (FERREIRA, 2005). A intersecção da extrapolação de uma linha reta traçada na região da fase mais condensada da isoterma $\pi - A$ e o eixo das abcissas representa a projeção da área ocupada por uma molécula em uma monocamada de Langmuir (SHAW, 1992).

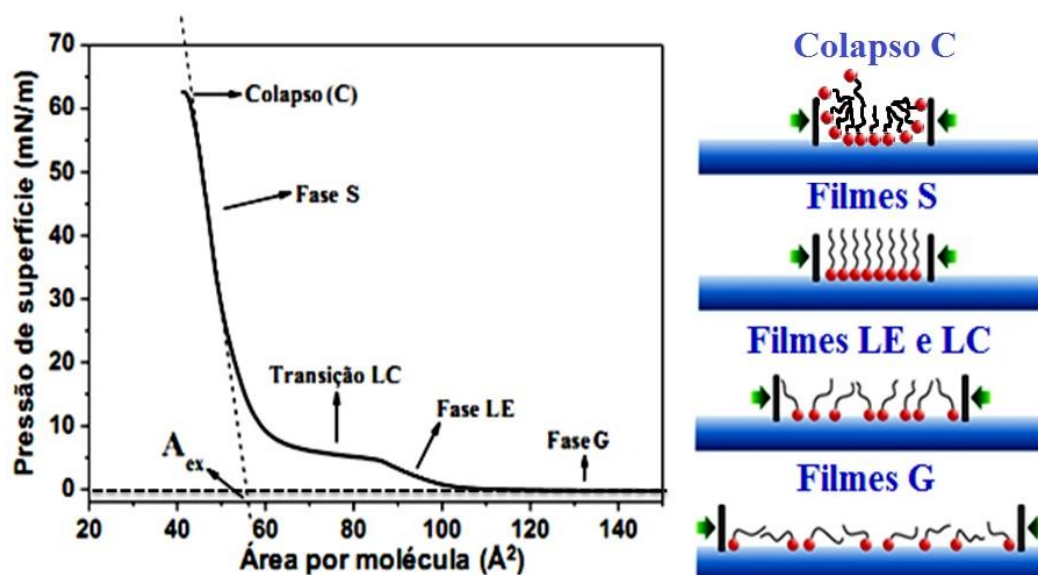


Figura 5: Isoterma $\pi \times A$ e representação esquematizada das fases de superfície de uma monocamada de Langmuir em função do nível de auto-organização das moléculas, com G = fase gasosa, LE = fase líquida expandida, LC = fase líquida compacta, S = fase sólida e C = colapso do filme. **Fonte:** FERREIRA (2005). Adaptado pelo autor.

Durante a compressão do filme pelas barreiras, até cinco fases de superfície distintas podem ser observadas, análogas aos estados físicos de volume estendido. No início da compressão as moléculas estão muito distantes umas das outras na superfície e, portanto, não há interação entre elas e a pressão superficial é zero, encontrando-se na fase gasosa (G). Conforme a monocamada é comprimida as moléculas se aproximam, de tal modo que uma pode interagir com moléculas mais próximas ocorrendo um leve aumento da pressão de superfície, onde ocorre a transição para a fase líquida – expandida (LE). A transição para a fase líquido – condensado (LC) ocorre quando a proximidade entre as moléculas aumenta significativamente e algumas moléculas se tocam resultando em um aumento mais pronunciado da pressão de superfície. Finalmente na fase condensada ou sólida (S) as moléculas estão empacotadas de tal modo que se a monocamada for comprimida um pouco mais ocorre colapso. No colapso (C) do filme podem ocorrer a formação de agregados, dissolução do filme na subfase, formação de bicamadas e multicamadas.

O colapso do filme é observado na isoterma pela descontinuidade da pressão de superfície (PETTY, 1996)

A análise das isotermas de superfície, $\pi - A$, fornece informações sobre a orientação das estruturas no sistema bidimensional, sobre a existência de transição de fases, transformações conformacionais e sobre a estabilidade da monocamada na interface ar-água. A forma da isoterma depende grandemente da temperatura e das características da estrutura molecular formadora do filme, tais como o tamanho e a geometria da cadeia carbônica (BARNES e GENTLE, 2011). Os filmes de Langmuir podem ser explorados para diversas aplicações quando transferidos para substratos adequados. Existem duas técnicas de transferência e de deposição desses filmes: Langmuir - Blodgett (LB) e Langmuir – Schaefer (LS).

Katherine Blodgett e Yrving Langmuir desenvolveram a técnica de transferência vertical dos filmes através da imersão e emersão do substrato na subfase. Esta técnica permite a deposição de filmes camada por camada. A repetição dos processos de imersão e retirada permite a formação de multicamadas, que podem ser altamente organizadas. O tipo de substrato utilizado pode interferir no modo que as moléculas vão ser depositadas. A **Figura 6** mostra a deposição de um filme de moléculas anfifílicas, espalhadas sobre a subfase aquosa, em dois tipos de substratos diferentes. Em termos ideais, a transferência é favorável no sentido do menisco que a água faz com o substrato. Se o substrato for hidrofílico o menisco aponta para cima facilitando a deposição durante a emersão. Se o substrato for hidrofóbico o menisco apontará para baixo, tornando favorável a deposição na imersão (PETTY, 1996).

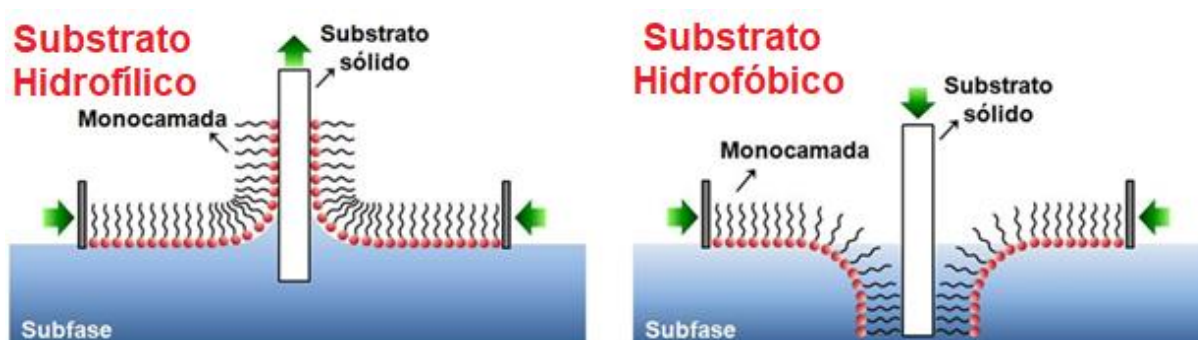


Figura 6: Deposição de Filmes de Langmuir – Blodgett em substratos hidrofílicos (à esquerda) e em substratos hidrofóbicos (à direita). **Fonte:** OLIVEIRA, 2016. Adaptado pelo autor

Com relação a técnica de transferência dos filmes LB, existem três tipos de deposição do filme de Langmuir em um substrato sólido: deposição X, Y e Z (**Figura 7**). Na deposição do tipo X (cabeça – cauda, substrato hidrofóbico) faz-se apenas

imersões deste através do filme. Ao contrário, na deposição do tipo Z (cauda – cabeça, substratos hidrofílicos), a transferência ocorre na etapa de emersão. A deposição do tipo Y (cauda – cauda) transfere o filme de Langmuir tanto na emersão quanto na imersão e apresenta-se como a técnica mais comumente estudada (PAVINATTO, 2010).

Para a transferência quantitativa, a monocamada deve estar submetida a uma pressão de superfície constante durante o processo de transferência e deposição no substrato. Geralmente a pressão de superfície selecionada é um pouco menor do que a pressão de superfície do colapso do filme Langmuir, onde o filme encontra-se na fase sólida. Um parâmetro importante na deposição de filmes LB é a taxa de transferência (RT), que consiste na razão entre a área da monocamada transferida (A_t) da interface ar-água e a área do suporte sólido (A_s).

Este parâmetro caracteriza a deposição pela técnica de LB, sendo considerada uma transferência eficiente quando esta razão é igual à unidade (área da monocamada transferida igual à área do suporte). Geralmente, a primeira camada tem taxa de transferência maior que um, e isso é explicado pela heterogeneidade microscópica da superfície do suporte (PAVINATTO, 2010).

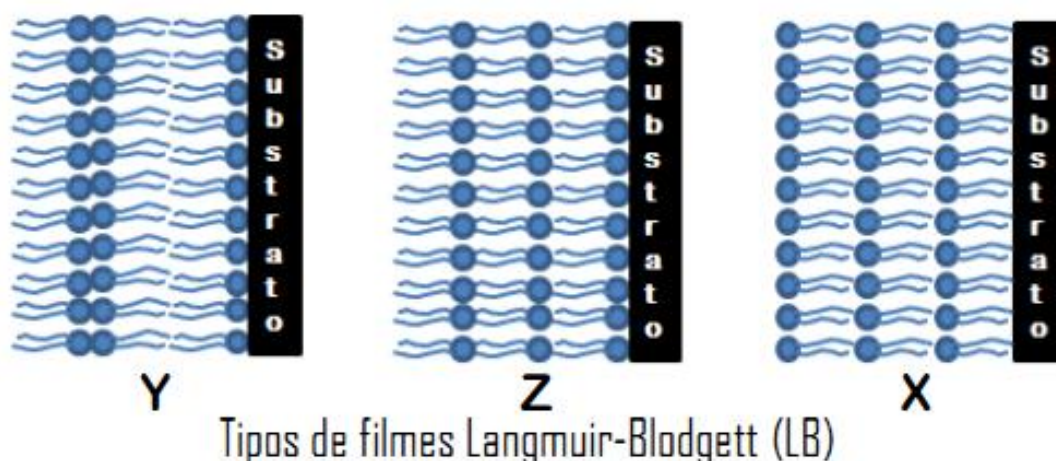


Figura 7: Tipos de filmes (X, Y e Z) obtidos pelo método de Langmuir – Blodgett.

Fonte: PAVINATTO (2010)

Em 1938, Irving Langmuir e Vincent J. Schaefer desenvolveram um método de deposição horizontal de filmes de Langmuir em substratos sólidos. Esses filmes são preparados através do contato horizontal do substrato com o filme, sendo transferido o filme formado sobre a subfase para toda a superfície do substrato. Os filmes obtidos podem ser altamente organizados e serem depositados como uma única camada ou

até estruturas com multicamadas. Para compostos anfifílicos ideais, os filmes de Schaefer também podem ser classificados como X ou Z dependendo da natureza do substrato (PETTY, 1996).

Os primeiros filmes de Langmuir-Blodgett de complexos β -dicetonatos de európio foram preparados na década de noventa, espalhando as moléculas de um ligante anfifílico sobre a superfície de uma solução de Eu^{3+} utilizada como subfase. Medeiros e colaboradores prepararam filmes LB de Eu^{3+} - dihexadecilfosfato através desse método, observando bandas de emissões mesmo com poucas camadas depositadas (MEDEIROS, SERRA, ZANIQUELLI, 1994).

Na mesma época, Dong-Jin Qian e colaboradores utilizaram outra metodologia para preparar os filmes de complexos de európio. Desta forma, utilizaram complexos aniônicos com contra-íons de cadeia longa previamente sintetizados para preparar filmes LB desses complexos. Os autores variaram os ligantes dos complexos e o tamanho da cadeia carbônica dos contra-íons. Em todos os filmes LB foi possível observar a intensificação das emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ e também das emissões $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$. Os autores atribuem essa intensificação a leve distorção da simetria local do íons Eu^{3+} , devido ao empacotamento denso e alta organização que leva uma diminuição da desativação térmica dos estados excitados. Além disso, complexos com ligantes assimétricos são mais influenciados do que os ligantes simétricos (QIAN, 1997) Os mesmos autores também estudaram o efeito da organização em complexos semelhantes de Sm e Tb, porém os efeitos na luminescência não foram significativos (QIAN, 1995).

Zhang, Yang e colaboradores prepararam filmes LB de uma série de complexos β -dicetonatos neutros utilizando o ácido aracnídico para auxiliar na organização das moléculas do complexo já que não apresentam caráter anfifílico. Os complexos estudados possuem fórmula geral $[\text{RE}(\text{L})_3\text{Phen}]$, onde $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} , Tb^{3+} e $\text{L} = \text{acac}$ (acetilacetona), tfa (trifluoroacetilacetona), hfa (hexafluoroacetilacetona) e tta (tenoiltrifluoroacetona). De acordo com a forma das isotermas os complexos foram divididos em duas classes. A classe 1, formada pelos complexos com as β -dicetonas acac , tfa e hfa que se orientam aleatoriamente na superfície da subfase ou se orientam abaixo das moléculas do ácido aracnídico (AA). A classe 2, formada pelos complexos com a β -dicetona tta , devido ao enxofre do grupo tiofeno e o grupo CF_3 as moléculas se organizam na superfície com o grupo fenantrolina em contato com o ar (ZHANG, YANG, 2001)

Wu e colaboradores estudaram o efeito dos ligantes neutros na estrutura e nas propriedades espectroscópicas dos filmes de LB de complexos do tipo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{L}$. Os ligantes utilizados foram: fenantrolina (phen), 2,2' - bipyridina (bipy), trifenilfosfinóxido (tpo) e água. Nos espectros de luminescência dos filmes LB AA: $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{L}$ (1:1), os complexos com ligante tpo apresentam maior intensidade de emissão e os com o ligante água menor intensidade. Os autores atribuem esse fenômeno ao fato do ligante tpo ser volumoso, protegendo o íon Eu^{3+} dos fenômenos de desativação. Além disso, o ligante possui vibrações de baixa energia evitando a desativação via multifônon. No mesmo trabalho os autores dividem os complexos em duas classes de acordo com o comportamento das isotermas dos filmes mistos $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{L}:\text{AA}$. Os complexos com os ligantes $\text{L} = \text{bipy}$, tpo e H_2O pertencem a classe dos complexos miscíveis com o ácido aracnídeo. O complexo com o ligante phen pertence a outra classe dos complexos imiscíveis com o ácido aracnídeo (WU, 2007).

Outros métodos diferentes para preparar filmes LB de complexos β -dicetonatos de lantanídeos também foram desenvolvidos, como por exemplo, funcionalização de ligantes com cadeias longas a fim de preparar complexos anfifílicos com as características necessárias para preparar os filmes LB. (WALES, 2016). Gomes e colaboradores sintetizaram e caracterizaram o ligante 3-hexadecilpentano-2,4-diona (Hhdacac) e seus complexos de Eu^{3+} [$\text{Eu}(\text{hdacac})_6$]. $2\text{H}_2\text{O}$, [$\text{Eu}(\text{hdacac})_6(\text{phen})$] e [$\text{Eu}(\text{hdacac})_6(\text{tta})$]. Além disso, foram preparados filmes LB do tipo Z através da formação de filmes de Langmuir do ligante hdacac sobre a superfície de uma solução de Eu^{3+} utilizada como subfase (GOMES, 2008). Xiang e colaboradores preparam filmes LB com complexos ternários de európio ($\text{Eu}(\text{tta})_3$) e os ligantes neutros anfifílicos 4,4'-dinonil-2,2'-dipiridil (DNDDPy) e 4'-(4-metilfenil)-2,2':6',2''-terpyridina (MPTPy) (XIANG, 2006).

Recentemente, Adati e colaboradores preparam uma série de complexos tetrakis β -dicetonatos de lantanídeos representados por $\text{Q}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_4]$, onde β -dic = tenoiltrifluoroacetona (tta) ou bultimetoxidibenzoilmetano (bmdm) e contra-íons Q^+ = tetraetilamônio, tetrabutilamônio ou didodecildimetilamônio, o qual são candidatos em potencial para o preparo de filmes LB. (ADATI, 2019 e ADATI, 2010). Os autores já haviam reportado previamente estudos de alguns filmes LB desses complexos (ADATI, 2009 e ADATI, 2012).

No entanto, apesar de muitos trabalhos descreverem diversas propriedades dos filmes LB desses complexos luminescentes, muitos deles não correlacionam as

propriedades espectroscópicas com o nível de organização desses filmes. Além disso, para entender como a conformação desses sistemas (sólido, filme de Langmuir e filmes Langmuir-Blodgett) influenciam nas propriedades luminescentes faz-se necessário um monitoramento *in situ* desta propriedade durante a preparação do filme de Langmuir. Esse monitoramento *in situ* é importante na elucidação de mecanismos de excitação, transferência de energia e emissão, e como esses mecanismos são influenciados durante a auto-organização das moléculas na interface ar-água (OLIVEIRA, 2016).

2.3 Intensificação da luminescência pelo plasmon de superfície (*Surface plasmon enhancement luminescence – SPEL*)

Uma das maneiras de aumentar a eficiência de polímeros ou vidros dopados com Ln^{3+} para construção de amplificadores e fibras óticas de alta eficiência é aumentar a concentração dos íons lantanídeos. Porém o aumento da concentração desses íons favorece a aproximação dos mesmos dando lugar a supressão da luminescência por concentração de íons emissores (KAUR, 2012). Em aplicações biológicas como fluoroimunoensaios e sensores óticos *in vivo*, onde as reações ocorrem em meio aquoso, a diminuição na eficiência deve-se a supressão da luminescência devido ao acoplamento com os modos vibracionais das moléculas do solvente (NABIKI, DEKI, 2003). Neste contexto, a intensificação da luminescência de alguns materiais devido ao efeito plasmon de superfície de nanopartículas de metais nobres, aumentou a gama de aplicações desses filmes.

Essa intensificação da luminescência pode ser observada através da organização de sistemas luminescentes sobre a superfície de nanoestruturas metálicas (SOUZA, et.al. 2016 e WANG, et.al. 2008) Dos materiais mais utilizados para essa finalidade destacam-se os complexos de európio, pois o íon európio(III) possui níveis de energia populados ($^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$) em ressonância com a banda plasmon de nanopartículas de prata esféricas e exibe bandas finas em regiões do espectro visível. (UEKAWA, 1998).

O efeito plasmon é a oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução do metal induzida pelo campo eletromagnético incidente (**Figura 8a**). Esta onda de excitação dos elétrons gera uma separação de cargas periódicas formando dipolos momentâneos que exibem magnitude máxima na superfície das nanopartículas. Esse fenômeno ocorre somente quando as partículas são menores do que o comprimento

de onda da radiação incidente (GRASSESCI, TOMA, 2017). O comprimento de onda de oscilação na absorção plasmon depende de muitos fatores, entre eles o tamanho médio, a forma, constante dielétrica do metal, índice de refração do meio em que as nanopartículas se encontram e agregação das partículas. Nanopartículas de metais nobres como Au, Ag e Cu apresentam absorção de luz pelo plasmon na regiões do visível (**Figura 8b**) (PEIRIS; McMURTRIE; ZHU, 2016)

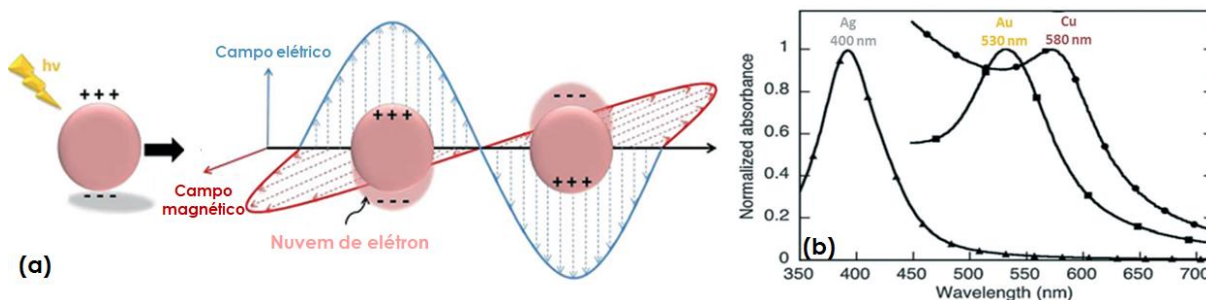


Figura 8: (a) Esquema da ressonância plasmônica de superfície localizada. (b) Bandas de absorção do plasmon de superfície das NPs de Au, Ag e Cu. **Fonte:** Adaptado pelo autor de (PEIRIS; McMURTRIE; ZHU, 2016)

O aumento do tamanho das partículas resulta em um deslocamento da banda plasmon para a região do vermelho. Além disso, quando as partículas atingem tamanhos maiores que 160 nm, polarizações transversais e longitudinais surgem gerando quadrupolos que aparecem no espectro como duas bandas. Essas polarizações oscilantes intensifica o campo elétrico próximo a superfície da nanopartícula, que são maiores em partículas que exibem pontas ou descontinuidades na superfície. Quando as nanopartículas se aproximam, como no caso de agregação, a radiação eletromagnética excitante pode induzir um acoplamento plasmônico entre as nanopartículas vizinhas, intensificando o campo elétrico nesta região de interação desses dipolos chamada de “*hot spot*”. Em geral, o acoplamento eletromagnético das nanopartículas se torna efetivo quando as distâncias entre as partículas são 5 vezes menores que o raio da nanopartícula. (GRASSESCI, TOMA, 2017). A **Figura 9** mostra os dipolos e quadrupolos oscilantes induzidos pela excitação transversal e/ou longitudinal da radiação eletromagnética e a formação dos *hots spots*.

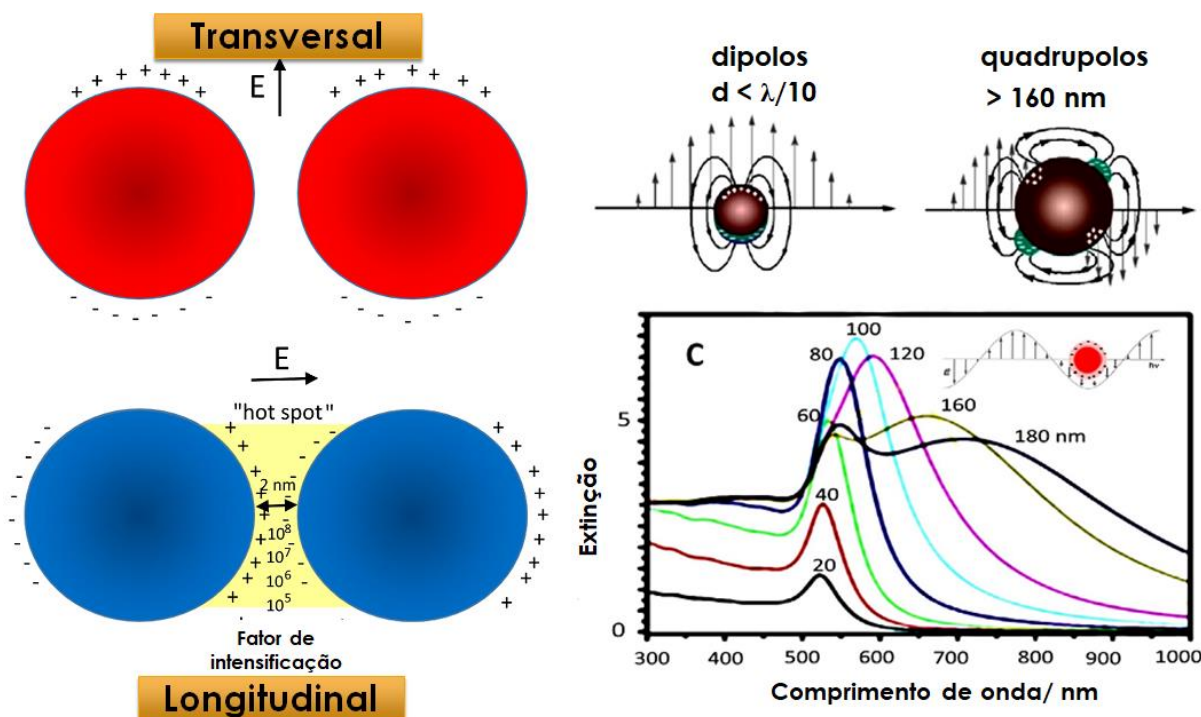


Figura 9: Excitação transversal e longitudinal das oscilações dos dipolos elétricos entre um par de NPs. Dipolos e quadrupolos induzidos pela radiação eletromagnética excitando pequenas ou grandes nanopartículas, e os espectros de extinção baseados na teoria de Mie para NPs esféricas de Au. **Fonte:** Adaptado pelo autor de (GRASSESCI, TOMA, 2017)

Em 1974, M. Fleischmann, P.J. Hendra e A.J. McQuillan observaram uma forte intensificação do sinal Raman de piridinas adsorvidas em eletrodos de prata com superfície rugosa. Esse fenômeno ficou conhecido posteriormente como efeito SERS (Surface enhanced Raman spectroscopy) e vem sendo estudado até hoje (GRASSESCI, TOMA, 2017). Neste mesmo contexto, Dextrage (1970) e Barnes (1999) realizaram estudos pioneiros das propriedades luminescentes de íons Eu(III) muito próximos da superfície de um espelho de prata (DEXHAGE, 1970). Todos os experimentos foram preparados através da deposição de complexos de Eu(III) sobre a superfície metálica fina recoberta com um filme LB de um espaçador orgânico (DEXHAGE, 1970 e AMOS; BARNES, 1999).

Em 1985, Malta e colaboradores estudaram o efeito de pequenas partículas de prata no espectro de emissão de vidros fluoroboratos dopados com íons Eu^{3+} . Os autores observaram uma intensificação da luminescência significativa, dependente da frequência de excitação e da concentração das partículas (MALTA; et. al. 1985).

Estudos em solução começaram a ser desenvolvidos por Nabika e Deki em 2003, os quais observaram a intensificação da luminescência de soluções do

complexo [Eu(dinic)] (dinic = ácido dinicotínico) com nanopartículas de prata discutindo a dependência da intensificação com a concentração, tamanho e morfologia das nanopartículas de prata. Os autores sugeriram que o fator de intensificação é fortemente influenciado pelo tamanho das nanopartículas; e que essa intensificação da luminescência ocorre devido a distorção do campo ligante gerado pela interação das moléculas do complexo com as nanopartículas de prata durante a formação de agregados (NABIKA, 2003).

Sun e colaboradores propõem que a intensificação da luminescência de complexos de Eu(III) com β -dicetona ocorre devido a formação de agregados do complexo ao redor da superfície das nanopartículas de prata. A luminescência do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] foi intensificada na presença das nanopartículas de prata, porque os grupos tiofeno do ligante interagem com as nanopartículas de Ag. Contrariamente, a luminescência dos complexos [Eu(dbm)₃(H₂O)₂] foi suprimida na presença de Ag (SUN, ZHENG, YANG, 2006).

Wang et Al. realizou estudos cinéticos da fotoluminescência de soluções de complexos Eu(III)dpa, onde dpa é o ácido dipicolínico, na presença de nanopartículas de prata com diâmetro de 5 nm. Os autores observaram que a intensificação devido ao aumento da concentração de nanopartículas de prata, é mais forte para a transição induzida por dipolo elétrico ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) do que a induzida por dipolo magnético ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$). A presença das nanopartículas de prata não influenciou significativamente no tempo de vida do estado excitado. Portanto os autores atribuíram que a intensificação da luminescência ocorre devido a um acoplamento entre as transições dos centros luminescentes excitados e a ressonância plasmônica de superfície. (WANG, et.al. 2008).

Somente em 2009 um estudo espectroscópico completo desses sistemas em solução foi realizado por Fang e colaboradores. Soluções do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] em DMF contendo nanopartículas de prata foram utilizadas para o estudo da intensificação/supressão da luminescência, e sua dependência com a concentração de complexo e nanopartículas de prata. Os resultados foram discutidos com base nos espectros de absorção, excitação e emissão, e curvas de decaimento dinâmico da luminescência. Os autores observaram que em altas concentrações do complexo há a formação de excímeros que contribuem para a supressão da luminescência, porém a presença das nanopartículas de prata diminui essa interação entre as moléculas do complexo. O aumento da concentração de prata aumentou o

tempo de vida para as soluções com maior concentração de complexo. A intensificação da luminescência é atribuída ao aumento da taxa de decaimento radiativo, devido a intensificação do campo local ao redor do íon Eu^{3+} , enquanto a taxa de decaimento não-radiativo diminui devido a diminuição de transferência de energia entre as moléculas do complexo. A supressão da luminescência é atribuída a competição, entre a absorção da radiação de excitação pelas nanopartículas de Ag ou pelos complexos. (FANG, et. al. 2009).

Em 2016 Santos, Malta E Carneiro desenvolveram modelos teóricos para explicar a influência das nanopartículas de prata nos mecanismos de luminescência de íons Eu(III) . O modelo simula a migração das moléculas do complexo de Eu(III) em direção as nanopartículas esféricas, com o mesmo tamanho e organizadas em uma rede cúbica. Os autores assumiram uma esfera imaginária de raio R_0 (metade do parâmetro de cela unitária cúbica) centrada na nanopartícula, onde os íons emissores estão distribuídos homogeneamente. A **Figura 10a** mostra um esquema do modelo proposto. (CARNEIRO NETO, et.al. 2019).

Um diagrama de níveis energia (**Figura 10b**) foi construído para o desenvolvimento dos cálculos teóricos. Para os cálculos foi considerado que o número de íons emissores na esfera imaginária tem que ser igual na ausência e na presença das nanopartículas. O campo efetivo que interage com o íon Eu(III) foi calculado considerando a constante dielétrica do meio, índice de refração e a polarizabilidade da nanopartícula quando ela interage com o campo eletromagnético.

Levando em conta o modelo e as considerações feitas, foram calculadas as intensidades de emissão na ausência (**Equação 11a**) e na presença (**Equações 11b**) das nanopartículas:

$$I_{12} = \hbar\omega_{12}W_{12}N\eta_2 \quad (11a)$$

$$I_{12}^* = \hbar\omega_{12}4\pi C^*W_{12}^* \int_a^{R_0} \eta_2^*(R)R^2 dR \quad (11b)$$

Onde $\hbar\omega_{12}$ é a energia da transição, W_{12} é taxa de decaimento radiativo para o nível 7F_2 , N é o número total de íons emissores e η_2 é a população normalizada do nível 5D_0 . Na **equação 11b** os asteriscos indicam a presença de nanopartículas de prata e C^* é a concentração de íons emissores, calculado pela **Equação 12**.

$$\frac{C^*}{C} = \frac{D^3}{\left(\frac{4\pi}{3}\right)(R_0^3 - a^3)} \quad (12)$$

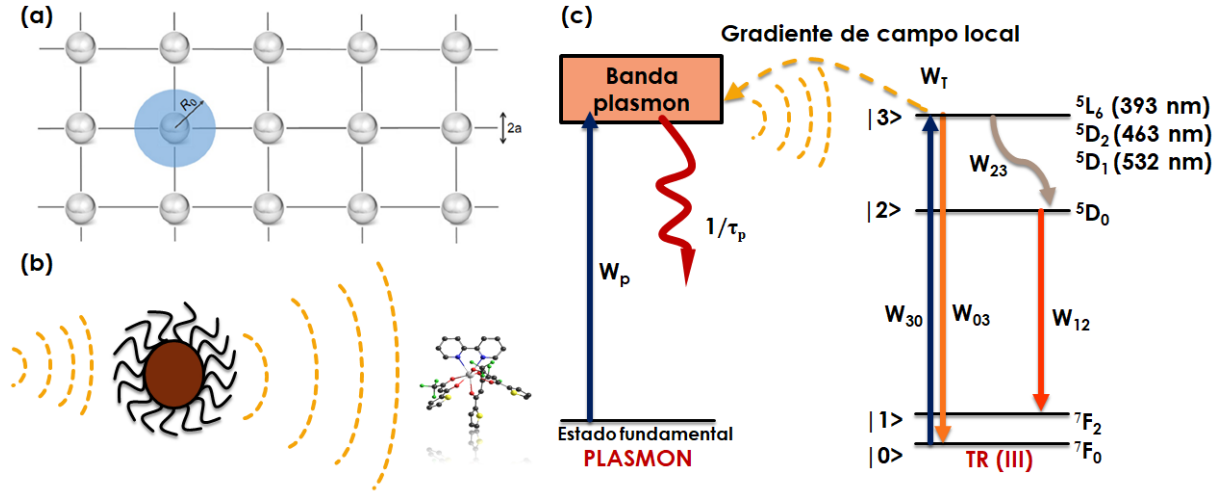


Figura 10: (a) Distribuição uniforme idealizada em uma rede cúbica das NPs de Ag com tamanho médio igual a $2a$ e R_0 igual ao raio da cela unitária. (b) Intensificação do gradiente de campo local Diagrama de níveis de energia usados para os cálculos.

Fonte: CARNEIRO NETO, et. al. 2019. Adaptado pelo autor

Levando em conta os efeitos de absorção e espalhamento foram calculados as taxas das transições em função da distância com a nanopartícula. Através desses cálculos, foi possível concluir que o decaimento não-radiativo responsável por popular o nível emissor do íon Eu(III) não depende da presença das nanopartículas. Também foi considerado nos cálculos a probabilidade de transferência não-radiativa de energia dos Eu^{3+} para as nanopartículas, provocando uma supressão da luminescência. A transferência de energia inversa (nanopartícula- Eu^{3+}) não ocorre devido ao curto tempo de vida da banda plasmon ($\sim 10^{-14}$) (SANTOS; MALTA, 2016).

A razão de intensificação (C_R) quantifica o efeito das nanopartículas na intensidade de emissão da espécie luminescentes. Essa razão depende do balanço entre o gradiente de campo local elevado do plasmon de superfície e das contribuições das transferências de energia não-radiativas, esses efeitos podem levar a intensificação ou supressão da luminescência. Essa razão pode ser calculada pela

Equação 13:

$$C_R = \frac{I_{12}^*}{I_{12}} = \frac{W_{23}W_{pm}\tau_p}{W_{30}} \left\{ \frac{M}{W_{23}} + \frac{1}{\sqrt{QW_{23}}} \frac{L - MQ/W_{23}}{R_0^3 - a^3} \left[\arctg \left(\sqrt{\frac{W_{23}}{Q}} R_0^3 \right) - \arctg \left(\sqrt{\frac{W_{23}}{Q}} a^3 \right) \right] \right\} \quad (13).$$

$$M = \frac{W_{30}^*}{W_{pm}\tau_p} \quad L = k + 2\alpha^2 M \quad Q = k + 2\alpha^2 W_{03}^*$$

Onde τ_p é o tempo de vida da banda plasmon e as taxas das transições envolvidas, W , estão indicados na **Figura 10b**.

Observando o diagrama de níveis de energia da **Figura 10b** nota-se que o nível de energia 5D_0 (principal nível de emissão dos Eu^{3+}) não está em ressonância com a banda plasmon das nanopartículas, enquanto os níveis 5L_6 , 5D_1 e 5D_2 está em ressonância com a banda plasmon. Isso significa que as taxas de emissão radiativa W_{12} são afetadas somente pela mudança do índice de refração do meio devido as nanopartículas enquanto as taxas W_{30} e W_{03} são também influenciadas pela distância ao campo local. A população dos níveis 5L_6 , 5D_1 e 5D_2 é diretamente influenciada pela transferência de energia não-radiativa desses níveis para a banda plasmon, pelo gradiente desse campo que é extremamente alto e pelo decaimento não-radiativo W_{23} que não é afetado pela presença das nanopartículas. O balanço entre esses três mecanismos que determina o comportamento da razão de intensificação (C_R), isto é, o comportamento da razão C_R é determinado principalmente pela influência do plasmon das nanopartículas na população dos níveis 5L_6 , 5D_1 e 5D_2 (CARNEIRO NETO, et.al. 2019).

Recentemente, vem sendo reportados estudos semelhantes sobre o efeito de nanopartículas metálicas na luminescência, com outros íons lantanídios: complexos de samário em matrizes poliméricas (KAUR, et.al., 2012); nanopartículas blue-upconverters dopados com túlio (WANG, et.al., 2019); nanopartículas de NaYFPO_4 dopados com disprósio (ZHAO, et.al., 2019); entre outros trabalhos.

A incorporação de nanopartículas de metais nobres nos filmes de materiais luminescentes é uma possibilidade de modificar ou intensificar suas propriedades, aumentando a gama de potenciais aplicações que requerem uma conformação 2D. A incorporação das nanopartículas nos filmes de complexos luminescentes pode ser feito através de dois métodos distintos. O primeiro método consiste na preparação de um filme misto das nanopartículas com os luminóforos, preparados a partir de uma mistura de soluções em clorofórmio das NPs e dos compostos luminescentes (**Figura 11a**). No segundo método uma solução aquosa das nanopartículas é utilizada como subfase e, então, certo volume de uma solução do composto luminescentes é espalhada na interface ar/água. As nanopartículas são capturadas da subfase, devido

a interação formada com o composto luminescente, como mostra a **Figura 11b** (SANFELICE, GONÇALVES, BALOGH 2014).

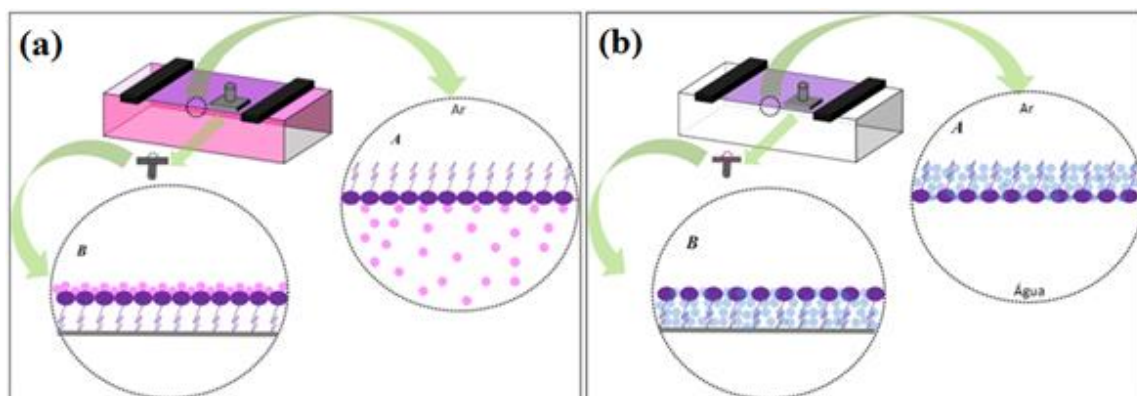


Figura 11: Métodos de incorporação das nanopartículas nos filmes moleculares: (a) captura das nanopartículas da subfase e (b) a preparação de filmes mistos.

Fonte: SANFELICE, GONÇALVES, BALOGH (2014)

Lakowicz e colaboradores descreveram o efeito da distância entre o luminóforo e filmes de prata depositados em vidro (SIFs), na intensificação da luminescência de dois derivados de nitrobenzoxadiazol de cadeia longa. A técnica de preparação de filmes LB foi utilizada para depositar os luminóforos e as distâncias luminóforo-SIFs foi determinada pela deposição de várias camadas de ácido esteárico. Os autores observaram que o fenômeno de intensificação da luminescência diminui com o aumento da distância entre o luminóforo e o filme de prata. O menor fator de intensificação (4x) observado quando o luminóforo se encontrava à 90 nm da superfície do SIFs (RAY; BADUGU; LAKOWICZ, 2006).

Filmes mistos do polímero luminescente poly(3-hexiltiofeno) (P3HT) com NPs de Ag foram preparados por spin-coating por Nandi e colaboradores. Os filmes apresentaram uma espessura de ~50 nm e foi observado uma intensificação da luminescência de até 8 vezes em comparação ao polímero puro. O mesmo fenômeno não foi observado nas soluções precursoras, indicando que a conformação bidimensional influenciou significativamente nas propriedades óticas (KUILA; GARAI; NANDI, 2007)

Utilizando -se de uma técnica com controle maior da espessura dos filmes, Langmuir-Schaefer (LS), Balogh e colaboradores prepararam dois tipos de filmes de Langmuir poly(3-hexiltiofeno) (P3HT) com NPs de Au. O primeiro tipo foi preparado através da formação de filmes de Langmuir do P3HT sobre uma subfase composta

por uma solução aquosa de NPs de Au formando filmes “sanduichados”, e o segundo tipo foi preparado filmes mistos do polímero com as NPs. Os autores observaram uma intensificação da luminescência em até ~14000 vezes, em relação ao polímero puro, no caso dos filmes mistos. As imagens de microscopia de fluorescência mostraram que os filmes mistos apresentaram uma intensificação maior do que os filmes “sanduichados”, além de se apresentarem mais homogêneos (SANFELICE; GONÇALVES; BALOGH, 2014)

Neste contexto, surgem dois fatores importantes que podem favorecer a intensificação da luminescência: a conformação desses compósitos luminescentes em sistemas bidimensionais (filmes finos e organizados) e a distância dos luminóforos às nanopartículas plasmônica. Desta forma, este trabalho visa uma investigação dos efeitos nas propriedades luminescentes, das nanopartículas de pratas quando incorporadas em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de complexos β – dicetonados de Eu^{3+} . Para isso será realizado medidas da luminescência *in situ* durante a preparação dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett.

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho consistem em otimizar os parâmetros relacionados às medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*), relacionar as propriedades luminescentes com a organização molecular 2D dos filmes e analisar a intensificação da luminescência de filmes mistos de nanopartículas de Ag e complexos β -dicetonados de Eu^{3+} . Esses objetivos foram atingidos através do desenvolvimento das seguintes etapas:

1. Obtenção, caracterização das nanopartículas de prata recobertas com ácido oleico e oleilamina (Ag@AO-OL)
2. Obtenção, caracterização e espectroscopia dos complexos neutros com fórmula geral $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$ sendo $\beta\text{-dic}$ = tenoiltrifluoroacetona (tta) e bultilmetoxidibenzoilmetano (bmdm), e L = 1,10-fenantrolina (phen); e dos complexos aniônicos com fórmula geral $\text{Q}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$, sendo $\beta\text{-dic}$ = tenoiltrifluoroacetona (tta) e bultilmetoxidibenzoilmetano (bmdm), L = ânions mercaptopropiônico (mpa) ou p-mercaptopbenzóico (mba) e Q = cátions quaternários de amônio $[\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{N}]^+$ ou $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$;
3. Preparação e caracterização dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett dos complexos e das nanopartículas de Ag@AO-OL ;
4. Preparação e caracterização de filmes de Langmuir e LB mistos: $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{Ag@AO-OL}$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}:\text{Ag@AO-OL}$.
5. Espectroscopia de fotoluminescência dos filmes de Langmuir e LB mistos preparados.
6. Avaliação da influência da organização bidimensional das moléculas e do plasmon de superfície das nanopartículas de Ag nas propriedades luminescentes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes, vidrarias e demais acessórios que foram utilizados na elaboração desta pesquisa estavam disponíveis ou foram adquiridos pelo Laboratório de Materiais Luminescentes (LML) e pelo Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides (LMMC). A **Tabela 2** apresenta a descrição dos reagentes e solventes orgânicos que foram empregados em todos os experimentos. Na **Figura 12** encontra-se as fórmulas químicas estruturais dos surfactantes, β -dicetonas, ligantes e sais de amônio quaternário utilizados neste trabalho.

Tabela 2: Reagentes e solventes orgânicos utilizados na síntese e caracterização das nanopartículas e dos complexos obtidos.

Reagente	Fórmula molecular	Procedência
Nitrato de prata 99,8%	AgNO ₃	Aldrich
Etilenoglicol 97%	C ₂ H ₄ (OH) ₂	Fluka
ácido cis-9-octadecenóico 90% (ácido oleico)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Aldrich
cis-9-octadecenilamina 70% (oleilamina)	C ₁₈ H ₃₇ N	Aldrich
Óxido de európio 99,99%	Eu ₂ O ₃	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico 37% m/v	HCl	Synth
Etanol 99,9%	C ₂ H ₅ OH	J.T. Baker
Acetona P.A.	CH ₃ COCH ₃	Merck
Hidróxido de sódio P.A.	NaOH	Sigma-Aldrich
Tenoiltrifluoracetona 99%(Htta)	C ₈ H ₅ F ₃ O ₂ S	Sigma-Aldrich
bultilmetoxidibenzoilmetano 97% (Hbmdm)	C ₂₀ H ₂₁ O ₃	Neo-Heliopan
1,10 fenantrolina	C ₁₂ H ₈ N ₂	Sigma-Aldrich
Ácido mercaptopropiônico (Hmpa)	C ₃ H ₆ O ₂ S	Sigma-Aldrich
Ácido p-mercaptobenzóico (Hmba)	C ₇ H ₆ O ₂ S	Sigma-Aldrich
Brometo de didodecildimetilamônio 98%(DDDA)	[C ₂₆ H ₅₆ N]Br	Sigma-Aldrich
Brometo de dioctadecildimetilamônio 98% (DODA)	[C ₃₈ H ₈₀ N]Br	Sigma-Aldrich
Clorofórmio	CHCl ₃	Merck
Água MiliQ*	H ₂ O	18,2 MΩ cm ⁻¹ e pH = 5,8-

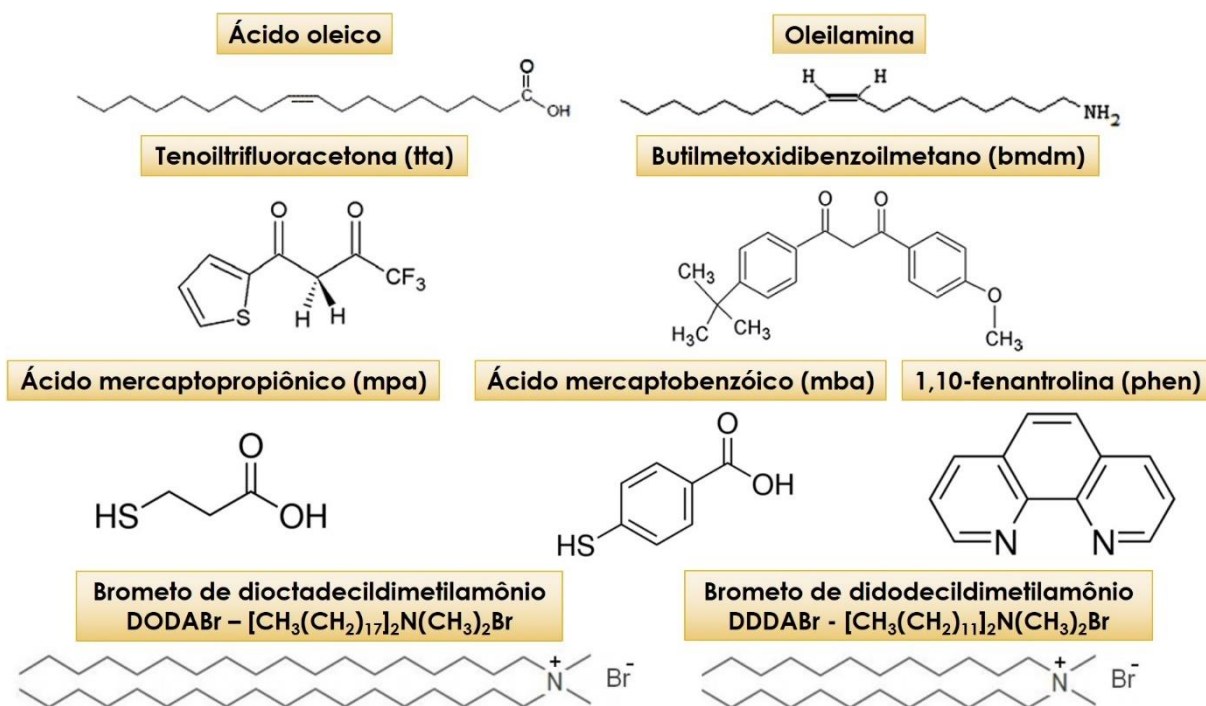


Figura 12: Fórmulas químicas estruturais dos surfactantes, β -dicetonas, ligantes e sais de amônio quaternário utilizados. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

4.1. Síntese das NPs de prata com ácido oleico e oleilamina (Ag@AO-OL)

As nanopartículas de Ag@AO-OL foram obtidas de acordo com o método poliol, onde os íons de prata são reduzidos pelo etilenoglicol e as nanopartículas de Ag são estabilizadas pela mistura de ácido oleico (AO) e oleilamina (OL) (LIU, et.al. 2004). Em um balão de três bocas dissolveu-se 2 mmol de AgNO_3 em 20 mL de tetraetilenoglicol e a solução foi aquecida até 60 °C, o qual foi adicionado ácido oleico e oleilamina (razão molar Ag:AO:OL igual a 2:1:1), mantendo o aquecimento até 80 °C com o sistema em refluxo por 30 min. sob agitação. As partículas foram isoladas do meio por centrifugação e lavadas três vezes com acetona.

4.2 Síntese dos complexos aniônicos $\text{Q}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$ e dos complexos neutros $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$

Os aqua-complexos, utilizados como precursores e os complexos neutros foram preparados seguindo o método desenvolvido por Melby e colaboradores (MELBY, et.al.; 1964). Os complexos aniônicos foram preparados de acordo com o método descrito por Souza e colaboradores (SOUZA, et.al. 2016). Os fluxogramas das sínteses dos complexos aniônicos e neutros utilizados neste trabalho estão apresentados na **Figura 13 a e b**, respectivamente.

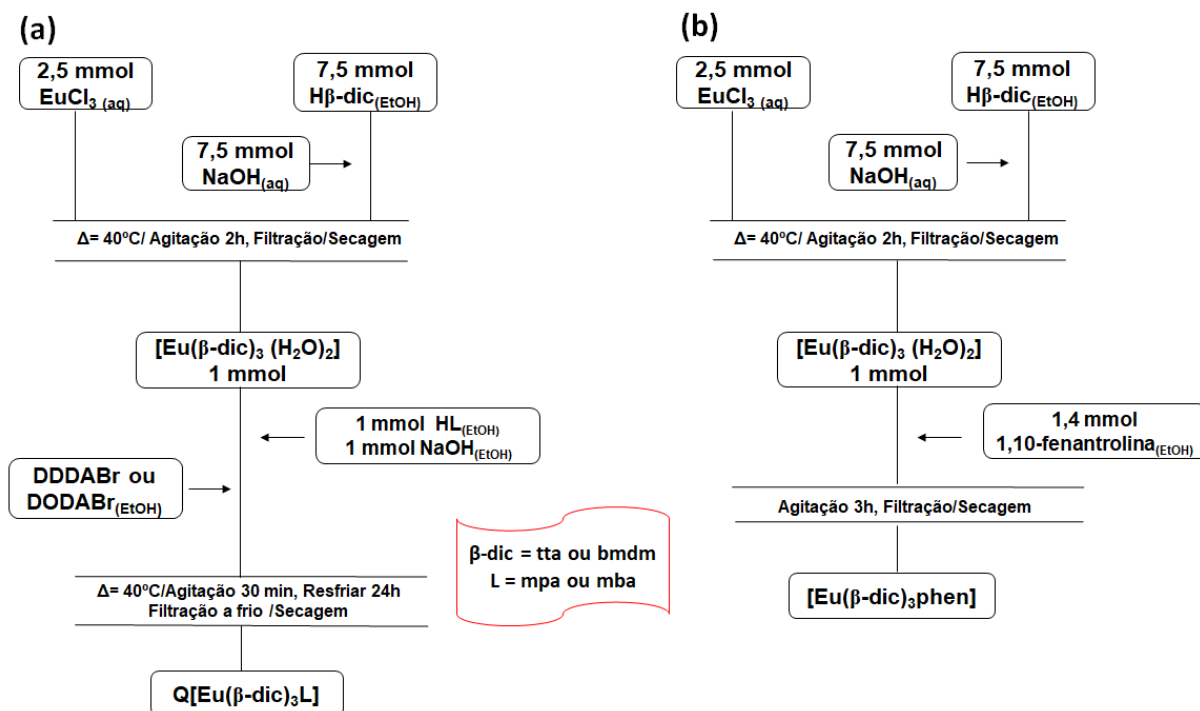


Figura 13: Fluxograma da preparação dos: (a) complexos aniônicos de fórmula geral $\text{Q}[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$ (b) complexos neutros de fórmula geral $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

4.2.1 Preparo da solução de EuCl_3 0,1 mol L^{-1}

A solução de cloreto de európio(III) foi preparada a partir de 5 mmol de Eu_2O_3 suspensos em 15 mL de água destilada e 2,5 mL de solução concentrada de ácido clorídrico. Após completa solubilização do óxido de európio, ajustou-se o pH da solução para 5,0 através de sucessivas evaporações e adições de água. E, por fim, completou-se o volume de solução até 100 mL. A solução preparada foi titulada com EDTA 0,01 mol L^{-1} .

4.2.2 Síntese dos complexos precursores $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Foi solubilizado 7,5 mmol de Htta em 15 mL de etanol anidro, em seguida foi adicionado lentamente 4,5 mL de uma solução aquosa de 7,5 mmol de NaOH. A mistura foi deixada em agitação durante 30 min. e logo em seguida adicionou-se 15,34 mL da solução de EuCl_3 e água até completar o volume de 50 mL. Deixou-se sob agitação durante aproximadamente 2 h, onde foi observada a formação de um sólido amarelo. O sólido foi filtrado, lavado com etanol, seco em dessecador e caracterizado.

A síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi realizada de modo análogo ao descrito acima, substituindo-se apenas o respectivo ligante.

4.2.3 Síntese dos complexos aniônicos $Q[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})]$

Inicialmente 1 mmol do ligante ($\text{L} = \text{mpa}$ ou mba) foi dissolvido em 15 mL de etanol anidro juntamente com 1 mmol de NaOH. A esta solução foi adicionado 1 mmol do complexo precursor $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\beta\text{-dic} = \text{tta}$ ou bmdm) e 1 mmol do sal quartenário de amônio ($\text{Q} = \text{DODA}$ ou DDDA) dissolvidos em 15 mL de etanol anidro. A mistura resultante foi mantida sob aquecimento a 40 °C e agitação. Após 30 min. a precipitação do complexo iniciou turvando a solução. A suspensão foi então resfriada a - 5 °C e, após 24 h, filtrada a frio. O filtrado foi lavado com etanol gelado, seco e guardado sob vácuo em dessecador.

4.2.4 Síntese do complexo $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$

Uma solução etanólica do complexo precursor $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\beta\text{-dic} = \text{tta}$ ou bmdm) foi preparada solubilizando 1 mmol do mesmo em 8 mL de etanol anidro. Foi dissolvido 1,2 mmol do ligante 1,10-fenantrolina em 2 mL de etanol anidro. A solução do ligante foi adicionada sobre a do precursor, sob agitação e aquecimento (50 °C). O sólido formado foi filtrado, lavado com etanol, seco em dessecador e caracterizado.

A **Figura 14** exhibe as imagens digitais dos complexos sob luz branca e sob lâmpada ultravioleta longo (UVA) com máximo de comprimento de onda em aproximadamente 384 nm. As principais características de cada complexo, tais como fórmula proposta, massa molar e os valores de rendimento das sínteses estão descritos na **Tabela 3**.

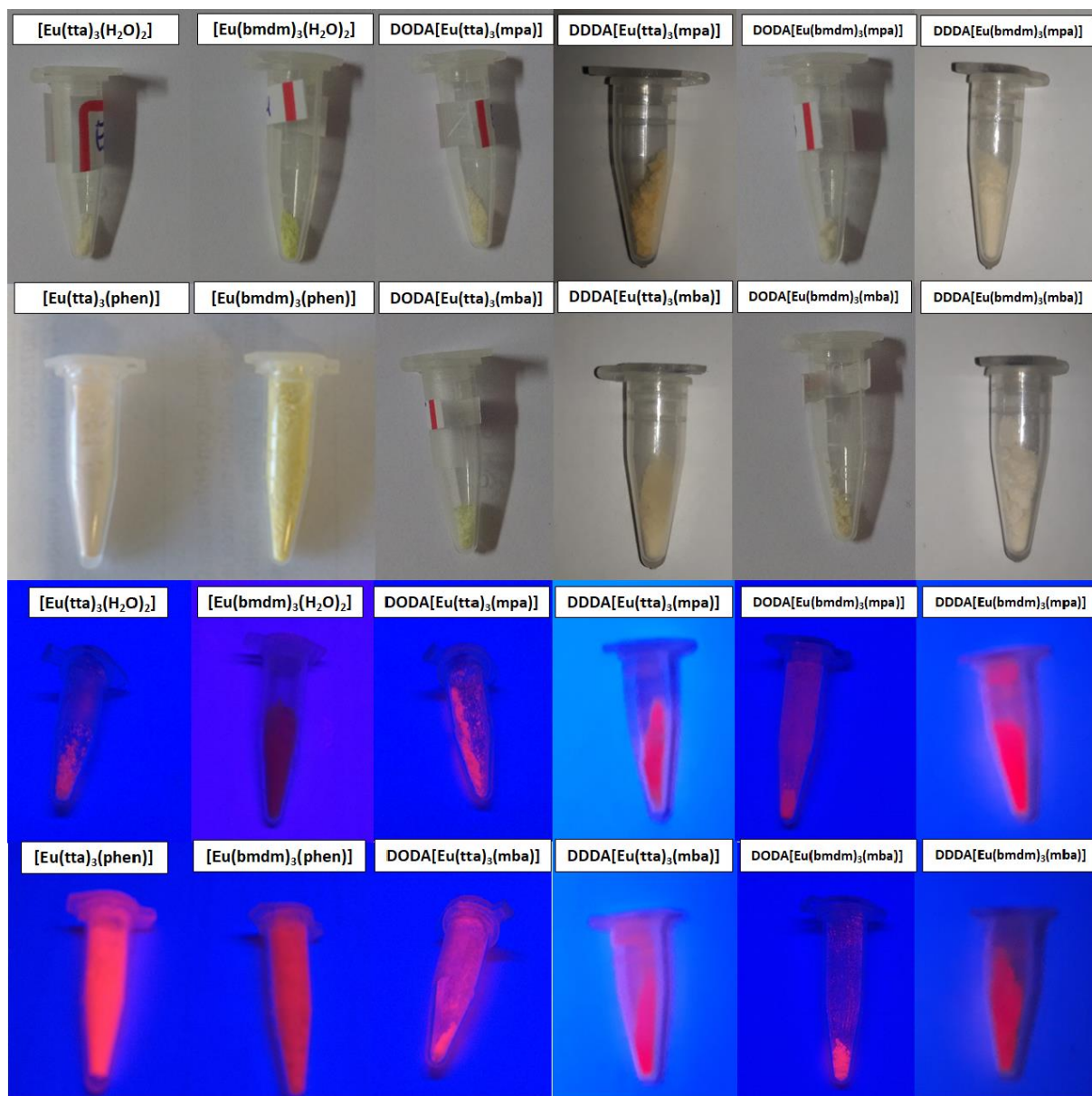


Figura 14: Imagens digitais dos complexos precursores, aniônicos e neutros obtidos.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Tabela 3: Fórmula, massa molar proposta e rendimento dos complexos sintetizados.

Complexo	Massa molar/ g mol ⁻¹	Rendimento/ %
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	851,54	62
[Eu(tta) ₃ (phen)]	995,71	65
[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	1116,17	80
[Eu(bmdm) ₃ (phen)]	1260,34	50
DODA[Eu(tta) ₃ (mpa)]	1516,09	47
DODA[Eu(tta) ₃ (mba)]	1565,14	36
DDDA[Eu(tta) ₃ (mpa)]	1347,79	9
DDDA[Eu(tta) ₃ (mba)]	1396,84	20
DODA[Eu(bmdm) ₃ (mpa)]	1780,72	55
DODA[Eu(bmdm) ₃ (mba)]	1829,77	60
DDDA[Eu(bmdm) ₃ (mpa)]	1612,42	32
DDDA[Eu(bmdm) ₃ (mba)]	1661,47	41

4.3. Preparo dos Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

Foram preparadas soluções em clorofórmio de todos os complexos com concentração de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e suspensão das Ag@AO-OL também em clorofórmio com concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$. Todos os experimentos foram realizados utilizando o sistema KSV MINITROUGH equipado com cuba de Teflon® (área de superfície total de 243 cm^2 e volume de 250 mL) e o emprego de papel de filtro como sensor de pressão utilizando o método da placa de Wilhelmy. Um volume pequeno da ordem de μL das soluções foram espalhados gota a gota sobre a subfase. O sistema foi então deixado em repouso durante 10 min. para a evaporação completa do solvente e para atingir o equilíbrio da pressão de superfície. Para obter as isotermas $\pi - A$, as barreiras móveis da cuba, também revestidas de Teflon® foram utilizadas para comprimir os filmes na interface ar-água com velocidade de 5 mm min^{-1} .

Para a preparação de filmes LB, foram utilizados substratos vítreos de dimensão $20 \times 20 \times 0,15 \text{ mm}$, substratos de quartzo de dimensão $30 \times 30 \times 1 \text{ mm}$ e substratos de silício $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}$ (comprimento x largura x espessura) dependendo do tipo de análise realizada. Os substratos foram aquecidos por 10 min. em solução contendo água deionizada e solução 5% de Extran®; para limpeza efetiva dos substratos, utilizou-se banho ultrassônico por 10 min. e lavados com água deionizada. Foram realizadas imersões dos substratos em soluções de acetona e álcool isopropílico, seguidas de aquecimento por 10 min. Para finalizar o procedimento, os substratos foram mantidos em estufa a 100°C durante 30 min.

O processo de hidrofiliação foi realizado em três etapas. Em cada etapa, os substratos foram submersos e mantidos durante 10 min. na sequência em: solução de NH_4OH e H_2O_2 em proporção 3:1 (v/v), acetona e álcool isopropílico, todas aquecidas a 80°C . Para finalizar os substratos foram mantidos em estufa a 100°C durante 30 min. Após realizados os processos de limpeza e hidrofiliação dos substratos vítreos, estes foram utilizados para a preparação de filmes LB. Os parâmetros de deposição utilizados foram:

Pressão de superfície: 15, 20 ou 30 mN m^{-1}

Velocidade de imersão do substrato: 2 mm min^{-1}

Tempo de espera (quando imerso): 60 s

Velocidade de emersão do substrato: 4 mm min^{-1}

Tempo de espera (quando emerso): 600 s

4.4 Técnicas de caracterização das nanopartículas Ag@AO-OL e dos complexos

A maioria dos equipamentos utilizados são disponibilizados pelo IQ – UNESP – Araraquara com exceção de alguns que estão devidamente indicados no texto.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em equipamento Rigaku Rotaflex RU-200B, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 KV, corrente 40 mA, no intervalo de 30° a 90° em 2θ e velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

As análises termogravimétricas (*Thermogravimetric analysis*, TGA) e térmica diferencial (*Differential thermal analysis*, DTA) foram obtidas em um equipamento SDT 2960, fabricado pela *TA Instruments* com razão de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ de 25°C a 1000°C suportadas em cadinho de alumina sob atmosfera de ar com vazão de 50 mL min^{-1} , utilizando uma massa inicial de amostra de aproximadamente 5,000 mg.

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho por reflexão total atenuada (ATR) foram obtidas através das amostras puras espalhada sobre o cristal de diamante. As amostras foram analisadas em um espectrômetro FTIR Vertex 70 da marca Bruker, Alemanha usando o acessório de cristal de diamante em uma faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros de absorção na região do UV-Vis das soluções dos complexos e das suspensão das NPs de Ag em clorofórmio foram registrados em um espectrofotômetro PERKIN ELMER LAMBDA 1050, na faixa de comprimento de onda situada entre 200 e 600 nm, utilizando cubeta de quartzo de caminho óptico de 10,0 mm.

As medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) das dispersões das nanopartículas de prata foram obtidas em um equipamento Zetasizer Nano ZS ZEN3600 da Malvern Instruments. Como parâmetro para as medidas foi utilizado o índice de refração de 1,35 para as partículas de prata e a absorção de 0,300. As análises resultam em dois valores: um valor médio do tamanho hidrodinâmico e o índice de polidispersividade (pdi). Esses valores são obtidos por uma função de correlação, feita pelo equipamento, com as análises acumuladas. Quanto menor o valor de pdi indica amostras esféricas com distribuição de tamanho estreita e os valores de tamanho hidrodinâmico médio são mais confiáveis. Para índices de polidispersão acima de 0,5, os valores de tamanho hidrodinâmico médio fornecidos pela análise não são confiáveis.

A determinação quantitativa dos elementos C, H, N e S foram realizadas em um analisador elementar modelo 2400 da Perkin Elmer.

A determinação quantitativa do Eu^{3+} foi realizada por titulação complexométrica em mistura de etanol/água utilizando solução de edta ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), em meio tamponado com ácido acético/acetato de sódio ($\text{pH} = 5$), uma gota de piridina e alaranjado de ortoxilenol como indicador, procedimento baseado no método descrito na literatura (LYLE; RAHAMAN, 1963).

A medida de condutividade elétrica foi realizada em um condutivímetro Thermo Scientific modelo Orion 115A+ à temperatura ambiente em solução de acetona (SILVA JÚNIOR, 2011). O condutivímetro foi calibrado com uma solução em acetona padrão de KCl.

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas em espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222 com fonte de excitação de lâmpada contínua de xenônio de 450 W. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (298 K) em modo *front face*. Os espectros de excitação e de emissão são corrigidos com relação aos sistemas de excitação e de detecção. As curvas de decaimento da emissão, a partir das quais se determina o tempo de vida do nível emissor, foram registradas no mesmo equipamento, utilizando o Fosforímetro Jobin Yvon, modelo FL-1040, em configuração front-face e utilizando lâmpada pulsada de microssegundos como fonte de excitação.

A partir dos espectros de emissão dos complexos contendo o Eu^{3+} obtidos a temperatura ambiente foi possível determinar as relações de intensidade R_{21} , que fornece informações sobre simetria pela relação das áreas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. As áreas sob as curvas e as energias das transições foram calculadas utilizando o software *Origin® Pro 8.0*. Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e a eficiência quântica foram calculados a partir de dados experimentais (espectros de emissão e valores de tempo de vida), utilizando o software LUMPAC: *Lanthanide Luminescence Software Package*, versão 1.1.0 (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014).

As coordenadas de cores segundo a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) foram calculadas para a emissão utilizando-se o software *Spectra LUX* versão 2.0, gentilmente cedido pelo prof. Dr. Petrus Santa Cruz. A determinação das coordenadas foi importante para a identificação da pureza de cor dos complexos sintetizados. (SANTA-CRUZ, 2005)

4.5 Técnicas de caracterização dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett.

A organização dos filmes de Langmuir foi estudada por medidas de pressão de superfície em função da área disponível por molécula (isotermas $\pi - A$), realizadas na cuba de Langmuir-Blodgett KSV MINITHOUGH durante a compressão da monocamada. A reversibilidade dos processos de auto-organização da monocamada foi estudada através das curvas de histerese. As curvas de histerese foram registradas na cuba de Langmuir-Blodgett KSV MINITHOUGH realizando três ciclos completos de compressão e descompressão das monocamadas sobre subfase aquosa. O limite superior da pressão de superfície durante as etapas de compressão da monocamada foi estabelecido em 20 ou 30 mN m⁻¹, enquanto o limite inferior durante as etapas de descompressão foi estabelecido em 0 mN m⁻¹.

As curvas de estabilidade foram registradas na cuba de Langmuir-Blodgett KSV MINITHOUGH após a compressão da monocamada até pressão de superfície igual a 15, 20 ou 30 mN m⁻¹, mantida constante durante um intervalo de tempo de 6000 s. A posição das barreiras e a área disponível por molécula foi monitorado durante o intervalo de tempo estabelecido. A mensuração da pressão de superfície em todos os estudos foi realizada utilizando o método da placa de Wilhelmy e o emprego de papel de filtro como sensor.

As medidas de fotoluminescência *in situ* durante a formação dos filmes de Langmuir foram realizadas em um sistema montado pelo Grupo de Materiais Luminescentes do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, no qual a excitação *in situ* ocorre através de uma fibra óptica acoplada em um iluminador monocromático (230-850 nm) P110, ISS, equipado com lâmpada de arco de xenônio de 300 W. A detecção da fotoluminescência dos filmes de Langmuir, também *in situ*, foi coletada por fibra óptica em modo front-face (22,5°) e detectada em câmera CCD NEWTON USB 45 DU940N-BV, Andor Tech., de 2048 x 512 pixels acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 303i, Andor Tech., utilizando grade de difração de 600 linhas mm⁻¹ (**Figura 15**). Para esse sistema, foi projetado o suporte para a fibra óptica de detecção e de excitação ocuparem um lugar fixo durante a medida (**Figura 16**). Todos os espectros de emissão foram obtidos à temperatura ambiente (~25 °C) e devidamente corrigidos com relação ao sistema de detecção. O sistema permite a realização de medidas com alta sensibilidade de espectros de emissão de monocamadas de materiais luminescentes simultaneamente ao monitoramento da

organização da monocamada através de medidas de pressão de superfície (isotermas $\pi - A$) (OLIVEIRA, 2016).

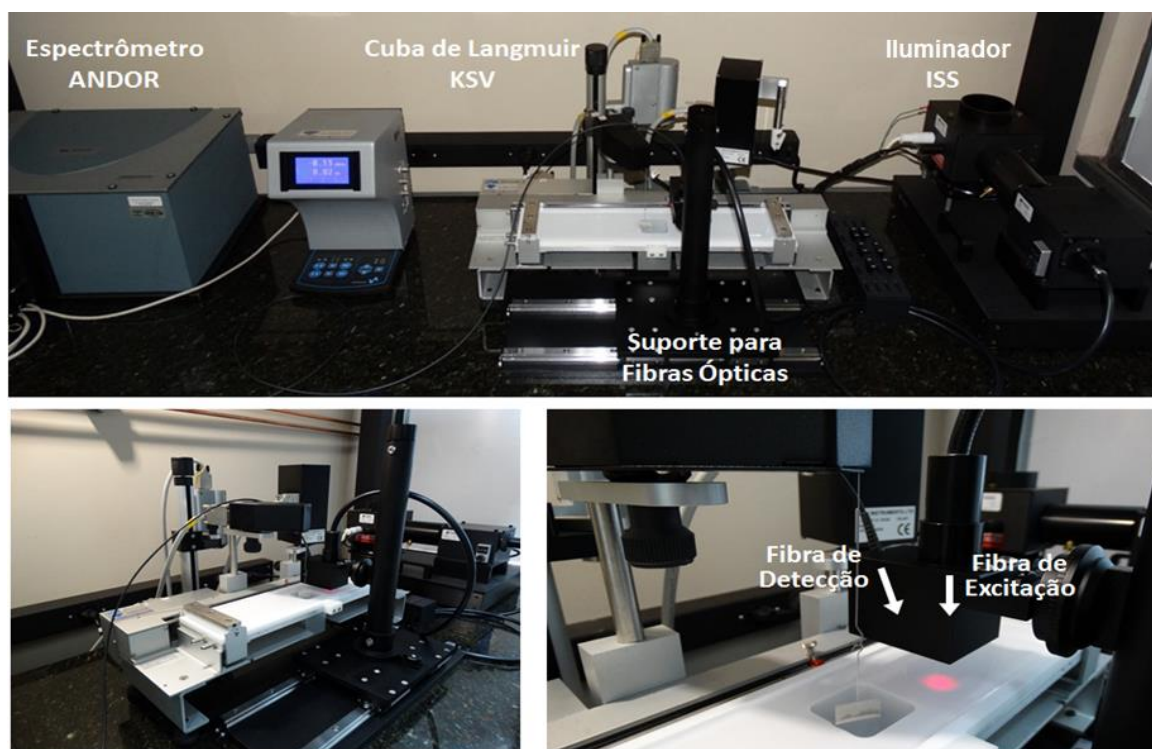


Figura 15: Sistema de medidas de fotoluminescência *in situ* dos filmes de Langmuir.

Fonte: OLIVEIRA (2016)

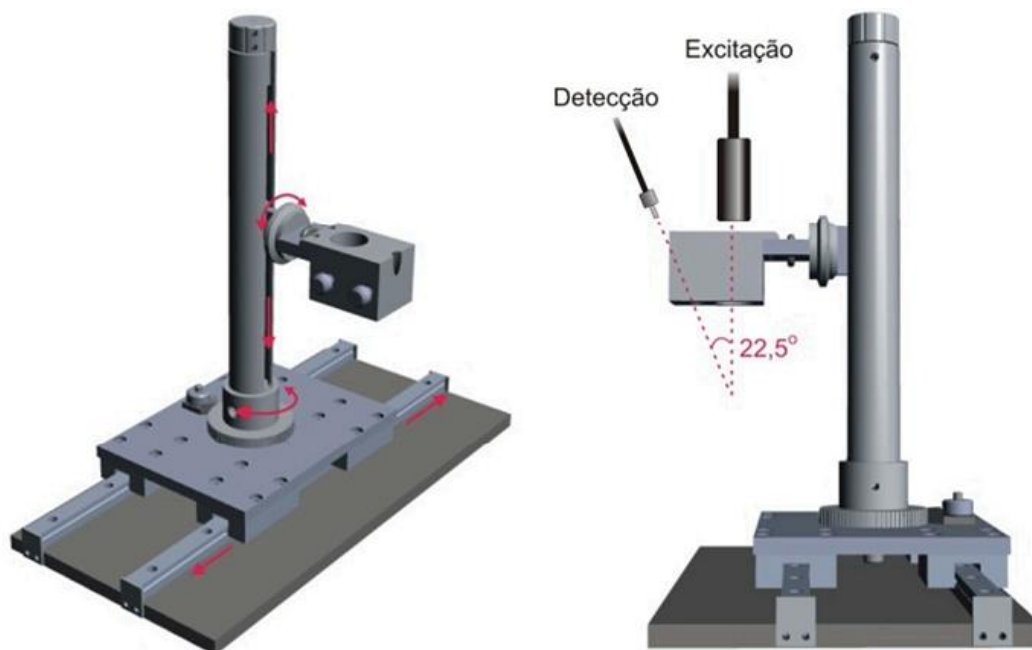


Figura 16: Suporte para fibras ópticas de excitação e de detecção utilizado. **Fonte:** OLIVEIRA (2016)

Os espectros de absorção na região do UV-Vis dos filmes LB foram feitos a partir da deposição dos filmes em substratos de quartzo e as medidas foram

realizadas no espectrofotômetro PERKIN ELMER LAMBDA 1050, na faixa de comprimento de onda de 200 a 600 nm.

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência dos filmes LB, depositados em substrato de quartzo, foram realizadas em espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222 com fonte de excitação de lâmpada contínua de xenônio de 450 W. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (298 K) em modo *front face*. Os espectros de excitação e de emissão são corrigidos com relação aos sistemas de excitação e de detecção. As curvas de decaimento da emissão, a partir das quais se determina o tempo de vida do nível emissor, foram registradas no mesmo equipamento, utilizando o Fosforímetro Jobim Yvon, modelo FL-1040, em configuração front-face e utilizando lâmpada pulsada de microssegundos como fonte de excitação.

As medidas do ângulo de contato da água com os filmes LB de Ag@AO-OL foram feitos usando o goniômetro *Dataphysics* OCA20. Foi utilizado o método da gota sésil e substratos planos de vidro. Os filmes LB de Ag@AO-OL foram depositados sobre os substratos de vidro para a realização das medidas.

As imagens digitais de microscopia eletrônica de varredura (*Field emission gun scanning electron microscopy*, MEV-FEG), em alta magnificação, foram obtidas em um microscópio modelo JEOL JSM-7500F, operando entre 2 e 15 kV. Os filmes LB foram depositados sobre a superfície de um substrato de silício. Os substratos foram armazenados em um dessecador até evaporação da água, em temperatura ambiente. As amostras foram diretamente analisadas, sem o recobrimento da superfície do substrato por carbono ou ouro.

As imagens de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscope* - AFM) dos filmes LB preparados foram registradas em um equipamento da *Agilent Technologies 5500 instrument* com um *cantilever* de silicone, operando no modo *tapping*. A rugosidade média da superfície (RMS) dos filmes foram extraídas das imagens de AFM em três diferentes regiões ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), usando o software *Gwyddion*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das nanopartículas Ag@AO-OL

A estrutura cristalina das nanopartículas Ag@AO-OL foram estudadas através da difratometria de raios X. O difratograma de raios X das partículas Ag@AO-OL está representado na **Figura 17**. A atribuição dos picos de Bragg foi realizada a partir da comparação com a ficha cristalográfica JCPDS-nº. 4-0783. No difratograma nota-se o aparecimento de difrações características da prata metálica com estrutura cúbica, grupo espacial Fm-3m com celas unitárias cúbicas de face centrada (cfc). A difração mais intensa, com 2θ igual a $38,1^\circ$ é relativa ao plano (111) da rede cfc da prata metálica. As quatro reflexões largas adicionais são observadas em 2θ iguais a $44,2^\circ$, $64,4^\circ$, $77,4^\circ$, e $81,6^\circ$ que correspondem aos planos (200), (220), (311) e (222) da prata metálica, respectivamente (GAUTAM, SINGH, RAM 2007).

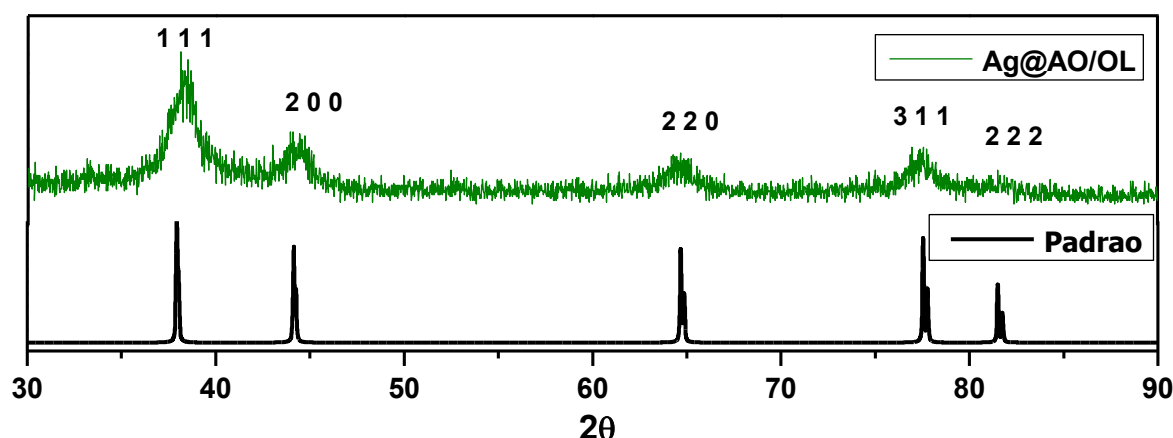


Figura 17: Difratograma de raios X da amostra Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

A partir das análises por DRX pode-se também estimar o diâmetro médio das partículas formadas, através da aproximação feita do tamanho médio do cristalito calculado pela equação de Scherrer, **Equação 14a e 14b**,

$$D_{drx} = \frac{0,9\lambda}{\Delta \cos \theta_B} \quad (14a)$$

$$\Delta = \sqrt{B_{med}^2 - B_{padrao}^2} \quad (14b).$$

onde D_{drx} igual ao diâmetro médio dos cristalitos, θ_B é o ângulo de difração de Bragg da reflexão de 100% de intensidade e B_{med} e B_{padrao} é a largura à meia altura (FWHM) em radiano da amostra e do padrão respectivamente. Esta equação relaciona a largura à meia altura da reflexão de maior intensidade do difratograma de raios X com o diâmetro médio do cristalito e sabe-se que quanto mais alargada for a

reflexão do difratograma menor é o cristalito (CULLITY, 1978). Para as partículas Ag@AO-OL foi calculado um tamanho de cristalito de aproximadamente 5,2 nm.

Espera-se que as NPs possuam um bom recobrimento para que se dispersem com maior facilidade no clorofórmio, solvente utilizado durante a preparação dos filmes de Langmuir. A avaliação do recobrimento das partículas foi realizada através da espectroscopia na região do infravermelho (DR-FTIR). A **Figura 18** apresenta os espectros FTIR, na região de 4000 a 400 cm^{-1} da amostra Ag@AO-OL. Analisando o resultado, as bandas características dos dois surfactantes utilizados, ácido oleico e oleilamina foram atribuídas de acordo com a **Tabela 4**.

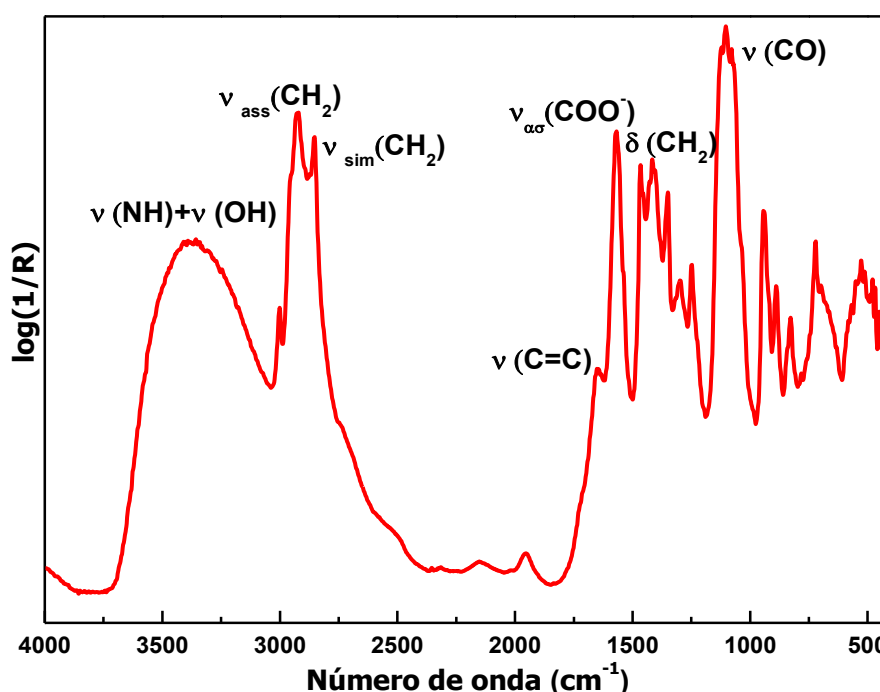


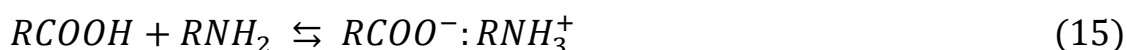
Figura 18: Espectro DR-FTIR para a amostra de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Tabela 4: Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de DR-FTIR da amostra Ag@AO-OL

Atribuição	Nº de onda/ cm^{-1}
$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$	3378
$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$	3005, 2931
$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$	2853
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{NH}_2)$	1652
$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$	1568
$\delta(\text{CH}_2)$	1467
$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-) + \nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{O})$	1429; 1416
$\delta(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{O})$	1103; 1070
$\delta(\text{C}-\text{C})$	721

As bandas características da longa cadeia carbônica que os surfactantes possuem aparecem em 2931 e 2853 cm^{-1} e são atribuídas aos estiramentos CH_2 assimétricos e simétricos, respectivamente. A banda em 3005 cm^{-1} aparece devido ao estiramento de ligações C–H ligados a carbono sp^2 . A banda de intensidade fraca, em 1652 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento C=C. (SILVERSTEIN, 2005; BELLAMY, 1975). O ácido oleico apresenta bandas características de grupos carboxílicos, tais como o modo vibracional referente ao estiramento assimétrico e simétrico do COO^- , em 1568 cm^{-1} e 1429 cm^{-1} (SHUKLA, 2003). O grupo carboxilato pode interagir com a superfície metálica de quatro formas: monodentado, bidentado em ponte, bidentado quelato e interações iônicas. Através da diferença entre os número de onda (Δ), entre as bandas no IV $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ é possível predizer qual o tipo de interação metal-carboxilato. Nas nanopartículas Ag@AO-OL , a $\Delta = 1569 - 1429 = 140 \text{ cm}^{-1}$ característico de interações entre o COO^- bidentado em ponte e os átomos de Ag. (ZHANG; HE; GU, 2006).

Para a oleilamina, duas bandas são características, uma em 1619 cm^{-1} atribuída à deformação angular NH_2 e outra banda larga em 3378 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação N–H (MOURDIKLOUDIS, LIZ-MARZÁN, 2013). Em misturas com razão molar 1:1 de ácido oleico e a oleilamina os modos vibracionais característicos mais comuns são $\nu(\text{COO}^-)$ e $\delta(\text{NH}_2)$ surgem da formação do complexo ácido-base entre as moléculas de acordo com a **Equação 15**:



No sistema Ag@AO-OL os valores de número de onda para as vibrações $\nu(\text{COO}^-)$ e $\delta(\text{NH}_2)$ estão deslocados para menores valores de energia, indicando que a ligação entre os agentes de superfície e as NPs ocorre pelo oxigênio do carboxilato, no caso do ácido oleico e pelo nitrogênio no caso da oleilamina.

A banda larga na região de 3100 – 3700 cm^{-1} do espectro é atribuído ao modo vibracional $\nu(\text{N-H})$ do complexo ácido-base formado, e o alargamento da banda ocorre devido as ligações de hidrogênio formadas entre o oxigênio do COO e os hidrogênios do grupo NH_3^+ (KLOKKENBURG, 2007).

Para quantificar o surfactante adsorvido na superfície das NPs de Ag, foram realizadas medidas termogravimétricas. A **Figura 19** apresenta as curvas termogravimétricas da amostra Ag@AO-OL . Na curva termogravimétrica (TG) é possível observar uma perda de massa de 57,25 %, relacionada à decomposição do

ácido oleico e da oleilamina. Essa decomposição ocorre em duas etapas, uma até ~278 °C (45 %) e a outra até ~448 °C (12,25 %), por ter sido utilizado dois surfactantes diferentes para recobrir as nanopartículas. A segunda etapa de perda de massa, pode ser relacionada à decomposição térmica de estruturas da cadeia carbônica, que foram formadas a partir da decomposição incompleta dos agentes de superfície.

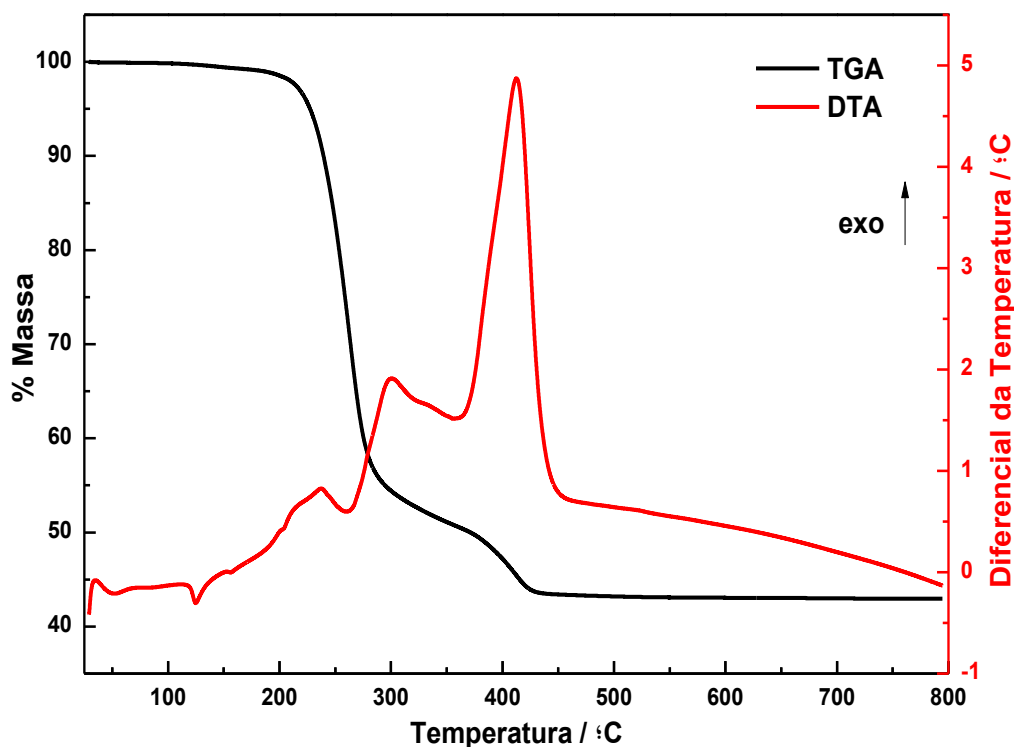


Figura 19: Curva termogravimétrica e DTA da amostra Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Na curva DTA, para a primeira etapa de perda de massa, observa-se três eventos, um endotérmico na região 125 °C e dois exotérmicos, um na região de 240 °C e outro na região de 300 °C. O primeiro evento pode ser associado à vaporização do solvente utilizado durante a síntese (Etilenoglicol – TE = 197,3 °C). Os outros dois eventos podem estar relacionados a processos de dessorção das moléculas dos surfactantes, adsorvidos por dois tipos de energia de ligação (ZHANG, HE, GU; 2006). O evento exotérmico ocorrido em 413 °C, relacionado à segunda etapa de perda de massa, é atribuída ao processo de combustão completa dos surfactantes (JEEVANANDAM, SRIKANTH, DIXIT, 2010).

Jeevanandam e colaboradores observaram que a oleilamina adsorve fracamente nas nanopartículas de prata. No entanto, o ácido oleico adsorve facilmente

na superfície formando uma camada em torno da superfície de prata com um conteúdo orgânico de ~30 % em massa. Porém, quando a síntese é realizada na presença dos dois surfactantes, as nanopartículas de prata são revestidas com ~60% em massa, indicando que a formação do complexo ácido-base leva ao aumento da adsorção de moléculas de surfactantes em comparação com quando estão presentes apenas o ácido oleico ou a oleilamina. (JEEVANANDAM, SRIKANTH, DIXIT, 2010). Portanto, o papel da oleilamina é ajudar a aumentar a quantidade de matéria orgânica na superfície das nanopartículas de prata influenciando a automontagem das nanopartículas, dando origem a partículas pequenas e monodispersas (HARRIS, SHUMBULA, VAN DER WALT; 2015).

Os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) das NPs metálicas apresentam bandas atribuídas à ressonância de plasmon de superfície, decorrentes de seus tamanhos, as quais se deslocam para comprimentos de onda maiores com o aumento do tamanho das partículas. A posição e a forma da banda plasmon ressonante é fortemente dependente do meio dielétrico das NPs e das espécies adsorvidas na superfície. De acordo com a teoria de Mie, apenas uma única banda de plasmon é esperada no espectro de absorção de NPs esféricas, enquanto partículas anisotrópicas podem dar origem a dois ou mais intervalos de plasmon dependendo da forma das NPs. Esta banda é o resultado de uma combinação de absorção e de espalhamento de luz devido às interações com o campo de plasmon (GUZMÁN, 2009). A **Figura 20** apresenta o espectro de absorção UV-Vis das dispersões das partículas de Ag@AO-OL em água e clorofórmio.

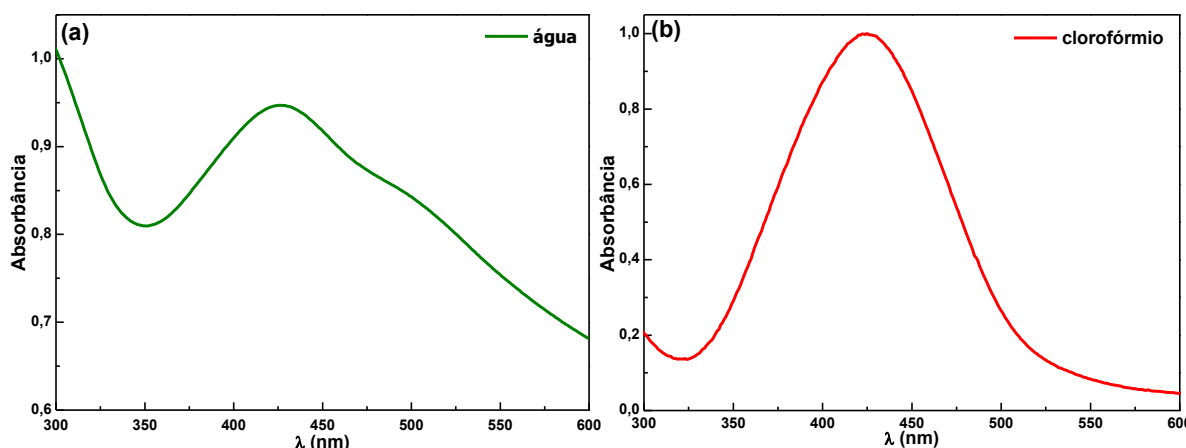


Figura 20: Espectro de absorção na região UV-Vis das dispersões da amostra Ag@AO-OL em (a) água e (b) clorofórmio. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Segundo Shon e colaboradores, em NPs de Ag esféricas (< 10 nm) com a superfície desprotegida a banda plasmon apresenta um máximo de absorção na região de 390 nm. No entanto, analisando os espectros da amostra Ag@AO-OL, pode-se observar a banda plasmon centrada em torno de 425 nm, característico de NPs de Ag recobertas com surfactante. Bandas plasmon largas com um ombro de absorção em comprimentos de onda maiores indicam uma larga distribuição aparente de aglomerados (SHON, CUTLER; 2004). Na **Figura 20a** apenas no espectro da amostra dispersa em água a banda plasmon apresenta esta característica, indicando a formação de agregados, aumentando o índice de polidispersão. Este resultado era esperado devido ao caráter hidrofóbico dos surfactantes usados como agente de superfície. Em comprimento de onda de aproximadamente 320 nm, pode ser observado um mínimo de intensidade nos espectros. Nessa mesma região aparece um ombro devido às transições interbandas da Ag ($4d \rightarrow 5s$) (BHUI, et. Al.; 2009).

O raio médio das nanopartículas de Ag pode ser estimado através da banda plasmon segundo a teoria de Mie completa, em que as interações entre as partículas são consideradas. A **Equação 16** descreve a relação entre a largura meia altura da banda plasmon ($\Delta\lambda_{1/2}$), obtida pelo ajuste de uma curva Lorentziana, com o raio da partícula.

$$r = \frac{A v_f \lambda_p^2}{2\pi c \Delta\lambda_{1/2}} \quad (16)$$

Onde λ_p é o comprimento de onda da ressonância plasmônica (m), $\Delta\lambda$ é a largura meia altura da banda plasmon, A é a constante de alargamento de linha ($\sim 1,2$), v_f velocidade de Fermi ($1,39 \times 10^6$ m s⁻¹), c a velocidade da luz ($299.792.458$ m s⁻¹) (KAUR, et. al. 2012). O aumento da dimensão gera deslocamentos da frequência de excitação plasmônica para energias menores (*redshifts*). Estes deslocamentos ocorrem devido à maior densidade de cargas nas nanopartículas, proporcionando ao sistema uma maior inércia oscilatória, modificando a frequência natural de oscilação para menores energias. O alargamento da banda de absorção plasmônica, ocorre uma vez que a densidade eletrônica não oscila em fase (homogeneamente), causando diferentes densidades eletrônicas e excitação em diferentes frequências (GHOSH e PAL, 2007). O espectro da **Figura 20b** foi utilizado para estimar o raio médio das nanopartículas de prata através da **Equação 16**. O valor obtido para o raio médio das partículas foi de 2,79 nm, consequentemente um diâmetro de 5,57 nm,

valores próximos ao tamanho estimado para o cristalito através dos difratogramas de raios X.

Para medir a polidispersão e a distribuição de tamanho dos agregados foram realizadas medidas de espalhamento dinâmico de luz. A **Tabela 5** apresenta os valores do diâmetro hidrodinâmico e o índice de polidispersão das dispersões das nanopartículas de Ag. Quando as partículas de Ag@AO-OL foram dispersas na água a hidrofobicidade dos surfactantes favorece a formação de muitos agregados. Esses agregados formados possuem um diâmetro hidrodinâmico de aproximadamente 455,2 nm, segundo os dados obtidos pelo DLS. No entanto o diâmetro hidrodinâmico desses agregados varia muito, pois a dispersão apresenta um índice de polidispersão elevado (0,577). Contudo, uma dispersão das mesmas partículas em um solvente menos polar como o clorofórmio apresenta agregados com tamanhos menores e menos polidispersos como mostra a **Tabela 5**. Esses dados provam a afinidade das nanopartículas Ag@AO-OL com o solvente clorofórmio, se mostrando eficaz para a preparação dos filmes LB de prata (SATERLIE, et. al.; 2012).

Tabela 5: Diâmetro hidrodinâmico e índice de polidispersão das dispersões de Ag@AO-OL.

Amostra	Diâmetro Hidrodinâmico/nm	Índice de polidispersão
Água	455,2	0,577
Clorofórmio	208,2	0,369

5.2. Caracterização dos Filmes de Langmuir e Langmuir- Blodgett (LB) das NPs Ag@AO-OL

Primeiramente foi feito um estudo do comportamento das moléculas dos surfactantes, utilizados para recobrir as nanopartículas, na interface ar-água. Os filmes de Langmuir dos surfactantes foram preparados a partir de 100 µL de solução de cada surfactante em clorofórmio (5×10^{-4} mol L⁻¹). As isotermas de pressão de superfície *versus* área molecular estão na **Figura 21a**. As isotermas dos surfactantes ácido oleico e oleilamina apresentaram comportamentos extremamente diferentes na interface ar-água. Essa diferença de comportamento ocorre devido a diferença do grupo funcional presente na parte polar da molécula.

A isoterma do ácido oleico apresenta variação tênue da pressão de superfície com transições de fases definidas. Este perfil de isoterma é característico de ácidos graxos com ligação duplas na posição cis (KANICKY, SHAH, 2002). O colapso do

filme é observado em pressão de superfície $\sim 27 \text{ mN m}^{-1}$. No entanto, a isoterma da oleilamina é mais comprimida e as transições de fase não são definidas, não atingindo pressão de colapso do filme. Esse comportamento indica que a oleilamina não apresenta um caráter anfifílico necessário para a preparação de filmes auto-organizados.

Porém o filme de Langmuir misto preparado com os dois surfactantes em razão molar 1:1 (mesma razão molar utilizada na síntese das nanopartículas) apresenta comportamento intermediário em relação aos dois surfactantes. Analisando a isoterma do filme misto (curva azul) é possível observar transições de fase definidas e pressão de colapso do filme em $\sim 33 \text{ mN m}^{-1}$. Além disso, foi possível obter filme organizado mais compacto do que o filme de ácido oleico.

A área molecular nos filmes de Langmuir foi calculada pela intersecção de uma reta tangente a fase sólida da isoterma com eixo das abcissas. Para o filme de Langmuir de ácido oleico a área molecular limite foi de 50 Å^2 , valor próximo ao encontrado na literatura $\sim 41 \text{ Å}^2$ (KANICKY, SHAH, 2002). O filme de oleilamina apresenta área molecular limite de $\sim 23 \text{ Å}^2$, valor próximo ao descrito na literatura $\sim 24 \text{ Å}^2$. (BORGES; et.al., 2011). No entanto, o filme misto de ácido oleico e oleilamina apresenta área molecular de $\sim 35 \text{ Å}^2$, indicando que a oleilamina auxilia a formação de filmes de ácido oleico mais condensados, ou seja, a área por molécula de ácido oleico diminui na presença de oleilamina.

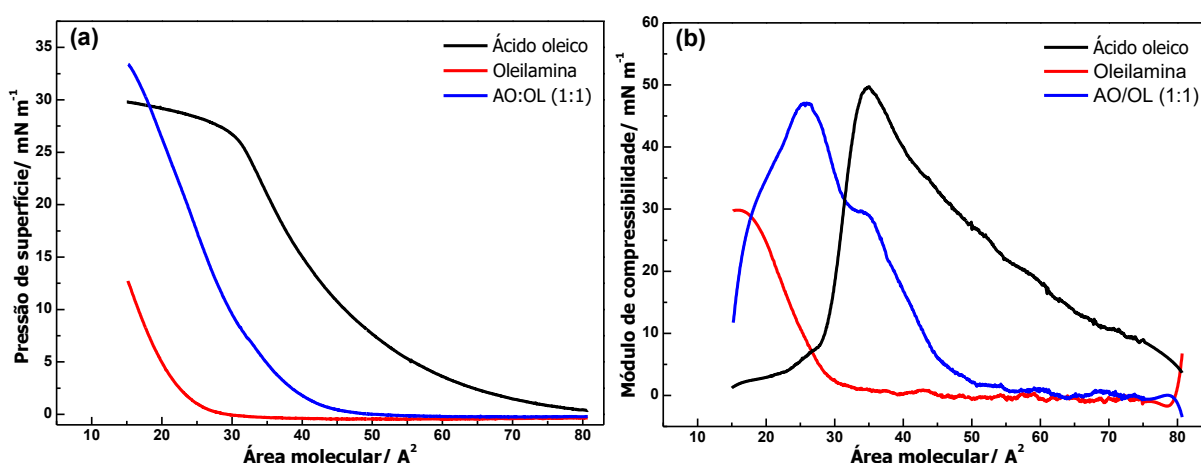


Figura 21: (a) Isoterma pressão de superfície *versus* área molecular (b) módulo de compressão superficial dos filmes *versus* área molecular do filme de Langmuir dos surfactantes ácido oleico e oleilamina. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Através do módulo de compressão superficial (C_s^{-1}) é possível obter informações sobre as transições de fase e determinar a elasticidade ou fluidez do filme no plano, permitindo inferir a ordem de empacotamento em uma monocamada. O módulo de compressão pode ser calculado a partir das isotermas de pressão de superfície de acordo com a **Equação 17**:

$$C_s^{-1} = -A \left(\frac{d\pi}{dA} \right) \quad (17)$$

onde π é a pressão de superfície medida em cada ponto de área (A) da isoterma (VILLANUEVA; LANTERNA; VICO, 2019). A **Figura 21b** apresenta as curvas do módulo de compressão superficial *versus* área molecular dos surfactantes utilizados. Fica evidente que o filme de oleilamina não apresenta variação na elasticidade e na organização do filme conforme ocorre a compressão, indicando que as moléculas de oleilamina não possuem caráter anfifílico. No entanto o filme de ácido oleico apresenta uma variação gradual da elasticidade conforme o filme é organizado, culminando em um área molecular de $50 \text{ \AA}^2$ caracterizando o colapso do filme. No filme misto o módulo de compressão superficial não varia até uma área molecular $\sim 40 \text{ \AA}^2$, a partir dessa área a compressão do filme da origem a dois picos ($\sim 35 \text{ \AA}^2$ e $\sim 25 \text{ \AA}^2$) que correspondem à dois pontos de colapso indicando que os surfactantes não são miscíveis.

O filme Langmuir das nanopartículas de Ag@AO-OL foi preparado espalhando-se $200 \text{ \mu L}$ de uma dispersão das NPs em clorofórmio de concentração igual a $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ sobre a subfase aquosa. A **Figura 22** mostra a isoterma de pressão de superfície *versus* área limite por partícula e a curva do módulo de compressão superficial do filme de Langmuir das nanopartículas de prata. A isoterma apresenta perfil muito semelhante à isoterma do ácido oleico, com transições de fase tênues e pressão de colapso $\sim 30 \text{ mN m}^{-1}$. A característica do colapso do filme na curva π - A é explicado pelo pequeno grau de anfifilicidade dos surfactantes utilizados devido a insaturação em sua cadeia carbônica e a forma esférica das nanopartículas, que devem favorecer o empilhamento uma sobre as outras, sem causar mudanças bruscas na tensão superficial (MELDRUM, KOTOV, FENDLER; 1995 e PETTY, 1996).

A área limite ocupada por partícula foi calculada extrapolando uma reta tangente a região da fase sólida na isoterma, sendo observado uma área limite de $29905 \text{ \AA}^2$. No caso de filmes de Langmuir de NPs a C_s^{-1} é útil para detectar mudanças na organização das NPs na interface, pois elas não são anfifílicas clássicas.

Observando a curva do módulo de compressão superficial nota-se que o módulo de compressibilidade aumenta gradualmente indicando o empacotamento gradual da partículas conforme o filme é comprimido. Villanueva e colaboradores observaram resultados semelhantes em filmes de nanopartículas de prata recobertas com ácido oleico, confirmados por imagens obtidas por microscopia do ângulo de Brewster (VILLANUEVA; LANTERNA; VICO, 2019).

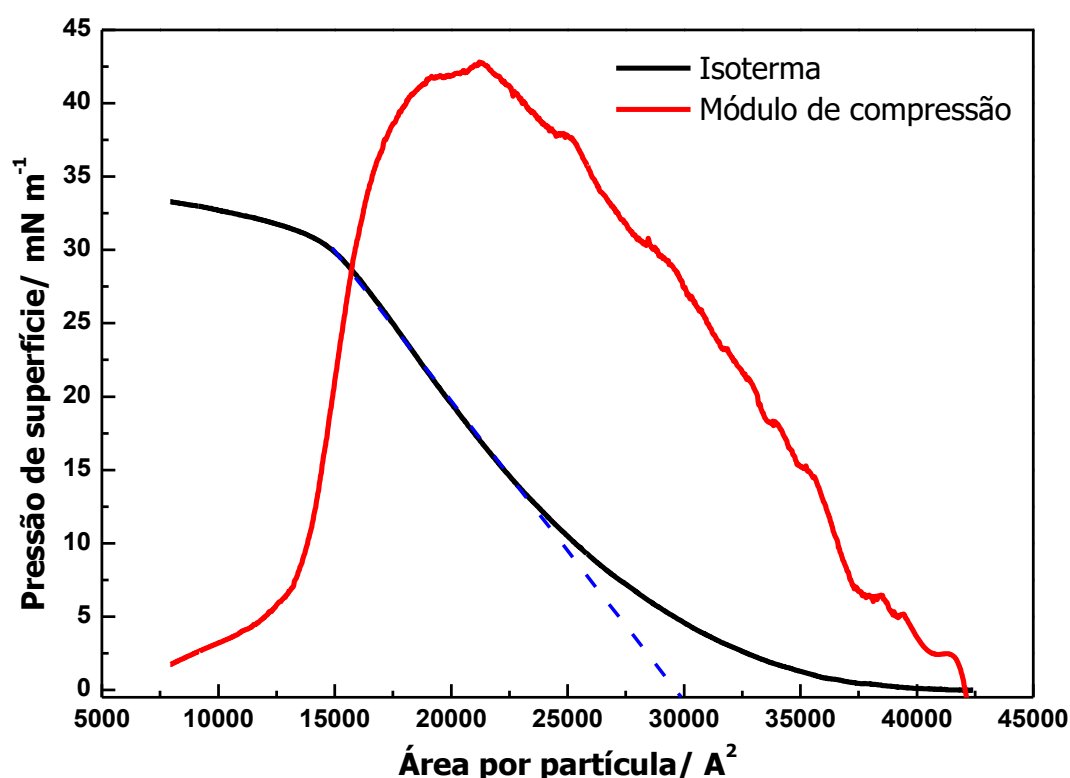


Figura 22: Isoterma pressão de superfície *versus* área por partícula e curva do módulo de compressão superficial dos filmes *versus* área molecular. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Procurando entender como ocorre a organização das nanopartículas de prata na interface ar-água durante a formação dos filmes de Langmuir, foram preparados filmes LB de Ag@AO-OL depositados em diferentes pressões de superfícies, $\pi = 0$, 10, 15, 20, e 30 mN m⁻¹, fixadas durante a deposição. Foram depositados três camadas em substratos de Si (111) e obtido imagens de MEV-FEG dos filmes. As imagens de MEV-FEG dos filmes LB de Ag@AO-OL em função da pressão de superfície estão na **Figura 23**. Observa-se em todas a presença de pequenas esferas que possuem uma organização a longo alcance.

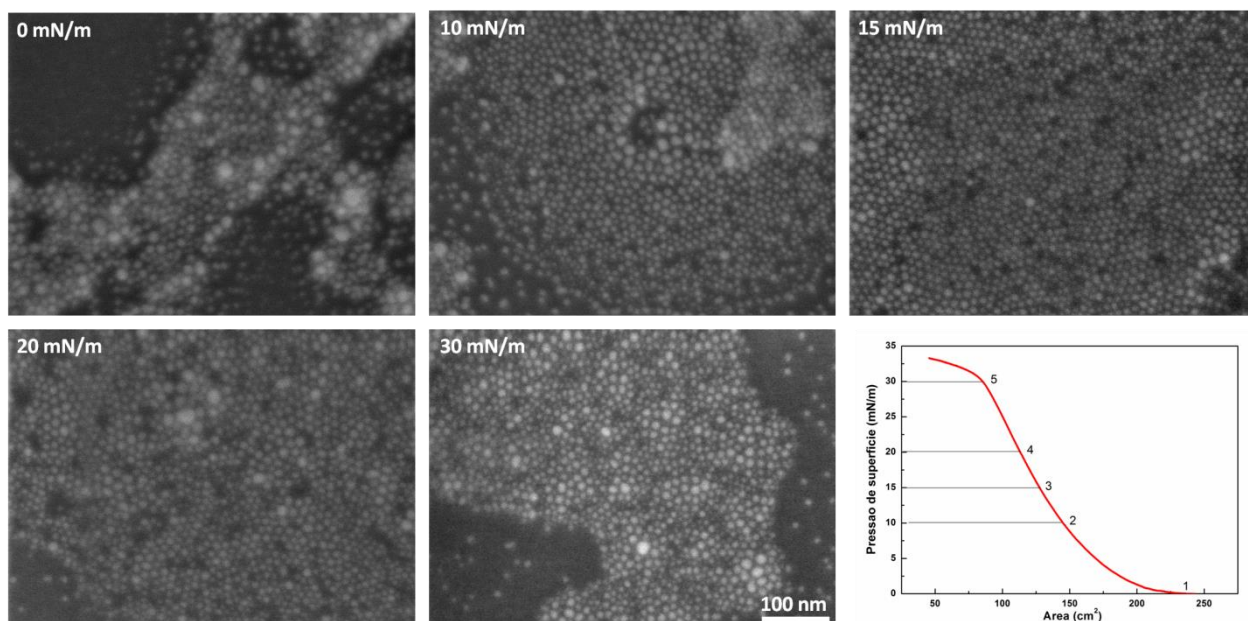


Figura 23: Imagens de MEV-FEG dos filmes LB da amostra **Ag@AO-OL** depositados em pressões de superfície fixadas em $\pi = 0, 10, 15, 20$, e 30 mN m^{-1} . **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

No filme LB depositado com pressão de superfície fixa em $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ é possível observar na imagem que as nanopartículas começam a se auto-organizar sem que a compressão do filme fosse iniciada. Este fenômeno é induzido após a evaporação do solvente hidrofóbico utilizado para auxiliar a dispersão das nanopartículas sobre a superfície da água. Segundo Petty (PETTY, 1996), quando o solvente evapora, as forças de atração entre as partículas, induzida pelo surfactante, aumenta significativamente e faz com que as partículas se agreguem. No entanto, devido à baixa concentração de NPs por área na superfície da água, pequenos domínios das partículas empacotadas são formados devido à tensão superficial do solvente. Na imagem do filme LB depositados em $\pi = 10$ e 15 mN m^{-1} é possível observar que as nanopartículas vão se empacotando e se organizando lentamente devido ao aumento da quantidade de nanopartículas/cm² durante a compressão do filme. Na imagem do filme LB depositados em $\pi = 20 \text{ mN m}^{-1}$ observa-se a formação de agregados, devido à aproximação excessiva das partículas indicando o início do colapso do filme. Esse colapso é observado na imagem do filme depositado em $\pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$. Os valores calculados da área ocupada por partícula em cada pressão de superfície encontram-se na **Tabela 6**.

Tabela 6: Área por partícula de Ag@AO-OL estimada nas pressões de superfície selecionadas.

Pressão de superfície	Área da cuba/ cm²	Área por partícula/ nm²
0 mN m⁻¹	243,00	187,67
10 mN m⁻¹	145,00	111,98
15 mN m⁻¹	127,45	98,43
20 mN m⁻¹	113,12	87,36
30 mN m⁻¹	85,28	65,86

Determinou-se que a pressão de superfície igual a $\pi = 15 \text{ mN m}^{-1}$ é uma ótima condição para obtenção de um filme LB de boa qualidade da amostra Ag@AO-OL, e imagens de MEV-FEG dos filmes LB com três camadas depositadas estão na **Figura 24** com diferentes ampliações. Observa-se na **Figura 24a** a extensão da organização das NPs Ag@AO-OL a longo alcance e na **Figura 24b** a presença de apenas alguns agregados formados durante a preparação do filme. A **Figura 24c** apresenta um histograma com a distribuição do diâmetro das partículas. Os tamanhos das partículas variam de 6 a 15 nm, apresentam estreita faixa de tamanho e o diâmetro médio das partículas obtido pela curva normal é de 10,6 nm.

Analisando as taxas de transferência dos filmes de Ag@AO-OL durante a deposição em diferentes pressões de superfície (**Figura 24d**) é possível observar que para as pressões de 10 e 15 mN m^{-1} os valores de TR são mais próximos de 1 do que os filmes depositados em outras pressões de superfície. Taxas de transferência com valores acima de 1, para a deposição da primeira camada, ocorrem devido a porosidade do substrato, possibilitando a deposição de maior quantidade de partículas no sistema. No entanto, os valores de TR maiores que 1 obtidos na deposição das demais camadas, são atribuídos a inserção das NPs nos interstícios do empacotamento denso das nanoesferas de Ag@AO-OL. Nas pressões de 20 e 30 mN m^{-1} , as taxas de transferências apresentam valores elevados para todas as camadas, sugerindo a deposição de multicamadas ou agregados. Isso ocorre porque nestas pressões os filmes são rígidos e durante a emersão do substrato eles se rompem facilmente, favorecendo a formação das multicamadas.

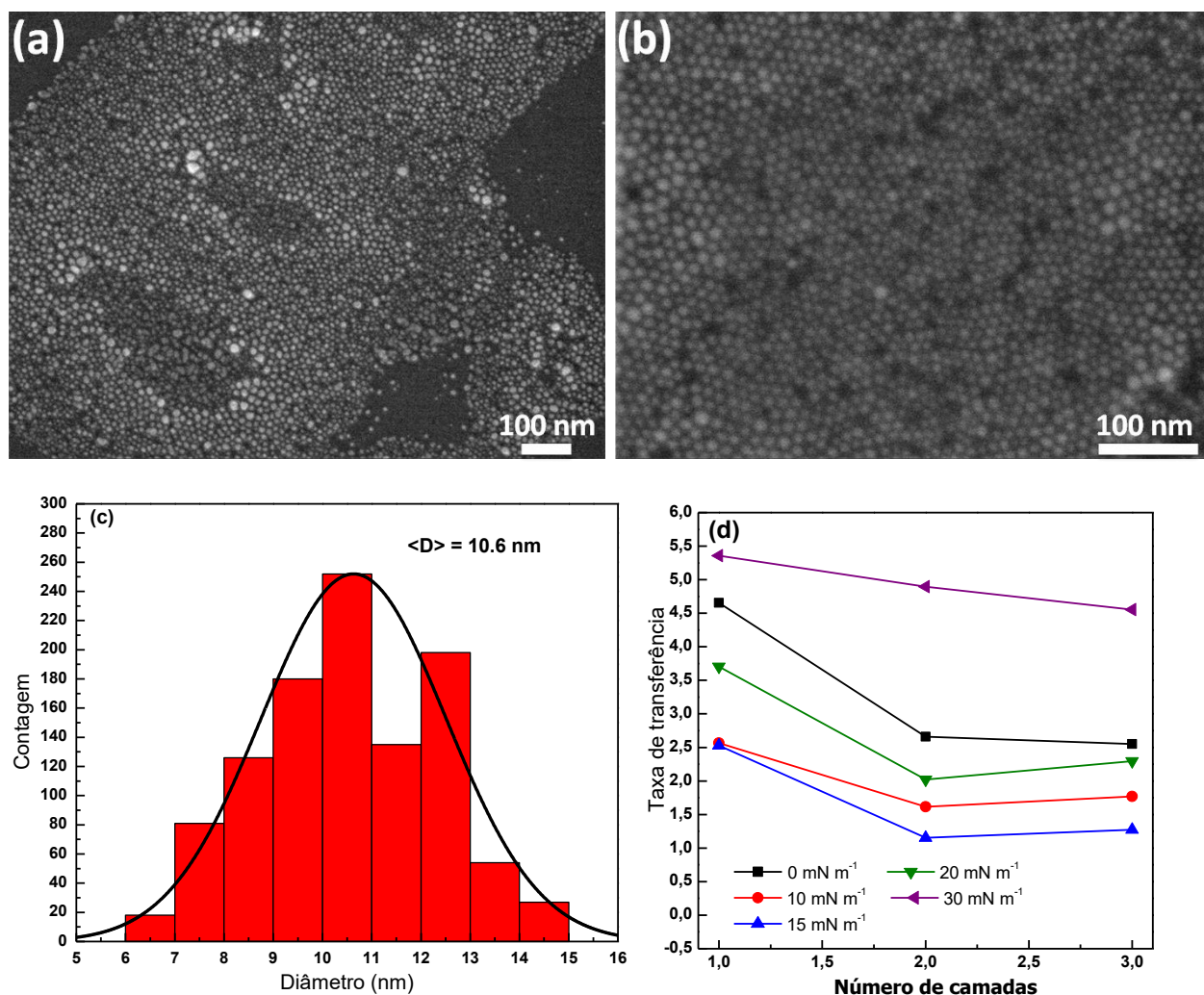


Figura 24: Imagens de MEV-FEG dos filmes LB da amostra Ag@AO-OL com um aumento de (a) 100000 vezes, (b) 200000 vezes e (c) Histograma com a distribuição de tamanho das partículas (d) Taxa de transferência dos filmes LB depositados nas diferentes pressões de superfície. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

A **Figura 25a** mostra os ciclos de histerese da isoterma de pressão de superfície em função da área da cuba dos filmes de Langmuir de Ag@AO-OL. Os ciclos foram obtidos pela compressão e descompressão da monocamada realizada pelo fechamento e pela abertura das barreiras da cuba, respectivamente. Nota-se que a auto-organização das nanopartículas de Ag@AO-OL na interface ar-água não é reversível. A não reversibilidade do filme deve-se provavelmente às interações de van der Waals entre as cadeias carbônicas dos surfactantes que está recobrendo as nanopartículas. Devido essas interações o filme torna-se mais compacto e rígido, oferecendo uma resistência à separação das nanopartículas quando se realiza a descompressão da monocamada.

Na **Figura 25b** são mostrados as curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir das nanopartículas Ag@AO-OL. Após a preparação do filme, é possível observar que, ao estabelecer uma pressão de superfície constante e igual a 15 mN m^{-1} , que há pequena variação da posição das barreiras ($\Delta = 32,32 \text{ mm}$) e consequentemente, da área por partícula ($\Delta = 0,87 \text{ \AA}^2$), que ocorre devido a agregação das nanopartículas quando são aproximadas umas das outras. Portanto o filme de Ag@AO-OL pode ser considerado estável e, portanto, é possível que sejam transferidos para substratos sólidos.

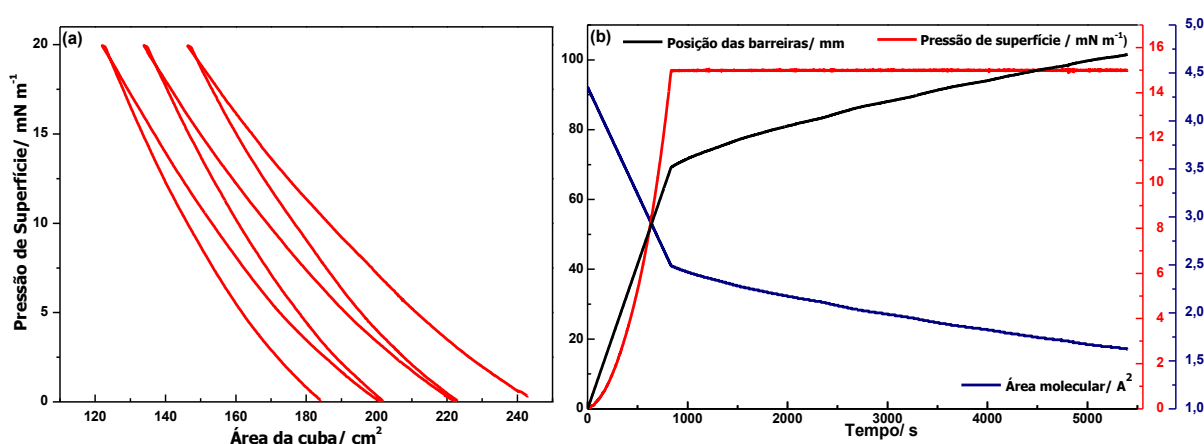


Figura 25: (a) Curvas de histerese da isoterma π -A (b) Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir das NPs Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

A **Figura 26a** mostra os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis dos filmes das nanopartículas de prata de diferentes espessuras (o número de camadas está indicado nas respectivas curvas) depositados em substratos de quartzo. O grande deslocamento para o vermelho da banda de ressonância plasmônica para as monocamadas de nanopartículas de prata (475 nm) provavelmente deve-se às interações das nanopartículas compactadas e a uma alteração no índice de refração do filme em relação às partículas em solução aquosa (índice de refração em água 1,33) (SWAMI, et.al. 2004; MELDRUM, KOTOV, FENDLER, 1995).

O comprimento de onda da banda plasmon de superfície dos filmes LB de Ag manteve-se inalterado em função do número de camadas, enquanto as intensidades das bandas aumentaram com o aumento da espessura do filme indicando um aumento do número de nanopartículas de prata na superfície do substrato de quartzo. A **Figura 26b** apresenta um gráfico da absorbância a 475 nm em função do número

de camadas depositadas. A dependência linear da absorbância em função do número de camadas pode ser obtida para 1, 3, 5, 7 e 9 monocamadas dos filmes LB. Considerando que a intensidade de absorção é determinada pela quantidade de nanopartículas de prata um desvio da linearidade pode ser explicada pelo espalhamento da luz que varia muito com o número de camada.

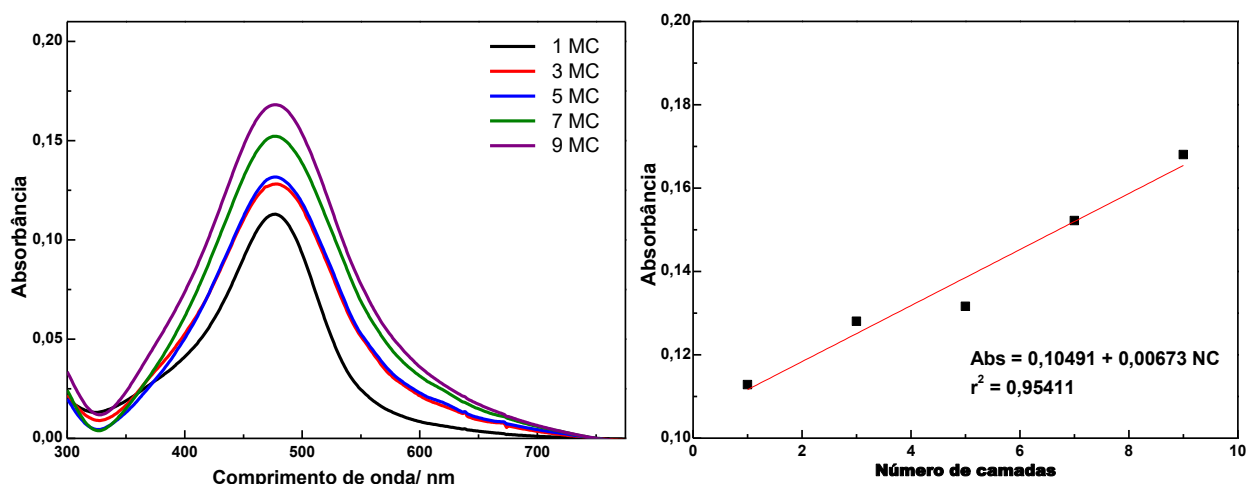


Figura 26: (a) Espectros de absorção UV-Vis dos filmes LB de Ag@AO-OL de diferentes espessuras depositados em substratos de quartzo. (b) Gráfico da intensidade da banda plasmon de superfície em 475 nm contra o número de monocamadas em filmes LB de Ag@AO-OL em substratos de quartzo. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

O ângulo de contato entre água e vidro aumenta consideravelmente sob o efeito da adsorção de uma camada monomolecular de um material hidrofóbico (LU, LIU, LEE; 2005). A conversão das propriedades de superfície do vidro após a deposição dos filmes LB de Ag@AO-OL foi confirmada através da análises dos ângulos de contato feitos para os filmes com diversas espessuras. O ângulo de contato foi obtido pelo método da gota séssil e calculado pela equação de Young-Laplace (**Equação 18**) (SHAW, 1992) ,

$$\Delta p = \gamma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (18)$$

onde Δp é a diferença de pressão da gota, γ é a tensão superficial do líquido e R_1 e R_2 são os raios de curvatura da gota. O trabalho de adesão (W_a) foi calculado pela equação de Young-Dupré (**Equação 19**) considerando a tensão superficial da água igual a $72,8 \text{ mN.m}^{-1}$ (SHAW, 1992)

$$W_a = \gamma_{LG}(1 + \cos \theta) \quad (19),$$

onde γ_{LG} é a tensão superficial do líquido utilizado e θ é o ângulo de contato. Através do valor do trabalho de adesão e o trabalho de coesão (W_c) da água (**Equação 20a**) pode-se calcular o coeficiente de espalhamento do líquido (S) pela **Equação 20b** (SHAW, 1992),

$$W_c = 2\gamma_{LG} \quad (20a)$$

$$S = W_a - W_c \quad (20b).$$

A **Figura 26** apresenta as imagens do comportamento das gotas de água sobre o vidro e sobre os filmes LB de Ag@AO-OL. A **Tabela 7** apresenta os valores de ângulo de contato (θ), trabalho de adesão (W_a) e o coeficiente de espalhamento da água (S).

Analisando a **Figura 27** e a **Tabela 7** observa-se que a água se espalha facilmente sobre a superfície da lâmina de vidro, apresentando um ângulo de contato igual a 38,8°. O pequeno valor de ângulo de contato indica que a superfície do vidro é hidrofílica permitindo que a água se espalhe com maior facilidade sobre o vidro apresentando um alto trabalho de adesão (129,54 mN m⁻¹) e coeficiente de espalhamento igual a -16,06 mN m⁻¹. A superfície do vidro apresenta forte polaridade e a energia livre de superfície alta, devido à presença de grupos hidroxilas (- OH) livres na superfície (CHEN, et. al.; 2008)

A presença do filme LB de Ag@AO-OL adsorvido na superfície do vidro aumenta significativamente o ângulo de contato, mostrando que a superfície tornou-se mais hidrofóbica dificultando o espalhamento da água. Um ângulo de contato alto indica que a polaridade da superfície foi enfraquecida diminuindo a energia livre de superfície. A presença da longa cadeia carbônica do ácido oleico e oleilamina diminui a polaridade da superfície diminuindo as interações com as moléculas de água. Com isso observa-se a diminuição do trabalho de adesão do líquido ao sólido, já que a interface vidro-água é substituída por uma interface hidrocarboneto-água. Além disso, observa-se que o número de monocamadas depositadas sobre o substrato de vidro não interfere significativamente nas propriedades de superfície: ângulo de contato, trabalho de adesão e coeficiente de espalhamento. No entanto, com o aumento do número de camadas depositadas é possível observar um aumento no erro do ângulo de contato. Esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento da rugosidade da superfície, devido ao empacotamento de várias camadas que proporciona maior número de defeitos na organização tridimensional.

Tabela 7: Valores de ângulo de contato, o trabalho de adesão e o coeficiente de espalhamento da água sobre as superfícies.

Nº de camadas	Ângulo de contato (θ)	W_a / mN m ⁻¹	S / mN m ⁻¹
vidro	38,5° ± 0,3	129,77	-15,83
5	64,3° ± 0,1	104,26	-41,34
10	64,9° ± 0,4	103,91	-41,69
15	66,3° ± 0,3	101,83	-43,77
20	61,0° ± 1,0	108,65	-36,95
25	66,1° ± 2,6	102,18	-43,42

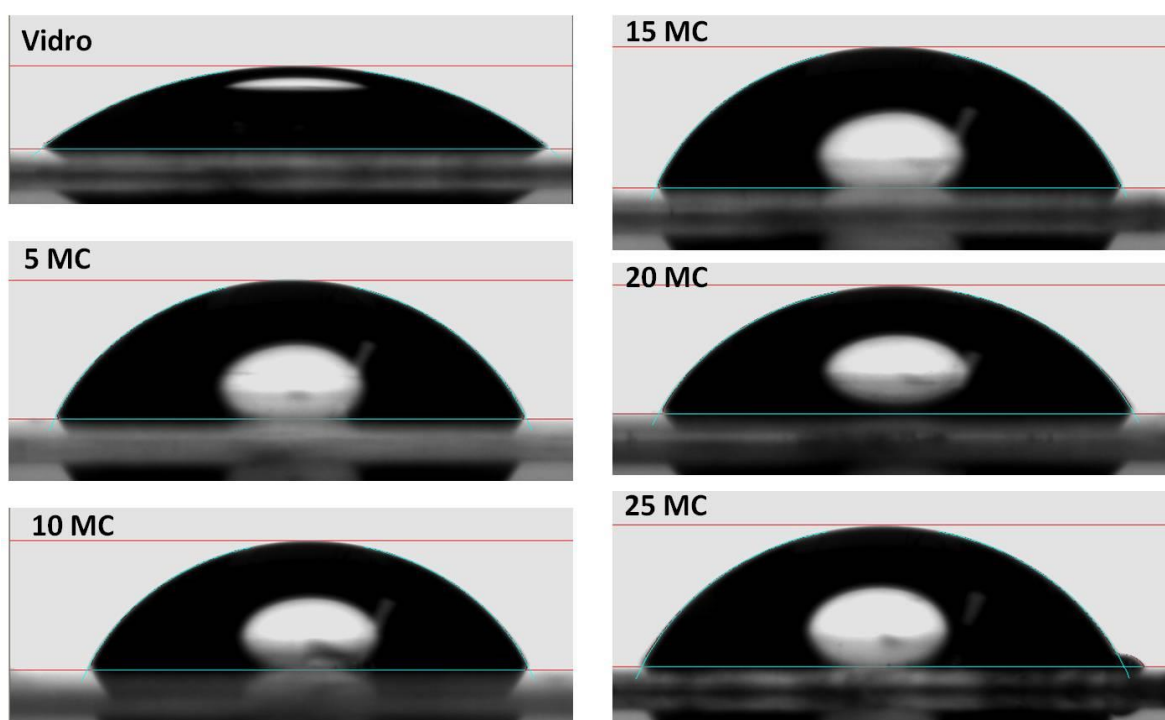


Figura 27: Imagens do comportamento das gotas de água sobre o vidro e sobre os filmes LB de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Como descrito anteriormente, os filmes de Langmuir das nanopartículas de Ag@AO-OL foram depositados em substratos diferentes (vidro, quartzo e Si (111)) de acordo com a finalidade requerida para cada análise. A **Figura 28** mostra a variação das taxas de transferências das monocamadas em substratos de vidro (**Figura 28a**) e em substratos de quartzo (**Figura 28b**). Foram preparados filmes LB do tipo Y (emersão-imersão), no qual as taxas de transferências durante a imersão do substrato são menores do que durante a emersão do substrato. Na emersão do substrato as forças de adesão ao substrato são maiores do que as forças de interação com a água. Durante a imersão do substrato as taxas de transferência são menores pois o processo de imersão força as partículas irem para subfase, o que não ocorre devido

ao caráter hidrofóbico das partículas. Entretanto, todas as taxas de transferências são valores positivos, indicando que não houve dessorção das nanopartículas durante o preparo do filme LB. O quartzo apresentou as menores taxas de transferência em relação ao vidro o que sugere uma adesão melhor a esse substrato devido à baixa porosidade dele. A taxa de transferência com valores maiores que 1 se deve a porosidade do substrato que com o aumento da área não plana possibilita a deposição de maior quantidade de moléculas do sistema. A **Figura 29** apresenta um esquema dos dois processos de deposição das nanopartículas nos substratos (imersão e emersão).

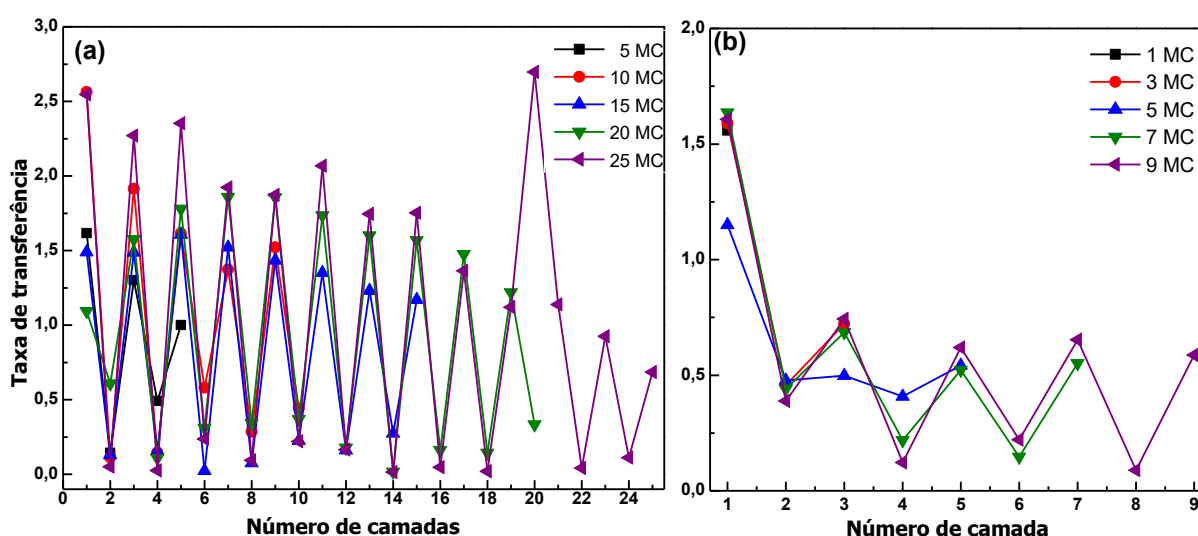


Figura 28: Taxas de transferência dos filmes de Langmuir Ag@AO-OL depositados em substratos de (a) vidro e (b) quartzo. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

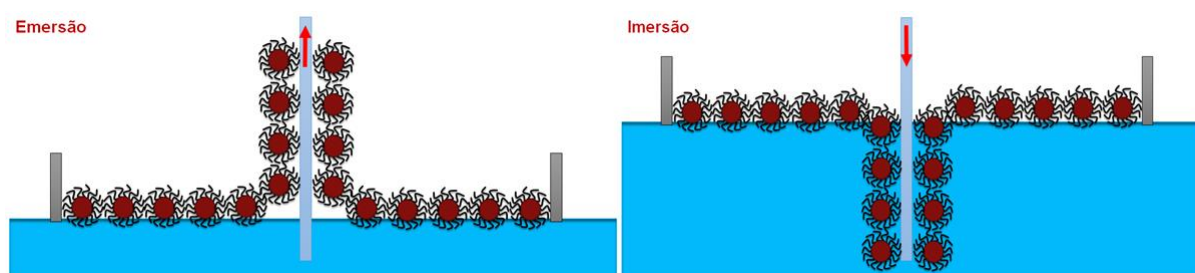


Figura 29: Esquema dos dois processos de deposição das nanopartículas em substrato sólido (emersão e imersão). **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

5.3 Caracterização dos complexos neutros

Todos os complexos obtidos e seus respectivos filmes LB preparados, foram devidamente caracterizados. Porém, os complexos aniônicos apresentaram grande variação na taxa de transferência durante a deposição das monocamadas e em alguns

casos atingindo valores negativos. O sinal negativo está relacionado ao fato de haver perdas do material adsorvido na deposição anterior, e esse comportamento se repete durante todas as deposições. A perda do material depositado está condicionada às baixas forças de adesão do filme de complexo ao substrato vítreo. É possível que a formação de aglomerados, também possui forças de coesão entre as espécies na superfície aquosa que são mais significativas que as forças de adesão ao substrato.

Além de não apresentarem os resultados esperados para preparação de filmes LB, os complexos aniônicos não apresentaram sinal de emissão quando espalhados na interface ar-água, não sendo possível realizar as medidas de luminescência *in situ*. A presença de poucos centros emissores espalhados na cuba para formar filmes organizados desses complexos, tornando a luminescência *in situ* imensurável. Escolheu-se os complexos neutros, que apresentaram maior intensidade de emissão, para preparar filmes mistos e investigar a influência das nanopartículas de prata na intensificação da luminescência do complexo. Portanto, os resultados correspondentes aos complexos aniônicos foram descritos e discutidos no texto do exame de qualificação desta tese e a caracterização dos complexos neutros precursores e substituídos por fenantrolina estão descritos a seguir.

5.3.1 Determinação da estequiometria dos complexos neutros

Os resultados da análise elementar e da titulação complexométrica foram importantes para determinação da estequiometria dos complexos sintetizados. A **Tabela 8** mostra os valores em porcentagens de C, H, N, S e Eu^{3+} calculados pela estequiometria prevista e obtidos experimentalmente. Comparando os valores experimentais com os valores calculados observa-se que eles são próximos, confirmando a estequiometria proposta. Os erros podem ser devido a contaminações no equipamento no caso de nitrogênio e enxofre.

Tabela 8: Valores calculados e experimentais de análise elementar de C, H, N e S e de titulação complexométrica de Eu^{3+} nos complexos sintetizados.

Compostos	%C		%H		%N		%S		%Eu ³⁺	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	33,82	34,48	1,88	1,81	-	0,08	11,27	11,40	17,85	18,16
[Eu(tta) ₃ (phen)]	43,39	42,21	2,00	1,91	2,81	4,93	9,64	9,69	15,26	14,71
[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	64,51	69,34	6,00	6,27	-	0,18	-	0,70	13,63	13,16
[Eu(bmdm) ₃ (phen)]	68,55	68,77	5,63	5,24	2,22	4,23	-	0,78	12,06	12,31

As medidas de condutividade molar vêm sendo utilizadas para auxiliar a determinação da estequiometria de complexos, identificando o número de ânions na primeira esfera de coordenação do centro metálico. Geary em 1971, fez uma compilação dos valores de condutividades molares de vários compostos nos solventes orgânicos mais usados na química de coordenação (GEARY, 1971). Na **Tabela 9** encontram-se os resultados de condutividade dos complexos em soluções de acetona. Os resultados de condutividade dos complexos neutros encontram-se no intervalo estabelecido por Geary para complexos não-eletrólitos ($< 100 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Esses resultados sugerem que os compostos são estáveis na solução de acetona e que os ligantes se encontram fortemente ligados ao centro metálico.

Tabela 9: Condutividades molares dos complexos em solução de acetona.

Compostos	$C/(x10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$	$\Lambda_m/(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	1,01	6,2
[Eu(tta) ₃ (phen)]	0,95	4,1
[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	1,00	5,3
[Eu(bmdm) ₃ (phen)]	1,02	2,3

Através dos estudos das curvas termoanalíticas foi possível determinar o número de moléculas de água coordenadas, a estequiometria e estudar a estabilidade térmica dos complexos sintetizados. Na **Figura 30** estão as curvas de análise termogravimétrica e análise diferencial de temperatura (TG/DTA) para os complexos neutros sintetizados, respectivamente, e a **Tabela 10** apresenta os resultados termoanalíticos obtidos.

A curva termogravimétrica dos complexos precursores [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] apresenta um evento de perda de massa entre 35 e 200 °C relacionado à perda de duas moléculas de água coordenadas ao Eu³⁺. Diferente dos complexos precursores, nos complexos neutros não são observados eventos relacionados à saída de moléculas de água, comprovando a substituição das moléculas de água pelos ligante phen. Os ligantes se decompõem em dois eventos exotérmicos principais, com taxas máximas que variam de 270-345 °C e 500-585 °C. As curvas de DTA dos complexos apresentam um evento endotérmico não acompanhado de perda de massa relacionado à temperatura de fusão dos complexos. Nos resultados da **Tabela 10** foi possível observar que os valores experimentais dos

complexos corroboram a estequiometria proposta. A diferença um pouco mais significativa pode indicar algum resíduo de ligante além da possibilidade de formação de impurezas.

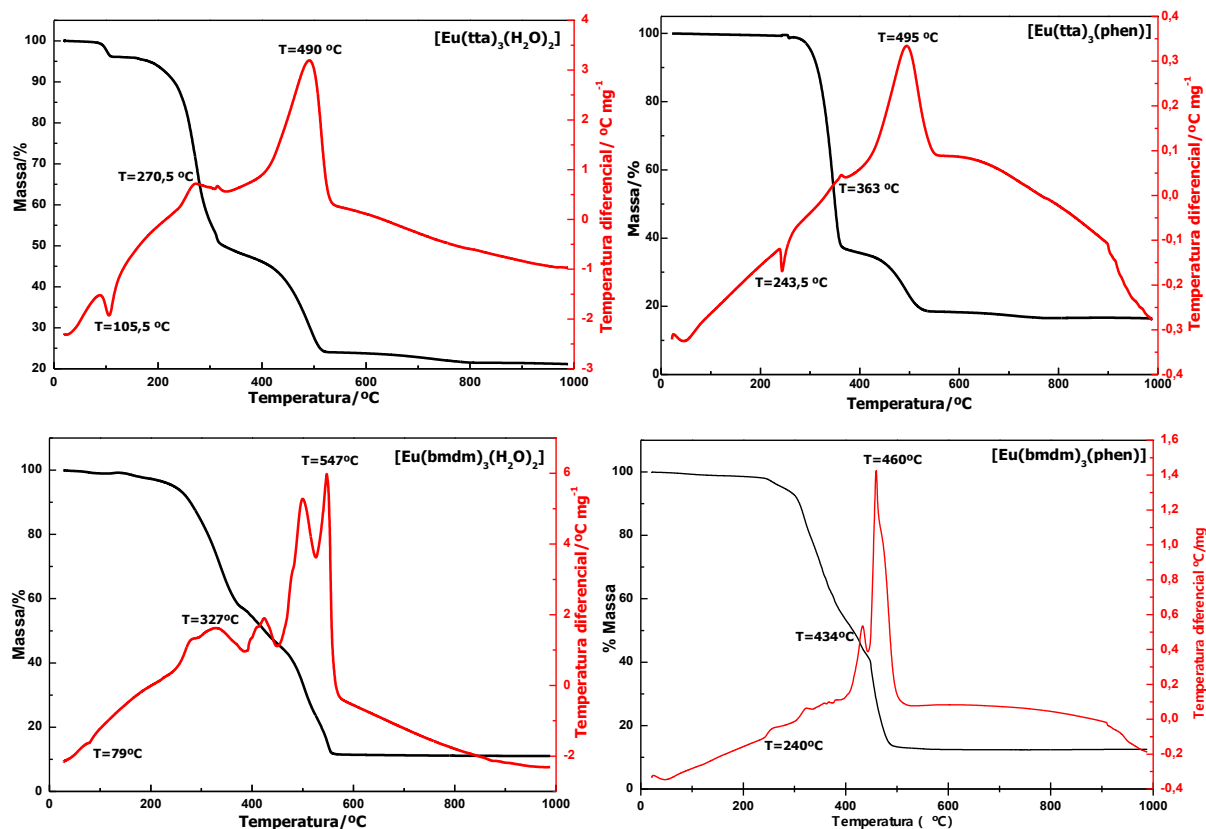


Figura 30: Curvas de TG/DTA dos complexos neutros sintetizados.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Tabela 10: Perdas de massa calculada e experimental durante a decomposição térmica dos complexos

Compostos	Massa molar	%H ₂ O		%Orgânico		%Eu ₂ O ₃	
		Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	851,54	4,22	4,00	77,92	74,78	20,66	21,18
[Eu(tta) ₃ (phen)]	995,71	-	-	84,74	83,56	17,67	16,44
[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	1116,17	3,22	2,70	83,15	87,91	16,02	11,01
[Eu(bmdm) ₃ (phen)]	1260,34	-	-	87,94	87,50	13,96	12,50

5.3.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Analisando o espectro vibracional do ligante Htta (**Figura 31**) foi possível observar as principais bandas vibracionais do ligante, como as bandas de estiramento assimétrico (1660 cm⁻¹) e simétrico (1580 cm⁻¹) dos grupos carbonila (C=O).

(NAKAMOTO,1997). No espectro do aqua-complexo estas bandas aparecem deslocadas para regiões de menores energias (1600 cm^{-1} e 1539 cm^{-1}) devido à diminuição da ordem de ligação no ligante na coordenação dos mesmos ao íon metálico através do grupo β -dicetonato (PAVIA, et.al. 2015). No espectro vibracional do complexo neutro substituído pelo ligante 1,10-fenantrolina nota-se o desaparecimento da banda larga em aproximadamente 3500 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H da água decorrente da substituição pelo ligante.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do ligante bmdm e dos complexos desta série estão apresentados na **Figura 32**. Analisando os espectros pode-se observar o deslocamento das bandas relacionadas aos modos $\nu_{\text{ass}}(\text{C}=\text{O})$ de 1605 para 1591 cm^{-1} e $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ de 1544 para 1527 cm^{-1} , sugerindo que a coordenação do ânion bmdm^- ao íon európio, ocorre via oxigênio, comportamento semelhante aos complexos com tta .

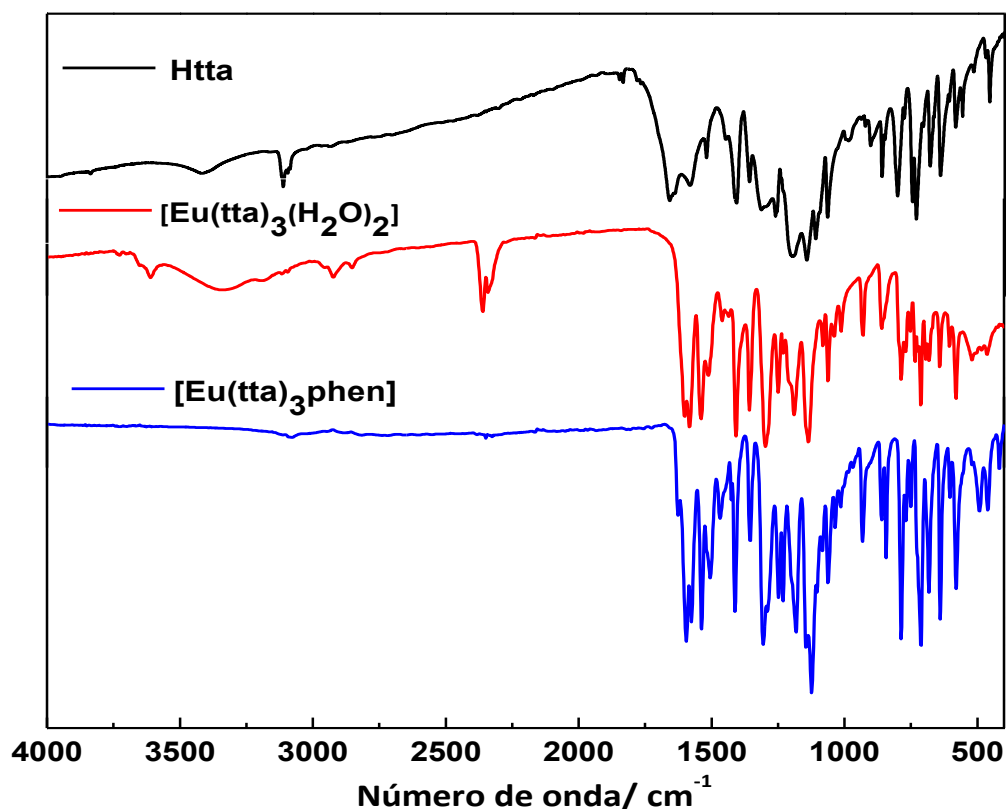


Figura 31: Espectro FTIR do ligante Htta e dos complexos contendo o ligante tta. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

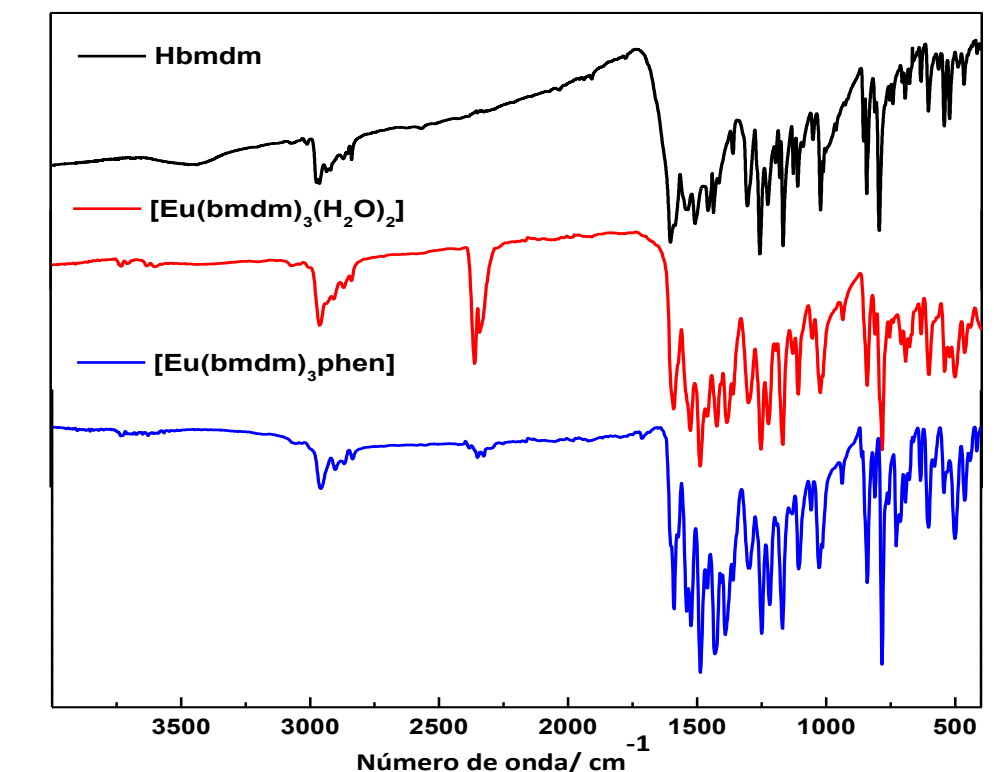


Figura 32: Espectro FTIR do ligante Hbmdm e dos complexos das séries do ligante bmdm.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Outras bandas características dos ligantes tta, bmdm e phen estão atribuídas na **Tabela 11**. Na região de aproximadamente 450 cm^{-1} encontra-se uma banda que se refere ao estiramento da ligação $\nu_{\text{Eu-O}}$ e também à deformação angular no plano do anel quelato $\delta_{\text{O-Eu-O}}$. (NAKAMOTO,1997)

Tabela 11: Atribuições dos modos vibracionais (cm^{-1}) observados nos espectros na região do IV dos ligantes e dos complexos sintetizados.

Atribuições	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-F})$	$\nu(\text{COC})$	$\omega(\text{Ar-O-CH}_3)$	$\nu(\text{Eu-O})$
Htta	-	3111	2929	-	1656	1577	1313	1198	-	-	-
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	3338	2960	2920	2852	1600	1547	1296	1190	-	-	464
[Eu(tta) ₃ (phen)]	-	-	-	-	1595	1537	1300	1186	-	-	460
Hbmdm	3458(f)	2968	2917	2868	1605	1544	1308	-	1257	1112	-
[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	3595 (f)	2957	2904	2866	1591	1527	1301	-	1251	1110	464
[Eu(bmdm) ₃ (phen)]	-	2958	2901	2868	1589	1523	1301	-	1250	1105	462

5.3.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis

Os espectros de absorção das β -dicetonas tta e bmdm assim como dos seus complexos, foram obtidos a partir de solução etanólica, registrados no intervalo de 225 a 500 nm. Os espectros de absorção do ligante tta e dos complexos substituídos

apresentam os mesmos perfis e máximos de absorção na região de 340,4 nm referente à transição $n-\pi^*$ do grupo C=O e outras menos intensas em 268,7 nm associadas às transições referente ao anel tiofeno no tta (**Figura 33a**) (PAVIA, et. al. 2015). A banda referente à transição $n-\pi^*$ do grupo C=O apresenta um deslocamento batocrômico (*redshift*) no espectro do aqua complexo em relação ao ligante puro. Esse deslocamento para menor energia ocorre devido ao enfraquecimento da ligação C=O, que aproxima os orbitais $\pi - \pi^*$.

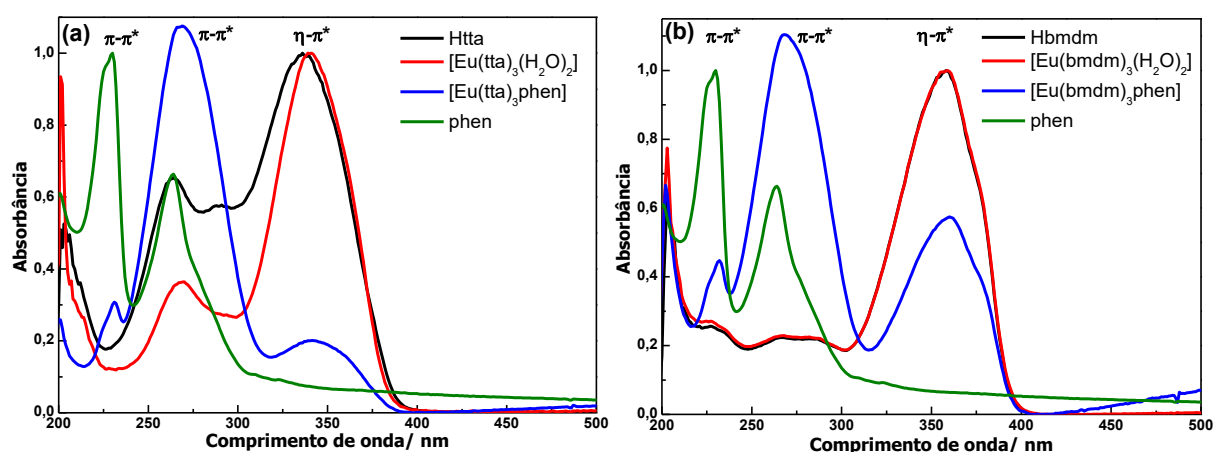


Figura 33: Espectros de absorção na região do UV-vis dos β -dicetonatos e complexos: (a) tta e complexos da série, (b) bmdm e complexos da série. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Os espectros apresentados na **Figura 33b** são do ligante bmdm e respectiva série de complexos, estes apresentam máximos de absorção em 358 nm referente à transição $n-\pi^*$ do grupo C=O, e outras de menor intensidade em 233 e 275 nm associadas a transições $\pi-\pi^*$ do anel benzênico (PAVIA, et. al. 2015). No espectro do $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ não é possível observar o deslocamento batocrômico em relação ao espectro do Hbmdm, como observado no complexo com o ligante tta. Provavelmente os anéis benzênicos presentes no ligante compensa, pelo efeito indutivo, o efeito de enfraquecimento do caráter de dupla ligação da carbonila causado pela coordenação com o Eu^{3+} .

5.3.4 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação, foram registrados no intervalo de 275 nm à 550 nm, com filtro de corte de 550 nm, fenda de excitação de 0,5 nm, fenda de emissão de 2,0 nm e tempo de integração de 1,0 s. Os espectros de emissão foram registrados no intervalo de 550 nm à 750 nm, com filtro de 450 nm, fenda de excitação 2,0 nm, fenda de emissão de 0,5 nm e tempo de integração de 1,0 s. Essas condições experimentais

foram utilizadas para todos os complexos com exceção do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ no qual foram utilizados fenda de excitação de 0,5 nm, fenda de emissão de 0,5 nm. Com excitações de acordo com os máximos de emissão de cada amostra. Os espectros de excitação e emissão dos complexos encontram-se nas **Figuras 34 e 35**.

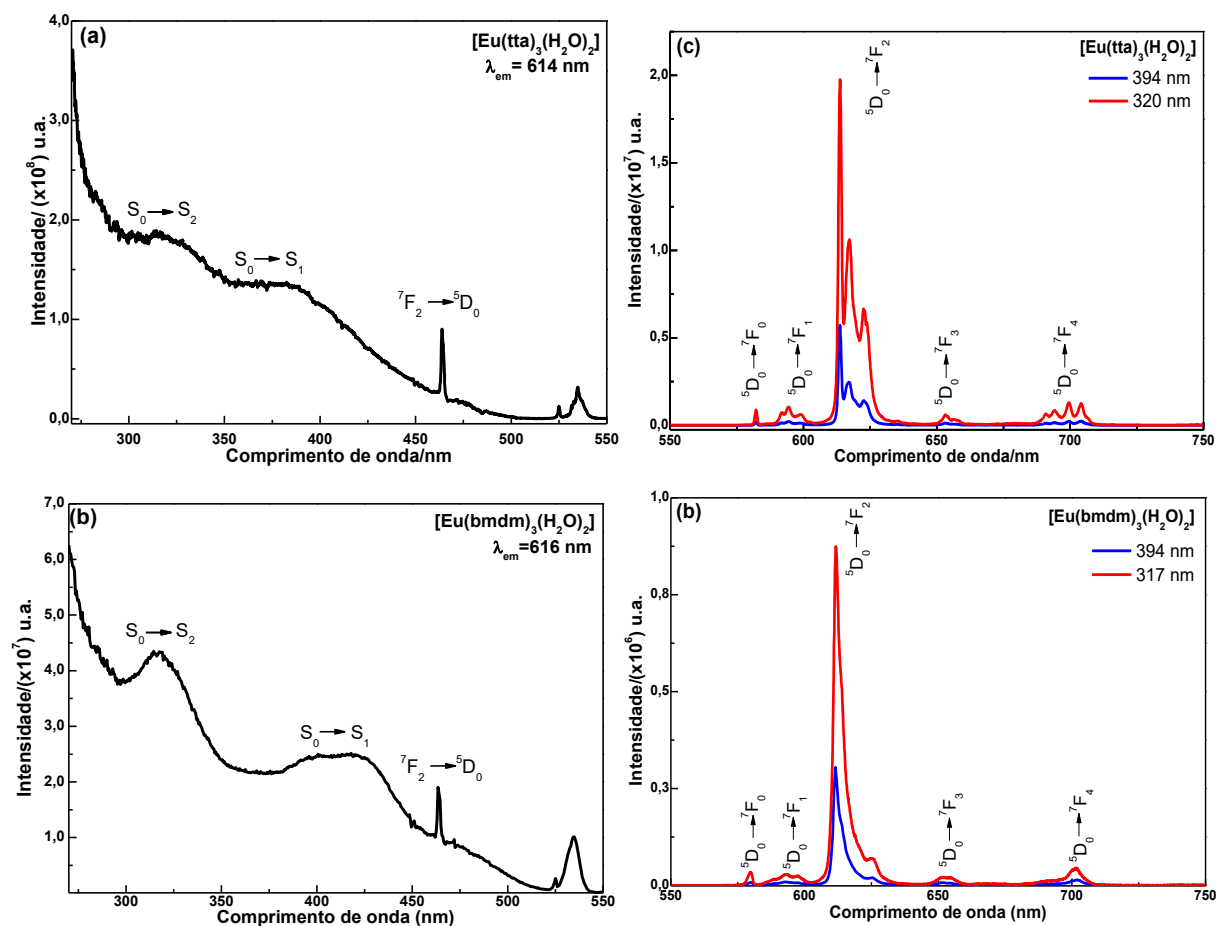


Figura 34: Espectros de excitação (a-b) e de emissão (c-d) dos complexos neutros $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtidos a 298 K. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

O espectro de excitação (298 K) monitorando os comprimentos de onda de emissão correspondente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dos complexos precursores (**Figura 34a-b**) apresentam as bandas de excitação na região espectral de 270-450 nm do $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e entre 300-450 nm do $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, atribuídas as transições eletrônicas $S_0 \rightarrow S_2$ e $S_0 \rightarrow S_1$ dos ligantes. Os espectros de excitação apresentam perfil espectral semelhante aos espectros de absorção, desconsiderando o espalhamento do pó e a correção da lâmpada. Além das bandas de excitação do ligante, os espectros de excitação mostram a linha de excitação ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ em 464 nm do Eu^{+3} . Porém, as bandas de maior intensidade encontram-se na região de absorção

das dicetonas evidenciando a transferência de energia e confirmando o grande potencial dos ligantes β -dicetonas atuarem como “antena” no processo de transferência de energia ligante- Eu^{3+} .

Espectros de emissão (298 K) dos complexos precursores foram obtidos com excitação na banda de absorção do ligante (320 nm do tta e 317 nm do bmdm) e do íon európio trivalente ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) em 394 nm (**Figura 33 c-d**). Vale ressaltar que a excitação feita em 394 nm não ocorre somente na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, mas também no ligante antena. Foram observados os mesmos perfis espectrais, resultado que indica a presença do mesmo sítio emissor independentemente da excitação, dentro do limite da técnica nesta temperatura. É possível observar em todos os espectros de emissão as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) características do Eu^{3+} , sendo a banda mais intensa a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, indicando que o Eu^{3+} ocupa sítio não-centrossimétrico.

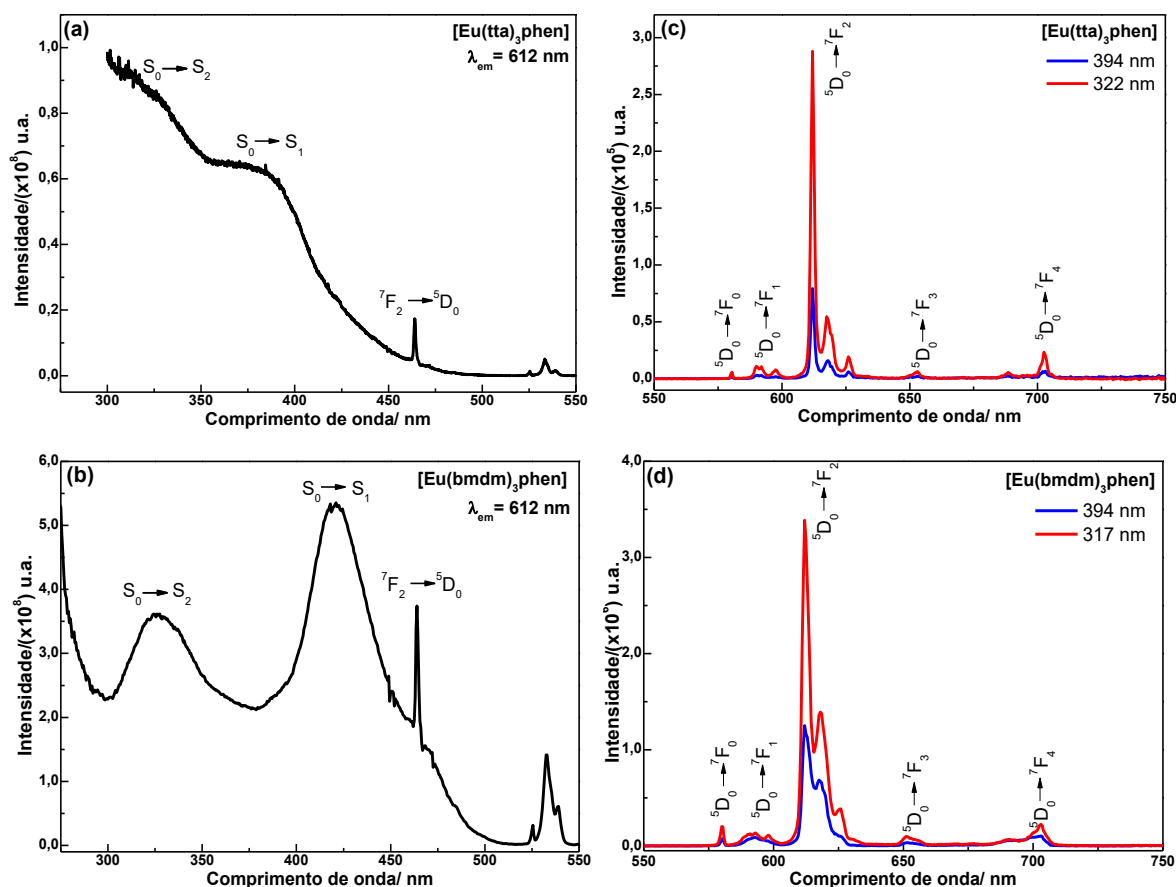


Figura 35: Espectros de luminescência (298 K) dos complexos neutros $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$: de excitação (a) e (b) monitorando a emissão com $\lambda_{\text{exc}} = 612$ nm e de emissão (b) e (d) sob diferentes λ_{exc} . **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Na **Figura 35a-b** estão os espectros de excitação dos complexos neutros $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$, respectivamente. Foi possível observar que os complexos neutros apresentam perfil de excitação semelhantes aos respectivos complexos precursores, porém intensidades de excitação relativas maiores. Nos espectros de emissão dos complexos neutros $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ (**Figura 35c**) e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ (**Figura 35d**) foi possível observar as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) características do Eu^{3+} . A transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a de maior intensidade indicando que os íons Eu^{3+} ocupam sítio não-centrossimétrico, como no caso do aqua complexo, embora apresente número menor de componentes.

Comparando os espectros de emissão dos complexos qualitativamente é possível observar que a intensidade das linhas de emissão nos espectros do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ são intensas mesmo utilizando fendas pequenas ($\sim 0,5$ nm). Deste modo, o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ foi escolhido para os estudos da luminescência *in situ* durante a preparação de filmes LB. Também foram registrados espectros de excitação e de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ à 77 K (**Figura 36**). Nesta temperatura, as linhas de emissão são mais estreitas devido à diminuição da contribuição dos processos vibrônicos. Os espectros de emissão com excitação em 322 e 394 nm apresentam o mesmo perfil espectral. Na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é observada um ombro sugerindo que o Eu^{3+} encontra-se em pelo menos dois sítio não-centrossimétrico.

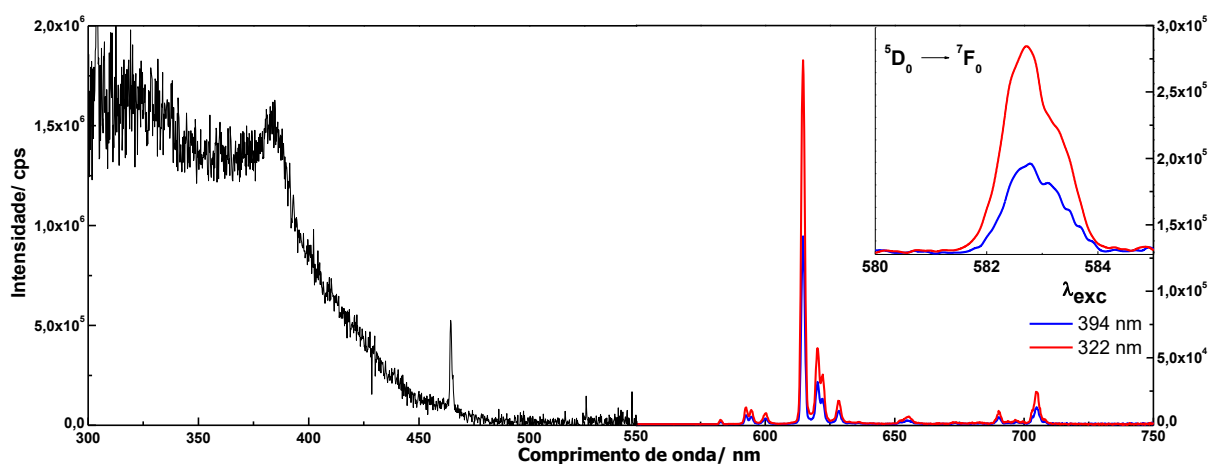


Figura 36: Espectros de luminescência (77 K) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Como discutido anteriormente, a perturbação do campo cristalino quebra a simetria esférica do Eu^{3+} desdobrando os níveis de energia em níveis Stark. A

extensão da quebra da degenerescência dos níveis de energia ($2J + 1$) depende da classe de simetria. Para todos os grupos pontuais dentro de uma classe de simetria, o número de desdobramentos de um termo J são idênticos. No espectro de emissão (77 K) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ (**Figura 36**), é possível observar um padrão de desdobramento de 1, 3, 5 e 9, respectivamente para as linhas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$ e 4). De acordo com Binnemans, esse padrão de desdobramento das linhas de emissão indica que o Eu^{3+} encontra-se em sítios com simetria C_1 ou C_i (BINNEMANS, 2015). Mao-Lin e colaboradores descreveram a estrutura cristalina do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$. O Eu^{3+} é octa-coordenado por seis átomos de oxigênios dos três ânions bidentados tta e dois átomos de nitrogênio da fenantrolina. A geometria molecular do complexo é um antiprisma quadrado levemente distorcido. Os autores apresentam a cela unitária com quatro moléculas empacotadas em um sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P\bar{1}$ (C_i) (MAO-LIN, 1999).

O tempo de vida do nível emissor (τ) é um parâmetro cinético importante. As curvas de decaimento da emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$, registrados a 77 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) são mostradas na **Figura 37**. As curvas foram registradas com excitação em 322 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante) e 394 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$). É possível observar que as curvas de decaimento se ajustam à exponencial de primeira ordem, das quais foram determinados os valores de tempo de vida.

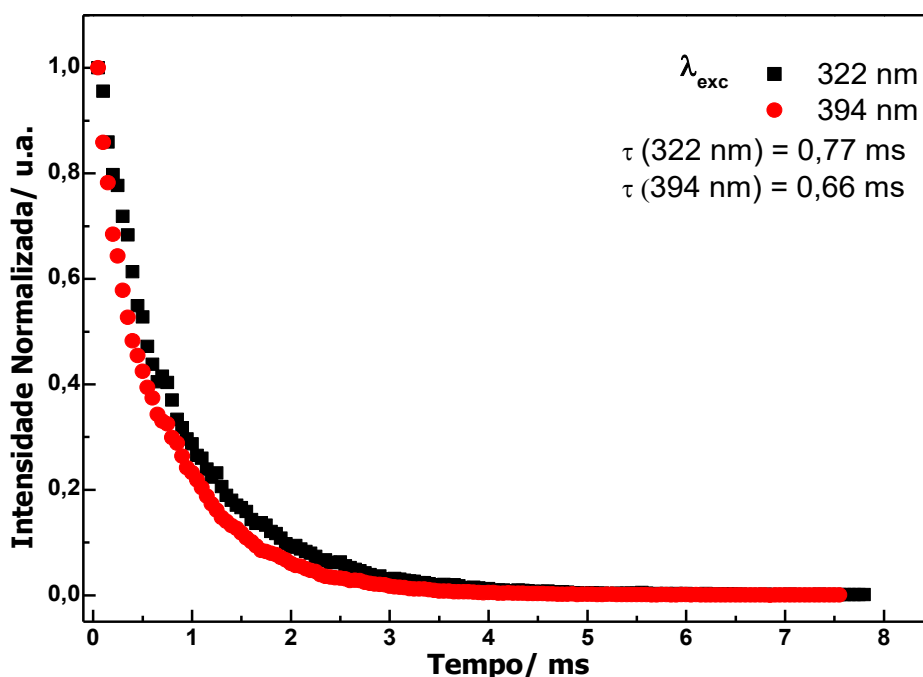


Figura 37: Curvas de decaimento da emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ (λ_{em} de 612 nm), registradas a 77 K. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Quando a excitação ocorre através da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do Eu^{3+} o tempo de vida é da ordem de 0,66 ms e quando a excitação ocorre através da transferência de energia do ligante é da ordem de 0,77 ms. O aumento de ~14% no valor de tempo de vida quando a excitação ocorre no ligante está relacionado à ressonância energética entre o nível tripleto do ligante e os níveis excitados mais energéticos do Eu^{3+} . Essa ressonância permite a eficiência da transferência de energia dos ligantes aos níveis excitados do európio.

5.3.5 Filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett

Foram preparados filmes de Langmuir dos complexos sintetizados espalhando-se certo volume de soluções de concentração igual a $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em clorofórmio sobre a subfase aquosa. Na **Tabela 12** estão as condições experimentais de preparação de cada filme. As isotermas de pressão de superfície *versus* área molecular dos filmes preparados com os complexos da série do ligante tta são mostradas na **Figura 38**.

Para as isotermas dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$, curva preta e vermelha da **Figura 38**, observa-se o baixo grau de empacotamento das moléculas dos complexos e não presença de colapso do filme, indicando a dificuldade na formação do filme de Langmuir. Esse fenômeno pode ser atribuído ao caráter não anfifílico do complexo, mesmo sendo moléculas polares com átomos de flúor (grupos $-\text{CF}_3$) no ligante tta, que possibilitam a formação de ligações de hidrogênio com a água. Essas forças não são suficientes para a organização e compactação do filme de Langmuir na superfície da subfase aquosa. Nas isotermas dos complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ (curva azul e verde da **Figura 38**) é possível notar que a pressão de colapso dos filmes formados é extremamente baixa, em torno de 7,5 e 5,5 mN.m^{-1} . Isto significa que não há formação de uma monocamada organizada, devido ao caráter hidrofóbico do ligante bmdm, no qual as interações fracas com as moléculas de água facilitam a agregação das moléculas.

Tabela 12: Condições experimentais utilizadas na preparação dos filmes de Langmuir dos complexos

Complexo	Volume espalhado/ μL	$\pi_{\text{col}}/\text{mN m}^{-1}$	Área molecular/Å
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	500	não colapsou	4,3
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$	1000	não colapsou	2,5
$[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	25	7,5	198
$[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$	50	5,5	166

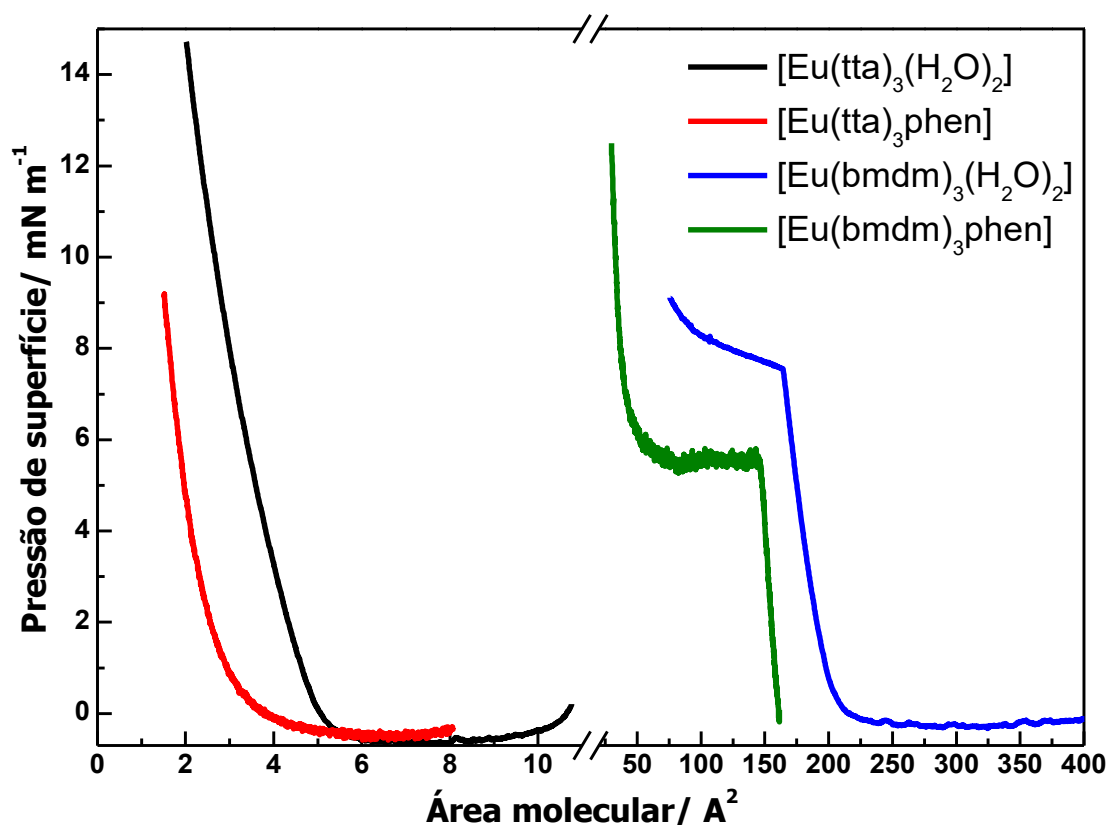


Figura 38: Isotermas π -A dos filmes de Langmuir dos complexos neutros.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Durante a preparação dos filmes de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ foram obtidos espectros de emissão *in situ* com a finalidade de compreender se a luminescência é uma sensor espectroscópico da organização do filme de Langmuir. As medidas do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{phen})]$ não foram possíveis de serem realizadas, pois foi detectado um sinal pouco intenso devido ao pequeno número de centros emissores espalhados na cuba.

Na **Figura 39** são apresentados os espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$, registrados em 298 K com excitação em 322 nm, em função da posição da barreira durante o preparo dos filmes de Langmuir, aqui denominados espectros de luminescência *in situ*. Em todos os espectros é possível observar as transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$) e à medida que se inicia a compressão observa-se uma diminuição significativa na intensidade do espectro, porém conforme o filme é comprimido a concentração de moléculas do complexo na superfície aumenta, consequentemente aumentando a intensidade de emissão.

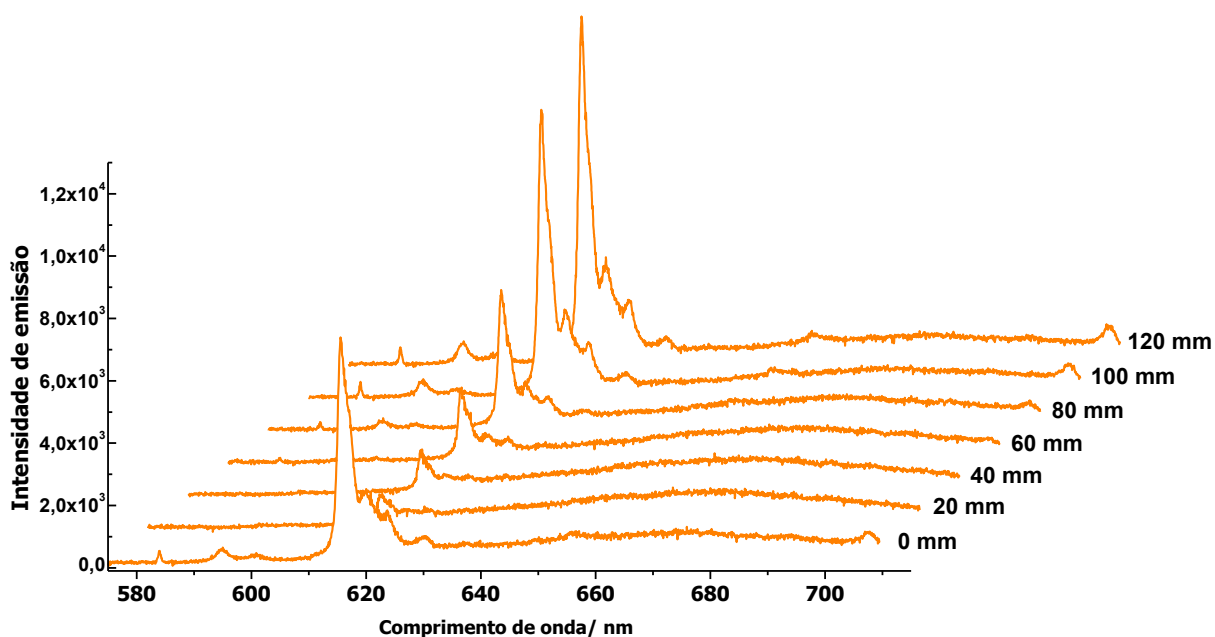


Figura 39: Espectros de emissão, registrados *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett a 298 K com excitação em 322 nm, em função da posição das barreiras durante a compressão da monocamada.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

A **Figura 40** mostra a isoterma $\pi - A$ do filme de Langmuir do complexo sobreposto a variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Correlacionando a isoterma com a variação da intensidade da transição é possível observar que ocorre um aumento na intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, conforme as moléculas se aproximam na formação do filme de Langmuir. Esse aumento da intensidade pode ser atribuído ao aumento do número de centros emissores por área ou uma mudança na simetria local do Eu^{3+} . A alta intensidade anômala do espectro do filme, registrado na posição de barreira em 0 mm pode ser explicada pelo espalhamento não homogêneo das moléculas do complexo na interface ar-água. Desta forma, provavelmente a região em que foi captada a emissão *in situ* dos filmes apresentava agregados de complexo.

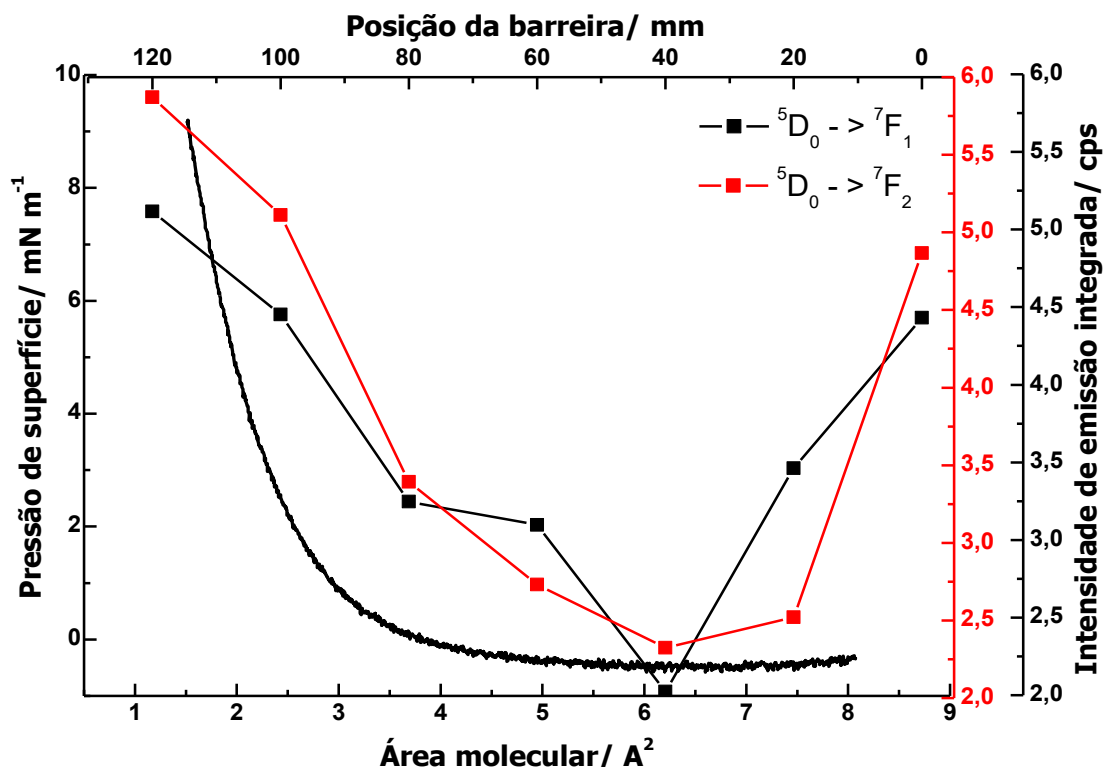


Figura 40: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do complexo puro $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ sobreposta à variação da intensidade de emissão integrada em função da área molecular. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Calculando as relações de intensidades R_{21} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) e R_{02} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) é possível obter informações sobre mudanças na simetria local e no campo cristalino. Os gráficos da **Figura 41** mostram a variação das relações de intensidade R_{21} e R_{02} em função da área molecular, sobreposta à isoterma do filme de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$. Analisando a razão R_{21} é possível observar uma variação irregular sugerindo que não está ocorrendo mudanças significativas que afetam a simetria local do Eu^{3+} . Provavelmente esse comportamento ocorre devido ao fato das moléculas do complexo não se auto-organizarem na interface. Do mesmo modo, a razão R_{02} também varia irregularmente, indicando que não houve mudanças significativas na organização das moléculas para que houvesse a minimização das perturbações do campo cristalino. No entanto, é possível observar a partir de 5 Å (área molecular) um aumento regular do R_{21} . Como a simetria local do Eu^{3+} no $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ é baixa, não é esperado que ocorra mudanças significativas nos valores do R_{21} . Desta forma, o aumento do R_{21} observado pode ser atribuído ao aumento da intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ por causa da mistura mais efetiva dos orbitais 4f com orbitais de maior energia. Isto ocorre devido a aproximação das moléculas do complexo conforme

o filme é comprimido que promovem a diminuição da distância e/ou ângulos das ligações, indício da organização bidimensional das moléculas do complexo.

Seguindo esta linha de raciocínio, filmes de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ puro não apresentam organização necessária para alterar as propriedades óticas quando conformados bidimensionalmente. Assim, faz se necessário o preparo de filmes mistos do complexo com um surfactante que auxiliará na organização dessa moléculas na interface água – ar.

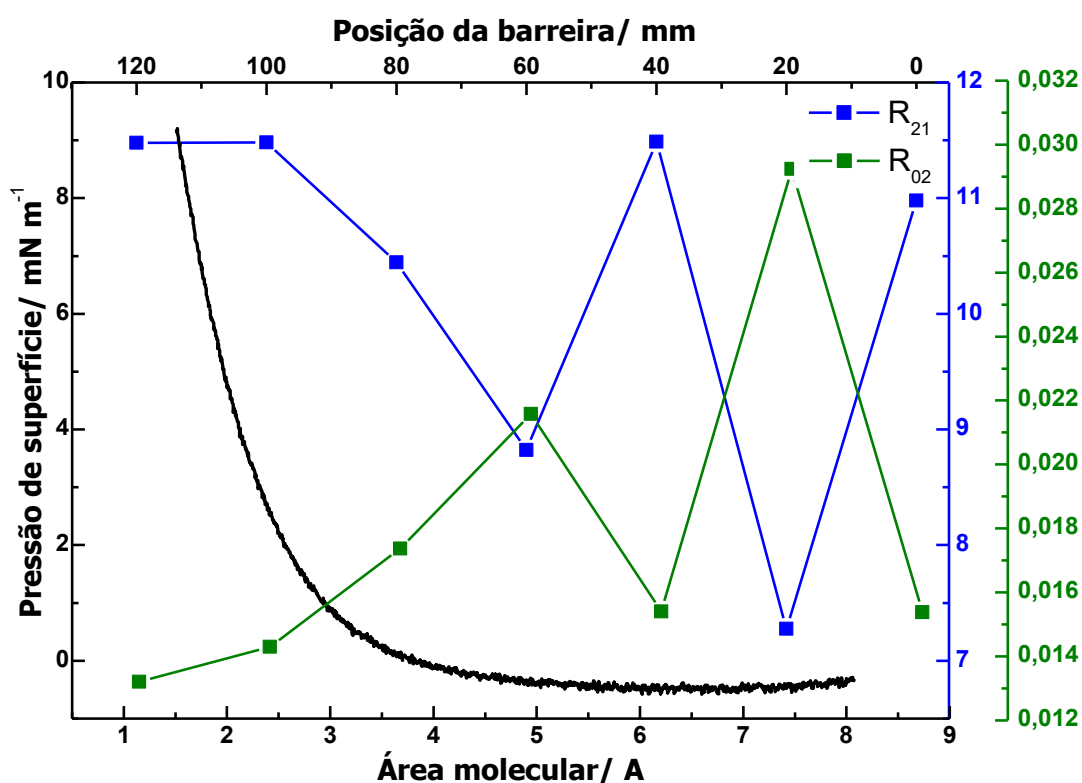


Figura 41: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do complexo puro $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ sobreposta à variação dos parâmetros R_{21} e R_{02} em função da área molecular. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

5.4 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett mistos de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$

5.4.1 Filmes de Langmuir

Como discutido anteriormente, a organização das moléculas dos complexos em filmes de Langmuir deve influenciar diretamente as propriedades óticas do material. Para melhor organizar o filme do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ foi necessário preparar filmes mistos com ácido oleico. A **Figura 42** apresenta um esquema representativo da preparação dos filmes mistos do $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e ácido oleico.

As propriedades luminescentes dos complexos foram investigadas *in situ* durante a preparação dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$. Os filmes mistos foram

preparados através de misturas das soluções do complexo e ácido oleico, variando a porcentagem em mol de ácido oleico adicionada a uma concentração fixa do complexo.

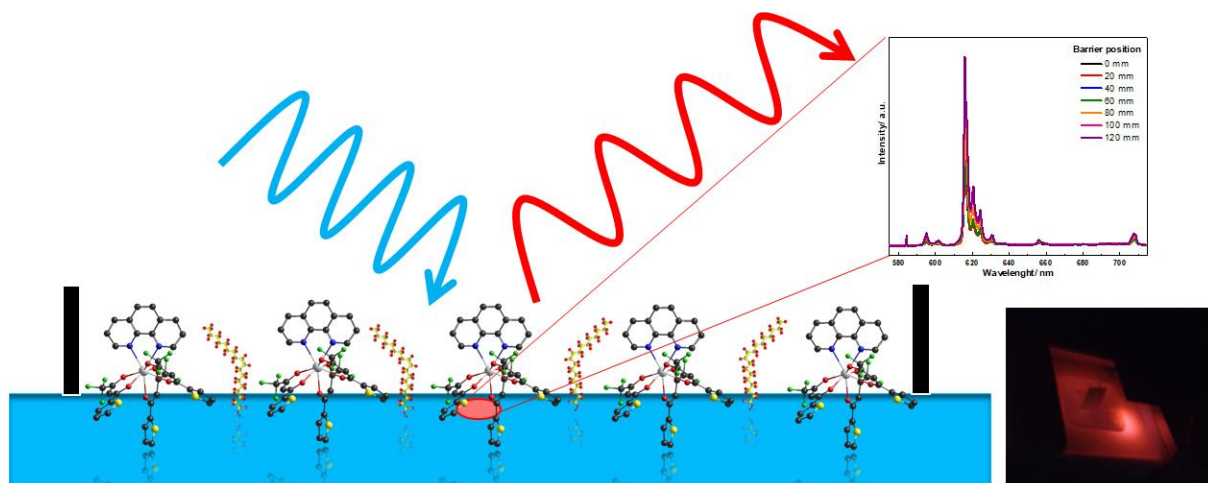


Figura 42: Esquema representativo da medida da luminescência em tempo real *in situ* na preparação dos filmes mistos [Eu(tta)₃phen]:AO. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

A **Figura 43** apresenta as isotermas e a **Tabela 13** apresenta as condições experimentais utilizadas para a preparação dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃(phen)]:AO. Analisando a **Tabela 13** é possível verificar uma pequena diminuição da área molecular conforme aumenta-se a concentração de ácido oleico, indicando a formação de filmes mais compactos e sugerindo empacotamento ordenado das moléculas. Vale ressaltar que para simplificar os cálculos, somente os parâmetros do complexo foram colocados no *software* da cuba de Langmuir.

As isotermas (**Figura 43a**) não apresentam transições de fase definidas e a pressão de colapso é observada somente nos filmes com 10,0% de ácido oleico. Observando as isotermas dos filmes mistos com 2,0 e 4,0% é possível observar um pequeno ombro em $\sim 27,5 \text{ mN.m}^{-1}$, indicando um grau de imiscibilidade das moléculas do complexo e as moléculas de ácido oleico. Nas curvas do módulo de compressibilidade *versus* área molecular (**Figura 43b**) este fenômeno fica mais evidente, onde é observado duas pressões de colapso do filme. Nestas curvas, também fica evidente que somente os filmes com 10,0% de ácido oleico apresentam pequenas variações na elasticidade e na organização das moléculas durante a compressão do filme. Os filmes com concentrações menores de ácido oleico apresentam variações significativas na elasticidade, indicando que não há moléculas

de ácido oleico suficientes para a melhor organização das moléculas do filme. Os filmes mistos com 10,0% e com 1,3% de ácido oleico apresentam o colapso do filme em uma área molecular $\sim 6,5$ Å, indicando uma compactação maior entre as moléculas. Comparando os valores do módulo de compressão dos filmes na região onde ocorre o colapso do filme (**Tabela 13**) é possível verificar que somente o filme com 10,0% de ácido oleico apresenta o menor valor, indicando a formação de filmes com maior elasticidade, o que facilita sua deposição no substrato sólido.

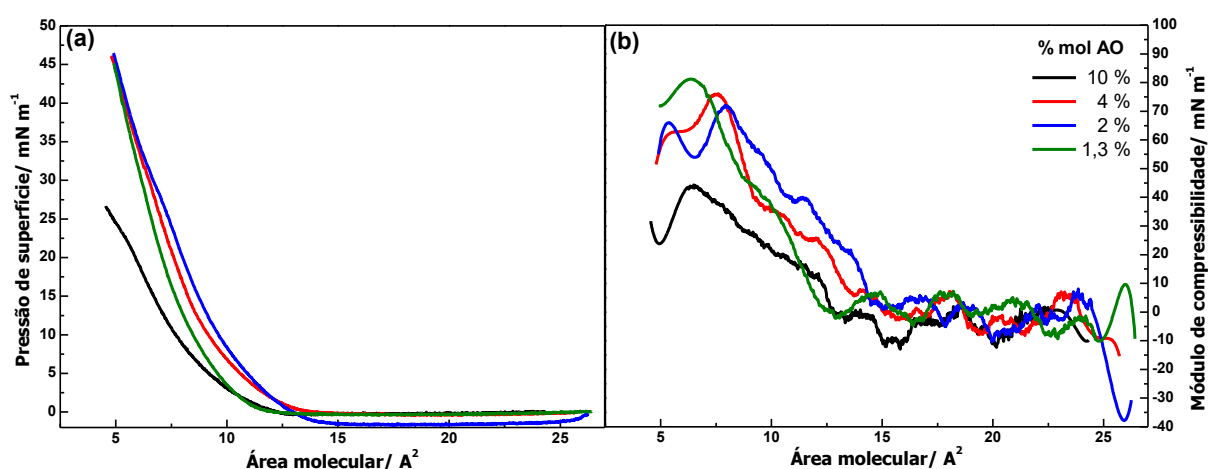


Figura 43: (a) Isotherma $\pi - A$ e (b) Curvas do módulo de compressibilidade $C_s^{-1} - A$ dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Tabela 13: Condições experimentais utilizadas na preparação dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ de Langmuir e Langmuir-Blodgett de uma monocamada.

% mol do AO*	Volume de AO / μL	Área molecular / Å	C_s^{-1} no colapso / (mN m^{-1})	Taxa de transferência**
1,3%	4,0	9,25	81,2	1,831
2,0%	6,0	9,72	72	1,719
4,0%	12,0	10,74	75,5	1,669
10,0%	30,0	8,94	44	1,940

*Volume fixo da solução de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})] = 300 \mu\text{L}$.

** Monocamada depositada em 15 mN m^{-1}

A **Figura 44** apresenta os espectros de emissão dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$, registrados *in situ* a 298 K em função da posição da barreira durante a preparação dos filmes. Nota-se que todos os espectros de emissão dos filmes mistos apresentam o mesmo perfil espectral com todas as bandas estreitas relacionadas as transições intraconfiguracionais f-f, sendo a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a mais intensa. Também é possível observar intensificação da luminescência conforme

o filme é comprimido pelas barreiras indicando que pelo menos existe uma relação entre a intensidade da luminescência e o número de centros emissores por área.

Com a finalidade de estudar os mecanismos de intensificação da luminescência foram traçadas curvas da variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função do deslocamento da barreira da cuba de Langmuir (**Figura 45**). As intensidades das duas transições ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) variam de forma semelhante, aumentando conforme o filme é comprimido. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ depende somente da variação da concentração dos centros emissores, portanto um aumento na concentração dos íons emissores aumenta a intensidade desta transição. Já a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ depende da variação da concentração dos centros emissores e da variação da simetria local do Eu^{3+} .

Como a simetria local do Eu^{3+} no complexo $[Eu(tta)_3phen]$ é baixa, com a compressão do filme, não é esperado uma variação significativa da microssimetria do Eu^{3+} neste sistema. Durante a formação dos filmes a variação da pressão de superfície ocorre devido a interação das moléculas, devido ao aumento da concentração por área das mesmas. Como a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ depende somente do aumento da concentração de centros emissores, a variação da intensidade desta transição é uma boa sensor espectroscópico da organização dos filmes deste sistema.

Essa intensificação das duas transições indica que além do aumento da concentração de centros emissores por área, pode existir uma diminuição da simetria local do Eu^{3+} provocado pela organização das moléculas na interface devido à presença do surfactante. No entanto, no filme com 10,0% de ácido oleico, a partir da posição da barreira em 40 mm, a variação da intensidade da luminescência com a compressão do filme é menor. A intensidade da luminescência com menor variação é um indicio da formação de filmes mais compactos (no estado sólido).

Nota-se mudanças significativas na intensidade da luminescência quando ocorre as transições de fases, observadas nas isotermas $\pi - A$, indicando que o Eu^{3+} é uma sensor espectroscópico da organização do filme. No gráfico do filme com 4,0% de AO é possível observar, de forma mais clara, as mudanças bruscas na intensidade da luminescência durante as transições de fase. Inclusive, a partir da posição da barreira em 115 mm, as intensidades da luminescência não variam indicando o colapso do filme. Desta forma, é provável que uma concentração de ácido oleico entre 4,0 e 10,0% seja ideal para utilizar a luminescência como sensor espectroscópico das transições de fase durante a formação dos filmes.

Um erro maior nas medidas é verificado para as amostras com 1,3 e 2,0% de ácido oleico, em relação aos filmes com as demais concentrações. Além disso, a intensidade de luminescência para esses filmes é baixa. Os filmes com 10,0% de ácido oleico apresentaram as maiores intensidades de luminescência e os menores erros da medida, indicando ser essa concentração a melhor para a preparação dos filmes de Langmuir.

Para obter informações sobre alterações na simetria local e no campo cristalino foram calculadas as razões de intensidade R_{21} e R_{02} . A variação da razão de intensidade R_{21} em função da área molecular sobreposta a isoterma do filme de Langmuir dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$ estão na **Figura 45**. Para os filmes com 4,0 e 10,0% não é possível observar mudanças significativas de R_{21} , provavelmente as moléculas do complexo não se distorcem mais pois o Eu^{3+} já se encontra em um sítio de baixa simetria. Outro fator importante é o número de moléculas espalhadas (complexo + AO), nas concentrações maiores o número de moléculas espalhadas é suficiente para o espalhamento homogêneo das moléculas. Nos filmes mistos com 1,3 e 2,0% de AO é possível observar um aumento da razão R_{21} que pode ser atribuído ao aumento da intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ por causa da mistura mais efetiva dos orbitais 4f com orbitais de maior energia devido a aproximação das moléculas que promovem a diminuição da distância e/ou ângulos das ligações.

O erro dos valores de R_{21} é maior para os filmes de menor concentração de AO, sugerindo uma instabilidade desses filmes de Langmuir. No filme com 10,0% de AO a quantidade de moléculas de ácido oleico é grande o suficiente para isolar a molécula do complexo.

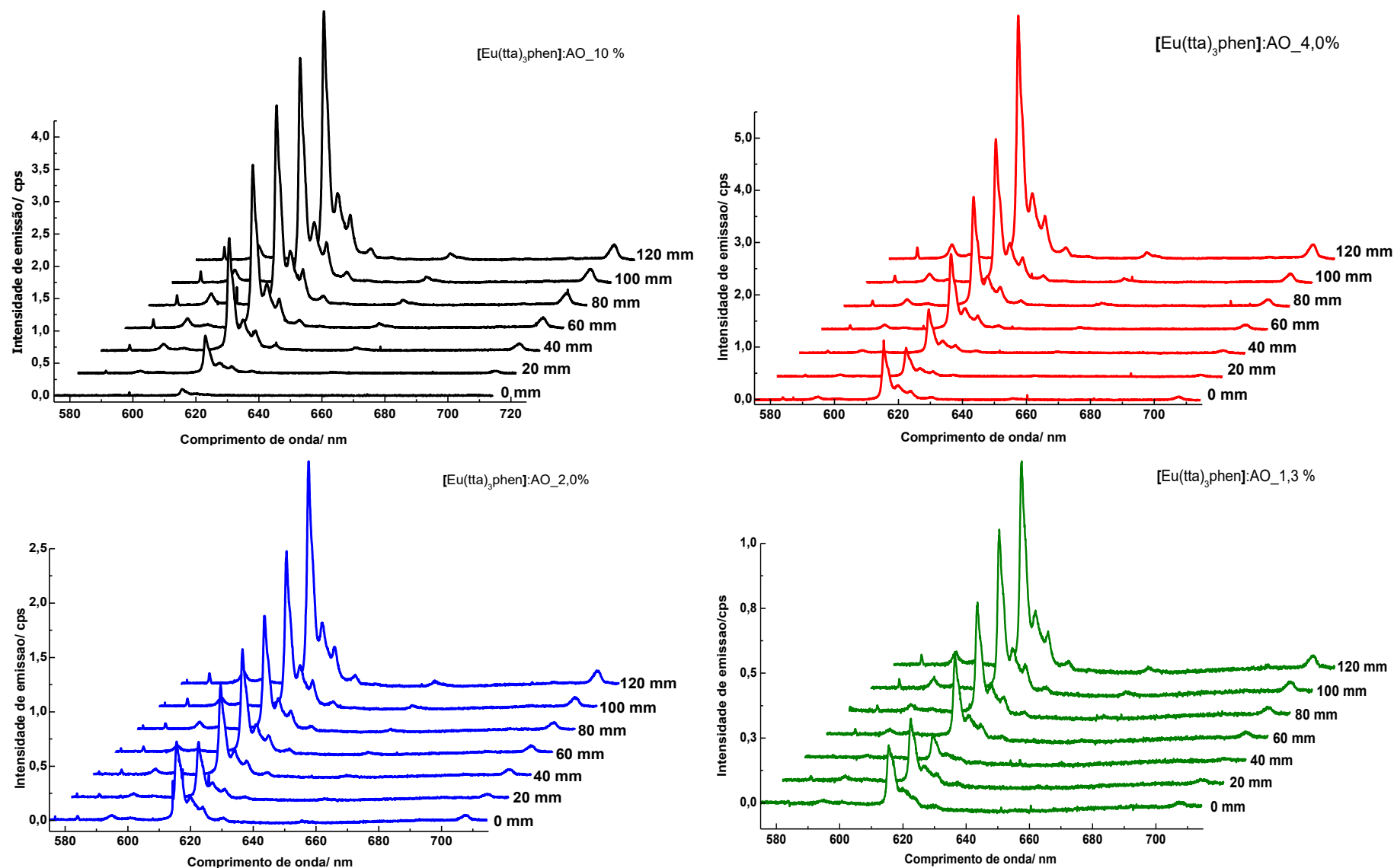


Figura 44: Espectros de emissão dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$ (x %mol), registrados *in situ* na cuba de Langmuir a 298 K com excitação em 394 nm, em função da posição das barreiras durante a compressão da monocamada. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

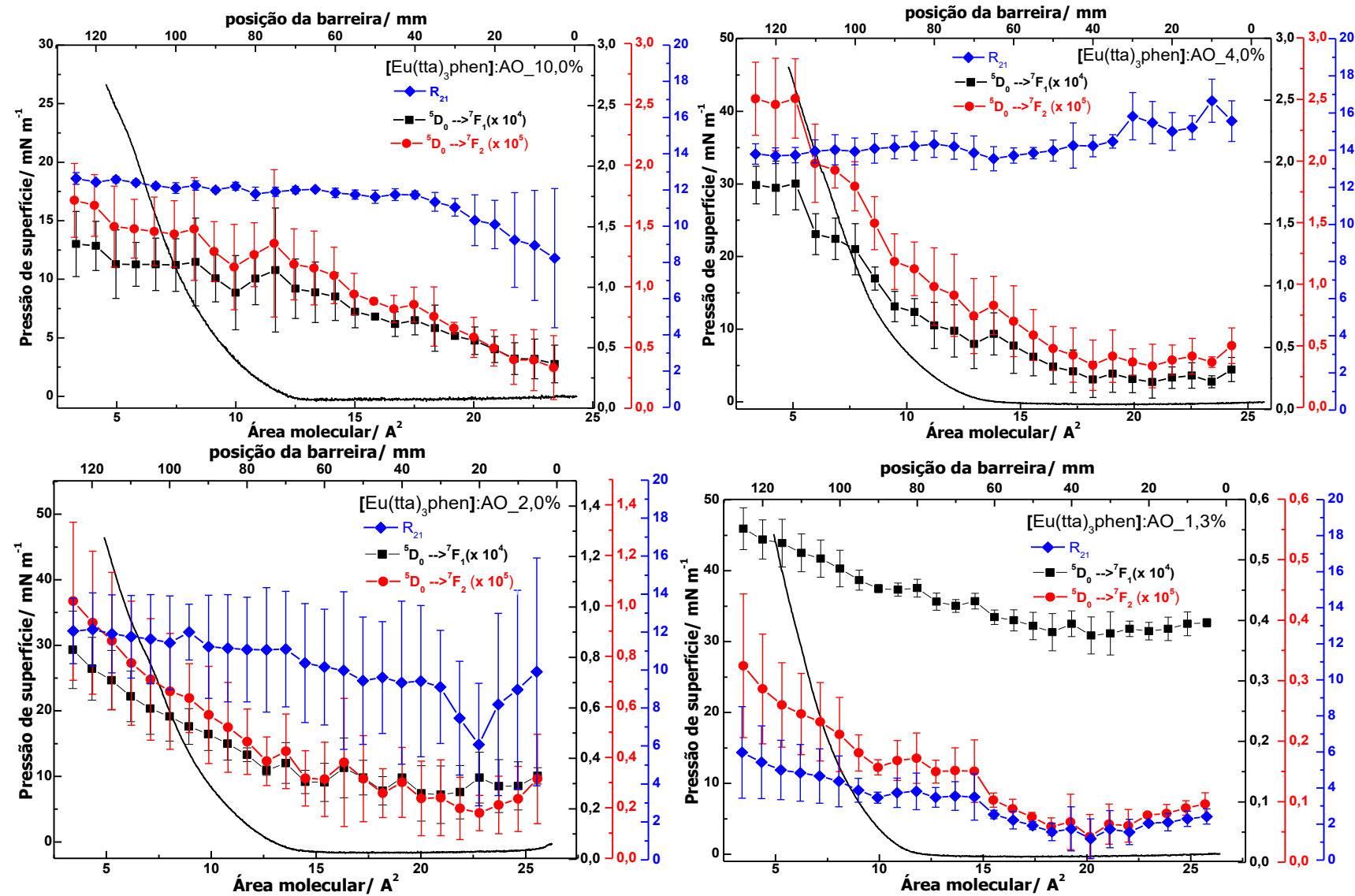


Figura 45: Isotherma π -A dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ (x %mol) sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e do parâmetro R_{21} em função da área molecular. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Na **Figura 46** pode-se observar que a relação de intensidades R_{02} diminui com a compressão da monocamada. Isso ocorre porque à medida que o sistema se organiza, as perturbações do campo cristalino são minimizadas e o parâmetro R_{02} diminui. Os filmes mistos com 10,0% mol de AO apresentam os menores valores do parâmetro R_{02} , indicando ser uma concentração suficiente de surfactante para auxiliar a organização dos filmes de complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$.

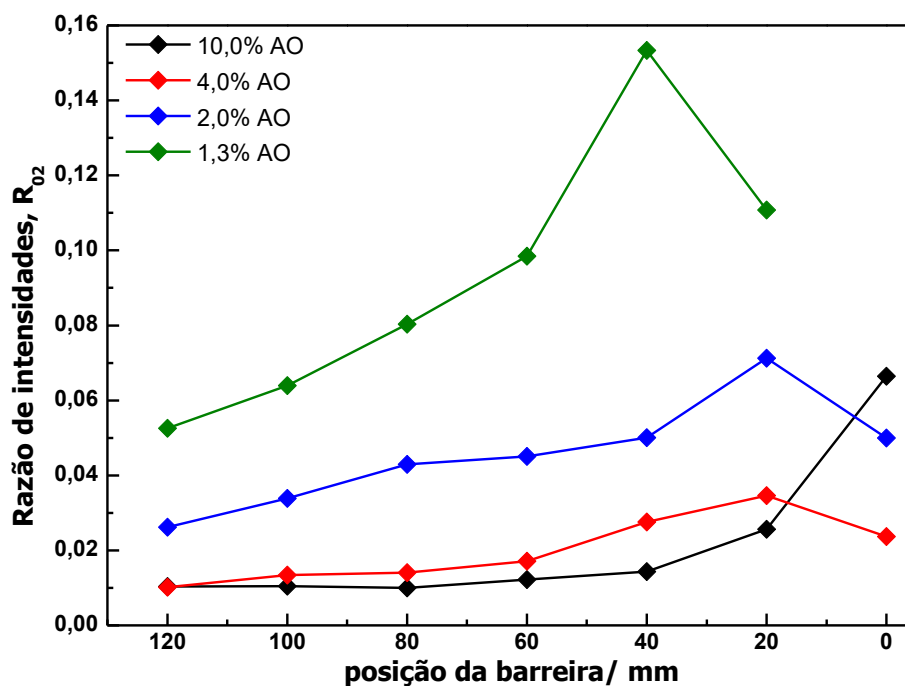


Figura 46: Isoterma π -A do filme de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ (x %mol) à variação do parâmetro R_{02} em função da área molecular. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

5.4.2 Filmes de Langmuir-Blodgett

Os filmes de Langmuir-Blodgett foram preparados nas mesmas condições experimentais descritas para os filmes de Langmuir. Foi depositado uma monocamada em substratos de vidro hidrofílico a pressão de superfície constante igual a 15 mN m^{-1} utilizando uma velocidade de emersão de 5 mm min^{-1} . Após as deposições, os filmes LB foram secos em temperatura ambiente por 24 h. A **Tabela 13** mostra as condições experimentais utilizadas para a preparação dos filmes LB e suas respectivas taxas de transferência.

As condições experimentais descritas permitiram a preparação de filmes LB com elevada taxa de transferência do filme de Langmuir para o substrato sólido vítreo. Estes valores elevados de taxa de transferência indicam que o tratamento realizado no substrato vítreo foi eficiente para permitir a interação das espécies com a superfície

do substrato e conseqüentemente, favorecer a transferência da monocamada. A taxa de transferência da primeira deposição, superior a 100%, geralmente é uma indicação da porosidade do substrato.

A **Figura 47a** mostra os espectros de emissão dos filmes LB, registrados a 298 K com excitação em 394 nm. O perfil espectral de emissão registrado para os filmes LB é o mesmo observado para os filmes de Langmuir, embora os equipamentos utilizados para as medidas tenham sido diferentes. É possível observar as linhas atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f características do Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ com $J = 0-4$. A linha atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a mais intensa evidenciando que o ambiente químico local ao redor do Eu^{3+} é de baixa simetria. Na **Figura 47b** é possível observar a variação das intensidades de emissão integradas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com a concentração de ácido oleico. As duas transições apresentam o mesmo comportamento, conforme a % mol AO é aumentada. Quando a concentração de ácido oleico aumenta de 1,3 % para 2,0% é possível perceber uma diminuição significativa na intensidades de emissão. Essa supressão pode ser atribuída ao distanciamento dos sítios de Eu^{3+} devido a inserção das moléculas de ácido oleico entre as moléculas do complexo, diminuindo a quantidade de centros emissores na área de detecção do equipamento.

O tempo de vida dos filmes mistos com diferentes concentrações de ácido oleico foi investigado. Na **Figura 48** são mostradas as curvas de decaimento da emissão dos filmes LB, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) e com excitação em 394 nm. Os parâmetros de intensidade de Judd- Ofelt (Ω_2 e Ω_4), as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e as relações de intensidade (R_{21} , R_{02}) dos filmes mistos foram calculados a partir de dados experimentais (espectros de emissão e valores de tempo de vida), utilizando o software LUMPAC: *Lanthanide Luminescence Software Package*, versão 1.4.1 (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014). A **Tabela 14** mostra os valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados.

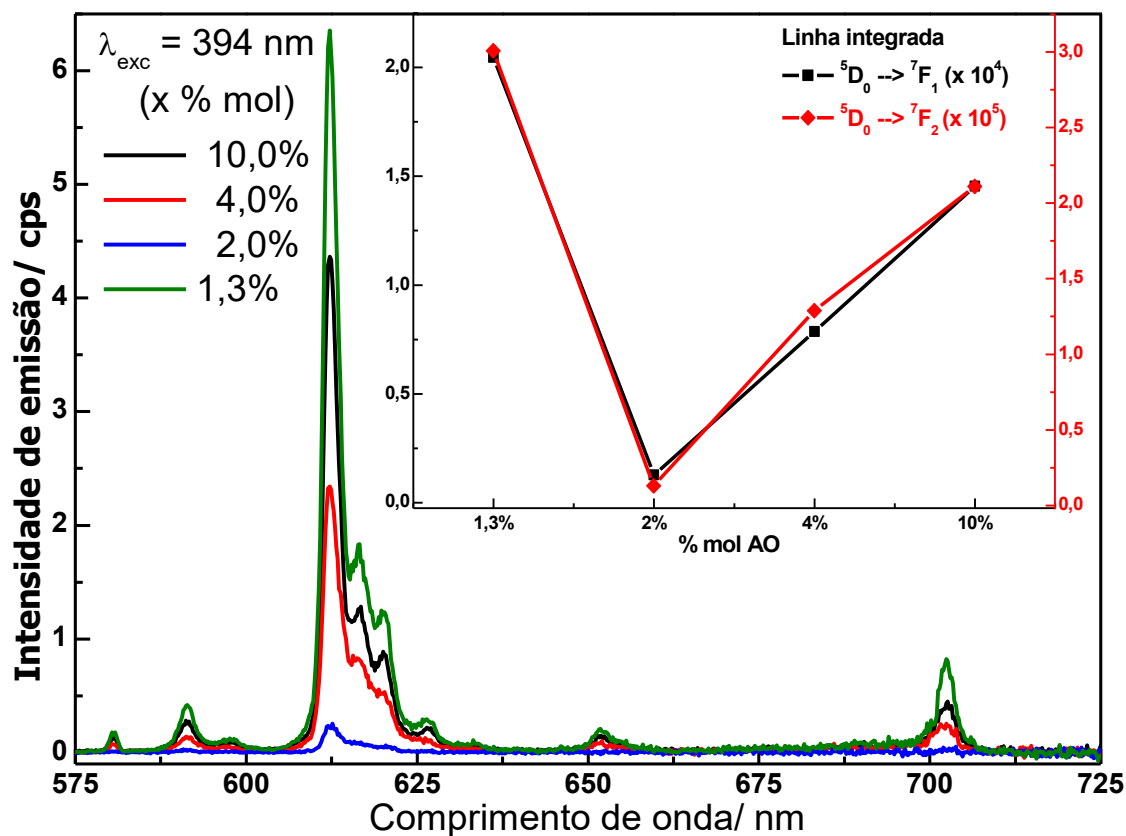


Figura 47: (a) Espectros de emissão (298 K) dos filmes LB mistos [Eu(tta)₃phen]/AO com excitação em 394 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$). Dentro da Figura: Variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com a % mol de AO. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

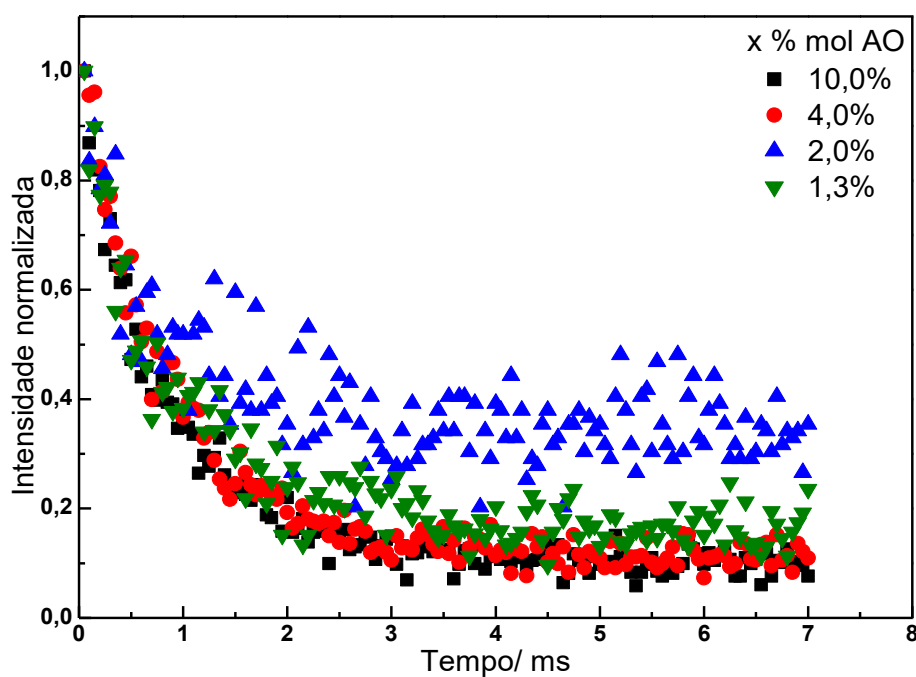


Figura 48: Curvas de decaimento da emissão dos filmes mistos com diferentes concentrações de AO, registrados com excitação em 394 nm e monitorando a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Tabela 14: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$.

% mol	R_{21}	τ/ms	$\Omega_2/\times 10^{-20}$ cm^2	$\Omega_4/\times 10^{-20}$ cm^2	$A_{\text{rad}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}}/\text{s}^{-1}$	$\eta/\%$
1,3%	14,70	0,81	25,51	7,81	935,99	301,63	75,63
2,0%	10,19	0,73	17,73	5,33	668,47	710,84	48,46
4,0%	16,37	0,81	28,45	9,13	1044,49	184,01	85,02
10,0%	14,50	0,79	25,15	7,67	924,68	345,96	72,77

Analisando a **Tabela 14** é possível observar que os valores de tempo de vida não variam significativamente na faixa de concentração de AO analisada. Desta forma, a % mol de AO não exerce grande influência sobre o tempo de vida dos filmes LB de $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$. Os valores de R_{21} não variaram significativamente indicando que não houve mudanças significativas na simetria local do Eu^{3+} , já que ele se encontra em um sítio com simetria baixa.

O parâmetro Ω_2 é proporcional à razão R_{21} estando relacionado também com a simetria local ao redor dos Eu^{3+} . O Ω_2 varia com a concentração de AO como a relação R_{21} e pode-se considerar aqui as mesmas discussões realizadas anteriormente. O parâmetro Ω_4 sofre pouca alteração com a variação da concentração. As taxas de decaimento radiativo, taxa de decaimento não-radiativo e a eficiência quântica não apresentaram variações significativas, exceto o filme que apresentou menor intensidade de emissão (2,0% mol de AO).

Portanto, os filmes que apresentaram melhores propriedades luminescentes foram os filmes mistos com 1,3; 4,0 e 10,0 % mol de AO. Porém, como discutido anteriormente, somente os filmes mistos com 10,0% AO apresentam pequenas variações na elasticidade e na organização durante a compressão do filme. No entanto, os filmes com concentrações menores de AO apresentam variações significativas indicando que não há moléculas do surfactante suficientes para auxiliar a organização das moléculas do complexo. Portanto para estudos posteriores foi escolhido os filmes mistos com 10,0 % AO, que se apresentam mais estáveis e ideais para a deposição em substratos sólidos.

5.5 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett mistos de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$

5.5.1 Filmes de Langmuir

Como abordado anteriormente as nanopartículas $\text{Ag}@\text{AO-OL}$ apresentaram propriedades promissoras para a preparação de filmes de Langmuir e Langmuir-

Blodgett. Desta forma, essas partículas podem ser utilizadas para auxiliar na organização das moléculas do complexo na interface ar-água, além da banda plasmônica das nanopartículas de prata poderem influenciar as propriedades ópticas do material. Portanto, dois fatores importantes que podem influenciar as propriedades luminescentes em sistemas mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{Ag}$ são: a conformação desses compósitos luminescentes em sistemas bidimensionais (filmes finos e organizados) e a distância dos luminóforos às nanopartículas plasmônicas. A **Figura 49** apresenta um esquema da preparação dos filmes de Langmuir mistos com o $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $\text{Ag}@\text{AO-OL}$.

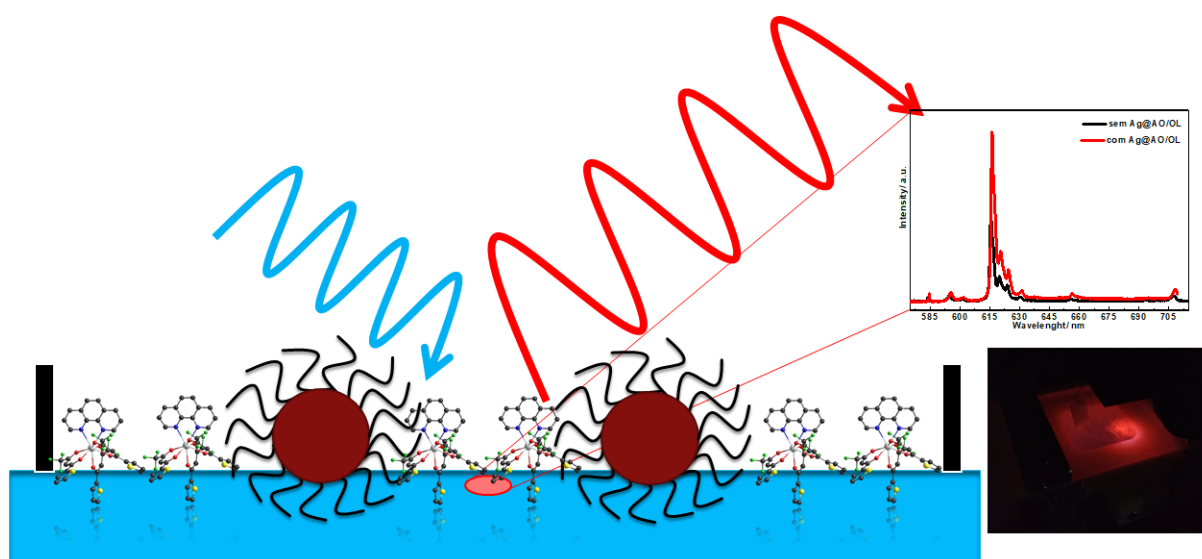


Figura 49: Esquema da preparação dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{Ag}$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Com a finalidade de investigar os efeitos da incorporação de $\text{Ag}@\text{AO-OL}$ na luminescência dos filmes de Langmuir de $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$, as propriedades luminescentes dos complexos foram investigadas *in situ* durante a preparação dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$. Inicialmente, a fim de determinar a faixa de concentração de $\text{Ag}@\text{AO-OL}$ em que ocorre a intensificação da luminescência, filmes de Langmuir mistos de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$ foram preparados em diferentes % de $\text{Ag}@\text{AO-OL}$ em massa, fixando a concentração de complexo adicionada (volume da solução de complexo espalhado foi de 500 μL).

Espectros de emissão *in situ* foram registrados em 298 K em função do deslocamento das barreiras em intervalos de 20 mm, até a compressão total do filme. A excitação foi realizada através do mecanismo de excitação do Eu^{3+} e do ligante, em 394 nm. Esse comprimento de onda encontra-se na mesma região espectral da banda

plasmon das NPs de Ag. A **Tabela 15** apresenta as condições experimentais utilizadas para a preparação de cada filme de Langmuir e os valores estimados do número de NPs por litro de dispersão. A **Figura 50** mostra os espectros de emissão (298 K) dos filmes ainda não-organizados registrados *in situ* a uma pressão constante de 0 mN m^{-1} (antes da compressão da barreira). Como apresentaram o mesmo perfil espectral os espectros de emissão registrados em outras posições da barreira foram omitidas.

Tabela 15: Condições experimentais utilizadas para a preparação dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃(phen)]:Ag

% massa Ag NPs*	Volume disperso	Nº de NPs Ag/L**
0%	0	-
1,0%	5 µL	$3,63 \times 10^9$
1,3%	6,3 µL	$4,53 \times 10^9$
1,4%	7,1 µL	$5,18 \times 10^9$
1,7%	8,3 µL	$6,02 \times 10^9$
2,0%	10 µL	$7,25 \times 10^9$
2,5%	12,5 µL	$9,06 \times 10^9$
10,0%	50 µL	$3,63 \times 10^{10}$
11,1%	55,5 µL	$4,02 \times 10^{10}$

*Volume fixo da solução de [Eu(tta)₃(phen)] = 500 µL.

** Valores estimados a partir dos resultados obtidos na caracterização das NPs.

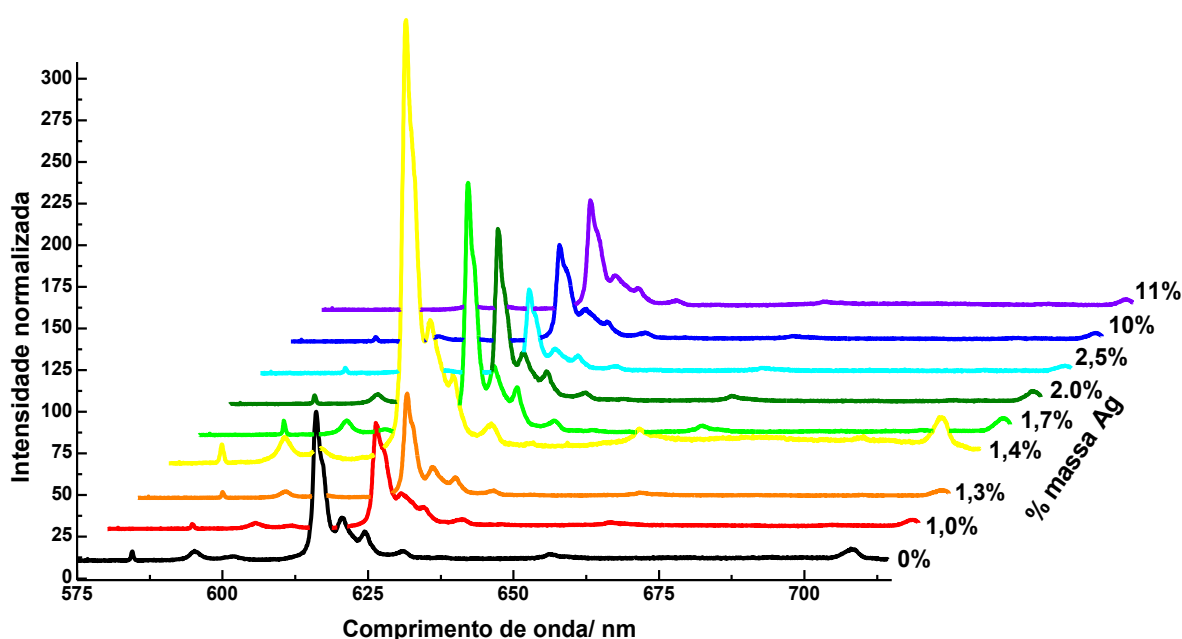


Figura 50: Espectros de emissão (298 K) do sistema espalhado na interface ar-água, registrados *in situ* a uma pressão constante de 0 mN m^{-1} (antes da compressão do filme).

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Analisando a **Figura 50** nota-se que todos os espectros de emissão dos filmes mistos preparados apresentam o mesmo perfil espectral com todas as bandas estreitas relacionadas as transições intraconfiguracionais f-f, sendo a transição mais

intensa a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A adição de uma pequena % massa de Ag causa a supressão da luminescência que pode ser atribuída ao distanciamento dos sítios de Eu^{3+} , devido a inserção das nanopartículas entre as moléculas do complexo, diminuindo a quantidade de centros emissores na área de detecção do equipamento. Quando a concentração de Ag@AO-OL é maior que 1,4% massa de Ag ocorre uma intensificação significativa da luminescência, cerca de 175% maior que o filme na ausência de prata, seguindo esta intensificação até concentrações acima de 2,0% massa de Ag.

A **Figura 51** apresenta a variação das intensidades de emissão normalizadas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com o número de nanopartículas espalhadas na superfície da água durante a preparação dos filmes de Langmuir mistos. Observa-se que a intensificação da luminescência devido a incorporação das NPs de Ag apresenta o mesmo comportamento para as duas transições. Isto indica que a intensificação da luminescência não está relacionada a mudança da microssimetria dos íons Eu^{3+} . Também, pode ser visto no gráfico que a intensificação da luminescência ocorre para concentração de Ag@AO-OL entre 5 e 10 bilhões de partículas/mL. Assim, algumas concentrações neste intervalo foram escolhidas para uma investigação detalhada.

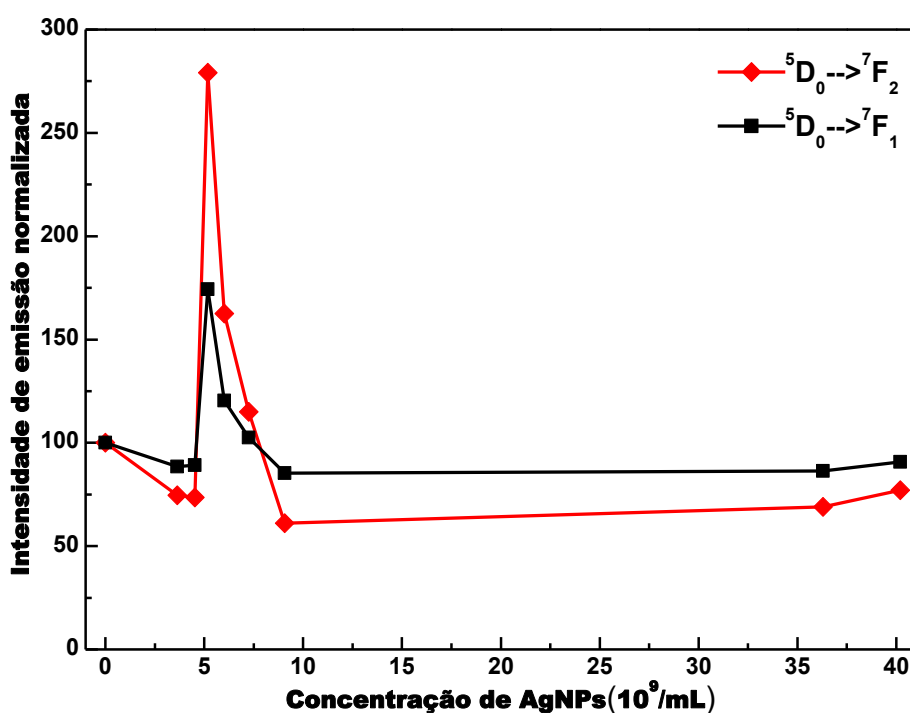


Figura 51: Variação das intensidades de emissão normalizadas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com o número de nanopartículas espalhadas. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Na **Figura 52** estão as isotermas π -A dos filmes mistos preparados, onde é possível observar que o aumento da % massa de AgNPs auxilia na organização das moléculas do complexo. Esta organização é devida as moléculas de ácido oleico e oleilamina que se encontram na superfície das NPs configurando um caráter hidrofóbico a elas.

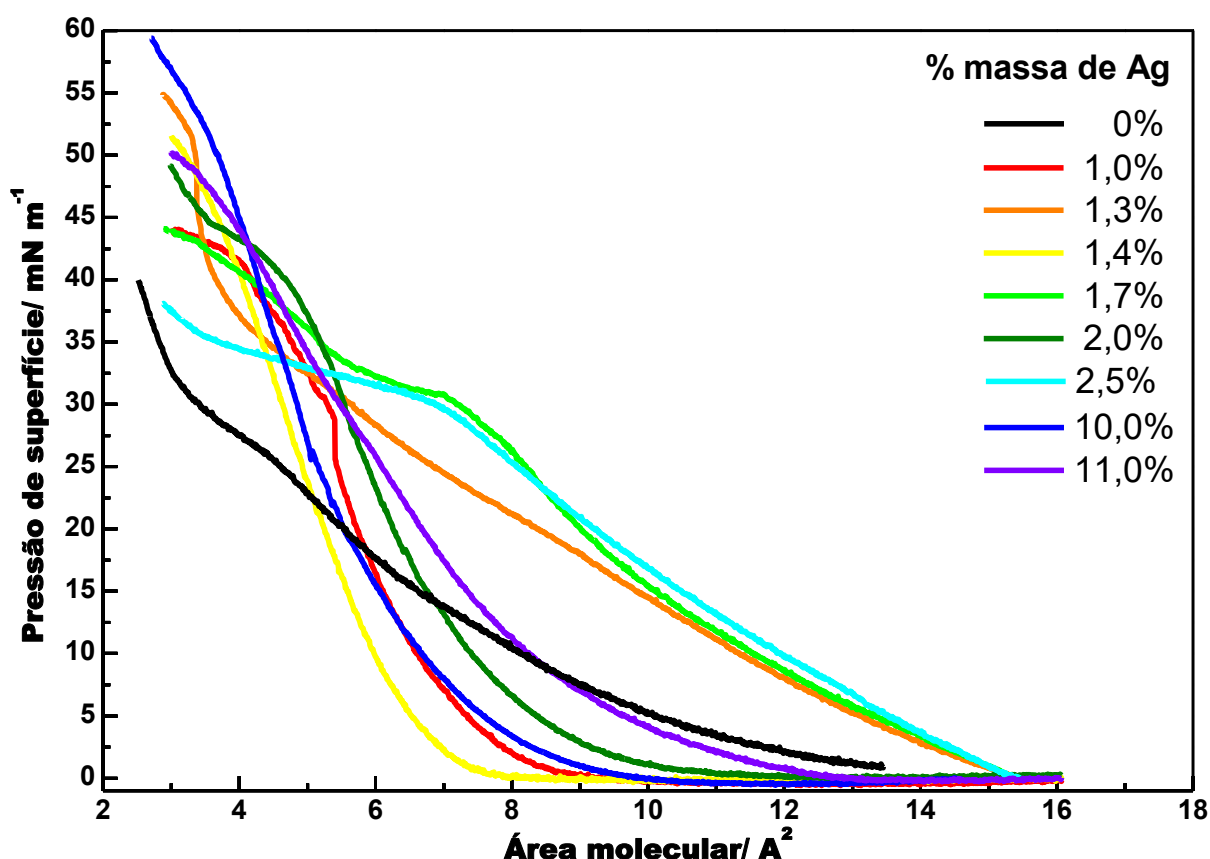


Figura 52: Isotermas de π -A dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$ em diferentes % massa de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Foram selecionadas quatro concentrações, dentro da faixa onde o número de AgNPs é suficiente para que ocorra a intensificação da luminescência. O volume da solução de complexo espalhada sobre a superfície da água foi reduzido para 300 μL com o objetivo de diminuir o número de partículas espalhadas evitando a formação de agregados que podem interferir na organização dos filmes de Langmuir. A **Figura 53** apresenta as isotermas e as curvas do módulo de compressão. A **Tabela 16** apresenta as condições experimentais utilizadas para a preparação dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$.

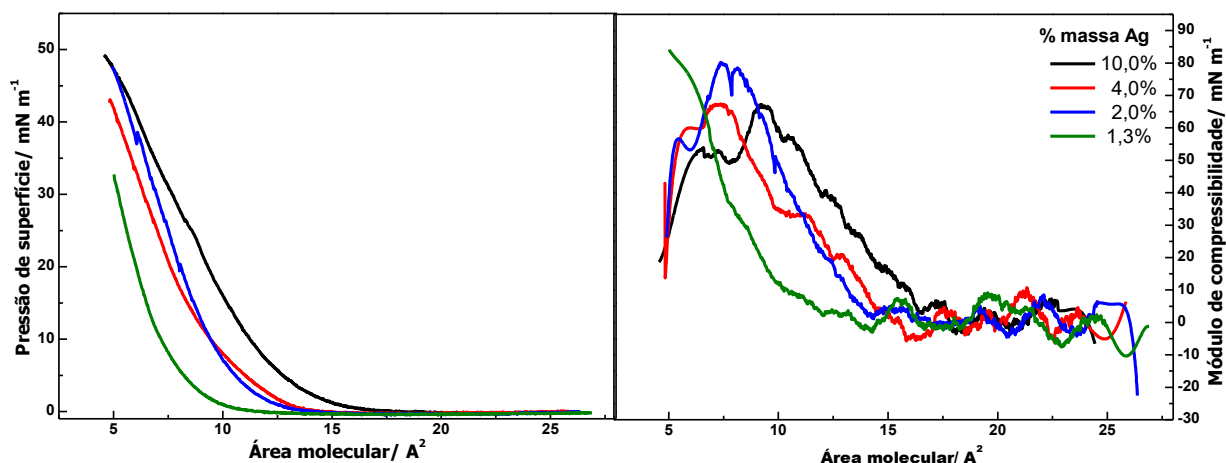


Figura 53: (a) Isoterma π -A e (b) Curvas do módulo de compressibilidade C_s^{-1} -A dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Tabela 16: Condições experimentais utilizadas na preparação dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$.

% massa*	Volume de AgNPs / μL	Área por partícula / $\text{\AA}$	C_s^{-1} no colapso /(mN m^{-1})	Taxa de transferência
1,3%	4 μL	7,54	78,0	1,721
2,0%	6 μL	10,60	80,0	1,936
4,0%	12 μL	9,88	67,2	1,364
10,0%	30 μL	12,27	67,1	1,590

*Volume fixo da solução de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})] = 300 \mu\text{L}$

Analisando as áreas moleculares mostradas na **Tabela 16** é possível verificar um aumento da área molecular conforme aumenta a concentração de $\text{Ag}@AO\text{-OL}$, indicando a formação de filmes mais expandidos do que o esperado, porque as nanopartículas ocupam uma área maior do que as moléculas do complexo. Vale ressaltar que para simplificar os cálculos, somente os parâmetros do complexo foram colocados no *software* da cuba de Langmuir. Desta forma os deslocamentos para maiores áreas provocados pela adição das nanopartículas indica aproximadamente a área que as nanopartículas ocupam no filme preparado.

Nota-se na **Figura 53a** que concentrações abaixo de 10,0% de $\text{Ag}@AO\text{-OL}$, não são suficientes para auxiliar na organização do filmes, no qual não é observado o colapso do filmes e as isotermas não apresentam transições de fase definidas. Através das curvas do módulo de compressão de superfície *versus* área molecular (**Figura 53b**) fica evidente que somente os filmes com 10,0% de $\text{Ag}@AO\text{-OL}$ apresentam pequenas variações na elasticidade e na organização durante a

compressão do filme, enquanto os filmes com concentrações menores de Ag@AO-OL apresentam variações significativas indicando que não há nanopartículas suficientes para auxiliar a organização das moléculas do complexo. Além disso os filmes mistos com 1,3% de Ag@AO-OL não apresentam colapso do filme visível na curva do módulo de compressibilidade, indicando que as nanopartículas e as moléculas do complexo não estão empacotadas. Comparando os valores do módulo de compressão dos filmes na região onde ocorre o colapso (**Tabela 16**) é possível verificar que somente para os filmes com 10,0% e 4,0% de Ag@AO-OL apresentam valores pequenos, indicando a formação de filmes com maior elasticidade, o que facilita sua deposição no substrato sólido.

A **Figura 54** apresenta os espectros de emissão dos filmes mistos [Eu(tta)₃phen]:Ag, registrados *in situ* a 298 K em função da posição da barreira durante a preparação dos filmes. Nota-se que todos os espectros de emissão dos filmes mistos preparados apresentam o mesmo perfil espectral com todas as bandas estreitas relacionadas às transições intraconfiguracionais f-f, sendo a transição mais intensa a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. As intensidades das duas transições ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) variam de forma semelhante, aumentando conforme o filme é comprimido. No entanto, como nos filmes mistos [Eu(tta)₃phen]:AO a variação da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é um sensor espectroscópico da organização dos filmes deste sistema.

Assim como nos filmes [Eu(tta)₃phen]:AO, nota-se mudanças significativas na intensidade da luminescência quando ocorre as transições de fases, observadas nas isotermas $\pi - A$, indicando que o Eu^{3+} é um sensor espectroscópico da organização do filme. No gráfico do filme com 4,0% de Ag@AO-OL é possível observar, de forma mais clara, as mudanças bruscas na intensidade da luminescência durante as transições de fase, assim como nos filmes com 4,0% de AO. Desta forma, é provável que uma concentração de Ag@AO-OL entre 4,0 e 10,0% seja ideal para utilizar a luminescência como sensor espectroscópico das transições de fase durante a formação dos filmes.

Um erro maior nas medidas é verificado para as amostras com 1,3 e 2,0% de Ag@AO-OL, em relação aos filmes com as demais concentrações. Além disso, a intensidade de luminescência para esses filmes é baixa. Os filmes com 10,0 e 4,0% de Ag@AO-OL apresentaram as maiores intensidades de luminescência e os menores erros da medida, indicando ser essas as melhores concentrações para a preparação dos filmes de Langmuir.

Como a simetria local do Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ é baixa, com a compressão do filme, não é esperado uma variação significativa da microssimetria do Eu^{3+} neste sistema. A variação da razão de intensidade R_{21} em função da área molecular sobreposta a isoterma do filme de Langmuir dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{Ag}$ estão na **Figura 55**. Os filmes com 4,0 e 10,0% não é possível observar mudanças significativas de R_{21} na simetria. Nos filmes mistos com 1,3 e 2,0% de $\text{Ag}@\text{AO-OL}$ é possível observar um pequeno aumento da razão R_{21} atribuída ao aumento da intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ por causa da mistura mais efetiva dos orbitais 4f com orbitais de maior energia devido a aproximação das moléculas que promovem a diminuição da distância e/ou ângulos das ligações. No entanto, considerando que o complexo está próximo à Ag, o índice de refração local ao redor do Eu^{3+} é diferente do Eu^{3+} isolado na mistura, resultando em modificações na intensidade das transições permitidas por dipolo elétrico, resultando em uma mudança no valor de R_{21} . O erro dos valores de R_{21} é maior para os filmes de menor concentração de $\text{Ag}@\text{AO-OL}$, sugerindo uma instabilidade desses filmes de Langmuir.

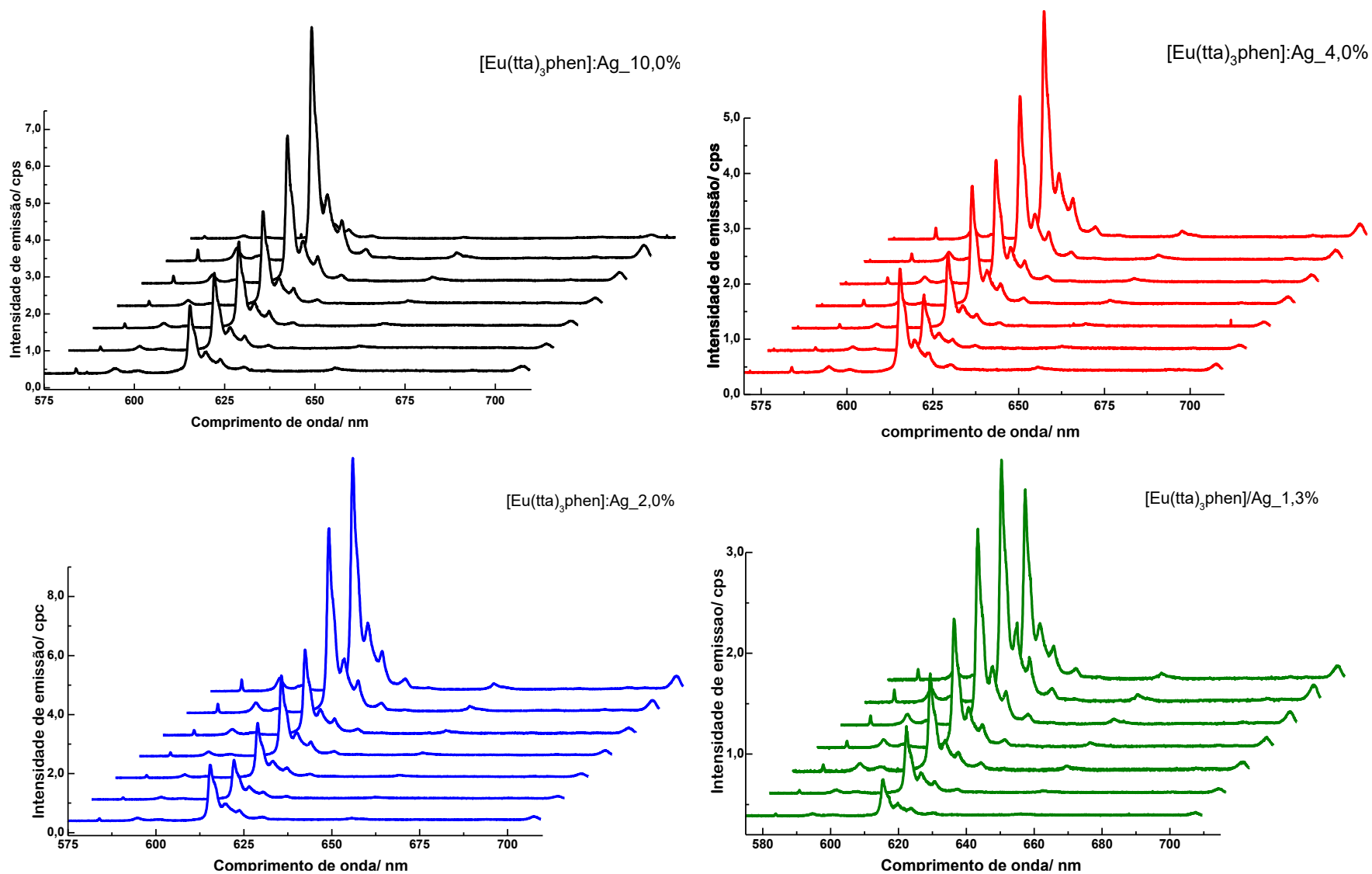


Figura 54: Espectros de emissão dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{Ag}$ (x% massa), registrados *in situ* na cuba de Langmuir a 298 K com excitação em 394 nm, em função da posição das barreiras durante a compressão da monocamada. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

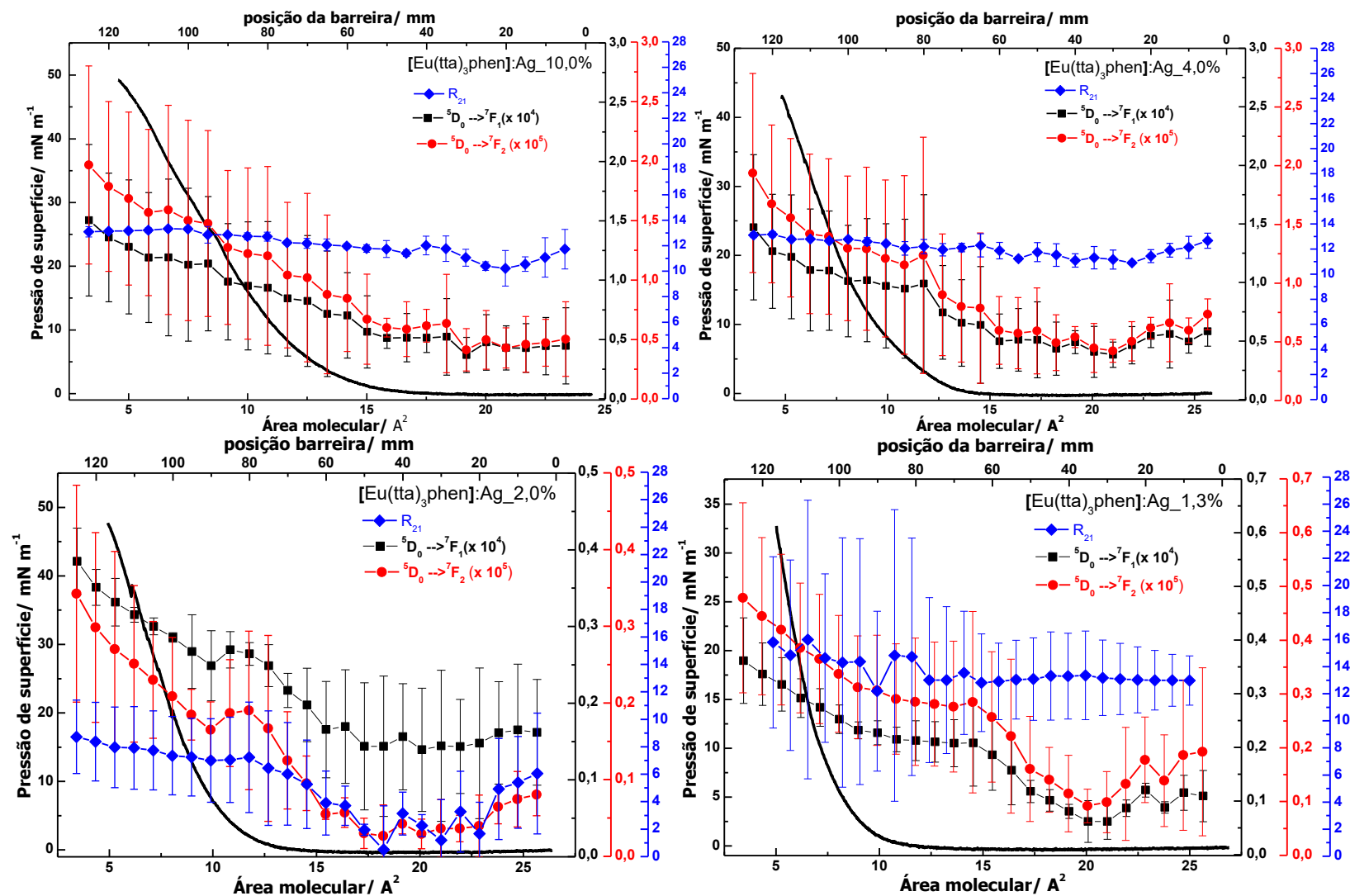


Figura 55: Isotherma π - A dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$ (x% massa) sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e do parâmetro R_{21} em função da área molecular. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Entretanto, pode-se observar que a relação de intensidades R_{02} diminui com a compressão da monocamada somente nos filmes mistos com 10,0 e 4,0% massa de Ag@AO-OL e varia irregularmente nos filmes mistos com concentrações menores. Isso ocorre porque à medida que o sistema se organiza, as perturbações do campo cristalino são minimizadas e o parâmetro R_{02} diminui. O decréscimo deste parâmetro é mais pronunciado nos filmes mistos com 10,0 e 4,0% massa de Ag@AO-OL, indicando serem concentrações suficiente de nanopartículas de prata para auxiliar a organização dos filmes de complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$.

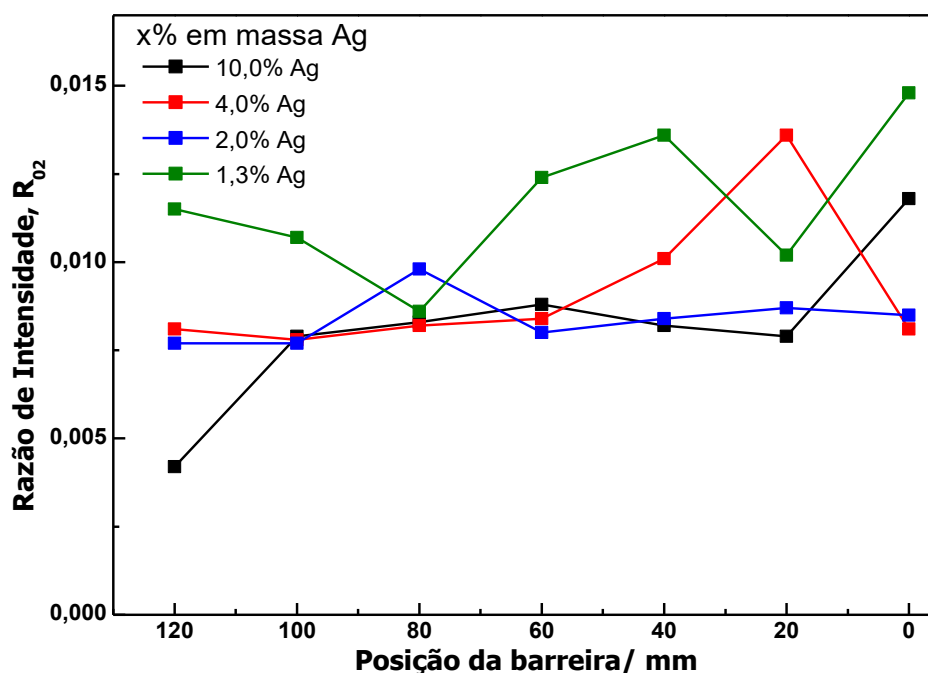


Figura 56: Isoterma π -A do filme de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$ (x %massa) à variação do parâmetro R_{02} em função da área molecular. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

5.5.2 Filmes de Langmuir-Blodgett

Os filmes de Langmuir-Blodgett foram preparados nas mesmas condições experimentais descritas para os filmes de Langmuir. Foram depositados uma monocamada em substratos de vidro hidrofílico a uma pressão de superfície constante igual a 15 mN m^{-1} utilizando uma velocidade de emersão de 5 mm min^{-1} . Após as deposições, os filmes LB foram secos em temperatura ambiente por 24 h. A **Tabela 16** mostra as condições experimentais utilizadas para a preparação dos filmes LB e suas respectivas taxas de transferência. As condições experimentais descritas permitiram a preparação de filmes LB com elevada taxa de transferência do filme de Langmuir para o substrato sólido vítreo. Os valores elevados de taxa de transferência

(superior a 100%) pode estar relacionada à porosidade do substrato, além de indicar que o tratamento realizado no substrato vítreo foi eficiente para permitir a interação das espécies com a superfície do substrato e consequentemente, favorecer a transferência da monocamada.

A **Figura 57** mostra os espectros de emissão dos filmes LB preparados, registrados a 298 K com excitação em 394 nm. O perfil espectral de emissão registrado para os filmes LB é o mesmo observado para os filmes de Langmuir. É possível observar as linhas atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f características do íon Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ com $J = 0-4$. A linha atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a mais intensa evidenciando que o ambiente químico local ao redor dos íons Eu^{3+} é de baixa simetria. Na **Figura 57** é possível observar a variação das intensidades de emissão integradas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com a concentração de Ag@AO-OL. As duas transições praticamente apresentam o mesmo comportamento conforme a % massa Ag é aumentada. Quando a concentração de Ag@AO-OL aumenta de 1,3 % para 2,0% é possível perceber uma diminuição significativa na intensidades de emissão. A partir de 2,0% massa de Ag@AO-OL, conforme a concentração de nanopartículas de prata aumenta a intensidade de emissão das duas transições volta a aumentar. No entanto, para os filmes misto com 10,0% massa de Ag@AO-OL nota-se uma tendência a estabilidade das intensidades de emissão indicando que possivelmente que a concentração de prata atingiu os valores máximos para que ocorra a intensificação da luminescência.

O tempo de vida dos filmes mistos com diferentes concentrações de Ag@AO-OL foi investigado. Na **Figura 58** são mostradas as curvas de decaimento da emissão dos filmes LB $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{Ag}$, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) e com excitação em 394 nm. Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e as relações de intensidade (R_{21} , R_{02}) dos filmes mistos foram calculados a partir de dados experimentais (espectros de emissão e valores de tempo de vida), utilizando o software LUMPAC: *Lanthanide Luminescence Software Package*, versão 1.4.1 (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014). A **Tabela 17** mostra os valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados.

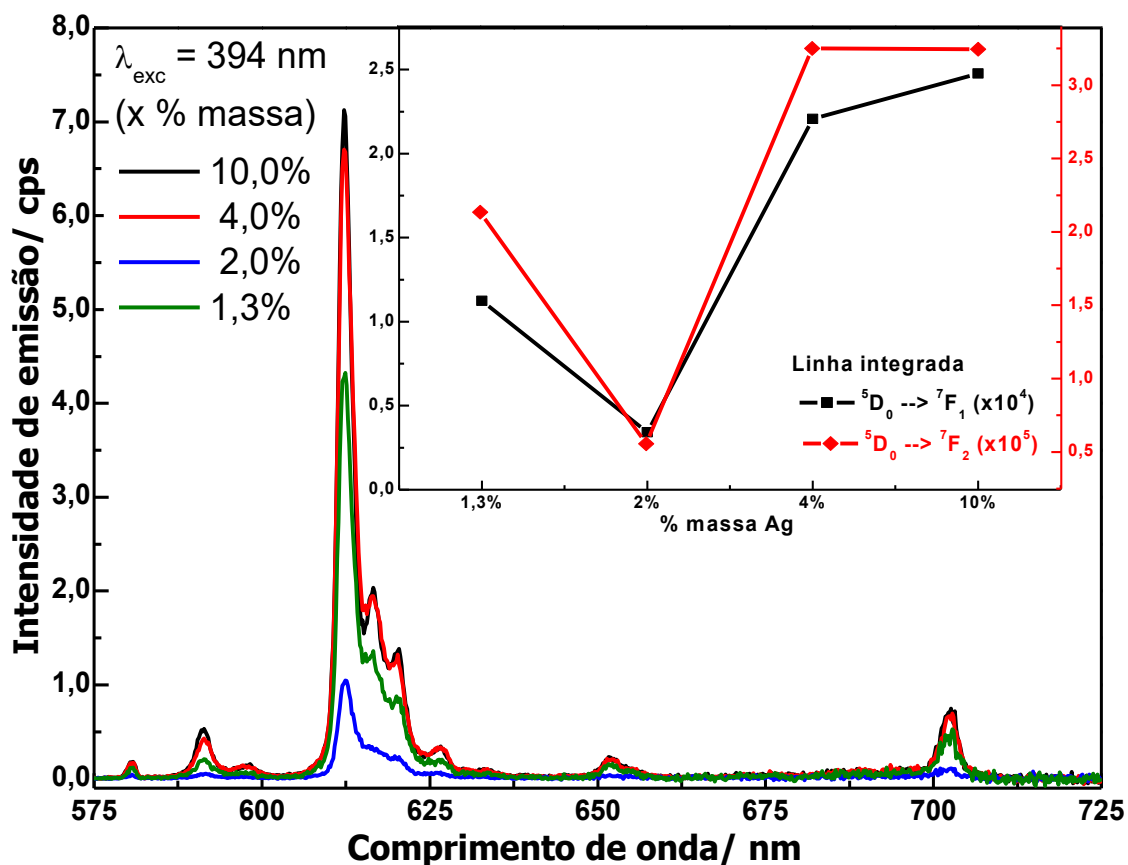


Figura 57:(a) Espectros de emissão (298 K) dos filmes LB mistos [Eu(tta)₃phen]:Ag com excitação em 394 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$). Dentro da Figura: Variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com a % massa de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

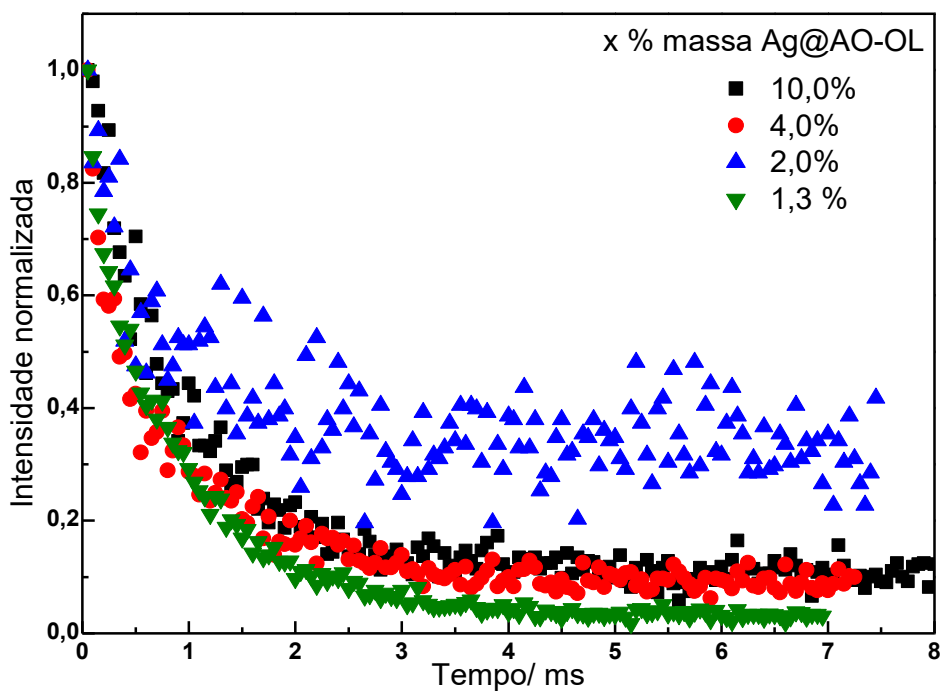


Figura 58: Curvas de decaimento da emissão dos filmes mistos com diferentes concentrações de Ag@AO-OL, registrados com excitação em 394 nm e monitorando a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Tabela 17: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nr} e η calculados para os filmes LB de $[Eu(tta)_3phen]:Ag$.

% mol	R_{21}	τ / ms	$\Omega_2/ \times 10^{-20}$ cm ²	$\Omega_4/ \times 10^{-20}$ cm ²	A_{rad}/ s^{-1}	A_{nr}/ s^{-1}	η / %
1,3%	19,00	0,79	32,99	9,20	1181,41	84,41	93,33
2,0%	16,26	0,71	28,21	9,93	1051,63	362,79	74,35
4,0%	14,73	0,71	25,57	6,73	921,51	481,02	65,70
10,0%	13,10	0,82	22,77	6,36	831,58	386,45	68,27

Analisando a **Tabela 17** é possível observar que os valores de tempo de vida não variam significativamente na faixa de concentração de $Ag@AO-OL$ analisada. Desta forma, a % massa de $Ag@AO-OL$ não exerce grande influência sobre o tempo de vida dos filmes LB de $[Eu(tta)_3phen]:Ag$. Também é possível observar que os valores de R_{21} diminuem com o aumento da concentração de $Ag@AO-OL$ devido ao aumento da simetria local ao redor dos íons Eu^{3+} e mudanças no índice de refração ao redor do íon Eu^{3+} . (NABIKA e DEKI, 2003)

O parâmetro Ω_2 é proporcional à razão R_{21} porque tem relação com a simetria local ao redor dos íons Eu^{3+} . De fato, Ω_2 varia com a concentração de $Ag@AO-OL$ de forma semelhante à relação R_{21} e pode-se considerar aqui as mesmas discussões realizadas anteriormente. O parâmetro Ω_4 diminui significativamente a partir de concentrações 4,0% em massa de $Ag@AO-OL$. A incorporação de uma quantidade maior de nanopartículas de prata afasta os centros emissores diminuindo as interações de longo alcance, resultando em menores valores de Ω_4 . As taxas de decaimento radiativo diminuíram com o aumento da concentração de $Ag@AO-OL$, em contrapartida as taxas de decaimento não-radiativo variaram muito pouco. Como as taxas de decaimento radiativos diminuem com o aumento da concentração de $Ag@AO-OL$ os valores de eficiência quântica também diminuem. Desta forma observa-se que o aumento da concentração de nanopartículas de prata provocou uma diminuição na probabilidade da ocorrência de processos radiativo. Porém, os processos não-radiativos não são influenciados pela presença das nanopartículas. Carneiro e colaboradores através de cálculos teóricos mostram que a intensificação ou supressão da luminescência na presença das nanopartículas plasmônica é determinada por um balanço entre três processos: transferência de energia não-radiativa dos níveis excitados (5L_6 , 5D_1 e 5D_2) para a banda plasmon, pelo gradiente local do campo eletromagnético extremamente alto e pelo decaimento não-radiativo dos níveis excitados para o nível emissor (5D_0). (CARNEIRO NETO, et. al., 2019).

Desta forma, como os processos não-radiativos não foram influenciados pelo aumento da concentração das Ag@AO-OL é possível que a diminuição da probabilidade da ocorrência de processos radiativo seja devido a reabsorção da emissão dos íons Eu^{3+} pelas nanopartículas de prata, uma vez que a banda plasmon é larga e tem uma intersecção com a emissão do Eu^{3+} . (FANG, et.al., 2009). Portanto, os filmes que apresentaram maiores intensidades de emissão foram os filmes mistos com 10,0% massa de Ag@AO-OL, além de apresentarem melhor estabilidade para a deposição em substratos sólidos através da técnica de Langmuir-Blodgett.

5.6 Filmes de Langmuir e Langmuir- Blodgett mistos de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$

Considerando tudo o que foi discutido sobre os filmes mistos pode-se concluir que vários fatores influenciam na luminescência dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett preparados. Dentre esses fatores os principais são a organização dos centros emissores no espaço bidimensional e a presença de nanopartículas plasmônicas. Porém, quando compara-se os filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$ com os filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{Ag}$, não é possível elucidar qual a contribuição das nanopartículas de prata para a intensificação ou supressão da luminescência nesses filmes. Na verdade, quando as moléculas dos ácido oleico são substituídas por Ag@AO-OL obtém-se sistemas bidimensionais com conformação distintas, o que não permite fazer uma comparação confiável dos efeitos analisados.

Neste sentido, foram escolhidas as melhores condições para a preparação de um filme de Langmuir e Langmuir-Blodgett luminescente e estável. Como descrito anteriormente o filme misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$ com maior intensidade de luminescência foi aquele que continha a concentração de 10,0% mol de ácido oleico. A partir dele foi investigado qual o efeito na luminescência provocado pela adição de % massa de Ag@AO-OL. Desta forma, qualquer alteração na intensidade da luminescência seria atribuído ao efeito da presença das nanopartículas de prata neste sistema. Além disso, as análise foram realizadas em quintuplicata a fim de mostrar a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

As misturas utilizadas para preparar os filmes de Langmuir e LB mistos foram analisadas previamente através de absorção no UV-Vis, DLS e PLS, a fim de entender o efeito da concentração de nanopartículas de prata nas propriedades ópticas dos filmes preparados e embasar os mecanismos propostos. As misturas foram preparadas a partir de soluções estoque em clorofórmio de: $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}] = 0,5 \text{ mmol}$

$L^{-1} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$, Ácido oleico = $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{Ag@AO-OL} = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Todas as análises foram realizadas considerando as condições experimentais utilizadas para preparar o filme misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}_{10,0\%}$, no qual foi utilizado um volume fixo de $300 \mu\text{L}$ da solução do complexo e $30 \mu\text{L}$ da solução de ácido oleico. As concentrações de Ag@AO-OL adicionadas foram calculadas em % massa de Ag@AO-OL em relação a massa adicionada de complexo. A **Tabela 18** mostra os volumes da dispersão de Ag@AO-OL utilizados para o preparo das soluções com as respectivas concentrações de nanopartículas em relação a quantidade de complexo.

Tabela 18: Condições experimentais utilizadas na preparação das misturas utilizadas para o preparo dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}:\text{Ag}$.

% massa de Ag@AO-OL^*	Volume/ μL	% massa de Ag@AO-OL^*	Volume/ μL
0,3 %	1	8,3 %	25
0,7 %	2	10,0 %	30
1,0 %	3	13,3 %	40
1,3 %	4	16,7 %	50
1,7 %	5	20,0 %	60
2,0 %	6	25,0 %	75
3,3 %	10	33,3 %	100
4,0 %	12	50,0 %	150
6,7 %	20	100,0 %	300

*Volume fixo da solução de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})] = 300 \mu\text{L}$ e solução de AO = $30 \mu\text{L}$.

5.6.1 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na absorção na região do UV-Visível das misturas utilizadas para preparar os filmes $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}:\text{Ag}$

Primeiramente foram preparados dispersões somente das nanopartículas de prata para analisar o comportamento da banda plasmônica com o aumento da concentração das nanopartículas. As dispersões foram preparadas a partir da diluição dos diferentes volumes da dispersão de Ag@AO-OL em 3 mL de clorofórmio. Os espectros de absorção das dispersões de Ag@AO-OL com diferentes concentrações são apresentados na **Figura 59**. Para todas as concentrações, pode ser observado uma banda de absorção centrada em 426 nm (correspondente a banda plasmon das nanopartículas de prata) e a intensidade de absorção aumenta gradualmente com o aumento da concentração de nanopartículas de prata. Um alargamento da banda plasmon também é observado indicando o favorecimento da agregação das nanopartículas com o aumento da concentração.

A **Figura 60** mostra a dependência da absorbância em 322, 394 e 426 nm, que correspondem as regiões de excitação do complexo na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante e no Eu^{3+} e na banda plasmon da Ag, respectivamente. Para as três regiões analisadas

a absorvância das nanopartículas de prata aumenta linearmente com a concentração no intervalo de 1,3% a 50 % em massa de Ag@AO-OL, indicando que as nanopartículas não agregam nesse intervalo de concentração o que foi observado também por Fang e colaboradores em soluções de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em DMF (FANG, et.al. 2009).

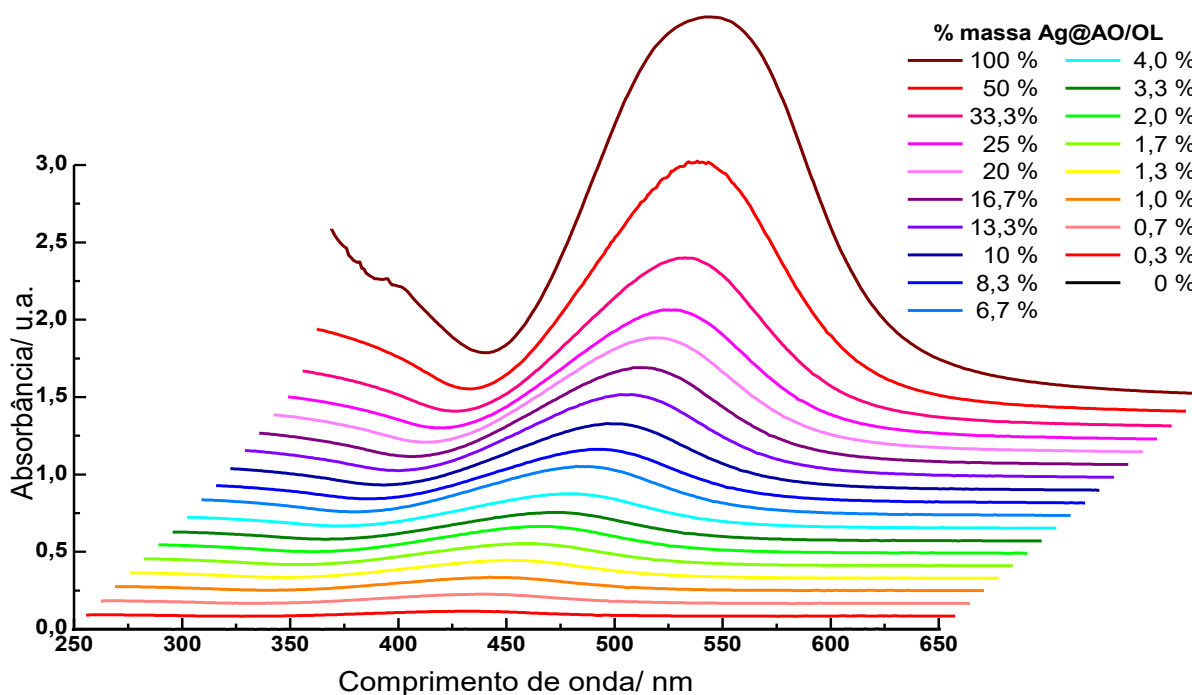


Figura 59: Espectros de absorção na região do UV-Visível das dispersões de Ag@AO-OL em diferentes concentrações. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

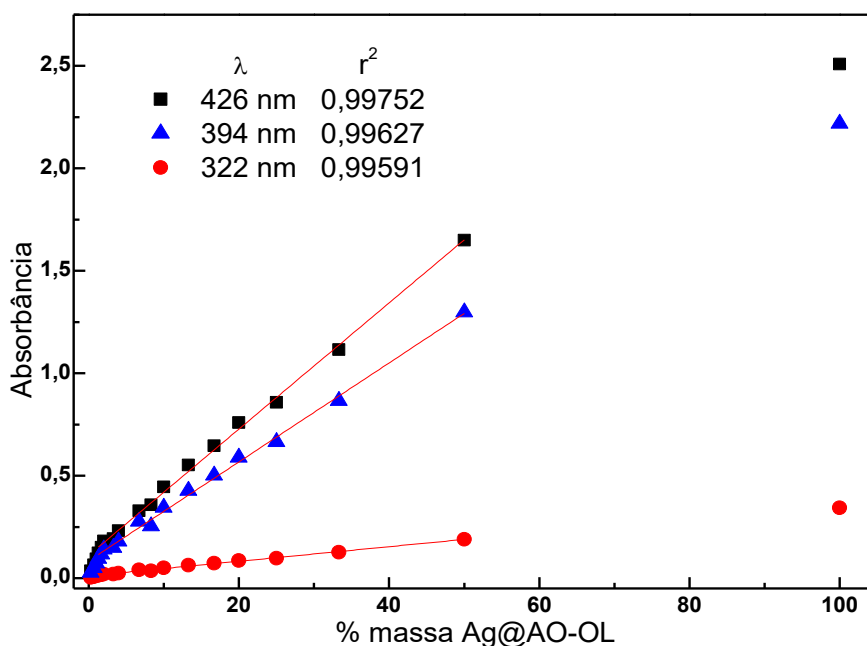


Figura 60: Dependência da absorvância das nanopartículas de prata em 322 nm, 394 nm e 426 nm com a concentração de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Os espectros de absorção na região do UV-Visível das misturas do complexo, ácido oleico e as nanopartículas Ag@AO-OL com a concentração de complexo e ácido oleico fixos, são mostrados na **Figura 61**. Três bandas de absorção podem ser observadas: duas localizadas na região de 271 e 341 nm correspondentes as transições π - π^* do complexo, enquanto a terceira localizada na região de 418 nm atribuída a banda plasmon das nanopartículas de prata.

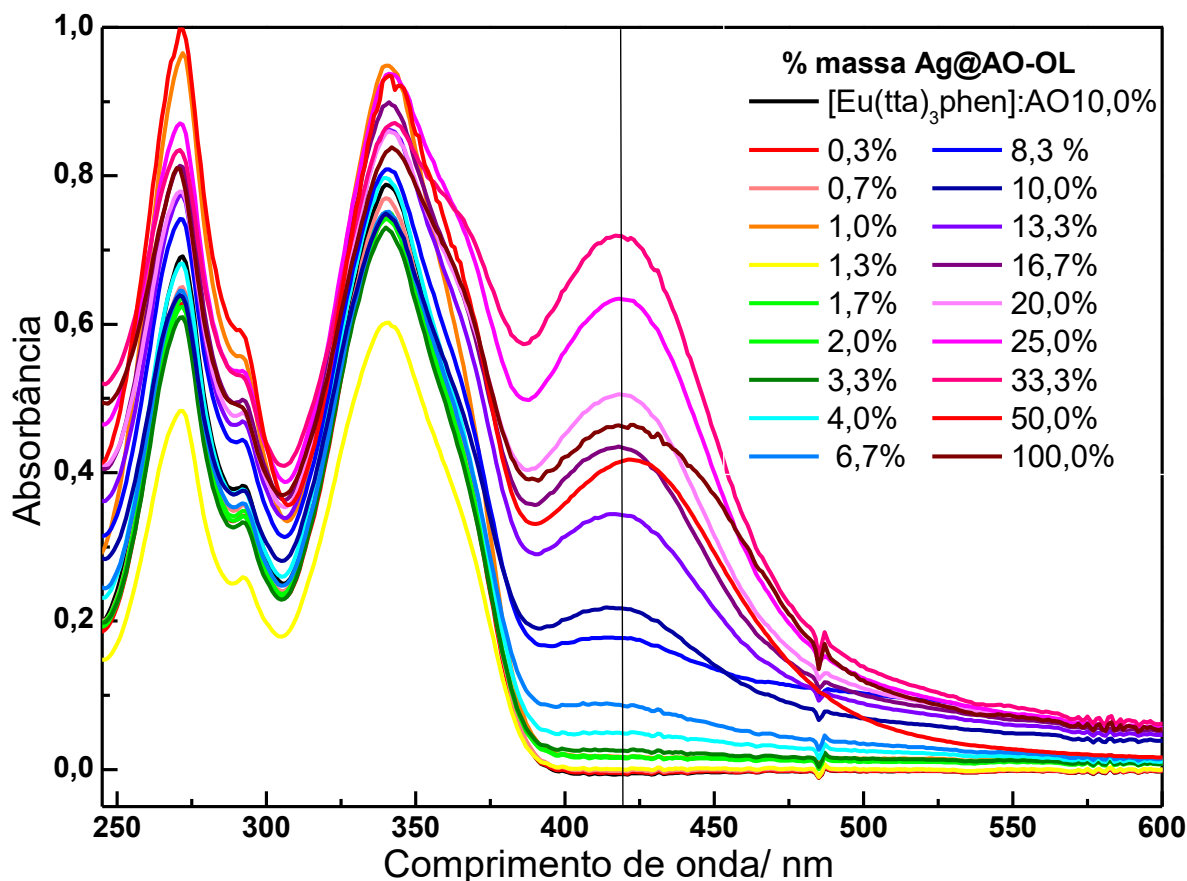


Figura 61: Espectros de absorção na região do UV-Visível das misturas [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Analisando os espectros é possível observar que as bandas do complexo praticamente não se alteram. No entanto, em relação as dispersões de nanopartículas de prata (**Figura 59**), a banda plasmon é deslocada para a região do azul de 426 nm para 418 nm. Esse deslocamento hipsocrômico pode ser atribuído às interações entre as moléculas do complexo e as nanopartículas de prata. Essa interação pode estar relacionada com a formação de um ombro na banda na região de 341 nm (absorção do complexo) para concentrações a partir de 25,0% massa de Ag@AO-OL. Além

disso, é possível observar um alargamento da banda plasmon a partir de 10,0% massa de Ag@AO-OL, indicando a formação de agregados. Para concentrações acima de 50,0% massa de Ag@AO-OL observa-se um deslocamento para o vermelho e uma diminuição significativa da absorção da banda plasmon, indicando a formação de grandes agregados. A dependência da absorbância da banda plasmon ($\lambda = 418 \text{ nm}$) com a concentração de nanopartículas de prata é mostrado na **Figura 62**. A absorbância das nanopartículas de prata aumenta linearmente com a concentração no intervalo de 1,3% a 25,0% em massa de Ag@AO-OL, indicando que as nanopartículas não agregam nesse intervalo de concentração.

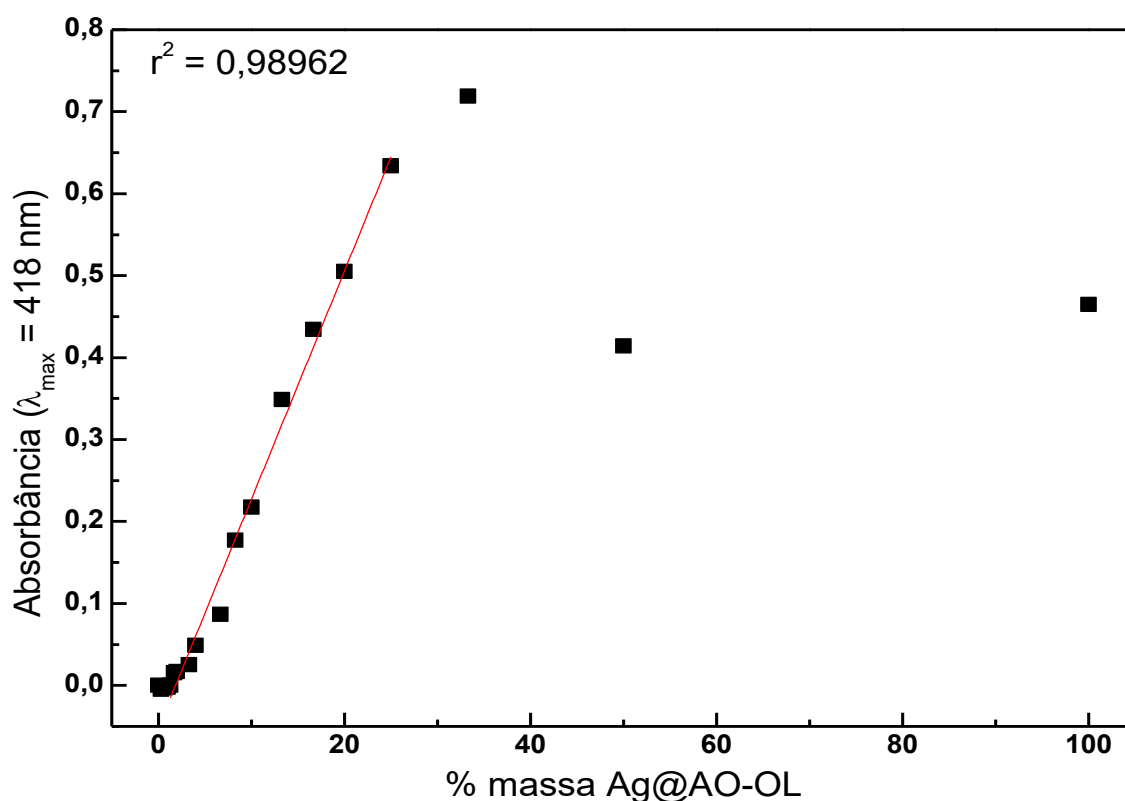


Figura 62: Dependência do máximo da banda plasmon das nanopartículas de prata ($\lambda_{\text{máx}} = 418 \text{ nm}$) com a concentração de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Com o intuito de confirmar o comportamento da agregação das partículas observado através da banda plasmon, foram realizadas medidas de espalhamento dinâmico de luz das misturas investigadas. A **Figura 63** mostra a distribuição de diâmetro hidrodinâmico das partículas em cada mistura e a **Tabela 19** apresenta os diâmetros hidrodinâmicos médios de cada população de agregados, diâmetro hidrodinâmico médio e o índice de polidispersão de cada mistura. As medidas foram

realizadas em triplicata. Analisando as curvas de distribuição de diâmetro hidrodinâmico é possível observar que a partir da concentração igual a 8,3 % em massa de Ag@AO-OL a distribuição de diâmetro hidrodinâmico começa a se alargar e aparecem populações com diâmetros maiores indicando a presença de agregados. Analisando o perfil das curvas de distribuição de diâmetros hidrodinâmicos é possível separar as soluções em três grupos. O primeiro grupo, misturas com 0,3 a 6,7% em massa de Ag@AO-OL, apresenta duas populações de agregados: uma com diâmetro médio 40-110 nm e a segunda com diâmetro médio 190-300 nm. O segundo grupo é formado pelas misturas com 8,3 a 20,0%, que apresentam uma população de agregados maiores (~4800 nm) além das duas populações apresentada pelas misturas do primeiro grupo. O terceiro grupo apresenta as três populações de agregados como as misturas do segundo grupo, porém os agregados apresentam diâmetros maiores e uma larga distribuição de tamanho.

Na **Tabela 19** é possível perceber que apesar dos diâmetros hidrodinâmicos médios serem próximos em todas as concentrações, o índice de polidispersão aumenta gradativamente intensificando - se a partir da concentração 8,3% massa de Ag@AO-OL. Índice de polidispersão maiores indica uma distribuição de diâmetro hidrodinâmico mais heterogênea indicando que houve a formação de agregados.

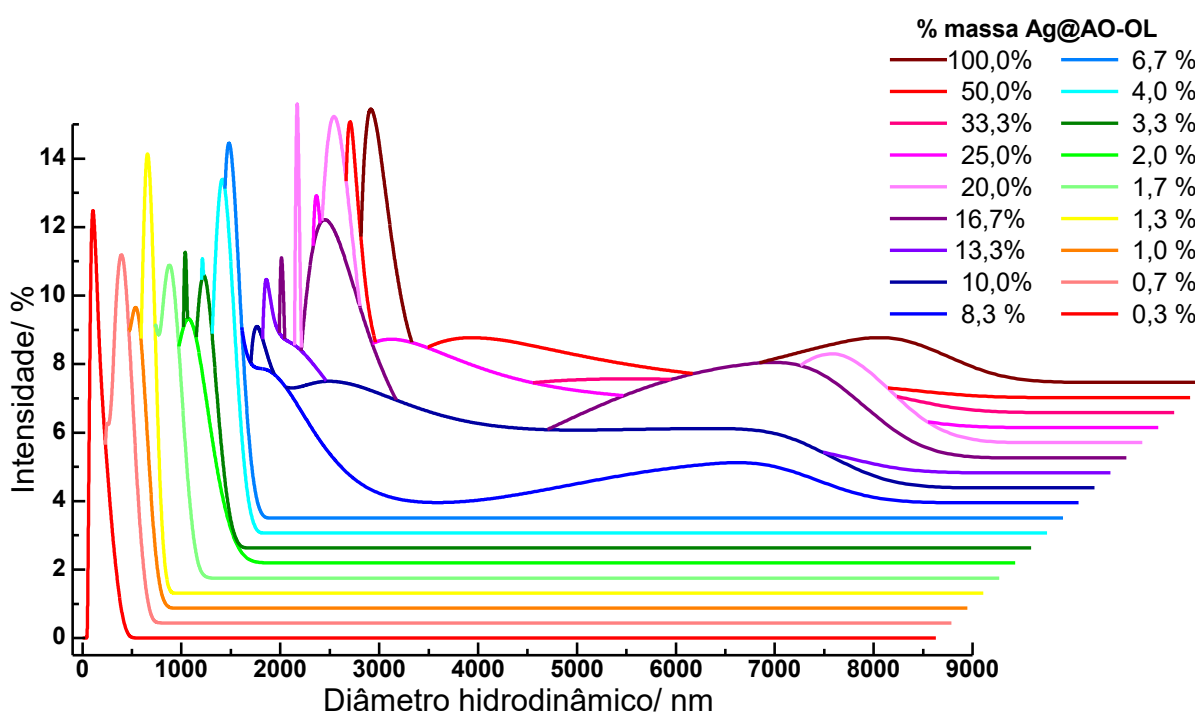


Figura 63: Distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos das misturas [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Tabela 19: Diâmetro hidrodinâmico médio e índice de polidispersão das misturas de [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.

% massa de Ag@AO-OL*	Pico 1 Diâmetro/ nm	Pico 2 Diâmetro/ nm	Pico 3 Diâmetro/ nm	Diâmetro médio/ nm	Índice de polidispersão
0,3 %	141,9	-	-	201,9 ± 3,2	0,182 ± 0,035
0,7 %	79,2	231,4	-	225,6 ± 8,1	0,195 ± 0,009
1,0 %	101,2	230,7	-	188,1 ± 13,5	0,321 ± 0,121
1,3 %	68,0	154,0	-	183,8 ± 16,7	0,341 ± 0,121
1,7 %	90,8	233,5	-	211,4 ± 16,8	0,333 ± 0,109
2,0 %	91,3	255,0	-	184,6 ± 10,1	0,432 ± 0,061
3,3 %	85,9	265,5	-	177,9 ± 8,8	0,387 ± 0,103
4,0 %	95,2	283,4	-	221,5 ± 15,7	0,358 ± 0,094
6,7 %	40,8	204,9	-	162,3 ± 12,7	0,478 ± 0,168
8,3 %	44,4	396,1	4398,0	141,6 ± 1,3	0,541 ± 0,048
10,0 %	89,3	505,8	3844,0	196,0 ± 15,9	0,734 ± 0,083
13,3 %	17,8	342,0	3857,0	107,9 ± 8,9	0,487 ± 0,011
16,7 %	66,7	418,1	4185,0	252,0 ± 19,3	0,674 ± 0,139
20,0 %	78,6	539,9	4870,0	177,3 ± 7,0	0,546 ± 0,099
25,0 %	128,9	855,4	4801,0	126,3 ± 2,8	0,723 ± 0,016
33,3 %	189,6	3386,0	5560,0	109,0 ± 4,9	0,519 ± 0,096
50,0 %	171,1	1751,0	5560,0	124,0 ± 6,3	0,539 ± 0,127
100,0 %	293,0	-	5560,0	131,9 ± 4,5	0,455 ± 0,042

*Volume fixo da solução de [Eu(tta)₃(phen)] = 300 µL e solução de AO = 30 µL.

5.6.2 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoluminescência das misturas utilizadas para preparar os filmes [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag

O efeito da concentração de nanopartículas de prata na luminescência das soluções de [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0% foram investigados através dos espectros de emissão (298 K) das misturas com fonte de excitação $\lambda = 394$ nm. A **Figura 64** apresenta os espectros de emissão das misturas com as diferentes % massa de Ag@AO-OL. Nota-se que os espectros de emissão de todas as misturas apresentam o mesmo perfil espectral com todas as bandas estreitas atribuídas as transições intraconfiguracionais 4f-4f características do Eu³⁺, $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ com J = 0-4. A linha atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é a mais intensa evidenciando que o ambiente químico local ao redor do Eu³⁺ é de baixa simetria.

A variação das intensidades de emissão integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (**Figura 65**) com a concentração de Ag@AO-OL apresenta praticamente o mesmo comportamento em função da % massa Ag. As análises foram realizadas em triplicata afim de mostrar a reprodutibilidade dos resultados. A intensificação da luminescência foi observada para todas as concentração de Ag@AO-OL adicionadas, exceto para a amostra com 100 % massa de Ag@AO-OL onde ocorre a supressão da

luminescência. Uma variação irregular das intensidades integradas com a concentração de Ag@AO-OL foi observada indicando que vários fatores estão contribuindo para os mecanismos de intensificação/supressão da luminescência.

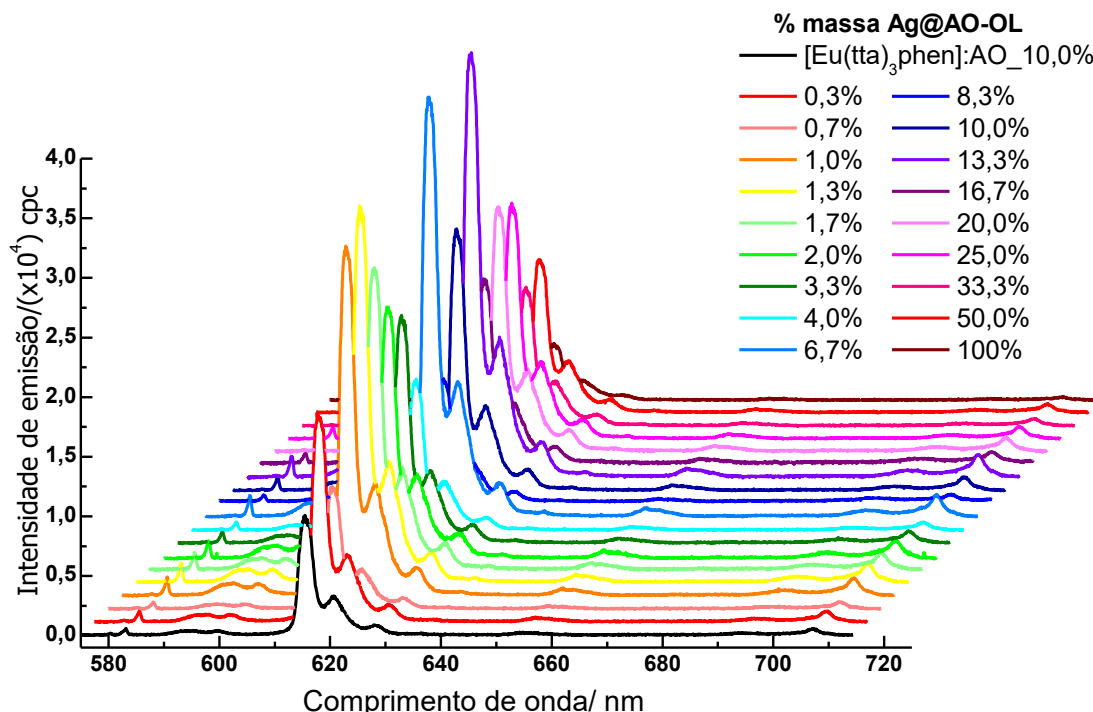


Figura 64: Espectro de emissão (298 K) com $\lambda_{exc} = 394$ nm das misturas $[Eu(tta)_3phen]:AO_{10,0\%}$ com diferentes % massa de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

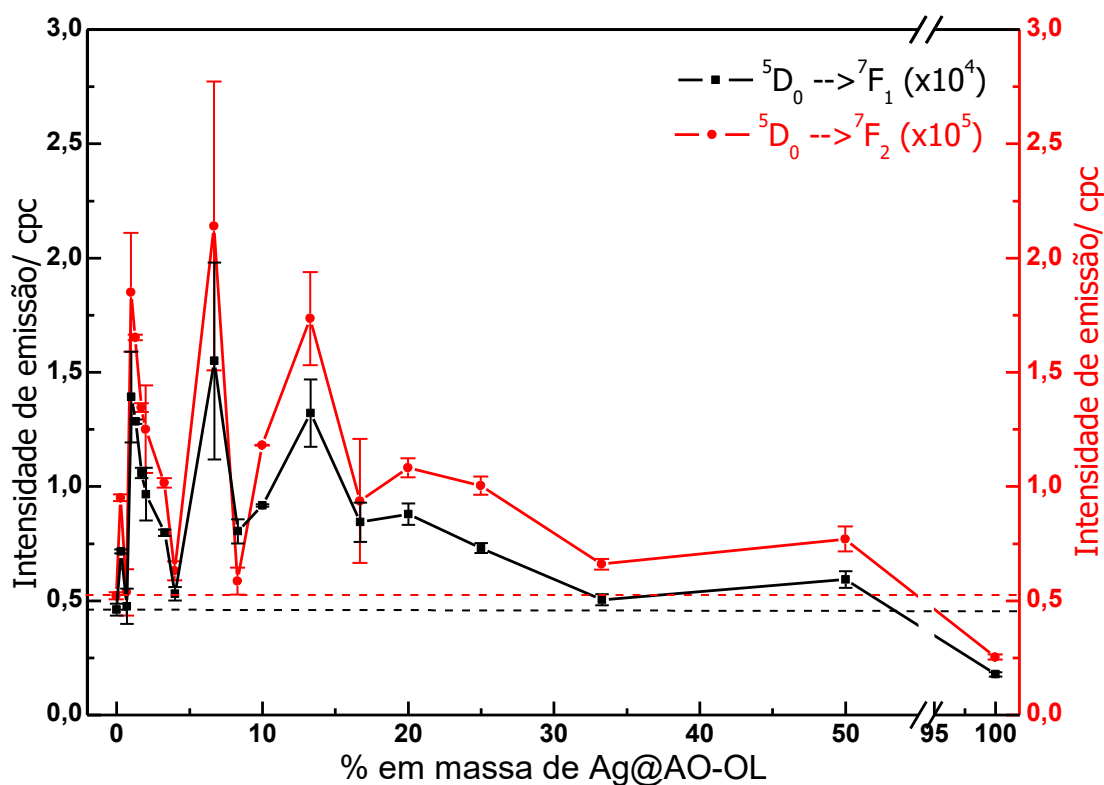


Figura 65: Variação das intensidades integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da % massa de Ag@AO-OL ($\lambda_{exc} = 394$ nm.). **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

A **Figura 66** mostra a variação da intensidade de emissão total das misturas variando com a % em massa de Ag@AO-OL adicionada. Analisando as intensidades integradas é possível observar que existe uma relação entre a intensificação da luminescência com o diâmetro hidrodinâmico dos agregados de partículas presentes nas misturas. Assim como nas curvas de tamanho hidrodinâmico é possível notar três grupos com características diferentes, para luminescência é possível observar três grupos com comportamentos distintos. Dentre esses fatores um dos mais relevantes é o tamanho dos agregados de nanopartículas presentes na mistura. A presença de agregados das nanopartículas de prata favorecem a formação de *hot spots*, regiões de intensificação máxima do plasmon de superfície, onde pode ocorrer a intensificação da luminescência das moléculas do complexo. No entanto, os agregados de tamanho maiores que o comprimento de onda da radiação emitida espalham a mesma diminuindo a intensidade registrada pelo equipamento, que não possui esfera de integração para detectar todo o sinal da luminescência (GRASSESCHI e TOMA., 2017).

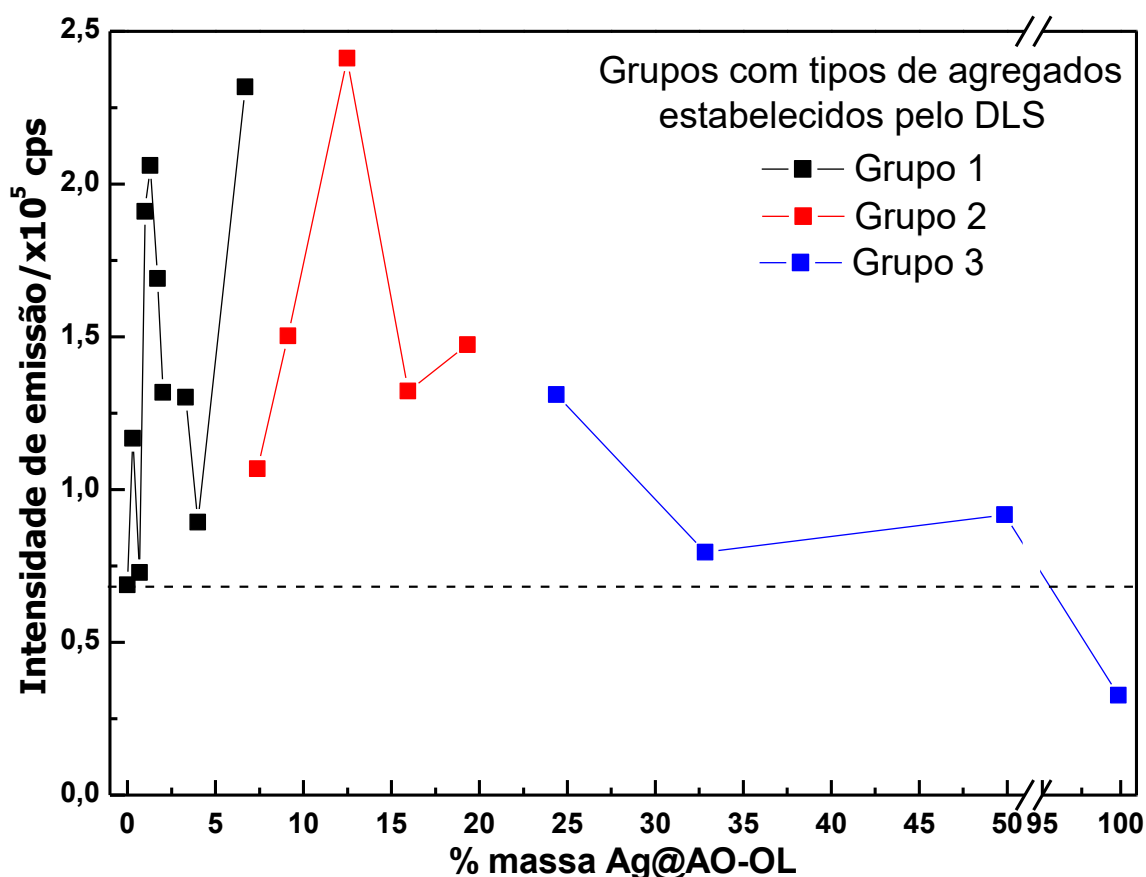


Figura 66: Variação das intensidades integradas totais em função da % massa de Ag@AO-OL, separadas por tipos de grupos de agregados ($\lambda_{exc} = 394 \text{ nm.}$). **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Nesse sentido é possível selecionar uma faixa de % massa de Ag@AO-OL, onde possivelmente ocorrerá a intensificação da luminescência. A faixa de concentração de Ag@AO-OL selecionada para a preparação dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett é 2,0 a 25,0 % massa de Ag@AO-OL.

5.6.3 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoluminescência dos filmes de Langmuir [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag

Com base na faixa de concentração de Ag@AO-OL (2,0 a 25,0 % massa) selecionada foram preparados os filmes de Langmuir misto de [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag, utilizando as misturas analisadas (**Tabela 18**). A **Figura 67** apresenta um esquema representativo da preparação dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃(phen)]:AO_10,0% com Ag@AO-OL. Na **Figura 68** estão as isotermas π -A dos filmes de Langmuir mistos preparados, na qual é possível observar que o aumento da % massa de AgNPs auxilia na organização das moléculas do complexo. Esta organização é devida as moléculas de ácido oleico e oleilamina que se encontram na superfície das NPs configurando um caráter hidrofóbico a elas. Somente a isoterma do filmes misto com 10,0% em massa de Ag@AO-OL apresentou transições de fases bem definidas e a maior pressão de colapso do filme ($\sim 60 \text{ mN m}^{-1}$) mostrando-se um filme estável até em altas pressões de superfície.

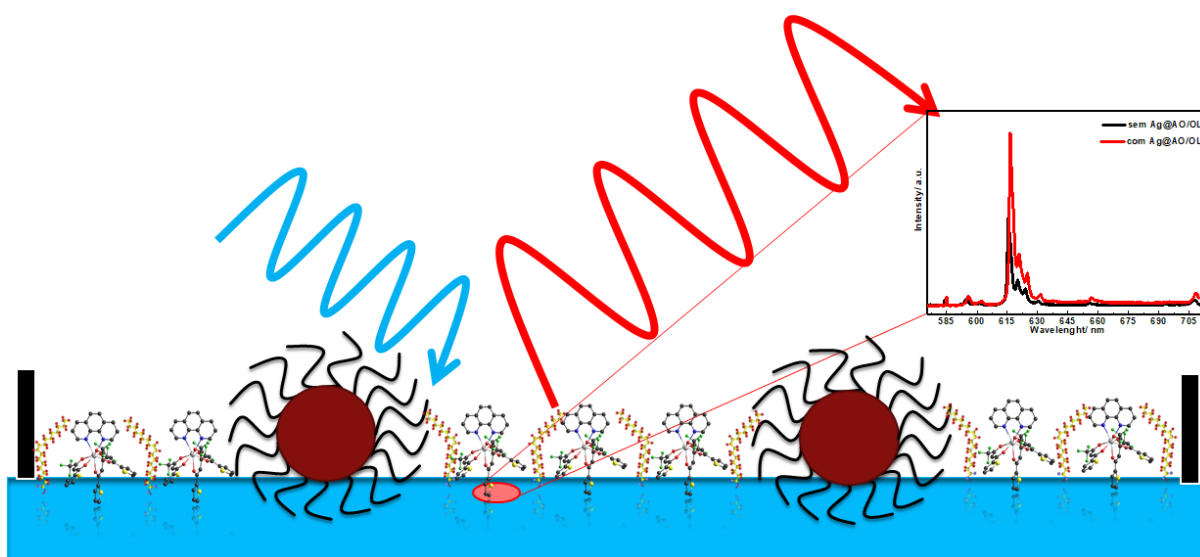


Figura 67: Esquema representativo da preparação dos filmes Langmuir mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

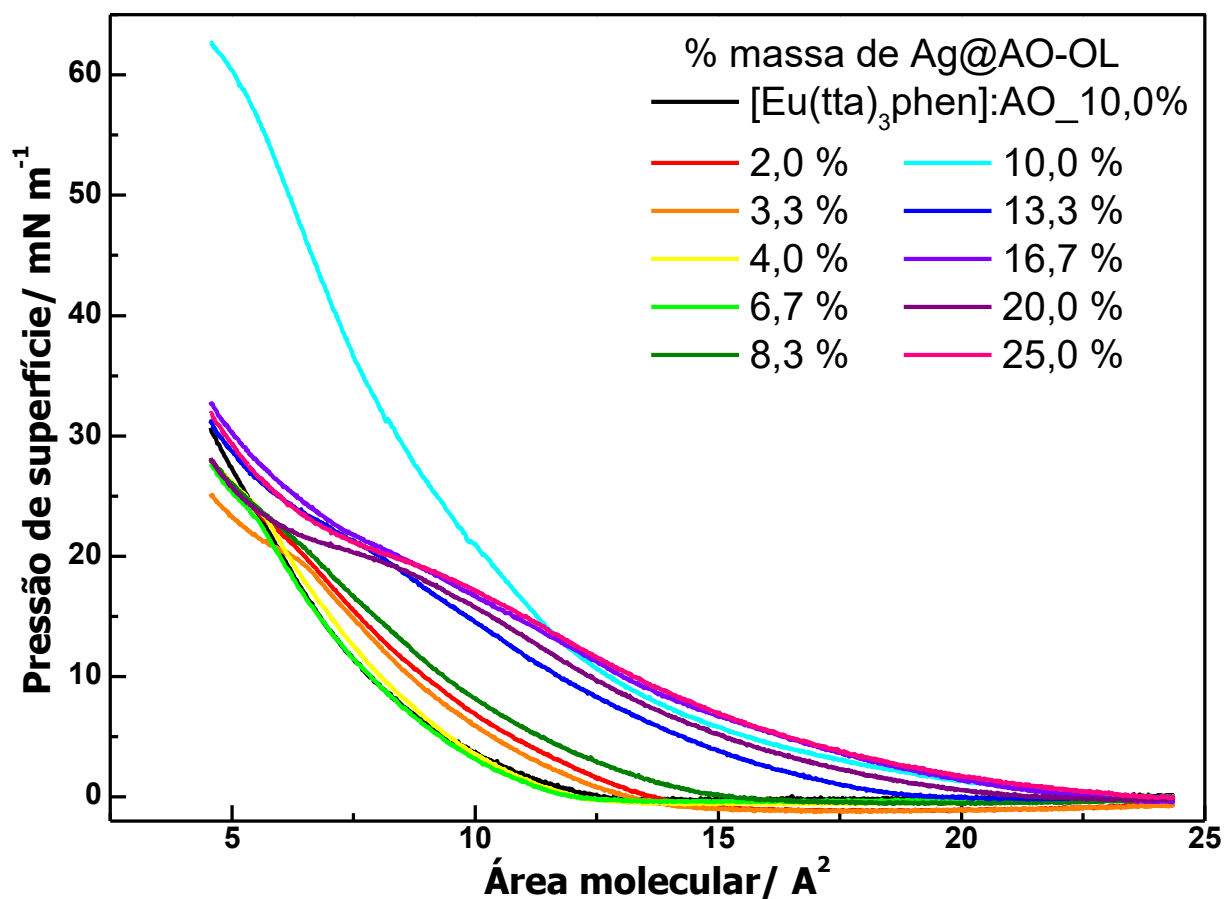


Figura 68: Isotermas de π -A dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃(phen)]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Com a finalidade de investigar os efeitos na luminescência da incorporação de nanopartículas de Ag@AO-OL nos filmes de Langmuir de [Eu(tta)₃(phen)]:AO_10,0%, as propriedades luminescentes dos sistemas foram investigadas *in situ* durante a preparação dos filmes mistos [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag. Os espectros de emissão *in situ* foram registrados em 298 K em função do deslocamento das barreiras em intervalos de 5 mm, até a compressão total do filme. A excitação foi realizada através do mecanismo de excitação do Eu³⁺, em 394 nm (ressonância com a banda plasmon das NPs de Ag@AO-OL). Os filmes foram preparados em quintuplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados. A **Figura 69** mostra os espectros de emissão (298 K) dos filmes registrados *in situ* com as barreiras em uma posição fixa em 100 mm (pressão superficial fixa ~15 mN . m⁻¹). Como apresentaram o mesmo perfil espectral, os espectros de emissão registrados em outras posições da barreira foram omitidos.

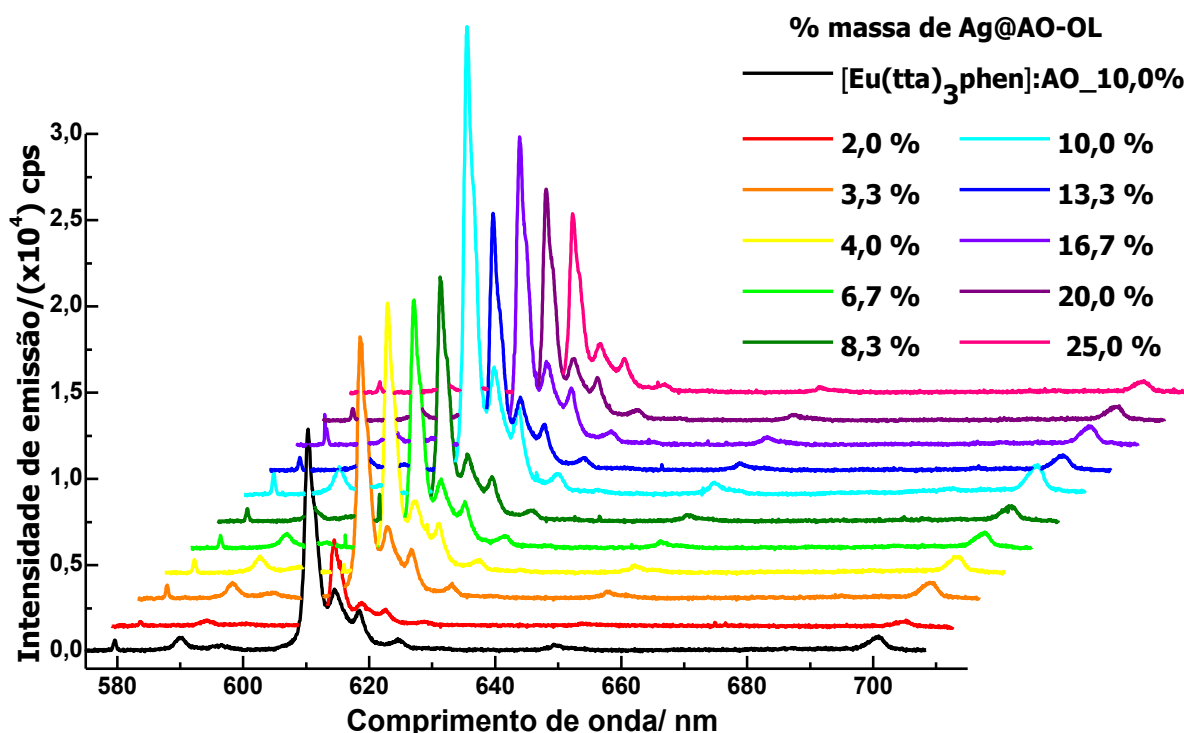


Figura 69: Espectros de emissão (298 K) dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag registrados *in situ* ($\lambda_{exc} = 394$ nm) com a posição das barreiras fixas em 100 mm (~ 15 mN . m⁻¹). **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Analisando a **Figura 69** nota-se que para todas as concentrações de Ag@AO-OL, os espectros de emissão *in situ* dos filmes de Langmuir mistos apresentam o mesmo perfil espectral, com todas as bandas estreitas relacionadas as transições intraconfiguracionais f-f, sendo a transição mais intensa a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Inicialmente a adição de uma pequena % massa de Ag@AO-OL causa uma pequena supressão da luminescência. Essa supressão pode ser atribuída ao distanciamento dos sítios de Eu devido a inserção das nanopartículas entre as moléculas do complexo, diminuindo a quantidade de centros emissores na área de detecção do equipamento. No entanto, fica evidente que a concentração de 10,0% massa de Ag@AO-OL apresentou a maior intensidade de emissão.

Na **Figura 70** é possível observar a variação das intensidades de emissão integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com a concentração de Ag@AO-OL. As duas transições praticamente apresentam o mesmo comportamento em função da % massa Ag. A supressão da luminescência ocorre para concentrações de Ag@AO-OL de 2,0 % em massa, a primeira medida com Ag@AO-OL. A partir desta concentração nota-se aumento da intensidade das duas transições culminando com a intensificação máxima na concentração de 10,0% em massa de nanopartículas. A

partir de 20 % em massa de Ag@AO-OL ocorre a supressão da emissão que pode ser atribuída à formação de agregados que desestabilizaram a organização dos filmes, já que as isotermas nessas condições de concentrações não apresentaram transições de fase bem definidas. Também o aumento da concentração de prata pode favorecer mecanismos de absorção da radiação emitida o que contribui para a supressão da luminescência.

Para eliminar o efeito da concentração do emissor no local de captura do sinal a **Figura 70 (curva azul)** apresenta a razão de intensidades integradas das transições permitidas por dipolo elétrico e por dipolo magnético respectivamente, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do filme de Langmuir misto $[Eu(tta)_3(phen)]:AO_{10,0\%}$ em função da % massa de Ag@AO-OL. Observa-se que o valor da razão R_{21} diminui com o aumento da concentração das nanopartículas até 3,3 % em massa de Ag@AO-OL, mantendo-se praticamente constante até 13,3 % em massa de Ag@AO-OL. A diminuição da razão R_{21} com o aumento da concentração de Ag@AO-OL pode ser atribuído a um aumento da simetria local do Eu^{3+} devido a organização em sistemas bidimensionais.

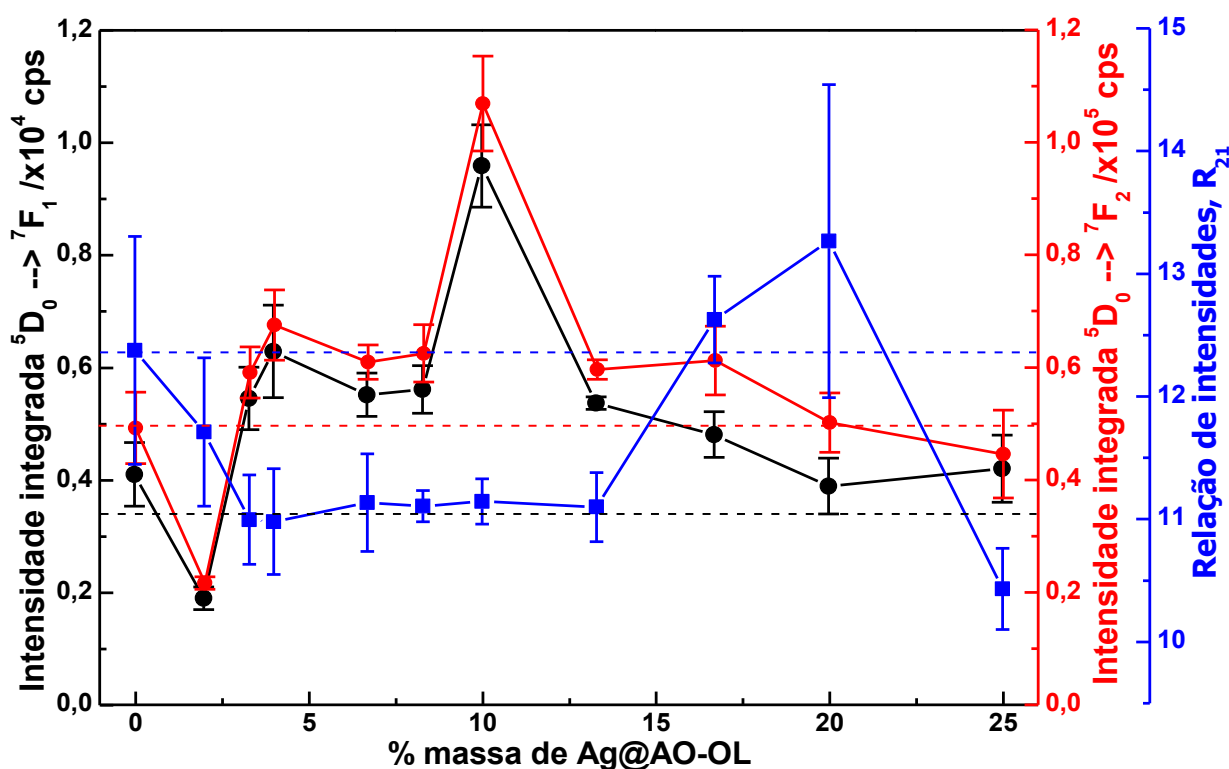


Figura 70: Variação das intensidades de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e da razão R_{21} dos filmes de Langmuir mistos $[Eu(tta)_3(phen)]:AO_{10,0\%}$ com a % massa de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Também, deve-se levar em consideração que juntamente com as nanopartículas foi adicionado moléculas de oleilamina que possui grupos $-NH_2$ que favorecem a supressão da luminescência pelo mecanismo de multivibrações. Como discutido anteriormente a vibração ν ($-NH_2$) da oleilamina está na região 3378 cm^{-1} , no qual quando multiplicado por cinco resulta em valores de número de onda correspondentes as regiões das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Entre 3,3% e 13,3% em massa de Ag@AO-OL, o número de grupos $-NH_2$ ao redor do Eu^{3+} é o mesmo, não provocando aumento no efeito de desativação da luminescência. A **Figura 71** apresenta um esquema dos níveis de energia mostrando o mecanismo de desativação da luminescência por multivibrações.

No entanto, a partir de 13,3% de nanopartículas é possível observar um aumento significativo no valor de R_{21} . Desta forma, o aumento da concentração de nanopartículas de prata diminui a simetria local do Eu^{3+} , provocado pela distorção da simetria. Desta forma, observa-se que existe uma faixa de concentração ideal de Ag@AO-OL (8,3 a 13,3%), no qual o erro das medidas é menor indicando a formação de filmes estáveis.

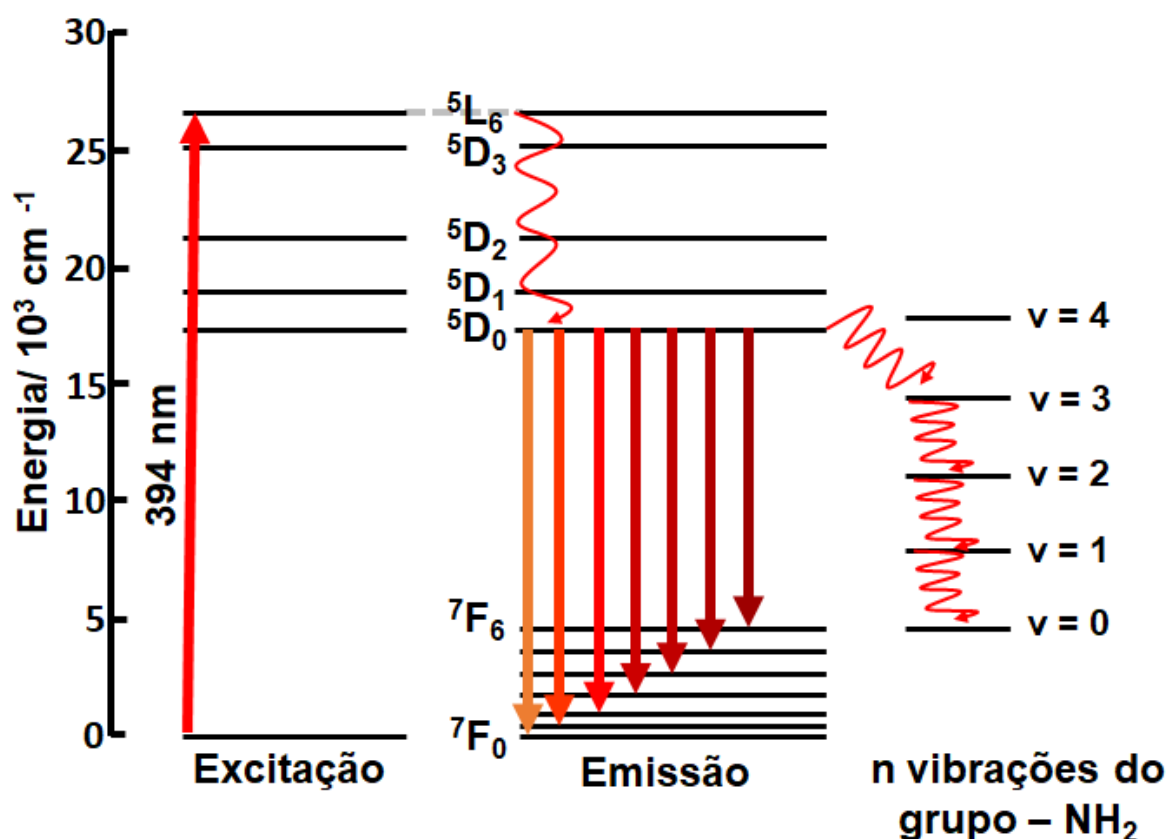


Figura 71: Esquema do mecanismo de desativação da luminescência por multivibrações.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

5.6.4 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoluminescência dos filmes de Langmuir-Blodgett [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag

Os filmes de Langmuir-Blodgett mistos de [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag foram preparados nas mesmas condições experimentais de concentração e de pressão de superfície fixada em 15 mN.m⁻¹, descritas para os filmes de Langmuir. Para cada concentração foi depositada uma monocamada em substratos de quartzo e de Si (111) previamente hidrofiliados, utilizando velocidade de emersão de 5 mm min⁻¹. Após as deposições, os filmes LB foram secos em temperatura ambiente por 24 h no dessecador à baixa pressão contendo sílica gel. A **Tabela 20** mostra as taxas de transferência dos filmes de LB preparados e a **Figura 72** as imagens de MEV-FEG dos filmes LB.

Tabela 20: Taxas de transferência dos filmes de Langmuir-Blodgett [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag.

% massa de Ag@AO-OL*	TR	% massa de Ag@AO-OL*	TR
2,0 %	1,739	10,0 %	1,663
3,3 %	1,766	13,3 %	1,699
4,0 %	1,736	16,7 %	1,785
6,7 %	1,523	20,0 %	1,675
8,3 %	1,655	25,0 %	1,966

As condições experimentais descritas permitiram a preparação de filmes LB com elevada taxa de transferência do filme de Langmuir para os substratos. Os valores elevados de taxa de transferência (superior a 100%) pode estar relacionada à porosidade do substrato. Analisando as imagens de MEV-FEG da **Figura 72** é possível observar que as nanopartículas Ag@AO-OL auxiliam a organização dos aglomerados do complexo. As nanopartículas foram diferenciadas dos aglomerados de complexo pela diferença de contraste da imagem e a morfologia da partícula. O aumento da % em massa das nanopartículas faz com que os aglomerados do complexo se afastem entre si permitindo as nanopartículas ficarem distribuídas entre eles. Porém, a partir de 13,3 % em massa de Ag@AO-OL é possível observar a tendência das nanopartículas agregarem juntamente com os aglomerados do complexo.

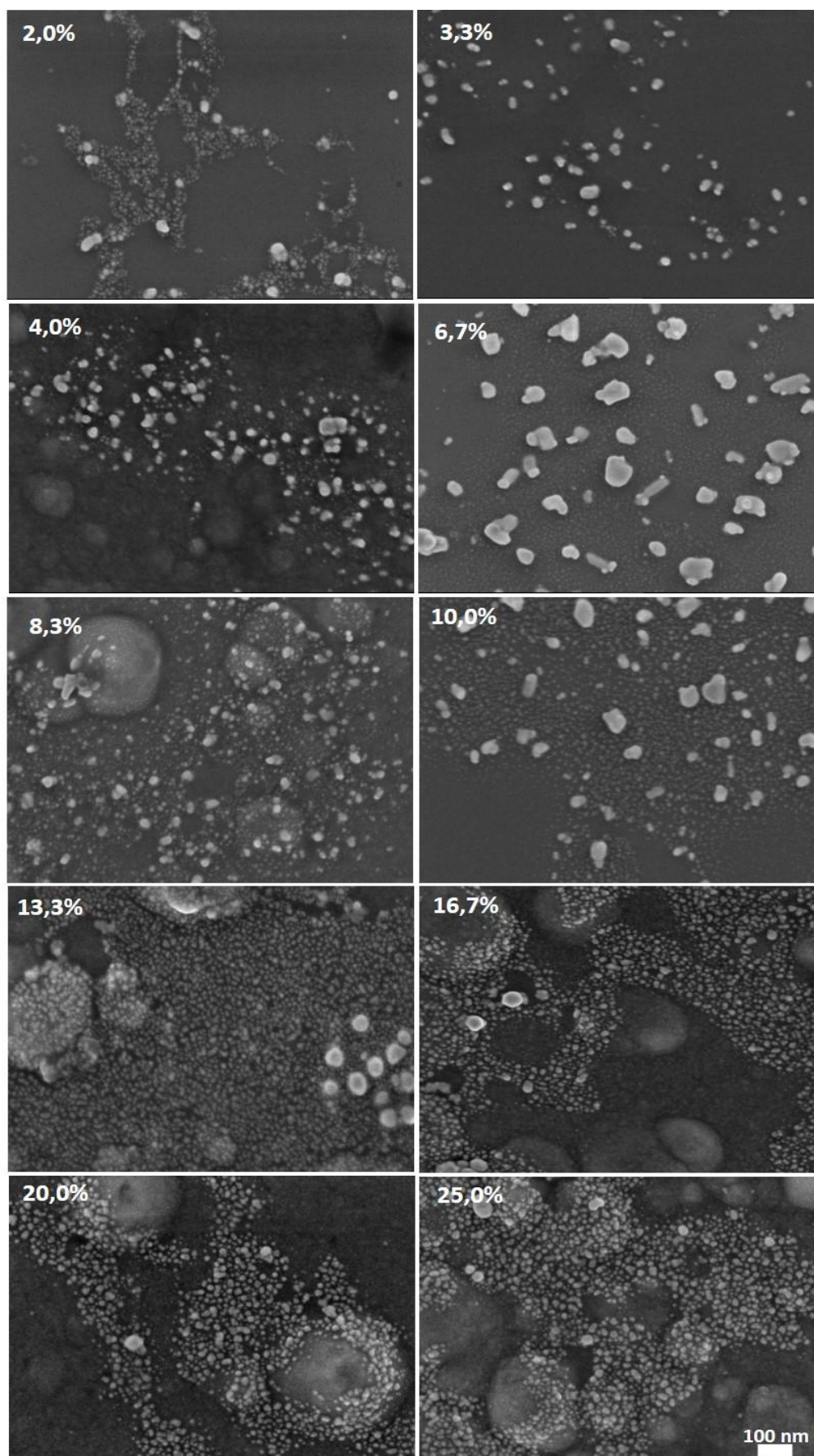


Figura 72: MEV-FEG dos filmes LB $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}_{10,0\%}$ com diferentes % massa de Ag@AO-OL (escala igual para todas as imagens). **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

A **Figura 73** mostra os espectros de emissão dos filmes LB *in situ*, registrados a 298 K com excitação em 394 nm, no mesmo equipamento em que foi realizado as medidas dos filmes de Langmuir *in situ*.

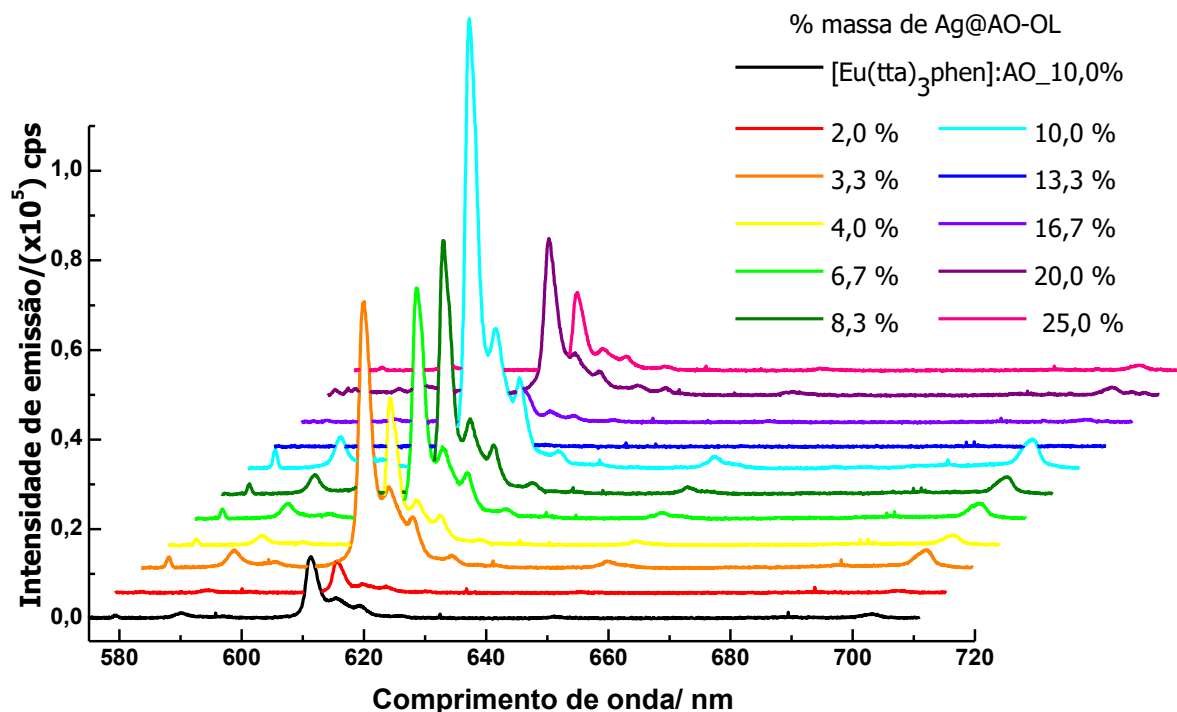


Figura 73: Espectro de emissão (298 K) com $\lambda_{exc} = 394$ nm dos filmes LB *in situ* [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

O perfil espectral de emissão registrado para os filmes LB é o mesmo observado para os filmes de Langmuir. Na **Figura 74** é possível observar a variação das intensidades de emissão integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com a concentração de Ag@AO-OL. O comportamento de intensificação dos filmes de LB quando a concentração de Ag@AO-OL aumenta é semelhante ao que é observado nos filmes de Langmuir (**Figura 70**). As duas transições praticamente apresentam o mesmo comportamento conforme a % massa Ag é aumentada, em que a supressão da luminescência ocorre para concentrações de Ag@AO-OL de 2,0 % em massa. O aumento da intensidade das duas transições culmina com a intensificação máxima na concentração de 10,0% em massa de Ag@AO-OL e a partir de 20 % em massa de Ag@AO-OL ocorre a supressão da emissão que pode ser atribuída à formação de agregados que desestabilizaram a organização dos filmes. Também é possível observar que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ possui uma variação maior em função da % em massa Ag@AO-OL, indicando que as transições permitidas por dipolo

elétrico são mais influenciadas do que as por dipolo magnético. Esse fenômeno é um indicativo do efeito do plasmon de superfície proveniente das partículas Ag@AO-OL na luminescência do complexo.

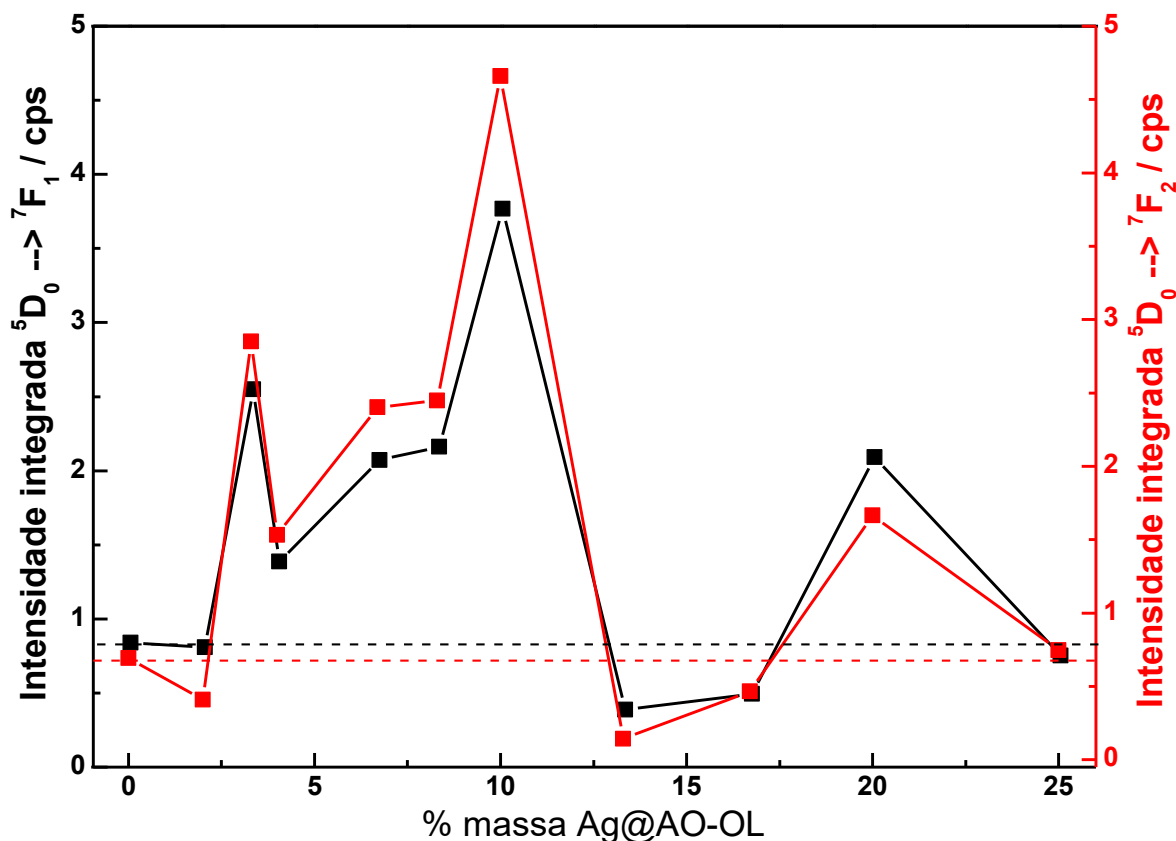


Figura 74: Variação das intensidades de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos filmes LB mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}_{10,0\%}$ com a % massa de Ag@AO-OL.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Correlacionando as emissões integradas com as imagens de MEV-FEG desses filmes concluímos que a organização das nanopartículas de prata entre os cristais do complexo é essencial para a intensificação da luminescência. Na imagem do filme LB com 2,0% em massa Ag@AO-OL é possível observar poucas nanopartículas de prata, não sendo suficientes para intensificar a luminescência. A partir de 3,3 % até 10,0% em massa Ag@AO-OL observa-se uma distribuição homogênea das nanopartículas entre os cristais do complexo que aumenta com o aumento do número das nanopartículas. Esses filmes LB foram os que apresentaram a intensificação da luminescência em relação ao filme LB sem Ag@AO-OL. A formação de agregados de partículas e cristais do complexo que ocorre nos filmes LB com concentração maior que 13,3 % em massa de Ag@AO-OL provocou supressão da luminescência significativa. É provável, que um dos fatores como a desorganização

dos filmes e a formação de multicamadas favorece a supressão da luminescência devido ao aumento do número de centros emissores de Eu^{3+} , juntamente com os agregados formados no filme. Outro fator que favorece a supressão da luminescência é a prevalência da absorção da radiação emitida devido ao grande número de nanopartículas de prata aglomeradas na mesma região. A **Figura 75** apresenta as razões de intensidades integradas R_{21} e R_{02} dos filmes LB mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$ em função da % massa de Ag@AO-OL .

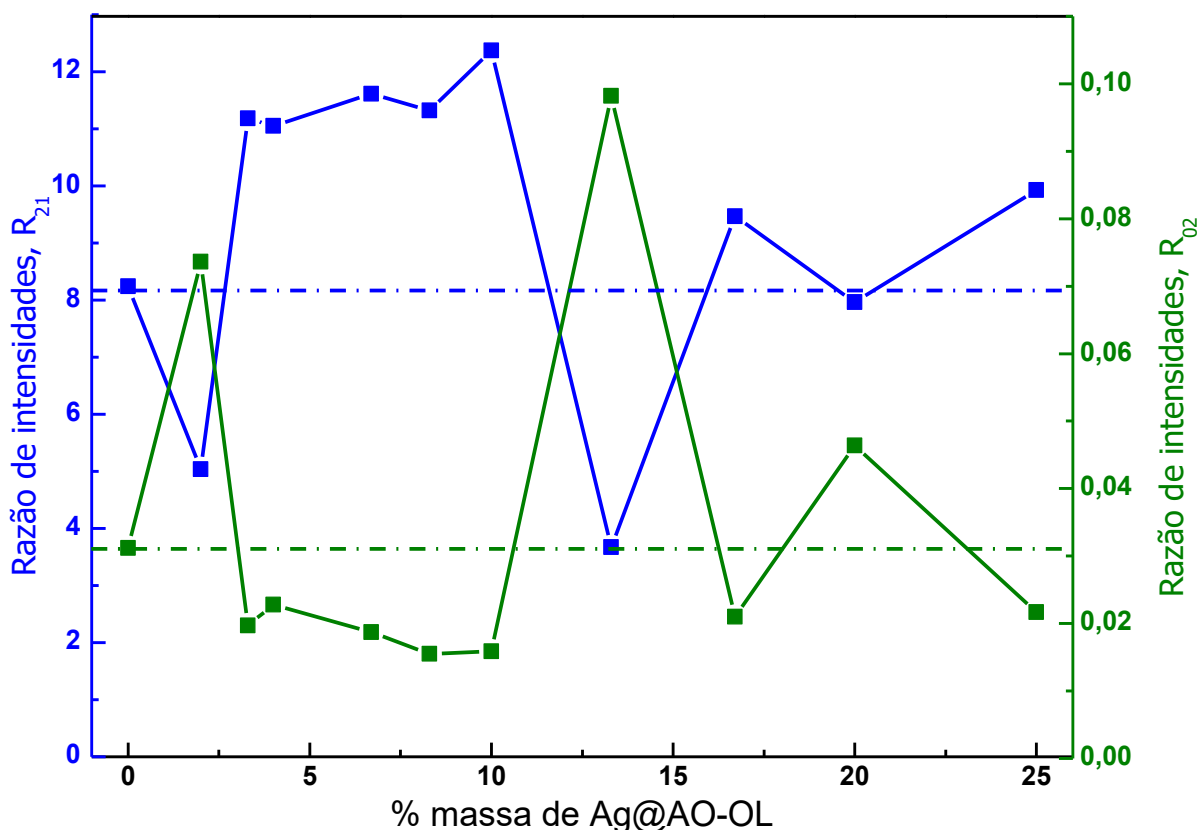


Figura 75: Razões das intensidades integradas R_{21} e R_{02} dos filmes LB mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$ em função da % de massa de Ag@AO-OL . **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Observa-se que apenas as concentrações entre 3,3% à 10,0% em massa de Ag@AO-OL apresentam os maiores valores da razão R_{21} , apresentando-se praticamente constante nessa faixa de concentração. O aumento dos valores da razão R_{21} com a presença das nanopartículas de prata pode indicar uma diminuição da simetria local dos íons Eu^{3+} , que não se altera significativamente com o aumento da concentração de Ag@AO-OL até 10,0% em massa. No entanto, assim como nos filmes de Langmuir, as transições permitidas por dipolo elétrico ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) são mais influenciadas pelo efeito do plasmon de superfície das nanopartículas de Ag@AO-OL . Desta forma, o aumento significativo dos valores de R_{21} a partir da concentração de

3,3% em massa de Ag@AO-OL pode estar relacionado a intensificação maior da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Em contrapartida, a razão de intensidades R_{02} apresentam os menores valores nessa faixa de concentração de Ag@AO-OL. Isso ocorre porque à medida que o sistema se organiza, as perturbações do campo cristalino são minimizadas e o parâmetro R_{02} diminui. Vale ressaltar que o comportamento da intensificação da luminescência em função da concentração de Ag@AO-OL no sistema bidimensional (filme de Langmuir e LB) é diferente do que em solução.

Os tempos de vida dos filmes LB mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag com diferentes % em massa de Ag@AO-OL foi investigado. Na **Figura 76** são mostradas as curvas de decaimento da emissão dos filmes LB [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag, monitorando a emissão proveniente da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) e com excitação em 394 nm. Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e as relações de intensidade (R_{21} , R_{02}) dos filmes mistos foram calculados a partir de dados experimentais (espectros de emissão e valores de tempo de vida), utilizando o software LUMPAC: *Lanthanide Luminescence Software Package*, versão 1.4.1 (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014). A **Tabela 21** mostra os valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados.

Analisando a **Tabela 21** é possível observar que de modo geral, os valores de tempo de vida aumentam com o aumento da concentração de Ag@AO-OL, porém diminuem a partir da concentração de 13,3% de massa de Ag@AO-OL. A **Figura 77a** mostra a variação dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt com a % em massa de Ag@AO-OL utilizada na preparação dos filmes LB [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag. Na **Figura 77b** está a variação das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo (A_{rad} e A_{nrad}) com a % em massa de Ag@AO-OL dos mesmos filmes LB.

Tabela 21: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{Ag}$. ($\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$)

% mol	R_{21}	R_{02} $I \times 10^{-2}$	τ / ms	$\Omega_2 / \times 10^{-20}$ cm^2	$\Omega_4 / \times 10^{-20}$ cm^2	A_{rad} / s^{-1}	A_{nrad} / s^{-1}	$\eta / \%$
0,0%	8,24	3,12	0,45	14,27	4,98	563,59	1658,63	25,36
2,0%	5,04	7,36	0,50	8,79	5,73	413,61	1598,47	20,56
3,3%	11,18	1,97	0,91	19,49	5,3	712,53	392,44	64,48
4,0%	11,05	2,28	0,39	19,12	6,12	725,2	1858,78	28,07
6,7%	11,61	1,87	0,35	20,11	5,35	742,35	2114,79	25,98
8,3%	11,32	1,55	0,72	19,6	4,85	718,3	662,91	52,01
10,0%	12,37	1,59	0,77	21,54	5,24	771,4	527,3	59,40
13,3%	3,67	9,82	0,10	6,43	6,59	354,75	9449,17	3,62
16,7%	9,47	2,10	0,20	16,34	4,26	613,1	4463,04	12,08
20,0%	7,96	4,64	0,70	13,76	2,65	519,68	910,93	36,33
25,0%	9,93	2,17	0,64	17,19	4,51	642,85	931,96	40,82

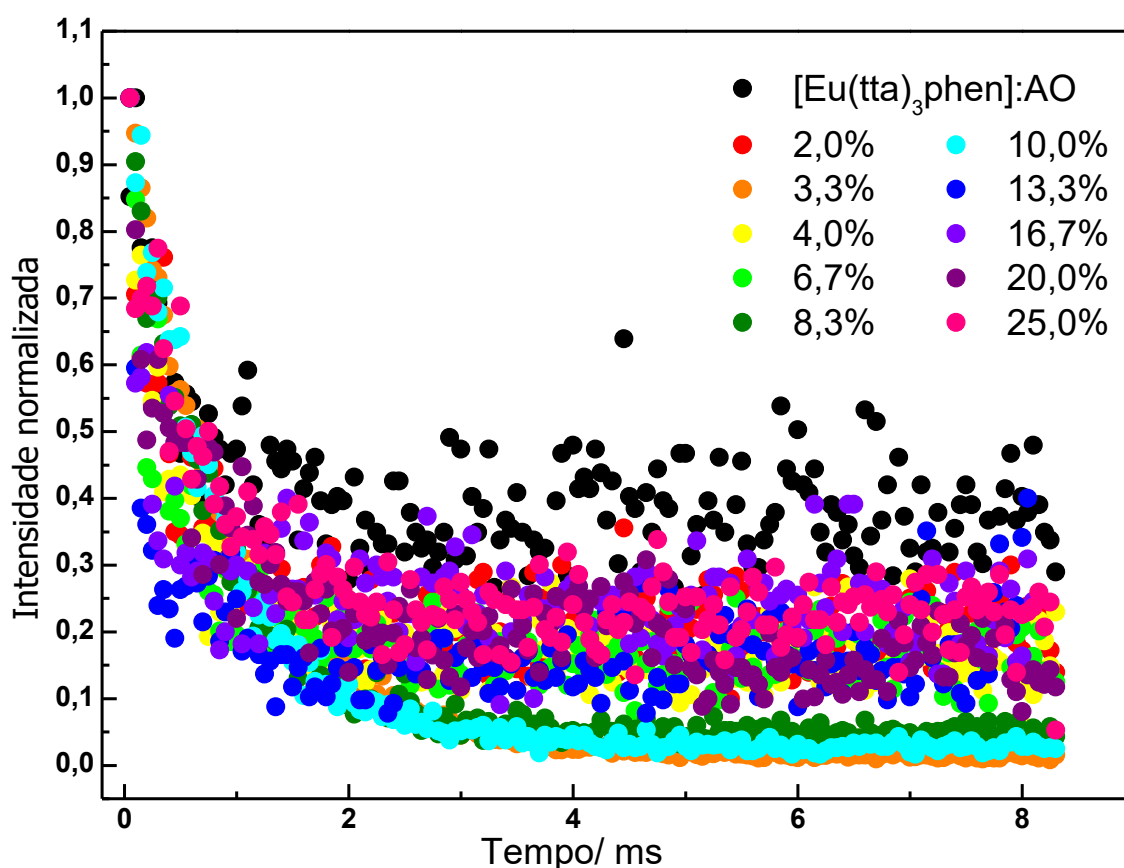


Figura 76: Curvas de decaimento da emissão dos filmes LB mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}:\text{Ag}$ com diferentes concentrações de $\text{Ag}@\text{AO-OL}$, registrados com excitação em 394 nm e monitorando a emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

O parâmetro Ω_2 é proporcional à razão R_{21} , ambos tem relação com a simetria local ao redor dos Eu^{3+} . De fato, Ω_2 varia com a concentração de Ag@AO-OL de forma semelhante à relação R_{21} e pode-se considerar aqui as mesmas discussões realizadas anteriormente. O parâmetro Ω_4 praticamente não varia até a concentração 13,3 % em massa de Ag@AO-OL . Entretanto, diminui a partir desta concentração indicando uma diminuição das interações de longo alcance. Desta forma, a incorporação de uma quantidade maior de nanopartículas de prata afasta os centros emissores diminuindo as interações de longo alcance, resultando em menores valores de Ω_4 .

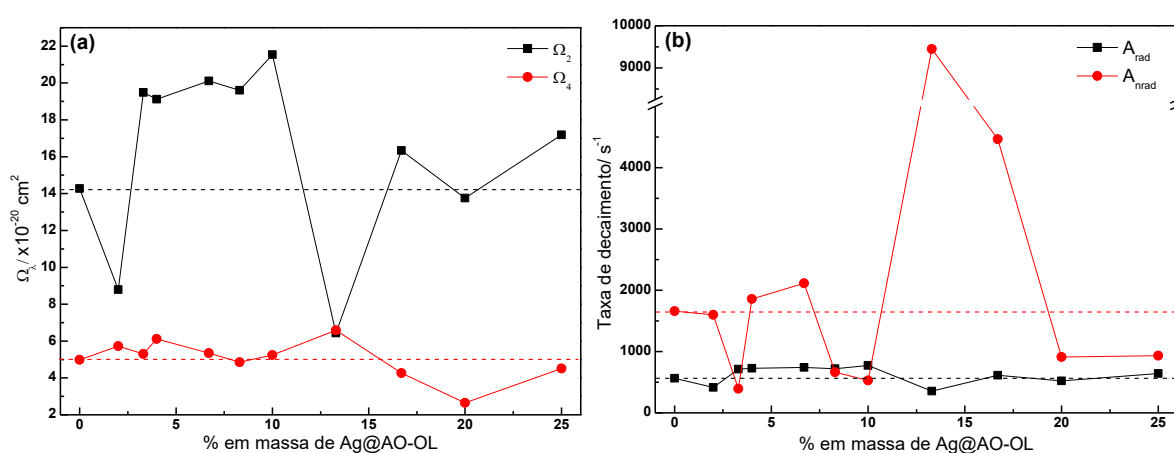


Figura 77: (a) Parâmetros de intensidade de Judd-Olfelt Ω_2 e Ω_4 (b) taxas de decaimento radiativo e não-radiativo (A_{rad} e A_{nr}) em função da % em massa de Ag@AO-OL nos filmes LB $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}:\text{Ag}$. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

As taxas de decaimento radiativo não apresentaram grandes variações, em contrapartida as taxas de decaimento não-radiativo apresentou um aumento expressivo principalmente para concentrações a partir de 13,3% em massa de Ag@AO-OL . Desta forma é possível concluir que o aumento da concentração de Ag@AO-OL , que consequentemente leva a formação de agregados, provou um aumento na probabilidade da ocorrência de processos não-radiativos levando a uma diminuição do tempo de vida. Esses processos não-radiativos podem ocorrer devido a transferência de energia não-radiativa dos níveis excitados ($^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$) para a banda plasmon, que é favorecido pelo grande número de partículas presentes no filme (CARNEIRO NETO, et. al. 2019). Na **Tabela 21** fica evidente que o filme LB $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}:\text{Ag}$ que apresentou um dos maiores valores de eficiência quântica foi o filme com 10,0% em massa de Ag@AO-OL .

Todos as medidas espectrais e cinéticas realizados para os filmes LB [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag utilizando uma fonte de excitação ressonante com a banda plasmon ($\lambda_{exc} = 394$ nm), também foram realizadas para um $\lambda_{exc} = 322$ nm, fonte de excitação não-ressonante com a banda plasmon. A **Figura 78** mostra os espectros de emissão (298 K) dos filmes LB preparados registrados com excitação em $\lambda = 322$ nm. O perfil espectral de emissão registrado a partir da excitação na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante (322 nm) é o mesmo observado para a excitação direta nos níveis intraconfiguracionais dos Eu³⁺ (394 nm).

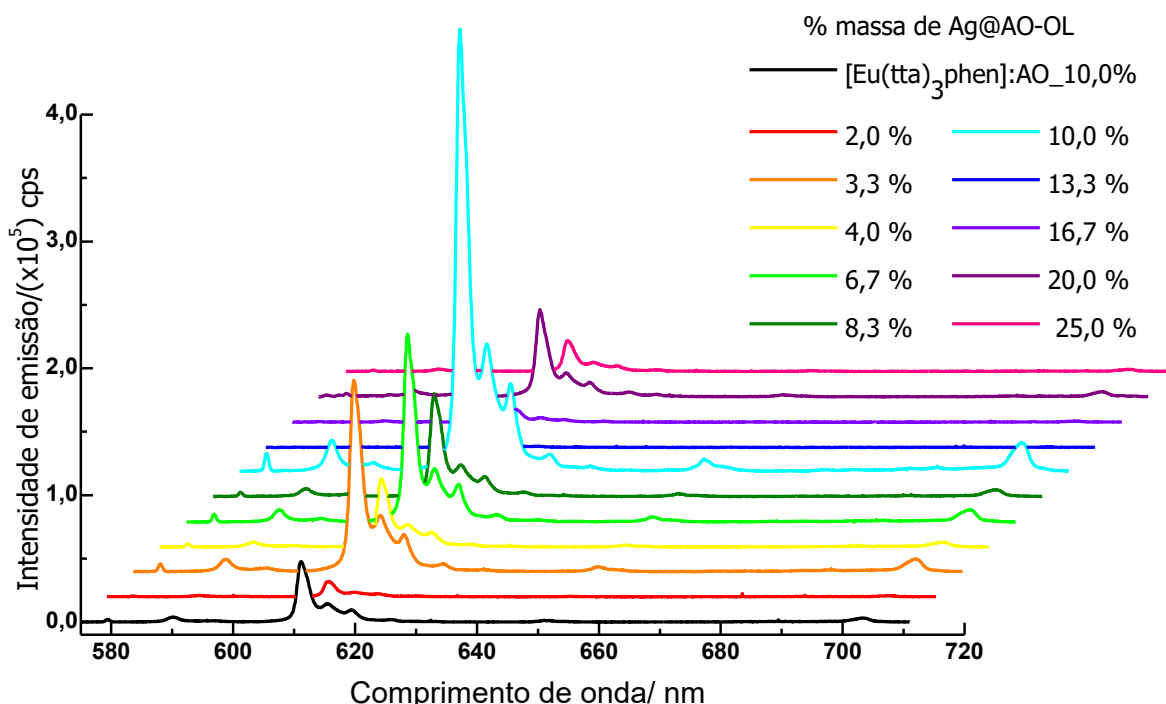


Figura 78: Espectro de emissão (298 K) com $\lambda_{exc} = 322$ nm dos filmes LB [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

O comportamento de intensificação da luminescência pela presença de prata, quando a excitação foi em 322 nm, foi a mesma observada para a excitação direta no Eu³⁺, onde a intensificação da luminescência ocorre para a faixa de concentração entre 2,0 % à 13,3 % massa de Ag@AO-OL. A região em 322 nm está muito próxima da banda plasmon das partículas Ag@AO-OL permitindo que ocorra os mecanismos de intensificação da luminescência pelo efeito do plasmon de superfície. Além disso, deve-se levar em consideração o efeito antena onde o ligante transfere energia para o Eu³⁺ populando o nível ⁵L₆ (394 nm) e esse efeito pode ser intensificado pelo aumento da intensidade da radiação incidente ocasionado pelo plasmon de superfície.

A **Tabela 22** apresenta os fatores de intensificação (C_R) calculados a partir dos espectros de emissão para a excitação nos dois comprimentos de onda. De acordo com os C_R calculados fica evidente que a intensificação da luminescência é maior quando a excitação ocorre em 394 nm, exceto para a concentração de 10,0% em massa de Ag@AO-OL. Também, os filmes LB com 10,0% em massa de Ag@AO-OL apresentaram os maiores fatores de intensificação mostrando-se as melhores condições experimentais

Tabela 22: Fator de intensificação (C_R) calculados para os espectros de emissão (298 K) dos filmes LB mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag com uma fonte de excitação de $\lambda = 322$ e 394 nm.

Filmes	$\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$			$\lambda_{exc} = 322 \text{ nm}$		
	C_R	$C_{R(0-1)}$	$C_{R(0-2)}$	C_R	$C_{R(0-1)}$	$C_{R(0-2)}$
2,0%	0,789	0,964	0,590	0,429	0,585	0,315
3,3%	3,822	3,036	4,117	3,265	2,813	3,193
4,0%	2,122	1,652	2,214	1,179	0,984	1,196
6,7%	3,194	2,465	3,472	2,887	2,315	2,909
8,3%	3,205	2,574	3,536	1,803	1,789	1,742
10,0%	6,055	4,486	6,730	7,077	6,055	7,046
13,3%	0,258	0,461	0,205	0,126	0,227	0,113
16,7%	0,438	0,587	0,675	0,279	0,268	0,221
20,0%	2,244	2,490	2,405	1,445	1,741	1,408
25,0%	0,995	0,897	1,081	0,572	0,634	0,522

A **Figura 79** mostra a variação das intensidades de emissão integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (**Figura 79a**), das razões R_{21} e R_{02} (**Figura 79b**), dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 (**Figura 79c**) e das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo (**Figura 79d**) com a concentração de Ag@AO-OL. Nota-se que os parâmetros calculados quando o $\lambda_{exc} = 322$ nm apresentaram um comportamento semelhante aos calculados quando o $\lambda_{exc} = 394$ nm. Desta forma, pode-se considerar aqui as mesmas discussões realizadas para os espectros obtidos com excitação em 394 nm. A **Tabela 23** mostra os valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados utilizando o software LUMPAC: *Lanthanide Luminescence Software Package*, versão 1.4.1 (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014).

Tabela 23: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{Ag}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 322 \text{ nm}$)

% mol	R_{21}	R_{02} $I \times 10^{-2}$	τ / ms	$\Omega_2 / \times 10^{-20}$ cm^2	$\Omega_4 / \times 10^{-20}$ cm^2	$A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$	$\eta / \%$
0,0%	11,49	1,37	0,55	20,00	4,00	720	1107,91	39,40
2,0%	6,18	5,40	0,94	10,74	5,49	466,58	601,8	43,67
3,3%	13,04	1,43	0,87	22,71	5,29	806,11	343,32	70,31
4,0%	13,96	1,06	0,63	24,20	5,51	865,17	714,61	54,76
6,7%	14,43	1,19	0,61	25,00	5,29	887,02	752,33	54,11
8,3%	11,19	1,76	0,92	19,37	4,60	708,73	381,78	64,99
10,0%	13,37	1,20	0,95	23,27	5,11	819,02	236,94	77,56
13,3%	1,42	2,131	0,53	9,93	5,55	443,14	1443,65	23,49
16,7%	9,47	2,10	0,22	16,34	4,26	613,1	3891,41	13,31
20,0%	9,29	2,90	0,81	16,07	3,04	590,19	648,97	47,63
25,0%	9,45	2,44	0,63	16,36	4,70	620,72	966,58	39,11

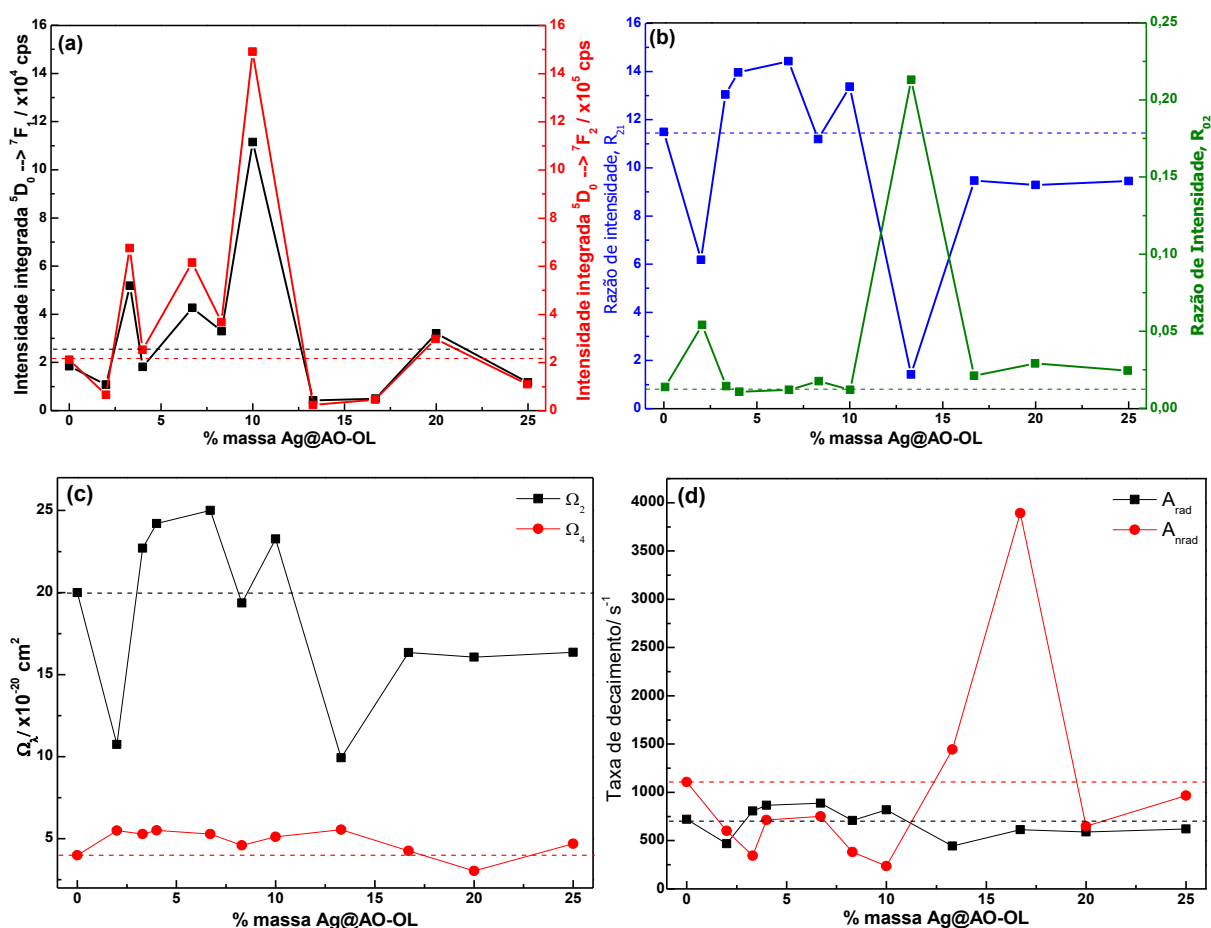


Figura 79: Variação (a) das intensidades de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (b) das razões das intensidades integradas R_{21} e R_{02} (c) dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 e (d) das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo (A_{rad} e A_{nrad}) em função da % em massa de Ag@AO-OL nos filmes LB $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}:\text{Ag}$. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

A variação da eficiência quântica (η), dos filmes LB mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag com a concentração de Ag@AO-OL na **Figura 80a**. Nesta faixa de concentração, pode-se observar que η possui valores maiores quando a excitação é realizada via excitação do ligante (322 nm). Cabe ressaltar os valores elevados de eficiência quântica (superiores a 35 %) na faixa de 3,3 a 10,0 % massa de Ag@AO-OL, principalmente quando os filmes são excitados com $\lambda_{exc} = 322$ nm.

A **Figura 80b** mostra a diferença entre os valores de tempo de vida do nível emissor 5D_0 sob diferentes excitações ($\tau_{\lambda_{exc}=322\text{ nm}} - \tau_{\lambda_{exc}=394\text{ nm}}$) ao monitorar a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Pode-se observar que para a maioria das concentrações essa diferença assume valores maiores que zero, ou seja, os valores de tempo de vida para a excitação em 322 nm são maiores que aqueles para a excitação direta nos níveis intraconfiguracionais do Eu^{3+} (394 nm). Essa diferença ocorre devido ao processo de retrotransferência de energia intramolecular dos níveis excitados mais energéticos do Eu^{3+} para estados atribuídos à transferência de energia do ligante - metal. Esse processo retarda a população do nível emissor e consequentemente, também retarda sua despopulação, aumentando o tempo de vida (FERREIRA, et al., 2012). Desta forma, com o aumento do tempo de vida as taxas de decaimento não-radiativo são menores para a excitação via ligante devido ao processo de retrotransferência, resultando em valores maiores de eficiência quântica.

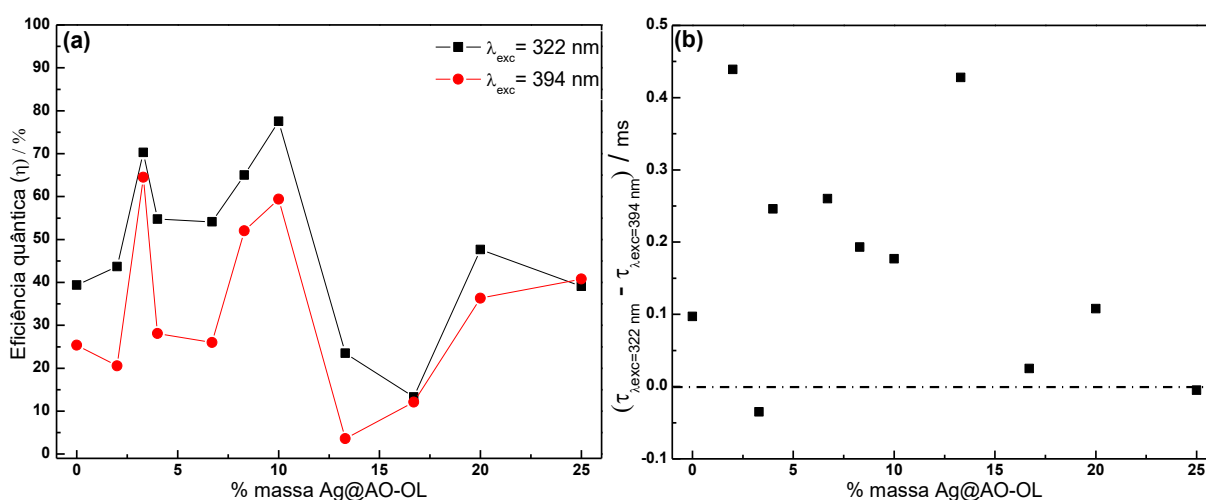


Figura 80: (a) Variação da eficiência quântica (η) (b) diferenças entre os valores de tempo de vida do nível emissor 5D_0 ($\tau_{\lambda_{exc}=322\text{ nm}} - \tau_{\lambda_{exc}=394\text{ nm}}$) em função da % em massa de Ag@AO-OL nos filmes LB [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

5.6.5 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10,0%

De acordo com todos os resultados discutidos até aqui o filme LB misto [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10,0% apresentou os maiores fatores de intensificação e a maior eficiência quântica. Ficou evidente que diversos fatores influenciaram a intensificação da luminescência dos filmes mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10,0% principalmente a organização bidimensional das nanopartículas e moléculas do complexo e o efeito do plasmon de superfície proveniente das nanopartículas de prata.

A influência da organização na intensificação da luminescência dos filmes de Langmuir [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10,0% foi avaliado através da obtenção de espectros de emissão *in situ* durante a preparação deste filme. A **Figura 81** mostra as imagens digitais do filme de Langmuir durante as medidas de UV-PLS *in situ* sob excitação com $\lambda = 322$ nm.

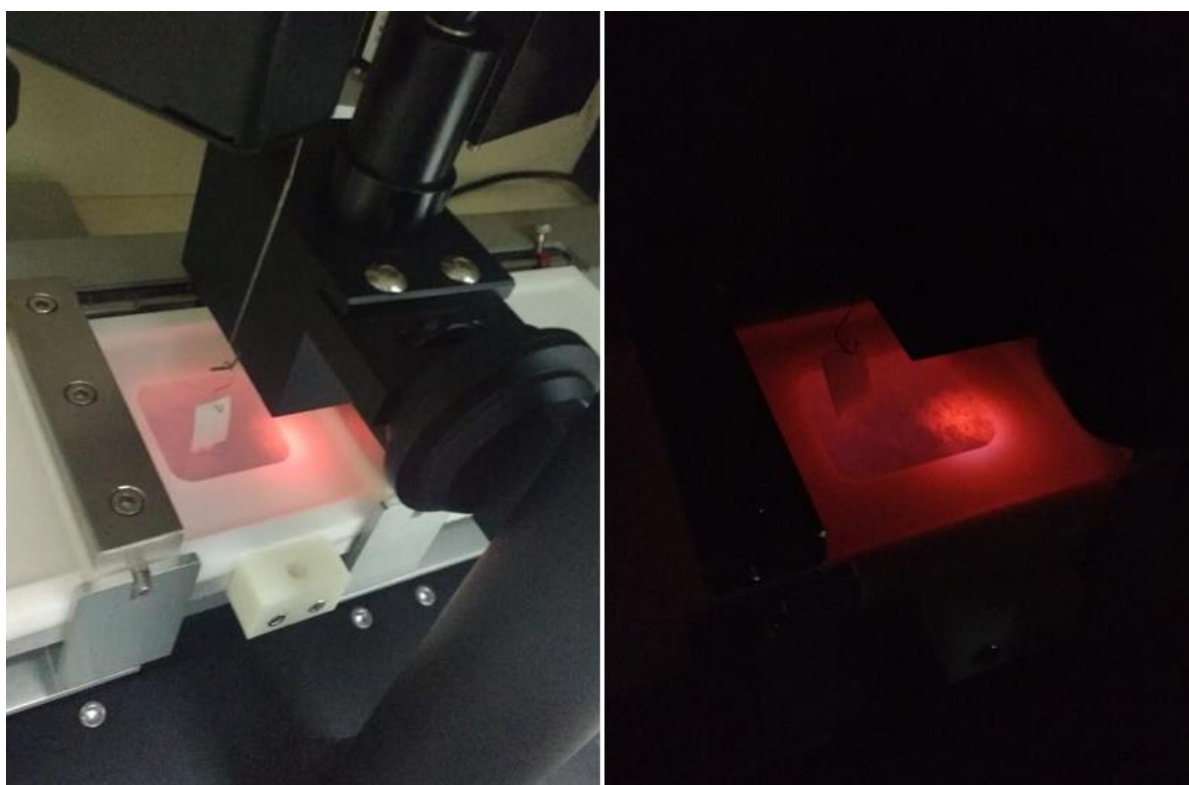


Figura 81: Imagem digital do filmes de Langmuir [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag_10,0% durante a medida de UV-PLS *in situ* com excitação $\lambda = 322$ nm. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Espectros de emissão *in situ* (298 K, $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm) foram registrados em função do deslocamento das barreiras em intervalos de 5 mm. Esse estudo da variação da intensidade de emissão em função da posição da barreira durante a preparação dos filmes foi realizado em quintuplicata. As mesmas medidas dos filmes

mistos com outras concentrações de Ag@AO-OL foram omitidas. A **Figura 82** mostra a variação das intensidades de emissão integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da posição da barreira para o filme de Langmuir [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_{10,0%}. Com o aumento da concentração de Ag@AO-OL é possível observar a intensificação das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ indicando aumento da concentração de centros emissores por área.

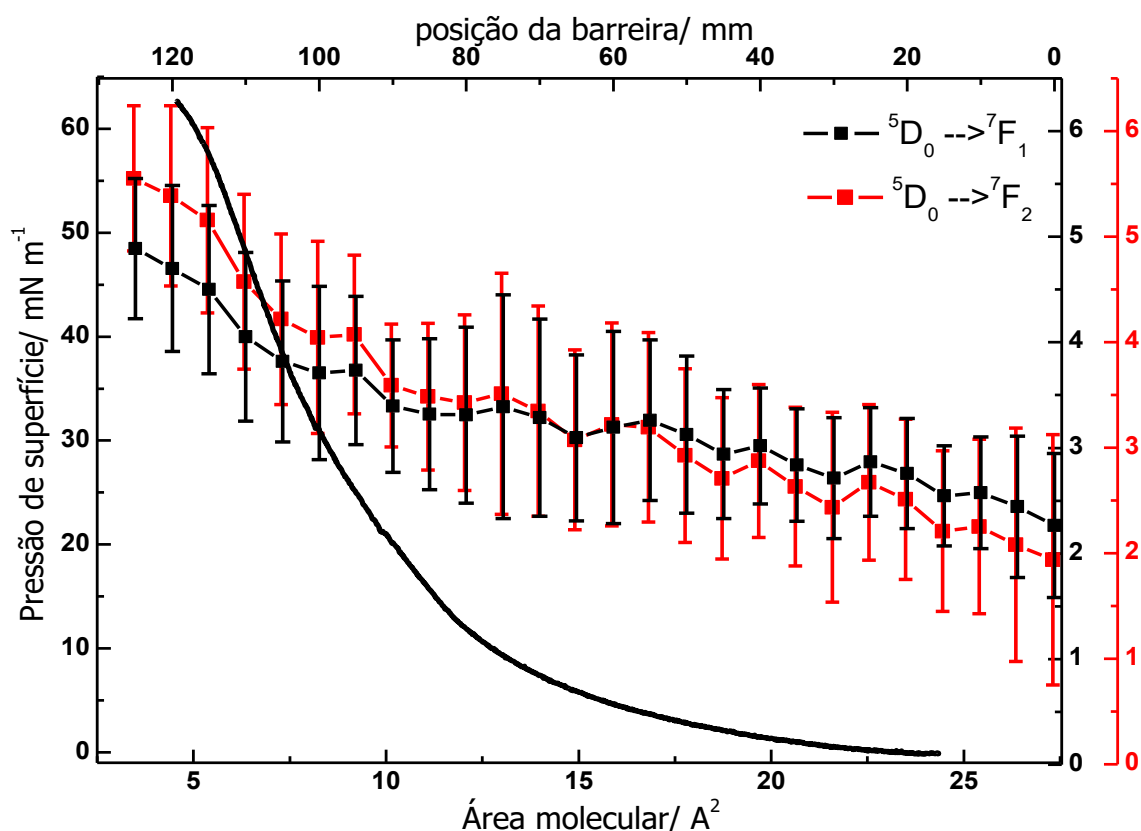


Figura 82: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag_{10,0%} sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Para obter informações sobre alterações na simetria local foram calculadas as razões de intensidade R_{21} . Os gráficos da **Figura 83** mostram a variação das relações de intensidade R_{21} em função da área molecular sobreposta a isoterma do filme de Langmuir dos filmes mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_{10,0%}. Fica evidente que ocorre um aumento da relação de intensidades R_{21} com a compressão da monocamada. À medida que o filme misto é comprimido, as nanopartículas de prata comprimem as moléculas do complexo diminuindo as distâncias de ligação, promovendo a mistura mais efetiva dos orbitais 4f com os orbitais de maiores energias dando origem ao

aumento da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e consequentemente o R_{21} . Outro fator importante é a alteração do índice de refração local ao redor do Eu^{3+} que resulta em modificações na intensidade das transições permitidas por dipolo elétrico, resultando em uma mudança no valor de R_{21} . Essa variação é muito pequena pois o Eu^{3+} já se encontra em um sítio com baixa simetria, desta forma os efeitos são minimizados.

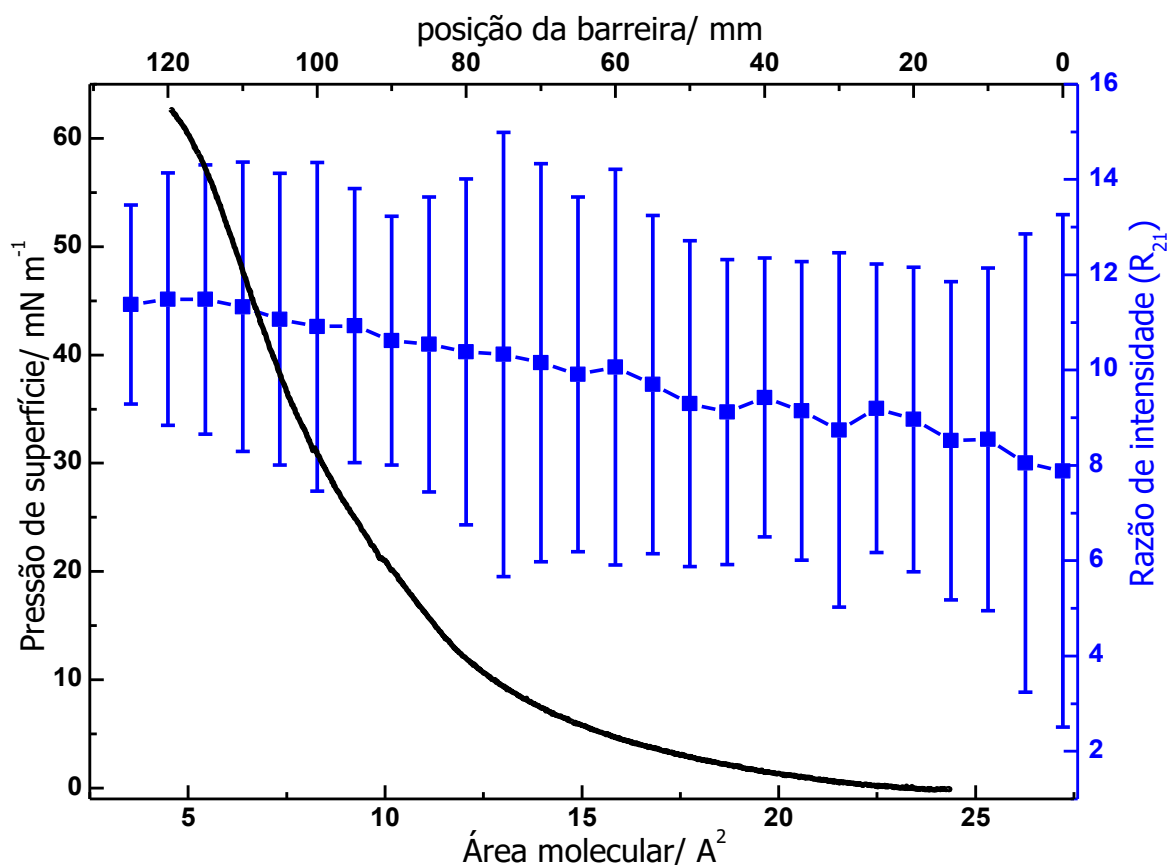


Figura 83: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}_{10,0\%}$ sobrepostas à variação dos parâmetros R_{21} em função da área molecular.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Os resultados mostram que o sistema projetado e montado pelo Laboratório de Materiais Luminescentes para a realização de medidas de UV-PLS *in situ* permite correlacionar as propriedades luminescentes de filmes de Langmuir com os diferentes níveis de organização da monocamada. Sendo assim, destaca-se aqui a potencialidade da aplicação da técnica de UV-PLS *in situ* na caracterização das propriedades fotoluminescentes de filmes de Langmuir (OLIVEIRA, 2016).

Os filmes de Langmuir-Blodgett mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}:\text{Ag}_{10,0\%}$ foram depositados sobre substratos de quartzo a uma pressão de superfície constante igual

a 15 mN m^{-1} utilizando uma velocidade de emersão de 5 mm min^{-1} . A **Figura 84** mostra as imagens digitais do filme de Langmuir e do filme LB sob excitação com $\lambda = 322 \text{ nm}$ e 394 nm .

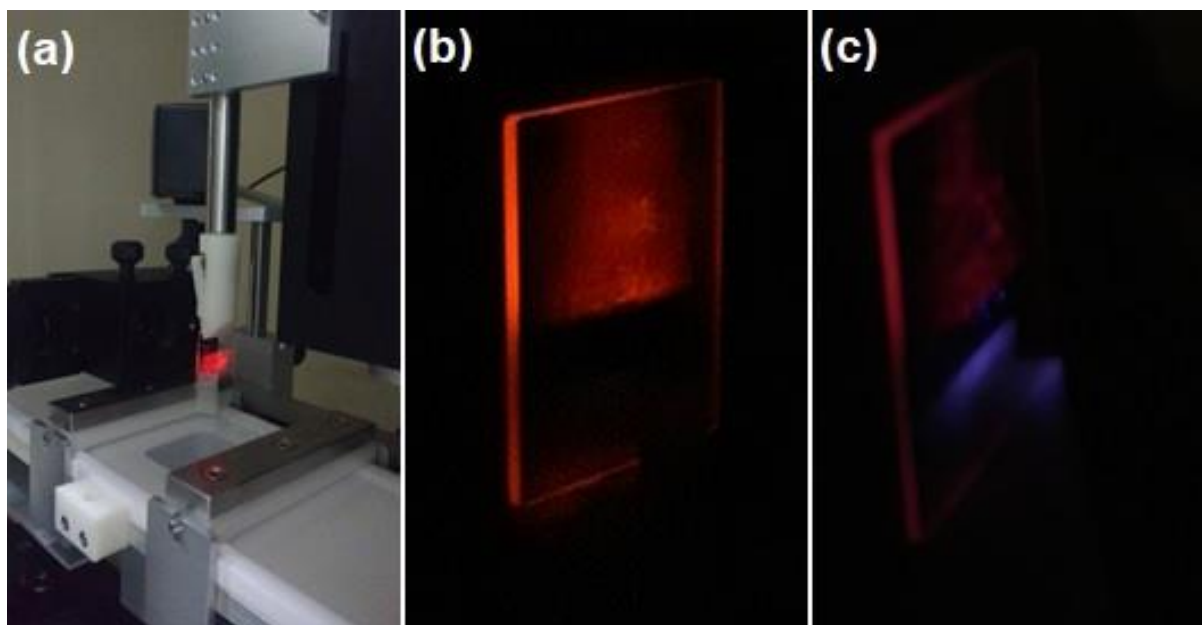


Figura 84: Imagem digital do filme LB [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag_10,0% (a) no suporte de deposição da cuba e sob excitação (b) $\lambda = 322 \text{ nm}$ e (c) $\lambda = 394 \text{ nm}$. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Com a finalidade de verificar se a deposição das monocamadas é homogênea e uniforme foram preparados filmes LB multicamadas do tipo Y e do tipo Z. Foram depositados 5 monocamadas em substratos de quartzo previamente lavados e hidrofílicos. Entre a deposição de uma camada e outra houve um tempo de 10 min. para secagem do filme depositado. A **Tabela 24** apresenta as taxas de transferências de cada camada depositada para os filmes do tipo Y e do tipo Z.

Tabela 24: Taxa de transferências de cada camada depositada na preparação dos filmes LB multicamadas do tipo Y e tipo Z.

Tipo de deposição	Número de camadas depositadas				
	1	2	3	4	5
Tipo Y	1,484	-0,513	1,062	-0,589	1,031
Tipo Z	1,971	1,718	1,752	1,970	1,916

A **Figura 85** mostra os espectros de emissão dos filmes LB multicamadas do sistema misto [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag_10,0%, registrados a 298 K com excitação em $\lambda = 322$ e 394 nm para os filmes do tipo Y. Analisando os espectros é possível observar,

quando a excitação ocorre em $\lambda = 322$ ou 394 nm, que a intensidade de emissão dos filmes LB preparados é menor quanto maior o número de deposições. Provavelmente houve dessorção do material luminescente presente no filme, por isso a intensidade de emissão diminui. Dentro de cada conjunto de espectros encontram-se as intensidades de emissão integradas do espectro todo e das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. dos filmes LB multicamadas preparados em função do número de camadas depositadas. Neste gráfico fica evidente que a intensidade de emissão das duas transições diminui com o número de camadas, indicando que não aconteceu uma transferência homogênea das camadas.

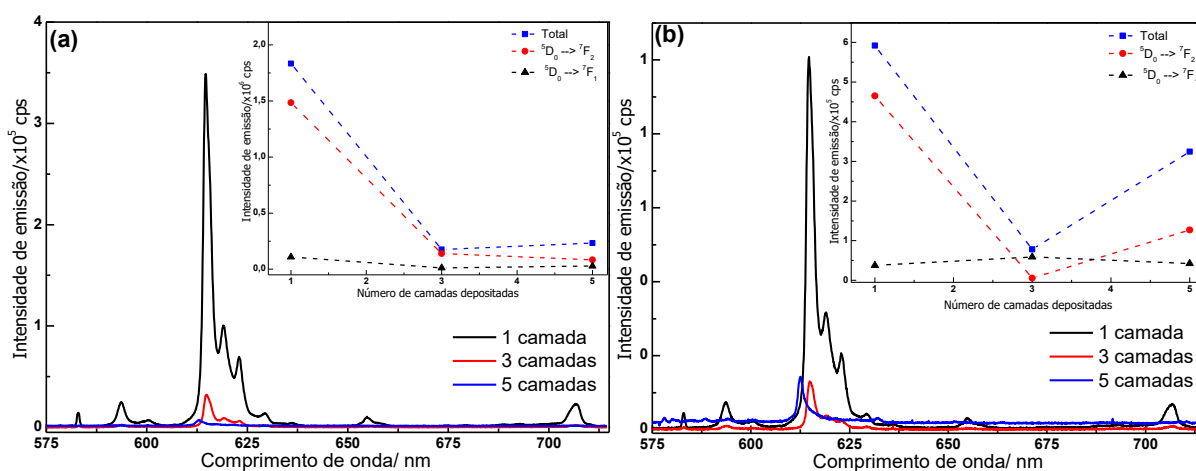


Figura 85: Espectros de emissão dos filmes LB multicamadas tipo Y do sistema misto [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10,0% registrados a 298 K com excitação em (a) 322 nm e (b) 394 nm. Dentro: as intensidades de emissão integrada dos filmes LB em função do número de camadas depositadas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Observando os valores da taxa de transferência obtida para os filmes do tipo Y é possível perceber uma alternância de valores positivos e negativos indicando que houve a adsorção do filme no substrato e logo em seguida uma dessorção do material já depositado anteriormente. Desta forma, fica claro que a diminuição da intensidade da luminescência ocorreu devido à perda de material luminescente para a subfase.

Os espectros de emissão dos filmes LB multicamadas do sistema misto [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10,0%, registrados a 298 K com excitação em $\lambda = 322$ e 394 nm para os filmes do tipo Z encontram-se na **Figura 86**. Analisando os espectros é possível observar, quando a excitação ocorre em $\lambda = 322$ ou 394 nm, que a intensidade de emissão dos filmes LB preparados aumenta com o número de deposições, devido ao aumento da quantidade de material luminescente.

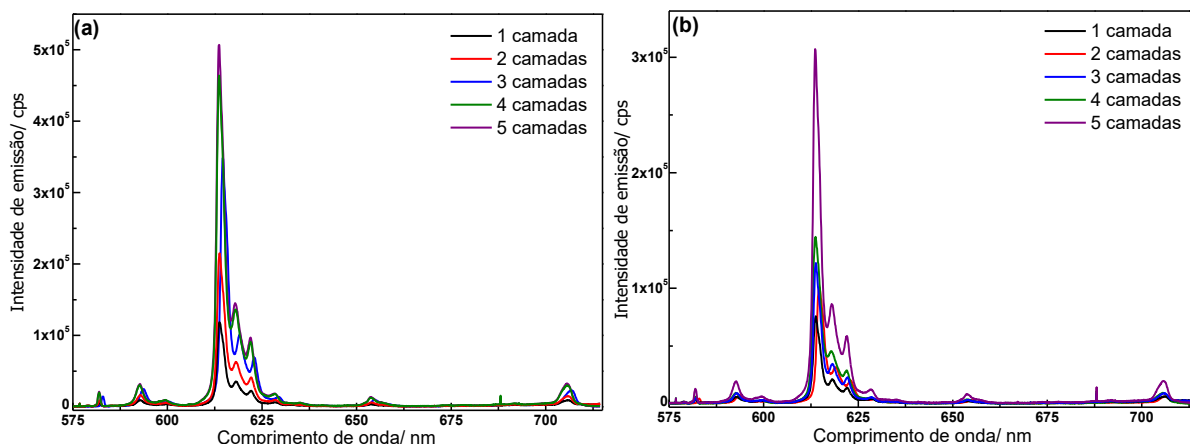


Figura 86: Espectros de emissão dos filmes LB multicamadas tipo Z do sistema misto [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10,0% registrados a 298 K com excitação em (a) 322 nm e (b) 394 nm.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Na **Figura 87** encontra-se as intensidades de emissão integradas do espectro todo e das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos filmes LB multicamadas preparados em função do número de camadas depositadas. Observa-se que a intensidade de emissão das duas transições aumenta linearmente com o número de camadas até a quarta camada depositada, indicando que aconteceu uma transferência homogênea das camadas. A partir da quinta camada depositada observa-se uma tendência a estabilização do aumento de intensidade. Os ajustes lineares resultam em valores de R^2 superiores a 0,97, independente da excitação em 322 ou 394 nm.

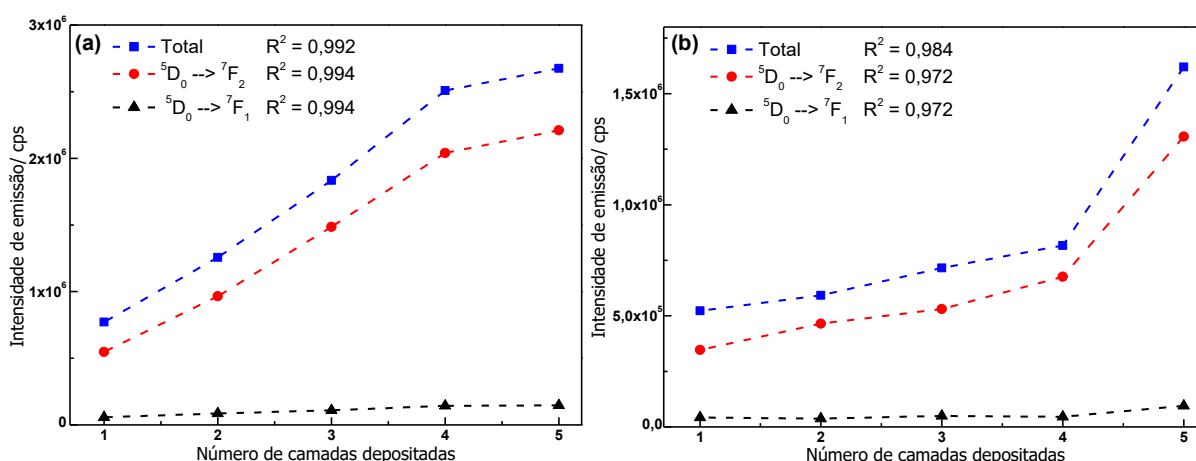


Figura 87: Intensidades de emissão integrada dos filmes LB multicamadas tipo Z do sistema misto [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10,0% registrados a 298 K com excitação em (a) 322 nm e (b) 394 nm.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

A morfologia dos dois tipos de filmes LB com 5 camadas depositadas, foi determinada através de medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM). A **Figura**

88 mostra as imagens por AFM em uma visão topográfica e sua correspondente representação tridimensional. Quando se compara as imagens do filme LB tipo Y (**Figura 88a**) e do filme LB tipo Z (**Figura 88b**) observa-se a presença de maior quantidade de pontos mais claros indicando maior concentração de material, com altura em torno de 33 nm no filme do tipo Z. Já no filme do tipo Y é observado a presença de dois pontos mais claros com uma altura em torno de 71 nm indicando a formação de agregados na superfície. Desta forma, o filme LB do tipo Z possui maior homogeneidade, sem a presença de grandes aglomerados, como no filme do tipo Y.

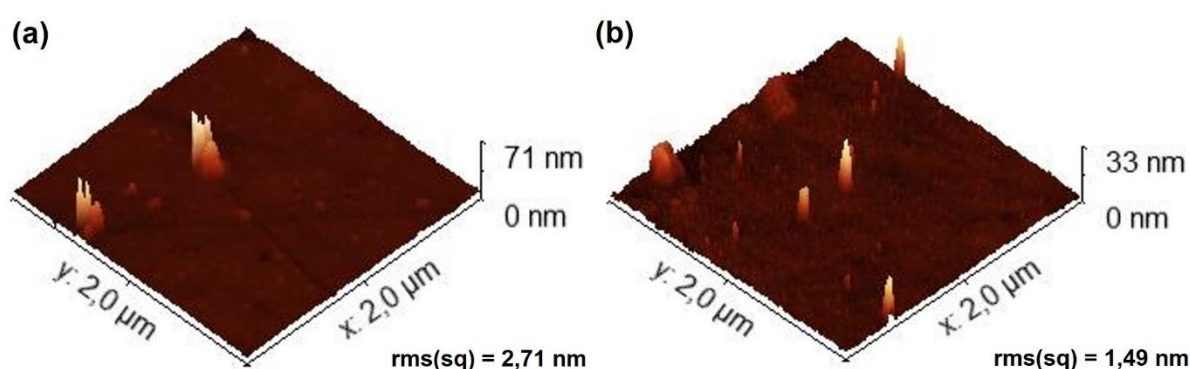


Figura 88: Imagens obtidas por AFM em uma visão topográfica e tridimensional respectivamente dos filmes LB do sistema misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}:\text{Ag}_{10,0\%}$ do (a) tipo Y e (b) tipo Z.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Desta forma, a preparação de filmes LB pelo método de deposição do tipo Z se mostrou mais eficaz para este sistema misto. No entanto, pode-se pensar em diversas arquiteturas para a preparação de filmes mistos complexo-NPs a fim de otimizar as propriedades óticas dos filmes. Uma comparação de algumas arquiteturas investigadas neste trabalho estão descritas no tópico 5.6.6.

5.6.6 Comparação das propriedades luminescentes de filmes LB do sistema misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}] - \text{Ag}@\text{AO-OL}$ preparados com diferentes arquiteturas.

Como exposto anteriormente, as propriedades luminescentes dos filmes LB dos sistemas mistos complexo/AgNPs são influenciadas pela organização em nível molecular dos filmes e também da concentração de nanopartículas de prata. Desta forma, espera-se que diferentes arquiteturas dos filmes LB dê origem a diferentes propriedades óticas observadas. Nesta seção será comparada a luminescência de quatro tipos de filmes LB, nos quais uma monocamada foi depositada em substrato de quartzo. Três filmes LB já foram discutidos nas seções anteriores:

[Eu(tta)₃phen]:AO_10,0%, [Eu(tta)₃phen]:Ag_10,0% e [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag_10,0%. O último filme foi preparado através da deposição de uma monocamada do filme [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0% sobre o filme de uma monocamada de Ag@AO-OL previamente preparado e seco. A **Tabela 25** mostra as condições experimentais para a preparação dos filmes e a **Figura 89** apresenta um esquema representativo da arquitetura esperada para esses filmes.

Tabela 25: Condições experimentais utilizadas para a preparação dos filmes LB.

Filme	% mol AO	% massa Ag@AO-OL	Nº de MC
[Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0%	10,0%	-	1
[Eu(tta) ₃ phen]:Ag_10,0%	-	10,0%	1
[Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag_10,0%	10,0%	10,0%	1
AgNPs/[Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0%	10,0%	1 monocamada depositada previamente	2

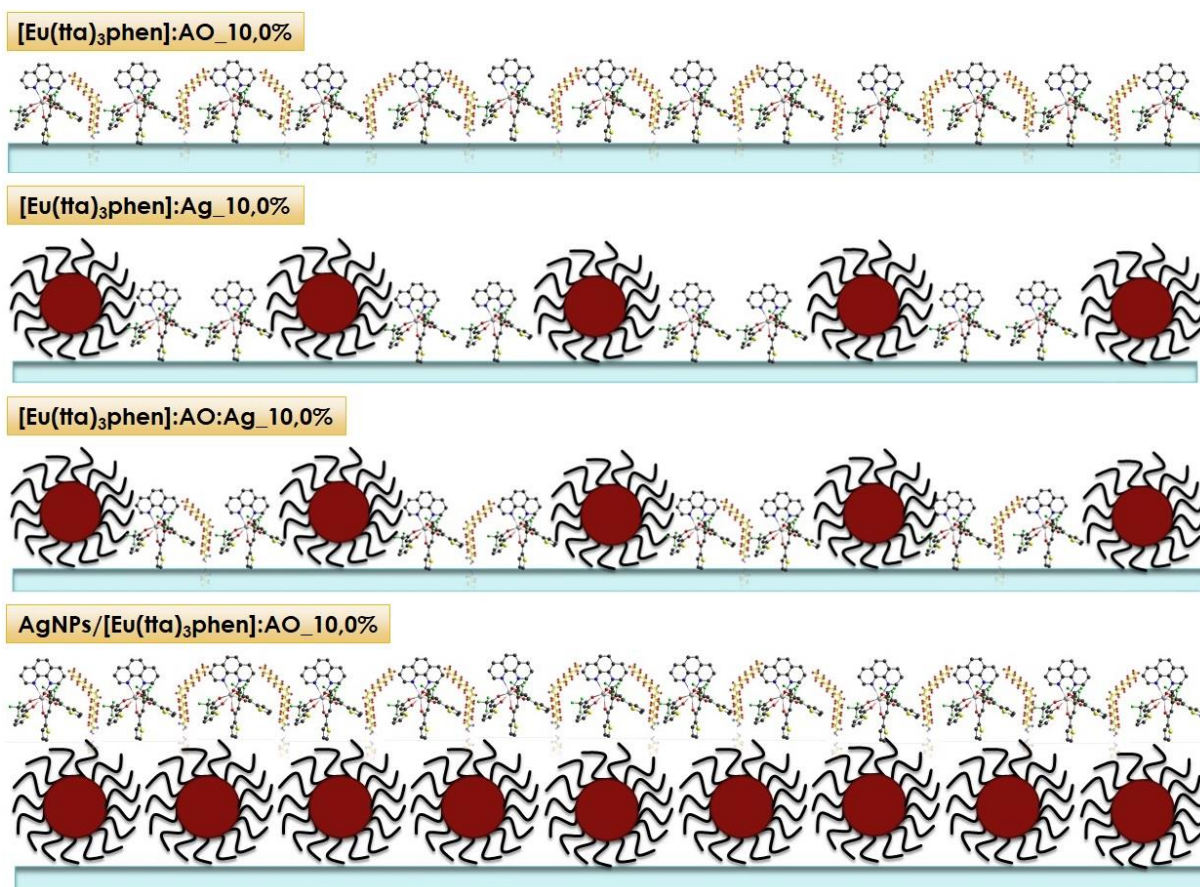


Figura 89: Esquema da arquitetura dos filmes LB comparados. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

A **Figura 90** mostra os espectros de emissão, dos filmes LB utilizados na comparação, excitando o ligante em $\lambda_{exc} = 322$ nm (**Figura 90a**) ou o Eu^{3+} em $\lambda_{exc} = 394$ nm (**Figura 90b**). Em todos os espectros é possível observar as transições

intraconfiguracionais f-f do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$) sendo a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a mais intensa. Quando a excitação ocorre diretamente no Eu^{3+} em 394 nm (ressonante com a banda plasmon), intensificação da luminescência do $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ é observada em todos os filmes (**Figura 90b**). A intensidade de emissão de ambas as bandas correspondente à transição por dipolo elétrico ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) e transição por dipolo magnético ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) aumentaram na mesma proporção. Excitando o ligante em 322 nm (não-ressonante com a banda plasmon) somente o filme $\text{AgNPs}/[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$ não apresentou intensificação significativa (**Figura 90a**). Provavelmente, a alta concentração de AgNPs levou a competição da absorção entre as nanopartículas de prata e as moléculas do complexo, indicando que o comportamento de intensificação da luminescência é principalmente determinado pela influência do plasmon das $\text{Ag}@\text{AO-OL}$ na população de nível $^5\text{L}_6$, como descrito pelo modelo teórico de Carneiro Neto e colaboradores (CARNEIRO NETO, et.al. 2019).

A **Tabela 26** mostra o fator de intensificação da luminescência (C_R) calculado a partir das intensidades de emissão integradas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, da emissão total e da razão R_{21} sob excitação em 394 nm e em 322 nm. Os parâmetros de intensidade R_{21} ($R_{21} = I_{0-2}/I_{0-1}$) foram calculados para os filmes preparados e observou-se que todos os filmes LB que contém as AgNPs, o parâmetro R_{21} aumenta em relação ao filme LB $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$, indicando uma diminuição na simetria ou uma mudança no índice de refração local ao redor do Eu^{3+} .

Tabela 26: C_R calculado a partir das intensidades de emissão integradas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, da emissão total e da razão R_{21} sob excitação em 394 nm e 322 nm.

λ_{exc}	Filmes LB	C_R	$C_{R(0 \rightarrow 1)}$	$C_{R(0 \rightarrow 2)}$	R_{21}	$C_{R(R_{21})}$
322 nm	$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$	-	-	-	11,46	
	$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$	7,53	5,70	7,36	14,79	1,29
	$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$	7,09	6,22	7,05	12,99	1,13
	$\text{AgNPs}/[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$	1,58	1,19	1,40	13,40	1,18
394 nm	$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$	-	-	-	8,21	
	$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$	4,27	2,95	4,70	13,10	1,59
	$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$	6,12	4,60	6,74	12,03	1,47
	$\text{AgNPs}/[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$	4,26	2,62	4,29	13,46	1,64

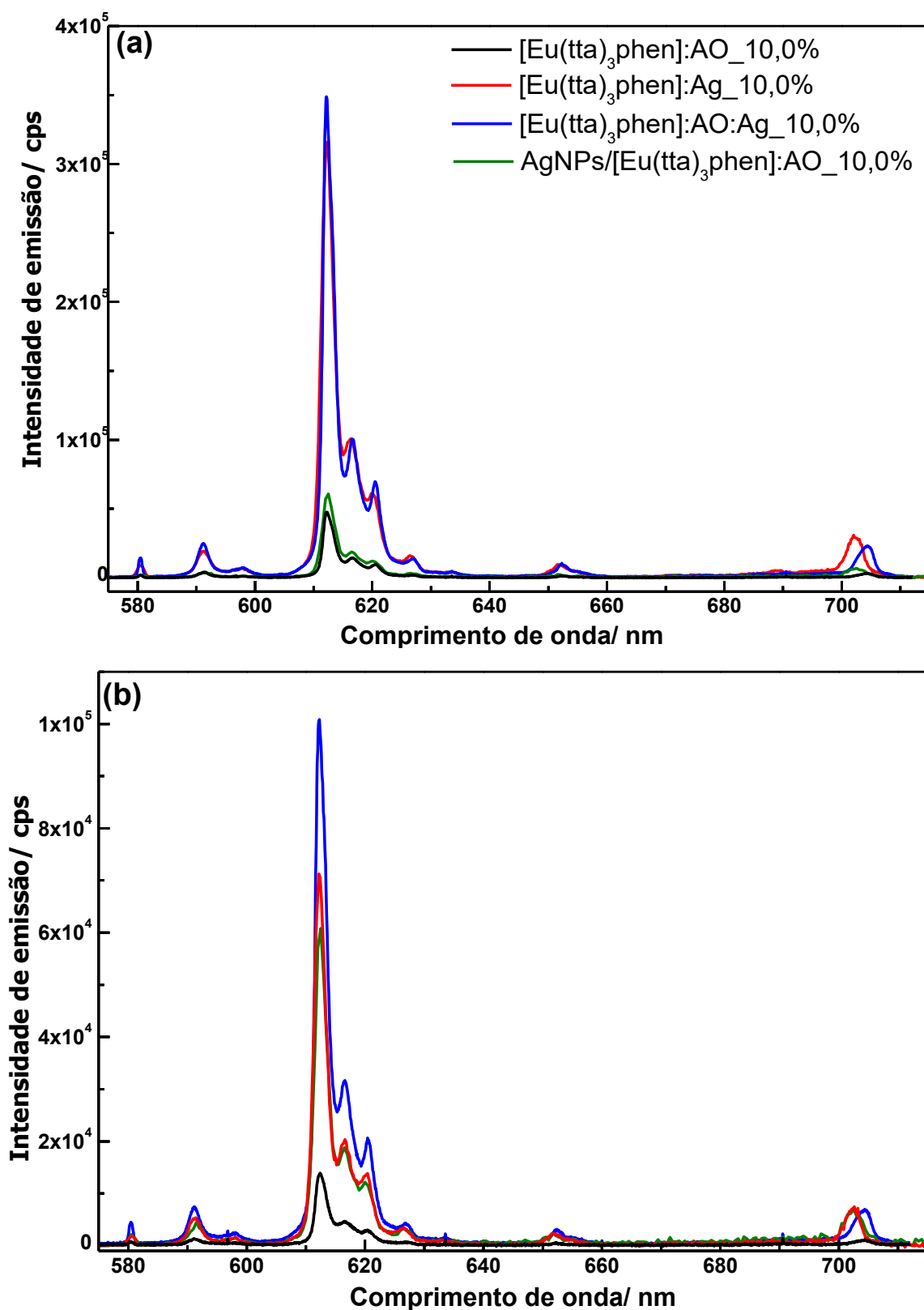


Figura 90: Espectros de emissão (298 K) dos filmes LB [Eu(tta)₃phen]:AO, [Eu(tta)₃phen]:Ag, [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag e AgNPs/[Eu(tta)₃phen]:AO quando excitado em (a) $\lambda_{\text{exc}} = 322$ nm e (a) $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Para os dois mecanismos de excitação (394 nm e 322 nm) a razão C_R (razão de intensificação), calculada para a emissão total, tem valores maiores que a unidade indicando que a presença das Ag@AO-OL intensifica a emissão do complexo. Quando a excitação é feita em 394 nm (ressonância com o plasmon), o filme [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag apresenta um valor de C_R maior que os outros filmes. O fato das moléculas do complexo estarem entre as nanopartículas de prata apresentando organização a longo alcance, evidencia a importância de alguns fatores que devem ser levados em consideração para maximizar o efeito do plasmon na intensificação da luminescência dos filmes. O primeiro fator é a localização dos centros luminescentes nos *hots spots*, região onde a intensificação do campo eletromagnético local é máxima devido ao acoplamento do plasmon das nanopartículas vizinhas, regiões onde o efeito do plasmon é maior. A organização dos filmes nesta conformação bidimensional permitiu a distribuição homogênea das moléculas do complexo e das nanopartículas de prata, não formando grandes agregados que favorecem o espalhamento da radiação. Observa-se que o fator de intensificação da luminescência do filme [Eu(tta)₃(phen)]:Ag é menor do que do filme [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag, sugerindo que a formação de agregados de nanopartículas favorecem o espalhamento da radiação emitida e não detectada pelo equipamento que não possui esfera de integração.

Quando a excitação é feita em 322 nm (fora da ressonância) o efeito da concentração de AgNPs tornou-se mais evidente, exceto para AgNPs/[Eu(tta)₃(phen)]:AO. Como discutido anteriormente a presença de número de nanopartículas elevado neste filme favorece a competição da absorção entre as nanopartículas de prata e as moléculas do complexo. Além disso, o menor contato entre as moléculas e as partículas Ag@AO-OL não permite a interação efetiva do plasmon de superfície e as moléculas do complexo.

Comparando os valores de C_R dos filmes nos dois mecanismos de excitação via Eu³⁺ ou ligante (394 nm e 322 nm, respectivamente) observa-se maior intensificação da luminescência quando a excitação é feita em 322 nm, excitação no ligante. Como discutido anteriormente a região 322 nm está muito próxima a banda plasmon das Ag@AO-OL, podendo ocorrer o efeito do plasmon de superfície. Quando tem-se um ligante que absorve na mesma região que o plasmon de superfície das nanopartículas, ocorre a intensificação do efeito antena deste ligante, ou seja, favorece o processo de transferência de energia do ligante para o Eu³⁺. Portanto, pode-se concluir que o plasmon de superfície das nanopartículas intensifica o campo

eletromagnético da radiação excitante, intensificando a absorção do ligante antena que transfere a energia para o Eu^{3+} .

A razão de intensificação da luminescência também foi calculada para a transição por dipolo elétrico ($C_{R(0-2)}$) e a transição por dipolo magnético ($C_{R(0-1)}$). É evidente que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{D}_2$ sofre maior intensificação, indicando que a presença da prata tem efeito maior nas transições permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico do que as permitidas pelo mecanismo de dipolo magnético. Este fenômeno evidencia o efeito do plasmon das nanopartículas de prata na luminescência do complexo do Eu^{3+} . O plasmon de superfície tem origem na oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução do metal, induzida pela radiação eletromagnética incidente, gerando dipolos elétricos oscilantes que aumentam o campo elétrico superficial. Desta forma, o mecanismo de dipolo elétrico pode ser mais influenciado pelo fato do plasmon ser um fenômeno que intensifica o campo elétrico superficial. A maior intensificação da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{D}_2$ em relação a intensificação da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{D}_1$ foi também observado por Wang e colaboradores em soluções de complexos Eu(III)dpa , onde dpa é o ácido dipicolínico (WANG, et.al. 2008).

Como discutido anteriormente, quando a excitação é feita em 322 nm a intensificação da luminescência é maior do que quando a excitação é feita em 394 nm. Esse comportamento contrário ao esperado, uma vez que o efeito do plasmon deveria ser maior quando a excitação é feita em região de ressonância com a banda plasmon. Desta forma, a maior intensificação da luminescência observada quando a excitação é feita em 322 nm ocorre devido a intensificação da absorção do ligante antena.

Na **Tabela 26** encontra-se os valores das razões de intensificação da razão R_{21} ($C_{R(R_{21})}$) que mostra maiores valores quando os filmes foram excitados em 394 nm, mostrando que o efeito do plasmon é maior nas transições de dipolo elétrico quando a excitação é feita no comprimento de onda em ressonância com a banda plasmon. Este parâmetro, que do nosso conhecimento é a primeira vez calculado, mostra-se interessante para evidenciar o efeito da diferente intensificação em diferentes mecanismos de emissão.

Observando os valores de C_R na **Tabela 26** fica evidente que o filme que apresentou a maior intensificação foi $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$, que pode ser atribuída ao sinergismo da melhor concentração de AgNPs com a organização bidimensional apresentada por esse filme. Desta forma, as condições experimentais utilizadas para

preparar esse filme se mostrou as melhores para maximizar a emissão desses sistemas. De acordo com Santos e colaboradores, para os compostos de Ln^{3+} na presença de nanopartículas de prata são esperados valores de C_R em torno de 5 ou menos, para a luminescência proveniente das transições intraconfiguracionais $4f-4f$ (SANTOS; MALTA; REISFELD, 2016).

A **Figura 91a-c** mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta definição (MEV-FEG) e a **Figura 91e-g** mostra as imagens por AFM em uma visão topográfica e sua correspondente representação tridimensional dos filmes LB tipo Z das AgNPs, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$.

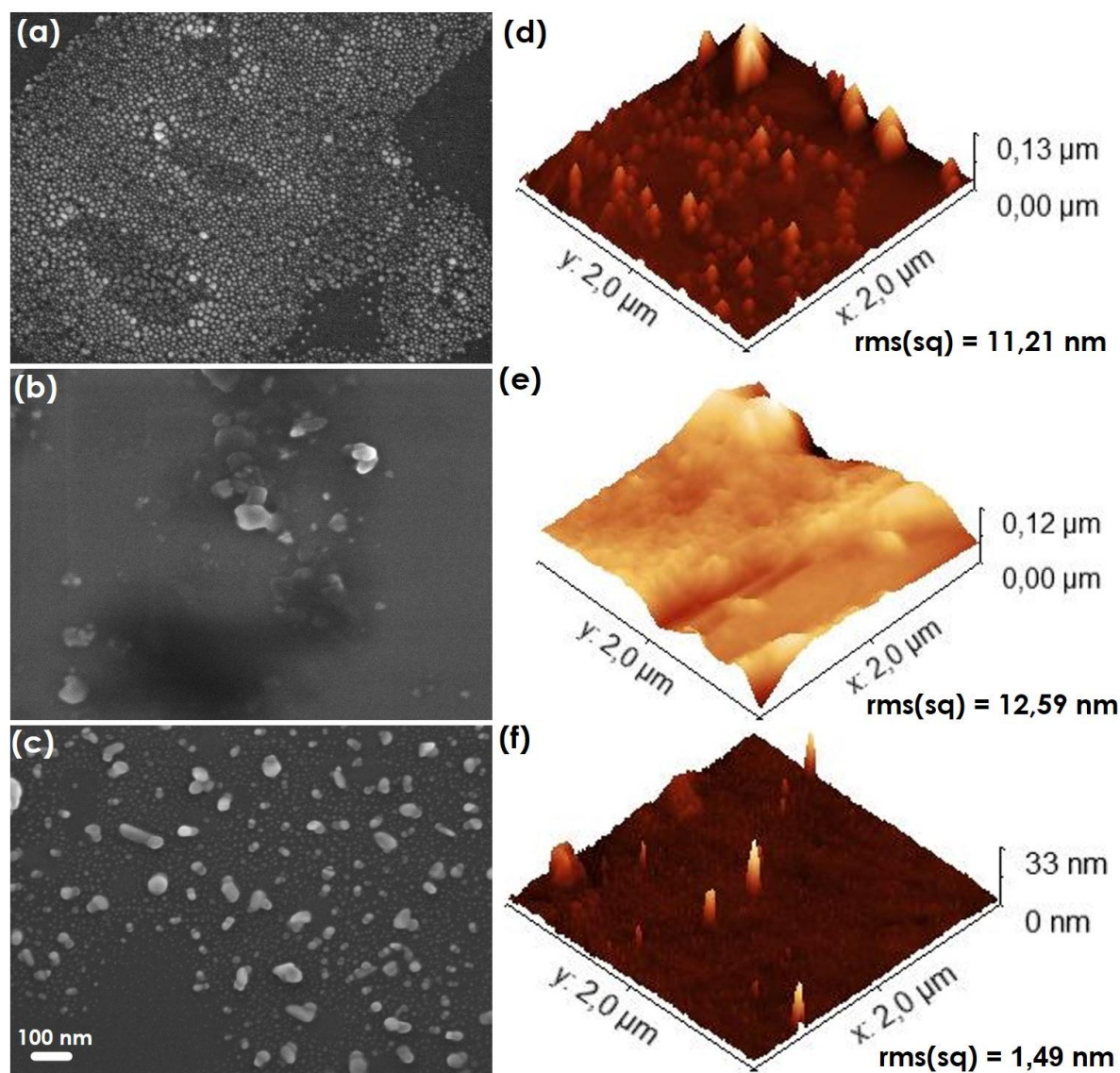


Figura 91: MEV-FEG dos filmes LB (a) AgNPs, (b) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ e (c) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$ e imagens obtidas por AFM dos filmes LB (d) AgNPs, (e) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ e (f) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$. **Fonte:** Elaborado pelo autor (2021)

Como discutido anteriormente nas imagens de MEV-FEG dos filmes de AgNPs (**Figura 91a**) é possível observar as nanopartículas organizadas à longo alcance. No entanto, as imagens de MEV-FEG do filme $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ (**Figura 91b**) é observado alguns aglomerados disformes. Já nas imagens de MEV-FEG do filme misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$ (**Figura 91c**) fica evidente a presença dos aglomerados disformes (correspondentes ao complexo e ácido oleico) espaçados pelas nanopartículas de prata.

Quando se compara as imagens por AFM do filme LB é possível perceber uma quantidade maior de pontos mais claros nos filmes das nanopartículas de prata (**Figura 91d**) indicando maior concentração de material com altura em torno de 0,13 μm . A imagem por AFM do filme $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ (**Figura 91e**) mostra uma topografia mais homogênea com altura em torno de 0,12 μm indicando que o filme está distribuído uniformemente no substrato. Na imagem de AFM do filmes $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$ (**Figura 91f**) é observado uma quantidade menor de pontos mais claros, com altura em torno de 71 nm, mostrando um espaçamento maior entre as nanopartículas, causado pela inserção do complexo e ácido oleico. Desta forma, o filme LB $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}:\text{Ag}$ preparado com as quantidades específicas de ácido oleico e AgNPs possui maior homogeneidade, não se observando a presença de aglomerados.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, as propriedades luminescentes de filmes mistos de [Eu(tta)₃phen] e Ag@AO-OL foram estudadas em função: da conformação bidimensional nos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett e do efeito do plasmon de superfície nos mecanismos de intensificação/supressão da luminescência. A correlação das propriedades luminescentes com o nível de organização dos filmes estudados foram obtidas através do monitoramento da luminescência *in situ* em tempo real durante a preparação dos filmes. A otimização dos parâmetros relacionados às medidas de UV-PLS *in situ* e tempo real durante a preparação dos filmes permitiu entender como a luminescência é influenciada durante a auto-organização dos centros emissores.

Dentre os complexos neutros sintetizados, o [Eu(tta)₃(phen)] foi escolhido por possuir emissão intensa e ser bem caracterizado na literatura, no qual o Eu³⁺ se encontra em um sítio de baixa simetria (C_i ou C₁). A isoterma do [Eu(tta)₃(phen)] puro mostra baixo grau de empacotamento das moléculas dos complexos e não presença de colapso do filme, indicando o baixo grau de anfifilicidade das moléculas. Desta forma, foram preparados filmes mistos do complexo com ácido oleico, [Eu(tta)₃(phen)]:AO, surfactante utilizado para recobrir as nanopartículas Ag@AO-OL.

Nas medidas de UV-PLS *in situ* dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃(phen)]:AO foi possível que as intensidades das transições ⁵D₀ → ⁷F₁ e ⁵D₀ → ⁷F₂ variam de forma semelhante apresentando mudanças significativas na intensidade da luminescência quando ocorre as transições de fases, indicando que o Eu³⁺ é um sensor espectroscópico da organização do filme. No entanto, a variação da intensidade da transição ⁵D₀ → ⁷F₁ é um bom sensor da organização do filme já que sua intensidade depende somente do aumento da concentração de centros emissores por área. A razão de intensidades R₂₁ não varia para as concentrações 4,0 e 10,0% mol AO, pois o Eu³⁺ já que se encontra em um sítio de baixa simetria. O filme misto com 10,0% mol AO apresentou pequenas variações na elasticidade e na organização durante a compressão do filme sendo mais estáveis e ideais para a deposição em substratos sólidos. Os filmes de Langmuir-Blodgett destes sistemas apresentaram o mesmo perfil espectral que os filmes de Langmuir.

As nanopartículas de prata recobertas com ácido oleico/oleilamina e diâmetro médio ~10,6 nm (Ag@AO-OL) foram obtidas pelo método poliol. Os espectros de absorção da suspensão em clorofórmio das Ag@AO-OL apresentou a banda plasmon

com $\lambda_{\text{máx}} = 425 \text{ nm}$. A isoterma do filme de Langmuir das Ag@AO-OL tem perfil muito semelhante à isoterma do ácido oleico, com transições de fase tênues e pressão de colapso em 30 mN m^{-1} . O aumento gradual do módulo de compressibilidade sugerindo um empacotamento gradual das nanopartículas conforme o filme é comprimido.

Nas medidas de UV-PLS *in situ* dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃(phen)]:Ag foi possível observar comportamento semelhante aos filmes [Eu(tta)₃phen]:AO em relação a variação da intensidade da luminescência com a organização dos centros emissores. Os filmes com 4,0 e 10,0% em massa de Ag@AO-OL apresentam as maiores intensidades de luminescência e os menores erros da medida. Os filmes de Langmuir-Blodgett desses sistemas apresentaram o mesmo perfil espectral que os filmes de Langmuir. O aumento da % em massa de Ag@AO-OL não tem grande efeito sobre o tempo de vida do Eu³⁺ nos filmes LB de [Eu(tta)₃phen]:Ag. Os filmes que apresentam maiores intensidades de emissão foram os filmes mistos com 10,0% massa de Ag@AO-OL, além de apresentarem melhor estabilidade para a deposição em substratos sólidos.

A partir do filme misto [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0% foi investigado o efeito na luminescência provocado em função da % em massa de Ag@AO-OL. Os espectros de absorção no UV-Vis das misturas utilizadas para a preparação dos filmes mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag evidenciaram interações das moléculas do complexo com as nanopartículas de prata. Uma relação entre a intensificação da luminescência com o diâmetro hidrodinâmico dos agregados de partículas presentes nas misturas foi observada, na qual a presença de agregados contribuem para a intensificação da luminescência devido a formação de *hot spots*, regiões onde a intensificação do campo eletromagnético é máximo. No entanto, os agregados de tamanho maiores que o comprimento de onda da radiação emitida espalham a mesma diminuindo a intensidade registrada pelo fluorímetro.

Para os filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag é observado que existe uma faixa de concentração ideal de Ag@AO-OL (8,3 a 13,3%), na qual o erro das medidas é menor, indicando a formação de filmes estáveis. O filme LB misto [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10,0% apresentou o maior fator de intensificação (C_R) e a maior eficiência quântica. A preparação de filmes LB pelo método de deposição do tipo Z se mostrou mais eficaz para este sistema misto.

Comparando a luminescência dos quatro tipos de filmes LB através do fator C_R : [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0%, [Eu(tta)₃phen]:Ag_10,0%, [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag_10,0%, e

AgNPs/[Eu(tta)₃(phen)]:AO, todos os filmes apresentam intensificação da luminescência na presença de prata, quando excitado no Eu³⁺ ou no ligante. Quando a excitação é feita no ligante, pode-se inferir que o plasmon de superfície das nanopartículas intensifica o campo eletromagnético da radiação excitante, aumentando a absorção do ligante antena que transfere a energia para o Eu³⁺. O filme [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag_10,0% o que apresenta os maiores fatores de intensificação provavelmente por os aglomerados do complexo estarem dispostos entre as nanopartículas (*“hot spots”*). O filme AgNPs/[Eu(tta)₃(phen)]:AO apresentou o menor valor de C_R devido ao número elevado de nanopartículas que favorece a competição da absorção entre as nanopartículas e as moléculas do complexo.

Nos dois mecanismos de excitação investigados a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresenta maior intensificação, indicando que a presença da prata influencia mais as transições permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico do que as permitidas pelo mecanismo de dipolo magnético evidenciando o efeito do plasmon das nanopartículas de prata na luminescência. Os valores maiores de C_{R(R21)} quando os filmes foram excitados em 394 nm, mostram que o efeito do plasmon é mais eficaz nas transições de dipolo elétrico quando a excitação é feita no comprimento de onda em ressonância com a banda plasmon.

Desta forma o efeito das nanopartículas de Ag na luminescência dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de [Eu(tta)₃phen] é um balanço entre alguns fatores que podem favorecer a intensificação ou supressão da luminescência. A intensificação da luminescência depende da intensificação do campo local ao redor das nanopartículas e dos processos de decaimento não radiativos entre os níveis 4f. A supressão da luminescência pode ser favorecida pela competição da absorção da radiação incidente e a transferência de energia do Eu(III) para as nanopartículas.

Portanto, foi possível obter filmes de Langmuir e LB dos complexos [Eu(tta)₃phen] e a organização dessas moléculas na monocamada influenciam as propriedades luminescentes. A incorporação das nanopartículas de prata nestes filmes leva a significativa intensificação da luminescência desses complexos que depende intrinsecamente da quantidade de Ag@AO-OL incorporada. Os filmes LB apresentam o mesmo comportamento que os filmes de Langmuir e a intensidade de emissão de uma monocamada depositada em substrato de quartzo, evidencia a potencial aplicação destes filmes em dispositivos ópticos.

REFERÊNCIAS

- ADATI, R.D.; LIMA, S.A.M.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JR, M. Langmuir-Blodgett films incorporating an ionic europium complex. **Journal of Alloys and Compounds**. v.488, n.2, p.595-598, 2009.
- ADATI, R. D. **Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e beta-dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes**. 2010. 169 f. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- ADATI, R.D. et.al. Synthesis of a functionalized europium complex and deposition of luminescent Langmuir-Blodgett (LB) films. **New Journal of Chemistry**. v.36, n.10, p.1909-2148, 2012
- ADATI, R. D. et.al. The Influence of Different Ammonium Cations on the Optical Properties of Tetrakis Gd^{III} and Eu^{III} Complexes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.30, n. 8, 1707-1716, 2019.
- AMENDOLA, V.; BAKR, O. M.; STELLACCI, F. A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly. **Plasmonics**. v.5, n. 1, p.85-97, 2010.
- AMOS, R. M.; BARNES, W. L. Modification of spontaneous emission lifetimes in the presence of corrugated metallic surfaces. **Physical Review B**, v.59, n. 11, p. 7708-7714, 1999.
- ARMELAO, L.; et.al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v.254, n. 5-6, p.487-505, 2010.
- ARAÚJO, A. A. S. et al. Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetone and AZT. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 88, n. 1, p. 87-93, Jan. 2002.
- ARIGA, K.; et.al. 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science. **Advanced Materials**, v. 25, n. 45, p. 6477-6512, 2013.
- BARNES, G.; GENTLE, I. Interfacial science: an introduction. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2011. 352 p.
- BELLAMY, L. J. The infrared spectra of complex molecules. 3rd ed. London: Chapman and Hall, 1975. 299 p.
- BHUI, D. K. et al. Synthesis and UV-Vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. **Journal of Molecular Liquids**, n. 145, p. 33-37, 2009.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 295, n. 1, p. 1-45, July 2015.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. A general introduction to luminescent materials. In: _____. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1994a. Chap. 1, p. 1-9.

BORGES, J.; et.al. Preparation and characterization of DNA films using oleylamine modified Au surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.358, p.626-634, 2011.

BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of lanthanide photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. v. 7, Chap. 1, p. 1-45.

CAGNIN, F. 2014. 177 f. Complexos heterobilantanídicos luminescentes sob excitação UV e raios X. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

CARNALL, W.T.; et. al. A systematic analysis of the spectra of lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **Journal Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, Apr. 1989

CARNEIRO NETO, A. N.; SANTOS, M.A.C.; MALTA, O.L.; REISFELD, R. 2 - Effects of Spherical Metallic Nanoparticle Plasmon on 4f-4f Luminescence: A Theoretical Approach. In: Nanophononics, **Metal Nanostructures for Photonics**, Elsevier, 2019, p. 19-36.

CHEN, M. et al. Conversion of the surface property of oleic acid stabilized silver nanoparticles from hydrophobic to hydrophilic based on host-guest binding interaction. **Langmuir**, v. 24, n. 7, p. 3471-3478, 2008.

COTTON, S. The lanthanides: principles and energetics. In: _____. **Lanthanide and actinide chemistry**. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2006. Cap. 2, p. 9-22.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2nd ed. Reading: Addison-Wesley, 1978. 555 p.

DREXHAGE, K.H. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. **Journal of Luminescence**, v.1-2, p.693-701, 1970.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 35, n. 10, p. 772-775, Apr. 2014.

FANG, X. et. al. Origin of luminescence enhancement and quenching of europium complex in solution phase containing Ag nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, v.131, p.054506, 2009.

FERREIRA, M. et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 502-510, 2005.

FERREIRA, R. A. S. et al. Dependence of the lifetime upon the excitation energy and intramolecular energy transfer rates: the 5D_0 Eu^{III} emission case. **Chemistry: a European Journal**, Weinheim, v. 18, n. 38, p. 12130-12139, Sept. 2012.

GAUTAM, A.; SINGH, G. P.; RAM, S. A simple polyol synthesis of silver metal nanopowder of uniform particles. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 1, p. 5-10, 2007.

GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v.7, n.1, p.81-122, 1971.

GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 4797-4862, 2007.

GRASSESCHI, D.; TOMA, H. E. The SERS effect in coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v.333, p.108-131, 2017.

GUZMÁN, M. G.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 3, p. 104-111, 2009.

HARRIS, R. A.; SHUMBULA, P. M.; VAN DER WALT, H. Analysis of the Interaction of Surfactants Oleic Acid and Oleylamine with Iron Oxide Nanoparticles through Molecular Mechanics Modeling. **Langmuir**, v.31, p. 3934-3943, 2015

JEEVANANDAM, P.; SRIKANTH, C.K.; DIXIT, S. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles and their self-assembly through simple thermal decomposition approach. **Materials Chemistry and Physics**, v.122, p.402-407, 2010.

KANICKY, J.R.; SHAH, D.O. Effect of Degree, Type, and Position of Unsaturation on the pKa of Long-Chain Fatty Acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.256, p. 201-207, 2002.

KAUR, G.; et.al. Plasmon-enhanced luminescence of Sm complex using silver nanoparticles in Polyvinyl Alcohol. **Journal of Luminescence**, v.132, p.1683-1687, 2012.

KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 2357-2368, 2002.

KLOKKENBURG, M.; HILHORST, J.; ERNE, B. H. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, n. 1, p. 243-248, 2007.

KUILA, B. K.; GARAI, A.; NANDI, A. K. Synthesis, Optical, and Electrical Characterization of Organically Soluble Silver Nanoparticles and Their Poly(3-hexylthiophene) Nanocomposites: Enhanced Luminescence Property in the Nanocomposite Thin Films. **Chemical Materials**, v. 19, p. 5443-5452, 2007.

LIU, C.; et.al. Polyol Process Synthesis of Monodispersed FePt Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.108, n.20, p.6121-6123, 2004.

LU, Y.; LIU, G.L.; LEE, L.P. High-Density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman Scattering substrate. **Nano Letters**, v.5, n.1, p.5-9, 2005

LYLE, S. J.; RAHMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—I: a comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, p. 1177-1182, 1963.

MALTA, O. L.; et.al. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu^{3+} doped materials. **Journal of Luminescence**, v. 33, p. 261-272, 1985.

MALTA, O. L. et.al. Spectroscopic properties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetone})_2(\text{dibenzyl sulfoxide})$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v. 75, p. 255-268, 1997.

MAO-LIN, H.; et.al. Crystal structure and fluorescence spectrum of the complex $[\text{Eu}(\text{III})(\text{TTA})_3(\text{phen})]$. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 17, n.6, p. 637-643, 1999

MEDEIROS, C. L.; SERRA, O. A.; ZANIQUELLI, M. E. D. Europium dihexadecyl phosphate Langmuir-Blodgett films. **Thin Solid Films**, v. 248, p. 115-117, 1994.

MELBY, L. R.; et.al. Synthesis and Fluorescence of some trivalent lanthanide complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 23, p. 5117-5125, 1964

MELDRUM, F.C.; KOTOV, N.A.; FENDLER, J.H.; Mono- and multiparticulate Langmuir-Blodgett films prepared from surfactant-stabilized silver particles; **Materials Science and Engineering: C**, v.3, p.149-152, 1995.

MOURDIKOU DIS, S.; LIZ-MARZÁN, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 1465-1476, 2013.

NABIKA, H.; DEKI, S. Enhancing and quenching functions of silver nanoparticles on the luminescent properties of europium complex in the solution phase. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 35, p. 9161-9164, 2003.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: Willey, 1997. 384 p.

OLIVEIRA, H.H.S.; **Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em**

filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett. 2016. 182 f. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

PARAMELLE, D.; et.al. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. **Analyst**, v.139, p.4855-4861, 2014.

PAVIA, D. L.; et.al. Introduction to spectroscopy. 5 ed. South Melbourne: Thomson Learning, 2015. 680 p.

PAVINATTO, F. J. **Interação entre quitosana e modelos de membrana celular: filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB).** 2010. 159 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PEIRIS, S.; McMURTRIE, J.; ZHU, H. Y. Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 320-338, 2016.

PETTY, M. C. Langmuir-Blodgett films: an introduction. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 256 p.

QIAN, D. J.; et.al. Emission Behavior of Lanthanoid Complexes in Monolayer Assemblies. **Langmuir**, v.11, p.4491-4494, 1995.

QIAN, D. J.; et.al. Monolayers of Europium Complexes with Different Long Chains and β -Diketonate Ligands and Their Emission Properties in Langmuir-Blodgett Films. **Langmuir**, v.13, p.5925-5932, 1997.

RAY, K.; BADUGU, R.; LAKOWICZ, J. R. Distance-Dependent Metal-Enhanced Fluorescence from Langmuir Blodgett Monolayers of Alkyl-NBD Derivatives on Silver Island Films. **Langmuir**, v. 22, p.8374-8378, 2006.

SÁ, G. F. et.al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J. M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 123, n. 1/2, p. 201-228, Feb. 1993.

SANFELICE, R.C.; GONÇALVES, V.C.; BALOGH, D.T.; Langmuir and Langmuir-Schaefer Films of Poly(3-hexylthiophene) with gold nanoparticles and gold nanoparticles capped with 1 – octadecanethiol, **Journal of Physical Chemistry C**, n.118, p.12944-12951, 2014.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. Spectra lux software: Rename v. 2.0. Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, 2005. 1 CD-ROM.

SANTOS, M. A. C.; MALTA, O. L.; REISFELD, R. Modeling the influence of silver nanoparticles on the f-f luminescence of the EuEDTA complex in the polyvinylpyrrolidone polymer. **Journal of Luminescence**, v.170, p. 271-274, 2016.

SATERLIE, M. S.; et.al. Surfactant Effects on Dispersion Characteristics of Copper-Based Nanofluids: A Dynamic Light Scattering Study. **Chemistry Materials**, v.24, p.3299-3306.

SAUER, M.; HOFKENS, J.; ENDERLEIN, J. Basic principles of fluorescence spectroscopy. In:_____. **Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. Chap. 1, p. 1-30.

SHAW, D. J. Introduction to colloid and surface chemistry. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. 306 p.

SHON, Y. S.; CUTLER, E. Aqueous synthesis of alkanethiolate-protected Ag nanoparticles using bunte salts. **Langmuir**, v. 20, n. 26, p. 6626-6630, 2004.

SHUKLA, N. et al. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 266, n. 1/2, p. 178-184, 2003.

SILVA JÚNIOR, F.A.; OLIVEIRA, H.H.S.; **Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett**. 2011. 166 f. Dissertação de Mestrado – UFPB/CCEN, João Pessoa, 2011.

SILVERSTEIN, R. M. et. al Spectrometric identification of organic compounds. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. 550 p.

SOUSA FILHO, P. C.; LIMA, J. F.; SERRA, O.A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.26, n.12, p. 2471-2495, 2015

SOUZA, E.R.; et.al. Photophysical studies of highly luminescent europium(III) and terbium(III) complexes functionalized with amino and mercapto groups. **Journal of Luminescence**, v. 170, p.520-527, 2016.

SUN, Y.; ZHENG, Z.; YAN, Q. et.al. Effects of Ag colloidal nanoparticles on luminescent properties of Eu(III) β -diketone. **Materials Letters**, v. 60, n. 21-22, p. 2756-2758, 2006.

SWAMI, A. et al. One-step synthesis of ordered two-dimensional assemblies of silver nanoparticles by the spontaneous reduction of silver ions by pentadecylphenol Langmuir monolayers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 50, p. 19269-19275, 2004.

UEKAWA, M. et.al. Synthesis and properties of europium complexes with beta-diketone ligands for organic electroluminescent devices. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 71, p. 2253-2258, 1998.

VILLANUEVA, M.E.; LATERNA, A.E.; VICO, R.V. Hydrophobic silver nanoparticles interacting with phospholipids and stratum corneum mimic membranes in Langmuir monolayers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.543, p. 247-255, 2019.

WALES, D.J.; KITCHEN, J.A. Surface-based molecular self-assembly: Langmuir-Blodgett films of amphiphilic Ln(III) complexes. **Chemistry Central Journal**, v. 10:72, p.1-8, 2016

WANG, L.; et. al. Plasmon-Enhanced Blue Up Conversion Luminescence by Indium Nanocrystals. **Advanced Functional Materials**, v. 29, p. 1901242, 2019.

WANG, Y.; et.al. Enhanced luminescence from lanthanide complex by silver nanoparticles. **Materials Letters**, v. 62, n. 20, p.3582-3584, 2008

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214-217, Dec. 1942.

WU, S.; et.al. Effects of synergetic ligands on structure and fluorescence properties of Langmuir and Langmuir–Blodgett films containing Eu(TTA)₃nL. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 188, p.218-225, 2007.

XIANG, X. M.; et.al. Fabrication of europium complexes with 4'-(4-methylphenyl)-2,2':6', 2"-terpyridine and 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl at the air–water interface and their emission properties in Langmuir–Blodgett films. **Colloids and Surfaces A**, v. 273, p. 29-34, 2006.

ZHANG, L.; HE, R.; GU, H.C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 253, p.2611-2617, 2006.

ZHANG, R. J.; YANG, K. Z. Monolayer aggregation of a series of atypical amphiphilic β -diketone rare earth complexes at air/liquid interface. **Colloids and Surfaces A**, v. 178, p. 177-186, 2001.

ZHAO, W.; et. al. Surface plasmon-enhanced luminescence of NaYFPO₄:Dy³⁺ phosphor by Ag nanoparticles. **Applied Physics A**, v. 125, p. 182 (1-5), 2019.