

HIGOR HENRIQUE DE SOUZA OLIVEIRA

Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em filmes auto-organizados 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.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos  
Co-orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara  
2016

#### FICHA CATALOGRÁFICA

048p

Oliveira, Higor Henrique de Souza

Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett / Higor Henrique de Souza Oliveira – Araraquara : [s.n], 2016  
182 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Marian Rosaly Davolos

Coorientador: Marco Aurélio Cebim

1. Luminescência. 2. Európio. 3. Cintiladores. 4. Filmes finos. 5. Metais de terras raras. I. Título.

## DADOS CURRICULARES

HIGOR HENRIQUE DE SOUZA OLIVEIRA

### I. DADOS PESSOAIS

*Nascimento:* 29/03/1986

*Nacionalidade:* Brasileiro

*Naturalidade:* Ibitinga-SP

*Filiação:*

*Pai:* Dirceu de Oliveira

*Mãe:* Fátima Aparecida de Souza Oliveira

### II. FORMAÇÃO ACADÊMICA

**2009-2011** Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, *Campus Araraquara*.

**2004-2008** Graduação em Licenciatura em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química, *Campus Araraquara*.

### III. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

**2012-Atual** Servidor público; Enquadramento funcional: Professor do Ensino Básico Técnico e Tecnológico; Carga horária: 40 horas semanais; Regime: Dedicação exclusiva; Instituição: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP - *Campus Matão*.

**Atividades:**

**2015-2016** Período de afastamento de 12 meses (03/2015 a 02/2016) para qualificação em programa de pós-graduação em Química da Unesp - Instituto de Química - *Campus Araraquara*.

**2014-2015** Membro integrante titular do Núcleo Docente Estruturante do Curso de Licenciatura em Química.

**2013-2014** Membro integrante suplente do Colegiado do Curso de Tecnologia em Alimentos.

**2013-2014** Membro integrante titular do Colegiado do Curso de Tecnologia em Alimentos.

**2012-2015** Docente da área de Química nos cursos de Tecnologia em Biocombustíveis e Tecnologia em Alimentos.

**2011-2012** Servidor público; Enquadramento funcional: Professor da Educação Básica PEB II; Carga horária: 40 horas semanais; Regime: Integral; Instituição: Escola Estadual Prof. José Luiz de Siqueira (EEJLS) Barrinha - SP. Período: 02/2011 a 01/2012.

### IV. TRABALHOS CIENTÍFICOS NO PRELO E PUBLICADOS

OLIVEIRA, H. H. S.; SANTOS, F. C.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. In situ luminescence measurements in Langmuir films: a new instrumentation to study the light emission of monolayers. **Langmuir**. No prelo.

OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. X-rays and UV excited luminescent properties of  $\text{GdAlO}_3\text{:Eu}^{3+}$  or  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr}^{3+}$  in polymethylmethacrylate (PMMA) composite films. **Journal of Luminescence**, No prelo.

CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; BARELLI, N.; DAVOLOS, M. R. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por raios X. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1057-1062, Feb. 2011.

OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; SILVA, A. A. da; DAVOLOS, M. R. Structural and spectroscopic studies of  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{GdAlO}_3$ . **IEEE Transactions on Nuclear Science**, Piscataway, v. 57, n. 3, p. 1260-1263, Jun. 2010.

OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; SILVA, A. A. da; DAVOLOS, M. R. Structural and optical properties of  $\text{GdAlO}_3\text{:RE}^{3+}$  (RE = Eu or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 488, n. 2, p. 619-623, Dec. 2009.

LEGNANI, C.; LIMA, S. A. M.; OLIVEIRA, H. H. S.; QUIRINO, W. G.; MACHADO, R.; SANTOS, R. M. B.; DAVOLOS, M. R.; ACHETE, C. A.; CREMONA, M. Indium tin oxide films prepared via wet chemical route. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 516, n. 2-4, p. 193-197, Dec. 2007.

## V. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

### V.I. APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

SANTOS, F. C.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. Luminescência *in situ*: instrumentação para detecção da luminescência de sistemas bidimensionais durante a preparação de filmes de Langmuir. **38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2015) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 25 a 28 de maio de 2015.

MUNIZ, E. C.; LAHOUD, M. G.; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; FREM, R. C. G. Propriedades luminescentes de compostos de coordenação bimetálicos heteronucleares baseados nos íons  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . **38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2015) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 25 a 28 de maio de 2015.

OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Propriedades luminescentes do polioxometalato  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sob excitação de radiação ultravioleta e raios X. **38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2015) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 25 a 28 de maio de 2015.

SANTOS, F. C.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. Propriedades luminescentes e filmes de Langmuir de complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ . **XXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp** (CIC 2014) realizado em Araraquara - SP no período de 15 a 16 de outubro de 2014.

SANTOS, F. C.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. Luminescent properties of solid bulk, Langmuir and Langmuir-Blodgett films of  $\text{Eu}^{3+}$  complexes. **XIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais** (SBPMat 2014)

realizada em João Pessoa - PB no período de 28 de setembro a 02 de outubro de 2014.

MUNIZ, E. C.; LAHOUD, M. G.; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; FREM, R. C. G. Luminescent properties of  $Gd^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  dinuclear heterometallic complexes involving succinate and 3,5-dicarboxypyrazolate ligands. **17<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter** (ICL'14) realizada em Wrocław - Polônia no período de 13 a 18 de julho de 2014.

OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. UV and X-ray excited optical luminescence and structural properties of  $Eu^{3+}$ -doped  $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$  scintillator materials. **17<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter** (ICL'14) realizada em Wrocław - Polônia no período de 13 a 18 de julho de 2014.

OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. X-ray and UV excited luminescence of sodium decatungstoeuropate  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2].nH_2O$ . **XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais** (SBPMat 2013) realizado em Campos do Jordão - SP no período de 29 de setembro a 03 de outubro de 2013.

CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; KRAUSER, M. O.; BARELLI, N.; DAVOLOS, M. R. Formação e restituição de defeitos gerados pela irradiação de nanopartículas de cintiladores inorgânicos com raios-X de baixa energia. **34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2011) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 23 a 26 de maio de 2011.

CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; BARELLI, N.; CAGNIN, F.; DAVOLOS, M. R. Sistema para medidas de extinção térmica da cintilação e comparação entre a supressão por temperatura em compostos inorgânicos. **34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2011) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 23 a 26 de maio de 2011.

CAGNIN, F.; CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. Thermal extinction of the scintillation of a  $Eu^{3+}$  polymeric inorganic complex. **16<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter** (ICL'11) realizada em Ann Arbor, Michigan - USA no período de 26 de junho a 01 de julho de 2011.

SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; NOBRE, M. A. L. Influence of doping ion concentration in the band gap of  $Zn_7Sb_2O_{12}$  semiconductor. **XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry** (BMIC 2010) realizado no Rio de Janeiro - RJ no período de 16 a 20 de agosto de 2010.

ROMERO, J. H. S.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S. Estudo das propriedades ópticas e estruturais dos materiais  $BaWO_4:Eu^{3+}$  e  $BaWO_4:Eu^{3+},Li^+$ . **XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP** (CIC 2010) realizado em Marília - SP no período de 13 a 15 de novembro de 2010.

ROMERO, J. H. S.; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; BARELLI, N.; DAVOLOS, M. R. Estudo comparativo das propriedades fotoluminescentes e de cintilação do

BaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>. **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ 2010)** realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 28 a 31 de maio de 2010.

OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; BARELLI, N.; DAVOLOS, M. R. Fotoluminescência e cintilação de nanopartículas de GdAlO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ 2010)** realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 28 a 31 de maio de 2010.

CAGNIN, F.; CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. Investigação das propriedades de cintilação do complexo de Eu(III) com o ligante ácido tiofeno-2-carboxílico. **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ 2010)** realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 28 a 31 de maio de 2010.

CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; KRAUSER, M. O.; SILVA, A. A. da; ROMERO, J. H. S.; BARELLI, N.; DAVOLOS, M. R. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por raios X (X-ray excited optical luminescence - XEOL). **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ 2010)** realizada em Águas de Lindóia-SP no período de 28 a 31 de maio de 2010.

OLIVEIRA, H. H. S.; SILVA, A. A. da; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Preparation and spectroscopic properties of PMMA/GdAlO<sub>3</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE = Pr, Eu or Tb) composite films for application in scintillation devices. **11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials (ICAM 2009)** realizada no Rio de Janeiro - RJ no período de 20 a 25 de setembro de 2009.

ROMERO, J. H. S.; GASPAROTTO, G.; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Study of structural, optical properties and the Eu<sup>3+</sup> site distribution in Eu<sup>3+</sup>-doped BaWO<sub>4</sub> nanoparticles prepared by a wet chemical route. **11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials (ICAM 2009)** realizada no Rio de Janeiro - RJ no período de 20 a 25 de setembro de 2009.

DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; ROMERO, J. H. S.; SILVA, A. A. da; KRAUSER, M. O. Propriedades ópticas e estruturais de nanopartículas e filmes baseados em materiais cintiladores inorgânicos. **17º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (SBQ Regional 2009)** realizado em Araraquara - SP no período de 18 a 20 de outubro de 2009.

OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; SILVA, A. A. da; DAVOLOS, M. R. Structural and spectroscopic studies of GdAlO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> for application in medical imaging devices. **10<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT 2009)** realizada em Jeju - Coreia no período de 08 a 12 de junho de 2009.

CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. Scintillation efficiency of Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup>,Ce<sup>3+</sup>-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. **10<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT 2009)** realizada em Jeju - Coreia no período de 08 a 12 de junho de 2009.

CEBIM, M. A.; SILVA, A. A. da; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. A comparative study of spectroscopic properties of Pr<sup>3+</sup>-doped GdAlO<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S nanopowders dispersed in PMMA films. **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat 2008)** realizado no Guarujá - SP no período de 30 de setembro a 02 de outubro de 2008.

OLIVEIRA, H. H. S.; SILVA, A. A. da; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Síntese e caracterização de  $\text{GdAlO}_3$  visando aplicações como materiais cintiladores. **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ 2008)** realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 26 a 29 de maio de 2008.

OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; SILVA, A. A. da. Síntese e propriedades estruturais e ópticas dos materiais cintiladores  $\text{GdAlO}_3:\text{TR}^{3+}$  (onde TR = Eu, Tb ou Pr) visando aplicação em dispositivos de geração de imagens para diagnóstico médico. **XX Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC 2008)** realizado em São José dos Campos - SP no período de 27 de outubro a 01 de novembro de 2008.

OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; SILVA, A. A. da; DAVOLOS, M. R. Structural and optical properties of  $\text{GdAlO}_3:\text{RE}^{3+}$  (RE = Eu or Tb) perovskite scintillators. **25ª Rare Earth Research Conference (RERC 2008)** realizada em Tuscaloosa (Alabama) - EUA no período de 22 a 26 de junho de 2008.

OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R.; DOCHI, R. S. Obtenção e caracterização de complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  com ácido nicotínico. **XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC 2007)** realizado em Presidente Prudente - SP no período de 22 a 26 de outubro de 2007.

OLIVEIRA, H. H. S.; LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R. Obtenção e caracterização de pó e de filme condutor transparente de óxido de índio e estanho (ITO). **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ 2007)** realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 31 de maio a 04 de junho de 2007.

OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R.; LIMA, S. A. M.; CREMONA, M.; LEGNANI, C. Filme condutor transparente de óxido de índio e estanho depositado pelo método Pechini. **XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC 2006)** realizado em Bauru - SP no período de novembro de 2006.

OLIVEIRA, H. H. S.; LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R. Método químico alternativo para a obtenção de filmes condutores transparentes de óxido de índio e estanho (ITO). **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ 2006)** realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 19 a 22 de maio de 2006.

## V.II. APRESENTAÇÃO DE PALESTRA

OLIVEIRA, H. H. S. Langmuir and Langmuir-Blodgett films of luminescent polyoxometalates. **Workshop Australia-UNESP: Building a task force on materials for life** realizado em Araraquara - SP no período de 13 a 16 de julho de 2015.

## V.III. COMISSÃO ORGANIZADORA

Membro integrante da comissão organizadora da Jornada de Ciência e Tecnologia 2014 (JCT2014) realizada no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP - *Campus* Matão no período de 14 a 17 de outubro de 2014.

#### V.IV. AVALIADOR

Avaliador de trabalhos da 1ª fase do XXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp realizado em Araraquara - SP no período de 15 a 16 de outubro de 2014.

#### **VI. ORIENTAÇÕES E SUPERVISÕES**

Supervisão científica do projeto de iniciação científica intitulado “**Luminescência e organização de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de complexos de európio**”, desenvolvido pela aluna Fernanda Cesar dos Santos (Processo FAPESP no. 2014/03988-0), no período de 01/05/2014 a 31/12/2014 junto à Unesp - Instituto de Química - *Campus* Araraquara.

Orientação do projeto de ensino intitulado “**O aperfeiçoamento acadêmico na área de Química pelo acompanhamento da disciplina de Química Geral 1 do curso de Tecnologia em Biocombustíveis como ferramenta auxiliar no processo de ensino-aprendizagem**”, desenvolvido pelo aluno Victor Lucas Dejani, no período de 01/04/2014 a 31/08/2014 junto ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP - *Campus* Matão.

## HIGOR HENRIQUE DE SOUZA OLIVEIRA

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

Araraquara, 24 de fevereiro de 2016.

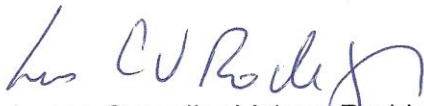
### BANCA EXAMINADORA



Prof.ª Dr.ª Marian Rosaly Davolos (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes  
Instituto de Física – USP, São Carlos



Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues  
Instituto de Química – USP, São Paulo



Prof.ª Dr.ª Marli Leite de Moraes  
Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, São José dos Campos



Prof.ª Dr.ª Renata Danielle Adati  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Curitiba

Dedico este trabalho à minha esposa **Elaine Cristina Muniz**, pelo amor, ternura, amizade e compreensão, que tornaram mais suaves, não somente esta jornada de trabalho, mas todos os meus dias desde que a conheci. Dedico também aos meus pais **Dirceu de Oliveira** e **Fátima Aparecida de Souza Oliveira**, pelo carinho e apoio incondicionais durante toda a minha vida.

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora **Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos** e ao meu co-orientador **Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim** pela confiança, amizade, incentivo e ensinamentos que permitiram o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Aos professores presentes nas bancas do Exame Geral de Qualificação, **Profa. Dra. Renata Danielle Adati** e **Profa. Dra. Elisete Aparecida Batista**, e desta Tese de Doutorado, **Profa. Dra. Marli Leite de Moraes**, **Profa. Dra. Renata Danielle Adati**, **Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues** e **Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes**, pela disposição e contribuições para este trabalho.

A todos os amigos do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML), **Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi**, **Flávia Cagnin da Silva**, **Gustavo Pereira Saito**, **João Henrique Saska Romero**, **Maike de Oliveira Krauser**, **Fernanda Cesar dos Santos**, **Josiane Aparecida Sobrinho**, **Mariana Bizari**, **Nayara Frezarin Silva**, **Ronan Geraldo Ferreira**, **Vagner Antonio Moralles**, **Douglas Philip Martinez Saraiva**, **Frederico Davolos Jafelicci**, **Giovanni Faria Requena**, **Luís Felipe Bricks Bim**, **Mariana Bartilotti Garcia** pela amizade, convivência e aprendizado.

Ao **Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior**, ao **Prof. Dr. Nilso Barelli** e aos demais **professores e funcionários do Instituto de Química** pelas colaborações, aprendizado e amizade.

Ao **Dr. Ferminio Cesar Polachini** pela disponibilidade e participação no desenvolvimento do suporte para fibras ópticas utilizado na montagem do sistema projetado para permitir a realização de medidas *in situ* da fotoluminescência durante a preparação de filmes de Langmuir.

Ao **Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFSP)** pela oportunidade de desenvolver o doutorado, tanto em conjunto com minhas atividades profissionais, como também pela concessão do afastamento para qualificação na etapa final do desenvolvimento deste trabalho. Aos **servidores docentes e técnico-administrativos do IFSP - Campus Matão** pela amizade, colaborações e apoio.

À minha irmã **Janaina Kelen de Souza Oliveira**, ao meu cunhado **Valentim de Jesus Cessonato Junior**, ao meu avô **Ezequiel de Souza** e a toda minha família, pelo carinho e apoio incondicionais. Em especial, à minha sobrinha **Lívia de Oliveira Cessonato**, que chegou recentemente ao mundo e nos traz tantas alegrias.

À minha segunda família, **Cleide Navarro Muniz**, **Dolores Veroni Navarro**, **Vanderlei Veroni Navarro**, **Ana Lúcia Muniz** e **Glauber Tiozzo Capato**, pela amizade, carinho e apoio que somente a família pode proporcionar.

Aos amigos **Andressa Somensi**, **Carolina Gomes da Rocha**, **Carolina Rabal Biasetto**, **Carolina Valério Barra Rocha**, **Daniara Cristina Fernandes**, **Fillipe Vieira Rocha**, **Josiel José da Silva**, **Juliana Cristina Holzbach**, **Juliana Ferreira de Brito**, **Marcos Vinícius Foguel**, **Miguel Velloso Lelo** e **Vinícius Paschoalini Silva** que sempre torceram pelo meu sucesso e com os quais pude contar sempre que precisei.

“Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós!”

**Francisco Cândido Xavier**

“Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimentos, instala-se a dúvida.”

**Johann Wolfgang von Goethe**

## RESUMO

Luminescência é a emissão de luz decorrente da excitação de átomos, íons, moléculas ou materiais. Quando a excitação é realizada por radiações ionizantes, o material luminescente é denominado cintilador e possui aplicações tecnológicas relacionadas à detecção dessas radiações de alta energia. A conformação desses materiais tem impacto direto em seu custo e aplicabilidade e atualmente, há uma busca por novas conformações de materiais luminescentes para aplicação em diversos dispositivos. Sistemas bidimensionais, como filmes finos nanoestruturados, possuem potencial aplicação em nanotecnologia e os processos de auto-organização desses sistemas têm sido crescentemente estudados e empregados. Neste trabalho, as propriedades luminescentes do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  foram estudadas em função de sua conformação em sólido estendido, filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett, com ênfase em medidas de luminescência com excitação por radiação ultravioleta ou raios X. O sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  foi preparado pela mistura de soluções de tungstato de sódio e nitrato de európio em pH e temperatura adequados. Medidas de espectroscopia de fotoluminescência do sólido evidenciam a presença de íons  $\text{Eu}^{3+}$  ao menos em dois sítios não-centrossimétricos, sendo um deles de menor simetria com relação ao outro. Com o aumento da temperatura, as distorções provocadas pelas vibrações térmicas e pela saída das moléculas de água de hidratação diminuem a simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em ambos os sítios. As mudanças nas propriedades luminescentes decorrentes do aumento da temperatura são irreversíveis a partir de  $100^\circ\text{C}$ , temperatura na qual inicia-se a desidratação do sólido. A excitação via transferência de carga dos ligantes para os metais favorece a emissão proveniente dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios menos distorcidos enquanto a excitação direta nos níveis intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  favorece a emissão proveniente dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios mais distorcidos. O mecanismo de cintilação nesse sólido tem contribuição significativa do processo de transferência de energia de estados relacionados à transferência de carga para os níveis excitados dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e a eficiência desse processo diminui com a incidência de raios X, provavelmente devido à criação de defeitos eletrônicos nos grupos  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ , levando à diminuição da eficiência do processo de absorção e transferência de energia para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e consequentemente, à diminuição da intensidade de emissão em função do tempo de exposição à radiação X. Os filmes de Langmuir do sistema misto surfactante/polioxometalato assumem empacotamento compacto, estável e parcialmente reversível na interface subfase-ar. O sistema projetado e montado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes para a realização de medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett permite correlacionar as propriedades luminescentes de filmes de Langmuir com os diferentes níveis de organização da monocamada, sendo uma poderosa ferramenta na caracterização desses filmes. Os filmes de Langmuir-Blodgett do sistema misto surfactante/polioxometalato foram preparados com elevada taxa de transferência e apresentam intensidade de emissão linearmente dependente do número de camadas depositadas. Nestes filmes, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam ao menos dois sítios não-centrossimétricos com tempos de vida distintos e a variação da temperatura provoca alterações quase completamente reversíveis em suas propriedades luminescentes.

**Palavras-chave:** Cintiladores. Filmes moleculares auto-organizados. Íon európio(III). Luminescência *in situ*. Polioxometalatos.

## ABSTRACT

Luminescence is the emission of light resulting from the excitation of atoms, ions, molecules or materials. When ionizing radiation is used in the excitation, the luminescent material is called scintillator and has technological applications related to the detection of these high energy radiations. The conformation of these materials has direct impact on their cost and applicability and currently, there is a search for new conformations of luminescent materials for application in several devices. Two-dimensional systems, as nanostructured thin films, have potential applications in nanotechnology and the self-assembly processes of these systems have been increasingly studied and employed. In this work, the luminescent properties of the polyoxometalate  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  were studied as a function of its conformation in solid bulk, Langmuir and Langmuir-Blodgett films, with emphasis on X-ray- and UV-excited luminescence measurements. Solid  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  was prepared by mixing sodium tungstate and europium nitrate solutions in suitable temperature and pH. Photoluminescence measurements of the solid sample evidence the presence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions at least two non-centrosymmetric sites. With increasing temperature, the distortions caused by thermal vibration and dehydration process decrease the local symmetry around the  $\text{Eu}^{3+}$  at both sites. Changes in the luminescent properties are irreversible after temperatures above  $100^\circ\text{C}$ , temperature at which it begins the solid dehydration. Ligand to metal charge transfer excitation promotes the emission from the  $\text{Eu}^{3+}$  ions at less distorted site while the direct excitation in intraconfigurational levels of  $\text{Eu}^{3+}$  ions promote the emission from the  $\text{Eu}^{3+}$  ions at more distorted site. The scintillation mechanism of this solid has significant contribution of the energy transfer process from charge transfer states to the excited levels of  $\text{Eu}^{3+}$  ions and the efficiency of this process decreases by the incidence of X-rays, probably due to the creation of electronic defects at groups  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ , decreasing the efficiency of the absorption and energy transfer processes and consequently, decreasing the emission intensity with the exposure to X-rays. Langmuir films of the surfactant/polyoxometalate system assume compact, stable and partially reversible packaging at the subphase-air interface. The system to performing *in situ* photoluminescence spectroscopy at Langmuir-Blodgett trough, designed by research group of the Luminescent Materials Laboratory, allows the correlation between the luminescent properties of Langmuir films and the monolayer organization level, being a powerful tool in the characterization of these films. Langmuir-Blodgett films of the surfactant/polyoxometalate system were prepared with high transfer rate and the films present emission intensity linearly dependent on the number of deposited layers. In these films,  $\text{Eu}^{3+}$  ions occupy at least two non-centrosymmetric sites with different lifetimes and the temperature variation causes almost completely reversible changes in their luminescent properties.

**Keywords:** Scintillators. Self-organized molecular films. Europium(III) ion. *In situ* luminescence. Polyoxometalates.

## LISTA DE FIGURAS

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b>  | Diagrama de energia parcial do íon $\text{Eu}^{3+}$ ( $4f^6$ ), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pelo efeito da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino.....                                                                                                                       | 31 |
| <b>Figura 2.</b>  | Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos. Representação das etapas, processos e tempos característicos envolvidos no mecanismo de cintilação em sólidos inorgânicos. ....                                                                                                                                                        | 40 |
| <b>Figura 3.</b>  | Características importantes na definição da aplicabilidade de um material como cintilador de alto desempenho. ....                                                                                                                                                                                                                             | 43 |
| <b>Figura 4.</b>  | Diversidade estrutural e classificação dos polioxometalatos.....                                                                                                                                                                                                                                                                               | 46 |
| <b>Figura 5.</b>  | Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico preparado utilizando subfase de água ultrapura. À direita, representação esquemática das diferentes fases estruturais do filme na interface subfase-ar. ....                                                                                                       | 50 |
| <b>Figura 6.</b>  | Fluxograma do procedimento experimental utilizado na preparação do sólido decatungstoeuropato de sódio, $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . No canto inferior direito, imagens dos cristais obtidos registradas por microscopia óptica.....                                                        | 55 |
| <b>Figura 7.</b>  | Equação química que representa a síntese do polioxometalato e descrição do mecanismo de formação e desaparecimento do precipitado branco observado durante a síntese. A equação química de formação do ânion decatungstoeuropato é proposta a partir das equações químicas gerais de preparação de polioxometalatos (POPE; MÜLLER, 1994). .... | 57 |
| <b>Figura 8.</b>  | Análise térmica (curvas TGA e DTA) do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .<br>61                                                                                                                                                                                                            |    |
| <b>Figura 9.</b>  | Difratograma de raios X dos sólidos $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (preparado) e $\text{NaSr}_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS-PDF nº. 81-1988). ....                                                                                              | 62 |
| <b>Figura 10.</b> | Estrutura do heteropoliânion decatungstoeuropato, $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . À esquerda, estrutura de poliedros e à direita, estrutura de bolas e varetas. ....                                                                                                                                                           | 63 |
| <b>Figura 11.</b> | (a) Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . (b) Região de 400 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ , na qual são observadas as bandas atribuídas às vibrações W-O do poliedro $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ . ....                        | 64 |
| <b>Figura 12.</b> | Espectro vibracional de espalhamento Raman do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . ....                                                                                                                                                                                                     | 66 |

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 13.</b> | Espectro de reflectância difusa do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ na região UV-Vis. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 67 |
| <b>Figura 14.</b> | (a) Função de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$ e (b) gráfico de $[F(R_\infty) \times E]^n$ em função de E obtidos a partir dos dados de reflectância difusa do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                        | 68 |
| <b>Figura 15.</b> | (a) Função de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$ e (b) gráfico de $[F(R_\infty) \times E]^n$ em função de E obtidos a partir dos dados de reflectância difusa do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ antes da exposição aos raios X e após 1 hora e 4 horas de exposição contínua ao feixe de raios X (Cu, 1,20 keV, 800 W). Dados normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ . .... | 69 |
| <b>Figura 16.</b> | Espectro de excitação do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 298 K monitorando a emissão proveniente da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (598 nm). ....                                                                                                                                                                                                                                                 | 70 |
| <b>Figura 17.</b> | Espectros de excitação do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ na região entre 350 e 500 nm, registrados a 77 e 298 K monitorando a emissão proveniente da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (598 nm). ....                                                                                                                                                                                                              | 71 |
| <b>Figura 18.</b> | Espectros de emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                             | 72 |
| <b>Figura 19.</b> | Espectro de emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 77 K com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 73 |
| <b>Figura 20.</b> | Curvas de decaimento da emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registradas a 298 K monitorando a emissão proveniente das transições (a) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e (b) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ com excitação em 275 nm (o) e 394 nm (■). ....                                                                                                                                              | 74 |
| <b>Figura 21.</b> | Diagrama de níveis de energia do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ e representação dos processos radiativos e não-radiativos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 76 |
| <b>Figura 22.</b> | Intensidade de emissão integrada do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta de 275 nm (o) e 394 nm (■). Os dados foram normalizados com relação à intensidade de emissão integrada inicial (primeiro espectro registrado). ....                                                                                                                                                         | 77 |
| <b>Figura 23.</b> | Espectros de emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). ....                                                                                                                                                                                                                                  | 78 |
| <b>Figura 24.</b> | Espectros de emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . ....                                                                                                             | 79 |

- Figura 25.** Relações de intensidades (a)  $R_{21}$  e (b)  $R_{02}$  calculadas a partir dos espectros de emissão sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). .....79
- Figura 26.** Intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura, com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). .....81
- Figura 27.** Diagrama de coordenadas configuracionais do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , representando os processos de (a) relaxação multifônon e (b) cruzamento através da TCLM. ....82
- Figura 28.** Ajuste linear da equação de Arrhenius, que representa o processo de supressão térmica da luminescência via cruzamento através da TCLM. ....84
- Figura 29.** Curvas de decaimento da emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registradas em diferentes temperaturas monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm) com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). ....85
- Figura 30.** Valores de tempo de vida do nível emissor  ${}^5\text{D}_0$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm). ....87
- Figura 31.** Diferenças entre os valores de tempo de vida do nível emissor  ${}^5\text{D}_0$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , (a)  $\tau_{\lambda_{ex}=275\text{nm}} - \tau_{\lambda_{ex}=394\text{nm}}$  e (b)  $\tau_{\lambda_{em}=598\text{nm}} - \tau_{\lambda_{em}=622\text{nm}}$ , em função da temperatura. ....88
- Figura 32.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (a)  $\Omega_2$  e (b)  $\Omega_4$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). .....93
- Figura 33.** Razão entre as taxas de decaimento não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e radiativo ( $A_{rad}$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura. Os valores de  $A_{nrad}$  e  $A_{rad}$  foram calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm). ....94
- Figura 34.** Valores de eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura, calculados a partir dos espectros de emissão,

registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (598 nm) e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (622 nm). .....95

**Figura 35.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Temperatura de tratamento térmico igual a 373 K (100°C). .....97

**Figura 36.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Temperatura de tratamento térmico igual a 423 K (150°C). .....97

**Figura 37.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Temperatura de tratamento térmico igual a 473 K (200°C). .....98

**Figura 38.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Temperatura de tratamento térmico igual a 523 K (250°C). .....98

**Figura 39.** Valores de relação de intensidades  $R_{21}$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sem tratamento térmico e tratado termicamente em diferentes temperaturas, calculados a partir dos espectros de emissão registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ). .....100

**Figura 40.** Curvas de decaimento da emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  tratado termicamente em diferentes temperaturas, registradas a 298 K monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (598 nm) com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ). .....101

**Figura 41.** Valores de tempo de vida do nível emissor  ${}^5D_0$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ) e monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (622 nm). .102

**Figura 42.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (a)  $\Omega_2$  e (b)  $\Omega_4$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ). .....105

**Figura 43.** Eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de

emissão, registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (598 nm) e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (622 nm). .....106

**Figura 44.** Espectro de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). .....107

**Figura 45.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K com excitação por feixes de raios X (Cu, 1-20 keV) de diferentes potências nominais. Em detalhe, intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da potência nominal do feixe de raios X. ....109

**Figura 46.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W) após 2 min e 480 min de exposição à radiação X. ....110

**Figura 47.** Intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função do tempo de exposição à radiação X (Cu, 1-20 keV, 800 W). Condições da exposição ao feixe de raios X: (i) exposição durante 8 horas consecutivas, (ii) exposição interrompida durante 12 horas consecutivas e (iii) exposição durante 4 horas consecutivas. Os dados foram normalizados com relação à intensidade de emissão integrada inicial (primeiro espectro registrado). ....111

**Figura 48.** Intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função do tempo de exposição à radiação X (Cu, 1-20 keV, 800 W). Condições da exposição ao feixe de raios X: (i) exposição durante 30 min consecutivos, (ii) exposição interrompida durante 24 horas consecutivas e (iii) exposição durante 30 min consecutivos. Os dados foram normalizados com relação à intensidade de emissão integrada inicial (primeiro espectro registrado). ....113

**Figura 49.** (a) Espectros de excitação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K durante os intervalos de interrupção de exposição da amostra ao feixe de raios X, monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (598 nm). (b) Espectros de excitação normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ . ....114

**Figura 50.** Intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função do tempo de exposição à radiação X (Cu, 1-20 keV, 800 W), monitorada em intervalos alternados de exposição ao feixe de raios X. A intensidade foi normalizada com relação à intensidade inicial (primeiro espectro registrado). Os pontos em azul e vermelho indicam a intensidade de emissão integrada, também normalizada, obtida a partir de medidas de UV-PLS realizadas durante cada intervalo de interrupção da exposição. ....115

- Figura 51.** Coeficientes de atenuação mássico de raios X específicos ( $\mu_e$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e a contribuição de cada elemento em  $\mu_e$ . Figura construída a partir de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (*National Institute of Standards and Technology*, NIST). Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>>. Acesso em: 15/01/2016. ....116
- Figura 52.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). ....117
- Figura 53.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . ....118
- Figura 54.** Valores de relação de intensidades  $R_{21}$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , calculados a partir dos espectros de emissão registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM), 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ) e por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). ....119
- Figura 55.** (a) Intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura, com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). (b) Ajuste linear da equação de Arrhenius, que representa o processo de supressão térmica da luminescência via cruzamento através da TCLM. ....121
- Figura 56.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sem tratamento térmico e tratado termicamente em diferentes temperaturas, registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). ....122
- Figura 57.** Valores de relação de intensidades  $R_{21}$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sem tratamento térmico e tratado termicamente em diferentes temperaturas, calculados a partir dos espectros de emissão registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM), 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ) e por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). ....123
- Figura 58.** Fórmula estrutural do brometo de dimetildioctadecilamônio (DODAB), de fórmula molecular  $(\text{CH}_3)_2\text{N}[(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]_2\text{Br}$ . ....125
- Figura 59.** Representação esquemática da preparação de filmes de Langmuir do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{-9}$  pelo método semi-anfifílico e dos estágios de organização do filme: estado análogo gasoso (G), líquido (L) e sólido (S). ....126
- Figura 60.** Suporte para fibras ópticas de excitação e de detecção utilizado no sistema projetado para a realização de medidas de UV-PLS *in situ*. À

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                   | esquerda, movimentos translacionais e rotacionais do sistema. À direita, posicionamento das fibras ópticas no sistema. ....                                                                                                                                                                                                                                                             | 130 |
| <b>Figura 61.</b> | Imagens do sistema utilizado na realização de medidas de UV-PLS <i>in situ</i> durante a preparação de filmes de Langmuir. ....                                                                                                                                                                                                                                                         | 131 |
| <b>Figura 62.</b> | Representação esquemática da preparação do filme LB do sistema misto DODA/[Eu(W <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>9-</sup> , a partir da transferência do filme de Langmuir para um substrato sólido hidrofílico. ....                                                                                                                                                 | 132 |
| <b>Figura 63.</b> | Taxas de transferência do filme de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>9-</sup> para substrato sólido vítreo previamente limpo e hidrofílico, registradas em cada deposição realizada por imersão ou emersão na preparação dos filmes LB multicamadas. ....                                                                         | 134 |
| <b>Figura 64.</b> | Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparado utilizando subfase de água ultrapura. À direita, representação esquemática das diferentes fases estruturais do filme na interface subfase-ar. ....                                                                                                                                                 | 136 |
| <b>Figura 65.</b> | Isotermas $\pi \times A$ dos filmes de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparados utilizando diferentes subfases. ....                                                                                                                                                                                                                                                           | 137 |
| <b>Figura 66.</b> | Variação da pressão de colapso e da área molecular na região de maior organização em função da concentração do polioxometalato na subfase. Os experimentos para registro das isotermas $\pi \times A$ foram realizados em triplicata e os valores apresentados correspondem à média dos valores determinados em cada experimento. ....                                                  | 138 |
| <b>Figura 67.</b> | Curvas de histerese das isotermas $\pi \times A$ dos filmes de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparados utilizando subfase de (a) água ultrapura e (b) solução aquosa do polioxometalato [Eu(W <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>9-</sup> de concentração igual a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> . ....                                             | 139 |
| <b>Figura 68.</b> | Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparados utilizando subfase de (a) água ultrapura e (b) solução aquosa do polioxometalato [Eu(W <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>9-</sup> de concentração igual a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> . ....                                                                       | 140 |
| <b>Figura 69.</b> | Espectros de excitação do sólido Na <sub>9</sub> [Eu(W <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ].14H <sub>2</sub> O e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato [Eu(W <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>9-</sup> , registrados a 298 K monitorando a transição <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (622 nm). .... | 141 |
| <b>Figura 70.</b> | Espectros de emissão do sólido Na <sub>9</sub> [Eu(W <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ].14H <sub>2</sub> O e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato [Eu(W <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>9-</sup> , registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM). ....                                                               | 142 |
| <b>Figura 71.</b> | Valores de relação de intensidades R <sub>21</sub> em função da concentração das soluções aquosas do polioxometalato [Eu(W <sub>5</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>9-</sup> , calculados a partir                                                                                                                                                                            |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| dos espectros de emissão registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 144 |
| <b>Figura 72.</b> Curvas de decaimento da emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (622 nm).                                            | 144 |
| <b>Figura 73.</b> Valores de tempo de vida do nível emissor $^5\text{D}_0$ em função da concentração das soluções aquosas do polioxometalato $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (598 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (622 nm). | 145 |
| <b>Figura 74.</b> (a) Espectros de emissão, registrados <i>in situ</i> na cuba de Langmuir-Blodgett a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM), em função da área molecular durante a compressão da monocamada. (b) Espectros de emissão do filme de Langmuir do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , descontada a contribuição da emissão proveniente da subfase.                                                                      | 147 |
| <b>Figura 75.</b> Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ sobreposta à variação da intensidade de emissão integrada em função da área molecular.                                                                                                                                                                                                                                         | 148 |
| <b>Figura 76.</b> Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ sobreposta à variação do parâmetro $R_{21}$ em função da área molecular.                                                                                                                                                                                                                                                       | 149 |
| <b>Figura 77.</b> Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ sobreposta à variação do parâmetro $R_{02}$ em função da área molecular.                                                                                                                                                                                                                                                       | 150 |
| <b>Figura 78.</b> Espectros de transmitância na região UV-Vis do substrato sólido vítreo e do filme LB do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ com 51 camadas depositadas.                                                                                                                                                                                                                                                            | 151 |
| <b>Figura 79.</b> (a) Espectros de excitação dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , registrados a 298 K monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (622 nm). (b) Espectros de excitação normalizados pela intensidade da banda atribuída à transição de TCLM.                                                                                               | 152 |
| <b>Figura 80.</b> Espectros de emissão dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ registrados a 298 K com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ).                                                                                                                                                                                                            | 153 |
| <b>Figura 81.</b> Espectros de (a) excitação ( $\lambda_{\text{em}} = 522 \text{ nm}$ ) e (b) emissão ( $\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$ ) do substrato sólido vítreo utilizado na deposição dos filmes LB do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , registrados a 298 K.                                                                                                                                                       | 153 |

- Figura 82.** Espectros de emissão dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e atraso de 0,05 ms na detecção. ....154
- Figura 83.** Intensidade de emissão integrada dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> em função do número de camadas depositadas, com excitação em (a) 275 nm (TCLM), (b) 394 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>) e (c) 275 nm com atraso de 0,05 ms. ....155
- Figura 84.** Espectro de emissão do filme LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> com 51 camadas depositadas, registrado a 298 K na região entre 578 e 585 nm (17.100 a 17.300 cm<sup>-1</sup>) com excitação em 275 nm (TCLM). ....156
- Figura 85.** Espectros de emissão do filme LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> com 51 camadas depositadas, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM). ....157
- Figura 86.** (a) Intensidade de emissão integrada do filme LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> com 51 camadas depositadas em função da temperatura, com excitação em 275 nm (TCLM). (b) Ajuste linear da equação de Arrhenius, que representa o processo de supressão térmica da luminescência via cruzamento através da TCLM. ....158
- Figura 87.** Espectros de emissão do filme LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> com 51 camadas depositadas, registrados com excitação em 275 nm (TCLM). Temperatura de tratamento térmico igual a 473 K (200°C). ....160
- Figura 88.** Valores de relação de intensidades R<sub>21</sub> em função da temperatura do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, calculados a partir dos espectros de emissão registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM). O símbolo □ representa o valor de R<sub>21</sub> a 25°C do filme LB tratado a 200°C por 1 hora. ....161
- Figura 89.** Curvas de decaimento da emissão do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (622 nm). .162
- Figura 90.** Valores de tempo de vida do nível emissor <sup>5</sup>D<sub>0</sub> em função da temperatura do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (622 nm). Os símbolos □, ○ e △ representam os valores de tempo de vida a 25°C do filme LB tratado a 200°C por 1 hora. ....164

- Figura 91.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  em função da temperatura do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, determinados a partir dos espectros de emissão registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM). Os símbolos □ e ○ representam os valores de  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , respectivamente, a 25°C do filme LB tratado a 200°C por 1 hora. ....166
- Figura 92.** Valores de eficiência quântica ( $\eta$ ) em função da temperatura do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (622 nm). Os símbolos □, ○ e △ representam os valores de eficiência quântica a 25°C do filme LB tratado a 200°C por 1 hora. ....167
- Figura 93.** Imagens do posicionamento das fibras ópticas para a realização de medidas de UV-PLS *in situ* durante a preparação de filmes de Langmuir-Blodgett. ....168
- Figura 94.** (a) Espectros de emissão registrados *in situ*, a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM), durante a preparação do filme LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>. (b) Intensidade de emissão integrada obtida a partir dos espectros em (a). ....169
- Figura 95.** Espectros de emissão do polioxometalato [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> em diferentes conformações, registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) utilizando a mesma instrumentação. (a) Sólido Na<sub>9</sub>[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>].14H<sub>2</sub>O. (b) Solução do polioxometalato [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> de concentração igual 1,0×10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. (c) Filme de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> após deslocamento das barreiras igual a 100 mm. (d) Filme LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> com 51 camadas depositadas. ....170

## LISTA DE TABELAS

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.</b> | Características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ observadas nos espectros de emissão dos íons $\text{Eu}^{3+}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 33 |
| <b>Tabela 2.</b> | Descrição das etapas, processos e tempos característicos envolvidos no mecanismo de cintilação em sólidos inorgânicos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 39 |
| <b>Tabela 3.</b> | Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 65 |
| <b>Tabela 4.</b> | Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de espalhamento RAMAN do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 66 |
| <b>Tabela 5.</b> | Valores de energia relacionados aos estados excitados do íon $\text{Eu}^{3+}$ no sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , determinados a partir de dados experimentais (espectros de excitação e de emissão). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 75 |
| <b>Tabela 6.</b> | Valores de tempo de vida do nível emissor $^5D_0$ do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ em função da temperatura, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (598 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (622 nm). ....                                                                                                                                                                                                  | 86 |
| <b>Tabela 7.</b> | Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ e $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (598 nm). ....                                               | 89 |
| <b>Tabela 8.</b> | Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ e $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (622 nm). ....                                               | 90 |
| <b>Tabela 9.</b> | Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ e $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e monitorando a emissão proveniente da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (598 nm). .... | 91 |

- Tabela 10.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm). .....92
- Tabela 11.** Valores de tempo de vida do nível emissor  ${}^5\text{D}_0$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm). .....101
- Tabela 12.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm). .....103
- Tabela 13.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm). .....103
- Tabela 14.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm). .....104
- Tabela 15.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 394 nm

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ) e monitorando a emissão proveniente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (622 nm). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 104 |
| <b>Tabela 16.</b> Valores de corrente ( $i$ ) e diferença de potencial ( $ddp$ ) utilizados na geração de feixes de raios X com diferentes potências nominais ( $P$ ). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 108 |
| <b>Tabela 17.</b> Faixas de temperatura nas quais o parâmetro $R_{21}$ varia linearmente para as diferentes excitações do sólido $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ e os respectivos coeficientes de correlação do ajuste linear. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 124 |
| <b>Tabela 18.</b> Valores dos parâmetros de deposição utilizados na preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett do sistema misto $DODA/[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 133 |
| <b>Tabela 19.</b> Valores de tempo de vida do nível emissor ${}^5D_0$ do sólido $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ , determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (598 nm) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (622 nm). ....                                                                                                                                                                                           | 145 |
| <b>Tabela 20.</b> Valores de tempo de vida do nível emissor ${}^5D_0$ do sistema misto $DODA/[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (622 nm). ....                                                                                                                                                                                                                                                             | 164 |
| <b>Tabela 21.</b> Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ e $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau_{AB}$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sistema misto $DODA/[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (622 nm). .... | 165 |

## SUMÁRIO

|             |                                                                                                            |           |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.</b>   | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                    | <b>30</b> |
| <b>1.1.</b> | <b>Materiais luminescentes .....</b>                                                                       | <b>30</b> |
| 1.1.1.      | Luminescência de íons lantanídeos.....                                                                     | 30        |
| 1.1.2.      | Íons $\text{Eu}^{3+}$ : sonda espectroscópica analítico-estrutural .....                                   | 32        |
| 1.1.3.      | Parâmetros relacionados à luminescência .....                                                              | 34        |
| 1.1.3.1.    | <i>Relações de intensidades .....</i>                                                                      | <i>34</i> |
| 1.1.3.2.    | <i>Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt .....</i>                                                       | <i>35</i> |
| 1.1.3.3.    | <i>Tempo de vida .....</i>                                                                                 | <i>37</i> |
| 1.1.3.4.    | <i>Taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e eficiência quântica .....</i>                           | <i>38</i> |
| <b>1.2.</b> | <b>Cintiladores .....</b>                                                                                  | <b>38</b> |
| 1.2.1.      | Mecanismo de cintilação .....                                                                              | 39        |
| 1.2.2.      | Características de cintiladores de alto desempenho .....                                                   | 42        |
| <b>1.3.</b> | <b>Polioxometalatos .....</b>                                                                              | <b>45</b> |
| <b>1.4.</b> | <b>Filmes moleculares auto-organizados.....</b>                                                            | <b>48</b> |
| <b>2.</b>   | <b>OBJETIVOS .....</b>                                                                                     | <b>53</b> |
| <b>2.1.</b> | <b>Objetivo geral.....</b>                                                                                 | <b>53</b> |
| <b>2.2.</b> | <b>Objetivos específicos.....</b>                                                                          | <b>53</b> |
| <b>3.</b>   | <b>PARTE A: SÓLIDO ESTENDIDO (BULK).....</b>                                                               | <b>55</b> |
| <b>3.1.</b> | <b>Procedimento Experimental .....</b>                                                                     | <b>55</b> |
| 3.1.1.      | Preparação do sólido decatungstoeuropato de sódio.....                                                     | 55        |
| 3.1.2.      | Caracterização do sólido decatungstoeuropato de sódio .....                                                | 57        |
| <b>3.2.</b> | <b>Resultados e Discussões .....</b>                                                                       | <b>61</b> |
| 3.2.1.      | Análise térmica (TGA/DTA) .....                                                                            | 61        |
| 3.2.2.      | Difração de raios X (XRD) .....                                                                            | 62        |
| 3.2.3.      | Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)..... | 64        |
| 3.2.4.      | Espectroscopia vibracional de espalhamento RAMAN.....                                                      | 65        |
| 3.2.5.      | Espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis EAS) .....                    | 67        |

|             |                                                                                                                                                                           |            |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.6.      | Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS)                                                                                                   | 69         |
| 3.2.7.      | Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL).....                                                                                                     | 106        |
| <b>4.</b>   | <b>PARTE B: FILMES MOLECULARES AUTO-ORGANIZADOS .....</b>                                                                                                                 | <b>125</b> |
| <b>4.1.</b> | <b>Procedimento Experimental .....</b>                                                                                                                                    | <b>125</b> |
| 4.1.1.      | Preparação dos filmes de Langmuir .....                                                                                                                                   | 125        |
| 4.1.2.      | Caracterização dos filmes de Langmuir.....                                                                                                                                | 127        |
| 4.1.2.1     | <i>Sistema para a realização de medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta in situ na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS in situ) .....</i> | <i>129</i> |
| 4.1.3.      | Preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett (LB) .....                                                                                                                     | 131        |
| 4.1.4.      | Caracterização dos filmes de Langmuir-Blodgett (LB).....                                                                                                                  | 134        |
| <b>4.2.</b> | <b>Resultados e Discussões .....</b>                                                                                                                                      | <b>136</b> |
| 4.2.1.      | Filmes de Langmuir .....                                                                                                                                                  | 136        |
| 4.2.1.1.    | <i>Pressão de superfície em função da área disponível por molécula (isotermas <math>\pi \times A</math>) .....</i>                                                        | <i>136</i> |
| 4.2.1.2.    | <i>Avaliação da reversibilidade do processo de organização da monocamada .....</i>                                                                                        | <i>138</i> |
| 4.2.1.3.    | <i>Avaliação da estabilidade da monocamada .....</i>                                                                                                                      | <i>140</i> |
| 4.2.1.4.    | <i>Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS).....</i>                                                                                       | <i>140</i> |
| 4.2.1.5.    | <i>Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta in situ na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS in situ).....</i>                                          | <i>146</i> |
| 4.2.2.      | Filmes de Langmuir-Blodgett (LB) .....                                                                                                                                    | 150        |
| 4.2.2.1.    | <i>Espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis EAS) .....</i>                                                                            | <i>150</i> |
| 4.2.2.2.    | <i>Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS).....</i>                                                                                       | <i>151</i> |
| 4.2.2.3.    | <i>Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta in situ na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS in situ).....</i>                                          | <i>168</i> |
| 4.2.2.4.    | <i>Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL) .....</i>                                                                                             | <i>170</i> |
| <b>5.</b>   | <b>CONCLUSÕES .....</b>                                                                                                                                                   | <b>172</b> |
| <b>6.</b>   | <b>PERSPECTIVAS .....</b>                                                                                                                                                 | <b>175</b> |
|             | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                                                                                   | <b>176</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Materiais luminescentes

O fenômeno da luminescência caracteriza-se pela emissão de luz devido à excitação de átomos, íons, moléculas ou materiais (BLASSE; GRABMAIER, 1994a) e fascina o homem desde suas primeiras observações, ainda em fenômenos naturais, como a bioluminescência de insetos e plantas, a aurora boreal ou a emissão de luz por minerais.

Com o desenvolvimento do conhecimento científico, o homem compreendeu os processos físicos e químicos que levam à emissão de luz e passou a utilizar a luminescência em seu desenvolvimento tecnológico. Atualmente, materiais luminescentes encontram aplicações em diversas áreas, como por exemplo, em iluminação artificial, optoeletrônica, sensoriamento, segurança, comunicação, medicina, dentre outras e são utilizados em uma variedade de dispositivos, como lâmpadas, telas (*displays*), *lasers*, sensores, marcadores e inúmeros outros (KITAI, 2008; RONDA, 2008b).

Materiais luminescentes contendo íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) têm sido extensivamente estudados e aplicados, devido às propriedades espectroscópicas únicas características desses íons (HÄNNINEN; HÄRMA, 2011).

#### 1.1.1. Luminescência de íons lantanídeos

Os lantanídeos estão localizados no sexto período da tabela periódica, compreendendo os elementos de número atômico 57 (La) a 71 (Lu). Em seu estado de oxidação mais estável, trivalente, possuem configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^n$ . Dentre as características peculiares dos íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ), destacam-se a grande variedade de números de coordenação possíveis ( $\text{NC} = 6-12$ ) e o fato de que seus orbitais  $4f$  são blindados do ambiente químico pelos orbitais preenchidos e externos  $5s^2$  e  $5p^6$ . Dessa maneira, as propriedades ópticas e magnéticas inerentes à configuração eletrônica  $4f^n$  dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  são muito pouco influenciadas pelo campo cristalino (COTTON, 2006).

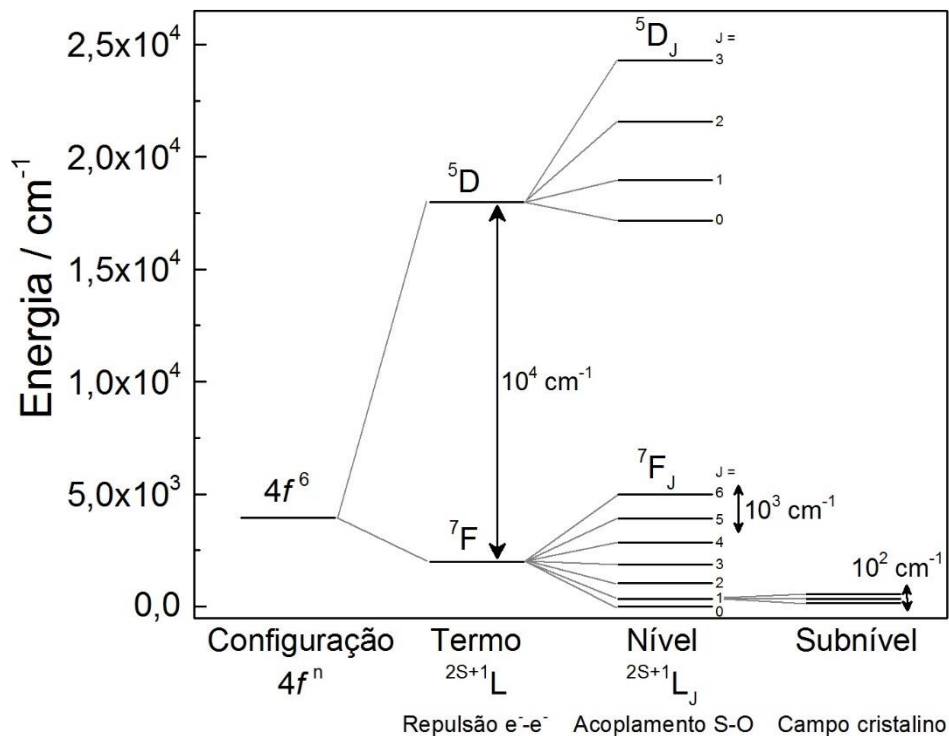
A degenerescência da configuração eletrônica  $4f^n$  é dada pelo coeficiente binomial, expresso pela **Equação 1**, onde  $n$  é o número de elétrons nos orbitais  $4f$ .

$$\binom{14}{n} = \frac{14!}{n!(14-n)!}$$

Equação 1

A quebra da degenerescência da configuração eletrônica  $4f^n$  deve-se a diversas perturbações que atuam sobre o íon  $\text{Ln}^{3+}$ . A **Figura 1** ilustra o diagrama de energia parcial do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pelo efeito da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino.

**Figura 1.** Diagrama de energia parcial do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pelo efeito da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino.



**Fonte:** Elaborada pelo autor. Adaptada de (BINNEMANS, 2015).

A repulsão elétron-elétron ( $e^-e^-$ ) resulta da interação eletrostática entre os diferentes elétrons nos orbitais  $4f$  e promove o desdobramento energético da ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  da configuração  $4f^n$ , que passa a ser descrita pelos termos espectroscópicos  $^{2S+1}L$ . O acoplamento spin-órbita resulta da interação entre o momento magnético de spin do elétron e o campo magnético criado pelo movimento do elétron ao redor do núcleo e promove o desdobramento energético da ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  dos termos espectroscópicos, que passam a ser descritos pelos níveis de

energia  $^{2S+1}L_J$ . Devido à blindagem dos orbitais  $4f$  pelos orbitais preenchidos e externos  $5s^2$  e  $5p^6$ , o efeito do campo cristalino, causado pela interação dos orbitais  $4f$  com os elétrons dos ligantes, é pequeno e promove o desdobramento da ordem de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  dos níveis de energia em  $(2J+1)$  subníveis (BINNEMANS, 2015).

A luminescência dos íons lantanídeos  $\text{Ln}^{3+}$  é resultado de transições eletrônicas intraconfiguracionais  $4f-4f$  entre os níveis  $^{2S+1}L_J$  desdobrados pelo campo cristalino. As transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  são proibidas por paridade (regra de seleção de Laporte). No entanto, a regra de seleção de Laporte é relaxada quando o íon  $\text{Ln}^{3+}$  encontra-se em um ambiente químico, devido ao acoplamento eletrônico-vibracional e à ação do campo cristalino, que promove a mistura de funções de onda de configurações de maior energia às funções de onda da configuração  $4f^n$  (BINNEMANS, 2015; COTTON, 2006).

Assim, materiais luminescentes contendo íons  $\text{Ln}^{3+}$  podem apresentar elevada intensidade de emissão. Além disso, devido à blindagem dos orbitais  $4f$  pelos orbitais preenchidos e externos  $5s^2$  e  $5p^6$ , a emissão proveniente das transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  são pouco influenciadas pelo ambiente químico, de modo que os espectros de emissão dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  apresentam linhas finas em região espectral característica.

#### 1.1.2. Íons $\text{Eu}^{3+}$ : sonda espectroscópica analítico-estrutural

Dentre os íons  $\text{Ln}^{3+}$ , o íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta emissão intensa na região da cor vermelha do espectro eletromagnético, com pureza de cor e tempo de vida da ordem de milissegundos. As principais linhas observadas no espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  são atribuídas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (ver níveis de energia na **Figura 1**). A análise do perfil espectral de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , ou seja, das linhas atribuídas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , pode fornecer informações sobre a microssimetria ao redor íon  $\text{Eu}^{3+}$  (BINNEMANS, 2015; BUNZLI; ELISEEVA, 2011), característica que permite que este íon, em particular, seja empregado como sonda espectroscópica analítico-estrutural.

A **Tabela 1** mostra as principais características das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (BINNEMANS, 2015). É possível observar que todas as transições são induzidas por dipolo elétrico (DE), exceto a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , induzida por dipolo magnético (DM) e por isso sua intensidade independe da simetria e do ambiente químico.

**Tabela 1.** Características das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  observadas nos espectros de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

| Transição                 | Induzida por | Região / nm | Características                                                                    |
|---------------------------|--------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ | DE           | 570-585     | Proibida por $\Delta J$ , observada em simetria sem centro de inversão             |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ | DM           | 585-605     | Intensidade independente da simetria e do ambiente químico                         |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ | DE           | 605-640     | Hipersensível, intensidade fortemente dependente da simetria e do ambiente químico |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ | DE           | 640-660     | Proibida por $\Delta J$                                                            |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ | DE           | 680-715     | Intensidade dependente da simetria e do ambiente químico, mas não é hipersensível  |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ | DE           | 740-770     | Proibida por $\Delta J$ , raramente observada                                      |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ | DE           | 810-840     | Raramente observada                                                                |

A regra de seleção derivada da teoria de Judd-Ofelt enuncia que  $\Delta J$  deve ser igual a 0, -1 ou +1 para transições induzidas por DM (BINNEMANS, 2015). Logo, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é permitida por  $\Delta J$ . Além disso, por ser induzida por DM, sua intensidade independe da simetria e do ambiente químico.

De acordo com a regra de seleção derivada da teoria de Judd-Ofelt,  $\Delta J$  deve ser igual a 2, 4 ou 6 para as transições induzidas por DE provenientes do nível  $^5D_0$  (BINNEMANS, 2015). Logo, das transições induzidas por DE, apenas as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$  são permitidas. Dessas, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , por apresentar  $\Delta J \leq 2$ , é considerada hipersensível, ou seja, sua intensidade é fortemente dependente da simetria e do ambiente químico ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo mais intensa em menores simetrias.

As transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  são proibidas pela regra de seleção de  $\Delta J$ . No entanto, podem ser observadas nos espectros de emissão devido ao efeito de mistura de J (*J-mixing effect*) dos níveis  $^7F_0$  e  $^7F_3$  com os níveis  $^7F_J$  ( $J = 2, 4$  e  $6$ ) (BINNEMANS, 2015). A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  é útil na determinação da presença de íons  $\text{Eu}^{3+}$  não-equivalentes em um determinado meio. Ambos os níveis  $^5D_0$  e  $^7F_0$  não são desdobrados pela ação do campo cristalino, pois possuem  $J = 0$ . Dessa maneira, uma única linha é esperada para esta transição. A observação de mais de uma linha ou mesmo de uma assimetria na linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  indica a presença

de íons  $\text{Eu}^{3+}$  não-equivalentes, em sítios distintos por exemplo. É válido ressaltar que o número de linhas atribuídas à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  não corresponde ao número de espécies não-equivalentes, pois esta transição é observada somente quando a simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  não possui centro de inversão.

As transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$  são raramente observadas. Por apresentarem menor energia, são mais facilmente suprimidas por processos de relaxação multifônon. Além disso, aparecem na faixa espectral de menor eficiência dos detectores utilizados na maioria dos espectrofluorímetros comerciais.

### 1.1.3. Parâmetros relacionados à luminescência

Alguns parâmetros podem fornecer informações importantes sobre as propriedades luminescentes de um material. No caso particular dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , pode-se considerar uma série de parâmetros através dos quais é possível correlacionar as propriedades luminescentes à simetria, ao campo cristalino e à dinâmica do estado excitado.

#### 1.1.3.1. Relações de intensidades

As relações de intensidades  $R_{21}$  e  $R_{02}$ , determinadas a partir dos espectros de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , são parâmetros importantes que fornecem informações sobre simetria e campo cristalino. As relações de intensidades  $R_{21}$  e  $R_{02}$  são expressas pelas **Equações 2 e 3**, nas quais  $I_{0 \rightarrow 0}$ ,  $I_{0 \rightarrow 1}$  e  $I_{0 \rightarrow 2}$  correspondem à intensidade de emissão proveniente das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , respectivamente e seus valores podem ser obtidos a partir dos espectros de emissão, calculando a área integrada das linhas atribuídas às respectivas transições.

$$R_{21} = \frac{I_{0 \rightarrow 2}}{I_{0 \rightarrow 1}} \quad \text{Equação 2}$$

$$R_{02} = \frac{I_{0 \rightarrow 0}}{I_{0 \rightarrow 2}} \quad \text{Equação 3}$$

Como discutido na Subseção 1.1.2, a intensidade da linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  depende fortemente da simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto a intensidade da linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  independe do ambiente químico. A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  torna-se mais intensa à medida que a simetria do sítio

ocupado pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$  diminui. Dessa maneira, maiores valores do parâmetro  $R_{21}$  indicam ambientes químicos menos simétricos.

A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  é estritamente proibida pela regra de seleção de  $\Delta J$  derivada da teoria de Judd-Ofelt (BINNEMANS, 2015; JUDD, 1962; OFELT, 1962). No entanto, pode ser observada nos espectros de emissão devido ao efeito de mistura de J (*J-mixing effect*) do nível  $^7\text{F}_0$  com os níveis  $^7\text{F}_J$  ( $J = 2, 4$  e  $6$ ), principalmente com o nível  $^7\text{F}_2$  ou mesmo devido à mistura de estados relacionados à transferência de carga com as funções de onda da configuração  $4f^6$  (BINNEMANS, 2015). Estes efeitos de mistura de níveis estão associados a perturbações do campo cristalino. Assim, quanto maiores as perturbações do campo cristalino, maiores as misturas entre os níveis e conseqüentemente, mais intensa a linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , resultando em valores maiores do parâmetro  $R_{02}$  (ADATI, 2010; ARAÚJO, et al., 2002; MALTA, et al., 1997; MONTEIRO, 2010).

#### 1.1.3.2. Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  (JUDD, 1962; OFELT, 1962), expressam informações acerca do campo ligante e da simetria local ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\Omega_2$ ) e de efeitos de longo alcance e também de simetria ( $\Omega_4$ ) (ADATI, 2010; MONTEIRO, 2010). Esses parâmetros podem ser determinados experimentalmente a partir da intensidade de emissão proveniente das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  ( $I_{0 \rightarrow 1}$ ),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ( $I_{0 \rightarrow 2}$ ) e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  ( $I_{0 \rightarrow 4}$ ) calculadas pelas áreas integradas das linhas atribuídas às respectivas transições. Experimentalmente, é difícil medir a intensidade de emissão absoluta, no entanto, no caso dos espectros de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , é possível substituir a medida absoluta por uma relativa ao considerar a intensidade de emissão proveniente da transição induzida por dipolo magnético  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  ( $I_{0 \rightarrow 1}$ ) como referência para transições a partir do nível emissor  $^5\text{D}_0$  (BINNEMANS, 2015).

Nos espectros de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , a intensidade de emissão proveniente da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $I_{0 \rightarrow J}$ ) é dada pela **Equação 4**, onde  $\sigma_{0 \rightarrow J}$  é a energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) do baricentro da linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ,  $A_{0 \rightarrow J}$  é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein da respectiva transição e  $N_0$  é a população do nível emissor  $^5\text{D}_0$  (ADATI, 2010; MALTA, et al., 1997; MONTEIRO, 2010).

$$I_{0 \rightarrow J} = \sigma_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0$$

**Equação 4**

No caso da transição referência  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , os valores de  $I_{0 \rightarrow 1}$  e  $\sigma_{0 \rightarrow 1}$  podem ser obtidos a partir do espectro de emissão. Já o valor de  $A_{0 \rightarrow 1}$  é expresso pela **Equação 5**, onde  $n$  representa o índice de refração do meio.

$$A_{0 \rightarrow 1} = 0,31 \times 10^{-11} n^3 (\sigma_{0 \rightarrow 1})^3 \quad \text{Equação 5}$$

A população  $N_0$  é a mesma para todas as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , visto que essas transições ocorrem a partir do mesmo nível emissor  $^5D_0$ . Sendo assim, é possível estabelecer uma relação entre as intensidades e a energia das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 2$  ou  $4$ ) com a intensidade e a energia da transição referência  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , como mostra a **Equação 6** (ARAÚJO, et al., 2002; SÁ, et al., 2000). Os valores de  $I_{0 \rightarrow J}$  e  $\sigma_{0 \rightarrow J}$  para as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 2$  ou  $4$ ) podem ser obtidos a partir do espectro de emissão, sendo possível então determinar os valores de  $A_{0 \rightarrow 2}$  e  $A_{0 \rightarrow 4}$  pela **Equação 6**.

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{I_{0 \rightarrow J}}{I_{0 \rightarrow 1}} \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} A_{0 \rightarrow 1} \quad \text{Equação 6}$$

De posse dos valores do coeficiente de emissão espontâneo  $A_{0 \rightarrow 2}$  e  $A_{0 \rightarrow 4}$ , é possível calcular os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  a partir das **Equações 7** e **8** (ARAÚJO, et al., 2002; MALTA, et al., 1997; SÁ, et al., 2000), respectivamente.

$$\Omega_2 = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow 2}}{4e^2 (\sigma_{0 \rightarrow 2})^3 [n(n^2 + 2)^2 / 9] \left\langle ^7F_2 \| U^{(2)} \| ^5D_0 \right\rangle^2} \quad \text{Equação 7}$$

$$\Omega_4 = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow 4}}{4e^2 (\sigma_{0 \rightarrow 4})^3 [n(n^2 + 2)^2 / 9] \left\langle ^7F_4 \| U^{(4)} \| ^5D_0 \right\rangle^2} \quad \text{Equação 8}$$

Nas **Equações 7** e **8**,  $\hbar = h/2\pi$ , sendo  $h$  a constante de Planck,  $e$  é a carga elementar,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e o termo  $\langle ^7F_J \| U^{(J)} \| ^5D_0 \rangle^2$  corresponde aos elementos diagonalizados da matriz reduzida ao quadrado, cujos valores são 0,0032 e 0,0023 para  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , respectivamente.

Analisando a **Equação 7**, observa-se que o parâmetro  $\Omega_2$  é diretamente proporcional ao coeficiente de emissão espontânea de Einstein  $A_{0 \rightarrow 2}$ , que depende da

relação de intensidades  $I_{0 \rightarrow 2} / I_{0 \rightarrow 1}$ . Logo,  $\Omega_2$  é diretamente proporcional ao parâmetro  $R_{21}$  e ambos estão relacionados à simetria local ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### 1.1.3.3. Tempo de vida

O tempo de vida de um material luminescente está relacionado ao tempo médio que o material permanece em seu estado excitado até que a emissão espontânea ocorra e pode ser descrito a partir da diminuição da população do nível emissor em função do tempo após cessada a excitação (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011). Por definição matemática, o tempo de vida é o tempo necessário para que, uma vez cessada a excitação, a população do nível emissor seja igual a  $1/e$  (36,8%) da população inicial (BINNEMANS, 2015). Dessa maneira, o tempo de vida pode ser determinado a partir da curva de decaimento da emissão do material luminescente, obtida utilizando lâmpada de excitação pulsada, que permite a excitação da amostra e a detecção de sua emissão com atraso temporal.

Considerando um material luminescente no qual os níveis emissores apresentam o mesmo tempo de vida, as curvas de decaimento da emissão obedecem a uma função de decaimento exponencial de primeira ordem, expressa pela **Equação 9**, onde  $I_0$  é a intensidade de emissão inicial (no tempo zero),  $t$  é o atraso temporal, ou seja, o tempo decorrido após cessada a excitação,  $I(t)$  é a intensidade de emissão no tempo  $t$  e  $\tau$  é o tempo de vida.

$$I(t) = I_0 e^{(-t/\tau)}$$

**Equação 9**

O valor do parâmetro  $\tau$  pode ser determinado ajustando uma função de decaimento exponencial de primeira ordem à curva de decaimento da emissão obtida experimentalmente. Por se tratar de um decaimento exponencial de primeira ordem, a curva de decaimento da emissão é linear quando o eixo das ordenadas,  $I(t)$ , é apresentado em escala logarítmica de base neperiana. Esse comportamento é esperado quando os níveis emissores apresentam o mesmo tempo de vida. Se houver níveis emissores com tempos de vida diferentes, haverá desvios do comportamento exponencial de primeira ordem, pois a curva de decaimento da emissão passará a ser representada pelo modelo multiexponencial, ou seja, pela soma das exponenciais de primeira ordem que representam cada um dos diferentes tempos de vida (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011; SILVA, 2008).

É importante destacar que o tempo de vida determinado experimentalmente pode ser diferente do tempo de vida intrínseco do nível emissor, pois leva em consideração o tempo requerido para a população deste nível a partir de processos de transferência, retrotransferência e decaimentos não-radiativos de energia a partir dos níveis excitados de maior energia até o nível emissor (FERREIRA, et al., 2012). Nesse caso, o tempo de vida medido é maior que o tempo de vida intrínseco e pode ser denominado tempo de decaimento.

#### 1.1.3.4. Taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e eficiência quântica

Uma vez populado o nível emissor, as taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) definem a eficiência quântica  $\eta$  do nível emissor  $^5D_0$ , como mostra a **Equação 10** (ARAÚJO, et al., 2002).

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Equação 10}$$

A taxa de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) é obtida pela soma dos coeficientes de emissão espontânea de Einstein  $A_{0 \rightarrow J}$  de todas as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (SÁ, et al., 2000), os quais podem ser calculados pelas **Equações 5 e 6**. De posse do valor de  $A_{rad}$ , a taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) pode ser calculada através da **Equação 11** (ARAÚJO, et al., 2002; SÁ, et al., 2000), que relaciona o tempo de vida medido experimentalmente às taxas de decaimento  $A_{rad}$  e  $A_{nrad}$ .

$$\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad \text{Equação 11}$$

## 1.2. Cintiladores

Cintiladores são materiais capazes de absorver radiações de alta energia denominadas radiações ionizantes, seja de natureza eletromagnética (raios X e raios  $\gamma$ ) ou corpuscular (elétrons, prótons, nêutrons etc.) e convertê-las eficientemente em radiação ultravioleta, visível ou infravermelho próximo através de uma cadeia de eventos sequenciais caracterizados por constantes de tempo bem definidas e mensuráveis (BLASSE, 1995; LECOQ, et al., 2006a). Essa cadeia de eventos é denominada mecanismo de cintilação.

Devido à capacidade de conversão de radiações ionizantes em radiações de menores energias, esses materiais são utilizados na detecção de radiações altamente energéticas e possuem aplicações em física de alta energia, inspeção e segurança, dosimetria, medicina nuclear, geração de imagens médicas, dentre outras áreas (GRESKOVICH; DUCLOS, 1997; PEURRUNG, 2008). De fato, todas as modalidades de geração de imagens médicas que requerem a detecção de fótons de alta energia fazem uso de materiais cintiladores (MOSES, 1999; VAN EIJK, 2001). Estas modalidades incluem radiografia planar de raios X (*planar x-ray imaging*), tomografia computadorizada (*CT, computed tomography*) e tomografia por emissão de pósitrons (*PET, positron emission tomography*).

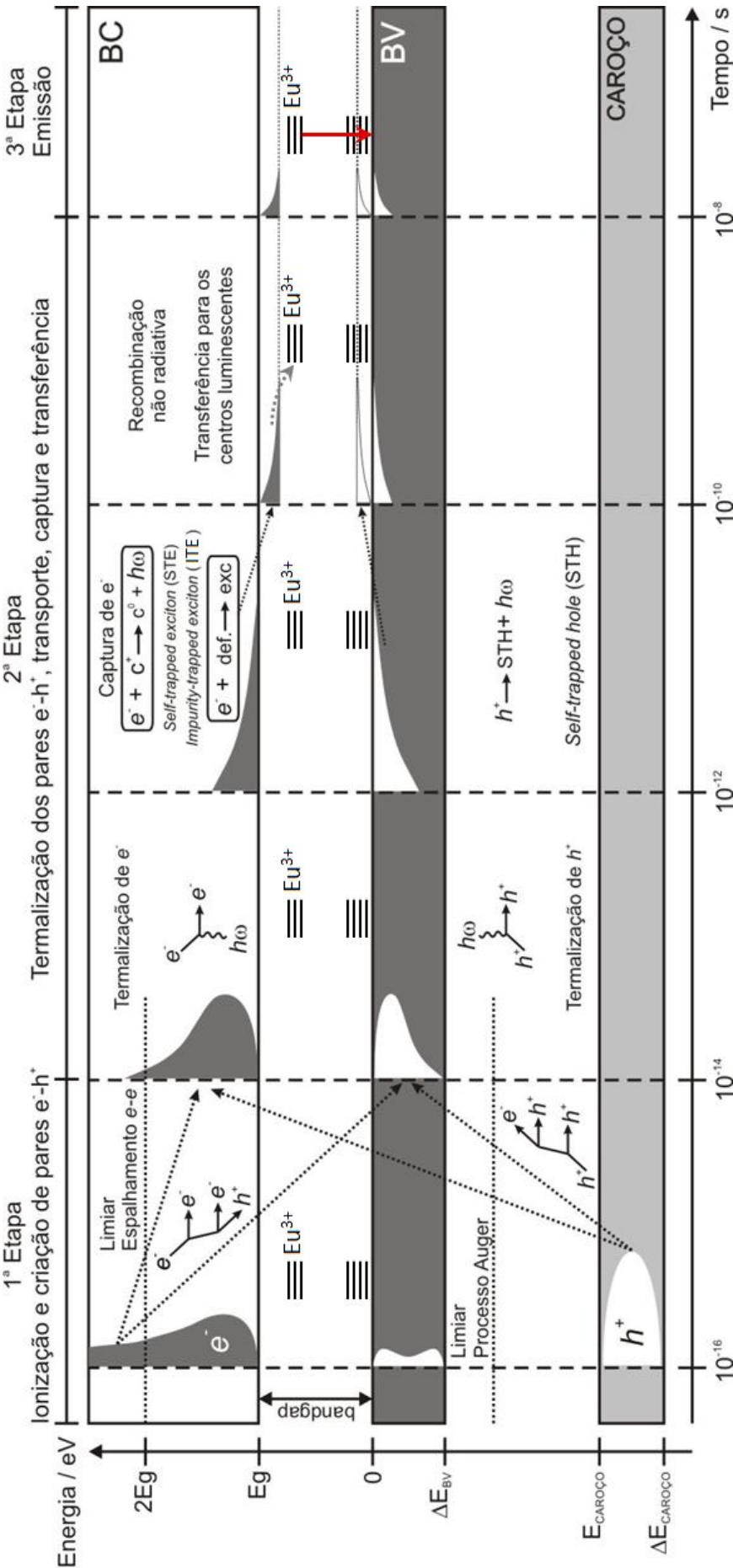
#### 1.2.1. Mecanismo de cintilação

Em geral, o mecanismo de cintilação pode ser dividido em três etapas (DERENZO, et al., 2003; WEBER, 2002). A **Tabela 2** mostra as etapas do mecanismo de cintilação e o intervalo de tempo característico dos processos envolvidos em cada etapa. O mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos, com a representação das etapas, energias e tempos envolvidos, é apresentado na **Figura 2** (LECOQ, et al., 2006a).

**Tabela 2.** Descrição das etapas, processos e tempos característicos envolvidos no mecanismo de cintilação em sólidos inorgânicos.

| Etapa    | Processos                 | Tempo / s                    |
|----------|---------------------------|------------------------------|
| Primeira | Conversão de energia      | $10^{-18} < \tau < 10^{-12}$ |
| Segunda  | Termalização e transporte | $10^{-16} < \tau < 10^{-12}$ |
|          | Transferência             | $10^{-12} < \tau < 10^{-8}$  |
| Terceira | Emissão de luz            | $\tau > 10^{-10}$            |

**Figura 2.** Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos. Representação das etapas, processos e tempos característicos envolvidos no mecanismo de cintilação em sólidos inorgânicos.



Fonte: Elaborada pelo autor. Adaptada de (LECOQ, et al., 2006b).

Na primeira etapa (conversão de energia), a absorção de um fóton de radiação ionizante provoca a ionização com a consequente formação de buracos nas camadas mais internas dos elementos constituintes do material. Esse processo desencadeia uma série de processos que incluem o decaimento radiativo dos elétrons das camadas superiores com a emissão de raios X secundários, decaimento não-radiativo (processo Auger - ejeção de elétrons secundários) e espalhamento inelástico elétron-elétron. Essa cascata de eventos acarreta na diminuição gradativa da energia envolvida nos fenômenos decorrentes da absorção do fóton de radiação ionizante até a energia de limiar de ionização. Tipicamente, essa etapa envolve de duas a sete vezes a energia para se criar um par elétron-buraco (*bandgap* do sólido) e ocorre num intervalo de tempo de  $10^{-18}$  a  $10^{-12}$  segundos.

Na segunda etapa (termalização, transporte e transferência), quando a energia se iguala à energia de limiar de ionização, apesar de ser insuficiente para provocar a ejeção de elétrons do material, a energia é capaz de promover transições entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), resultando na formação de pares elétrons-buraco ( $e^-h^+$ ). Relaxações elétron-fônon e transições intrabandas promovem a “termalização” dos pares  $e^-h^+$ , isto é, a diminuição da energia do par  $e^-h^+$  até as bordas das bandas de valência e condução. Durante o processo de migração (transporte) de elétrons e buracos, esses portadores de carga podem recombinar-se com centros de carga positiva ( $c^+$ , defeitos criados devido à ionização do material) gerando fônons de rede ( $\hbar\omega$ ), ficar aprisionados em defeitos intrínsecos do material (*STE, self-trapped excitons*) ou em defeitos extrínsecos, ou seja, em impurezas (*ITE, impurity trapped excitons*).

Durante o processo de transporte, a atração entre elétron e buraco introduz níveis rasos abaixo da banda de condução, nos quais um elétron “ligado” a um buraco pode ficar aprisionado (AHMED, 2007). Como consequência, tem-se a formação de um éxciton auto-aprisionado, *STE*. No caso particular de compostos dopados com íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ), a incidência de fótons energéticos ou mesmo a cascata de eventos decorrente da incidência desses fótons pode promover transições  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  nos íons  $\text{Ln}^{3+}$  devido à captura de buracos por esses íons. Os níveis  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  localizam-se próximos à banda de condução, assim, se houver um acoplamento forte entre os níveis  $5d$  do íon  $\text{Ln}^{3+}$  e a banda de condução da matriz, o elétron  $5d$  pode ficar deslocalizado na banda de condução. Consequentemente, o íon lantanídeo ioniza e assume o estado de oxidação

tetravalente ( $\text{Ln}^{4+}$ ), introduzindo níveis e defeitos que atuam como armadilhas e podem capturar elétrons para formar éxcitons aprisionados em impurezas, *ITE* (BELSKY; KRUPA, 1999). Todos esses processos (termalização e transporte) ocorrem em uma escala de tempo de  $10^{-16}$  a  $10^{-12}$  segundos (LECOQ, et al., 2006b; NIKL, 2006; NIKL; LAGUTA; VEDDA, 2008).

Ainda na segunda etapa, os centros luminescentes podem ser excitados pelo impacto com elétrons quentes (*hot electrons*) durante o processo de termalização, pela subsequente captura de pares  $e^-h^+$  ou ainda pelo processo de transferência de energia entre sensibilizador e ativador. Os processos de excitação dos centros luminescentes (transferência) ocorrem num intervalo de tempo de  $10^{-12}$  a  $10^{-8}$  segundos.

Finalmente, na terceira etapa (emissão de luz), o centro luminescente excitado retorna ao estado fundamental pelo processo de supressão não-radiativa ou pela emissão de fótons (processo radiativo). O tempo do processo radiativo está relacionado ao tempo de vida do nível emissor do centro luminescente.

A eficiência total de cintilação de um material está relacionada às três etapas do mecanismo de cintilação e pode ser representada pela **Equação 12**, onde  $\beta$  é a eficiência da primeira etapa referente à absorção e formação de pares  $e^-h^+$ ,  $S$  é a eficiência da segunda etapa referente aos mecanismos de transferência de energia e  $Q$  é a eficiência da terceira etapa referente à emissão do centro luminescente (LEMPICKI; WOJTOWICZ; BERMAN, 1993).

$$\eta = \beta S Q, \quad \text{com } 0 \leq \eta, \beta, S, Q \leq 1$$

**Equação 12**

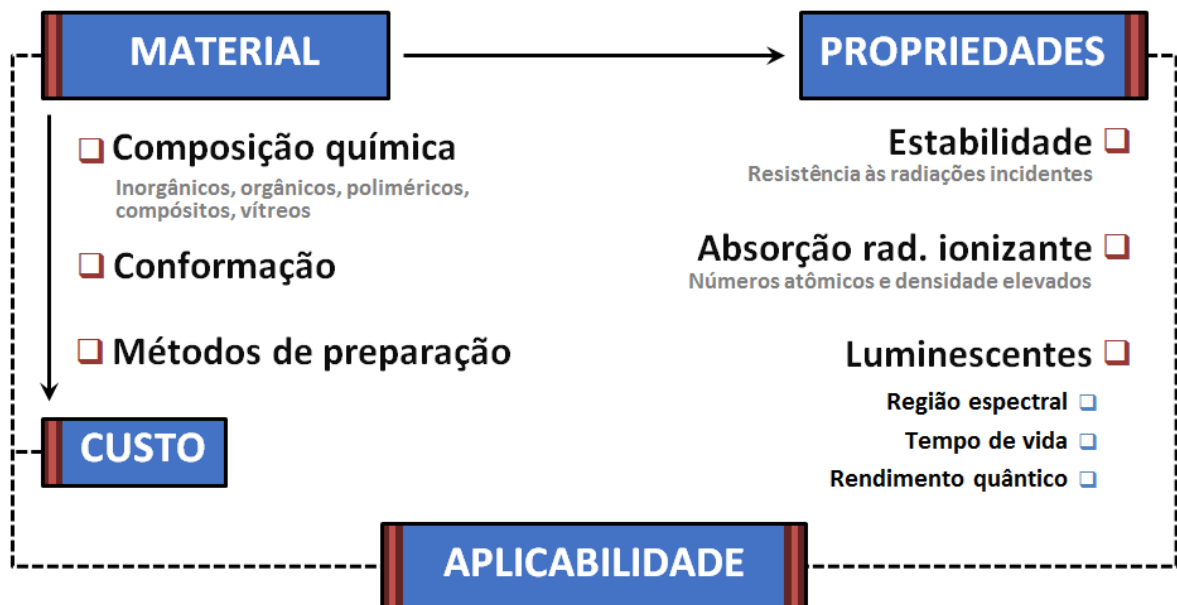
### 1.2.2. Características de cintiladores de alto desempenho

Atualmente, a necessidade de pesquisa na área de cintilação é fundamentalmente importante, pois todos os materiais utilizados nas mais diversas aplicações ainda precisam ter uma ou mais de suas propriedades melhoradas (WEBER, 2002). Com o avanço da ciência e engenharia de materiais, é possível modelar materiais cintiladores promissores e de alto desempenho a fim de minimizar as deficiências com relação à aplicabilidade desses materiais nas diversas áreas.

Nesse ponto vale ressaltar que são inúmeras as propriedades de um material diretamente relacionadas com seu desempenho quando utilizado como cintilador em

um dispositivo, visto que o mecanismo de cintilação é complexo e depende de várias características do material, que incluem composição química, conformação e um conjunto de propriedades físico-químicas e espectroscópicas. Além disso, o método de preparação e o custo também são importantes na definição da aplicabilidade de um material como cintilador. A **Figura 3** ilustra o conjunto de características importantes na definição da aplicabilidade de um material como cintilador de alto desempenho (CEBIM, 2008; DERENZO, et al., 2003; GRABMAIER, 1994; GRESKOVICH; DUCLOS, 1997; LECOQ, 1994; NIKL, 2006).

**Figura 3.** Características importantes na definição da aplicabilidade de um material como cintilador de alto desempenho.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Cada aplicação requer um material com um conjunto específico de propriedades estruturais e ópticas. Em geral, a composição química, a conformação e o método de preparação definem o custo e as propriedades desejadas para um cintilador eficientes, as quais incluem estabilidade físico-química, elevada absorção da radiação ionizante e propriedades luminescentes atreladas à aplicação de interesse.

No que diz respeito à absorção da radiação ionizante, quanto maior a capacidade do cintilador na absorção da radiação ionizante, maior será a eficiência  $\beta$  relacionada à primeira etapa do mecanismo de cintilação. No caso particular de

materiais utilizados na detecção de raios X, a **Equação 13** descreve como um feixe incidente de raios X de intensidade  $I_0$  é atenuado ao atravessar um material de espessura  $x$  e coeficiente de atenuação mássico de raios X igual a  $\mu$ .

$$I_{(x)} = I_0 e^{-\mu x}$$

**Equação 13**

O coeficiente de atenuação mássico de raios X,  $\mu$ , é característico de cada material e é dado pelo produto da densidade ( $\rho$ ) pelo coeficiente de atenuação mássico de raios X específico ( $\mu_e$ ), que depende diretamente do número atômico dos elementos que constituem o material. Dessa forma, quanto maior a densidade do material e quanto mais pesados os elementos que o constituem, maior será o valor de  $\mu$  e conseqüentemente, maior será a atenuação da radiação X pelo material, ou seja, maior a absorção de raios X.

Com relação às propriedades luminescentes, destacam-se os aspectos relacionados à região espectral de emissão, ao tempo de vida e ao rendimento quântico. A região espectral de emissão determina o tipo de fotodetector a ser utilizado, pois o espectro de emissão do cintilador deve coincidir com a região do espectro de maior sensibilidade dos fotodetectores empregados nos dispositivos (MIURA, 2006), que atualmente é, em sua maioria, na região azul e verde do espectro eletromagnético. O tempo de vida característico do processo de emissão de luz também é importante, pois cada aplicação apresenta um intervalo de tempo de vida ótimo para o desempenho adequado do dispositivo que faz uso do material cintilador. Por exemplo, na obtenção de imagens para aplicações médicas, tempos de vida da ordem de milissegundos (ms) são satisfatórios em radiografia planar de raios X, pois a obtenção da imagem é estática. Já em aplicações que requerem a geração de imagens sucessivas (dinâmicas), é importante que o tempo de vida seja da ordem de microssegundos ( $\mu s$ ) ou nanossegundos (ns) para aumentar a qualidade e a resolução temporal das imagens. Finalmente, cintiladores com alto rendimento quântico são capazes de converter maior porcentagem da radiação ionizante incidente em luz, aumentando a sensibilidade na detecção dos fótons emitidos e reduzindo a quantidade de material necessária para sua aplicação. No caso de aplicações em imagens médicas, materiais com altos rendimentos quânticos permitem a obtenção de imagens com maior resolução espacial mesmo com a incidência de doses menores de radiação nos pacientes.

Nesse contexto, diversos materiais contendo íons lantanídeos, por apresentarem propriedades físico-químicas e espectroscópicas singulares, têm atendido aos requisitos exigidos em cintilação de alto desempenho e têm sido utilizados como cintiladores em várias aplicações (YANAGIDA, 2013).

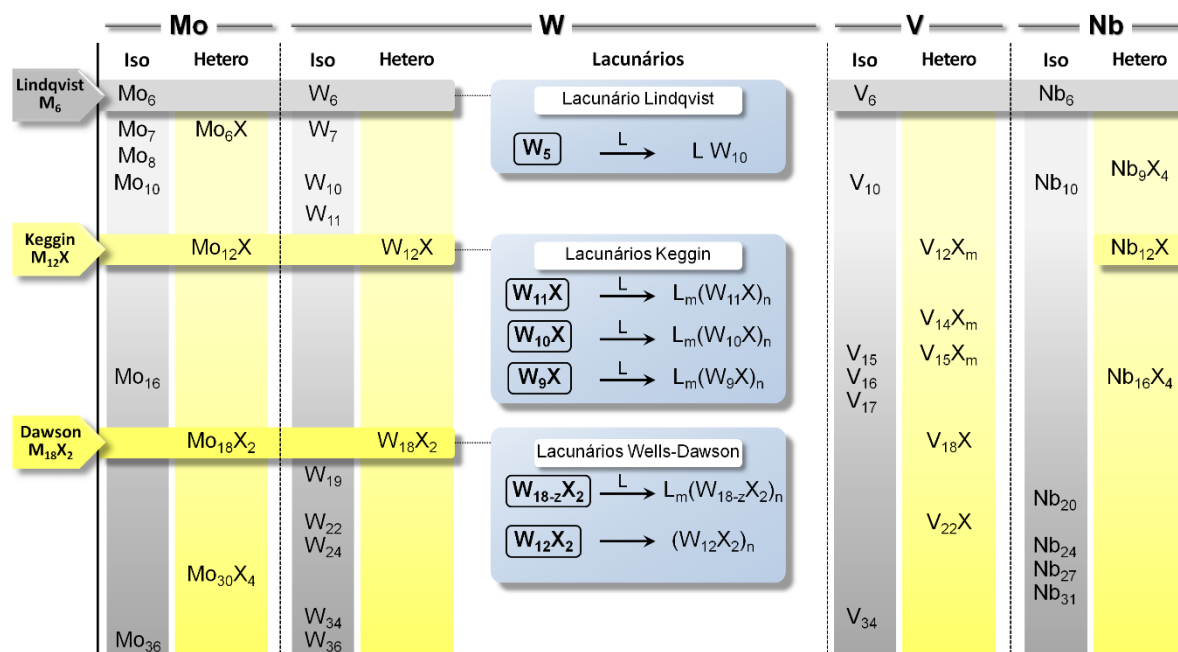
### 1.3. Polioxometalatos

Uma classe de materiais cintiladores em potencial são os polioxometalatos contendo íons  $\text{Ln}^{3+}$  em sua composição, pois além das propriedades luminescentes características dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , estes compostos podem ser preparados a partir de rotas sintéticas simples, de baixo custo e em diferentes conformações.

Polioxometalatos são compostos inorgânicos que podem ser definidos como *nanoclusters* de óxidos de metais de transição (principalmente vanádio, nióbio, molibdênio e tungstênio), uma vez que suas estruturas se assemelham a fragmentos discretos desses óxidos metálicos, com tamanho e geometria definidos (FAN; HAO; WEI, 2012). Com relação à estrutura, os polioxometalatos são constituídos de poliedros de coordenação do tipo  $(\text{MO}_x)_n$ , nos quais M representa um íon metálico (V, Nb, Mo ou W) com elevado número de oxidação e encontra-se deslocado com relação aos vértices que formam a superfície do poliedro devido às interações do tipo  $\pi$  M-O. Em geral, esses poliedros são aniônicos, portanto podem se coordenar a cátions, originando *clusters* de estruturas ainda mais complexas de fórmula geral  $\text{L}_m(\text{MO}_x)_n$ , onde L é um cátion de metal de transição (LONG; TSUNASHIMA; CRONIN, 2010).

Os princípios do *design* estrutural de um polioxometalato são, em sua maioria, empíricos. Os polioxometalatos representam uma classe de materiais cuja complexidade estrutural se deve à diversidade de combinações possíveis entre os poliedros de coordenação do tipo  $(\text{MO}_x)_n$ , originando compostos com diferentes estruturas, além de uma série de isômeros, como mostra a **Figura 4**. Os polioxometalatos, além de assumirem uma grande variedade de estruturas com propriedades físicas e químicas características, também podem atuar como blocos de construção na preparação de novos materiais com potencial aplicação em diversas áreas das ciências exatas e biológicas (LONG; TSUNASHIMA; CRONIN, 2010; OUAHAB, 1998).

**Figura 4.** Diversidade estrutural e classificação dos polioxometalatos.



**Fonte:** Elaborada pelo autor. Adaptada de (LONG; TSUNASHIMA; CRONIN, 2010).

Apesar da complexidade estrutural, em geral, os métodos para a obtenção de polioxometalatos são simples, consistindo basicamente da acidificação de uma solução aquosa contendo o oxiânion de interesse. Experimentalmente, as rotas para obtenção de polioxometalatos requerem um pequeno número de etapas ou ainda, por vezes, uma única etapa (*one-step synthesis*). Por exemplo, a acidificação de uma solução de tungstato de sódio resulta em fragmentos de poliedros do tipo  $(WO_x)$ , a partir dos quais ocorre a nucleação para a formação dos *clusters*  $(WO_x)_n$  (LONG; TSUNASHIMA; CRONIN, 2010). Tradicionalmente, este é o método padrão para a preparação de polioxometalatos. Contudo, os aspectos relacionados à síntese podem ser estendidos, por exemplo, com a adição de cátions metálicos ou orgânicos que podem se coordenar aos *clusters* ou com o uso de misturas de solventes orgânicos ao meio aquoso. As variáveis que podem ser exploradas na síntese de polioxometalatos envolvem (i) a concentração do oxiânion, (ii) o pH, (iii) o solvente, (iv) a presença de íons ou ligantes adicionais e (v) as condições do processo (temperatura, pressão, refluxo, microondas etc.).

Devido às potencialidades dessa classe de materiais, o estudo dos polioxometalatos, que data de quase dois séculos, intensificou-se a partir de 1990. O avanço de técnicas computacionais e de caracterização, juntamente com o

desenvolvimento de novos métodos de preparação, contribuiu para o desenvolvimento da química destes compostos, possibilitando a integração destes na modelagem de materiais multifuncionais arquitetados em nanoescala (LONG; BURKHOLDER; CRONIN, 2007; SONG, et al., 2011).

Fundamentalmente, essa classe de compostos inorgânicos tem se mostrado promissora para aplicações em catálise, biomedicina, química analítica, eletroquímica e em ciência dos materiais. Nesta última área, destaca-se a potencialidade dos polioxometalatos serem utilizados como materiais multifuncionais em dispositivos com propriedades elétricas, ópticas e magnéticas únicas (LIU; TANG, 2010). No entanto, a aplicação dos polioxometalatos como materiais multifuncionais em dispositivos tecnológicos ainda requer o desenvolvimento de métodos para orientar e integrar esses *clusters* em conformações específicas, tais como a preparação de filmes, por exemplo.

As propriedades emergentes dos sistemas baseados em polioxometalatos estão atreladas à sua estrutura, composição e conformação. Nesse contexto, a utilização de íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) na composição de polioxometalatos do tipo  $\text{L}_m(\text{MO}_x)_n$ , onde  $\text{L} = \text{Ln}^{3+}$  tem sido de grande interesse devido às propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas desses elementos.

No que tange às propriedades ópticas, o uso de lantanídeos sempre foi destacado por possuírem propriedades luminescentes ímpares, como emissão intensa na região visível do espectro eletromagnético (com pureza de cor) cujo tempo de vida varia de  $10^{-9}$  a  $10^{-3}$  segundos, oferecendo perspectivas atrativas para a obtenção de dispositivos ópticos de alto desempenho. Além de apresentar as propriedades ópticas descritas, o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , como discutido na Subseção 1.1.2, tem sido empregado como sonda espectroscópica analítico-estrutural, pois o perfil espectral de emissão característico desse íon é sensível ao ambiente químico no qual se encontra, fornecendo informações sobre a microsimetria ao redor do centro luminescente (BINNEMANS, 2015; BUNZLI; ELISEEVA, 2011). Dessa forma, a utilização de  $\text{Eu}^{3+}$  na composição de polioxometalatos, além de garantir propriedades ópticas singulares ao material, ainda possibilita o estudo de mecanismos de excitação, transferência de energia e emissão nesses materiais, uma vez que estes processos são dependentes das interações e da organização dos centros luminescentes.

Dentre as possíveis aplicações dos polioxometalatos contendo lantanídeos, pode-se citar sua utilização como cintiladores, materiais capazes de converter

eficientemente radiações ionizantes em luz visível. Nesse contexto, o composto decatungstoeuropato de sódio,  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , apresenta elevados valores de eficiência quântica de luminescência quando excitado por radiação ultravioleta (ITO; YAMASE, 2006). Além disso, os elementos európio e tungstênio possuem elevado número atômico e consequentemente, elevados coeficientes de atenuação mássico de raios X, indicando que este material atende aos requisitos necessários para converter eficientemente raios X em luz visível. Assim, espera-se que o estudo das propriedades luminescentes do composto  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sob excitação de radiação ultravioleta e raios X possa revelar um material promissor para aplicação em dispositivos luminescentes e na detecção de radiações ionizantes.

#### **1.4. Filmes moleculares auto-organizados**

Um fator importante a ser considerado na busca por materiais luminescentes eficientes está relacionado à conformação, pois esta tem impacto direto no custo e na aplicabilidade do material. No caso particular da área de detecção de radiações ionizantes, por exemplo, há uma busca por novas conformações como alternativa ao uso de monocristais em dispositivos cintiladores (DERENZO, et al., 2003).

Atualmente, o controle da organização de blocos de construção moleculares em nível nanométrico é muito importante, não somente do ponto de vista da curiosidade científica, mas também para o desenvolvimento da próxima geração de dispositivos com propriedades elétricas, ópticas, químicas ou biológicas e aplicações em optoeletrônica, conversão e armazenamento de energia, catálise, sensoriamento, biotecnologia, dentre outras áreas (SAKAKIBARA; HILL; ARIGA, 2011; ZHUANG, et al., 2015).

Os processos de auto-organização ou automontagem oferecem grande potencial na construção, controle e manipulação de nanoarquiteturas, no entanto, esses processos em sistemas tridimensionais, como soluções ou sólidos, não são facilmente incorporados em dispositivos nanotecnológicos. Por sua vez, sistemas bidimensionais, como filmes finos nanoestruturados sobre a superfície de sólidos, possuem potencial aplicação em nanotecnologia e os processos de auto-organização ou automontagem desses sistemas tem sido cada vez mais estudados e empregados (SAKAKIBARA; HILL; ARIGA, 2011). Sendo assim, a avaliação da dinâmica de

interfaces. Em sistemas bidimensionais é importante na determinação de estratégias para a construção, controle e manipulação de nanoarquiteturas.

Uma das técnicas que se destaca na preparação de filmes finos nanoestruturados bidimensionais é a técnica de Langmuir-Blodgett (LB), a qual permite a deposição de monocamadas de um material de interesse em substrato sólido, com controle em nível molecular da espessura, da organização estrutural e consequentemente, das propriedades dos filmes preparados (FERREIRA, et al., 2005; PETTY, 1996).

Nesta técnica, as moléculas de interesse são espalhadas na superfície de um líquido denominado subfase (em geral, água) e então comprimidas por barreiras móveis que tocam a superfície da subfase, acarretando na auto-organização de um filme molecular na interface líquido-gás. Este filme molecular auto-organizado é uma monocamada com espessura de uma única molécula e é denominado filme de Langmuir (BIRDI, 2010; LANGMUIR, 1917a, 1917b, 1934, 1936). É importante ressaltar que a formação de um filme de Langmuir sobre uma subfase aquosa requer que o material disperso apresente características anfifílicas, ou seja, as moléculas devem possuir uma parte de sua estrutura com característica polar (a qual interagirá com a subfase aquosa) e uma parte de sua estrutura com característica apolar, geralmente cadeias carbônicas longas. O controle da organização estrutural do filme de Langmuir é realizado pelo monitoramento da pressão de superfície ( $\pi$ ) em função da área disponível por molécula na interface líquido-gás (TREDGOLD, 1987).

A pressão de superfície,  $\pi$ , é expressa pela **Equação 14**, na qual  $\gamma_0$  e  $\gamma$  correspondem à tensão de superfície da subfase na ausência e na presença da monocamada, respectivamente.

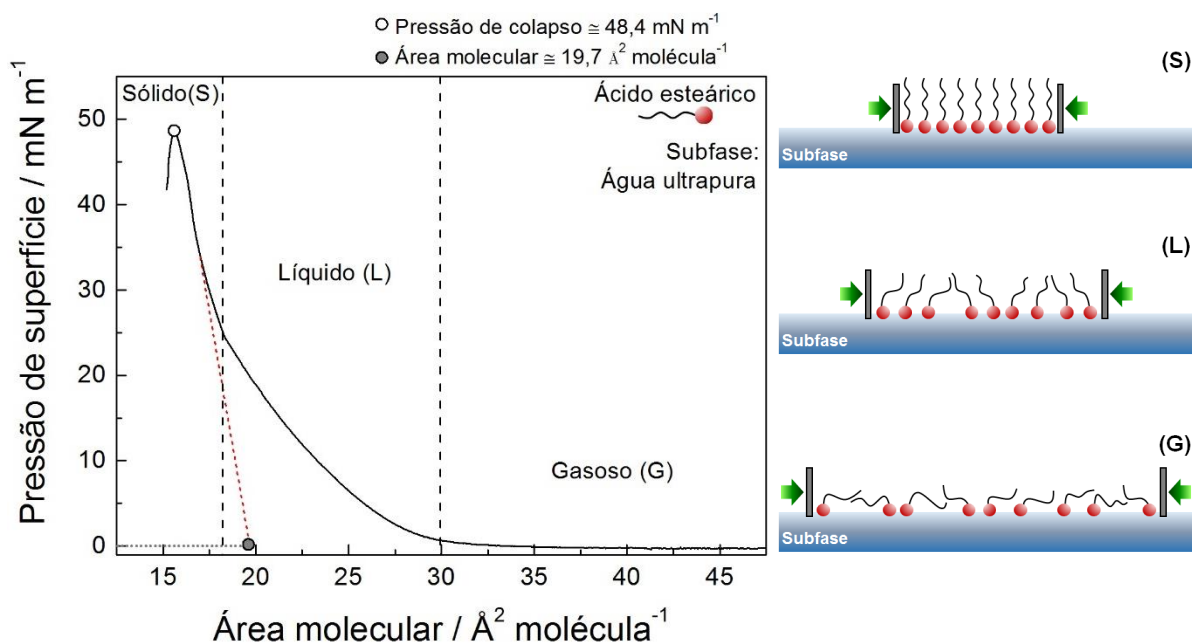
$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

**Equação 14**

À medida que a monocamada é comprimida pelas barreiras, a concentração da espécie anfifílica na interface líquido-gás aumenta, diminuindo a tensão de superfície do sistema ( $\gamma$ ) e consequentemente, aumentando os valores de  $\pi$ . A partir da isoterma de pressão de superfície em função da área disponível por molécula (isoterma  $\pi \times A$ ), é possível identificar as diferentes fases estruturais do filme, além de determinar a área molecular média na região de maior organização e o valor numérico da pressão de colapso. A **Figura 5** mostra a isoterma  $\pi \times A$  do ácido esteárico,

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ , molécula tradicionalmente empregada em filmes de Langmuir, pois é facilmente organizada em subfase aquosa.

**Figura 5.** Isoterma  $\pi \times A$  do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico preparado utilizando subfase de água ultrapura. À direita, representação esquemática das diferentes fases estruturais do filme na interface subfase-ar.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Os diferentes níveis de organização do filme de Langmuir podem ser monitorados analisando a isoterma  $\pi \times A$ , que apresenta três regiões distintas, denominadas estados análogos gasoso (G), líquido (L) e sólido (S). No início da compressão da monocamada, as moléculas encontram-se no estado análogo (G) e possuem área disponível suficiente para permanecerem afastadas umas das outras. A interação entre as moléculas é pequena e a pressão de superfície aumenta discretamente à medida que a monocamada é comprimida. Com a aproximação das moléculas, o sistema assume organização característica do estado análogo (L), no qual a interação entre as moléculas é maior e a compressão da monocamada resulta no aumento mais pronunciado da pressão de superfície. Finalmente, no estado análogo (S), o filme assume um arranjo compacto das moléculas e a pressão de superfície aumenta significativamente com a diminuição da área molecular. A partir desse ponto, a compressão da monocamada resulta no colapso do filme e na sobreposição das moléculas. A pressão de colapso do filme é definida como a pressão

de superfície atingida quando a compactação do filme de Langmuir é máxima. A área molecular média na região de maior organização é obtida a partir da extrapolação da reta que tangencia a isoterma no estado análogo sólido até o eixo das abscissas.

Após a preparação do filme de Langmuir, a monocamada auto-organizada pode ser transferida para um substrato sólido por imersão e/ou emersão vertical do substrato através da monocamada, resultando em um filme de Langmuir-Blodgett (filme LB) (BLODGETT, 1935; FERREIRA, et al., 2005; OLIVEIRA JUNIOR, 1992; PETERSON, 1990; ZASADZINSKI, et al., 1994). A espessura dos filmes LB pode ser controlada pela repetição do processo de deposição, permitindo a preparação de filmes com multicamadas altamente organizadas.

Muitos compostos contendo íons lantanídeos tem sido utilizados na preparação de filmes LB. No entanto, a maioria dos trabalhos se concentra em compostos de coordenação baseados em íons lantanídeos coordenados a ligantes orgânicos anfifílicos ou, quando o ligante não possui característica anfifílica, em misturas desses compostos de coordenação com ácidos graxos (PETTY, 1996).

No caso dos polioxometalatos, sua estrutura em geral não apresenta característica anfifílica, no entanto, o caráter aniônico desses *clusters* possibilita a interação eletrostática com surfactantes catiônicos, os quais possuem caráter anfifílico, de modo que filmes LB mistos de polioxometalatos organizados na presença de surfactantes catiônicos tem sido estudados nos últimos anos (CLEMENTE-LÉON, et al., 2005a), inclusive utilizando polioxometalatos baseados em íons  $\text{Ln}^{3+}$  (ITO; YAMASE, 2006; WANG, et al., 2004).

Dentre os polioxometalatos contendo íons  $\text{Ln}^{3+}$ , o composto  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  tem sido estudado porque apresenta elevados valores de eficiência quântica quando comparado com outros polioxometalatos conhecidos. Por ser solúvel em água, o heteropoliânion luminescente  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  em solução aquosa pode ser auto-organizado em filmes moleculares através da interação eletrostática com surfactantes catiônicos na interface líquido-gás (WANG, et al., 2004). As propriedades luminescentes de filmes LB do sistema misto surfactante/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  são reportadas na literatura, mostrando diferenças nas propriedades ópticas quando no sólido estendido (*bulk*) ou no filme LB (WANG, et al., 2004). Entretanto, poucos estudos sobre as propriedades luminescentes desses sistemas correlacionadas ao nível de organização foram reportados (WANG, et al., 2003). Assim, o estudo de filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett do sistema

misto surfactante/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> e das propriedades inerentes à sua organização se faz necessário.

Para correlacionar as propriedades luminescentes desse sistema em diferentes conformações (sólido, filme de Langmuir e filme LB), suas propriedades luminescentes também devem ser investigadas *in situ* durante o processo de auto-organização, ou seja, durante a preparação do filme de Langmuir. Esse monitoramento *in situ* é importante na caracterização desses filmes e na elucidação de mecanismos de excitação, transferência de energia e emissão, bem como na investigação dos efeitos da organização e das interações inter e intramoleculares nas propriedades espectroscópicas dos filmes auto-organizados. Apesar disso, medidas *in situ* da luminescência de filmes de Langmuir são muito pouco exploradas na literatura.

Nesse contexto, a sensibilidade espectral do íon Eu<sup>3+</sup> é fundamental para o estudo *in situ* das propriedades luminescentes do sistema misto surfactante/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> durante a preparação do filme de Langmuir, uma vez que é possível atrelar suas propriedades luminescentes aos diferentes níveis de organização da monocamada.

Sendo assim, é interessante estudar as propriedades luminescentes do polioxometalato [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> sob excitação de radiação ultravioleta ou raios X, no sólido Na<sub>9</sub>[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>].nH<sub>2</sub>O ou em filmes LB do sistema misto surfactante/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, para avaliar a potencial aplicação desses sistemas em dispositivos luminescentes ou na detecção de radiações ionizantes. Ainda sobre as diferentes conformações, o estudo *in situ* das propriedades fotoluminescentes durante a preparação de filmes de Langmuir desse sistema pode complementar suas caracterizações no que tange à relação entre as propriedades fotoluminescentes e a organização do sistema.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar as propriedades luminescentes do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , denominado decatungstoeuropato, em função de sua conformação em sólido estendido (*bulk*), filmes de Langmuir e filmes de Langmuir-Blodgett, com ênfase em medidas de espectroscopia de luminescência com excitação por radiação ultravioleta ou raios X.

### 2.2. Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, são previstos os objetivos específicos descritos a seguir:

- (i). Preparar o sólido decatungstoeuropato de sódio,  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .
- (ii). Caracterizar o sólido obtido por análise térmica (*Thermogravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis*, TGA/DTA), difração de raios X (*X-Ray Diffraction*, XRD), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR), espectroscopia vibracional de espalhamento RAMAN (*RAMAN Spectroscopy*), espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (*Ultraviolet-Visible Electronic Absorption Spectroscopy*, UV-Vis EAS), espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (*Ultraviolet Photoluminescence Spectroscopy*, UV-PLS) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (*X-Rays Excited Optical Luminescence*, XEOL).
- (iii). Preparar e estudar a auto-organização de filmes de Langmuir do sistema misto surfactante/polioxometalato.
- (iv). Montar o sistema a ser utilizado para a realização de medidas *in situ* da fotoluminescência durante a preparação de filmes de Langmuir.
- (v). Caracterizar as propriedades luminescentes do sistema misto surfactante/polioxometalato durante a organização de filmes de Langmuir

através de medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*).

- (vi). Otimizar os parâmetros de deposição para a preparação de filmes de Langmuir-Blodgett do sistema misto surfactante/polioxometalato em substrato vítreo.
- (vii). Caracterizar as propriedades ópticas dos filmes de Langmuir-Blodgett do sistema misto surfactante/polioxometalato por espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (*Ultraviolet-Visible Electronic Absorption Spectroscopy*, UV-Vis EAS), espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (*Ultraviolet Photoluminescence Spectroscopy*, UV-PLS) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (*X-Rays Excited Optical Luminescence*, XEOL).

Os procedimentos experimentais e os resultados e discussões acerca das atividades realizadas durante o desenvolvimento deste projeto serão apresentados em duas partes, a saber:

- Parte A:** Trata da preparação e caracterização do sólido estendido (*bulk*)  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e abrange os procedimentos experimentais e os resultados e discussões relacionados aos objetivos específicos (i) e (ii). É apresentada na **Seção 3** desta tese.
- Parte B:** Trata da preparação e caracterização dos filmes moleculares auto-organizados do sistema misto surfactante/polioxometalato e abrange os procedimentos experimentais e os resultados e discussões relacionados aos objetivos específicos (iii) a (vii). É apresentada na **Seção 4** desta tese.

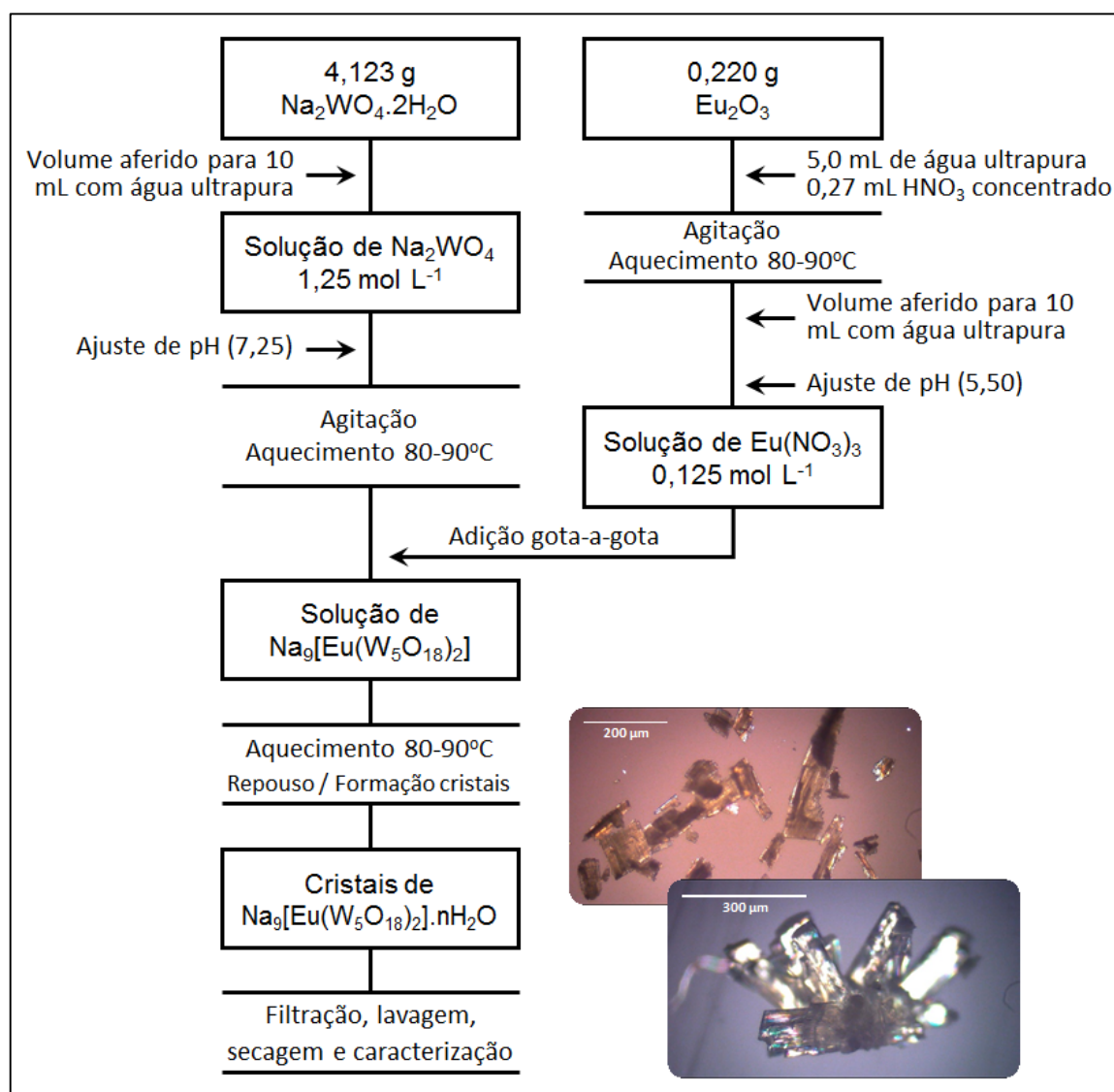
### 3. PARTE A: SÓLIDO ESTENDIDO (BULK)

#### 3.1. Procedimento Experimental

##### 3.1.1. Preparação do sólido decatungstoeuropato de sódio

O sólido decatungstoeuropato de sódio,  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , foi preparado seguindo a metodologia descrita na literatura (PEACOCK; WEAKLEY, 1971; SUGETA; YAMASE, 1993). A **Figura 6** mostra o fluxograma do procedimento experimental utilizado na preparação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

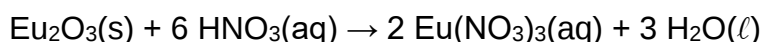
**Figura 6.** Fluxograma do procedimento experimental utilizado na preparação do sólido decatungstoeuropato de sódio,  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . No canto inferior direito, imagens dos cristais obtidos registradas por microscopia óptica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a preparação da solução de tungstato de sódio, uma massa de 4,123 g de tungstato de sódio di-hidratado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 99\%$ , procedência: Sigma Aldrich®) foi dissolvida em 5,0 mL de água ultrapura. Em seguida, o volume total foi aferido para 10,0 mL utilizando água ultrapura, resultando em uma solução aquosa de tungstato de sódio com concentração igual a  $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ . O pH desta solução foi ajustado para 7,25 com ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Título  $>99\%$ , Densidade  $1,05 \text{ g cm}^{-3}$ , procedência: Hexis Científica®).

Para a preparação da solução de nitrato de európio, 5,0 mL de água ultrapura e 0,27 mL de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ , Título 65%, Densidade  $1,39 \text{ g cm}^{-3}$ , procedência: Hexis Científica®) foram adicionados sobre uma massa de 0,220 g de óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , pureza 99,999%, procedência Sigma Aldrich®). A mistura foi mantida em agitação e aquecimento (temperatura entre 80 e 90°C) até a abertura completa do óxido, descrita pela equação química a seguir:



Em seguida, o volume total foi aferido para 10,0 mL utilizando água ultrapura, resultando em uma solução aquosa de nitrato de európio com concentração igual a  $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ . O pH desta solução foi ajustado para 5,50 com solução padronizada de hidróxido de sódio de concentração igual a  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

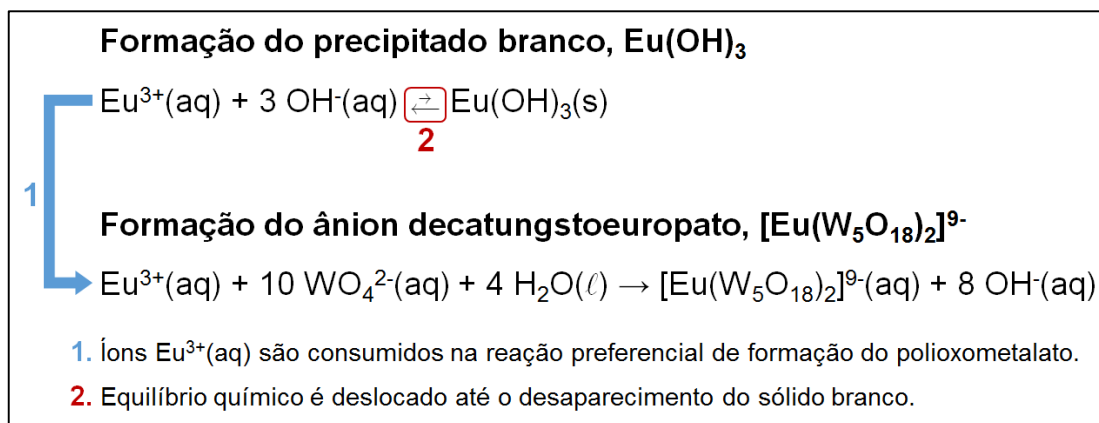
A água ultrapura utilizada em todo o procedimento experimental possui resistividade igual a  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  e foi obtida em sistema de purificação de água Direct-Q® 3 da Merck Millipore.

Para preparação do sólido decatungstoeuropato de sódio,  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , toda a solução de tungstato de sódio foi colocada em béquer de forma alta de 50 mL e mantida sob agitação e aquecimento (temperatura entre 80 e 90 °C). Em seguida, toda a solução de nitrato de európio foi adicionada gota-a-gota à solução de tungstato de sódio ainda sob agitação e aquecimento (80-90°C).

A cada gota adicionada, um precipitado branco é formado, mas desaparece em seguida. A adição da solução de nitrato de európio à solução básica (pH = 7,25) de tungstato de sódio leva à formação de hidróxido de európio (precipitado branco). No entanto, esse sólido branco rapidamente desaparece, uma vez que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  em solução são consumidos pela reação química preferencial de formação do ânion

decatungstoeuropato, deslocando o equilíbrio químico até o completo desaparecimento do hidróxido de európio, como mostra a **Figura 7**.

**Figura 7.** Equação química que representa a síntese do polioxometalato e descrição do mecanismo de formação e desaparecimento do precipitado branco observado durante a síntese. A equação química de formação do ânion decatungstoeuropato é proposta a partir das equações químicas gerais de preparação de polioxometalatos (POPE; MÜLLER, 1994).



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Após a adição completa da solução de nitrato de európio, manteve-se o sistema em agitação e aquecimento (80-90°C) durante 10 min até o desaparecimento do precipitado branco. Em seguida, a agitação foi desligada e manteve-se o sistema sob aquecimento para redução do volume de solução.

Após redução do volume para aproximadamente 1/3 do volume inicial, deixou-se o sistema resfriar até temperatura ambiente. Após algumas horas, formam-se os cristais de  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Os cristais formados foram filtrados, lavados com água ultrapura gelada (0°C) e secos em dessecador contendo sílica gel como agente secante.

### 3.1.2. Caracterização do sólido decatungstoeuropato de sódio

O sólido obtido foi caracterizado por análise térmica (*Thermogravimetric Analysis/ Differential Thermal Analysis*, TGA/DTA), difração de raios X (*X-Ray Diffraction*, XRD), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR), espectroscopia vibracional de espalhamento RAMAN (*RAMAN Spectroscopy*), espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (*Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy*, UV-Vis EAS), espectroscopia de fotoluminescência com

excitação ultravioleta (*Ultraviolet Photoluminescence Spectroscopy*, UV-PLS) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (*X-Rays Excited Optical Luminescence*, XEOL).

- (a) A análise térmica (TGA/DTA) foi realizada em analisador térmico NETZSCH Thermische Analyses, modelo STA 409C/CD, utilizando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como referência, atmosfera de ar e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Foram registradas as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA).
- (b) A difração de raios X (XRD) foi realizada em difratômetro de raios X SIEMMENS utilizando radiação  $\text{K}\alpha_1$  do cobre ( $1,5418 \text{ \AA}$ ) e monocromador curvo de grafite. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de  $0,02^\circ/2\text{s}$ , no intervalo  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $60^\circ$ .
- (c) A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) foi realizada em espectrofotômetro PERKIN ELMER, FT-IR SPECTRUM 2000, com transformada de Fourier. As amostras foram diluídas em brometo de potássio (KBr) e submetidas a pressão de aproximadamente 10 kbar em prensa uniaxial para a conformação de pastilhas. A região analisada foi de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .
- (d) A espectroscopia vibracional de espalhamento RAMAN foi realizada em espectrômetro RAMAN HORIBA JOBIN YVON, modelo LabRAM HR 800, munido de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 e operando com laser de He-Ne em 632,81 nm. Os espectros foram registrados na região de 100 a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , com fenda de  $100 \mu\text{m}$  e tempo de aquisição de 60s (2 ciclos).
- (e) A espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis EAS) foi realizada em espectrofotômetro CARY, modelo 500 Scan, UV-Vis-NIR, da VARIAN, utilizando acessório HARRICK para realização das medidas em modo de reflectância difusa. Foi utilizado óxido de magnésio,  $\text{MgO}$ , como padrão branco de reflectância difusa.
- (f) As medidas de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS) foram realizadas utilizando diferentes equipamentos e acessórios. (i) Espectros de

excitação e de emissão foram registrados em espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, em configuração *front-face* (ângulo de detecção em relação à excitação igual a  $22,5^\circ$ ) e utilizando lâmpada contínua de xenônio de 450 W como fonte de excitação. (ii) As curvas de decaimento da emissão, a partir das quais se determina o tempo de vida do nível emissor, foram registradas no mesmo equipamento, em configuração *front-face* e utilizando lâmpada pulsada de microssegundos como fonte de excitação. (iii) Para registro dos espectros de emissão e das curvas de decaimento da emissão em diferentes temperaturas, foi utilizado acessório denominado criostato-forno, instrumento projetado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes com a colaboração do Dr. Ferminio Cesar Polachini (Microtube Ferramentaria de Precisão e Com. LTDA-ME). O criostato-forno pode ser acoplado ao espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222 e permite a realização de medidas na faixa de temperatura entre  $-196^\circ\text{C}$  ( $\text{N}_2$  líquido) e  $700^\circ\text{C}$  (OLIVEIRA, 2011). Foram registrados espectros de emissão e curvas de decaimento da emissão na faixa de temperatura de  $-100^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ , em intervalos de  $25^\circ\text{C}$ , utilizando configuração RA (*Right Angle Configuration*) em ângulo de  $30^\circ$ . (iv) Para monitorar a intensidade de emissão da amostra em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta, espectros de emissão foram registrados utilizando excitação realizada através de fibra óptica (200  $\mu\text{m}$  core, 240-1200 nm, 1,8 m) acoplada em iluminador ISS, modelo P110, equipado com monocromador (distância focal de 100 mm, resolução de 1,0 nm, abertura F/3.5, grade de difração de  $32 \times 32$  mm) e lâmpada contínua de arco de xenônio de 300 W (230-850 nm). A detecção da fotoluminescência foi realizada através de fibra óptica (SR-OPT-8024, *one way fiber bundle*, 200  $\mu\text{m}$  core, HOH-UV/VIS, 2,0 m) em configuração *front-face* acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 303i, Andor Tech., com grade de difração de 600 linhas  $\text{mm}^{-1}$  e detector tipo câmera CCD NEWTON DU940P-BV, Andor Tech., de  $2048 \times 512$  pixels. (v) Todos os espectros de excitação e de emissão foram devidamente corrigidos com relação aos sistemas de excitação e de detecção, respectivamente. (vi) Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), as taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) e a eficiência quântica ( $\eta$ ) 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). Para os cálculos de  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $A_{rad}$ ,  $A_{nrad}$  e  $\eta$ , considerou-se que o índice de refração do sólido é igual a 1,50 (valor utilizado para compostos de coordenação) e não varia com a temperatura nem com as mudanças estruturais decorrentes do aquecimento do sólido e da consequente saída de moléculas de água.

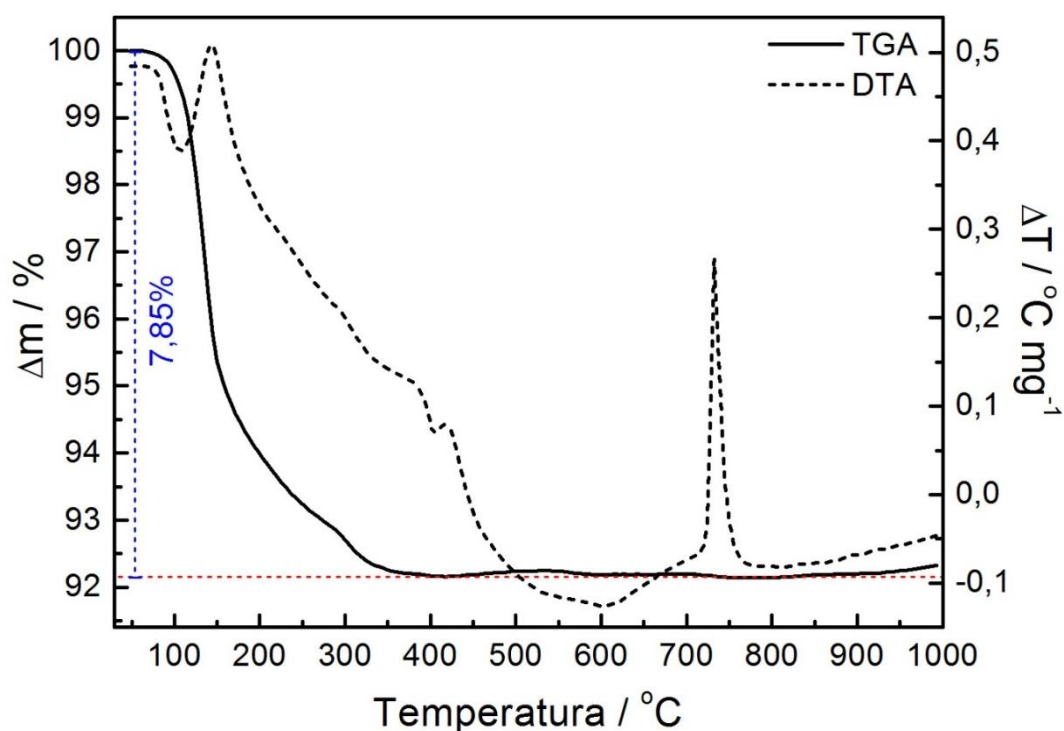
- (g) As medidas de luminescência com excitação por raios X (XEOL) foram realizadas em sistema projetado e montado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes no Instituto de Química da Unesp - *Campus* de Araraquara (CEBIM, et al., 2011). A montagem e adaptação desse sistema, concluída em 2010, foram fomentadas por Projeto de Auxílio Regular à Pesquisa da FAPESP (Processo nº. 2007/55332-7). O sistema permite a realização de medidas de XEOL com alta sensibilidade na faixa de temperatura entre -196°C (N<sub>2</sub> líquido) e 700°C, com controle da potência do feixe de raios X incidente e de parâmetros de detecção, como fenda e tempo de integração. As amostras foram excitadas por feixe de raios X (espectro contínuo e linhas características do elemento cobre, na faixa de energias entre 1 e 20 keV) gerado em difratômetro de raios X Rigaku, modelo 4032, com anodo de cobre estático. A detecção da fotoluminescência foi realizada através de fibra óptica (SR-OPT-8050, RoMack Inc., *one way fiber bundle*, 100  $\mu\text{m}$  *core*, HOH-UV/VIS, 6,0 m) em configuração *front-face* acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 163, Andor Tech., com grade de difração de 600 linhas  $\text{mm}^{-1}$  e detector tipo câmera CCD iDus DV401A-BV, Andor Tech., de 1024  $\times$  127 pixels. Também foram realizadas medidas de XEOL em diferentes temperaturas. Para isso, o mesmo criostato-forno utilizado nas medidas de UV-PLS foi acoplado ao difratômetro de raios X (OLIVEIRA, 2011) e foram registrados espectros de emissão na faixa de temperatura de -100°C a 350°C, em intervalos de 25°C, utilizando configuração *front-face*. Todos os espectros de emissão obtidos nas medidas de XEOL foram devidamente corrigidos com relação ao sistema de detecção.

### 3.2. Resultados e Discussões

#### 3.2.1. Análise térmica (TGA/DTA)

Na **Figura 8** são mostradas as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Os eventos endotérmicos e a perda de massa observados entre 100 e 350°C são atribuídos à saída das moléculas de água presentes na estrutura cristalina desse composto. A perda de massa de aproximadamente 7,85% observada na curva TGA corresponde à saída de 14 moléculas de água com a consequente formação do sólido anidro, resultado coerente com o encontrado na literatura (FERREIRA, et al., 2006). Dessa forma, o composto decatungstoeuropato de sódio será referido neste trabalho como  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . É importante ressaltar que o sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  já foi relatado na literatura com n igual a 14, 18 e 32 (FERREIRA, et al., 2006; PEACOCK; WEAKLEY, 1971; SUGETA; YAMASE, 1993). Na curva DTA, observa-se também um evento exotérmico em 730°C atribuído, provavelmente, à reorganização da estrutura cristalina após a saída das moléculas de água.

**Figura 8.** Análise térmica (curvas TGA e DTA) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

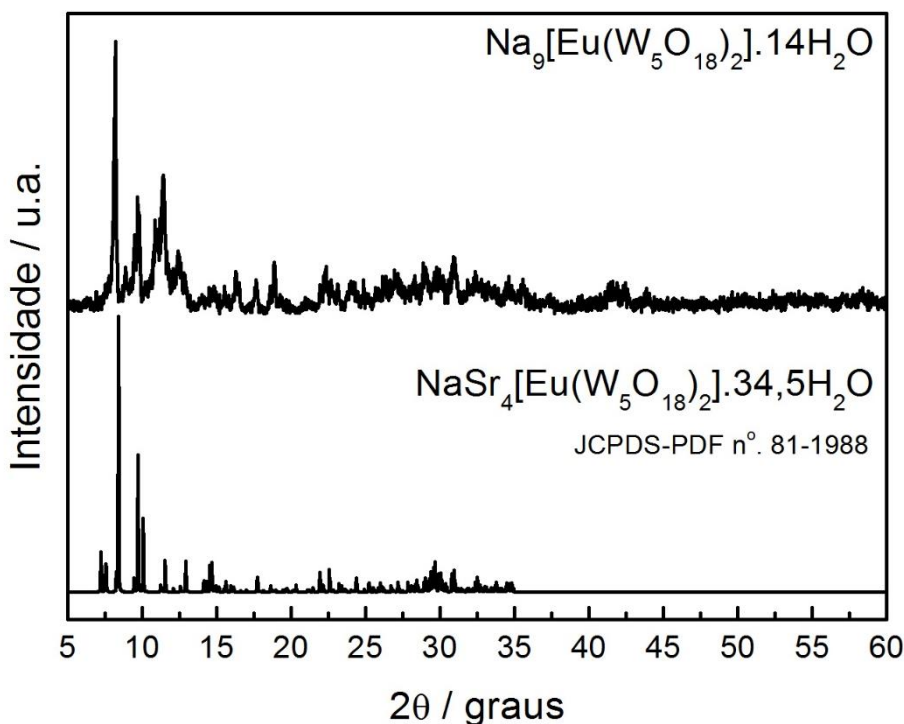


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2.2. Difração de raios X (XRD)

Na **Figura 9** são mostrados, respectivamente, os difratogramas de raios X dos sólidos  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  preparado e  $\text{NaSr}_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,5\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS-PDF nº. 81-1988), este último sendo a referência mais próxima encontrada para comparação do padrão de difração da amostra. É possível observar o mesmo padrão de difração para ambos os compostos, no entanto, observa-se um deslocamento dos picos de difração da amostra para menores valores de  $2\theta$  quando comparados ao difratograma da ficha cristalográfica JCPDS-PDF nº. 81-1988, indicando diferentes distâncias interplanares quando se compara os sólidos  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaSr}_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,5\text{H}_2\text{O}$ . Essas diferenças podem ser atribuídas à diferença de raio iônico dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Sr}^{2+}$  e ao diferente número de moléculas de água de hidratação presentes na estrutura de ambos os sólidos.

**Figura 9.** Difratograma de raios X dos sólidos  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (preparado) e  $\text{NaSr}_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 34,5\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS-PDF nº. 81-1988).

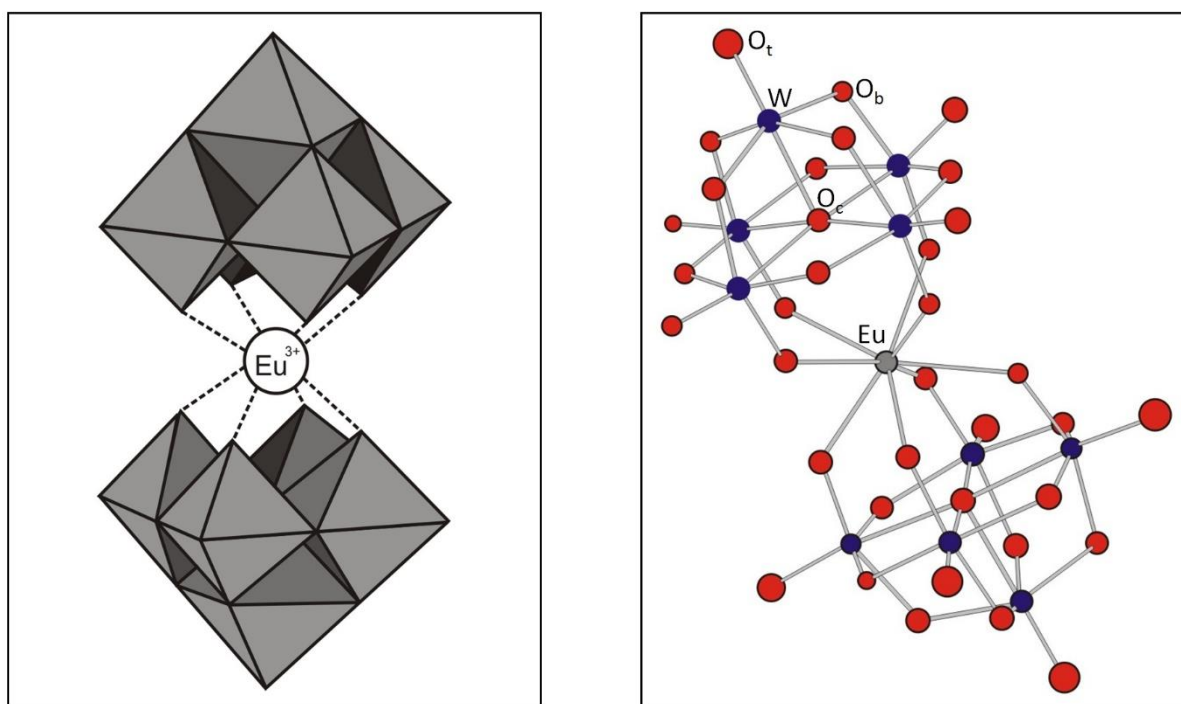


**Fonte:** Elaborada pelo autor.

De acordo com dados cristalográficos do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , o sistema cristalino é monoclinico e apresenta grupo espacial nº. 9,  $C_c$  (SUGETA; YAMASE, 1993). A **Figura 10** mostra a estrutura do heteropoliânion

decatungstoeuropato,  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . De uma forma simples, a estrutura desse heteropoliânion pode ser descrita como sendo formada por dois poliedros  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ , derivados do isopoliânion tipo Lindqvist  $(\text{W}_6\text{O}_{19})^{2-}$ , coordenados ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  (BALLARDINI, et al., 1984; SUGETA; YAMASE, 1993). Nesta estrutura, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  encontra-se ligado a quatro átomos de oxigênio de cada poliedro  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ , possuindo número de coordenação igual a oito ( $\text{NC} = 8$ ) e a geometria ao seu redor constitui um antiprisma quadrático distorcido. Não há moléculas de água coordenadas aos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Dados cristalográficos e espectroscópicos sugerem que a simetria local ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  corresponde a um poliedro de coordenação discretamente distorcido derivado do grupo pontual  $D_{4d}$  (FERREIRA, et al., 2006; SUGETA; YAMASE, 1993).

**Figura 10.** Estrutura do heteropoliânion decatungstoeuropato,  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . À esquerda, estrutura de poliedros e à direita, estrutura de bolas e varetas.



**Fonte:** Elaborada pelo autor. Adaptada de (BALLARDINI, et al., 1984; SUGETA; YAMASE, 1993).

Nesta estrutura também é possível observar oxigênios terminais ligados a um único átomo de tungstênio (*terminal oxygen*,  $\text{O}_t$ ), oxigênios em ponte ligados a dois átomos de tungstênio (*bridging oxygen*,  $\text{O}_b$ ) e oxigênios centrais ligados a cinco átomos de tungstênio (*central oxygen*,  $\text{O}_c$ ).

As moléculas de água mantêm os heteropoliânions conectados entre si por um complexo sistema de ligações hidrogênio e os íons  $\text{Na}^+$  encontram-se distribuídos

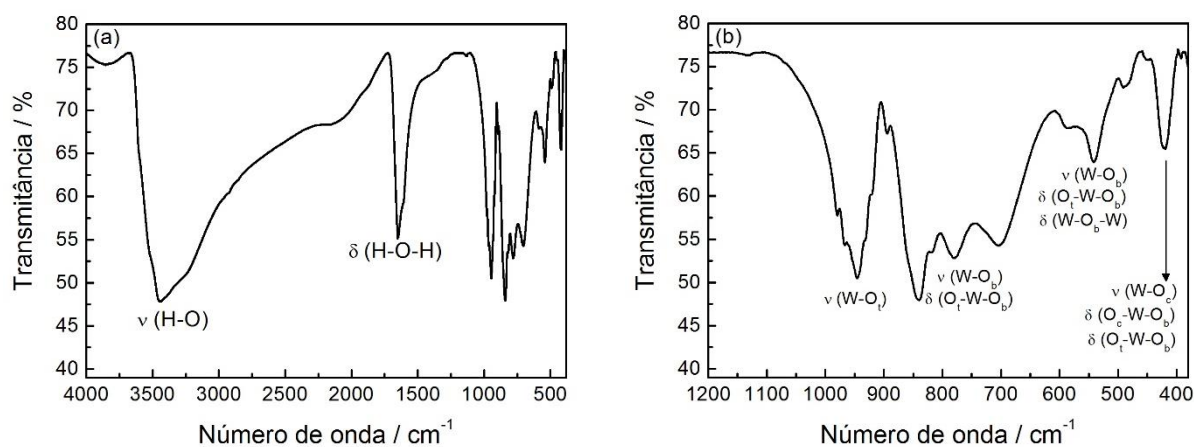
entre os heteropoliânions, interagindo com os átomos de oxigênio  $O_t$ ,  $O_b$  e também com os átomos de oxigênio das moléculas de água (*water oxygen*,  $O_w$ ) (SUGETA; YAMASE, 1993).

### 3.2.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Na **Figura 11** é mostrado o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ . É possível observar na **Figura 11(a)** uma banda larga e intensa em  $3446\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento O-H das moléculas de água presentes na estrutura cristalina do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ . Também se observa em  $1648\text{ cm}^{-1}$  uma banda atribuída à deformação angular H-O-H das moléculas de água.

Já na região entre  $400$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , ampliada na **Figura 11(b)**, são observadas bandas atribuídas às vibrações W-O dos poliedros  $(W_5O_{18})^{6-}$  coordenados ao íon  $Eu^{3+}$ . As bandas observadas nessa região estão relacionadas aos diferentes modos vibracionais envolvendo os átomos de tungstênio e os átomos de oxigênio  $O_t$ ,  $O_b$  e  $O_c$ . É importante destacar que essas bandas provavelmente também possuem contribuição de modos vibracionais envolvendo ligações Eu-O e W-O-Eu, os quais também ocorrem nessa faixa de energia ( $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ).

**Figura 11.** (a) Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ . (b) Região de  $400$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , na qual são observadas as bandas atribuídas às vibrações W-O do poliedro  $(W_5O_{18})^{6-}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Tabela 3** são mostradas as atribuições das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . As atribuições foram realizadas com base nas vibrações dos grupos Lindqvist (ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF, et al., 1984; ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF; THOUVENOT; DABBABI, 1977; STUART, 2004).

**Tabela 3.** Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

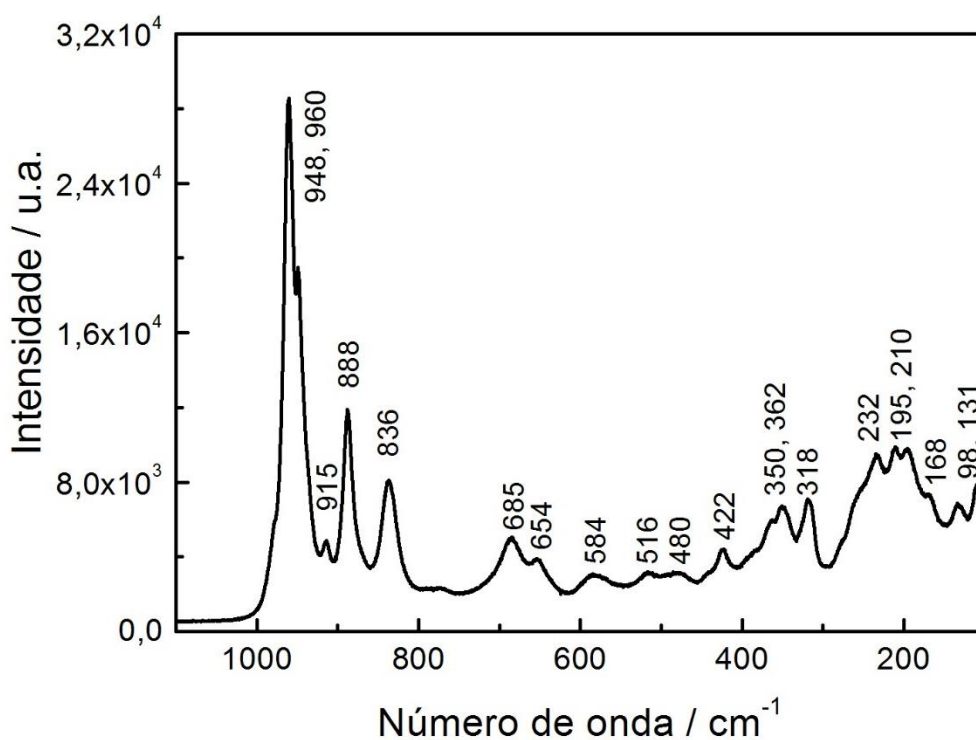
| Número de onda / $\text{cm}^{-1}$ | Atribuição                                                                                  | Ref. |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 420, 490                          | $\nu(\text{W-O}_c)$ , $\delta(\text{O}_c\text{-W-O}_b)$ , $\delta(\text{O}_t\text{-W-O}_b)$ | a    |
| 542, 586                          | $\delta(\text{W-O}_b\text{-W})$ , $\delta(\text{O}_t\text{-W-O}_b)$ , $\nu(\text{W-O}_b)$   | a    |
| 704, 780, 818, 840, 894           | $\delta(\text{O}_t\text{-W-O}_b)$ , $\nu(\text{W-O}_b)$                                     | a    |
| 920, 932, 946, 966, 980           | $\nu(\text{W-O}_t)$                                                                         | a    |
| 1648                              | $\delta(\text{H-O-H})$ água                                                                 | b    |
| 3446                              | $\nu(\text{O-H})$ água                                                                      | b    |

a. (ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF, et al., 1984; ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF; THOUVENOT; DABBABI, 1977). b. (STUART, 2004).

### 3.2.4. Espectroscopia vibracional de espalhamento RAMAN

Na **Figura 12** é mostrado o espectro vibracional de espalhamento RAMAN do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Assim como na espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, as bandas observadas na região entre 100 e  $1100 \text{ cm}^{-1}$  também são atribuídas aos diferentes modos vibracionais envolvendo os átomos de tungstênio e os átomos de oxigênio  $\text{O}_t$ ,  $\text{O}_b$  e  $\text{O}_c$ , bem como devem apresentar contribuições de modos vibracionais envolvendo ligações Eu-O e W-O-Eu na região entre 100 e  $800 \text{ cm}^{-1}$ .

Na **Tabela 4** são mostradas as atribuições das bandas observadas no espectro vibracional de espalhamento RAMAN do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , realizadas com base nas vibrações dos grupos Lindqvist (ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF, et al., 1984; ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF; THOUVENOT; DABBABI, 1977).

**Figura 12.** Espectro vibracional de espalhamento Raman do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 4.** Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de espalhamento RAMAN do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

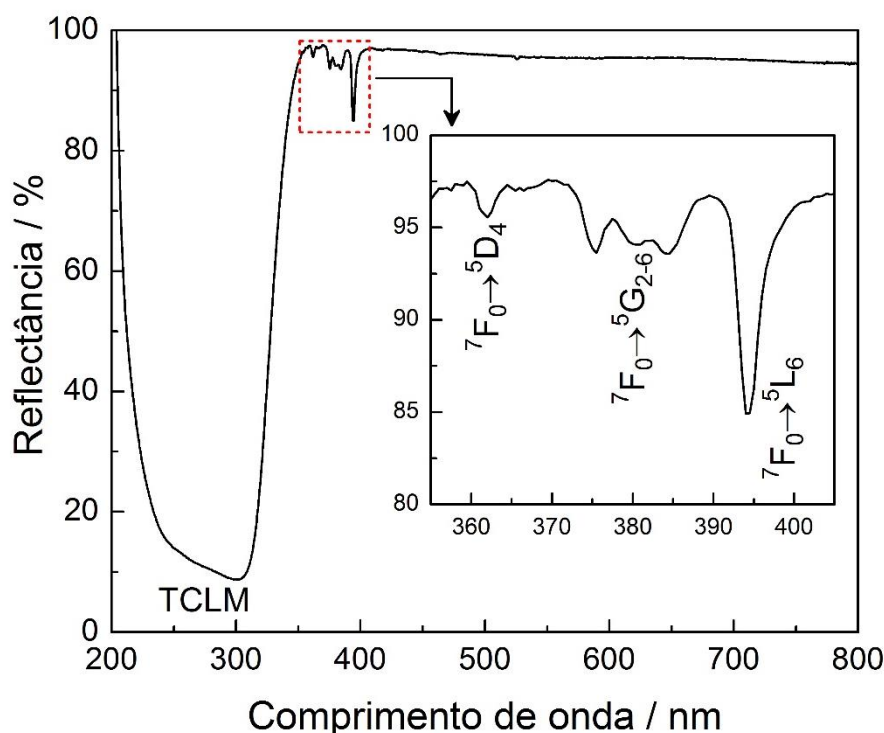
| Número de onda / $\text{cm}^{-1}$ | Atribuição                                                                                                                                                                                                                        | Ref. |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 98, 131, 168, 195                 | $\nu(\text{W}-\text{O}_b)$ , $\nu(\text{W}-\text{O}_c)$ , $\delta(\text{O}_t-\text{W}-\text{O}_b)$ , $\delta(\text{O}_b-\text{W}-\text{O}_b)$ , $\delta(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ , $\delta(\text{O}_c-\text{W}-\text{O}_b)$ | a    |
| 210, 232                          | $\nu(\text{W}-\text{O}_b)$ , $\nu(\text{W}-\text{O}_c)$ , $\delta(\text{O}_t-\text{W}-\text{O}_b)$ , $\delta(\text{O}_b-\text{W}-\text{O}_b)$                                                                                     | a    |
| 318, 350, 362, 422, 480           | $\nu(\text{W}-\text{O}_c)$ , $\delta(\text{O}_t-\text{W}-\text{O}_b)$ , $\delta(\text{O}_c-\text{W}-\text{O}_b)$ , $\delta(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$                                                                         | a    |
| 516, 584                          | $\nu(\text{W}-\text{O}_b)$ , $\delta(\text{O}_t-\text{W}-\text{O}_b)$ , $\delta(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$                                                                                                                    | a    |
| 654, 685, 836, 888                | $\nu(\text{W}-\text{O}_b)$ , $\delta(\text{O}_t-\text{W}-\text{O}_b)$                                                                                                                                                             | a    |
| 915, 948, 960                     | $\nu(\text{W}-\text{O}_t)$                                                                                                                                                                                                        | a    |

a. (ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, et al., 1984; ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF; THOUVENOT; DABBABI, 1977).

### 3.2.5. Espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis EAS)

As medidas de UV-Vis EAS foram realizadas em modo de reflectância difusa. O espectro de reflectância difusa do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  é mostrado na **Figura 13**. É possível observar uma banda larga e intensa na região entre 200 e 350 nm, atribuída às transições de transferência de carga dos ligantes para os metais (TCLM,  $\text{O} \rightarrow \text{W}$  e  $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ ), com contribuição principal da TCLM  $\text{O} \rightarrow \text{W}$  dos grupos  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$  (YAMASE; NARUKE, 1991; YAMASE; NARUKE; SASAKI, 1990). Já na região entre 350 e 410 nm é possível observar linhas atribuídas às transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  a partir do nível fundamental  $^7\text{F}_0$ .

**Figura 13.** Espectro de reflectância difusa do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  na região UV-Vis.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A função de Kubelka-Munk,  $F(R_\infty)$ , expressa pela **Equação 15**, foi utilizada para converter os dados de reflectância difusa,  $R_\infty$ , em dados equivalentes de absorção (KUBELKA, 1948, 1954; LOYALKA; RIGGS, 1995).

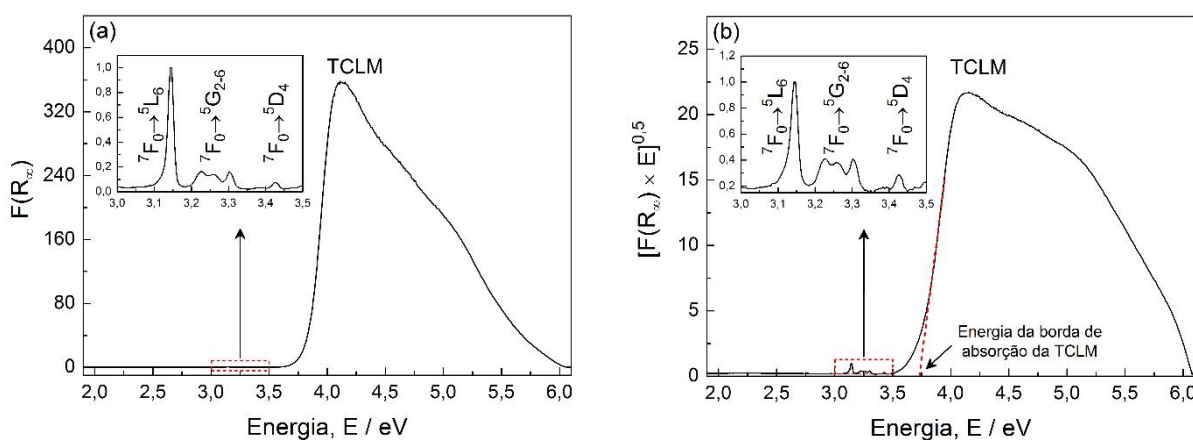
$$F(R_\infty) = \frac{\alpha(\text{coeficiente de absorção})}{s(\text{coeficiente de espalhamento})} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{4R_\infty}$$

**Equação 15**

A partir de  $F(R_\infty)$ , um gráfico de  $[F(R_\infty) \times E]^n$  em função de  $E$  pode ser construído, onde  $E$  é a energia expressa em eV. O valor de  $n$  depende do tipo de transição e pode-se assumir  $n$  igual a 0,5 para transições permitidas, como as transições de TCLM. Utilizando este gráfico, é possível determinar a energia da borda de absorção da transição, extrapolando a região linear da banda de absorção até o eixo das abscissas (BARTON, et al., 1999; CEBIM, 2008).

Na **Figura 14**, é possível observar **(a)** a Função de Kubelka-Munk,  $F(R_\infty)$  e **(b)** o gráfico de  $[F(R_\infty) \times E]^n$  em função de  $E$  obtidos a partir dos dados de reflectância difusa do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . A banda atribuída à TCLM possui contribuição dos processos de transferência de carga  $\text{O} \rightarrow \text{W}$  (4,1 eV) e  $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$  (5,0 eV) e a energia da borda de absorção dessa banda, determinada a partir do gráfico mostrado na **Figura 14(b)**, é igual a 3,73 eV ( $30.084,5 \text{ cm}^{-1}$ ).

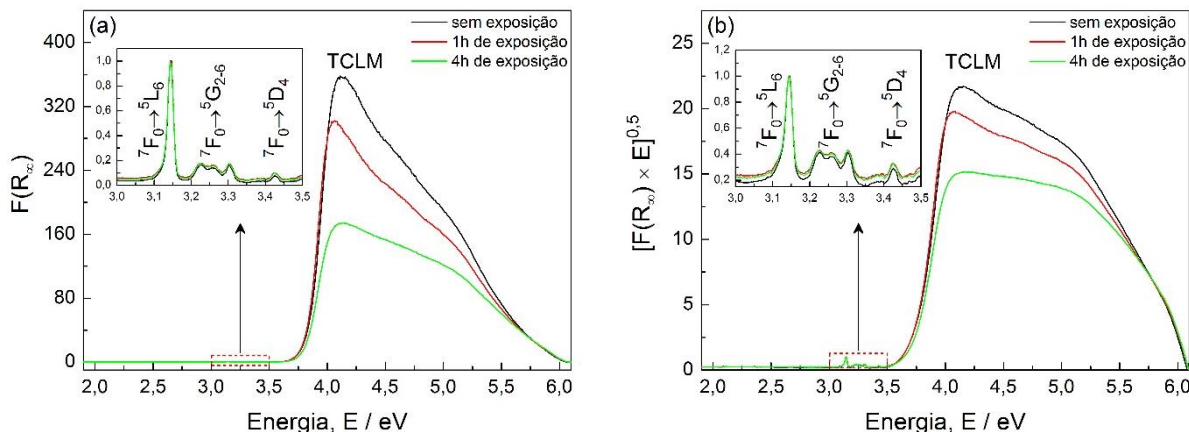
**Figura 14.** (a) Função de Kubelka-Munk,  $F(R_\infty)$  e (b) gráfico de  $[F(R_\infty) \times E]^n$  em função de  $E$  obtidos a partir dos dados de reflectância difusa do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

As propriedades de cintilação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sob excitação por raios X será estudada na Subseção 3.2.7. Para avaliar os efeitos da incidência da radiação X nas propriedades ópticas desse material, espectros de reflectância difusa do sólido foram registrados antes da exposição da amostra aos raios X e após 1 hora e 4 horas de exposição contínua da amostra ao feixe de raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). Os dados de reflectância difusa foram convertidos em dados equivalentes de absorção e a **Figura 15** mostra **(a)** a Função de Kubelka-Munk,  $F(R_\infty)$  e **(b)** o gráfico de  $[F(R_\infty) \times E]^n$  em função de  $E$  obtidos.

**Figura 15.** (a) Função de Kubelka-Munk,  $F(R_\infty)$  e (b) gráfico de  $[F(R_\infty) \times E]^n$  em função de E obtidos a partir dos dados de reflectância difusa do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  antes da exposição aos raios X e após 1 hora e 4 horas de exposição contínua ao feixe de raios X (Cu, 1,20 keV, 800 W). Dados normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a **Figura 15(a)**, é possível observar que a intensidade da banda atribuída à TCLM diminui com o tempo de exposição à radiação X, principalmente na faixa de energia associada à TCLM O $\rightarrow$ W (4,1 eV). Essas alterações podem estar relacionadas a defeitos eletrônicos nos grupos  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$  gerados pela incidência de radiação ionizante, levando à menor eficiência do processo de TCLM O $\rightarrow$ W.

Apesar das alterações observadas na intensidade e no perfil da banda de TCLM, a energia da borda de absorção desta banda não é modificada pela exposição da amostra ao feixe de raios X. As energias da borda de absorção para o sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  após 1 hora e 4 horas de exposição contínua à radiação X, determinadas a partir do gráfico mostrado na **Figura 15(b)**, são 3,73 e 3,72 eV, respectivamente. A não alteração da energia da borda de absorção da banda de TCLM indica que provavelmente não há alteração significativa no mecanismo do processo de TCLM.

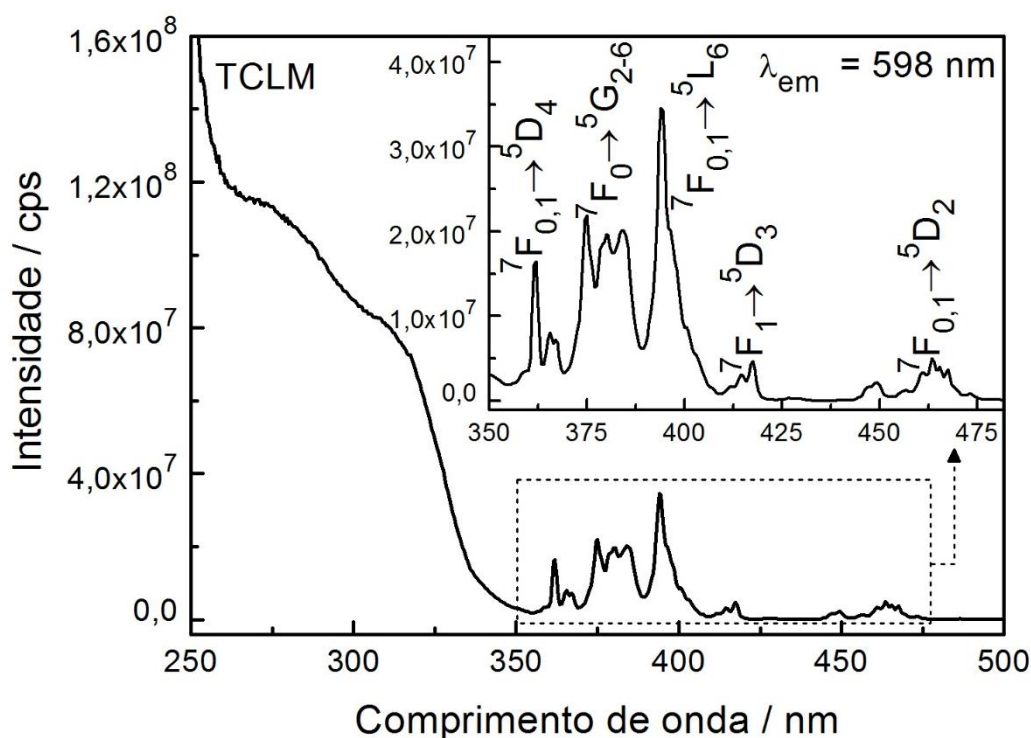
### 3.2.6. Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS)

Na **Figura 16** é mostrado o espectro de excitação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 298 K monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm). Os espectros de excitação monitorando a emissão proveniente das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (702 nm) também foram registrados e apresentam o mesmo perfil espectral e foram omitidos. A banda larga e

intensa observada entre 250 e 350 nm, atribuída à transferência de carga do ligante para os metais (TCLM,  $O \rightarrow W$  e  $O \rightarrow Eu$ ) com contribuição principal da TCLM  $O \rightarrow W$  dos grupos  $(W_5O_{18})^{6-}$  (FERREIRA, et al., 2006; YAMASE; NARUKE, 1991; YAMASE; NARUKE; SASAKI, 1990), indica que a excitação dos grupos  $(W_5O_{18})^{6-}$  via TCLM resulta na emissão dos íons  $Eu^{3+}$ , como resultado da transferência de energia intramolecular dos estados relacionados à TCLM para os estados excitados do íon  $Eu^{3+}$  (FERREIRA, et al., 2006; YAMASE, et al., 1997). A eficiência quântica de emissão do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot nH_2O$  a partir da excitação via TCLM é próxima da unidade (YAMASE, et al., 1997).

As linhas observadas na região entre 350 e 475 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  do íon  $Eu^{3+}$  a partir do nível fundamental  $^7F_0$  e também do primeiro nível excitado  $^7F_1$ .

**Figura 16.** Espectro de excitação do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ , registrado a 298 K monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (598 nm).

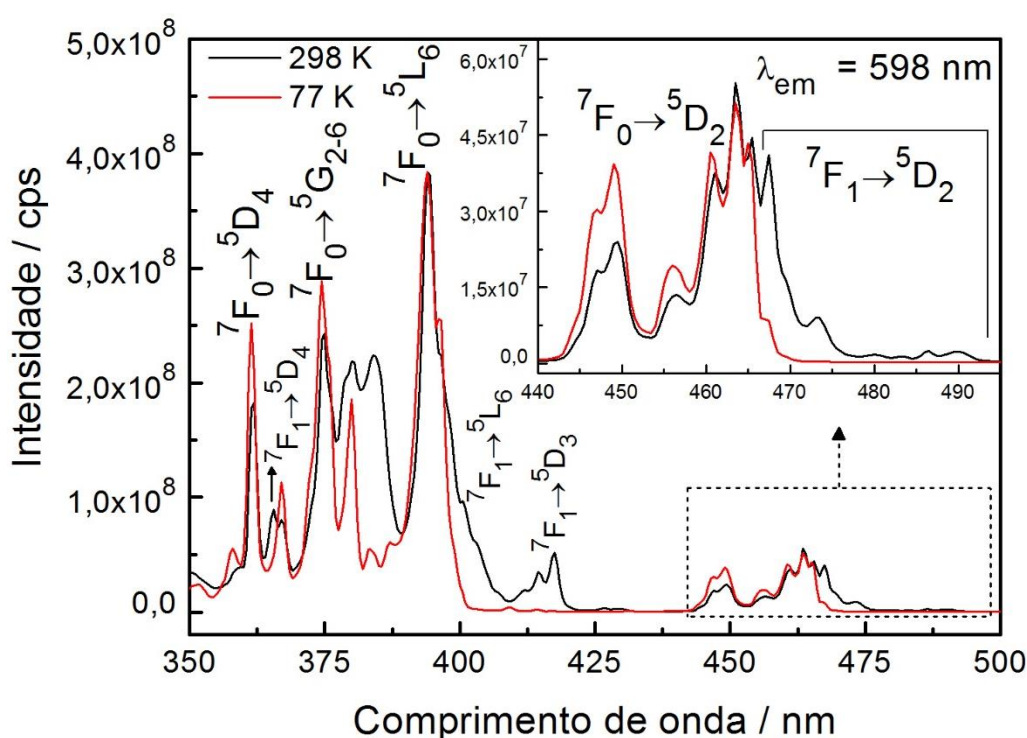


Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 17** mostra os espectros de excitação do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  na região em que são observadas as transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  do íon  $Eu^{3+}$  (entre 350 e 500 nm), registrados a 77 e 298 K

monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (598 nm). A 298 K, é possível observar transições eletrônicas a partir do nível fundamental  $^7F_0$  e também do primeiro nível excitado  $^7F_1$ , cuja temperatura ambiente garante energia suficiente para que este seja populado. Já a 77 K, temperatura na qual não há energia suficiente para populair o nível  $^7F_1$ , todas as linhas atribuídas às transições a partir deste nível deixam de ser observadas.

**Figura 17.** Espectros de excitação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  na região entre 350 e 500 nm, registrados a 77 e 298 K monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (598 nm).

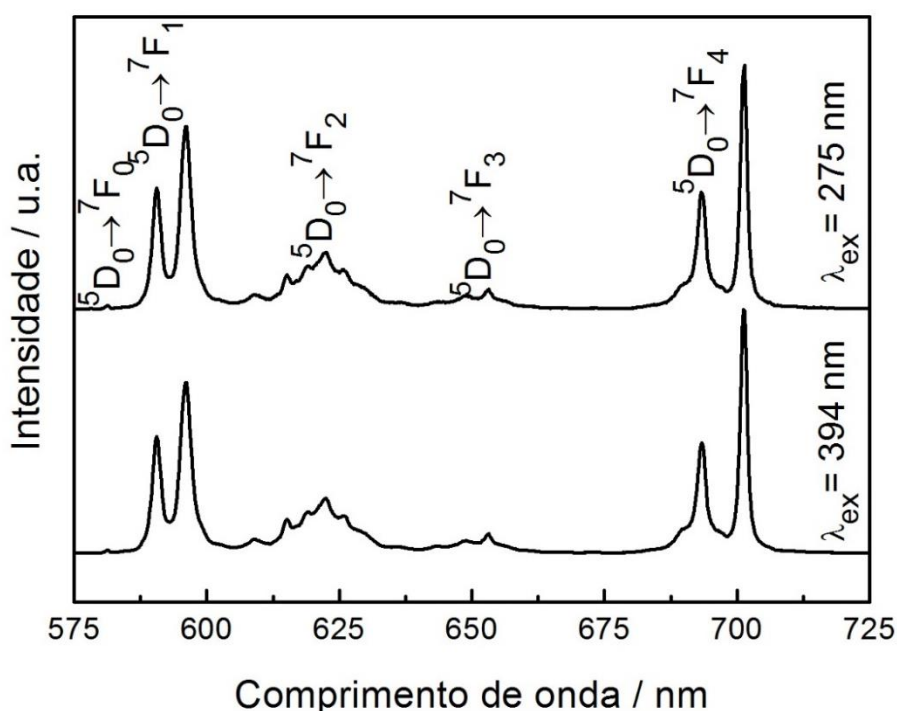


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Figura 18** são mostrados os espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ). No espectro de emissão são observadas as transições intraconfiguracionais 4f-4f características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  com  $J = 0-4$ . O perfil espectral de emissão registrado a partir da excitação via TCLM (275 nm) é o mesmo observado para a excitação direta nos níveis intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (394 nm). A linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , quando mais intensa que aquela atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , evidencia que o ambiente químico local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$

é próximo de simetria com centro de inversão. De acordo com dados cristalográficos e espectroscópicos do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , a simetria local ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  corresponde a um poliedro de coordenação discretamente distorcido derivado do grupo pontual  $D_{4d}$  (FERREIRA, et al., 2006; SUGETA; YAMASE, 1993). Apesar da simetria  $D_{4d}$  não apresentar centro de inversão, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  é proibida nesta simetria (SUGETA; YAMASE, 1993). No entanto, apesar de pouco intensa, pode ser observada no espectro, provavelmente devido às distorções discretas da simetria  $D_{4d}$ , que podem aproximar a simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  do grupo  $C_{4v}$  (FERREIRA, et al., 2006; SUGETA; YAMASE, 1993). Por sua vez, as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ , proibidas pela regra de seleção de  $\Delta J$ , podem ser observadas devido ao efeito de mistura de J (*J-mixing effect*) dos níveis  $^7F_0$  e  $^7F_3$  com os níveis  $^7F_J$  ( $J = 2, 4$  e  $6$ ), principalmente com o nível  $^7F_2$  (BINNEMANS, 2015). No espectro também se observa que a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  é a mais intensa. O perfil espectral observado sugere que o ambiente químico local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nesse composto é altamente polarizável, com simetria  $D_{4d}$  discretamente distorcida, o que justifica o aparecimento das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e a elevada intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  (FERREIRA, et al., 2006).

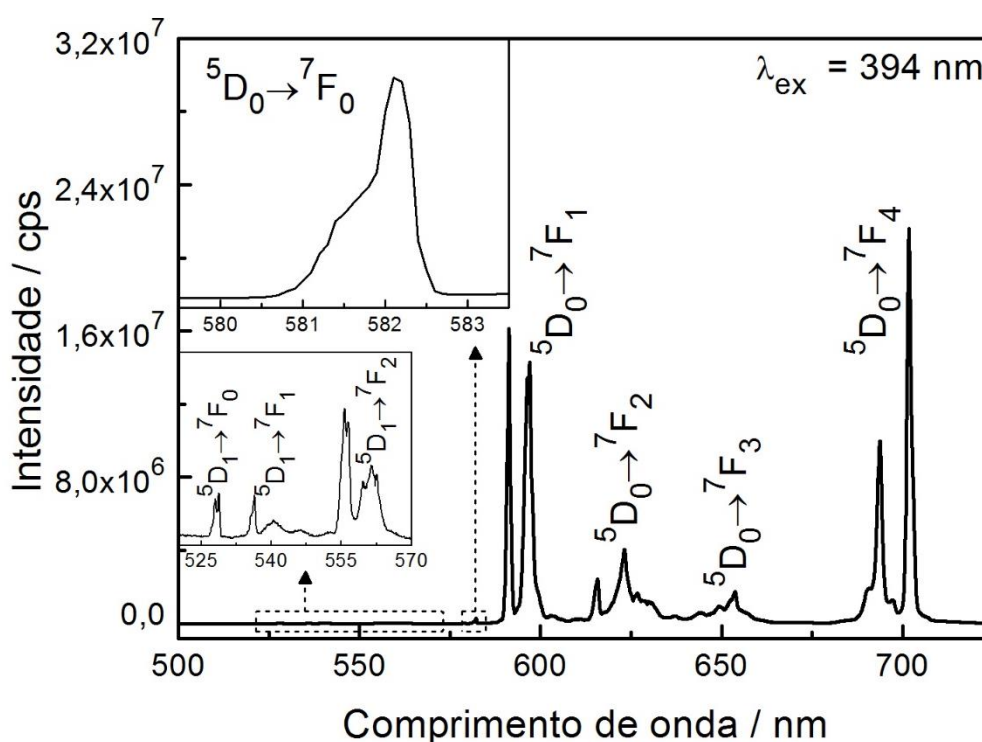
**Figura 18.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 19** mostra o espectro de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 77 K com excitação em 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ). O espectro de emissão registrado nessa mesma temperatura com excitação em 275 nm (TCLM) apresenta o mesmo perfil espectral e foi omitido. Em baixa temperatura, as linhas de emissão observadas no espectro são mais estreitas devido à diminuição da contribuição dos processos vibrônicos. Na região entre 520 e 570 nm, é possível observar as transições a partir do nível  $^5\text{D}_1$ . Também observa-se a linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , cuja assimetria sugere a presença de íons  $\text{Eu}^{3+}$  em pelo menos dois sítios não-centrossimétricos distintos, provavelmente derivados de diferentes distorções do sítio de alta simetria  $\text{D}_{4d}$ .

**Figura 19.** Espectro de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 77 K com excitação em 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ).

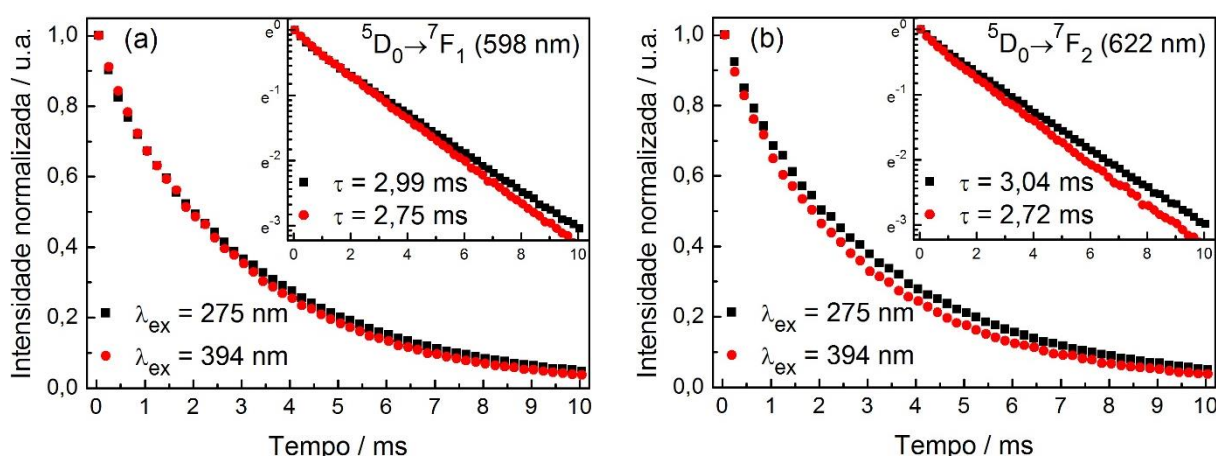


**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Um parâmetro importante a ser investigado é o tempo de vida do nível emissor ( $\tau$ ). Nas **Figuras 20(a) e (b)** são mostradas as curvas de decaimento da emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registradas a 298 K monitorando a emissão proveniente das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (598 nm) e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (622 nm), respectivamente. As curvas foram obtidas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ). É

possível observar a linearidade das curvas quando em escala logarítmica de base neperiana e os valores dos tempos de vida determinados a partir do ajuste exponencial de primeira ordem. Deve-se notar que, apesar do material apresentar ao menos dois sítios distintos de  $\text{Eu}^{3+}$ , as curvas de decaimento da emissão obedecem à **Equação 9**, resultando em um único valor de tempo de vida, indicando que os níveis emissores dos íons dos diferentes sítios possuem tempos de vida iguais ou muito próximos.

**Figura 20.** Curvas de decaimento da emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registradas a 298 K monitorando a emissão proveniente das transições (a)  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e (b)  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  com excitação em 275 nm (o) e 394 nm (■).



Fonte: Elaborada pelo autor.

O tempo de vida é da ordem de 2,75 ms quando a excitação se dá através da transição intraconfiguracional  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e da ordem de 3,0 ms quando a excitação se dá através da TCLM. O aumento de aproximadamente 9,0% nos valores do tempo de vida quando a excitação ocorre via TCLM está relacionado à ressonância energética entre os estados atribuídos à TCLM e os níveis excitados mais energéticos do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , como  $^5\text{H}_6$  e  $^5\text{D}_4$ . A proximidade energética permite a transferência e a retrotransferência de energia intramolecular entre esses níveis. O processo de retrotransferência, por sua vez, retarda a população do nível emissor e consequentemente, também retarda sua despopulação, aumentando o tempo de vida (FERREIRA, et al., 2012).

A partir dos espectros de excitação e de emissão registrados e de dados da literatura (BINNEMANS, 2015; FERREIRA, et al., 2006), foram determinados os

valores de energia relacionados aos estados excitados do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Os valores são mostrados na **Tabela 5**.

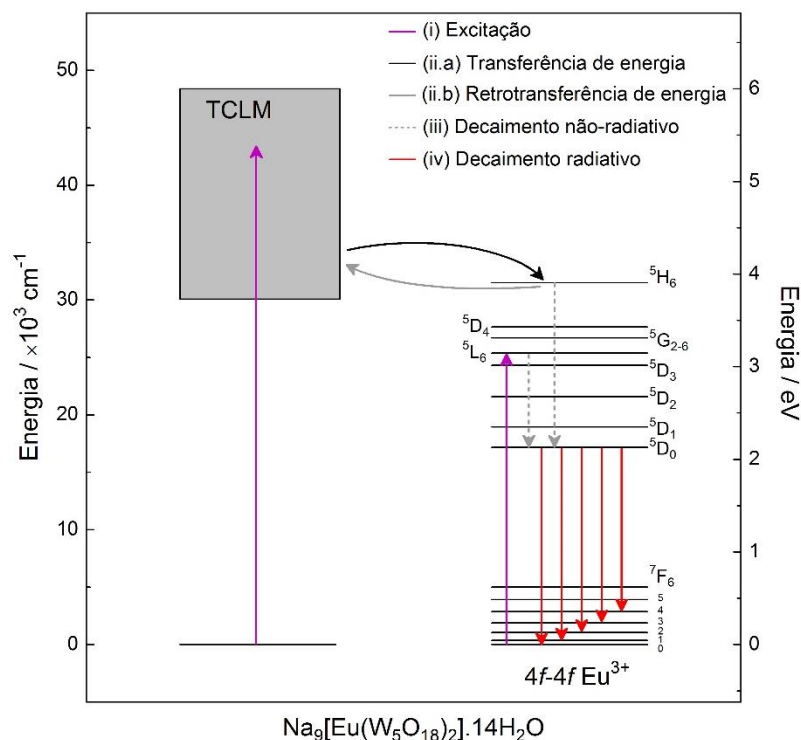
**Tabela 5.** Valores de energia relacionados aos estados excitados do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , determinados a partir de dados experimentais (espectros de excitação e de emissão).

| Nível              | Energia / $\text{cm}^{-1}$ | Energia / eV    |
|--------------------|----------------------------|-----------------|
| $^5\text{H}_6$     | 31.511,00*                 | 3,91*           |
| $^5\text{D}_4$     | 27.662,52                  | 3,43            |
| $^5\text{G}_{2-6}$ | 26.702,27                  | 3,31            |
| $^5\text{L}_6$     | 25.380,71                  | 3,15            |
| $^5\text{D}_3$     | 24.300,12                  | 3,01            |
| $^5\text{D}_2$     | 21.574,97                  | 2,67            |
| $^5\text{D}_1$     | 18.960,94                  | 2,35            |
| $^5\text{D}_0$     | 17.179,18                  | 2,13            |
| $^7\text{F}_6$     | 4.992,00*                  | 0,62*           |
| $^7\text{F}_5$     | 3.912,00*                  | 0,49*           |
| $^7\text{F}_4$     | 2.847,40                   | 0,35            |
| $^7\text{F}_3$     | 1.876,96                   | 0,23            |
| $^7\text{F}_2$     | 1.035,23                   | 0,13            |
| $^7\text{F}_1$     | 348,02                     | 0,04            |
| $^7\text{F}_0$     | 0 (fundamental)            | 0 (fundamental) |

\* Valores calculados para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  livre (BINNEMANS, 2015).

O diagrama de níveis de energia do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , construído a partir dos dados da **Tabela 5**, é representado na **Figura 21**. A energia da banda atribuída à TCLM foi determinada a partir dos dados de UV-Vis EAS. De uma maneira simples, o mecanismo de fotoluminescência com excitação ultravioleta neste sólido pode ser descrito pelas etapas consecutivas (i) excitação, (ii.a) transferência e (ii.b) retrotransferência de energia intramolecular, (iii) decaimento não-radiativo até o nível emissor e (iv) decaimento radiativo a partir do nível emissor (emissão de luz). A etapa (ii) do mecanismo se dá apenas para excitação via TCLM.

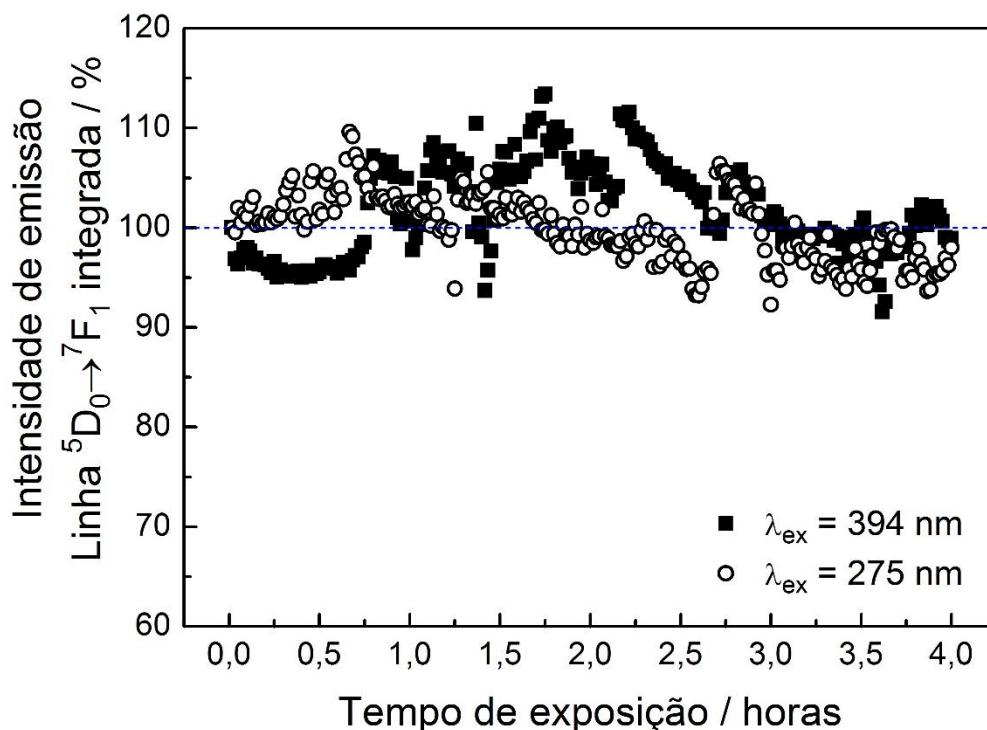
**Figura 21.** Diagrama de níveis de energia do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e representação dos processos radiativos e não-radiativos.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Para avaliar a estabilidade do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  frente à incidência de radiação ultravioleta, a amostra foi exposta a um feixe contínuo de radiação ultravioleta por 4 horas consecutivas. Durante este período, foram registrados espectros de emissão a cada 1 minuto, totalizando 240 espectros. Os espectros foram registrados a 298 K, utilizando fenda igual a 100  $\mu\text{m}$  e tempo de integração igual a 1,0 s. Foram realizados dois experimentos: (i) com excitação em 275 nm (TCLM) e (ii) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). A **Figura 22** mostra a intensidade de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (dada pela integração da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ) em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta de 275 e 394 nm. Pode-se observar que a intensidade de emissão permanece praticamente constante em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta, independente do mecanismo de excitação, seja via TCLM (275 nm) ou diretamente nos níveis intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (394 nm). Sendo assim, a excitação contínua do material não promove a formação de defeitos ou desencadeia processos que acarretam na supressão da luminescência e consequentemente, as propriedades luminescentes do sólido são mantidas, ao menos no intervalo de tempo monitorado.

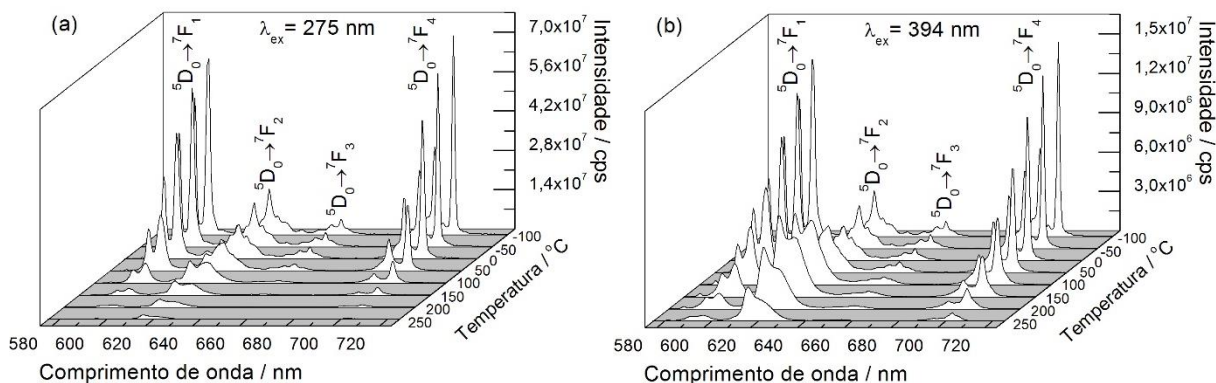
**Figura 22.** Intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta de 275 nm (o) e 394 nm (■). Os dados foram normalizados com relação à intensidade de emissão integrada inicial (primeiro espectro registrado).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para verificar a influência da temperatura nas propriedades luminescentes do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , foram registrados espectros de emissão e curvas de decaimento da emissão na faixa de temperatura de  $-100^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ , em intervalos de  $25^\circ\text{C}$ . Na **Figura 23** são mostrados os espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Com o aumento da temperatura, pode-se observar três alterações: (i) alargamento das linhas atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ , (ii) aumento da intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em relação à intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e (iii) diminuição da intensidade de emissão. Estes três fenômenos serão discutidos a seguir.

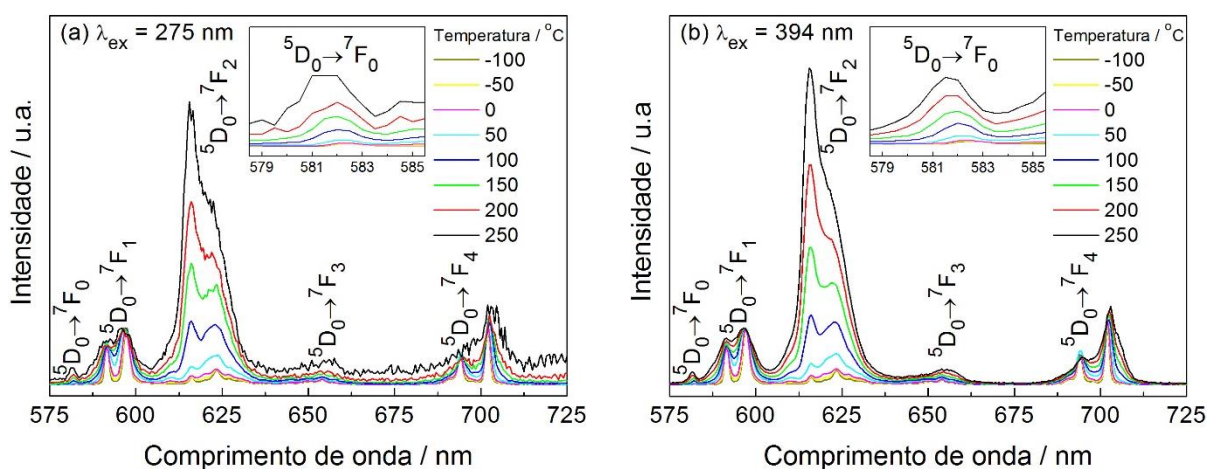
**Figura 23.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ).



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

A **Figura 24** mostra os espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas, normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . O alargamento das linhas de emissão observado está relacionado ao maior acoplamento eletrônico-vibracional decorrente do aumento da temperatura. Já o aumento de intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em relação à linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  é devido às alterações da simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . A transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  é proibida na simetria  $\text{D}_{4d}$ , no entanto a linha atribuída a esta transição aparece nos espectros devido às pequenas distorções da simetria, como discutido anteriormente. Com o aumento da temperatura e consequentemente, com o aumento das vibrações no sólido, provavelmente as distorções da simetria  $\text{D}_{4d}$  devem tornar-se maiores, diminuindo consideravelmente a simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Em ambiente químico menos centrossimétrico, a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  torna-se mais permitida, aumentando a intensidade de sua linha nos espectros. Além do efeito vibracional, há saída de moléculas de água da estrutura do sólido a partir de  $100^\circ\text{C}$ , processo que também deve alterar a estrutura do sólido e consequentemente a simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Também se observa que à medida que a intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  aumenta, ocorre o aumento da intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , devido ao efeito de mistura de J (BINNEMANS, 2015).

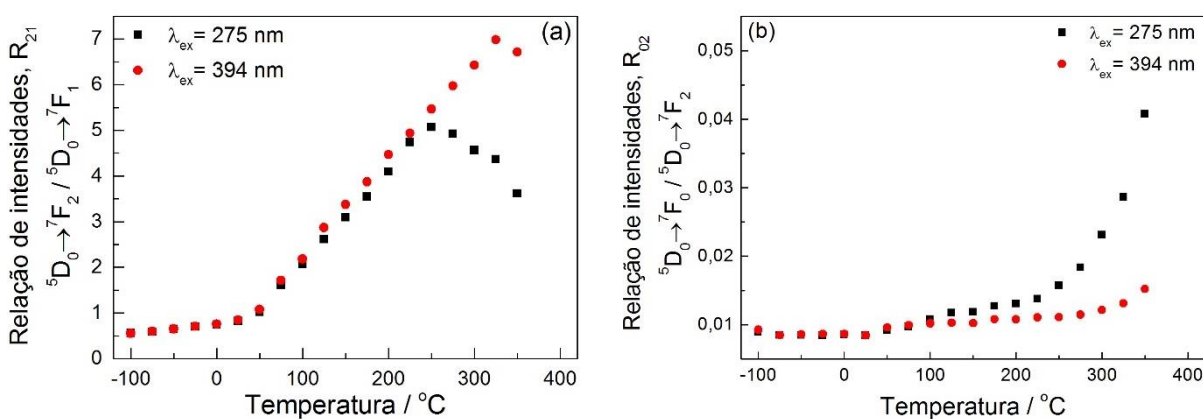
**Figura 24.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 25** mostra as relações de intensidades  $R_{21}$  e  $R_{02}$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura, expressas pelas **Equações 2 e 3** e calculadas a partir das áreas integradas das linhas atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

**Figura 25.** Relações de intensidades (a)  $R_{21}$  e (b)  $R_{02}$  calculadas a partir dos espectros de emissão sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar na **Figura 25(a)** que o parâmetro  $R_{21}$  aumenta em função da temperatura, devido ao aumento das distorções do ambiente químico ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (diminuição da simetria local) e ao consequente aumento de intensidade da

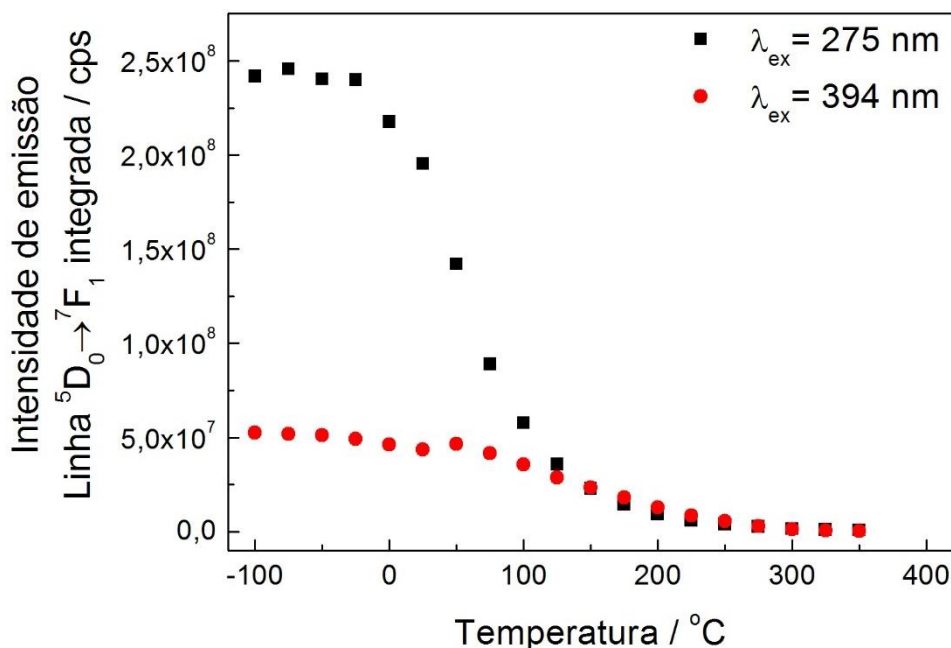
linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em relação à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , como discutido anteriormente. O aumento do parâmetro  $R_{21}$  é discreto até aproximadamente  $75^\circ\text{C}$ , faixa de temperatura na qual as distorções devem ser provocadas pela vibração térmica do sólido. A partir dessa temperatura, as distorções do ambiente químico ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  são maiores e o aumento de  $R_{21}$  com a temperatura torna-se mais pronunciado, provavelmente devido à contribuição do processo de desidratação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , que ocorre entre  $100$  e  $350^\circ\text{C}$ , como evidenciado pela análise térmica (curva TGA). No entanto, observa-se que a partir de  $250^\circ\text{C}$ , o parâmetro  $R_{21}$  diminui com a temperatura quando a excitação é realizada via TCLM ( $275\text{ nm}$ ). A  $250^\circ\text{C}$ , o sólido já perdeu grande parte das moléculas de água e está quase completamente desidratado. À medida que as moléculas de água deixam o sólido, a simetria de um dos sítios tem as distorções minimizadas e a excitação via TCLM provavelmente é mais eficiente para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  nesses sítios menos distorcidos. Aqui, cabe lembrar que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam ao menos dois sítios distintos no sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Dessa maneira, quando a excitação se dá via TCLM ( $275\text{ nm}$ ), há emissão predominante dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  que ocupam os sítios menos distorcidos, resultando em menores valores de  $R_{21}$ .

Na **Figura 25(b)**, é possível observar que o parâmetro  $R_{02}$  permanece praticamente constante até aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ . A partir desta temperatura, os valores de  $R_{02}$  aumentam com a temperatura, indicando que o efeito de mistura de J aumenta. Esse efeito está associado à perturbação do campo cristalino, logo o aumento de  $R_{02}$  em função da temperatura é coerente, pois o aumento das vibrações no sólido e a saída das moléculas de água aumentam as perturbações do campo cristalino. A partir de  $100^\circ\text{C}$ , o parâmetro  $R_{02}$  é maior quando a excitação é realizada via TCLM ( $275\text{ nm}$ ). Provavelmente as funções de onda da configuração  $4f^6$  também possuem contribuições da mistura com estados relacionados à TCLM, além das contribuições provenientes do efeito de mistura de J (BINNEMANS, 2015; CHEN; LIU, 2005), tornando a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  mais permitida quando a excitação ocorre via TCLM, acarretando em valores maiores de  $R_{02}$ .

A **Figura 26** mostra a intensidade de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (dada pela integração da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) em função da temperatura. Das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é a única transição induzida por dipolo magnético, logo sua intensidade independe do ambiente

químico. Dessa maneira, alterações na intensidade da linha atribuída a essa transição em função da temperatura são decorrentes apenas do efeito da temperatura.

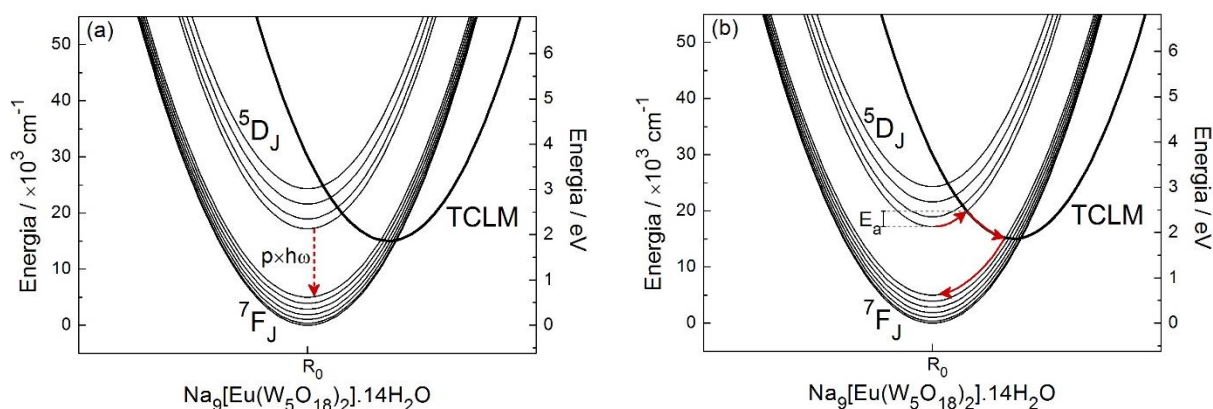
**Figura 26.** Intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura, com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a **Figura 26**, pode-se observar a diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura, processo denominado supressão térmica da luminescência. A supressão térmica da luminescência do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  é total a partir de 350°C. Em compostos contendo  $\text{Eu}^{3+}$ , a supressão térmica da luminescência, ou seja, o aumento da taxa de decaimento não-radiativo com a temperatura, pode estar relacionada principalmente a dois processos (NIKOLIC; JOVANOVIC; DRAMICANIN, 2013): (i) relaxação multifônon e (ii) cruzamento através da TCLM. A **Figura 27** ilustra esses dois processos.

**Figura 27.** Diagrama de coordenadas configuracionais do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , representando os processos de (a) relaxação multifônon e (b) cruzamento através da TCLM.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na relaxação multifônon, representada na **Figura 27(a)**, o nível emissor é desativado de maneira não-radiativa pela emissão de diversos fônons. O número de fônons ( $p$ ) que o íon emissor deve transferir ao sólido para desativar o nível emissor depende da diferença de energia ( $\Delta E$ ) entre o nível emissor ( $^5\text{D}_0$ ) e o nível receptor ( $^7\text{F}_6$ ), bem como da energia de fônon dominante da rede ( $\hbar\omega$ ), como mostra a **Equação 16** (BLASSE; GRABMAIER, 1994b; NIKOLIC; JOVANOVIC; DRAMICANIN, 2013).

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$$

**Equação 16**

Em geral, se o número de fônons é maior que 7, prevalece o decaimento radiativo. No caso do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta E$  é igual a  $12.187,18 \text{ cm}^{-1}$  (**Tabela 5**) e os fônons de rede dominantes possuem energia igual a  $3.446 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{O}-\text{H}$  água) e  $948 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{W}-\text{O}_t)$ . Fica evidente que ao considerar a energia das vibrações O-H das moléculas de água presentes no sólido, o número de fônons necessários para desativar o nível emissor  $^5\text{D}_0$  é menor que 7, portanto, o decaimento não-radiativo por relaxação multifônon é possível. Como discutido anteriormente, a variação do parâmetro  $R_{21}$  evidencia que a excitação via TCLM (275 nm) provoca a emissão predominante dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  que ocupam os sítios menos distorcidos pela saída das moléculas de água, enquanto a excitação direta nos níveis intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (394 nm) provoca a emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios mais distorcidos pela desidratação do sólido. Dessa maneira, o mecanismo de supressão térmica da

luminescência provavelmente tem contribuição importante do processo de relaxação multifônon quando a excitação é realizada em 394 nm.

Outro processo responsável pela supressão térmica da luminescência é o cruzamento através da TCLM, representado na **Figura 27(b)**. Nesse processo, a ativação térmica permite que a população do estado emissor  $^5D_0$  ultrapasse a energia de ativação ( $E_a$ ) necessária para popular níveis de menor energia do estado relacionado à TCLM. Uma vez populados os níveis de menor energia da banda de TCLM, ocorre o decaimento não-radiativo até os níveis  $^7F_J$  (TIAN, et al., 2013). No processo de supressão térmica da luminescência via cruzamento através da TCLM, a intensidade de emissão em função da temperatura pode ser expressa pela equação de Arrhenius (BARTOLO; COLLINS, 2006; CHAMBERS; ROUSSEVE; CLARKE, 2009; FANG, et al., 2011; RONDA, 2008a; TIAN, et al., 2013), descrita pela **Equação 17**, onde  $I(T)$  é a intensidade de emissão na temperatura  $T$ ,  $I_0$  é a intensidade de emissão na temperatura  $T=0K$ ,  $A$  é o parâmetro pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação para que o processo de cruzamento através da TCLM ocorra e  $k$  é a constante de Boltzman ( $1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ).

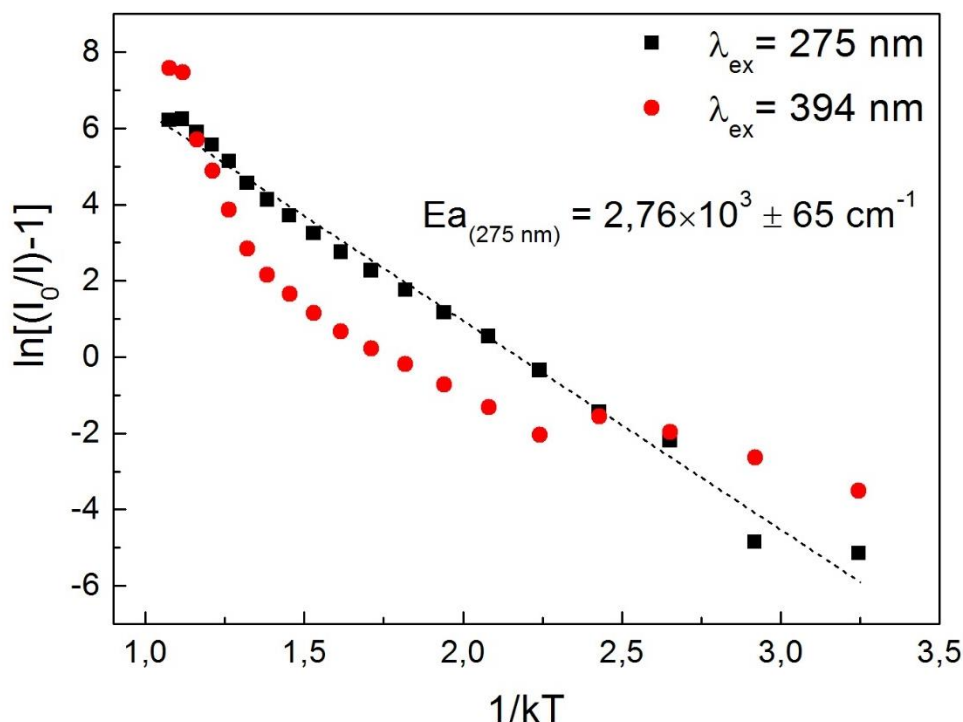
$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A e^{\frac{-E_a}{kT}}} \quad \text{Equação 17}$$

Linearizando a equação de Arrhenius, é possível determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) a partir do coeficiente angular da reta, expressa pela **Equação 18** (CHAMBERS; ROUSSEVE; CLARKE, 2009; FANG, et al., 2011; TIAN, et al., 2013).

$$\ln\left(\frac{I_0}{I(T)} - 1\right) = \ln(A) - E_a \frac{1}{kT} \quad \text{Equação 18}$$

A **Figura 28** mostra o gráfico de  $\ln\left(\frac{I_0}{I(T)} - 1\right)$  em função de  $\frac{1}{kT}$  para o sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , obtido a partir dos dados da **Figura 26**.

**Figura 28.** Ajuste linear da equação de Arrhenius, que representa o processo de supressão térmica da luminescência via cruzamento através da TCLM.



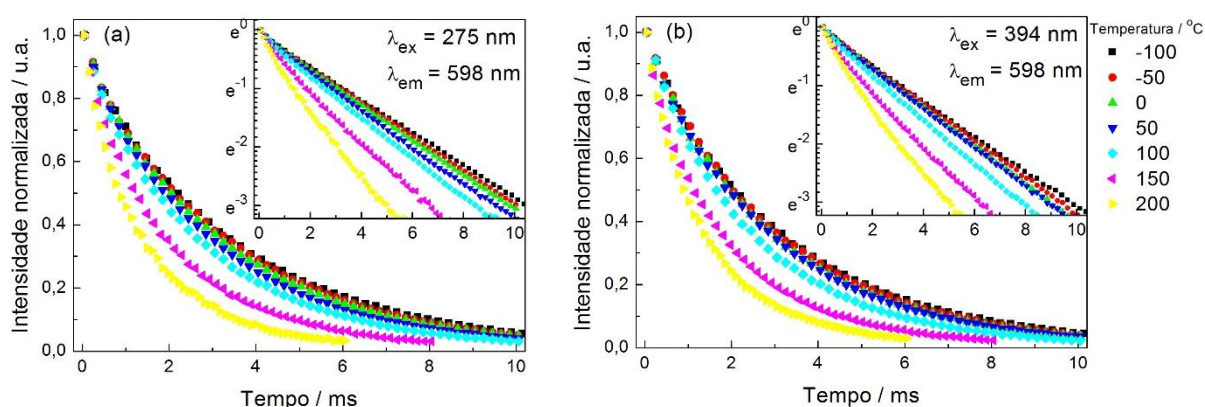
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar a não-linearidade dos dados obtidos a partir da excitação em 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ), provavelmente devido à contribuição do mecanismo de relaxação multifônon no processo de supressão térmica da luminescência quando a excitação é realizada diretamente nos níveis intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , como discutido anteriormente. Já para a excitação em 275 nm (TCLM), a intensidade de emissão em função da temperatura segue a equação de Arrhenius (coeficiente de correlação do ajuste linear,  $R^2$ , igual a 0,990) e a energia de ativação ( $Ea$ ) determinada é igual a  $2,76 \times 10^3 \pm 65 \text{ cm}^{-1}$ . Esse valor foi utilizado na representação da **Figura 27(b)**.

O tempo de vida do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura também foi investigado. Nas **Figuras 29(a) e (b)** são mostradas as curvas de decaimento da emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registradas em diferentes temperaturas monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (598 nm) com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ). É possível observar a linearidade das curvas quando em escala logarítmica de base neperiana. Deve-se notar que, apesar do material apresentar ao menos dois sítios distintos de  $\text{Eu}^{3+}$ , as curvas de decaimento da emissão obedecem à **Equação 9**, resultando em um único valor de

tempo de vida, indicando que os níveis emissores dos íons nos diferentes sítios possuem tempos de vida iguais ou muito próximos ou ainda que a emissão monitorada é predominantemente de um único sítio. O mesmo comportamento é observado para as curvas de decaimento da emissão registradas monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (622 nm), as quais foram omitidas.

**Figura 29.** Curvas de decaimento da emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registradas em diferentes temperaturas monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (598 nm) com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

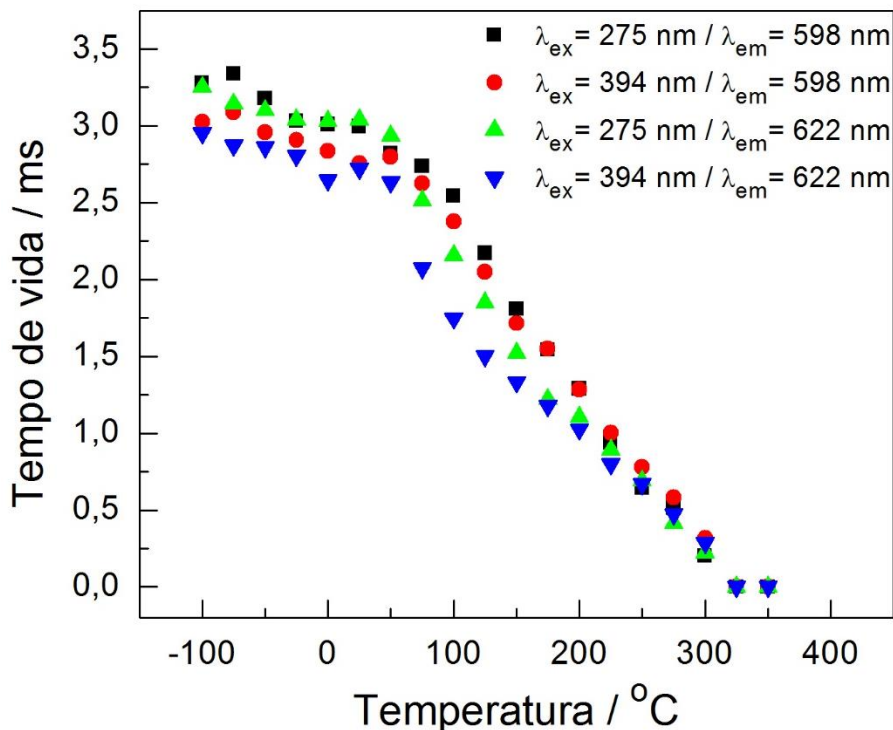
Os valores de tempo de vida em função da temperatura para o sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  são mostrados na **Tabela 6** e na **Figura 30**. Todos os ajustes de função exponencial de primeira ordem realizados resultaram em valores de coeficiente de correlação,  $R^2$ , maiores que 0,99. É possível observar que o tempo de vida do nível emissor  $^5D_0$  diminui com o aumento da temperatura. O tempo de vida ( $\tau$ ) medido está relacionado à taxa de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ), como mostrado na **Equação 11**.

A taxa de decaimento radiativo pode ser considerada independente da temperatura. Por sua vez, a taxa de decaimento não-radiativo é dependente e em geral, aumenta com a temperatura em virtude de processos de desativação do nível emissor, como a relaxação multifônon e o cruzamento através da TCLM (NIKOLIC; JOVANOVIC; DRAMICANIN, 2013). Portanto, o aumento da temperatura resulta na diminuição do tempo de vida decorrente do aumento dos valores associados à  $A_{nrad}$ .

**Tabela 6.** Valores de tempo de vida do nível emissor  $^5D_0$  do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  em função da temperatura, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (598 nm) e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (622 nm).

| Temperatura / °C | Tempo de vida / ms                                           |                                                              |                                                              |                                                              |
|------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                  | $\lambda_{ex} = 275 \text{ nm}$                              |                                                              | $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$                              |                                                              |
|                  | $\lambda_{em} = 598 \text{ nm}$<br>$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ | $\lambda_{em} = 622 \text{ nm}$<br>$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ | $\lambda_{em} = 598 \text{ nm}$<br>$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ | $\lambda_{em} = 622 \text{ nm}$<br>$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ |
| -100             | 3,28                                                         | 3,25                                                         | 3,03                                                         | 2,95                                                         |
| -75              | 3,34                                                         | 3,14                                                         | 3,09                                                         | 2,87                                                         |
| -50              | 3,18                                                         | 3,10                                                         | 2,96                                                         | 2,86                                                         |
| -25              | 3,03                                                         | 3,04                                                         | 2,91                                                         | 2,80                                                         |
| 0                | 3,01                                                         | 3,03                                                         | 2,84                                                         | 2,65                                                         |
| 25               | 2,99                                                         | 3,04                                                         | 2,75                                                         | 2,72                                                         |
| 50               | 2,82                                                         | 2,93                                                         | 2,80                                                         | 2,63                                                         |
| 75               | 2,74                                                         | 2,51                                                         | 2,63                                                         | 2,07                                                         |
| 100              | 2,54                                                         | 2,16                                                         | 2,38                                                         | 1,75                                                         |
| 125              | 2,17                                                         | 1,85                                                         | 2,05                                                         | 1,50                                                         |
| 150              | 1,81                                                         | 1,52                                                         | 1,72                                                         | 1,33                                                         |
| 175              | 1,54                                                         | 1,22                                                         | 1,55                                                         | 1,18                                                         |
| 200              | 1,29                                                         | 1,11                                                         | 1,28                                                         | 1,02                                                         |
| 225              | 0,94                                                         | 0,89                                                         | 1,00                                                         | 0,80                                                         |
| 250              | 0,64                                                         | 0,69                                                         | 0,78                                                         | 0,67                                                         |
| 275              | 0,51                                                         | 0,42                                                         | 0,58                                                         | 0,47                                                         |
| 300              | 0,20                                                         | 0,22                                                         | 0,32                                                         | 0,29                                                         |
| 325              | 0,10                                                         | 0,10                                                         | 0,20                                                         | 0,20                                                         |
| 350              | 0,05                                                         | 0,05                                                         | 0,10                                                         | 0,10                                                         |

**Figura 30.** Valores de tempo de vida do nível emissor  $^5D_0$  do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  em função da temperatura, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (598 nm) e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (622 nm).



Fonte: Elaborada pelo autor.

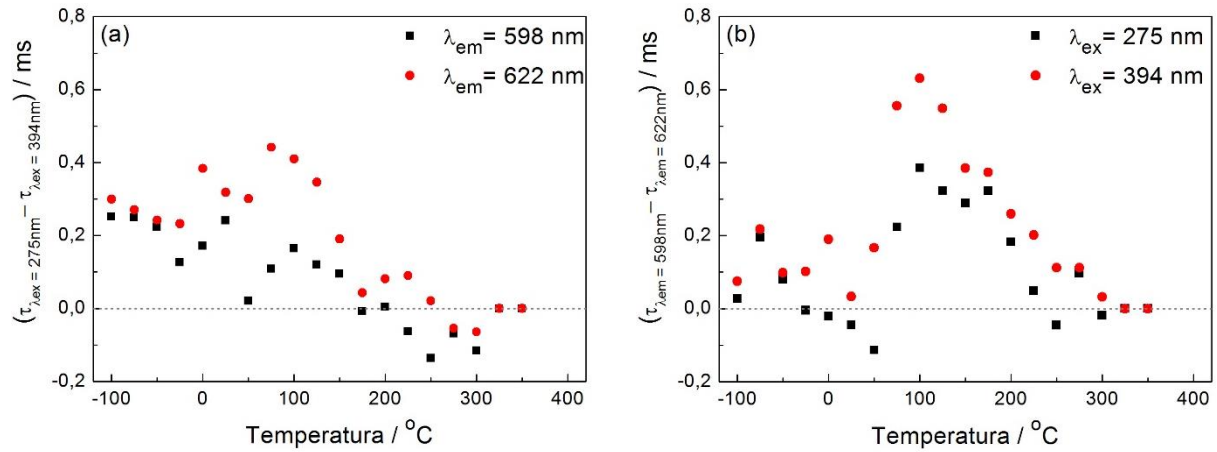
Analisando ainda a **Tabela 6** e a **Figura 30**, observa-se que, para uma mesma temperatura, há diferenças entre os valores de tempo de vida dependendo da excitação (TCLM em 275 ou  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  em 394 nm) e da transição monitorada ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  em 598 nm ou  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em 622 nm).

A **Figura 31(a)** mostra a diferença entre os valores de tempo de vida do nível emissor  $^5D_0$  sob diferentes excitações ( $\tau_{\lambda_{ex}=275nm} - \tau_{\lambda_{ex}=394nm}$ ) ao monitorar as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (■) e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (●). Pode-se observar que, até aproximadamente 200°C, a diferença  $\tau_{\lambda_{ex}=275nm} - \tau_{\lambda_{ex}=394nm}$  assume valores maiores que zero, ou seja, os valores de tempo de vida para a excitação via TCLM (275 nm) são maiores que aqueles para a excitação direta nos níveis intraconfiguracionais dos íons  $Eu^{3+}$  (394 nm), devido ao processo de retrotransferência de energia intramolecular dos níveis excitados mais energéticos do íon  $Eu^{3+}$  para estados atribuídos à TCLM. Como discutido anteriormente, esse processo retarda a população do nível emissor e consequentemente, também retarda sua despopulação, aumentando o tempo de vida

(FERREIRA, et al., 2012). A diferença ( $\tau_{\lambda_{ex}=275nm} - \tau_{\lambda_{ex}=394nm}$ ) tende a diminuir com o aumento da temperatura, pois os processos de relaxação multifônon e cruzamento através da TCLM desativam o estado emissor  $^5D_0$  dos íons  $Eu^{3+}$ , minimizando o efeito do processo de retrotransferência.

A **Figura 31(b)** mostra a diferença entre os valores de tempo de vida do nível emissor  $^5D_0$  para as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $\tau_{\lambda_{em}=598nm} - \tau_{\lambda_{em}=622nm}$ ) quando monitoradas sob a mesma excitação em 275 nm (■) ou 394 nm (●). Pode-se observar que a diferença  $\tau_{\lambda_{em}=598nm} - \tau_{\lambda_{em}=622nm}$  assume valores maiores que zero, ou seja, o tempo de vida para a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é maior que para a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Provavelmente, a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é predominante de íons  $Eu^{3+}$  de um determinado sítio e a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , de íons  $Eu^{3+}$  de outro sítio, distinto do anterior. A presença de íons  $Eu^{3+}$  ao menos em dois sítios distintos no sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  foi discutida anteriormente.

**Figura 31.** Diferenças entre os valores de tempo de vida do nível emissor  $^5D_0$  do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ , (a)  $\tau_{\lambda_{ex}=275nm} - \tau_{\lambda_{ex}=394nm}$  e (b)  $\tau_{\lambda_{em}=598nm} - \tau_{\lambda_{em}=622nm}$ , em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além do tempo de vida, é importante avaliar como alguns outros parâmetros relacionados às propriedades luminescentes do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  variam com a temperatura. As **Tabelas 7, 8, 9 e 10** mostram os valores de  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\tau$ ,  $A_{rad}$ ,  $A_{nrad}$  e  $\eta$  do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  em função da temperatura.

**Tabela 7.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (598 nm).

| Temperatura /<br>°C | $\Omega_2 /$<br>$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 /$<br>$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\tau /$<br>ms | $A_{rad} /$<br>$\text{s}^{-1}$ | $A_{nrad} /$<br>$\text{s}^{-1}$ | $\eta /$<br>% |
|---------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------|
| -100                | 0,99                                           | 3,82                                           | 3,28           | 136,32                         | 168,78                          | 44,68         |
| -75                 | 1,04                                           | 3,77                                           | 3,34           | 136,91                         | 162,69                          | 45,70         |
| -50                 | 1,14                                           | 3,75                                           | 3,18           | 139,60                         | 174,91                          | 44,39         |
| -25                 | 1,23                                           | 3,77                                           | 3,03           | 142,66                         | 187,11                          | 43,26         |
| 0                   | 1,31                                           | 3,73                                           | 3,01           | 144,53                         | 187,82                          | 43,49         |
| 25                  | 1,45                                           | 3,67                                           | 2,99           | 147,79                         | 186,10                          | 44,26         |
| 50                  | 1,80                                           | 3,67                                           | 2,82           | 158,32                         | 196,39                          | 44,63         |
| 75                  | 2,86                                           | 3,38                                           | 2,74           | 185,66                         | 179,76                          | 50,81         |
| 100                 | 3,68                                           | 3,75                                           | 2,54           | 215,64                         | 177,60                          | 54,84         |
| 125                 | 4,64                                           | 3,96                                           | 2,17           | 247,66                         | 212,92                          | 53,77         |
| 150                 | 5,50                                           | 4,22                                           | 1,81           | 277,16                         | 275,47                          | 50,15         |
| 175                 | 6,31                                           | 4,44                                           | 1,54           | 304,43                         | 343,45                          | 46,99         |
| 200                 | 7,30                                           | 5,07                                           | 1,29           | 343,32                         | 433,01                          | 44,22         |
| 225                 | 8,45                                           | 5,72                                           | 0,94           | 387,29                         | 677,67                          | 36,37         |
| 250                 | 9,05                                           | 7,18                                           | 0,64           | 426,63                         | 1123,75                         | 27,52         |
| 275                 | 8,81                                           | 8,76                                           | 0,51           | 442,72                         | 1508,50                         | 22,69         |
| 300                 | 8,18                                           | 13,01                                          | 0,20           | 485,89                         | 4437,79                         | 9,87          |
| 325                 | 7,81                                           | 17,80                                          | 0,10           | 544,89                         | 9455,11                         | 5,45          |
| 350                 | 6,47                                           | 22,78                                          | 0,05           | 577,88                         | 19422,12                        | 2,89          |

**Tabela 8.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (622 nm).

| Temperatura /<br>°C | $\Omega_2 /$<br>$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 /$<br>$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\tau /$<br>ms | $A_{rad} /$<br>$\text{s}^{-1}$ | $A_{nrad} /$<br>$\text{s}^{-1}$ | $\eta /$<br>% |
|---------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------|
| -100                | 0,99                                           | 3,82                                           | 3,25           | 136,32                         | 171,27                          | 44,32         |
| -75                 | 1,04                                           | 3,77                                           | 3,14           | 136,91                         | 181,37                          | 43,02         |
| -50                 | 1,14                                           | 3,75                                           | 3,10           | 139,60                         | 182,95                          | 43,28         |
| -25                 | 1,23                                           | 3,77                                           | 3,04           | 142,66                         | 186,57                          | 43,33         |
| 0                   | 1,31                                           | 3,73                                           | 3,03           | 144,53                         | 185,45                          | 43,80         |
| 25                  | 1,45                                           | 3,67                                           | 3,04           | 147,79                         | 181,17                          | 44,93         |
| 50                  | 1,80                                           | 3,67                                           | 2,93           | 158,32                         | 182,68                          | 46,43         |
| 75                  | 2,86                                           | 3,38                                           | 2,51           | 185,66                         | 212,18                          | 46,67         |
| 100                 | 3,68                                           | 3,75                                           | 2,16           | 215,64                         | 247,89                          | 46,52         |
| 125                 | 4,64                                           | 3,96                                           | 1,85           | 247,66                         | 293,38                          | 45,77         |
| 150                 | 5,50                                           | 4,22                                           | 1,52           | 277,16                         | 380,43                          | 42,15         |
| 175                 | 6,31                                           | 4,44                                           | 1,22           | 304,43                         | 599,81                          | 33,67         |
| 200                 | 7,30                                           | 5,07                                           | 1,11           | 343,32                         | 560,92                          | 37,97         |
| 225                 | 8,45                                           | 5,72                                           | 0,89           | 387,29                         | 735,04                          | 34,51         |
| 250                 | 9,05                                           | 7,18                                           | 0,69           | 426,63                         | 1021,38                         | 29,46         |
| 275                 | 8,81                                           | 8,76                                           | 0,42           | 442,72                         | 1962,87                         | 18,40         |
| 300                 | 8,18                                           | 13,01                                          | 0,22           | 485,89                         | 4012,53                         | 10,80         |
| 325                 | 7,81                                           | 17,80                                          | 0,10           | 544,89                         | 9455,11                         | 5,45          |
| 350                 | 6,47                                           | 22,78                                          | 0,05           | 577,88                         | 19422,12                        | 2,89          |

**Tabela 9.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm).

| Temperatura /<br>°C | $\Omega_2 /$<br>$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 /$<br>$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\tau /$<br>ms | $A_{rad} /$<br>$\text{s}^{-1}$ | $A_{nrad} /$<br>$\text{s}^{-1}$ | $\eta /$<br>% |
|---------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------|
| -100                | 0,97                                           | 3,67                                           | 3,03           | 133,55                         | 196,83                          | 40,42         |
| -75                 | 1,05                                           | 3,72                                           | 3,09           | 136,50                         | 193,88                          | 41,32         |
| -50                 | 1,14                                           | 3,73                                           | 2,96           | 139,31                         | 198,94                          | 41,19         |
| -25                 | 1,24                                           | 3,81                                           | 2,91           | 143,56                         | 200,46                          | 41,73         |
| 0                   | 1,33                                           | 3,89                                           | 2,84           | 147,51                         | 204,95                          | 41,85         |
| 25                  | 1,49                                           | 3,77                                           | 2,75           | 146,65                         | 216,36                          | 40,40         |
| 50                  | 1,90                                           | 3,78                                           | 2,80           | 162,88                         | 194,45                          | 45,58         |
| 75                  | 3,04                                           | 3,87                                           | 2,63           | 198,26                         | 182,33                          | 52,09         |
| 100                 | 3,86                                           | 3,92                                           | 2,38           | 223,57                         | 196,81                          | 53,18         |
| 125                 | 5,09                                           | 4,08                                           | 2,05           | 262,70                         | 224,85                          | 53,88         |
| 150                 | 5,99                                           | 4,18                                           | 1,72           | 291,20                         | 291,85                          | 49,94         |
| 175                 | 6,87                                           | 4,23                                           | 1,55           | 318,30                         | 326,45                          | 49,37         |
| 200                 | 7,94                                           | 4,35                                           | 1,28           | 352,02                         | 426,80                          | 45,20         |
| 225                 | 8,79                                           | 4,38                                           | 1,00           | 377,74                         | 619,87                          | 37,86         |
| 250                 | 9,73                                           | 4,49                                           | 0,78           | 407,58                         | 872,66                          | 31,84         |
| 275                 | 10,65                                          | 4,72                                           | 0,58           | 438,62                         | 1279,59                         | 25,53         |
| 300                 | 11,46                                          | 5,24                                           | 0,32           | 470,52                         | 2664,27                         | 15,01         |
| 325                 | 12,47                                          | 6,99                                           | 0,20           | 526,23                         | 4473,77                         | 10,52         |
| 350                 | 12,01                                          | 8,88                                           | 0,10           | 540,13                         | 9459,87                         | 5,40          |

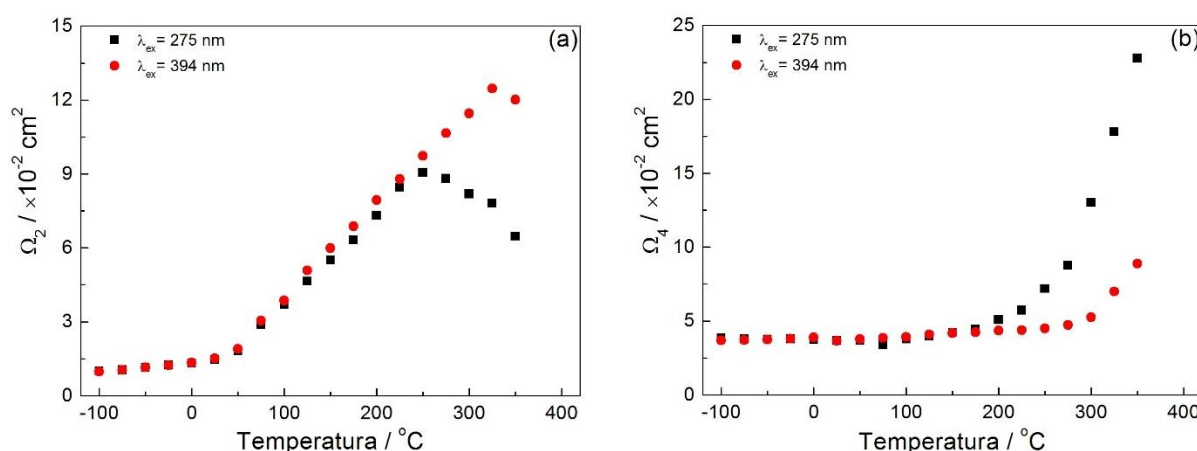
**Tabela 10.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm).

| Temperatura /<br>°C | $\Omega_2$ /<br>$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4$ /<br>$\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\tau$ /<br>ms | $A_{rad}$ /<br>$\text{s}^{-1}$ | $A_{nrad}$ /<br>$\text{s}^{-1}$ | $\eta$ /<br>% |
|---------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------|
| -100                | 0,97                                           | 3,67                                           | 2,95           | 133,55                         | 205,26                          | 39,42         |
| -75                 | 1,05                                           | 3,72                                           | 2,87           | 136,50                         | 211,79                          | 39,19         |
| -50                 | 1,14                                           | 3,73                                           | 2,86           | 139,31                         | 210,53                          | 39,82         |
| -25                 | 1,24                                           | 3,81                                           | 2,80           | 143,56                         | 212,96                          | 40,27         |
| 0                   | 1,33                                           | 3,89                                           | 2,65           | 147,51                         | 230,29                          | 39,04         |
| 25                  | 1,49                                           | 3,77                                           | 2,72           | 150,31                         | 217,12                          | 40,91         |
| 50                  | 1,90                                           | 3,78                                           | 2,63           | 162,88                         | 217,03                          | 42,87         |
| 75                  | 3,04                                           | 3,87                                           | 2,07           | 198,26                         | 284,26                          | 41,08         |
| 100                 | 3,86                                           | 3,92                                           | 1,75           | 223,57                         | 348,58                          | 39,08         |
| 125                 | 5,09                                           | 4,08                                           | 1,50           | 262,70                         | 403,04                          | 39,46         |
| 150                 | 5,99                                           | 4,18                                           | 1,33           | 291,20                         | 460,56                          | 38,74         |
| 175                 | 6,87                                           | 4,23                                           | 1,18           | 318,30                         | 530,67                          | 37,49         |
| 200                 | 7,94                                           | 4,35                                           | 1,02           | 352,02                         | 624,07                          | 36,06         |
| 225                 | 8,79                                           | 4,38                                           | 0,80           | 377,74                         | 870,55                          | 30,26         |
| 250                 | 9,73                                           | 4,49                                           | 0,67           | 407,58                         | 1086,29                         | 27,28         |
| 275                 | 10,65                                          | 4,72                                           | 0,47           | 438,62                         | 1687,68                         | 20,63         |
| 300                 | 11,46                                          | 5,24                                           | 0,29           | 470,52                         | 3017,44                         | 13,49         |
| 325                 | 12,47                                          | 6,99                                           | 0,20           | 526,23                         | 4473,77                         | 10,52         |
| 350                 | 12,01                                          | 8,88                                           | 0,10           | 540,13                         | 9459,87                         | 5,40          |

A dependência dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  com a temperatura é mostrada nas **Figuras 32(a)** e **(b)**, respectivamente. O parâmetro  $\Omega_2$  tem relação com a simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e é proporcional à relação de intensidades  $R_{21}$ . De fato,  $\Omega_2$  varia com a temperatura na mesma proporção que o parâmetro  $R_{21}$  e pode-se considerar aqui as mesmas discussões realizadas sobre a **Figura 25(a)**. Por sua vez, o parâmetro  $\Omega_4$

tem relação com interações entre os centros luminescentes e é proporcional à razão de áreas  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Pode-se observar que  $\Omega_4$  permanece praticamente constante até aproximadamente 200°C. A partir desta temperatura, os valores de  $\Omega_4$  aumentam, provavelmente porque a saída de moléculas de água da estrutura favorece as interações entre os heteropoliânions  $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ .

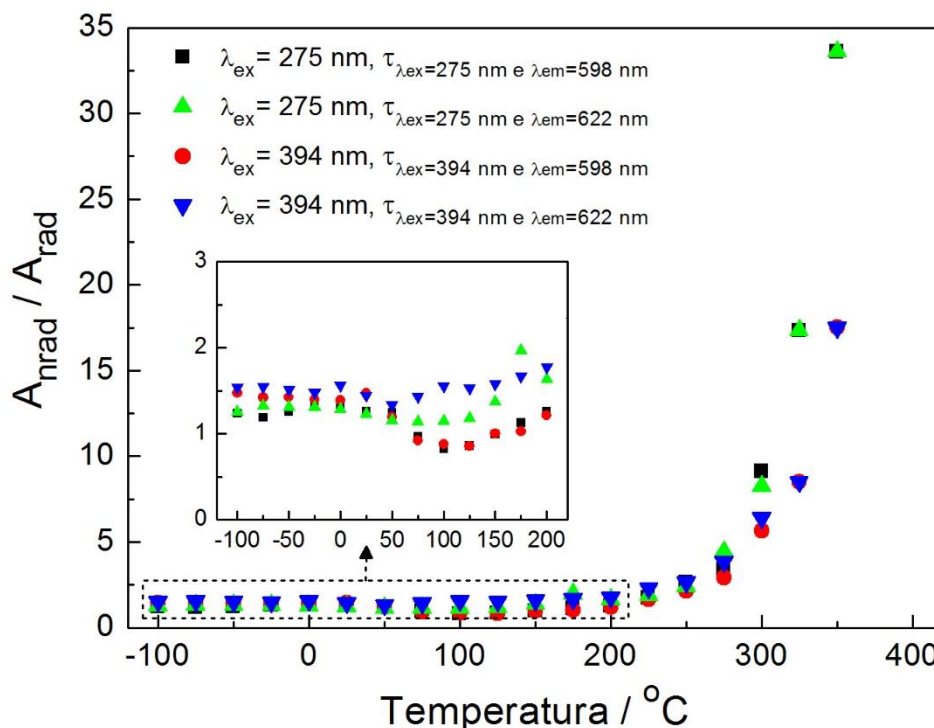
**Figura 32.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (a)  $\Omega_2$  e (b)  $\Omega_4$  do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  em função da temperatura, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A razão entre as taxas de decaimento não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e radiativo ( $A_{rad}$ ) do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  em função da temperatura é mostrada na **Figura 33**. Analisando as **Tabelas 7, 8, 9 e 10**, é possível observar que  $A_{nrad}$  e  $A_{rad}$  aumentam com a temperatura. No entanto, ambas as taxas aumentam aproximadamente na mesma proporção até a temperatura de 200°C, de modo que a razão  $A_{nrad} / A_{rad}$  é praticamente constante até essa temperatura. A partir de 200°C,  $A_{nrad}$  aumenta em uma proporção maior que  $A_{rad}$ , de modo que a razão entre elas aumenta consideravelmente. Isso porque, a partir dessa temperatura, a energia térmica deve ser suficiente para transpor com facilidade a barreira energética ( $E_a$ ) do processo de desativação não-radiativa via cruzamento através da TCLM. Essa proposição é corroborada pelo aumento mais significativo da razão  $A_{nrad} / A_{rad}$  a partir de 200°C quando a excitação é realizada através da TCLM (275 nm).

**Figura 33.** Razão entre as taxas de decaimento não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e radiativo ( $A_{rad}$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura. Os valores de  $A_{nrad}$  e  $A_{rad}$  foram calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm).



Fonte: Elaborada pelo autor.

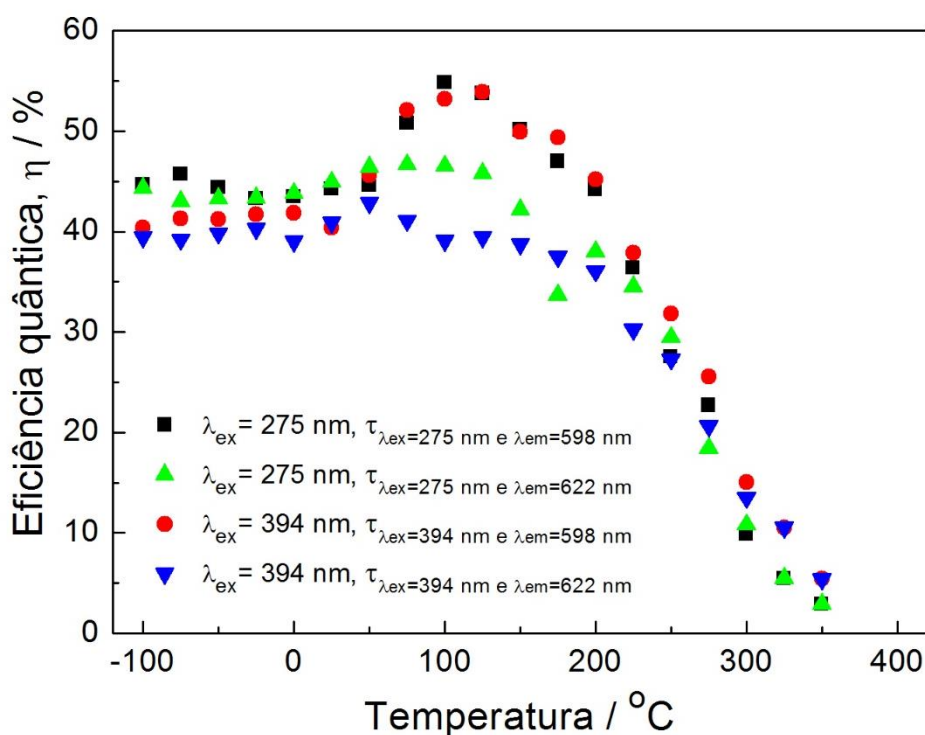
A dependência da eficiência quântica,  $\eta$ , do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  com a temperatura é mostrada na **Figura 34**. Aqui cabe destacar os valores elevados de eficiência quântica (superiores a 35%) em uma larga faixa de temperatura, de -100 a 200°C. Nessa faixa de temperatura, pode-se observar que  $\eta$  possui valores maiores quando a excitação é realizada via TCLM (275 nm). Como discutido anteriormente, nessa faixa de temperatura, os valores de tempo de vida para a excitação via TCLM (275 nm) são maiores que aqueles para a excitação direta nos níveis intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (394 nm), ou seja, as taxas de decaimento não-radiativo são menores para a excitação via TCLM devido ao processo já discutido de retrotransferência, resultando em valores maiores de eficiência quântica.

Na faixa de temperatura entre 75 e 225°C, pode-se observar que os valores de  $\eta$  são maiores quando os dados são obtidos a partir do tempo de vida da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (curvas representadas por ■ e ●). Como discutido anteriormente, as

diferenças observadas entre os tempos de vida das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  indicam que a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é predominante de íons  $\text{Eu}^{3+}$  de um determinado sítio e a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , de íons  $\text{Eu}^{3+}$  de outro sítio, distinto do anterior. Além disso, a saída de moléculas de água do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  ocorre nessa faixa de temperatura, como evidenciado por medidas de TGA/DTA e os valores do parâmetro  $R_{21}$  em função da temperatura indicaram que um dos sítios sofre maior influência da desidratação do sólido. Portanto, a diferença de eficiência quântica observada nessa faixa de temperatura pode estar relacionada aos diferentes sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  e corroboram as conclusões anteriores.

Já a partir de  $200^\circ\text{C}$ , com o aumento mais pronunciado da taxa de decaimento não-radiativo em relação à taxa de decaimento radiativo, a eficiência quântica ( $\eta$ ) diminui.

**Figura 34.** Valores de eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (598 nm) e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (622 nm).



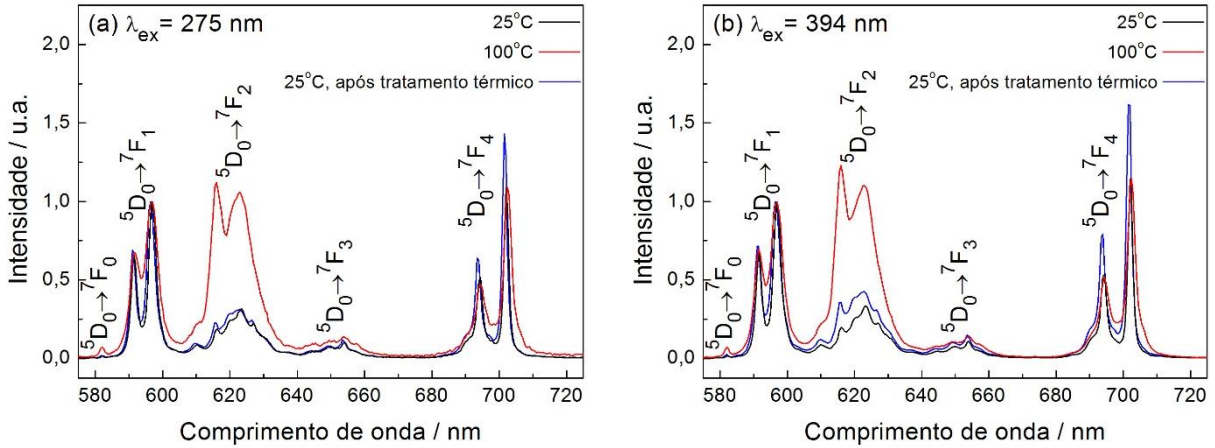
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir das discussões realizadas, pode-se concluir que as propriedades luminescentes do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  estão fortemente atreladas à temperatura. As variações dos diversos parâmetros relacionados à luminescência em função da temperatura carregam a contribuição das mudanças estruturais decorrentes do aquecimento do sólido e da consequente saída de moléculas de água. Também é importante destacar que os valores dos parâmetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $A_{\text{rad}}$ ,  $A_{\text{nrad}}$  e  $\eta$  contém um erro associado à consideração de que o índice de refração do sólido é igual a 1,50 e não varia com a temperatura nem com as mudanças estruturais decorrentes do aquecimento do sólido e da consequente saída de moléculas de água. Este erro pode ser considerável caso o índice de refração do sólido seja muito diferente de 1,50 ou varie significativamente com a temperatura. Além disso, a partir de 200°C, os parâmetros calculados passam a carregar um erro relacionado à menor razão sinal/ruído decorrente da diminuição da intensidade de emissão.

Para verificar se as alterações das propriedades luminescentes em função da temperatura são reversíveis, medidas de UV-PLS foram realizadas para amostras do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  tratadas em diferentes temperaturas durante 1 hora e então resfriadas até temperatura ambiente (298 K).

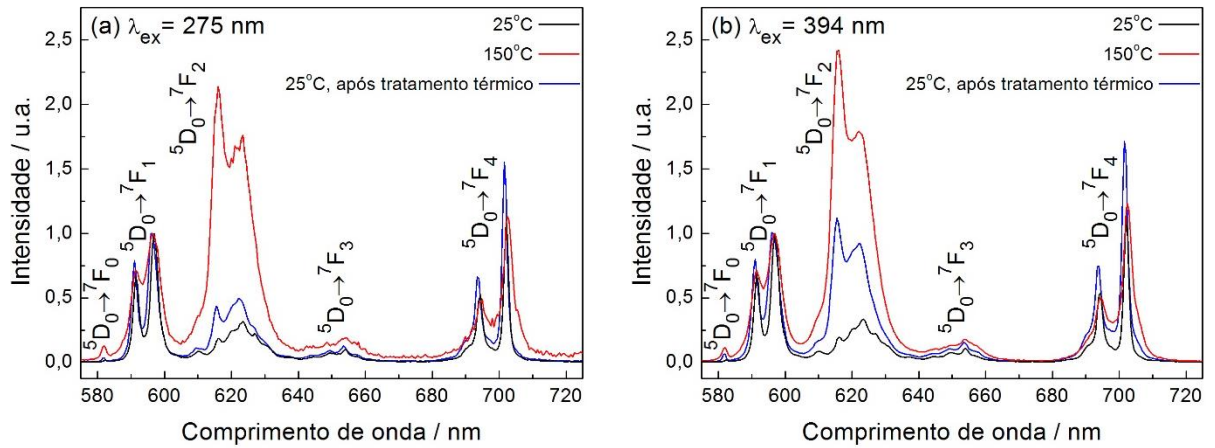
As **Figuras 35, 36, 37 e 38** mostram os espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Os espectros de emissão do sólido sem tratamento térmico, registrados a 298 K, são representados pela linha preta (—), os espectros de emissão do sólido, registrados na temperatura de tratamento térmico, são representados pela linha vermelha (—) e os espectros de emissão do sólido tratado termicamente, registrados a 298 K após resfriamento da amostra até temperatura ambiente, são representados pela linha azul (—).

**Figura 35.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Temperatura de tratamento térmico igual a 373 K (100°C).



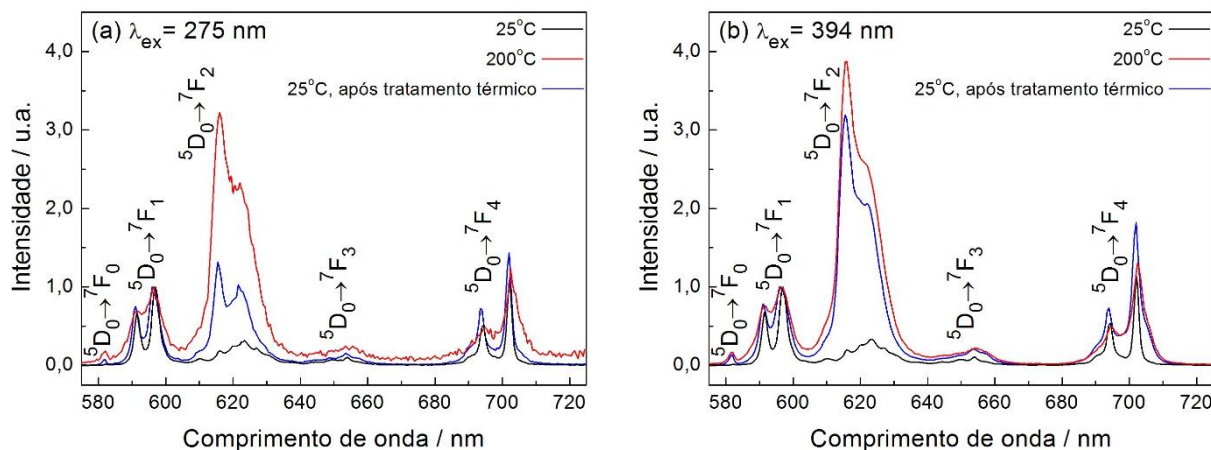
Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 36.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Temperatura de tratamento térmico igual a 423 K (150°C).



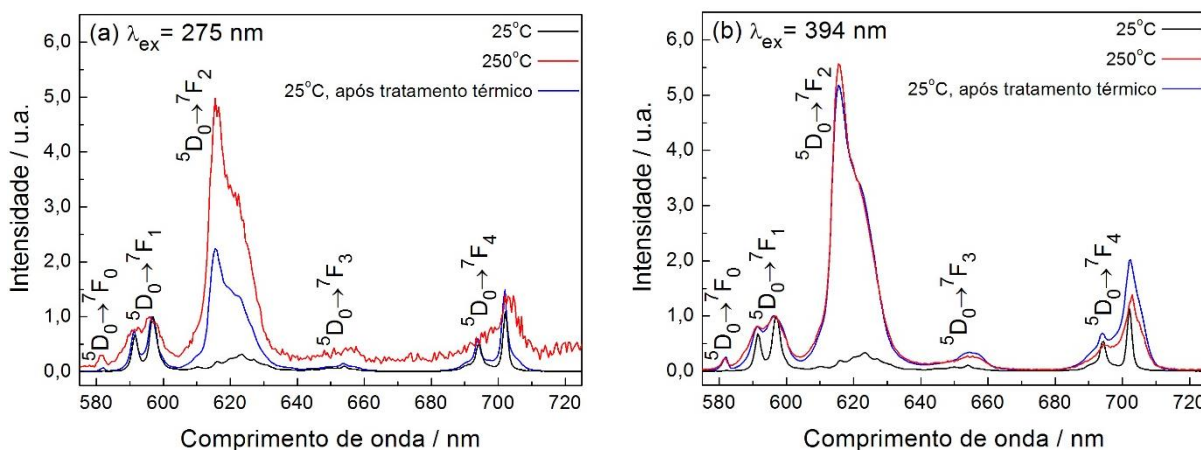
Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 37.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Temperatura de tratamento térmico igual a 473 K (200°C).



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 38.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Temperatura de tratamento térmico igual a 523 K (250°C).



Fonte: Elaborada pelo autor.

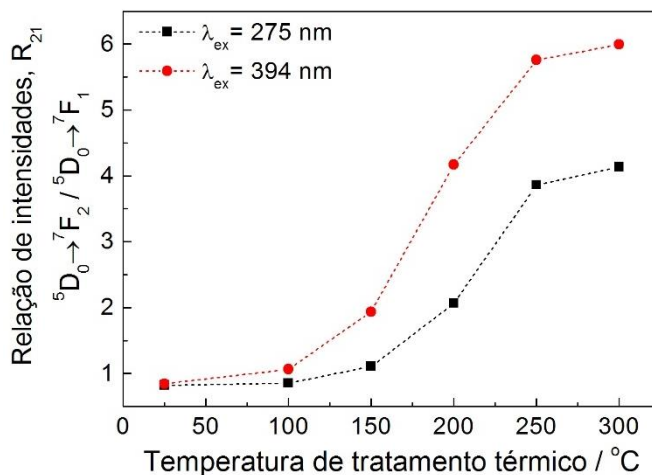
Comparando os espectros de emissão apresentados nas **Figuras 35, 36, 37** e **38**, pode-se observar que, para o mesmo comprimento de onda de excitação, as alterações no perfil espectral de emissão tornam-se menos reversíveis com o aumento da temperatura de tratamento térmico. De fato, somente a amostra tratada a 100°C tem seu perfil espectral de emissão quase completamente restaurado àquele observado anteriormente ao tratamento térmico. A partir desta temperatura, ocorre a

saída de moléculas de água do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e conseqüentemente, alterações estruturais são geradas no material. Dessa maneira, tratamentos térmicos realizados acima de  $100^\circ\text{C}$  promovem mudanças estruturais que não são completamente reversíveis, mesmo após o resfriamento da amostra, de modo que o perfil espectral de emissão observado difere daquele registrado antes do tratamento térmico. Além disso, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, as alterações estruturais são mais significativas, a restauração da estrutura inicial diminui e conseqüentemente, mais os espectros de emissão se aproximam daqueles registrados na temperatura de tratamento térmico e mais se diferenciam daquele registrado anteriormente ao tratamento térmico.

Ao comparar os espectros de emissão das **Figuras 35, 36, 37 e 38** com diferentes excitações (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ), observa-se que o perfil espectral de emissão se aproxima mais daquele anterior ao tratamento térmico quando a excitação é realizada via TCLM. Como discutido anteriormente, o sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  apresenta ao menos dois sítios distintos de  $\text{Eu}^{3+}$ , a simetria de ambos os sítios é distorcida em diferentes proporções devido à saída de moléculas de água, a excitação via TCLM promove a emissão preferencial dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios menos distorcidos pela desidratação do sólido e os espectros de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios menos distorcidos apresentam menores valores de  $R_{21}$ . Assim, o tratamento térmico das amostras estimula a diferenciação dos sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  devido à saída de moléculas de água. Conseqüentemente, a excitação em 275 nm (TCLM) resulta na emissão preferencial dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios menos distorcidos, cujos espectros de emissão apresentam menores valores de  $R_{21}$ , enquanto a excitação em 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ) resulta na emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios de maior distorção da simetria, cujos espectros apresentam maiores valores de  $R_{21}$ .

Os valores do parâmetro  $R_{21}$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sem tratamento térmico e tratado termicamente em diferentes temperaturas é apresentado na **Figura 39**. De fato, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, as alterações estruturais e conseqüentemente, as alterações das propriedades luminescentes tornam-se menos reversíveis, como pode ser observado pelos valores de  $R_{21}$  das amostras tratadas termicamente, os quais aumentam com a temperatura de tratamento térmico. Além disso, também se observa que os valores de  $R_{21}$  são menores quando a excitação é realizada via TCLM (275 nm), devido à transferência de energia intramolecular preferencial para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios menos distorcidos.

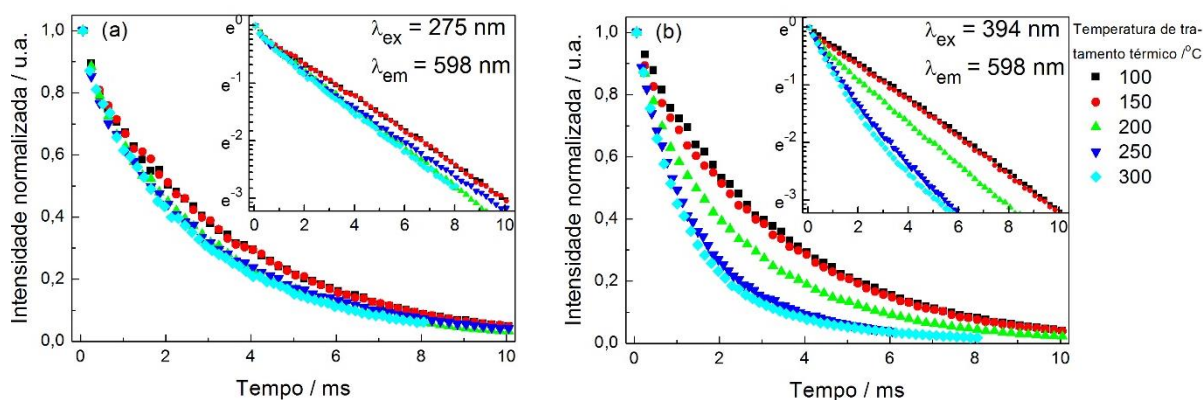
**Figura 39.** Valores de relação de intensidades  $R_{21}$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sem tratamento térmico e tratado termicamente em diferentes temperaturas, calculados a partir dos espectros de emissão registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ).



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

O tempo de vida do nível emissor  ${}^5\text{D}_0$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico também foi investigado. Nas **Figuras 40(a) e (b)** são mostradas as curvas de decaimento da emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K após resfriamento da amostra até temperatura ambiente, monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm) com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). É possível observar a linearidade das curvas quando em escala logarítmica de base neperiana. Deve-se notar que, apesar do material apresentar ao menos dois sítios distintos de  $\text{Eu}^{3+}$ , principalmente após tratamento térmico, as curvas de decaimento da emissão obedecem à **Equação 9**, resultando em um único valor de tempo de vida, indicando que os níveis emissores dos íons nos diferentes sítios possuem tempos de vida iguais ou muito próximos ou ainda que a emissão monitorada é predominantemente de um único sítio. O mesmo comportamento é observado para as curvas de decaimento da emissão registradas monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm), as quais foram omitidas.

**Figura 40.** Curvas de decaimento da emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  tratado termicamente em diferentes temperaturas, registradas a 298 K monitorando a emissão proveniente da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (598 nm) com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ).



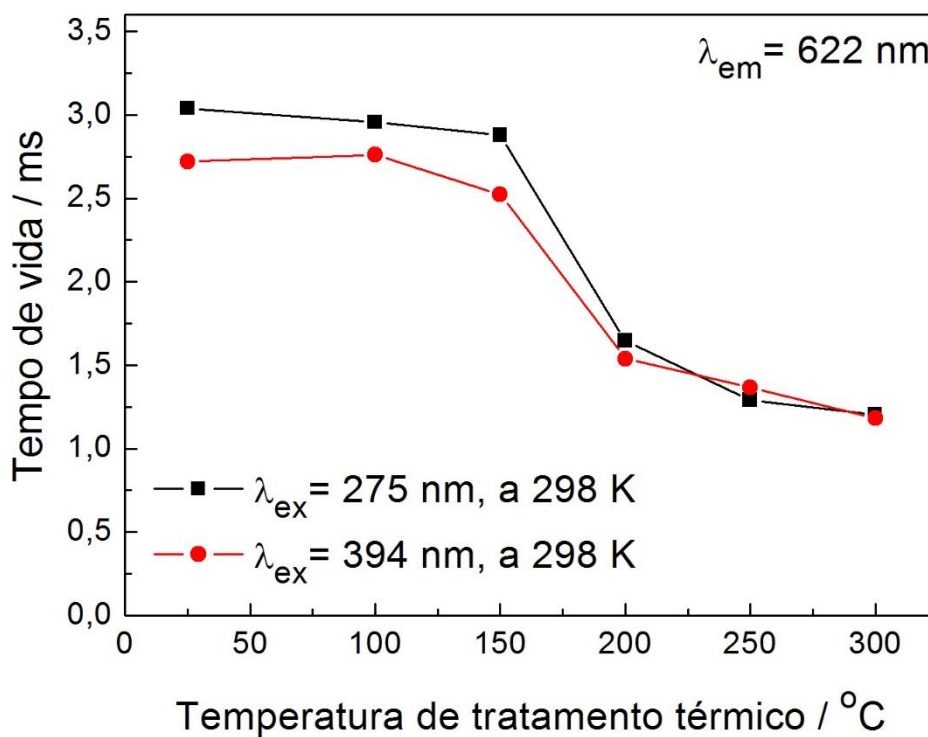
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de tempo de vida em função da temperatura de tratamento térmico do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  são mostrados na **Tabela 11** e na **Figura 41**. Todos os ajustes de função exponencial de primeira ordem realizados resultaram em valores de coeficiente de correlação,  $R^2$ , maiores que 0,99.

**Tabela 11.** Valores de tempo de vida do nível emissor  $^5\text{D}_0$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (598 nm) e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (622 nm).

| Temperatura de tratamento térmico / °C | Tempo de vida / ms                                                                |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|                                        | $\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$                                            |                                                                                   | $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$                                            |                                                                                   |
|                                        | $\lambda_{\text{em}} = 598 \text{ nm}$<br>$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ | $\lambda_{\text{em}} = 622 \text{ nm}$<br>$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ | $\lambda_{\text{em}} = 598 \text{ nm}$<br>$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ | $\lambda_{\text{em}} = 622 \text{ nm}$<br>$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ |
| 25                                     | 2,99                                                                              | 3,04                                                                              | 2,75                                                                              | 2,72                                                                              |
| 100                                    | 3,27                                                                              | 2,96                                                                              | 3,33                                                                              | 2,76                                                                              |
| 150                                    | 3,28                                                                              | 2,88                                                                              | 3,22                                                                              | 2,52                                                                              |
| 200                                    | 2,66                                                                              | 1,65                                                                              | 2,25                                                                              | 1,54                                                                              |
| 250                                    | 2,62                                                                              | 1,29                                                                              | 1,37                                                                              | 1,37                                                                              |
| 300                                    | 2,38                                                                              | 1,20                                                                              | 1,23                                                                              | 1,18                                                                              |

**Figura 41.** Valores de tempo de vida do nível emissor  $^5D_0$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (622 nm).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a **Tabela 11** e a **Figura 41**, pode-se observar que os valores de tempo de vida para a excitação via TCLM (275 nm) são maiores que aqueles para a excitação direta nos níveis intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (394 nm), devido ao processo de retrotransferência de energia intramolecular dos níveis excitados mais energéticos do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para estados atribuídos à TCLM. A partir da temperatura de tratamento térmico a 200°C, essa diferença diminui. Como discutido anteriormente, o tratamento térmico das amostras estimula a diferenciação dos sítios de  $\text{Eu}^{3+}$ , gerando um maior número de sítios mais distorcidos pela saída de moléculas de água e a excitação em 275 nm (TCLM) é menos eficiente para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  nesses sítios. Se a eficiência do processo direto é menor, provavelmente o processo inverso (retrotransferência) também é pouco favorecido. Dessa maneira, nas amostras tratadas em maiores temperaturas, a contribuição do processo de retrotransferência é menor e consequentemente, a diferença observada entre os valores de tempo de vida diminui.

Também é possível observar que os valores de tempo de vida, independentemente da excitação, diminuem com a temperatura de tratamento térmico, o que pode estar relacionado à contribuição predominante da emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  do sítio mais distorcido.

As **Tabelas 12, 13, 14 e 15** mostram os valores de  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\tau$ ,  $A_{\text{rad}}$ ,  $A_{\text{nrad}}$  e  $\eta$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico.

**Tabela 12.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (598 nm).

| Temperatura de tratamento térmico / °C | $\Omega_2 / \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 / \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\tau / \text{ms}$ | $A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$ | $A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$ | $\eta / \%$ |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------|
| 25                                     | 1,45                                      | 3,67                                      | 2,99               | 147,79                           | 186,10                            | 44,26       |
| 100                                    | 1,53                                      | 4,14                                      | 3,27               | 155,10                           | 159,92                            | 49,24       |
| 150                                    | 1,98                                      | 4,32                                      | 3,28               | 170,86                           | 134,31                            | 55,99       |
| 200                                    | 3,67                                      | 4,56                                      | 2,66               | 224,13                           | 151,65                            | 59,64       |
| 250                                    | 6,86                                      | 4,67                                      | 2,62               | 318,97                           | 62,88                             | 83,53       |
| 300                                    | 7,34                                      | 5,67                                      | 2,38               | 347,70                           | 72,95                             | 82,66       |

**Tabela 13.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (622 nm).

| Temperatura de tratamento térmico / °C | $\Omega_2 / \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 / \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\tau / \text{ms}$ | $A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$ | $A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$ | $\eta / \%$ |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------|
| 25                                     | 1,45                                      | 3,67                                      | 3,04               | 147,79                           | 181,17                            | 44,93       |
| 100                                    | 1,53                                      | 4,14                                      | 2,96               | 155,10                           | 183,19                            | 45,85       |
| 150                                    | 1,98                                      | 4,32                                      | 2,88               | 170,86                           | 176,42                            | 49,20       |
| 200                                    | 3,67                                      | 4,56                                      | 1,65               | 224,13                           | 383,62                            | 36,88       |
| 250                                    | 6,86                                      | 4,67                                      | 1,29               | 318,97                           | 456,40                            | 41,14       |
| 300                                    | 7,34                                      | 5,67                                      | 1,20               | 347,70                           | 483,56                            | 41,83       |

**Tabela 14.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm).

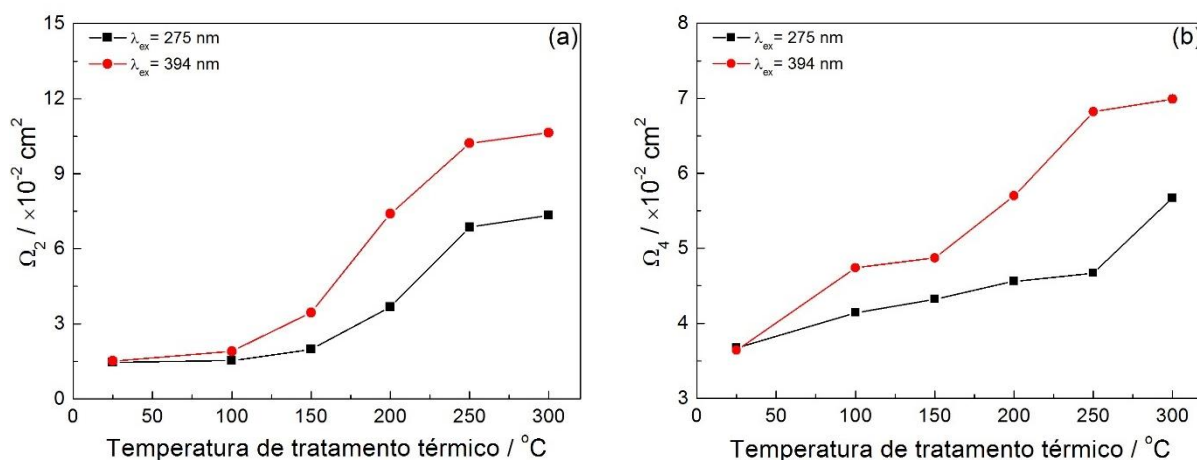
| Temperatura de tratamento térmico / °C | $\Omega_2 / \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 / \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\tau / \text{ms}$ | $A_{rad} / \text{s}^{-1}$ | $A_{nrad} / \text{s}^{-1}$ | $\eta / \%$ |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------|-------------|
| 25                                     | 1,51                                      | 3,64                                      | 2,75               | 146,65                    | 216,36                     | 40,40       |
| 100                                    | 1,90                                      | 4,74                                      | 3,33               | 174,64                    | 125,41                     | 58,20       |
| 150                                    | 3,45                                      | 4,87                                      | 3,22               | 222,01                    | 88,24                      | 71,56       |
| 200                                    | 7,40                                      | 5,70                                      | 2,25               | 349,99                    | 94,48                      | 78,74       |
| 250                                    | 10,22                                     | 6,82                                      | 1,37               | 448,97                    | 282,67                     | 61,36       |
| 300                                    | 10,64                                     | 6,99                                      | 1,23               | 463,81                    | 347,16                     | 57,19       |

**Tabela 15.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm).

| Temperatura de tratamento térmico / °C | $\Omega_2 / \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 / \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\tau / \text{ms}$ | $A_{rad} / \text{s}^{-1}$ | $A_{nrad} / \text{s}^{-1}$ | $\eta / \%$ |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------|-------------|
| 25                                     | 1,51                                      | 3,64                                      | 2,72               | 150,31                    | 217,12                     | 40,91       |
| 100                                    | 1,90                                      | 4,74                                      | 2,76               | 174,64                    | 187,62                     | 48,21       |
| 150                                    | 3,45                                      | 4,87                                      | 2,52               | 222,01                    | 174,23                     | 56,03       |
| 200                                    | 7,40                                      | 5,70                                      | 1,54               | 349,99                    | 300,08                     | 53,84       |
| 250                                    | 10,22                                     | 6,82                                      | 1,37               | 448,97                    | 282,67                     | 61,36       |
| 300                                    | 10,64                                     | 6,99                                      | 1,18               | 463,81                    | 382,94                     | 54,78       |

A dependência dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  com a temperatura de tratamento térmico é mostrada nas **Figuras 42(a) e (b)**, respectivamente.

**Figura 42.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (a)  $\Omega_2$  e (b)  $\Omega_4$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ).



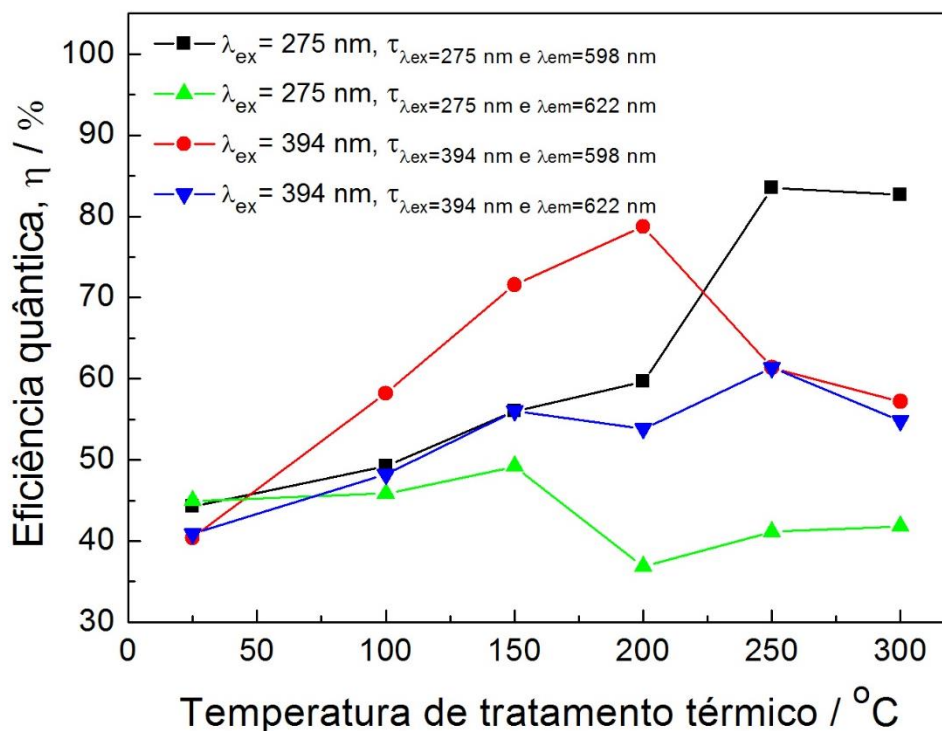
Fonte: Elaborada pelo autor.

O parâmetro  $\Omega_2$  tem relação com a simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e é proporcional à relação de intensidades  $R_{21}$ . De fato,  $\Omega_2$  varia com a temperatura de tratamento térmico na mesma proporção que o parâmetro  $R_{21}$  e pode-se considerar aqui as mesmas discussões realizadas sobre a **Figura 39**. Por sua vez, o parâmetro  $\Omega_4$  tem relação com interações entre os centros luminescentes e é proporcional à razão de áreas  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Pode-se observar que  $\Omega_4$  permanece praticamente constante até aproximadamente 200°C. A partir desta temperatura, os valores de  $\Omega_4$  aumentam, provavelmente porque a saída de moléculas de água da estrutura favorece as interações entre os heteropoliânions  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ .

A dependência da eficiência quântica,  $\eta$ , do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  com a temperatura de tratamento térmico é mostrada na **Figura 43**. Pode-se observar que, em geral,  $\eta$  aumenta com a temperatura de tratamento térmico, chegando em alguns casos, a valores superiores a 70%. O tratamento térmico promove a desidratação do sólido e à medida que a quantidade de moléculas de água no sólido diminui, a desativação do estado emissor pelo processo de relaxação multifônon é minimizada, aumentando a eficiência quântica. Também é possível observar que os valores de eficiência quântica determinados para o sólido sem tratamento térmico (indicados a 25°C) são semelhantes, independentemente do mecanismo de excitação (TCLM ou  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ) e da transição monitorada ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  ou  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ). Com o tratamento térmico, os valores de eficiência variam para diferentes excitações e

transições monitoradas, provavelmente devido aos diferentes sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  criados devido à saída de moléculas de água do sólido.

**Figura 43.** Eficiência quântica ( $\eta$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de tratamento térmico, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) e monitorando a emissão proveniente das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (622 nm).

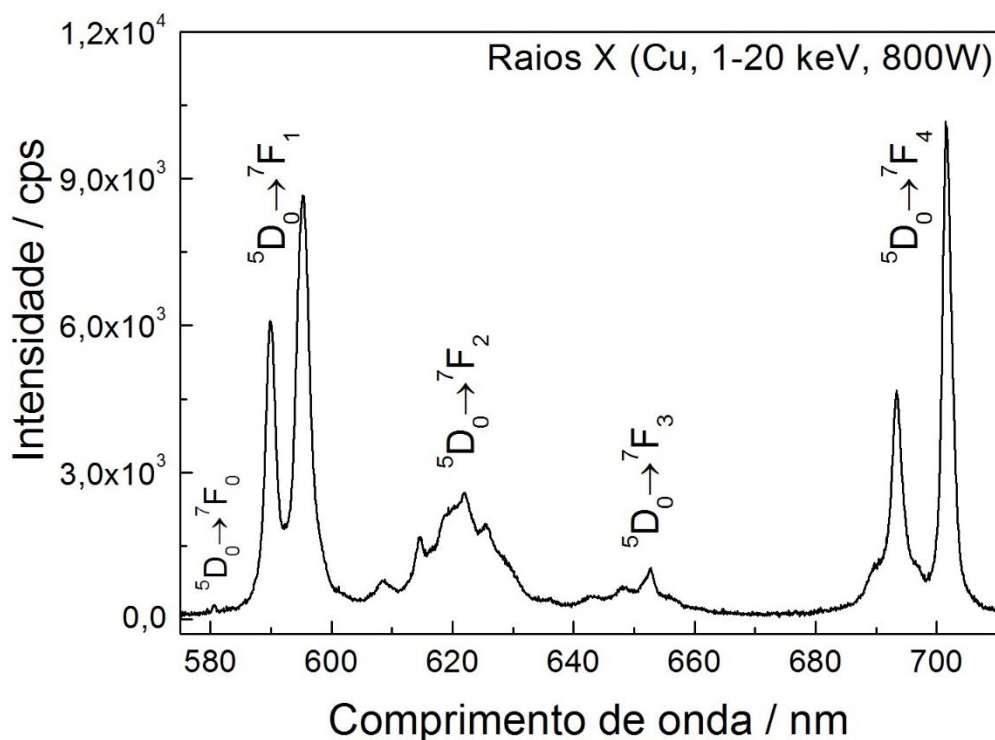


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2.7. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

A **Figura 44** mostra o espectro de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). O perfil espectral de emissão é o mesmo observado nas medidas de UV-PLS. O sólido apresenta emissão intensa sob excitação por radiação X, propriedade importante para sua aplicação como cintilador.

**Figura 44.** Espectro de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrado a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A potência nominal  $P$  (W) do feixe de raios X pode ser controlada variando a corrente de elétrons  $i$  (mA) que atinge o alvo de cobre e a diferença de potencial  $ddp$  (kV) que acelera os elétrons em direção ao alvo e é dada pelo produto da corrente pela diferença de potencial, como mostra a **Equação 19**.

$$P = i \times ddp$$

**Equação 19**

Na **Tabela 16** são mostrados os valores de corrente e diferença de potencial utilizados para gerar feixes de raios X de potência nominal de 100 a 800 W. Foram utilizados dois conjuntos de valores: em um deles, a corrente foi mantida fixa e no outro, a diferença de potencial foi mantida fixa.

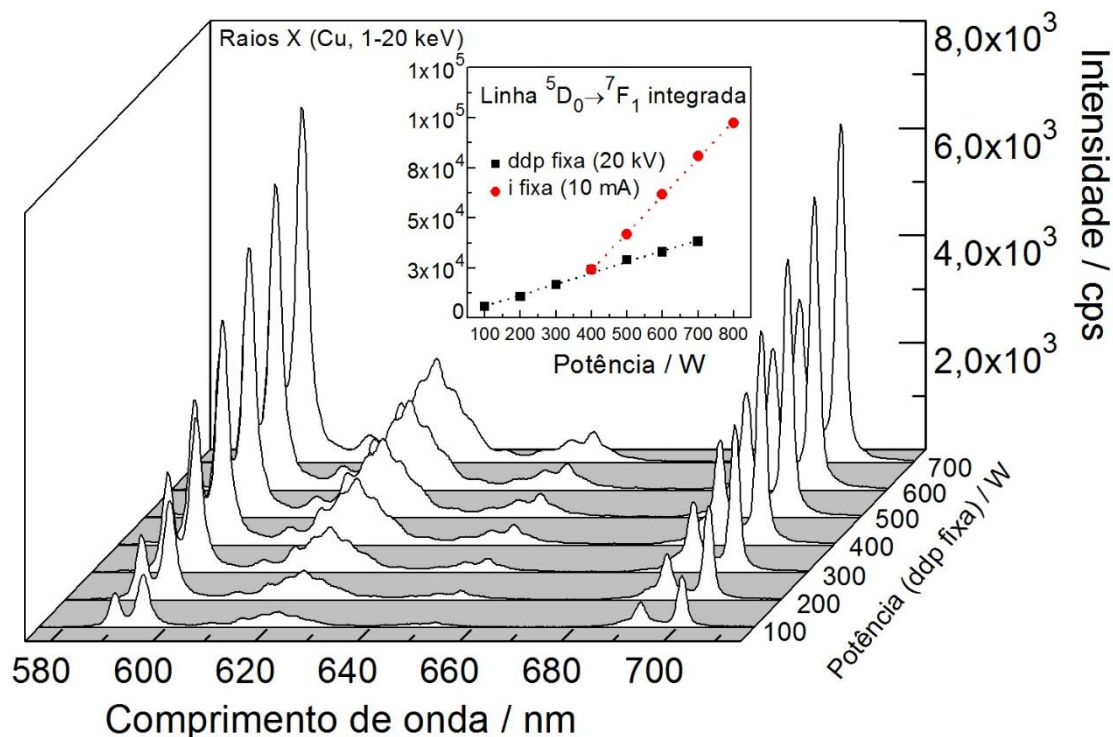
A **Figura 45** mostra os espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV) utilizando diferentes potências nominais do feixe de raios X. Pode-se observar que, mantida a corrente ou a diferença de potencial constante, a intensidade de emissão aumenta linearmente com a potência (os ajustes lineares resultam em valores de coeficiente de correlação,  $R^2$ , maiores que 0,99). No entanto, a inclinação das retas

difere em cada caso. Para uma mesma potência nominal (por exemplo, 700 W), a intensidade de emissão é maior para o produto 20 mA  $\times$  35 kV que para o produto 35 mA  $\times$  20 kV. Isso se deve à natureza do feixe de elétrons que colide com o alvo de Cu em cada caso e conseqüentemente, à natureza do feixe de raios X produzido. No primeiro caso (20 mA  $\times$  35 kV), tem-se uma corrente menor de elétrons com maior energia cinética, implicando na maior penetrabilidade do feixe de elétrons no alvo de cobre. Como consequência, tem-se maior probabilidade de geração de raios X característicos e menor probabilidade de geração de espectro de raios X contínuo. Já no segundo caso (35 mA  $\times$  20 kV), tem-se uma maior corrente de elétrons com menor energia cinética, facilitando processos de frenagem eletrônica e geração de espectro de raios X contínuo. A razão entre a intensidade de radiação característica e a intensidade de radiação contínua é maior no primeiro caso. Assim, apesar da potência nominal ser a mesma em ambos os casos, a natureza do feixe de raios X produzido em cada um deles é diferente, resultando nas diferenças de intensidade observadas.

**Tabela 16.** Valores de corrente (*i*) e diferença de potencial (*ddp*) utilizados na geração de feixes de raios X com diferentes potências nominais (*P*).

| Potência<br>nominal / W | ddp fixa (20 kV) |          | i fixa (20 mA) |          |
|-------------------------|------------------|----------|----------------|----------|
|                         | i / mA           | ddp / kV | i / mA         | ddp / kV |
| 100                     | 05               | 20       | -----          | -----    |
| 200                     | 10               | 20       | -----          | -----    |
| 300                     | 15               | 20       | -----          | -----    |
| 400                     | 20               | 20       | 20             | 20       |
| 500                     | 25               | 20       | 20             | 25       |
| 600                     | 30               | 20       | 20             | 30       |
| 700                     | 35               | 20       | 20             | 35       |
| 800                     | -----            | -----    | 20             | 40       |

**Figura 45.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K com excitação por feixes de raios X (Cu, 1-20 keV) de diferentes potências nominais. Em detalhe, intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da potência nominal do feixe de raios X.



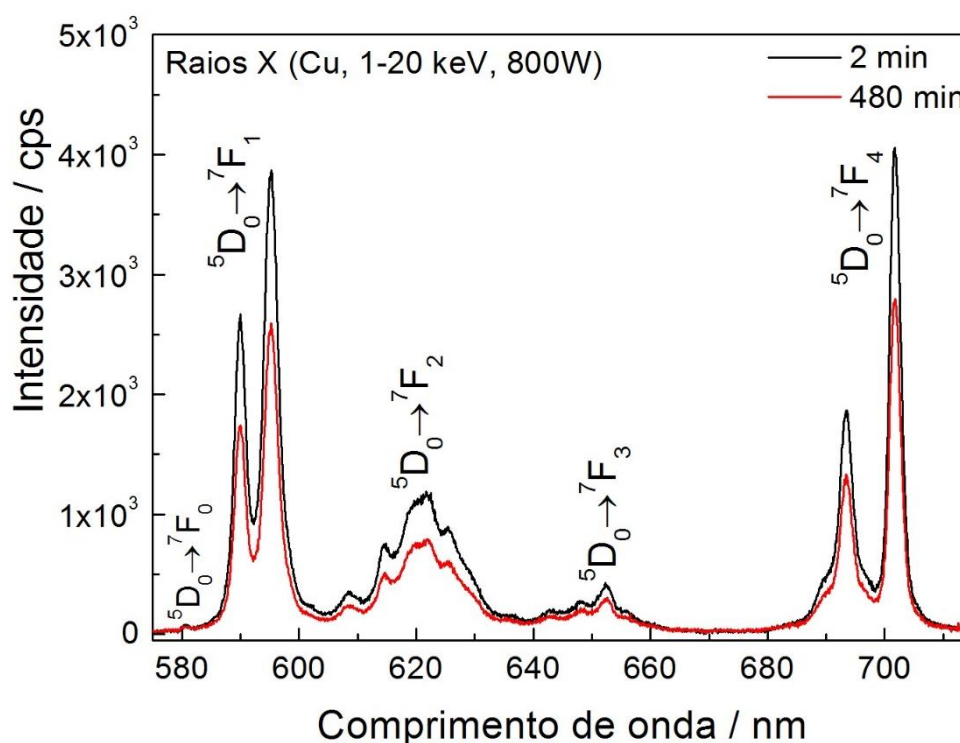
**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Para avaliar a estabilidade do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  frente à incidência de radiação X e verificar o efeito da exposição prolongada de radiação ionizante na cintilação deste material, uma amostra desse sólido foi exposta ao feixe contínuo de raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W) por 12 horas, a saber: (i) a amostra foi exposta ao feixe de raios X durante 8 horas consecutivas, (ii) a exposição da amostra à radiação X foi interrompida durante um período de 12 horas consecutivas e (iii) a amostra foi exposta novamente ao feixe de raios X durante 4 horas consecutivas. Durante os períodos de exposição, foram registrados espectros de emissão a cada 2 minutos, totalizando 360 espectros, os quais foram registrados a 298 K, utilizando fenda igual a 100  $\mu\text{m}$  e tempo de integração igual a 120,0 s.

A **Figura 46** mostra os espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W) após 2 min e 480 min de exposição à radiação X. Observa-se que o perfil espectral de emissão não sofre alteração com a exposição prolongada ao feixe de

raios X, indicando que a incidência de radiação X sobre o sólido não altera a simetria local ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 46.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W) após 2 min e 480 min de exposição à radiação X.

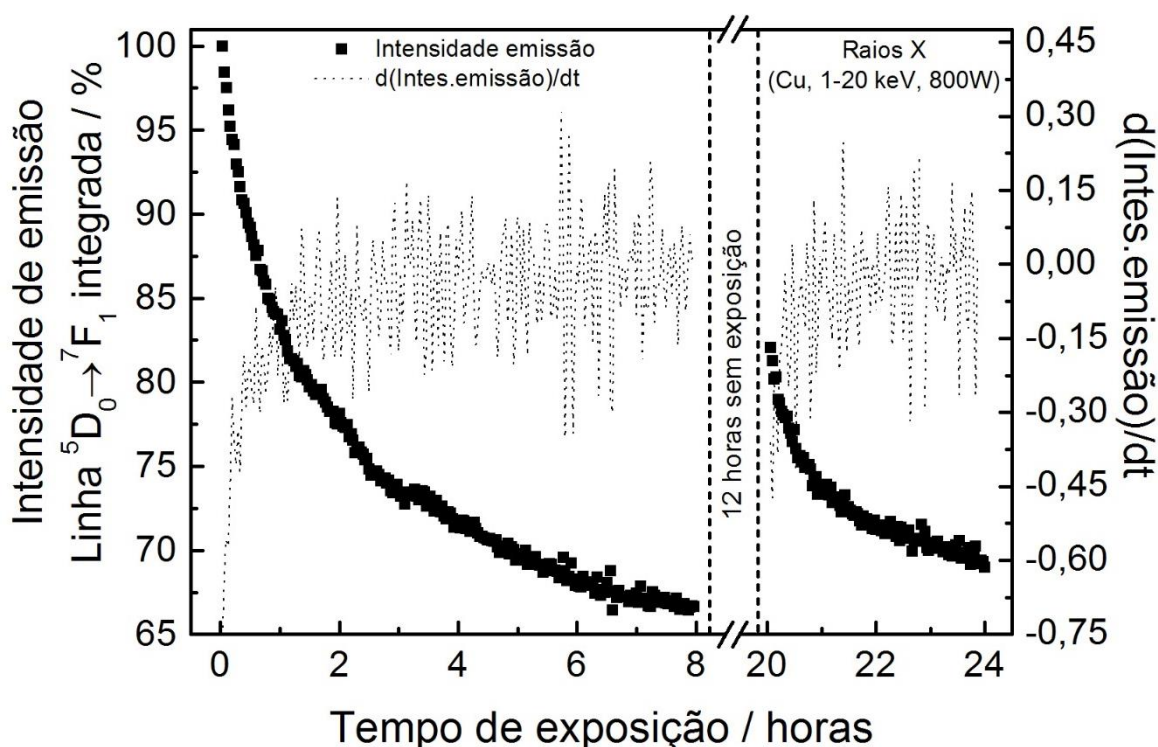


Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 47** mostra a intensidade de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (dada pela integração da linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) em função do tempo de exposição à radiação X (Cu, 1-20 keV, 800 W). Observa-se que a intensidade de emissão diminui com o decorrer do tempo de exposição e que a taxa com a qual a intensidade diminui (derivada da intensidade em função do tempo de exposição) é mais acentuada na primeira hora de exposição. Após esse período, a intensidade diminui gradativamente a uma taxa menor e praticamente constante. Após 8 horas de exposição, a intensidade de emissão atinge valores de aproximadamente 65% da intensidade inicial. A incidência de raios X no material provavelmente gera defeitos que contribuem para a supressão da luminescência. Medidas de UV-Vis EAS revelaram que a exposição do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  à radiação X acarreta na diminuição da intensidade da banda atribuída à TCLM,

provavelmente devido à criação de defeitos eletrônicos nos grupos  $(W_5O_{18})^{6-}$  pela incidência de radiação ionizante. Se a eficiência do processo de TCLM diminui, provavelmente a transferência de energia intramolecular para os íons  $Eu^{3+}$  a partir de estados relacionados à TCLM também se torna menor, acarretando na diminuição da intensidade de emissão. Dessa maneira, a transferência de energia intramolecular a partir de estados relacionados à TCLM provavelmente tem contribuição significativa na etapa de excitação dos íons  $Eu^{3+}$  no mecanismo de cintilação do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ . Após o período de 12 horas sem exposição, observa-se que a intensidade de emissão volta a aumentar (aproximadamente 80% da intensidade inicial), indicando que o processo que acarreta na supressão da luminescência é reversível.

**Figura 47.** Intensidade de emissão integrada do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  em função do tempo de exposição à radiação X (Cu, 1-20 keV, 800 W). Condições da exposição ao feixe de raios X: (i) exposição durante 8 horas consecutivas, (ii) exposição interrompida durante 12 horas consecutivas e (iii) exposição durante 4 horas consecutivas. Os dados foram normalizados com relação à intensidade de emissão integrada inicial (primeiro espectro registrado).

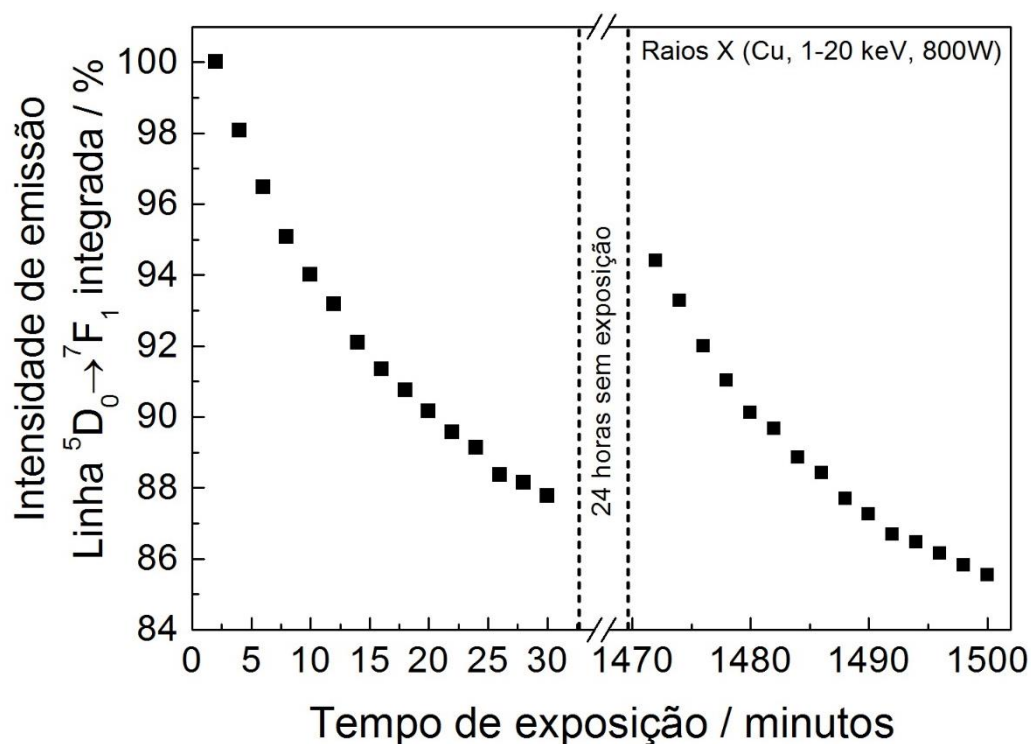


Fonte: Elaborada pelo autor.

Para verificar se o processo de supressão da luminescência devido à incidência de radiação X é completamente reversível, uma amostra do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  foi exposta ao feixe contínuo de raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W) em condições diferentes daquelas do experimento anterior, a saber: (i) a amostra foi exposta ao feixe de raios X durante 30 min consecutivos, tempo menor que aquele utilizado anteriormente, (ii) a exposição da amostra à radiação X foi interrompida durante um período de 24 horas consecutivas, tempo maior que aquele utilizado anteriormente e (iii) a amostra foi exposta novamente ao feixe de raios X durante 30 min consecutivos. Durante os períodos de exposição, foram registrados espectros de emissão a cada 2 minutos, totalizando 30 espectros, os quais foram registrados a 298 K, utilizando fenda igual a 100  $\mu\text{m}$  e tempo de integração igual a 120,0 s.

A **Figura 48** mostra a intensidade de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (dada pela integração da linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) em função do tempo de exposição à radiação X (Cu, 1-20 keV, 800 W) nessas novas condições. Pode-se observar que, mesmo tendo sido exposta inicialmente por um período menor de tempo (30 min) e interrompendo a exposição por um período maior de tempo (24 horas), a intensidade de emissão da amostra não retomou seu valor inicial, atingindo o valor de aproximadamente 95% da intensidade inicial. Dessa maneira, o processo provavelmente deve ser completamente reversível e é claro, depende do tempo que a amostra permanece sob exposição à radiação X e do intervalo de interrupção da exposição.

**Figura 48.** Intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função do tempo de exposição à radiação X (Cu, 1-20 keV, 800 W). Condições da exposição ao feixe de raios X: (i) exposição durante 30 min consecutivos, (ii) exposição interrompida durante 24 horas consecutivas e (iii) exposição durante 30 min consecutivos. Os dados foram normalizados com relação à intensidade de emissão integrada inicial (primeiro espectro registrado).



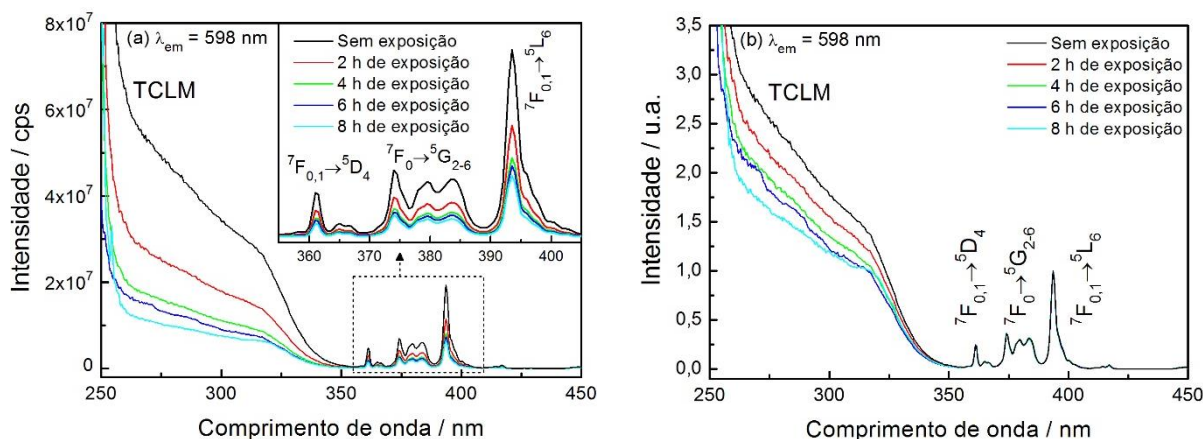
Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o objetivo de compreender melhor as consequências da exposição à radiação X nas propriedades luminescentes do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , uma amostra foi exposta ao feixe contínuo de raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W) por 8 horas, alternando 2 horas consecutivas de exposição com 1 hora consecutiva de interrupção da exposição. Durante os períodos de exposição, foram registrados espectros de emissão a cada 2 minutos, totalizando 240 espectros, os quais foram registrados a 298 K, utilizando fenda igual a 100  $\mu\text{m}$  e tempo de integração igual a 120,0 s. Durante os períodos de interrupção da exposição, foram realizadas medidas de UV-PLS a 298 K, tendo sido registrados espectros de excitação e de emissão e curvas de decaimento da emissão.

A **Figura 49(a)** mostra os espectros de excitação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K durante os intervalos de interrupção de exposição da amostra ao feixe de raios X, monitorando a emissão proveniente da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (598 nm). Pode-se observar que a intensidade de emissão dos íons

$\text{Eu}^{3+}$  diminui após cada intervalo de exposição da amostra à radiação X, tanto quando a excitação se dá em 275 nm (TCLM) como em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Porém, o decréscimo da intensidade de emissão a partir da excitação via TCLM é mais acentuado, como pode ser observado na **Figura 49(b)**, na qual os espectros de excitação foram normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ . É possível observar que a intensidade da banda atribuída à TCLM diminui com relação à intensidade da linha atribuída à transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  após cada intervalo de exposição da amostra à radiação X.

**Figura 49.** (a) Espectros de excitação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados a 298 K durante os intervalos de interrupção de exposição da amostra ao feixe de raios X, monitorando a emissão proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (598 nm). (b) Espectros de excitação normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ .

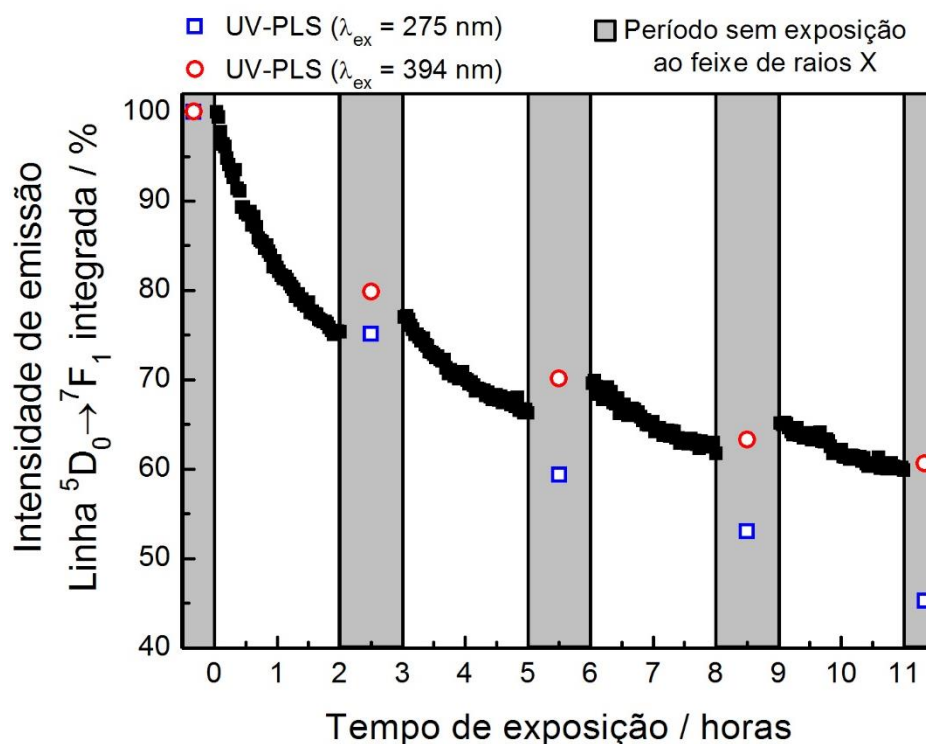


Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 50** mostra a intensidade de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (dada pela integração da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ) em função do tempo de exposição à radiação X (Cu, 1-20 keV, 800 W), alternando intervalos de exposição da amostra ao feixe de raios X com intervalos sem exposição. Pode-se observar que há uma diminuição da intensidade de emissão com o tempo de exposição aos raios X e um ligeiro aumento na intensidade após cada período sem exposição, indicando que os processos que acarretam na supressão da luminescência são reversíveis, como já discutido. Nos intervalos de tempo sem exposição, as intensidades de emissão mostradas são resultado da integração da linha atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  dos espectros de emissão registrados nesses intervalos através de medidas de UV-PLS, com excitação em 275 nm (TCLM) e em 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). É

possível observar que a intensidade de emissão diminui mais significativamente a partir da excitação via TCLM (275 nm) quando comparada à diminuição observada a partir da excitação direta nos níveis intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (394 nm), como evidenciado pelos espectros de excitação discutidos na **Figura 49**. A menor eficiência do processo de TCLM decorrente da incidência de radiação X no sólido também foi verificada por medidas de UV-Vis EAS.

**Figura 50.** Intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função do tempo de exposição à radiação X (Cu, 1-20 keV, 800 W), monitorada em intervalos alternados de exposição ao feixe de raios X. A intensidade foi normalizada com relação à intensidade inicial (primeiro espectro registrado). Os pontos em azul e vermelho indicam a intensidade de emissão integrada, também normalizada, obtida a partir de medidas de UV-PLS realizadas durante cada intervalo de interrupção da exposição.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O de tempo de vida do nível emissor  $^5\text{D}_0$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , determinado a partir das curvas de decaimento da emissão registradas nos intervalos de interrupção da exposição, não é alterado pela incidência da radiação X, indicando que a diminuição da intensidade observada tem relação com a menor eficiência do processo de absorção ( $\beta$ ) e transferência de energia ( $S$ ) para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e não com a desativação do nível emissor.

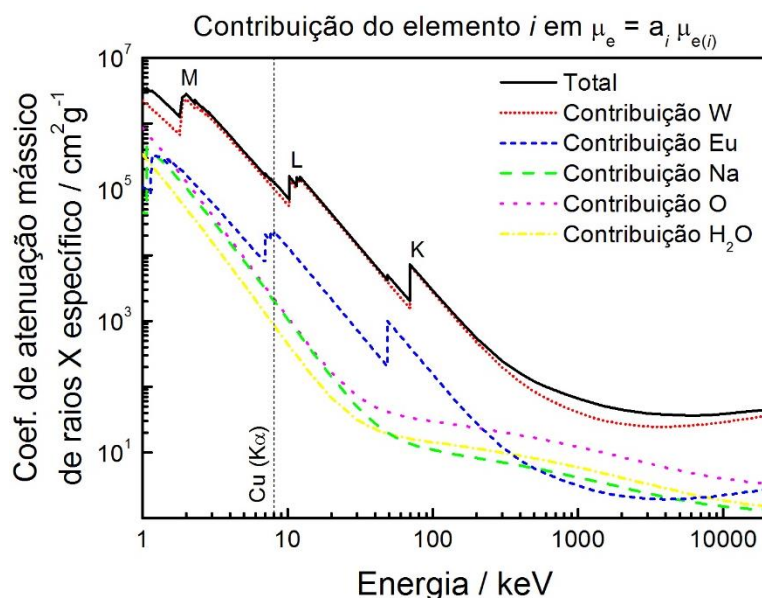
Assim, pode-se concluir que o mecanismo de cintilação nesse sólido envolve o processo de transferência de energia intramolecular de estados relacionados à TCLM para os níveis excitados dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e a eficiência desse processo diminui com a incidência de raios X, provavelmente devido à criação de defeitos eletrônicos nos grupos  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ , acarretando na diminuição da intensidade de emissão.

A capacidade de absorção de raios X de um composto é diretamente proporcional ao seu coeficiente de atenuação mássico de raios X específico,  $\mu_e$ , expresso pela **Equação 20**, onde  $a_i$  é a fração mássica do elemento  $i$  no composto e  $\mu_{e(i)}$  é o coeficiente de atenuação mássico de raios X específico do elemento  $i$ .

$$\mu_e = \sum_i a_i \times \mu_{e(i)} \quad \text{Equação 20}$$

Portanto, a contribuição de cada elemento para o coeficiente de atenuação mássico de raios X de um composto é expresso pelo produto  $a_i \times \mu_{e(i)}$ . Na **Figura 51** são mostrados os valores dos coeficientes de atenuação mássico de raios X específicos ( $\mu_e$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da energia do fóton de radiação X e a contribuição de cada elemento em  $\mu_e$ .

**Figura 51.** Coeficientes de atenuação mássico de raios X específicos ( $\mu_e$ ) do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e a contribuição de cada elemento em  $\mu_e$ . Figura construída a partir de dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (*National Institute of Standards and Technology*, NIST). Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>>. Acesso em: 15/01/2016.

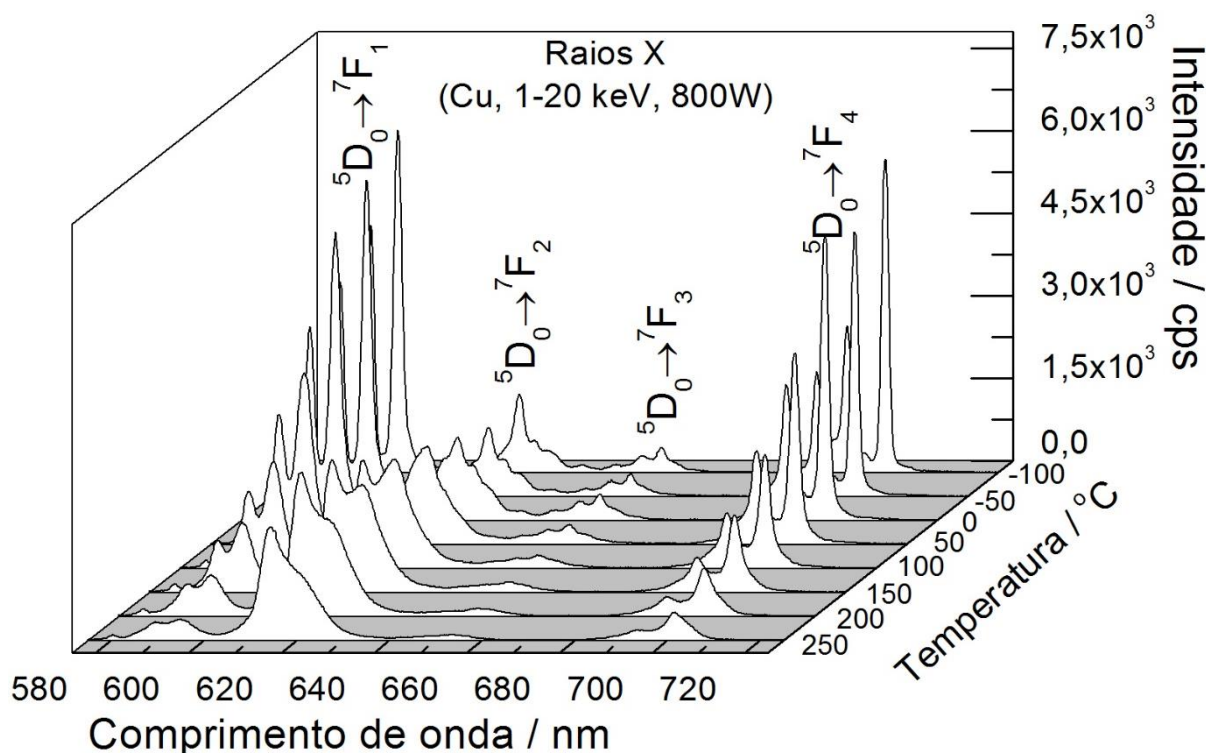


Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível observar que os íons  $W^{6+}$ , por apresentarem elevado número atômico, são os principais responsáveis pelos elevados valores de coeficiente de atenuação mássico de raios X específicos ( $\mu_e$ ) do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  e consequentemente, a maior probabilidade é de que a absorção de raios X e a consequente criação de pares  $e^-h^+$  ocorra envolvendo os íons  $W^{6+}$ . Dessa maneira, a incidência de raios X sobre o material provavelmente cria defeitos eletrônicos envolvendo os grupos  $(W_5O_{18})^{6-}$ , diminuindo principalmente a eficiência do processo de TCLM  $O \rightarrow W$ , como evidenciado por medidas de UV-Vis EAS.

Para verificar a influência da temperatura na cintilação do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ , foram registrados espectros de emissão na faixa de temperatura de  $-100^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ , em intervalos de  $25^\circ\text{C}$ . Todos os dados foram corrigidos pela diminuição da intensidade decorrente da incidência de radiação X durante o período de tempo de realização das medidas em função da temperatura. Na **Figura 52** são mostrados os espectros de emissão do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W).

**Figura 52.** Espectros de emissão do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W).

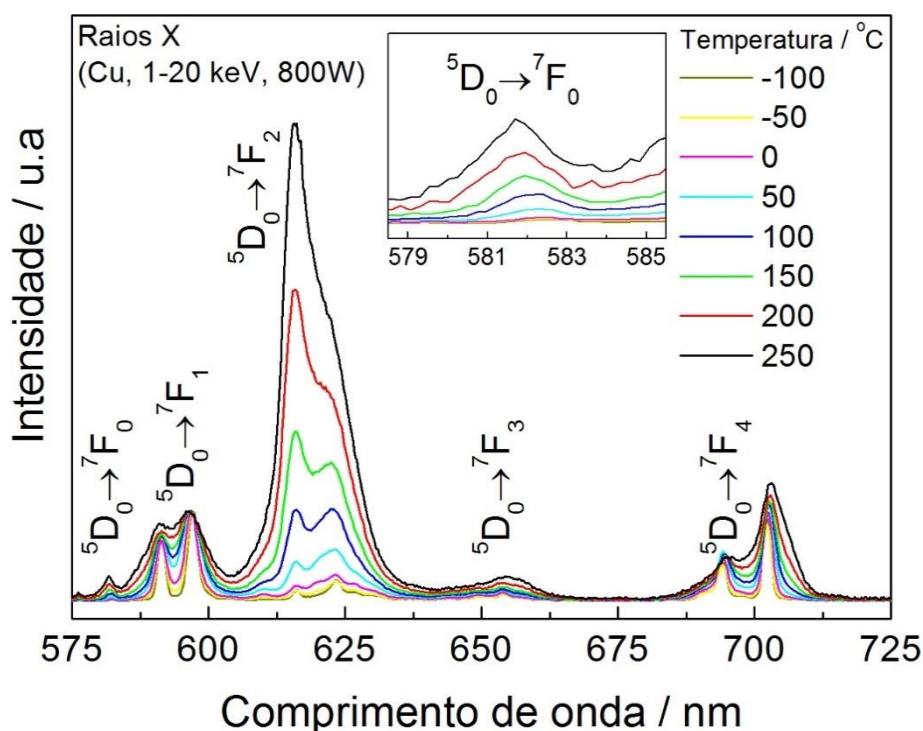


Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o aumento da temperatura, pode-se observar as mesmas alterações discutidas nas medidas de UV-PLS em função da temperatura: (i) alargamento das linhas atribuídas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , (ii) aumento da intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em relação à intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e (iii) diminuição da intensidade de emissão.

A **Figura 53** mostra os espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W), normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ .

**Figura 53.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , registrados em diferentes temperaturas com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). Espectros normalizados pela intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ .



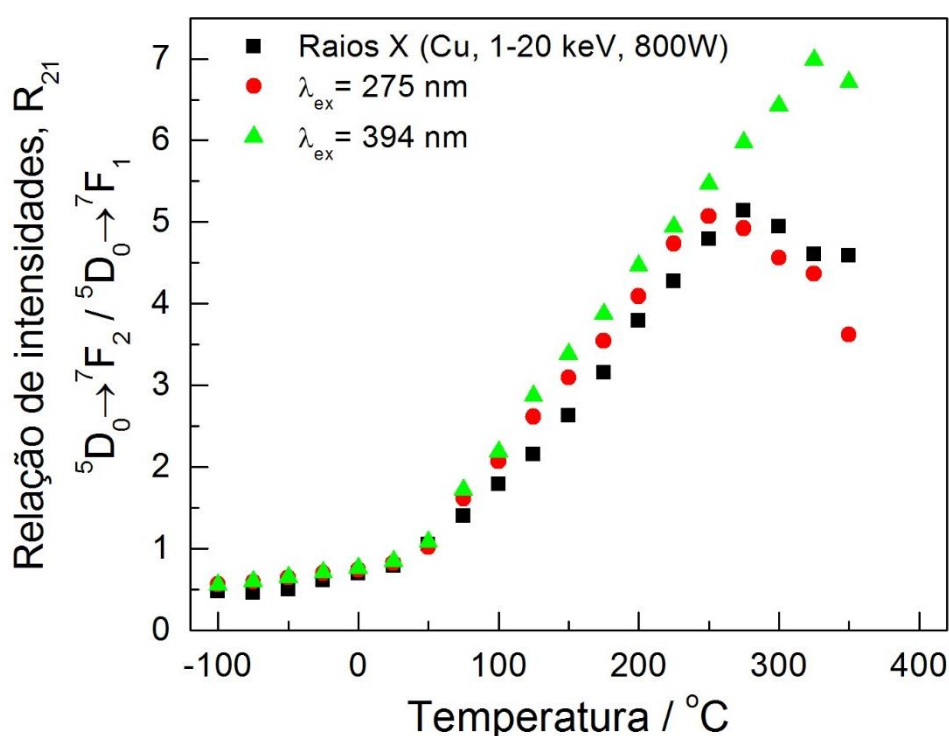
**Fonte:** Elaborada pelo autor.

O alargamento das linhas de emissão observado está relacionado ao maior acoplamento eletrônico-vibracional decorrente do aumento da temperatura. Já o aumento da intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em relação à intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  se deve à considerável diminuição da simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , devido às distorções de simetria provocadas

pelo aumento das vibrações no sólido e pela saída de moléculas de água da estrutura do sólido a partir de 100°C. Também se observa que à medida que a intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  aumenta, ocorre o aumento da intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , devido ao efeito de mistura de J (BINNEMANS, 2015).

A **Figura 54** mostra a relação de intensidades  $R_{21}$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura, expressa pela **Equação 2** e calculada a partir das áreas integradas das linhas atribuídas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

**Figura 54.** Valores de relação de intensidades  $R_{21}$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , calculados a partir dos espectros de emissão registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM), 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar que o parâmetro  $R_{21}$  aumenta em função da temperatura, devido ao aumento das distorções do ambiente químico ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (diminuição da simetria local) e ao consequente aumento de intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em relação à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . A variação do parâmetro  $R_{21}$  em função da temperatura quando o sólido é excitado em 275 e 394

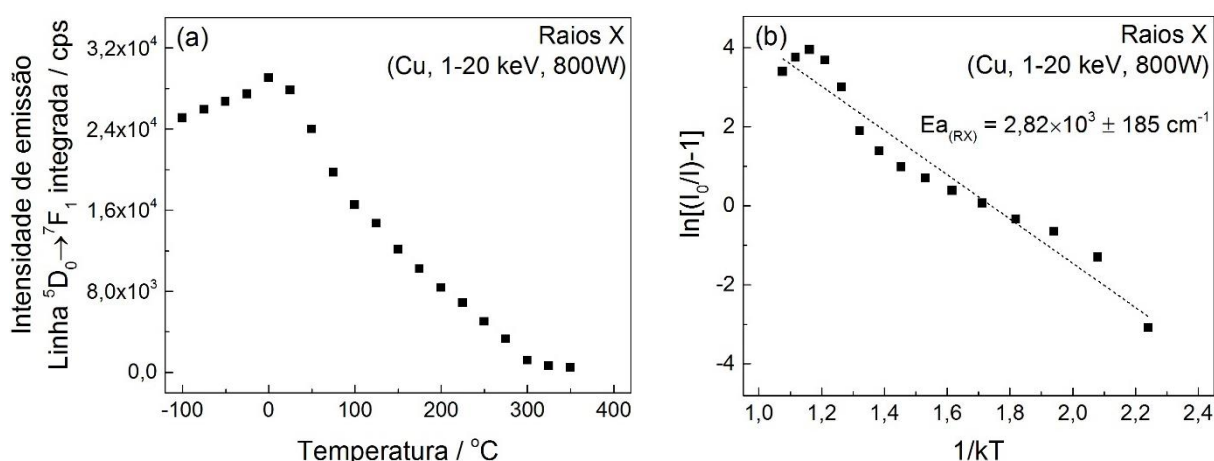
nm foi discutida na **Figura 25(a)**, aplicando-se aqui as mesmas discussões. Quando a excitação é realizada por radiação X, a curva que mostra a variação do parâmetro  $R_{21}$  em função da temperatura apresenta o mesmo perfil da curva obtida para a excitação em 275 nm (TCLM). Fica novamente evidenciado que o mecanismo de cintilação nesse sólido envolve o processo de transferência de energia intramolecular de estados relacionados à TCLM para os níveis excitados dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

A **Figura 55(a)** mostra a intensidade de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (dada pela integração da linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) em função da temperatura, sob excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). A integração da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  foi utilizada, pois essa transição é induzida por dipolo magnético e sua intensidade independe do ambiente químico. Assim, alterações na intensidade da linha atribuída a essa transição em função da temperatura são decorrentes apenas do efeito da temperatura. Pode-se observar a diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura e a supressão térmica da luminescência do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  é total a partir de  $350^\circ\text{C}$ , assim como observado nas medidas de UV-PLS. Esse fenômeno pode estar relacionado principalmente a dois processos (NIKOLIC; JOVANOVIĆ; DRAMICANIN, 2013): (i) relaxação multifônon e (ii) cruzamento através da TCLM. As discussões anteriores evidenciam que a excitação via TCLM é parte integrante do mecanismo de cintilação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Quando a excitação é realizada via TCLM, o processo de cruzamento através da TCLM tem contribuição significativa e a intensidade de emissão em função da temperatura pode ser expressa pela equação de Arrhenius (CHAMBERS; ROUSSEVE; CLARKE, 2009; FANG, et al., 2011; TIAN, et al., 2013), descrita pela **Equação 17**.

A **Figura 55(b)** mostra o gráfico de  $\ln\left(\frac{I_0}{I(T)} - 1\right)$  em função de  $\frac{1}{kT}$  para o sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , obtido a partir dos dados da **Figura 55(a)**. Pode-se observar a não-linearidade dos dados obtidos a partir da excitação com raios X, provavelmente devido à contribuição de outros mecanismos de desativação, como a relaxação multifônon, no processo de supressão térmica da luminescência. Além da transferência de energia a partir de estados relacionados à TCLM para níveis excitados dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , a cascata de eventos subsequente à incidência de radiação ionizante no sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  pode acarretar na excitação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  a partir de uma série de outros mecanismos, os quais podem ser influenciados de

diferentes modos pelo aumento da temperatura e pela saída das moléculas de água. Assim, apesar da contribuição importante do processo de transferência de energia intramolecular de estados relacionados à TCLM para os níveis excitados dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  no mecanismo de cintilação desse sólido, a intensidade de emissão em função da temperatura não é adequadamente expressa pela equação de Arrhenius. Ainda assim, um ajuste linear aproximado (coeficiente de correlação,  $R^2$ , igual a 0,9468) resulta no valor de energia de ativação  $E_a$  igual a  $2,85 \times 10^3 \pm 185 \text{ cm}^{-1}$ , valor bastante próximo àquele determinado através de medidas de UV-PLS ( $2,76 \times 10^3 \pm 65 \text{ cm}^{-1}$ ).

**Figura 55.** (a) Intensidade de emissão integrada do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura, com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). (b) Ajuste linear da equação de Arrhenius, que representa o processo de supressão térmica da luminescência via cruzamento através da TCLM.



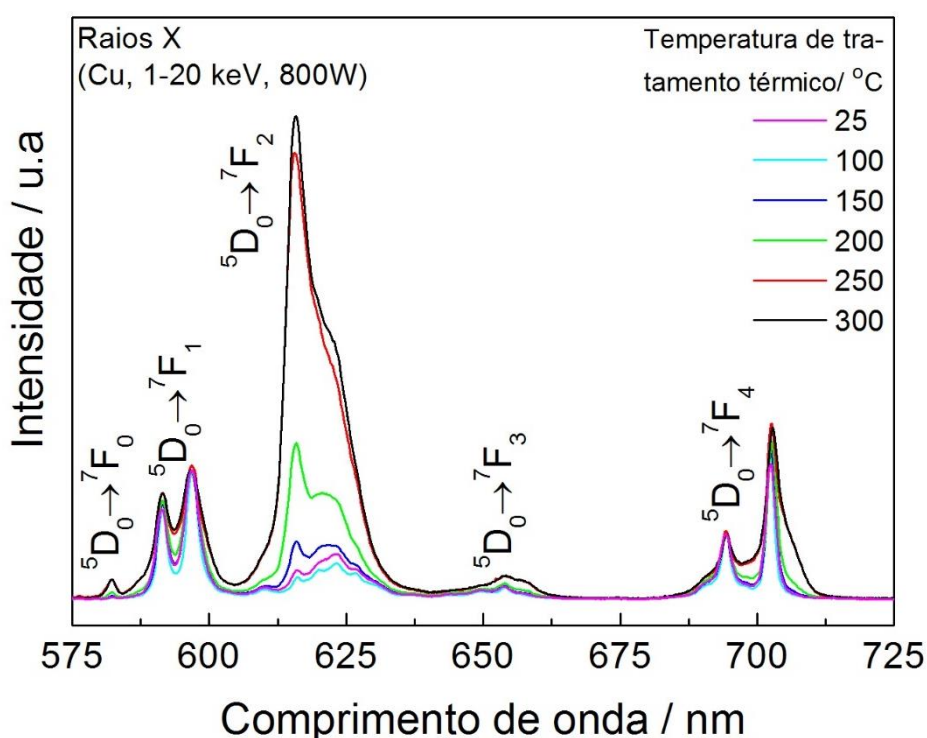
**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Como discutido até aqui, as propriedades de cintilação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  estão fortemente atreladas à temperatura. Para verificar se as alterações das propriedades de cintilação em função da temperatura são reversíveis, medidas de XEOL foram realizadas para amostras do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  tratadas em diferentes temperaturas durante 1 hora e então resfriadas até temperatura ambiente (298 K).

A **Figura 56** mostra os espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sem tratamento térmico e tratado termicamente em diferentes temperaturas, registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W). Como discutido nas medidas de UV-PLS, pode-se observar que as alterações no perfil espectral de emissão tornam-se menos reversíveis com o aumento da temperatura de

tratamento térmico. De fato, somente a amostra tratada a 100°C tem seu perfil espectral de emissão quase completamente restaurado àquele observado anteriormente ao tratamento térmico. A partir desta temperatura, ocorre a saída de moléculas de água do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e conseqüentemente, alterações estruturais são geradas no material. Dessa maneira, tratamentos térmicos realizados acima de 100°C promovem mudanças estruturais que não são completamente reversíveis, mesmo após o resfriamento da amostra, de modo que o perfil espectral de emissão observado difere daquele registrado antes do tratamento térmico. Além disso, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, as alterações estruturais são mais significativas, a restauração da estrutura inicial diminui e conseqüentemente, mais os espectros de emissão se diferenciam daquele registrado anteriormente ao tratamento térmico.

**Figura 56.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sem tratamento térmico e tratado termicamente em diferentes temperaturas, registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W).

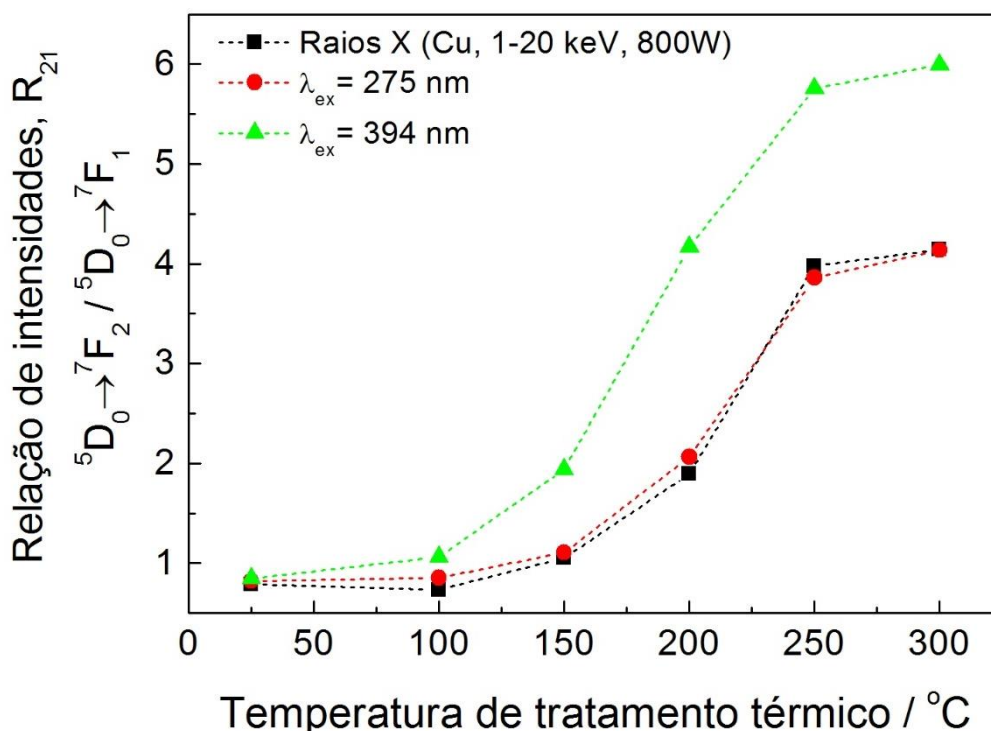


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores do parâmetro  $R_{21}$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sem tratamento térmico e tratado termicamente em diferentes temperaturas, determinados

a partir dos espectros de emissão registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM), 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W), são apresentados na **Figura 57**. Pode-se observar que os valores de  $R_{21}$  aumentam com a temperatura de tratamento térmico. De fato, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, as alterações estruturais e consequentemente, as alterações das propriedades luminescentes tornam-se menos reversíveis. A variação do parâmetro  $R_{21}$  em função da temperatura de tratamento térmico quando o sólido é excitado em 275 e 394 nm foi discutida na **Figura 39**, aplicando-se aqui as mesmas discussões. Quando a excitação é realizada por radiação X, a curva que mostra a variação do parâmetro  $R_{21}$  em função da temperatura de tratamento térmico apresenta o mesmo perfil da curva obtida para a excitação em 275 nm (TCLM), corroborando a conclusão de que o mecanismo de cintilação nesse sólido de fato tem contribuição significativa do processo de transferência de energia intramolecular de estados relacionados à TCLM para os níveis excitados dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 57.** Valores de relação de intensidades  $R_{21}$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sem tratamento térmico e tratado termicamente em diferentes temperaturas, calculados a partir dos espectros de emissão registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM), 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) e por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados obtidos a partir das medidas de XEOL do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  mostram que este material apresenta intensidade de emissão elevada sob excitação por raios X, mesmo ao considerar a perda de intensidade decorrente do tempo de exposição à radiação X. Além disso, a variação da intensidade de emissão em função do tempo de exposição observada na **Figura 47**, apesar de não ser linear, pode possibilitar a aplicação deste material em dosímetros com indicador de dose em tempo real, visto que a diminuição da intensidade de emissão depende da dose de radiação recebida. É claro que esta aplicação ainda requer estudos quantitativos relacionados à variação da intensidade de emissão em função da dose de radiação X e à cinética de restituição dos defeitos eletrônicos gerados pela incidência de raios X no material.

Além disso, outra possibilidade de aplicação baseia-se na utilização desse material como termômetro molecular luminescente (BRITES, et al., 2011; UCHIYAMA; SILVA; IWAI, 2006), visto que a relação de intensidades  $R_{21}$  pode ser utilizada para determinar a temperatura na qual o material se encontra. Analisando as **Figuras 25(a)** e **54**, é possível observar que, independente da excitação em 275 nm (TCLM), 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) ou por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W), o parâmetro  $R_{21}$  varia linearmente em duas faixas de temperaturas distintas, a saber: entre -100 e 0°C e entre 50 e 250°C. A **Tabela 17** mostra, para as diferentes excitações do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , as faixas de temperatura nas quais o parâmetro  $R_{21}$  varia linearmente, permitindo sua aplicação como termômetro molecular luminescente.

**Tabela 17.** Faixas de temperatura nas quais o parâmetro  $R_{21}$  varia linearmente para as diferentes excitações do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e os respectivos coeficientes de correlação do ajuste linear.

| Excitação | Faixa de temperatura | Coeficiente de correlação do ajuste linear, $R^2$ |
|-----------|----------------------|---------------------------------------------------|
| 275 nm    | -100 a 0             | 0,989                                             |
|           | 50 a 250             | 0,998                                             |
| 394 nm    | -100 a 0             | 0,998                                             |
|           | 50 a 300             | 0,999                                             |
| Raios X   | -100 a 0             | 0,866                                             |
|           | 50 a 250             | 0,992                                             |

## 4. PARTE B: FILMES MOLECULARES AUTO-ORGANIZADOS

### 4.1. Procedimento Experimental

#### 4.1.1. Preparação dos filmes de Langmuir

Para a preparação de filmes de Langmuir, as moléculas devem possuir característica anfifílica. Apesar do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  não apresentar esta característica, seu caráter aniônico possibilita a interação iônica na interface líquido-gás (subfase-ar) com surfactantes catiônicos, os quais possuem caráter anfifílico. Neste trabalho, os ânions  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  foram organizados utilizando o surfactante catiônico dimetildioctadecilamônio (DODA), permitindo a preparação de filmes do sistema misto surfactante/polioxometalato, ou seja,  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . A fórmula estrutural do brometo de dimetildioctadecilamônio (DODAB) é mostrada na **Figura 58**.

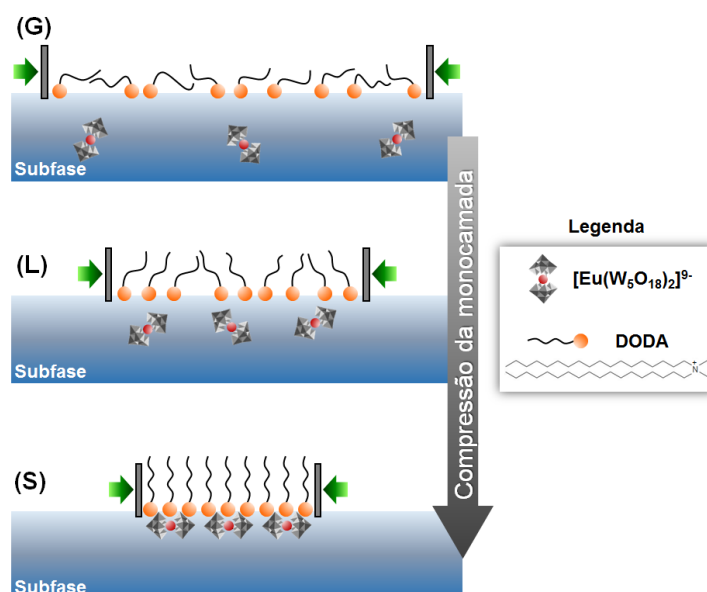
**Figura 58.** Fórmula estrutural do brometo de dimetildioctadecilamônio (DODAB), de fórmula molecular  $(\text{CH}_3)_2\text{N}[(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]_2\text{Br}$ .



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

A estratégia adotada para a preparação dos filmes de Langmuir do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  baseia-se no método semi-anfifílico, no qual o surfactante catiônico é espalhado sobre a superfície de uma solução aquosa do polioxometalato. A auto-organização das moléculas do surfactante pela compressão da monocamada resulta na auto-organização simultânea do polioxometalato na interface líquido-gás (subfase-ar), devido à interação eletrostática entre os cátions DODA na superfície e os ânions  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  na subfase (CLEMENTE-LÉON, et al., 2005b; ITO; YAMASE, 2006). A **Figura 59** representa a preparação de filmes de Langmuir do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  pelo método semi-anfifílico.

**Figura 59.** Representação esquemática da preparação de filmes de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> pelo método semi-anfifílico e dos estágios de organização do filme: estado análogo gasoso (G), líquido (L) e sólido (S).



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Os filmes de Langmuir foram preparados em cuba de Langmuir-Blodgett KSV 3000, constituída por cuba de Langmuir de capacidade igual a 1300 mL, duas barreiras móveis, sensor de pressão de superfície, mecanismo de deposição por imersão/emersão (*dipper*) e módulo de interface VGA. A cuba e as barreiras são confeccionadas em politetrafluoretileno (PTFE), polímero mundialmente conhecido como Teflon®. Os filmes de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> foram preparados utilizando solução de DODAB em clorofórmio e soluções aquosas do polioxometalato [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>.

A solução de DODAB foi preparada pela dissolução do sólido brometo de dimetildiocetadecilamônio (DODAB, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Br, pureza ≥98%, procedência: Sigma Aldrich®) em clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>, 100%, Densidade 1,48 g cm<sup>-3</sup>, procedência: Synth®). As soluções aquosas do polioxometalato [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> foram preparadas pela dissolução do sólido Na<sub>9</sub>[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>].14H<sub>2</sub>O em água ultrapura.

Para a preparação dos filmes de Langmuir, um volume de 100 µL de solução de DODAB de concentração igual a 1,0×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> foi espalhado sobre subfase aquosa. Foram utilizadas diferentes subfases: água ultrapura e soluções aquosas do polioxometalato [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> em diferentes concentrações (1,0×10<sup>-8</sup>, 1,0×10<sup>-7</sup>, 1,0×10<sup>-6</sup> e 1,0×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>). Em todos os experimentos, após a dispersão da solução

de DODAB na superfície da subfase, esperou-se 20 min para garantir a evaporação completa do clorofórmio. Em seguida, iniciou-se a compressão da monocamada pelo fechamento simultâneo e simétrico das barreiras a uma taxa constante de 5 mm min<sup>-1</sup> (taxa total igual a 10 mm min<sup>-1</sup>).

A água ultrapura utilizada em todo o procedimento experimental possui resistividade igual a 18,2 MΩ cm e foi obtida em sistema de purificação de água Direct-Q® 3 da Merck Millipore.

#### 4.1.2. Caracterização dos filmes de Langmuir

A organização dos filmes de Langmuir foi estudada por medidas de pressão de superfície em função da área disponível por molécula (isotermas  $\pi \times A$ ), pela avaliação da reversibilidade do processo de auto-organização da monocamada (curva de histerese) e pela avaliação da estabilidade da monocamada (curva de estabilidade). As propriedades luminescentes das soluções aquosas do polioxometalato [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> utilizadas como subfase foram estudadas por medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS). As propriedades luminescentes dos filmes de Langmuir correlacionadas à auto-organização da monocamada foram estudadas por medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*).

- (a) As medidas de pressão de superfície em função da área disponível por molécula (isotermas  $\pi \times A$ ) foram realizadas na cuba de Langmuir-Blodgett KSV 3000 durante a compressão da monocamada. A medição da pressão de superfície foi realizada utilizando o método da placa de Wilhelmy e o emprego de papel de filtro como sensor.
- (b) As curvas de histerese foram registradas na cuba de Langmuir-Blodgett KSV 3000 realizando três ciclos completos de compressão e descompressão da monocamada sobre subfase de solução aquosa do polioxometalato [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> de concentração igual a 1,0×10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. O limite superior da pressão de superfície durante as etapas de compressão da monocamada foi estabelecido em 30 mN m<sup>-1</sup>, enquanto o limite inferior durante as etapas de descompressão foi estabelecido em 0 mN m<sup>-1</sup>. A medição da pressão de

superfície foi realizada utilizando o método da placa de Wilhelmy e o emprego de papel de filtro como sensor.

- (c) As curvas de estabilidade foram registradas na cuba de Langmuir-Blodgett KSV 3000 após a compressão da monocamada até pressão de superfície igual a  $30 \text{ mN m}^{-1}$ . Foi utilizada subfase de solução aquosa do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  de concentração igual a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . A pressão de superfície, medida utilizando o método da placa de Wilhelmy e o emprego de papel de filtro como sensor, foi então mantida constante em  $30 \text{ mN m}^{-1}$  e monitorou-se a posição das barreiras e a área disponível por molécula durante um intervalo de tempo de 4 horas.
- (d) As medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS) das soluções aquosas do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  utilizadas como subfase foram realizadas utilizando cubeta de quartzo como porta-amostras. (i) Espectros de excitação e de emissão foram registrados em espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, em configuração *front-face* (ângulo de detecção em relação à excitação igual a  $22,5^\circ$ ) e utilizando lâmpada contínua de xenônio de 450 W como fonte de excitação. (ii) As curvas de decaimento da emissão, a partir das quais se determina o tempo de vida do nível emissor, foram registradas no mesmo equipamento, em configuração *front-face* e utilizando lâmpada pulsada de microssegundos como fonte de excitação. (iii) Todos os espectros de excitação e de emissão foram devidamente corrigidos com relação aos sistemas de excitação e de detecção, respectivamente.
- (e) As medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*) foram realizadas em sistema projetado e montado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes no Instituto de Química da Unesp - Campus de Araraquara. A Subseção 4.1.2.1 a seguir descreve as especificações do sistema. Todos os espectros de emissão obtidos nas medidas de UV-PLS *in situ* foram devidamente corrigidos com relação ao sistema de detecção.

#### 4.1.2.1 Sistema para a realização de medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*)

As propriedades luminescentes dos filmes de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-9</sup> foram investigadas *in situ* em função da compressão da monocamada durante a preparação dos filmes, técnica que permite monitorar a luminescência em função do nível de organização da monocamada. Para a realização dessas medidas, o grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes projetou e montou um sistema que permite a realização de medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*). A montagem e adaptação desse sistema, concluída em 2015, foram fomentadas por Projeto de Auxílio à Pesquisa (Edital MCT/CNPq nº. 14/2009 - UNIVERSAL, Processo nº. 475512/2009-0) de responsabilidade da Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos. O autor desta tese teve participação ativa no gerenciamento dos recursos do projeto, nas discussões sobre a instrumentação, na montagem do sistema, na calibração, nos testes e na adaptação do sistema na cuba de Langmuir-Blodgett, bem como no uso do mesmo para a realização de medidas de UV-PLS *in situ*.

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  $\pi \times A$ ).

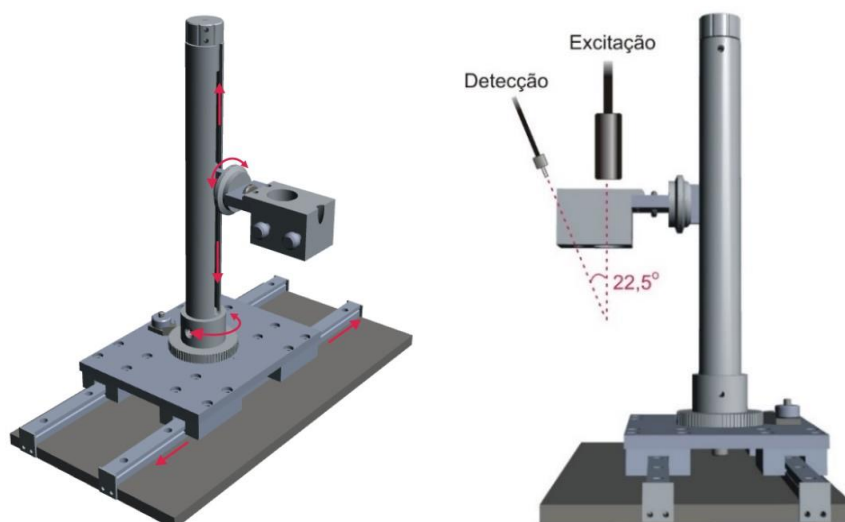
A excitação *in situ* é realizada através de fibra óptica (200  $\mu\text{m}$  core, 240-1200 nm, 1,8 m) acoplada em iluminador ISS, modelo P110, equipado com monocromador (distância focal de 100 mm, resolução de 1,0 nm, abertura F/3.5, grade de difração de 32  $\times$  32 mm) e lâmpada contínua de arco de xenônio de 300 W (230-850 nm).

A detecção da fotoluminescência dos filmes de Langmuir, também *in situ*, é realizada através de fibra óptica (SR-OPT-8024, *one way fiber bundle*, 200  $\mu\text{m}$  core, HOH-UV/VIS, 2,0 m) em configuração *front-face* acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 303i, Andor Tech., com grade de difração de 600 linhas  $\text{mm}^{-1}$  e detector tipo câmera CCD NEWTON DU940P-BV, Andor Tech., de 2048  $\times$  512 pixels.

Com o objetivo de controlar os parâmetros experimentais relacionados às medidas de UV-PLS *in situ* e garantir condições de segurança durante a realização destas medidas, o suporte mostrado na **Figura 60**, idealizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes, foi projetado e construído com a

colaboração do Dr. Ferminio Cesar Polachini (Microtube Ferramentaria de Precisão e Com. LTDA-ME). Utilizando o suporte é possível controlar, com precisão e reprodutibilidade, a posição (distância e ângulo) das fibras ópticas com relação à superfície da cuba e posicionar a fibra de detecção a  $22,5^\circ$  da fibra de excitação. Além disso, é possível posicionar o conjunto de fibras ópticas perpendicularmente a um substrato sólido fixado no mecanismo de deposição por imersão/emersão (*dipper*) da cuba, de modo a realizar medidas de UV-PLS *in situ* durante a preparação de filmes de Langmuir-Blodgett.

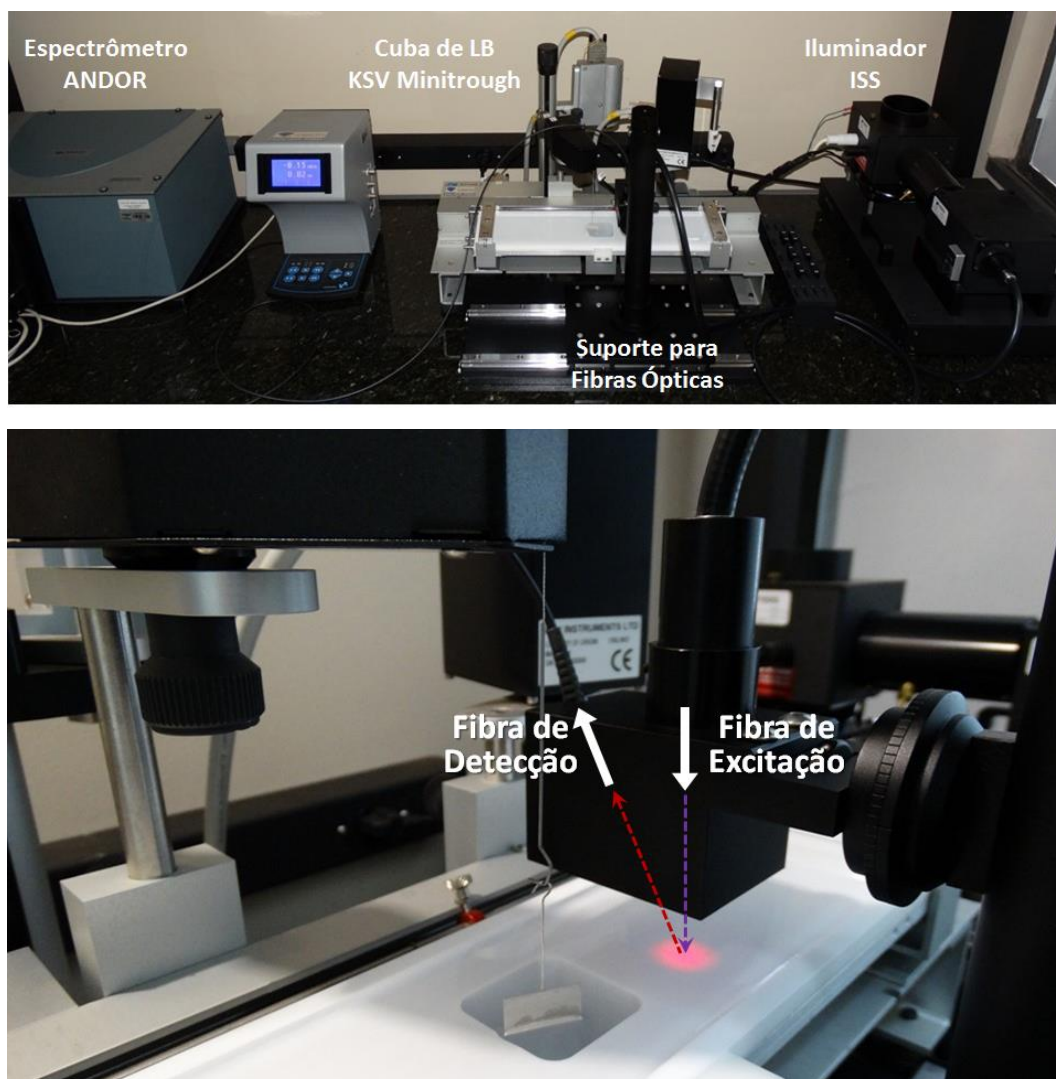
**Figura 60.** Suporte para fibras ópticas de excitação e de detecção utilizado no sistema projetado para a realização de medidas de UV-PLS *in situ*. À esquerda, movimentos translacionais e rotacionais do sistema. À direita, posicionamento das fibras ópticas no sistema.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Os sistemas de excitação e de emissão e o suporte para as fibras ópticas são posicionados em conjunto com uma cuba de Langmuir-Blodgett KSV Minitrough, constituída por cuba de Langmuir de capacidade igual a 250 mL, duas barreiras móveis, sensor de pressão de superfície, mecanismo de deposição por imersão/emersão (*dipper*) e módulo de interface USB. A cuba e as barreiras são confeccionadas em Teflon®. O iluminador, a cuba de Langmuir-Blodgett e o suporte para fibras ópticas ficam localizados dentro de armário confeccionado em MDF. Durante a realização das medidas de UV-PLS *in situ*, o armário é fechado para evitar o acúmulo de poeira, a interferência da iluminação ambiente e o espalhamento de radiação ultravioleta, proporcionando segurança aos usuários do sistema. A **Figura 61** mostra o sistema utilizado na realização de medidas de UV-PLS *in situ*.

**Figura 61.** Imagens do sistema utilizado na realização de medidas de UV-PLS *in situ* durante a preparação de filmes de Langmuir.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

#### 4.1.3. Preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

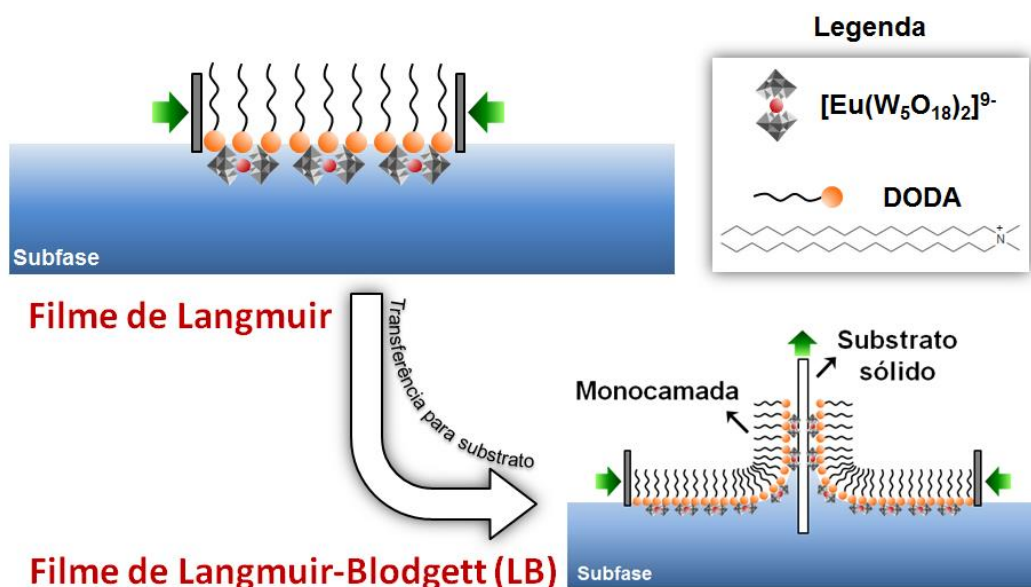
Os filmes de Langmuir-Blodgett (LB) do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-9</sup> foram preparados em cuba de Langmuir-Blodgett KSV 3000, a partir da transferência do filme de Langmuir para um substrato sólido vítreo previamente limpo e hidrofiliado. A **Figura 62** ilustra o processo de preparação dos filmes LB.

Os substratos de vidro, de dimensão 20×20×0,15 mm (largura × comprimento × espessura), foram limpos e hidrofiliados através dos seguintes procedimentos descritos sequencialmente (ADATI, 2010): (i) imersão em solução aquosa de Extran® 5% (v/v) em banho ultrassônico a 80°C por 10 min, (ii) lavagem com água destilada em abundância, (iii) imersão em mistura de 200 mL de peróxido de hidrogênio PA, 20

mL de hidróxido de amônio concentrado e 20 mL de água destilada sob aquecimento a 80°C por 10 min, (iv) lavagem com água destilada em abundância, (v) imersão em álcool isopropílico sob aquecimento a 80°C por 10 min e (vi) secagem em estufa a 100°C por 30 min.

Os filmes de Langmuir foram preparados como descrito na Seção 4.1.1, utilizando subfase de solução aquosa do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  de concentração igual a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . A monocamada foi comprimida até atingir pressão de superfície igual a  $30 \text{ mN m}^{-1}$ . A pressão de superfície, medida utilizando o método da placa de Wilhelmy e o emprego de papel de filtro como sensor, foi então mantida constante em  $30 \text{ mN m}^{-1}$ . Esperou-se um tempo de 30 min para estabilização da monocamada e então iniciou-se o processo de deposição do filme LB pelo método de imersão/emersão vertical do substrato sólido através da monocamada. Filmes LB multicamadas (11, 21, 31, 41 e 51 camadas) foram preparados por meio de sucessivas deposições. Após as deposições, os filmes LB foram secos em temperatura ambiente por 24 horas. O número ímpar de deposições deve-se ao fato de que o processo de deposição deve ser iniciado com o substrato imerso e finalizado com o substrato emerso. Os parâmetros de deposição utilizados estão relacionados na **Tabela 18**.

**Figura 62.** Representação esquemática da preparação do filme LB do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , a partir da transferência do filme de Langmuir para um substrato sólido hidrofílico.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

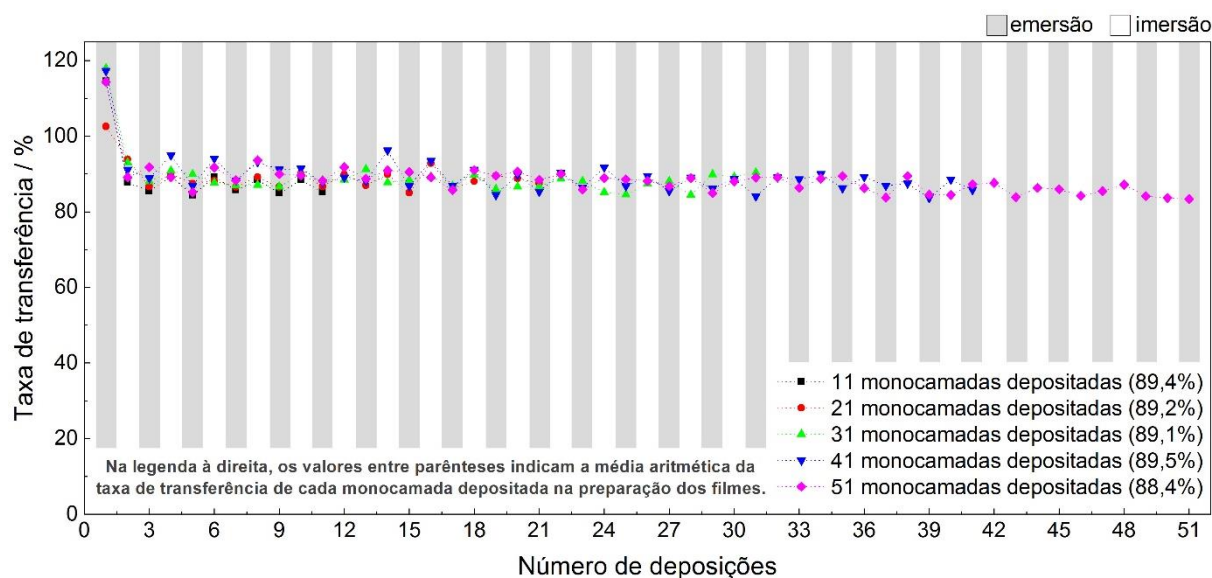
**Tabela 18.** Valores dos parâmetros de deposição utilizados na preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-9</sup>.

| Parâmetro de deposição                     | Valor                  |
|--------------------------------------------|------------------------|
| Posição do substrato ao tocar a superfície | 0 mm                   |
| Posição do substrato ao final da emersão   | 2,5 mm                 |
| Posição do substrato ao final da imersão   | -10 mm                 |
| Velocidade de emersão                      | 4 mm min <sup>-1</sup> |
| Tempo de permanência emerso                | 10 min                 |
| Velocidade de imersão                      | 2 mm min <sup>-1</sup> |
| Tempo de permanência imerso                | 1 min                  |

As condições experimentais descritas permitiram a preparação de filmes LB multicamadas com reprodutibilidade e com elevada taxa de transferência do filme de Langmuir para o substrato sólido vítreo. A taxa de transferência está relacionada à razão entre a área depositada e a área disponível para deposição. A área depositada é medida pelo fechamento das barreiras da cuba durante a transferência do filme de Langmuir para o substrato, enquanto a área disponível para deposição é a área do substrato delimitada para deposição.

A **Figura 63** mostra as taxas de transferência do filme de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-9</sup> para o substrato sólido vítreo em cada deposição realizada na preparação dos filmes LB multicamadas. Todos os valores de taxa de transferência registrados são superiores a 80% e a taxa de transferência média é de aproximadamente 89%. Estes valores elevados de taxa de transferência indicam que o tratamento realizado no substrato vítreo foi eficiente para permitir a interação das espécies iônicas com a superfície do substrato e consequentemente, favorecer a transferência da monocamada. Além disso, a deposição de camada sobre camada também se mostrou eficiente, visto que a taxa de transferência permanece praticamente constante e independente do número de camadas depositadas. Esta propriedade é importante pois permite que as propriedades dos filmes LB multicamadas sejam analisadas em função do número de camadas depositadas. A taxa de transferência da primeira deposição, superior a 100%, pode estar relacionada à porosidade do substrato.

**Figura 63.** Taxas de transferência do filme de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-9</sup> para substrato sólido vítreo previamente limpo e hidrofiliado, registradas em cada deposição realizada por imersão ou emersão na preparação dos filmes LB multicamadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.4. Caracterização dos filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Os filmes LB preparados foram caracterizados por espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (*Ultraviolet-Visible Electronic Absorption Spectroscopy*, UV-Vis EAS), espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (*Ultraviolet Photoluminescence Spectroscopy*, UV-PLS), espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (*UV-PLS in situ*) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (*X-Rays Excited Optical Luminescence*, XEOL).

- (a) A espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis EAS) foi realizada em espectrofotômetro CARY, modelo 500 Scan, UV-Vis-NIR, da VARIAN, em modo de transmitância.
- (b) As medidas de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS) foram realizadas utilizando diferentes equipamentos e acessórios. (i) Espectros de excitação e de emissão foram registrados em espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, em configuração *front-face* (ângulo de detecção em relação à excitação igual a 22,5°) e utilizando lâmpada contínua de xenônio de 450 W como fonte de excitação.

- (ii) As curvas de decaimento da emissão, a partir das quais se determina o tempo de vida do nível emissor, foram registradas no mesmo equipamento, em configuração *front-face* e utilizando lâmpada pulsada de microssegundos como fonte de excitação. (iii) Para registro dos espectros de emissão e das curvas de decaimento da emissão em diferentes temperaturas, foi utilizada a mesma instrumentação descrita na Subseção 3.1.2, item (f), subitem (iii). Foram registrados espectros de emissão e curvas de decaimento da emissão na faixa de temperatura de -100°C a 200°C, em intervalos de 25°C, utilizando configuração RA (*Right Angle Configuration*) em ângulo de 30°. O filme LB foi fixado no porta-amostras utilizando presilha de alumínio. (iv) Todos os espectros de excitação e de emissão foram devidamente corrigidos com relação aos sistemas de excitação e de detecção, respectivamente. (v) Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), as taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) e a eficiência quântica ( $\eta$ ) 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). Para os cálculos de  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $A_{rad}$ ,  $A_{nrad}$  e  $\eta$ , considerou-se que o índice de refração do filme LB do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> é igual a 1,50 (valor utilizado para compostos de coordenação) e não varia com a temperatura nem com possíveis mudanças estruturais decorrentes do aquecimento do filme LB.
- (c) As medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*) foram realizadas em sistema projetado e montado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes no Instituto de Química da Unesp - Campus de Araraquara, descrito na Subseção 4.1.2.1. Todos os espectros de emissão obtidos nas medidas de UV-PLS *in situ* foram devidamente corrigidos com relação ao sistema de detecção.
- (d) As medidas de luminescência com excitação por raios X (XEOL) foram realizadas em sistema projetado e montado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes no Instituto de Química da Unesp - Campus de Araraquara (CEBIM, et al., 2011), descrito na Subseção 3.1.2, item (g).

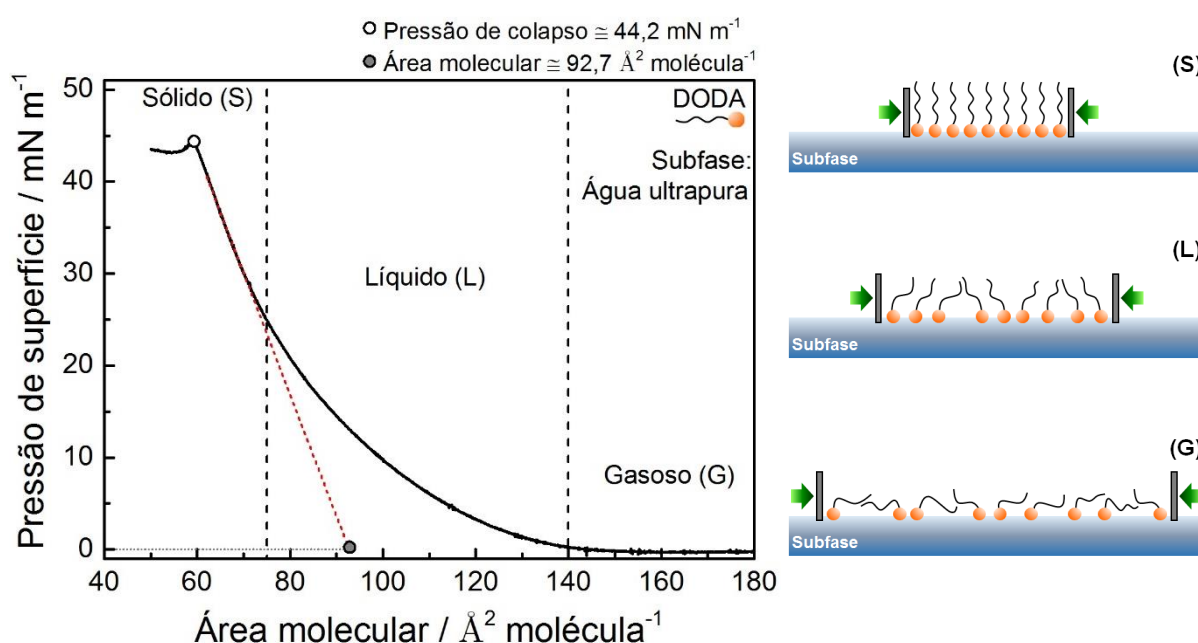
## 4.2. Resultados e Discussões

### 4.2.1. Filmes de Langmuir

#### 4.2.1.1. Pressão de superfície em função da área disponível por molécula (isotermas $\pi \times A$ )

A **Figura 64** mostra a isoterma de pressão de superfície ( $\text{mN m}^{-1}$ ) em função da área disponível por molécula, denominada área molecular ( $\text{\AA}^2 \text{molécula}^{-1}$ ), do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparado sobre subfase de água ultrapura. É possível observar as inclinações da isoterma  $\pi \times A$  características dos diferentes níveis de organização do sistema (sólido, líquido e gasoso). As mudanças suaves na inclinação da isoterma são características de monocamadas expandidas (TREDGOLD, 1987). A pressão de colapso do filme é de aproximadamente  $44,2 \text{ mN m}^{-1}$  e a área molecular na região de maior organização, obtida a partir da extrapolação da reta que tangencia a isoterma no estado análogo sólido até o eixo das abscissas, é de aproximadamente  $92,7 \text{ \AA}^2 \text{molécula}^{-1}$ .

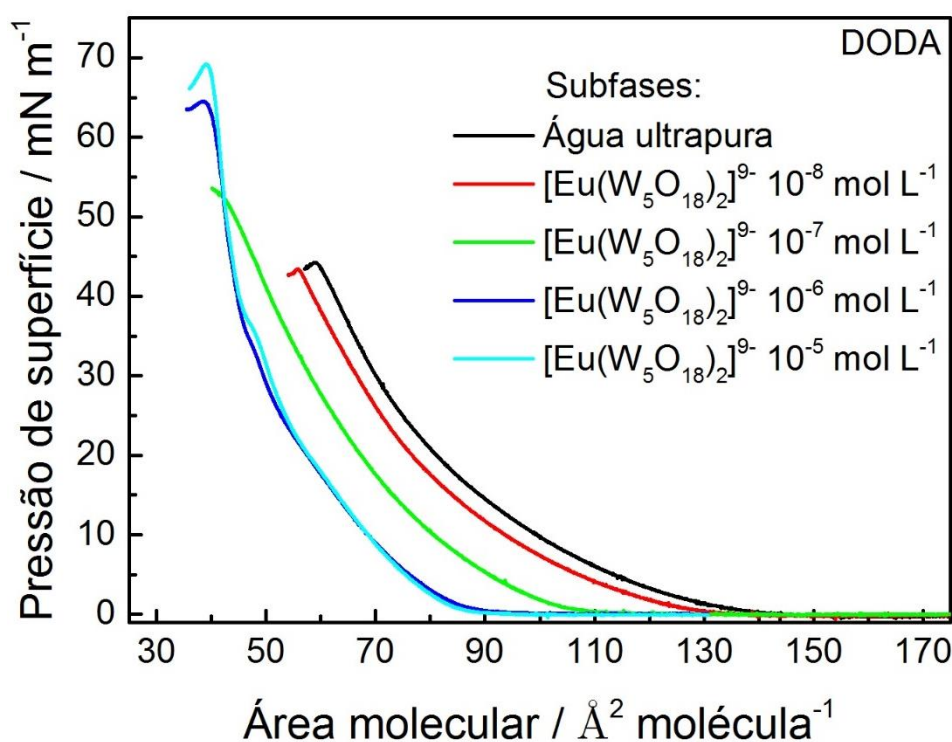
**Figura 64.** Isotherma  $\pi \times A$  do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparado utilizando subfase de água ultrapura. À direita, representação esquemática das diferentes fases estruturais do filme na interface subfase-ar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Figura 65** são mostradas as isotermas de pressão de superfície em função da área molecular dos filmes de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparados usando subfase de água ultrapura e de soluções aquosas do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ .

**Figura 65.** Isotermas  $\pi \times A$  dos filmes de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparados utilizando diferentes subfases.

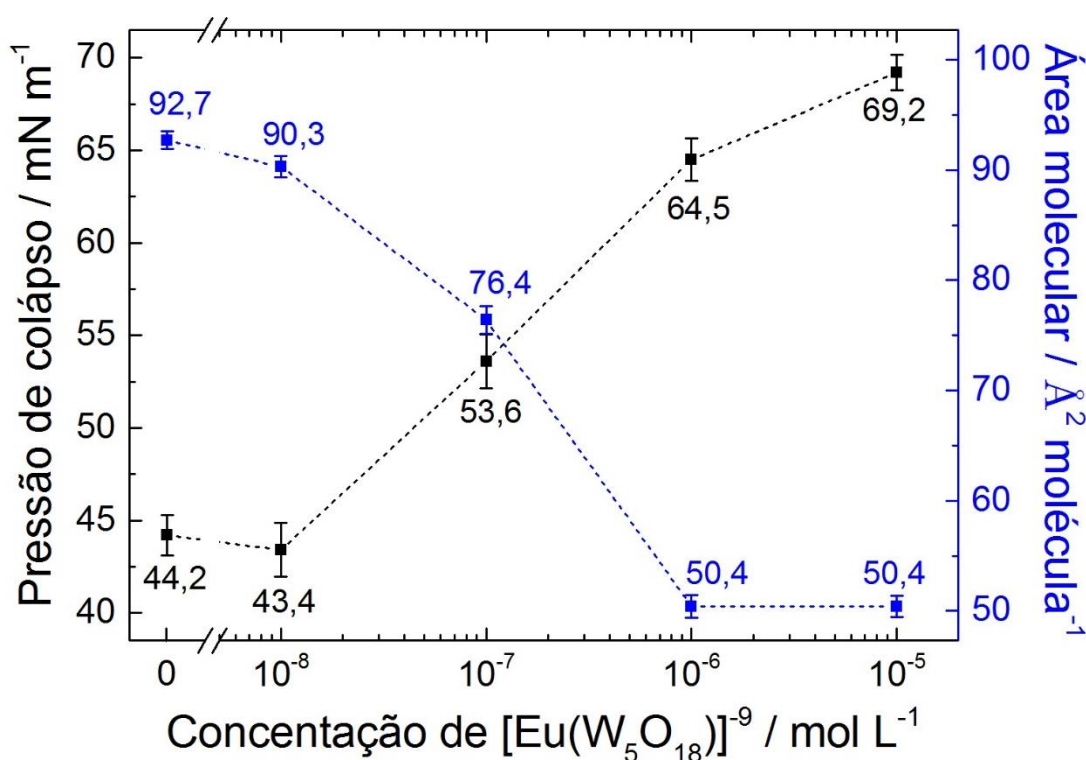


Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível observar as inclinações das isotermas  $\pi \times A$  características dos diferentes níveis de organização do sistema (sólido, líquido e gasoso), no entanto, em maiores concentrações do polioxometalato na subfase, as transições entre as diferentes fases tornam-se mais pronunciadas, com mudança mais acentuada na inclinação da isoterma, característica de sistemas organizados mais compactos (TREDGOLD, 1987). À medida que a concentração do polioxometalato na subfase aumenta, há um deslocamento das isotermas para menores valores de área molecular e a área molecular na região de maior organização torna-se menor, como pode ser observado na **Figura 66**. Isso ocorre porque o aumento das espécies aniônicas  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  na subfase favorece a interação iônica com o surfactante catiônico na interface subfase-ar. A carga negativa elevada do ânion  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  permite que

cada ânion interaja com até nove cátions DODA, favorecendo a aproximação entre os cátions e consequentemente, permitindo que as moléculas de surfactante assumam um arranjo bidimensional mais compacto na interface subfase-ar. Além disso, a maior compactação das moléculas é acompanhada pelo aumento da estabilidade dos filmes, evidenciado pelos valores crescentes da pressão de colapso, como pode ser observado na **Figura 66**. Observa-se ainda que o empacotamento das moléculas no filme é máximo a partir da concentração de polioxometalatos na subfase igual a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , indicando que a partir dessa concentração, é provável que haja a saturação das interações estabelecidas entre as espécies aniônicas  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{-9}$  e as moléculas do surfactante catiônico na interface subfase-ar.

**Figura 66.** Variação da pressão de colapso e da área molecular na região de maior organização em função da concentração do polioxometalato na subfase. Os experimentos para registro das isotermas  $\pi \times A$  foram realizados em triplicata e os valores apresentados correspondem à média dos valores determinados em cada experimento.



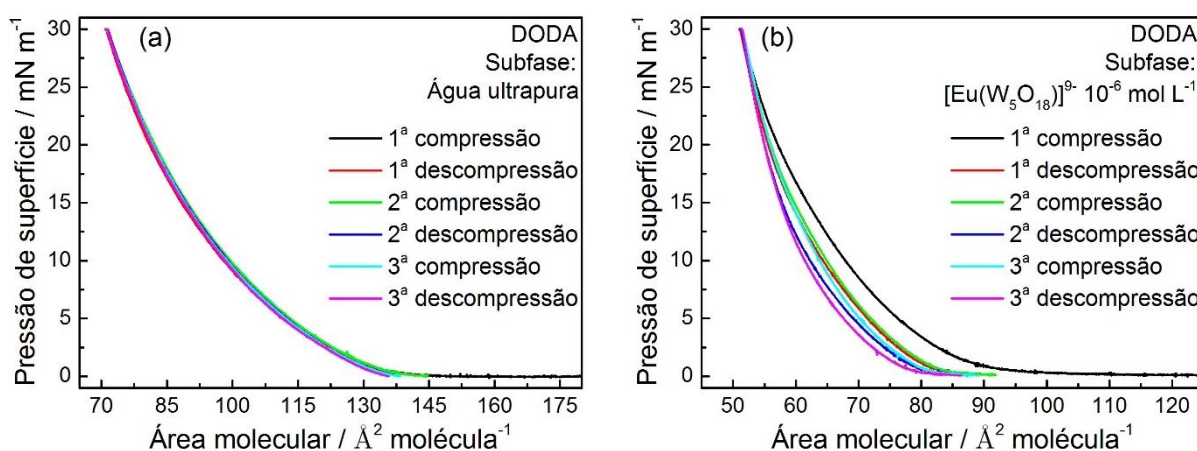
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.1.2. Avaliação da reversibilidade do processo de organização da monocamada

Na **Figura 67** são mostrados os ciclos de histerese das isotermas de pressão de superfície em função da área molecular dos filmes de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparados utilizando subfase de água ultrapura e de soluções

aquosas do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . Os ciclos foram obtidos pela compressão e descompressão da monocamada realizada pelo fechamento e pela abertura das barreiras da cuba, respectivamente. Também foram registradas curvas de histerese estabelecendo o limite superior da pressão de superfície em  $40 \text{ mN m}^{-1}$  e os resultados são análogos aos mostrados na **Figura 67**. Pode-se observar na **Figura 67(a)** que a auto-organização das moléculas de surfactante na interface subfase-ar é reversível quando o filme é preparado sobre subfase de água ultrapura, o que provavelmente está relacionado à organização menos compacta do filme e às interações iônicas mais fracas com a subfase. Por sua vez, quando a subfase é uma solução aquosa do ânion  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  de concentração igual a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , devido às interações entre o surfactante catiônico e o polioxometalato, o filme torna-se mais compacto e rígido, de tal forma que as moléculas de surfactante mantêm-se mais próximas umas às outras mesmo com a abertura das barreiras, como observado na **Figura 67(b)**. A não reversibilidade do filme auto-organizado deve-se provavelmente às interações iônicas DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  que permitem maior aproximação das moléculas de DODA, aumentando também as interações intermoleculares entre as cadeias carbônicas. As interações iônicas e as forças de *van der Waals* que atuam no sistema compacto oferecem resistência à separação das moléculas quando se realiza a descompressão da monocamada.

**Figura 67.** Curvas de histerese das isotermas  $\pi \times A$  dos filmes de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparados utilizando subfase de (a) água ultrapura e (b) solução aquosa do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  de concentração igual a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

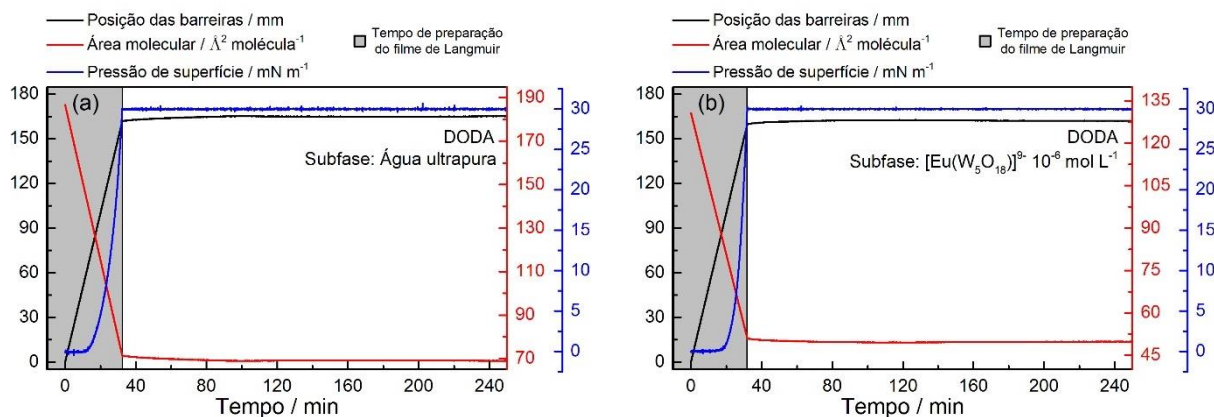


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.1.3. Avaliação da estabilidade da monocamada

Na **Figura 68** são mostradas as curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparados utilizando subfase de água ultrapura e de soluções aquosas do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . Após a preparação dos filmes, é possível observar que, ao estabelecer uma pressão de superfície constante e igual a  $30 \text{ mN m}^{-1}$ , praticamente não há variação da posição das barreiras e consequentemente, da área molecular, indicando que os filmes são estáveis, não havendo decomposição ou perdas de material para a subfase. Resultados análogos foram obtidos ao monitorar a estabilidade dos filmes estabelecendo pressão de superfície constante e igual a  $40 \text{ mN m}^{-1}$ . Devido à estabilidade apresentada pelos filmes Langmuir do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , é possível que estes sejam transferidos para substratos sólidos visando à preparação de filmes de Langmuir-Blodgett.

**Figura 68.** Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir do surfactante catiônico DODA preparados utilizando subfase de (a) água ultrapura e (b) solução aquosa do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  de concentração igual a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

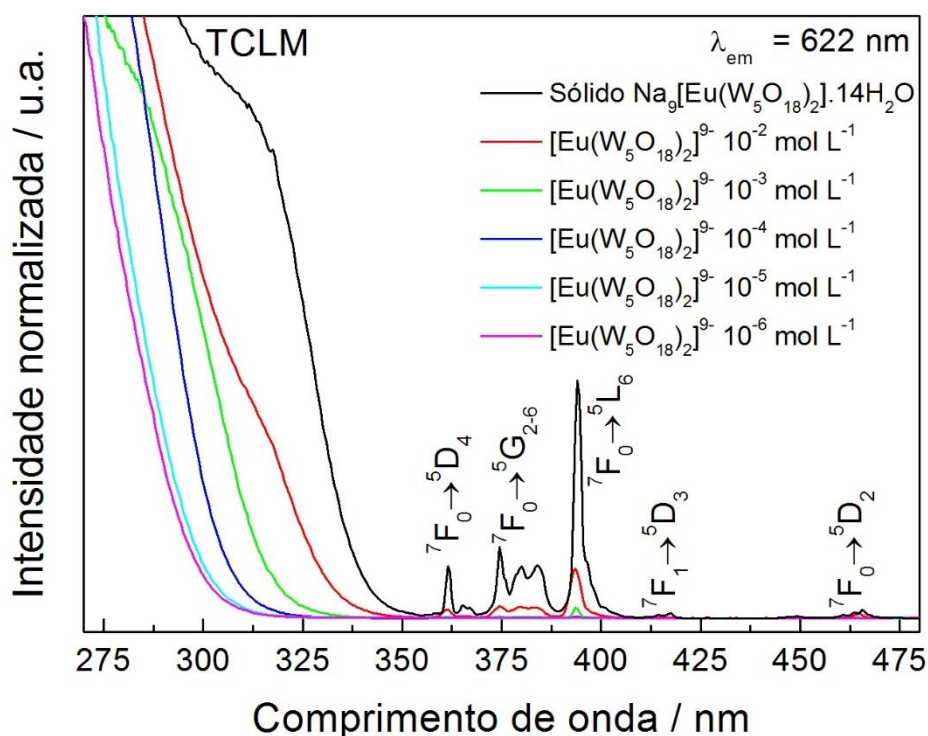
#### 4.2.1.4. Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS)

Soluções aquosas do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  são utilizadas como subfase na preparação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . Portanto, é interessante estudar as propriedades luminescentes dessas soluções para que se possa estabelecer comparações entre as propriedades luminescentes do ânion  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  em diferentes conformações, ou seja, sólido, soluções, filmes de Langmuir e filmes LB. Foram preparadas soluções

aquosas do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  em diferentes concentrações ( $1,0 \times 10^{-2}$ ,  $1,0 \times 10^{-3}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$ ,  $1,0 \times 10^{-5}$  e  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>) e suas propriedades luminescentes foram investigadas por medidas de UV-PLS.

A **Figura 69** mostra os espectros de excitação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , registrados a 298 K monitorando a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (622 nm). Os espectros de excitação monitorando a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (596 nm) apresentam o mesmo perfil espectral e foram omitidos. Os espectros foram normalizados com relação à intensidade da banda atribuída à transferência de carga dos ligantes para os metais (TCLM).

**Figura 69.** Espectros de excitação do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , registrados a 298 K monitorando a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (622 nm).



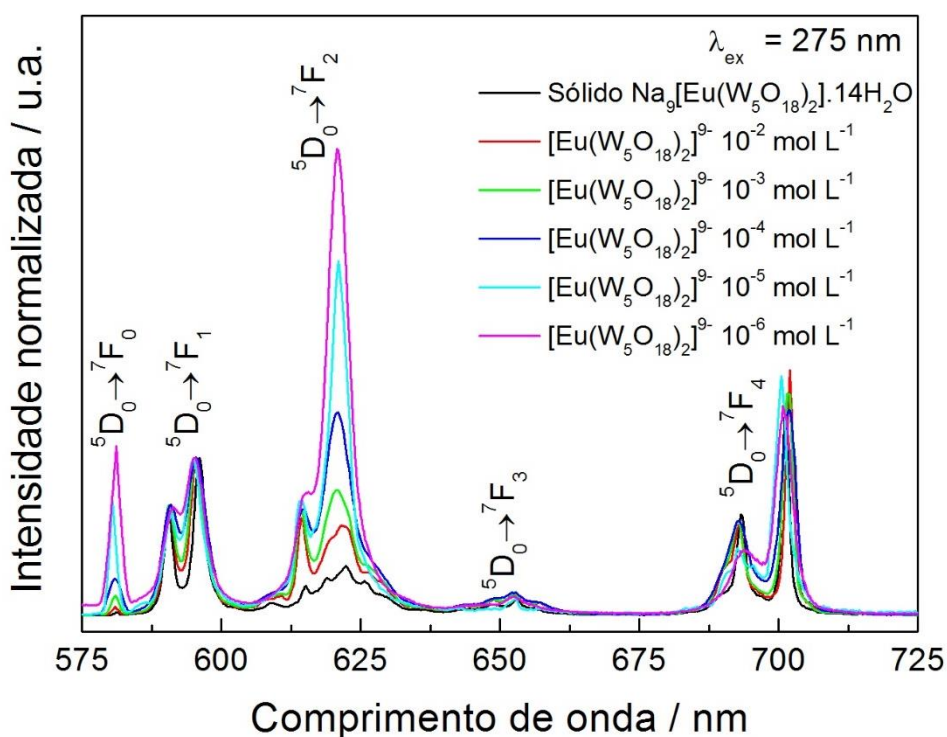
Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível observar um deslocamento da banda atribuída à TCLM para maiores energias com a diminuição da concentração do polioxometalato, provavelmente devido à coordenação adicional de moléculas de água ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Nas soluções, as linhas atribuídas às transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$

possuem intensidade desprezível frente à intensidade da banda atribuída à TCLM. Portanto, a excitação em 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ) resulta em espectros de emissão de baixa intensidade comparados aos espectros registrados com excitação em 275 nm (TCLM).

A **Figura 70** mostra os espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM). Os espectros foram normalizados com relação à intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ .

**Figura 70.** Espectros de emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM).



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

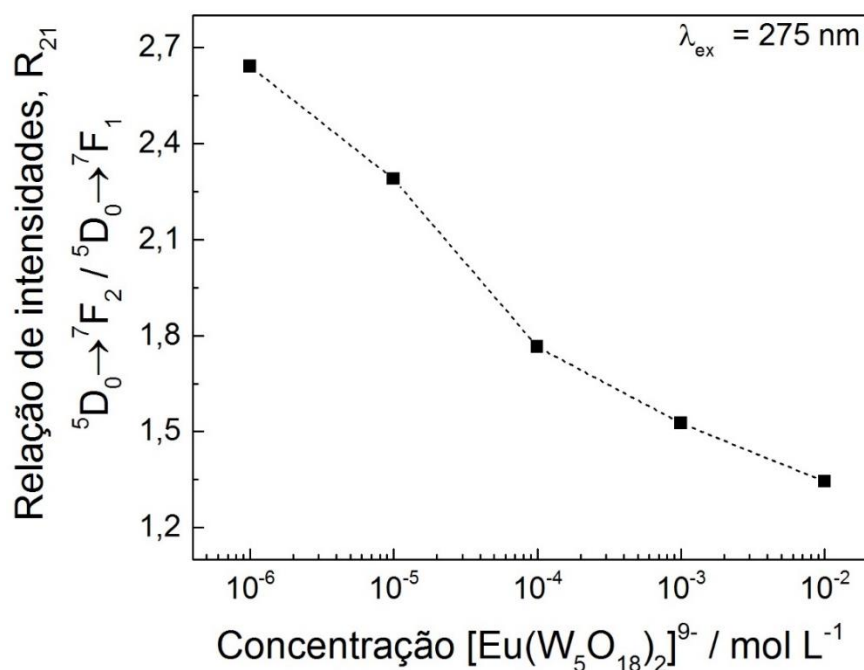
À medida que a concentração da solução diminui, observa-se o aumento da intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  com relação à intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , indicando a diminuição da simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Nas soluções mais diluídas (a partir de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), a linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  torna-se inclusive mais intensa que aquela atribuída à transição

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . À medida que a concentração da solução diminui, a simetria local ao redor do íon  $Eu^{3+}$  diminui gradualmente do grupo pontual  $D_{4d}$  distorcido para grupos pontuais de menor simetria, provavelmente devido à solvatação do heteropoliânion  $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$  ou mesmo à coordenação de moléculas de água ao íon  $Eu^{3+}$  (BALLARDINI, et al., 1984). O perfil espectral de emissão observado para as soluções é consistente com a simetria local  $C_{4v}$  (BALLARDINI, et al., 1984; SUGETA; YAMASE, 1993). De fato, nos grupos pontuais  $C_s$ ,  $C_n$  e  $C_{nv}$ , a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  torna-se mais permitida, justificando o aumento de intensidade observado. Também se observa que à medida que a intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  aumenta, ocorre o aumento da intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , devido ao efeito de mistura de J ou mesmo da mistura com estados relacionados à TCLM (BINNEMANS, 2015). A linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  é simétrica nos espectros de emissão das soluções, evidenciando a presença de um único sítio não-centrossimétrico.

A **Figura 71** mostra a relação de intensidades  $R_{21}$  das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato  $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ , calculadas pela razão de áreas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  dos espectros de emissão registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM). Os valores de  $R_{21}$  diminuem com o aumento da concentração da solução, devido ao aumento da simetria local ao redor dos íons  $Eu^{3+}$  e à consequente diminuição da intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

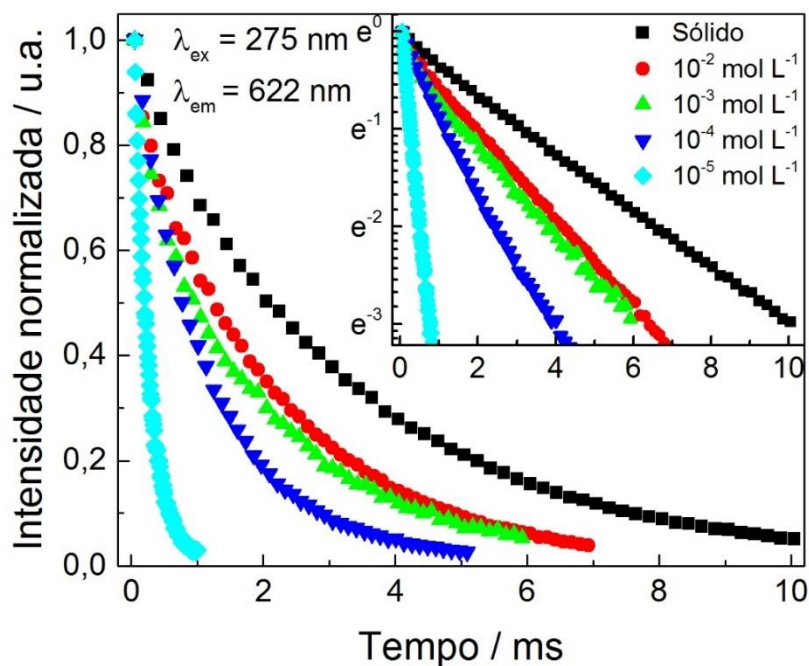
A **Figura 72** mostra as curvas de decaimento da emissão do sólido  $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 14H_2O$  e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato  $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ , registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (622 nm). Não foi possível registrar a curva de decaimento da emissão da solução de polioxometalato com concentração igual a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , provavelmente devido ao tempo de vida muito curto. É possível observar a linearidade das curvas quando em escala logarítmica de base neperiana, de modo que as curvas de decaimento da emissão obedecem à **Equação 9**, resultando em um único valor de tempo de vida. O mesmo comportamento é observado para as curvas de decaimento da emissão registradas monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (598 nm), as quais foram omitidas.

**Figura 71.** Valores de relação de intensidades  $R_{21}$  em função da concentração das soluções aquosas do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , calculados a partir dos espectros de emissão registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM).



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 72.** Curvas de decaimento da emissão do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (622 nm).



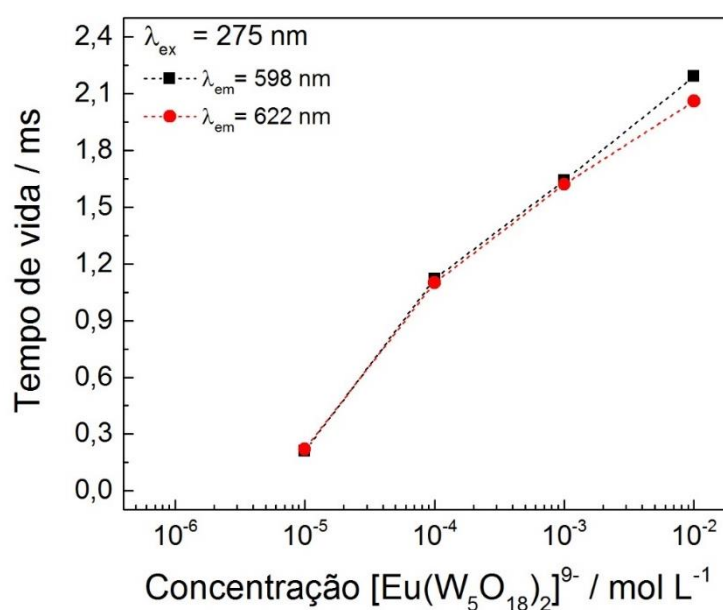
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Tabela 19** é possível comparar os valores de tempo de vida do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . A **Figura 73** mostra a variação do tempo de vida em função da concentração das soluções aquosas do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ .

**Tabela 19.** Valores de tempo de vida do nível emissor  $^5\text{D}_0$  do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e das soluções aquosas com diferentes concentrações do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (598 nm) e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (622 nm).

| Sistema                                                                                     | Tempo de vida / ms                                                                |                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                             | $\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$                                            |                                                                                   |
|                                                                                             | $\lambda_{\text{em}} = 598 \text{ nm}$<br>$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ | $\lambda_{\text{em}} = 622 \text{ nm}$<br>$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ |
| Sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$       | 2,99                                                                              | 3,04                                                                              |
| Solução $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-} 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ | 2,19                                                                              | 2,06                                                                              |
| Solução $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-} 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ | 1,64                                                                              | 1,62                                                                              |
| Solução $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-} 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ | 1,12                                                                              | 1,10                                                                              |
| Solução $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ | 0,21                                                                              | 0,22                                                                              |
| Solução $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-} 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ | -----                                                                             | -----                                                                             |

**Figura 73.** Valores de tempo de vida do nível emissor  $^5\text{D}_0$  em função da concentração das soluções aquosas do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (598 nm) e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (622 nm).



Fonte: Elaborada pelo autor.

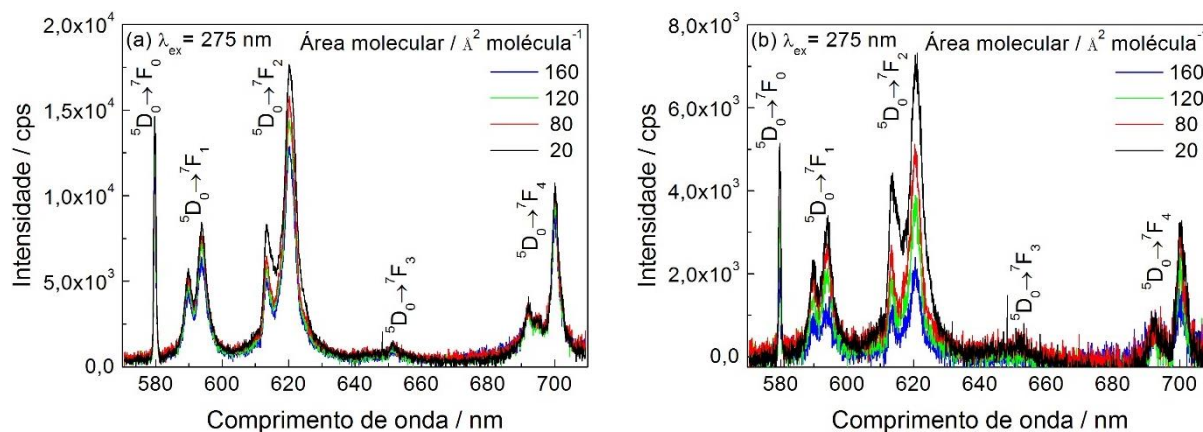
É possível observar que o tempo de vida aumenta com a concentração do polioxometalato na solução. Como discutido anteriormente, a diminuição da simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em soluções mais diluídas pode estar associada à solvatação do heteropoliânion ou mesmo à coordenação de moléculas de água aos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Dessa forma, quanto menor a concentração da solução, os processos não-radiativos devido às relaxações multifônon são mais prováveis e os valores de tempo de vida associados à emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  diminuem.

#### 4.2.1.5. Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*)

As medidas de UV-PLS *in situ* foram realizadas durante a preparação de um filme de Langmuir do sistema misto DODA/[ $\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2$ ]<sup>9-</sup> utilizando solução do polioxometalato de concentração igual a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  na subfase. A **Figura 74(a)** mostra os espectros de emissão obtidos em função do deslocamento das barreiras durante a compressão da monocamada. Os espectros foram registrados *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM). O suporte das fibras ópticas foi posicionado para manter a fibra óptica de excitação perpendicular à superfície da cuba, distante 5,0 cm da interface subfase-ar. As linhas atribuídas às transições características  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  são observadas em todos os espectros. À medida que as barreiras se deslocam para a compressão da monocamada e consequentemente, aumenta-se a concentração do polioxometalato na interface subfase-ar, a intensidade de emissão aumenta.

Com a fibra óptica de excitação posicionada perpendicularmente à superfície da cuba, os espectros de emissão mostrados na **Figura 74(a)** representam a soma da emissão de luz proveniente da subfase e da monocamada. Ao subtrair desses espectros, o espectro de emissão apenas da subfase (registrado *in situ* antes de espalhar a solução de DODAB sobre a subfase), é possível observar somente o espectro de emissão das espécies luminescentes na interface subfase-ar, ou seja, a emissão de luz proveniente da monocamada, mostrada na **Figura 74(b)**. Aqui fica mais evidente o aumento da intensidade de emissão devido ao aumento da concentração do ânion [ $\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2$ ]<sup>9-</sup> na interface subfase-ar com a compressão da monocamada. A intensidade anômala da linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  ainda requer investigações, pois pode estar relacionada à instrumentação utilizada na medida ou ainda pode se tratar de um efeito de superfície.

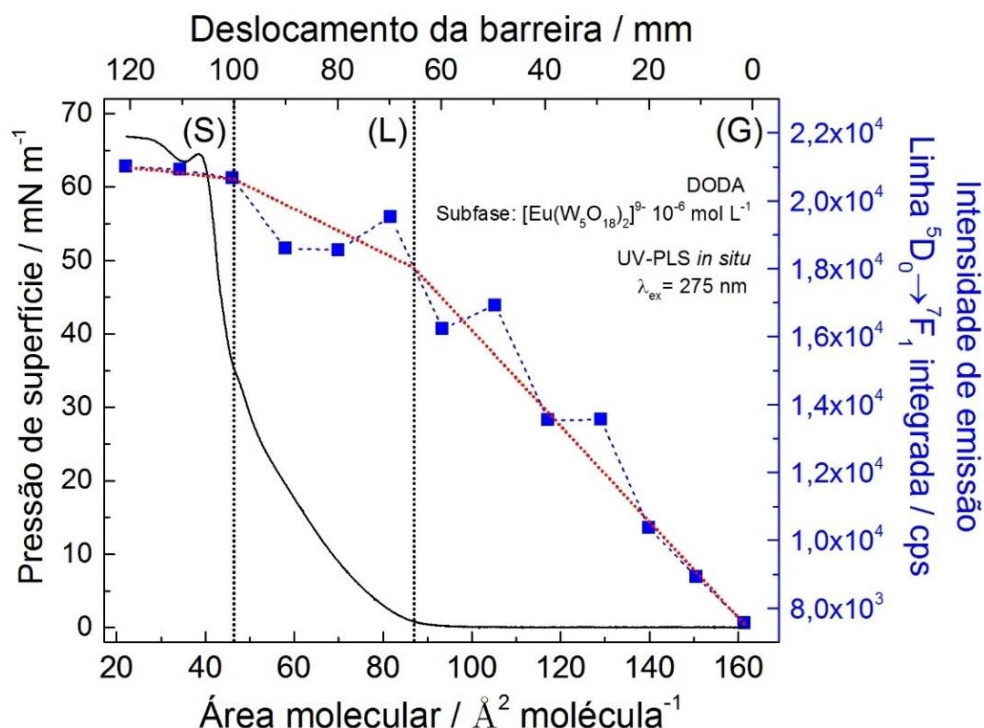
**Figura 74.** (a) Espectros de emissão, registrados *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM), em função da área molecular durante a compressão da monocamada. (b) Espectros de emissão do filme de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, descontada a contribuição da emissão proveniente da subfase.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Figura 75** é mostrada a correlação entre a intensidade de emissão (dada pela integração da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) e o nível de organização da monocamada durante a preparação do filme de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>. É possível observar que a intensidade de emissão aumenta à medida que a área molecular diminui, pois a concentração do ânion [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> na interface subfase-ar torna-se maior com a compressão da monocamada. Além disso, pode-se observar pela linha tracejada em vermelho que o aumento na intensidade de emissão é menos pronunciado na região de estado análogo líquido (L) e ainda menos pronunciado na região de estado análogo sólido (S). Assim, pode-se concluir que a saturação do ânion [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> na interface subfase-ar se inicia a partir do estado análogo (L) e se completa no estado análogo (S). O aumento menos pronunciado na intensidade de emissão nos estados análogos (L) e (S) também pode estar relacionado à supressão da luminescência por concentração devido à maior proximidade entre as espécies luminescentes nestes estágios de organização.

**Figura 75.** Isoterma  $\pi \times A$  do filme de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> sobreposta à variação da intensidade de emissão integrada em função da área molecular.



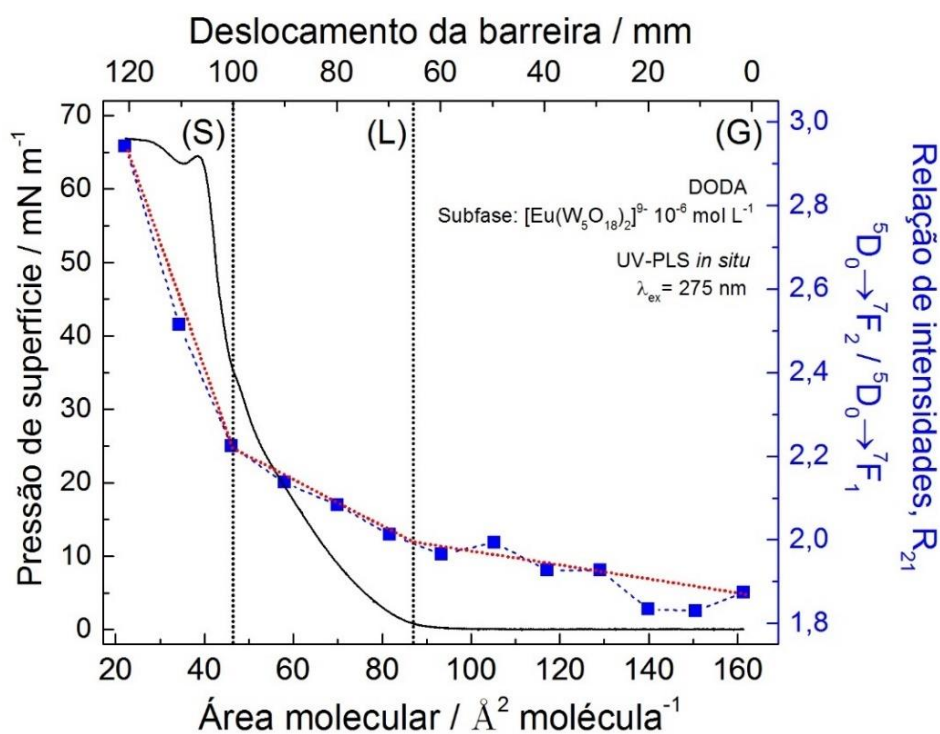
Fonte: Elaborada pelo autor.

As **Figuras 76 e 77** mostram a isoterma  $\pi \times A$  do filme de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> sobreposta à variação dos parâmetros R<sub>21</sub> e R<sub>02</sub> em função da área molecular, respectivamente.

Analisando a **Figura 76**, pode-se observar que a relação de intensidades R<sub>21</sub> aumenta com a compressão da monocamada. À medida que a monocamada é comprimida, o arranjo dos cátions DODA ao redor do heteropoliânion [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> diminui a simetria local ao redor dos íons Eu<sup>3+</sup>. Observando a **Figura 59**, que representa a auto-organização da monocamada do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, pode-se visualizar que no estado análogo (G), provavelmente o ambiente químico ao redor do heteropoliânion é mais homogêneo, predominantemente de moléculas de água da solução. Já nos estados análogos (L) e (S), a interação eletrostática entre o surfactante catiônico e o polioxometalato torna-se mais forte, aumentando a concentração do polioxometalato na superfície, onde provavelmente o ambiente químico do heteropoliânion é mais heterogêneo, pois acima da superfície encontram-se os surfactantes DODA, enquanto abaixo encontra-se a solução. Dessa maneira, a transição dos estados análogos (G)→(L)→(S) é

acompanhada de uma diminuição na homogeneidade do ambiente químico ao redor do polioxometalato, que por sua vez, diminui a simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , resultando no aumento do parâmetro  $R_{21}$ , mais pronunciado nos estados análogos (L) e principalmente (S), corroborando esta proposição.

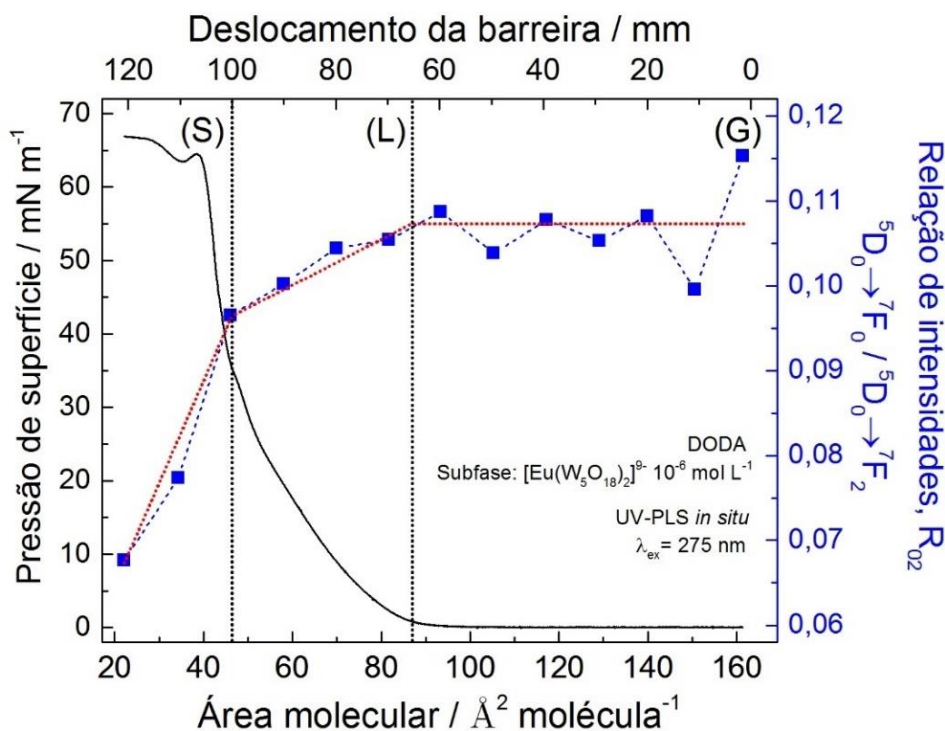
**Figura 76.** Isoterma  $\pi \times A$  do filme de Langmuir do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  sobreposta à variação do parâmetro  $R_{21}$  em função da área molecular.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a **Figura 77**, pode-se observar que a relação de intensidades  $R_{02}$  diminui com a compressão da monocamada. O parâmetro  $R_{02}$  está relacionado ao efeito de mistura de J, decorrente de perturbações do campo cristalino. Os maiores valores de  $R_{02}$  observados no estado análogo (G) indicam maiores perturbações do campo cristalino, que é coerente com o estado mais desorganizado da monocamada. À medida que o sistema se organiza, as perturbações do campo cristalino são minimizadas e o parâmetro  $R_{02}$  diminui, de modo mais pronunciado nos estados análogos (L) e principalmente (S).

**Figura 77.** Isoterma  $\pi \times A$  do filme de Langmuir do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> sobreposta à variação do parâmetro  $R_{02}$  em função da área molecular.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados mostram que o sistema projetado e montado pelo grupo de pesquisa do 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.

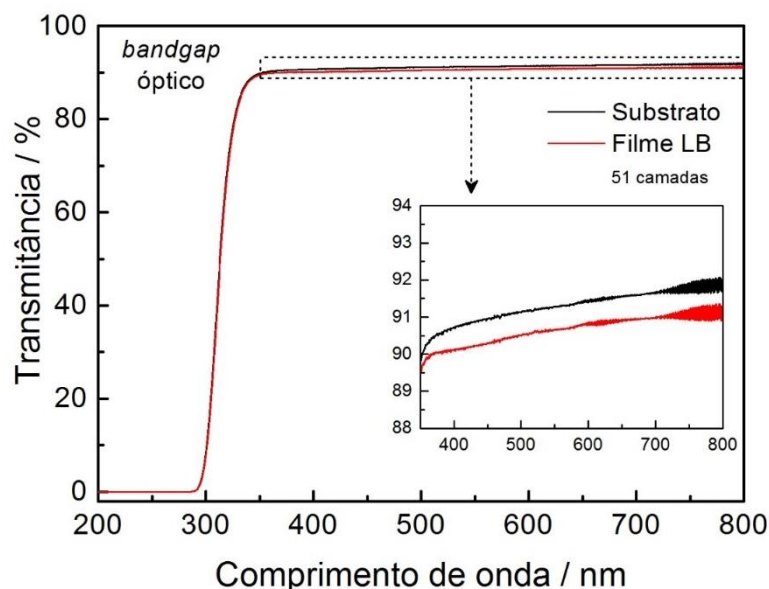
#### 4.2.2. Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

##### 4.2.2.1. Espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis EAS)

As medidas de UV-Vis EAS foram realizadas em modo de transmitância. Os espectros de transmitância do substrato sólido vítreo e do filme LB do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> com 51 camadas depositadas são mostrados na **Figura 78**. Não é possível observar transições relacionadas ao sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, provavelmente porque a quantidade de material depositada é muito pequena e as absorções ficam aquém do limite de sensibilidade da técnica. Além disso, a absorção

característica da transição de transferência de carga dos ligantes para os metais (TCLM,  $O \rightarrow W$  e  $O \rightarrow Eu$ ), caso tenha sido detectada, está encoberta pela absorção atribuída ao *bandgap* óptico do substrato vítreo.

**Figura 78.** Espectros de transmitância na região UV-Vis do substrato sólido vítreo e do filme LB do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> com 51 camadas depositadas.

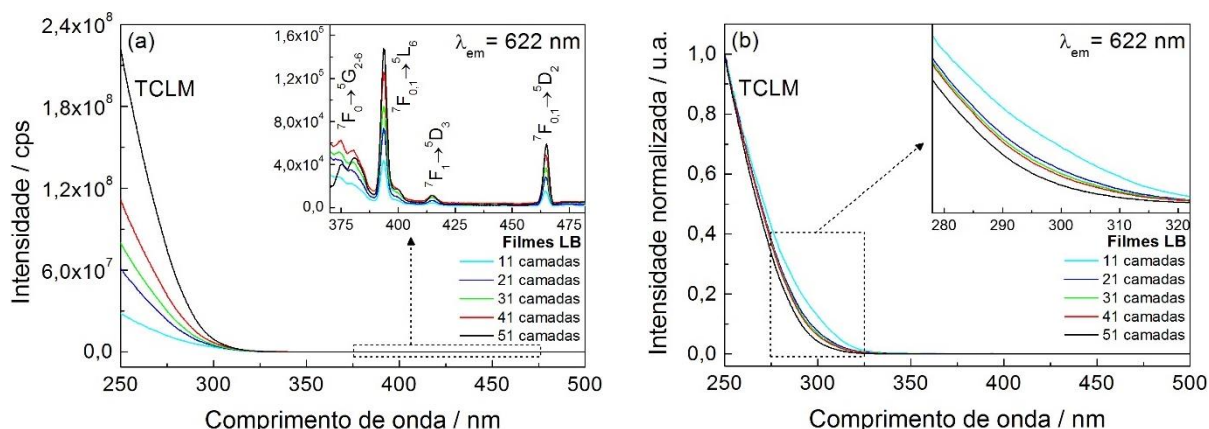


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.2.2. Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS)

A **Figura 79** mostra os espectros de excitação dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, registrados a 298 K monitorando a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (622 nm). Os espectros de excitação monitorando a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (596 nm) apresentam o mesmo perfil espectral e foram omitidos. Pode-se observar na **Figura 79(a)** que a intensidade de emissão dos filmes LB aumenta com o número de camadas depositadas, tanto quando a excitação se dá em 275 nm (TCLM) como em 394 nm ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ). Nos filmes LB, as linhas atribuídas às transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  do íon  $Eu^{3+}$  possuem intensidade desprezível frente à intensidade da banda atribuída à TCLM e a excitação em 394 nm resulta em espectros de emissão de baixa intensidade comparados aos espectros registrados com excitação em 275 nm. A **Figura 79(b)** mostra os espectros de excitação normalizados com relação à intensidade da banda atribuída à transferência de carga dos ligantes para os metais (TCLM). É possível observar um deslocamento da banda atribuída à TCLM para maiores energias com o aumento do número de camadas depositadas.

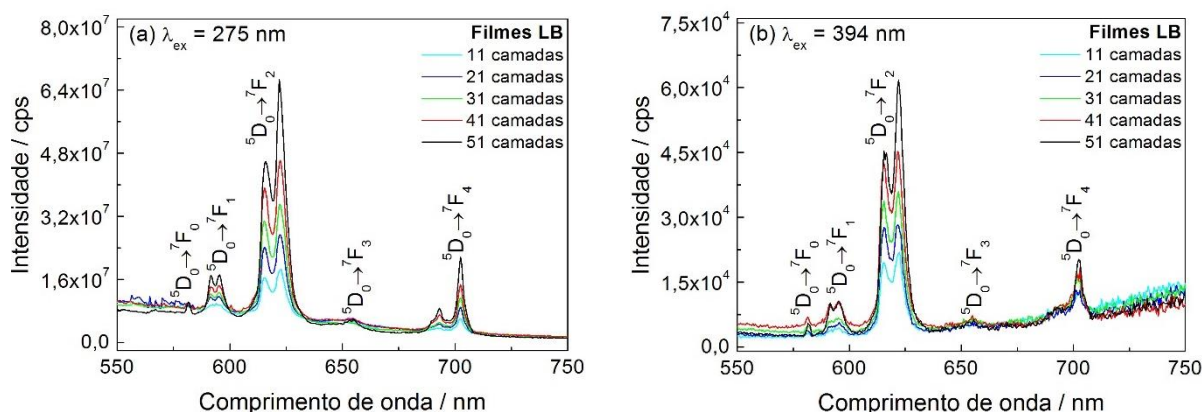
**Figura 79.** (a) Espectros de excitação dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, registrados a 298 K monitorando a emissão proveniente da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (622 nm). (b) Espectros de excitação normalizados pela intensidade da banda atribuída à transição de TCLM.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 80** mostra os espectros de emissão dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, registrados a 298 K com excitação em **(a)** 275 nm (TCLM) e **(b)** 394 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>). O perfil espectral de emissão registrado com excitação via TCLM (275 nm) é o mesmo observado para a excitação direta nos níveis intraconfiguracionais dos íons Eu<sup>3+</sup> (394 nm), com exceção da inclinação observada nos espectros registrados com excitação em 275 nm, proveniente da emissão do substrato vítreo. É possível observar as linhas atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f características do íon Eu<sup>3+</sup>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> com J = 0-4. A linha atribuída à transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, quando mais intensa que aquela atribuída à transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, evidencia que o ambiente químico local ao redor dos íons Eu<sup>3+</sup> é de baixa simetria. Diferentemente do sólido Na<sub>9</sub>[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>].14H<sub>2</sub>O, no qual a linha atribuída à transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> é mais intensa que aquela atribuída à transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, o perfil espectral de emissão dos filmes LB do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> se assemelha ao perfil espectral observado para a solução do polioxometalato [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> de concentração 1,0×10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, a partir da qual os filmes são preparados. Portanto, a diferença entre o perfil espectral de emissão do sólido Na<sub>9</sub>[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>].14H<sub>2</sub>O e dos filmes LB do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> deve-se provavelmente às alterações estruturais do heteropoliânion decorrentes da preparação de soluções muito diluídas a partir da dissolução do sólido em água e da organização dessas estruturas durante a preparação dos filmes de Langmuir e dos filmes LB do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>.

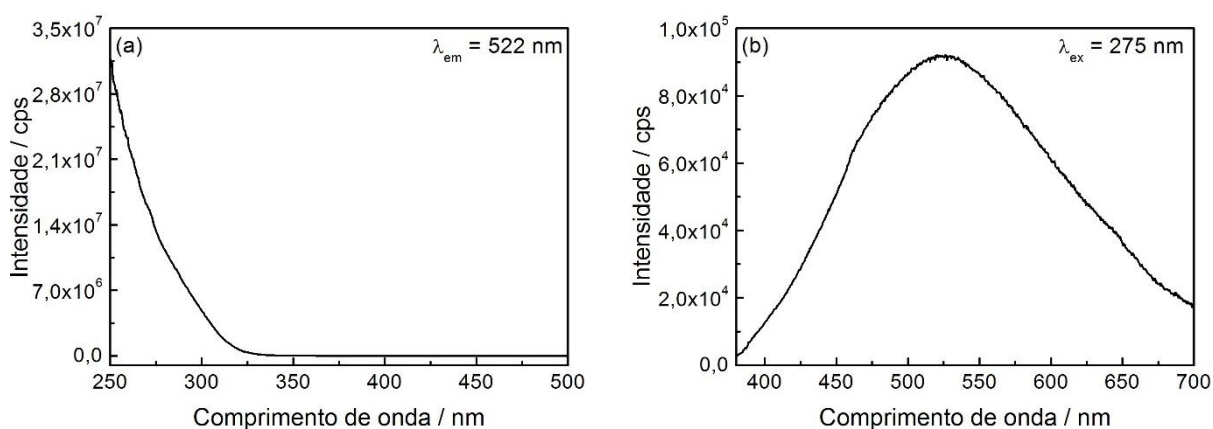
**Figura 80.** Espectros de emissão dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> registrados a 298 K com excitação em (a) 275 nm (TCLM) e (b) 394 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A inclinação observada nos espectros da **Figura 80(a)** é proveniente da emissão do substrato sólido vítreo utilizado na deposição dos filmes LB. A **Figura 81** mostra os espectros de (a) excitação e (b) emissão do substrato. No espectro de excitação, é possível observar que o substrato apresenta emissão quando excitado em comprimentos de onda menores que 325 nm, de modo que a excitação em 275 nm estimula a emissão do substrato enquanto a excitação em 394 nm não. No espectro de emissão é possível observar a banda larga de emissão do substrato que abrange praticamente toda a região visível do espectro eletromagnético, responsável pela inclinação observada nos espectros da **Figura 81(a)**.

**Figura 81.** Espectros de (a) excitação ( $\lambda_{em}=522$  nm) e (b) emissão ( $\lambda_{ex}=275$  nm) do substrato sólido vítreo utilizado na deposição dos filmes LB do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, registrados a 298 K.

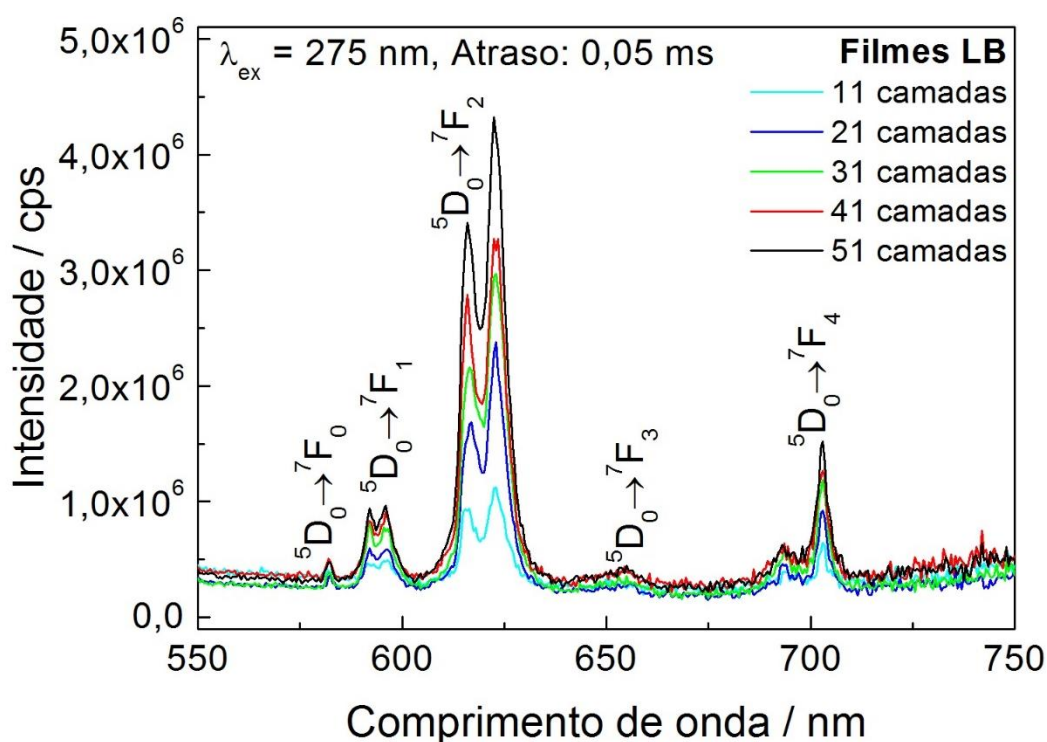


Fonte: Elaborada pelo autor.

Não foi possível registrar a curva de decaimento da emissão do substrato, provavelmente devido ao tempo de vida muito curto. Dessa maneira, medidas de UV-PLS resolvidas no tempo permitem registrar espectros de emissão dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> eliminando a contribuição da emissão de luz proveniente do substrato quando a excitação é realizada em 275 nm.

A **Figura 82** mostra os espectros de emissão dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, registrados a 298 K com excitação em 275 nm e atraso de 0,05 ms na detecção. De fato, utilizando o atraso temporal para registrar os espectros de emissão, a emissão do substrato, cujo tempo de vida do nível emissor deve ser significativamente menor que o atraso utilizado, não é detectada e a inclinação não é mais observada nos espectros.

**Figura 82.** Espectros de emissão dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) e atraso de 0,05 ms na detecção.

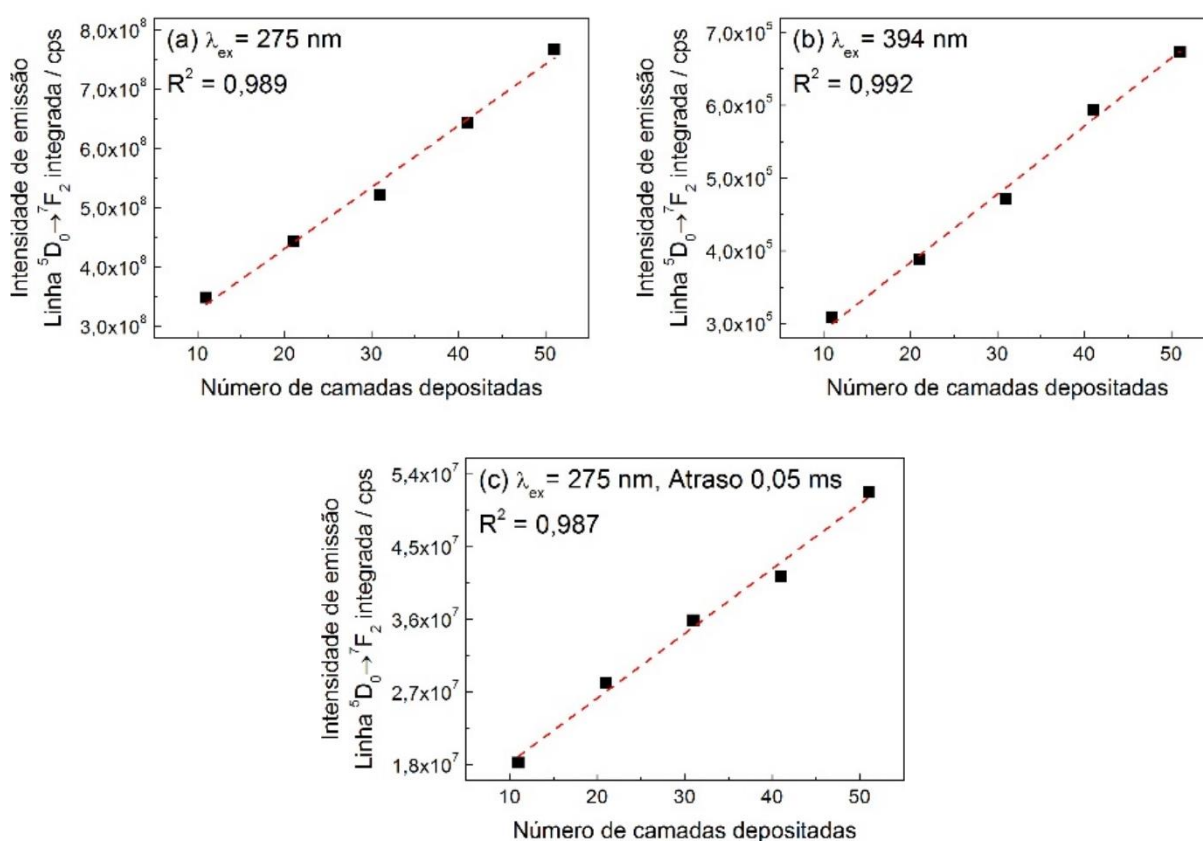


Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as **Figuras 80 e 82**, também é possível observar que a intensidade de emissão dos filmes LB preparados é mais elevada quanto maior o número de deposições, em virtude do aumento da quantidade de material luminescente presente no filme. A **Figura 83** mostra a intensidade de emissão dos filmes LB multicamadas

do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> (dada pela integração da linha atribuída à transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>) em função do número de camadas depositadas. Observa-se que a intensidade de emissão aumenta linearmente com o número de camadas (os ajustes lineares resultam em valores de coeficiente de correlação, R<sup>2</sup>, aproximadamente iguais a 0,99), independente da excitação em 275 (TCLM) ou 394 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>).

**Figura 83.** Intensidade de emissão integrada dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> em função do número de camadas depositadas, com excitação em (a) 275 nm (TCLM), (b) 394 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>) e (c) 275 nm com atraso de 0,05 ms.

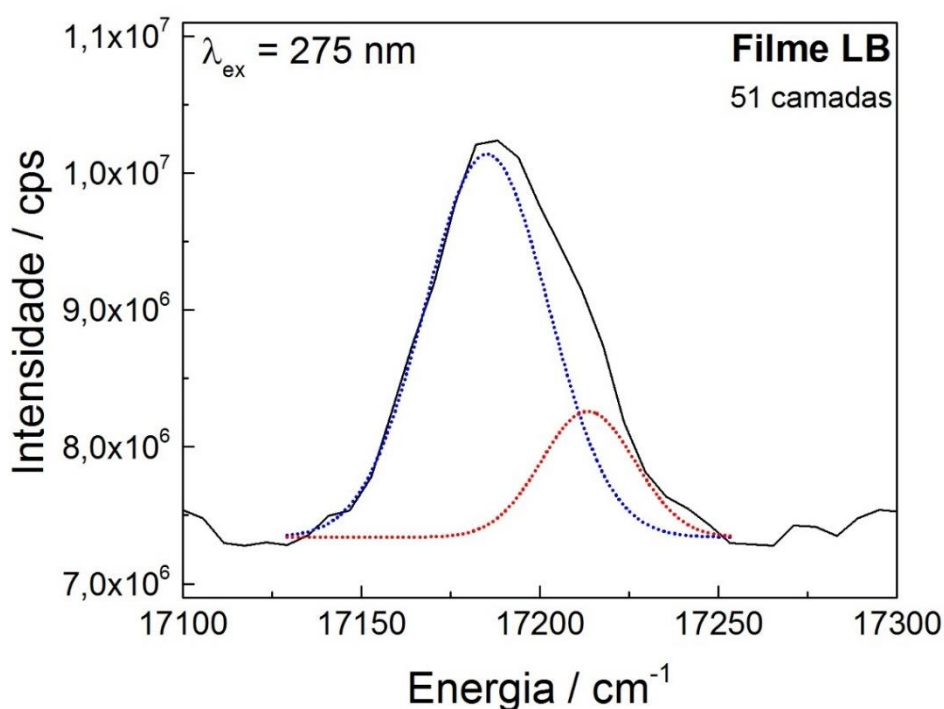


Fonte: Elaborada pelo autor.

Para compreender um pouco mais acerca da estrutura do heteropoliânion [Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> nos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, a linha atribuída à transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub> foi analisada individualmente. A **Figura 84** mostra o espectro de emissão do filme LB do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> com 51 camadas depositadas, registrado a 298 K na região entre 578 e 585 nm (17.100 a 17.300 cm<sup>-1</sup>) com excitação em 275 nm (TCLM). O espectro de emissão registrado nessa mesma temperatura com excitação em 394 nm (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>) apresenta o mesmo

perfil espectral e foi omitido. A assimetria observada na linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  sugere a presença de íons  $\text{Eu}^{3+}$  em pelo menos dois sítios não-centrossimétricos distintos. A deconvolução da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  em duas outras linhas centradas em 580,9 e 581,9 nm ( $17.215$  e  $17.185 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) é representada pelas curvas em vermelho e azul, cuja soma reproduz a linha medida experimentalmente com coeficiente de correlação,  $R^2$ , igual a 0,997. No espectro de emissão da solução aquosa do polioxometalato  $\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2^{9-}$  em concentração igual a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (**Figura 70**) e no espectro de emissão da monocamada do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  registrado *in situ* (**Figura 74**), as linhas atribuídas à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  são simétricas. Dessa maneira, pode-se concluir que a presença de íons  $\text{Eu}^{3+}$  ao menos em dois sítios distintos é uma característica peculiar da conformação do sistema em filmes LB. Provavelmente o aparecimento de diferentes sítios se dá no processo de transferência das multicamadas para o substrato sólido ou ainda durante a secagem do filme LB após as deposições. Aqui cabe destacar que o sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  também apresenta íons  $\text{Eu}^{3+}$  ao menos em dois sítios não-centrossimétricos distintos.

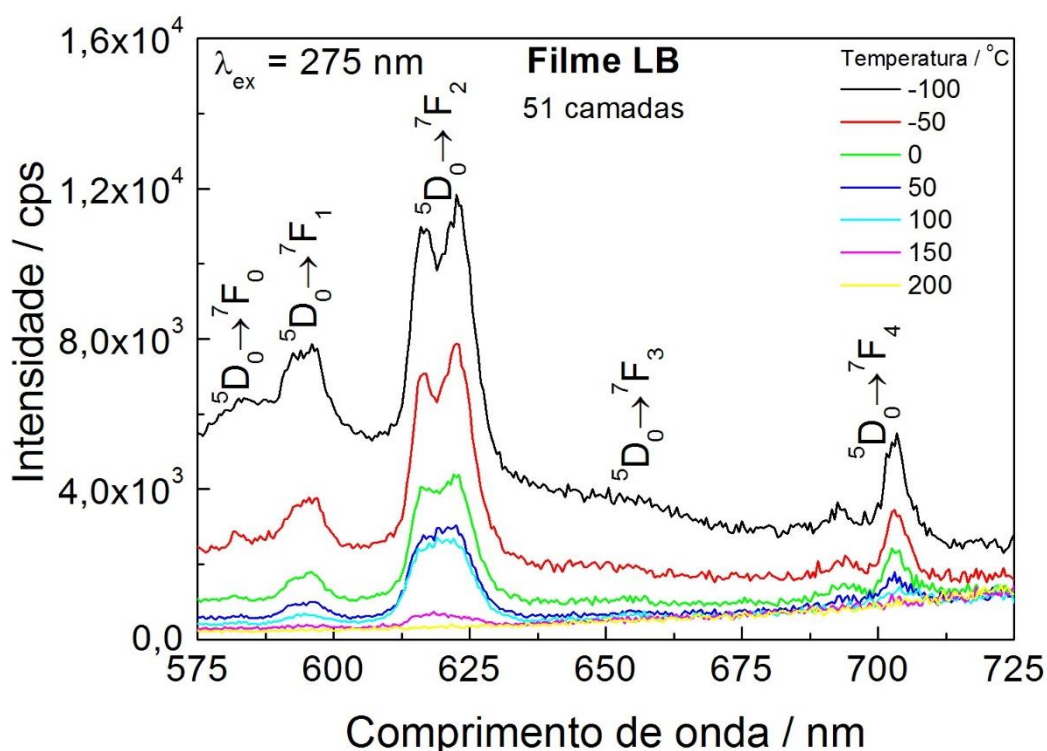
**Figura 84.** Espectro de emissão do filme LB multicamadas do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  com 51 camadas depositadas, registrado a 298 K na região entre 578 e 585 nm ( $17.100$  a  $17.300 \text{ cm}^{-1}$ ) com excitação em 275 nm (TCLM).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para verificar a influência da temperatura nas propriedades luminescentes dos filmes LB do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ , foram registrados espectros de emissão e curvas de decaimento da emissão na faixa de temperatura de  $-100^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ , em intervalos de  $25^\circ\text{C}$ . Na **Figura 85** são mostrados os espectros de emissão do filme LB do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  com 51 camadas depositadas, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM). Com o aumento da temperatura, pode-se observar o alargamento das linhas atribuídas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , relacionado ao maior acoplamento eletrônico-vibracional decorrente do aquecimento do filme LB.

**Figura 85.** Espectros de emissão do filme LB multicamadas do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  com 51 camadas depositadas, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM).



Fonte: Elaborada pelo autor.

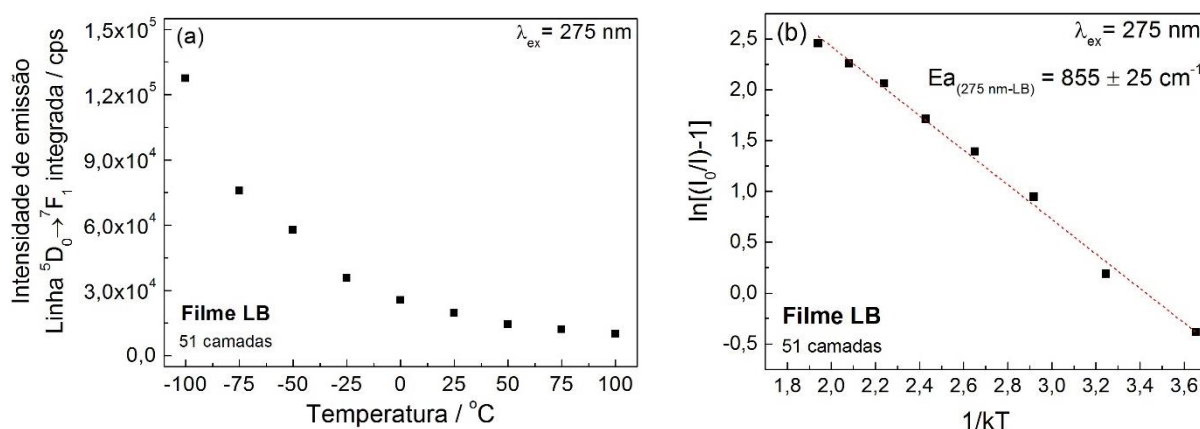
Também é possível observar que a intensidade de emissão do filme LB e do substrato vítreo diminui com o aumento da temperatura. A **Figura 86(a)** mostra a intensidade de emissão do filme LB multicamadas do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  com 51 camadas depositadas (dada pela integração da linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) em função da temperatura. Das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , a

transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é a única transição induzida por dipolo magnético, logo sua intensidade independe do ambiente químico. Dessa maneira, alterações na intensidade da linha atribuída a essa transição em função da temperatura são decorrentes apenas do efeito da temperatura. A supressão térmica da luminescência do filme LB é total a partir de 200°C, temperatura inferior à da supressão térmica total da luminescência do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (350°C). Além disso, a partir de 100°C, a razão sinal/ruído é muito baixa e os espectros não foram considerados nas análises. Como discutido anteriormente, a supressão da luminescência pelo aumento da temperatura pode estar relacionado principalmente a dois processos (NIKOLIC; JOVANOVIC; DRAMICANIN, 2013): (i) relaxação multifônon e (ii) cruzamento através da TCLM. Quando a excitação é realizada via TCLM, o processo de cruzamento através da TCLM tem contribuição significativa e a intensidade de emissão em função da temperatura pode ser expressa pela equação de Arrhenius (CHAMBERS; ROUSSEVE; CLARKE, 2009; FANG, et al., 2011; TIAN, et al., 2013), descrita pela **Equação 17**.

A **Figura 86(b)** mostra o gráfico de  $\ln\left(\frac{I_0}{I(T)} - 1\right)$  em função de  $\frac{1}{kT}$  para o

filme LB multicamadas do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  com 51 camadas depositadas, obtido a partir dos dados da **Figura 86(a)**.

**Figura 86.** (a) Intensidade de emissão integrada do filme LB multicamadas do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  com 51 camadas depositadas em função da temperatura, com excitação em 275 nm (TCLM). (b) Ajuste linear da equação de Arrhenius, que representa o processo de supressão térmica da luminescência via cruzamento através da TCLM.



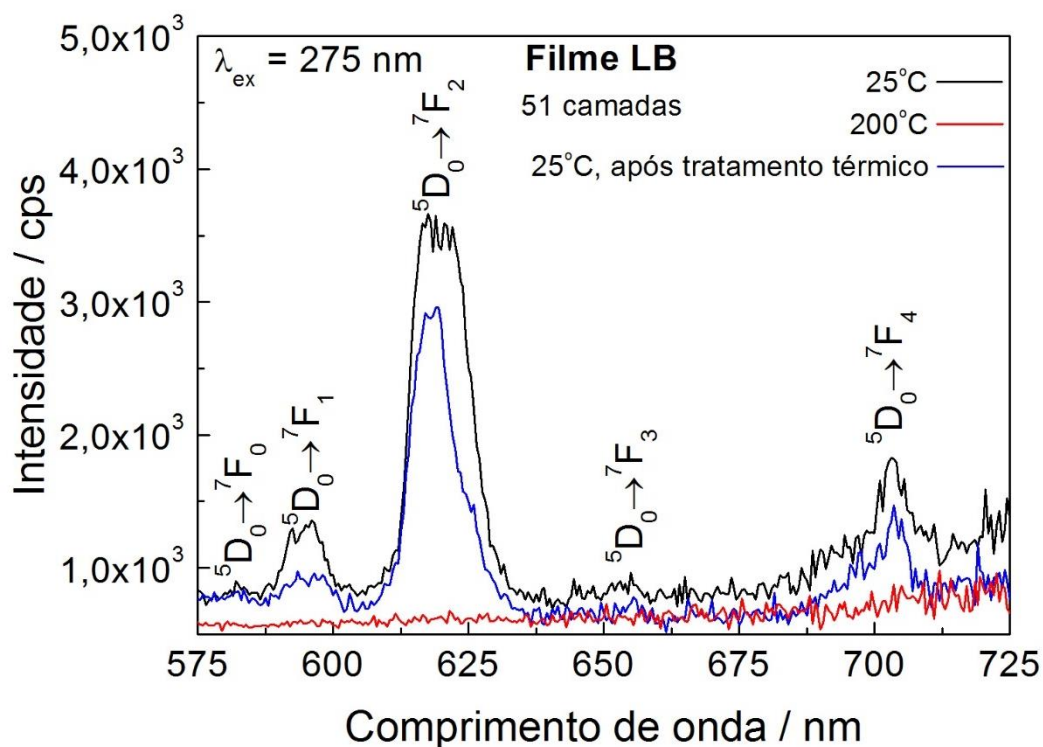
Fonte: Elaborada pelo autor.

A intensidade de emissão em função da temperatura segue a equação de Arrhenius (coeficiente de correlação do ajuste linear,  $R^2$ , igual a 0,995) e a energia de ativação ( $E_a$ ) determinada é igual a  $855 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ , valor bastante inferior àquele determinado para o sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  ( $2,76 \times 10^3 \pm 65 \text{ cm}^{-1}$ ). Provavelmente, o arranjo estrutural organizado singular da conformação em filmes LB do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  deve modificar o ponto de cruzamento entre os diagramas de coordenadas configuracionais que representam a TCLM e o nível excitado  $^5\text{D}_0$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

Para avaliar se as alterações das propriedades luminescentes dos filmes LB em função da temperatura são reversíveis, medidas de UV-PLS também foram realizadas para o filme LB multicamadas do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  com 51 camadas depositadas tratado a  $200^\circ\text{C}$  durante 1 hora e então resfriado até temperatura ambiente (298 K). A **Figura 87** mostra os espectros de emissão do filme LB registrados com excitação em 275 nm (TCLM). O espectro de emissão do filme LB sem tratamento térmico, registrado a 298 K, é representado pela linha preta (—), o espectro de emissão do filme LB, registrado na temperatura de tratamento térmico, é representado pela linha vermelha (—) e o espectro de emissão do filme LB tratado termicamente, registrado a 298 K após resfriamento do filme LB até temperatura ambiente, é representado pela linha azul (—).

Analizando a **Figura 87**, é possível observar que, após resfriamento até temperatura ambiente, o espectro de emissão do filme LB tratado termicamente se assemelha em perfil e intensidade àquele registrado anteriormente ao tratamento térmico, mesmo que o tratamento térmico tenha sido realizado em temperatura suficiente para suprimir completamente a luminescência do filme LB ( $200^\circ\text{C}$ ). Diferentemente do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , cujas propriedades luminescentes são alteradas definitivamente após tratamento térmico acima de  $100^\circ\text{C}$  devido à saída das moléculas de água de hidratação, as propriedades luminescentes do filme LB parecem ser reversíveis no que diz respeito a variações de temperatura. Dessa maneira, pode-se propor que a variação de temperatura provoca poucas modificações estruturais irreversíveis na estrutura do filme LB do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ .

**Figura 87.** Espectros de emissão do filme LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> com 51 camadas depositadas, registrados com excitação em 275 nm (TCLM). Temperatura de tratamento térmico igual a 473 K (200°C).

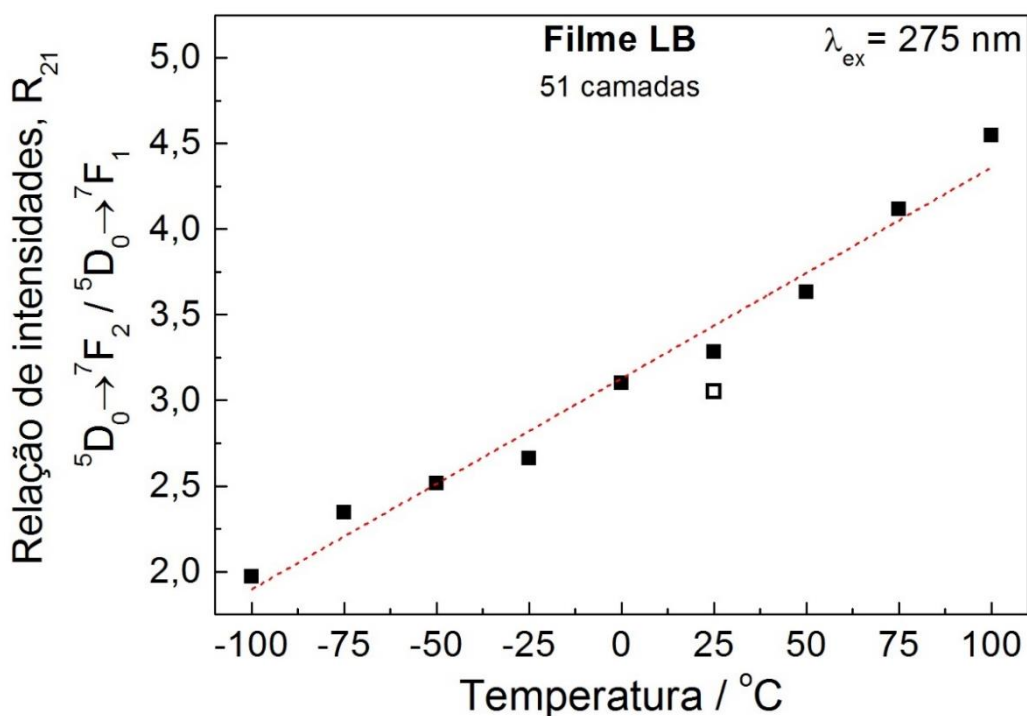


Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 88** mostra a variação da relação de intensidades  $R_{21}$  com a temperatura para o sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas. É possível observar que o aumento da temperatura é acompanhado de um aumento próximo da linearidade do parâmetro  $R_{21}$ . As vibrações do sistema decorrentes do aumento da temperatura devem promover distorções da simetria local ao redor dos íons Eu<sup>3+</sup>, aumentando a intensidade da linha atribuída à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , mais permitida em menores simetrias. Assim, os valores do parâmetro  $R_{21}$  aumentam.

Também é possível observar que o parâmetro  $R_{21}$  calculado para o filme LB após tratamento térmico a 200°C, se aproxima do valor do parâmetro  $R_{21}$  calculado antes do tratamento térmico. No entanto, apesar da proximidade dos valores, eles não são coincidentes, indicando que a reversibilidade das propriedades luminescentes com a temperatura não é total.

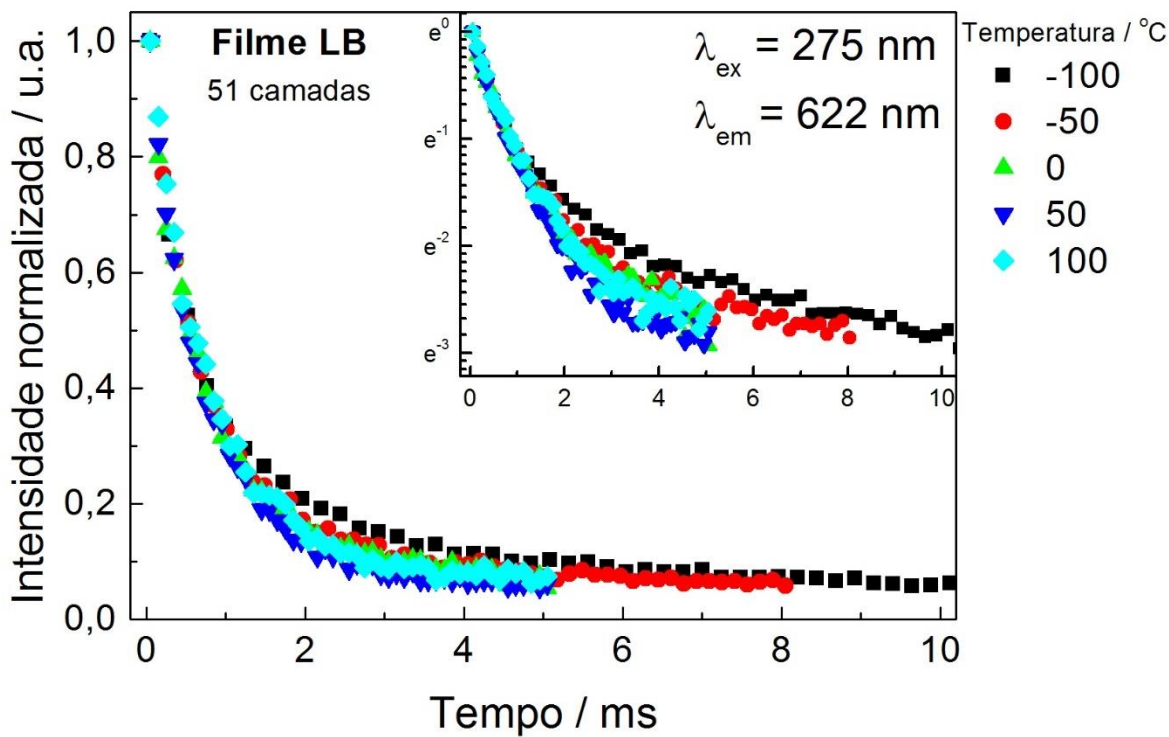
**Figura 88.** Valores de relação de intensidades  $R_{21}$  em função da temperatura do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, calculados a partir dos espectros de emissão registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM). O símbolo □ representa o valor de  $R_{21}$  a 25°C do filme LB tratado a 200°C por 1 hora.



**Fonte:** Elaborada pelo autor.

O tempo de vida em diferentes temperaturas também foi investigado para o sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas. Na **Figura 89** são mostradas as curvas de decaimento da emissão do filme LB, registradas em diferentes temperaturas monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (622 nm) com excitação em 275 nm (TCLM). É possível observar que, quando em escala logarítmica de base neperiana, a curva não apresenta comportamento linear e consequentemente, não obedece à **Equação 9**. Desvios do comportamento exponencial de primeira ordem são esperados quando há níveis emissores com tempos de vida diferentes. Como discutido na **Figura 84**, os íons Eu<sup>3+</sup> ocupam ao menos dois sítios distintos na estrutura do filme LB e é provável que o tempo de vida do nível emissor  $^5D_0$  seja diferente para os íons Eu<sup>3+</sup> de cada sítio. Nesse caso, a curva de decaimento da emissão deve ser representada pelo modelo multiexponencial, ou seja, pela soma das exponenciais de primeira ordem que representam cada um dos diferentes tempos de vida (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011; SILVA, 2008).

**Figura 89.** Curvas de decaimento da emissão do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (622 nm).



Fonte: Elaborada pelo autor.

No modelo multiexponencial, ao assumir que os sítios distintos não interagem entre si, a curva de decaimento da emissão é descrita pela **Equação 21**, onde  $t$  é o atraso temporal, ou seja, o tempo decorrido após cessada a excitação e  $I(t)$  é a intensidade de emissão no tempo  $t$ . Os termos  $P_i$  e  $\tau_i$  representam o parâmetro pré-exponencial e o tempo de vida, respectivamente, relacionados ao decaimento da emissão da espécie luminescente no sítio  $i$ .

$$I_{(t)} = \sum_i P_i e^{(-t/\tau_i)}$$

**Equação 21**

O parâmetro pré-exponencial  $P_i$  está relacionado à intensidade de emissão inicial proveniente de cada sítio  $i$ , de modo que pode ser considerado proporcional à população de espécies luminescentes no sítio  $i$ . De acordo com a **Equação 21**, no tempo  $t$  igual a zero, a intensidade de emissão inicial total  $I_0$  pode ser representada pela **Equação 22**.

$$I_0 = \sum_i P_i$$

**Equação 22**

Dessa maneira, ao normalizar a curva de decaimento da emissão pela intensidade inicial total,  $I_0$  assume valor igual a 1 (100%) e os valores numéricos de  $P_i$  representam a fração de espécies luminescentes no sítio  $i$ .

No caso dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, se considerarmos a presença de íons Eu<sup>3+</sup> em dois sítios distintos A e B e que os íons Eu<sup>3+</sup> presentes no sítio A não interagem com aqueles no sítio B e vice-versa, a curva de decaimento da emissão dos filmes LB pode ser descrita por uma função de decaimento exponencial de segunda ordem, representada pela **Equação 23**, onde  $\tau_A$  e  $\tau_B$  representam o tempo de vida do nível emissor <sup>5</sup>D<sub>0</sub> dos íons Eu<sup>3+</sup> nos sítios A e B, respectivamente e  $P_A$  e  $P_B$  representam a fração de íons Eu<sup>3+</sup> nos sítios A e B, respectivamente.

$$I_{(t)} = P_A e^{(-t/\tau_A)} + P_B e^{(-t/\tau_B)}$$

**Equação 23**

De fato, o ajuste de uma função de decaimento exponencial de segunda ordem às curvas de decaimento da emissão do filme LB registradas em diferentes temperaturas, resultam em coeficientes de correlação,  $R^2$ , superiores a 0,99. A **Tabela 20** e a **Figura 90** mostram os valores de  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $\tau_A$ ,  $\tau_B$  e  $\tau_{AB}$  determinados. O valor de  $\tau_{AB}$  representa o tempo de vida médio total do filme LB, dado pela média dos tempos de vida  $\tau_A$  e  $\tau_B$  ponderada pelos valores de  $P_A$  e  $P_B$ , como mostra a **Equação 24**.

$$\tau_{AB} = P_A \tau_A + P_B \tau_B$$

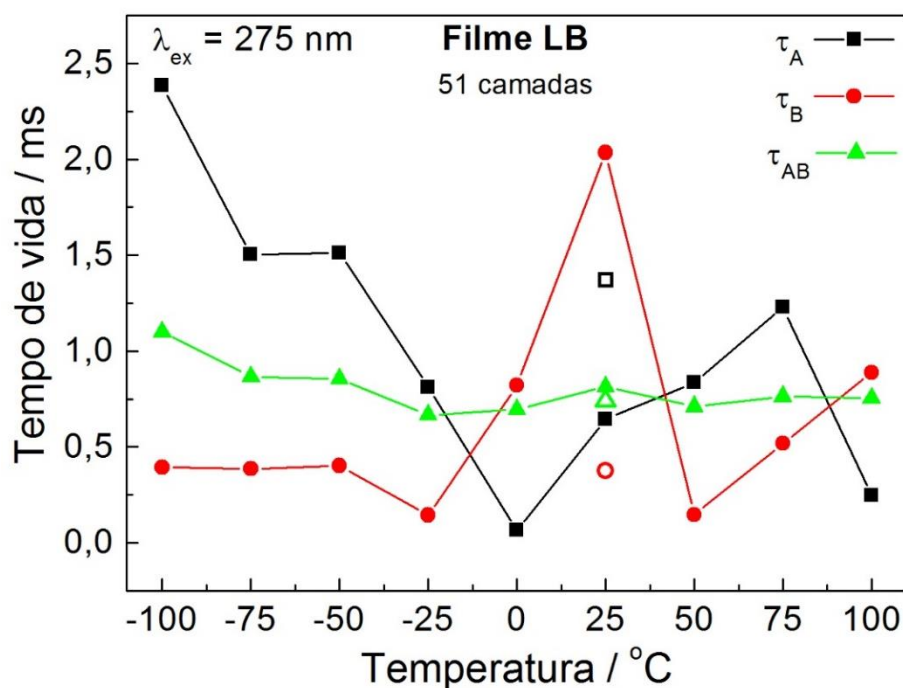
**Equação 24**

Os valores de  $\tau_A$  e  $\tau_B$  são variados e encontram-se na faixa de valores de tempo de vida determinados para as soluções do polioxometalato de diferentes concentrações. Não é observada nenhuma tendência clara no que diz respeito à variação de  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $\tau_A$  e  $\tau_B$  com a temperatura. Já a soma  $P_A + P_B$  é sempre próxima da unidade, indicando que a consideração de que os íons Eu<sup>3+</sup> presentes no sítio A não interagem com aqueles no sítio B e vice-versa é válida (SILVA, 2008). Por sua vez, os valores de  $\tau_{AB}$  permanecem praticamente constantes na faixa de temperatura analisada. Diferentemente do sólido Na<sub>9</sub>[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>].14H<sub>2</sub>O, a temperatura não exerce grande influência sobre o tempo de vida dos filmes LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>.

**Tabela 20.** Valores de tempo de vida do nível emissor  $^5D_0$  do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (622 nm).

| Temperatura / °C              | Tempo de vida / ms                                               |          |       |          |             |             |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------|-------|----------|-------------|-------------|
|                               | $\lambda_{ex} = 275 \text{ nm e } \lambda_{em} = 622 \text{ nm}$ |          |       |          |             |             |
|                               | $P_A$                                                            | $\tau_A$ | $P_B$ | $\tau_B$ | $P_A + P_B$ | $\tau_{AB}$ |
| -100                          | 0,35                                                             | 2,39     | 0,68  | 0,39     | 1,03        | 1,10        |
| -75                           | 0,42                                                             | 1,50     | 0,60  | 0,39     | 1,02        | 0,87        |
| -50                           | 0,40                                                             | 1,51     | 0,62  | 0,40     | 1,02        | 0,85        |
| -25                           | 0,77                                                             | 0,81     | 0,28  | 0,14     | 1,05        | 0,67        |
| 0                             | 0,32                                                             | 0,06     | 0,82  | 0,82     | 1,14        | 0,70        |
| 25                            | 0,85                                                             | 0,64     | 0,13  | 2,04     | 0,98        | 0,81        |
| 50                            | 0,81                                                             | 0,83     | 0,25  | 0,15     | 1,06        | 0,71        |
| 75                            | 0,33                                                             | 1,23     | 0,68  | 0,52     | 1,01        | 0,76        |
| 100                           | 0,24                                                             | 0,25     | 0,78  | 0,89     | 1,02        | 0,76        |
| 25<br>Após tratamento térmico | 0,43                                                             | 1,37     | 0,41  | 0,38     | 0,84        | 0,74        |

**Figura 90.** Valores de tempo de vida do nível emissor  $^5D_0$  em função da temperatura do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, determinados a partir das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (622 nm). Os símbolos  $\square$ ,  $\circ$  e  $\triangle$  representam os valores de tempo de vida a 25°C do filme LB tratado a 200°C por 1 hora.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Tabela 21** mostra os valores de  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\tau_{AB}$ ,  $A_{rad}$ ,  $A_{nr}$  e  $\eta$  calculados para o sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas. É importante destacar que os valores de  $A_{nr}$  e  $\eta$  apresentados na **Tabela 21** foram calculados a partir dos valores de tempo de vida médio,  $\tau_{AB}$ .

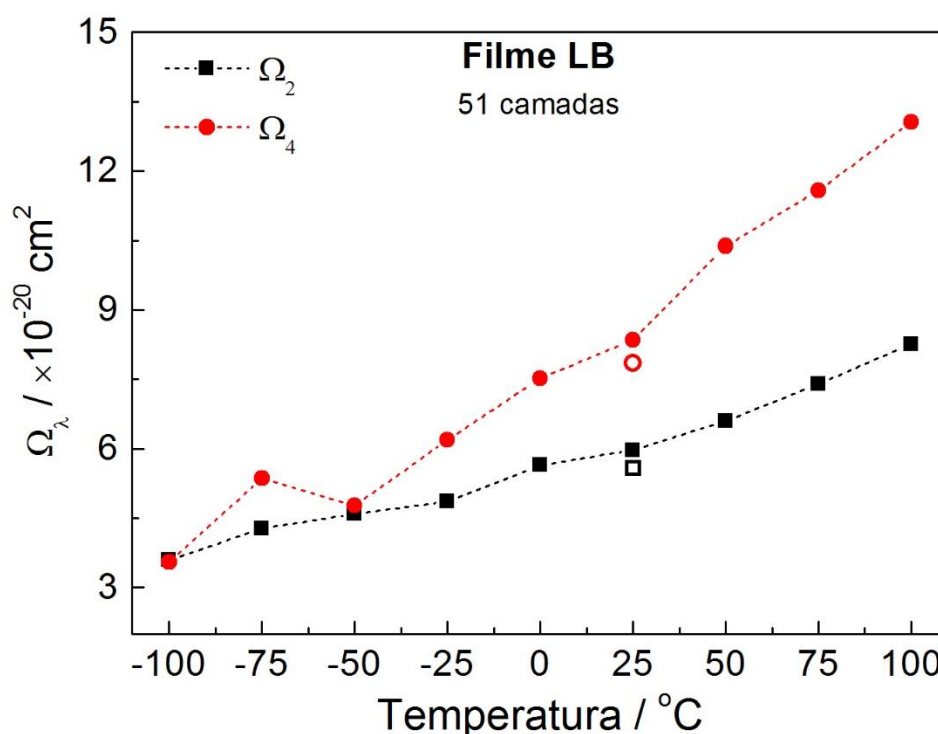
**Tabela 21.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau_{AB}$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nr}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (622 nm).

| Temperatura /<br>°C           | $\Omega_2$ /<br>×10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> | $\Omega_4$ /<br>×10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> | $\tau_{AB}$ /<br>ms | $A_{rad}$ /<br>s <sup>-1</sup> | $A_{nr}$ /<br>s <sup>-1</sup> | $\eta$ /<br>% |
|-------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------|
| -100                          | 3,59                                               | 3,55                                               | 1,10                | 206,42                         | 703,00                        | 22,70         |
| -75                           | 4,28                                               | 5,36                                               | 0,87                | 253,14                         | 901,46                        | 21,92         |
| -50                           | 4,59                                               | 4,77                                               | 0,85                | 253,35                         | 916,79                        | 21,65         |
| -25                           | 4,86                                               | 6,19                                               | 0,67                | 281,89                         | 1219,38                       | 18,78         |
| 0                             | 5,64                                               | 7,52                                               | 0,70                | 324,10                         | 1113,30                       | 22,55         |
| 25                            | 5,97                                               | 8,35                                               | 0,81                | 345,98                         | 882,37                        | 28,17         |
| 50                            | 6,60                                               | 10,38                                              | 0,71                | 393,96                         | 1013,10                       | 28,00         |
| 75                            | 7,40                                               | 11,58                                              | 0,76                | 434,66                         | 876,12                        | 33,16         |
| 100                           | 8,26                                               | 13,06                                              | 0,76                | 481,28                         | 842,87                        | 36,35         |
| 25<br>Após tratamento térmico | 5,58                                               | 7,85                                               | 0,74                | 327,57                         | 1023,97                       | 24,24         |

A **Figura 91** mostra a variação dos parâmetros de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  com a temperatura do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas. O parâmetro  $\Omega_2$  tem relação com a simetria local ao redor dos íons Eu<sup>3+</sup> e é proporcional à relação de intensidades R<sub>21</sub>. De fato,  $\Omega_2$  varia com a temperatura na mesma proporção que o parâmetro R<sub>21</sub> e pode-se considerar aqui as mesmas discussões realizadas sobre a **Figura 88**. Assim como observado para o sólido Na<sub>9</sub>[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>].14H<sub>2</sub>O, o parâmetro  $\Omega_4$  aumenta com a temperatura. As vibrações provocadas pelo aumento da temperatura devem favorecer as interações de longo alcance, resultando em maiores valores de  $\Omega_4$ . Também é possível observar que os valores de  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  do filme LB tratado termicamente a 200°C são próximos

àqueles calculados para o filme LB sem tratamento térmico, indicando que as alterações nas propriedades luminescentes do filme LB provocadas pela variação de temperatura são quase completamente reversíveis.

**Figura 91.** Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  em função da temperatura do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, determinados a partir dos espectros de emissão registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM). Os símbolos  $\square$  e  $\circ$  representam os valores de  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , respectivamente, a 25°C do filme LB tratado a 200°C por 1 hora.

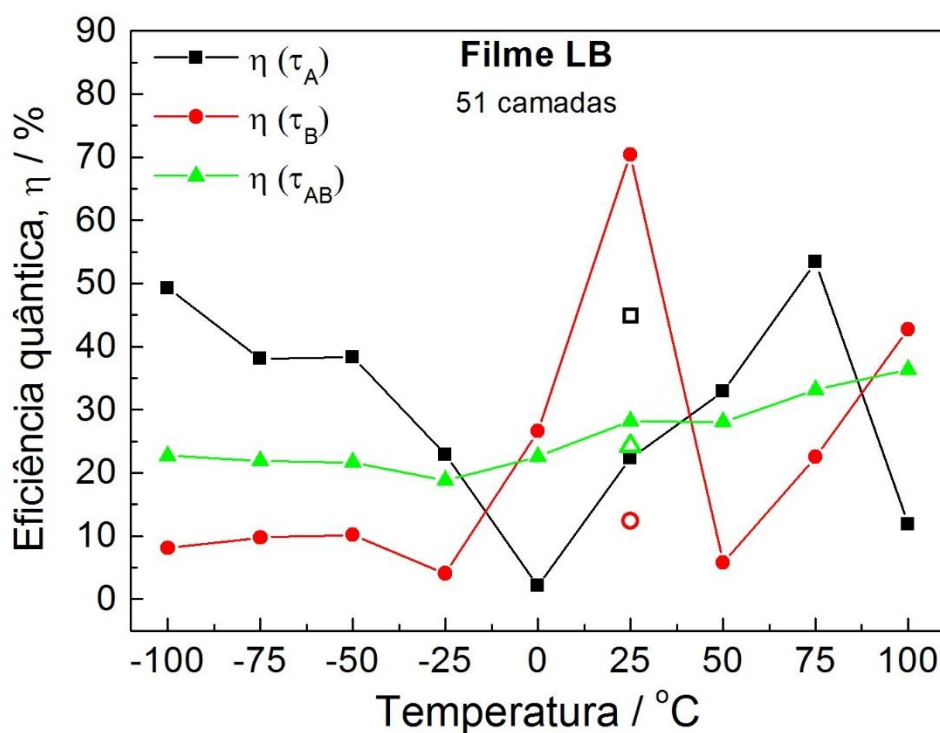


Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 92** mostra a variação da eficiência quântica  $\eta$  em função da temperatura do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas. Não é observada nenhuma tendência clara no que diz respeito à variação da eficiência quântica com a temperatura, quando calculada a partir dos valores de  $\tau_A$  e  $\tau_B$ . No entanto, quando o tempo de vida médio  $\tau_{AB}$  é utilizado no cálculo de  $\eta$ , pode-se verificar que a eficiência quântica aumenta discretamente com a temperatura e possui valores entre 20 e 35%, aproximadamente. Apesar da diminuição da intensidade de emissão com a temperatura, a manutenção da eficiência quântica é uma propriedade interessante do ponto de vista de aplicações optoeletrônicas, nas quais o material luminescente geralmente é submetido a

variações de temperatura decorrentes dos processos de dissipação de calor. Como já observado para os parâmetros  $R_{21}$ ,  $\tau_{AB}$ ,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , a eficiência quântica do filme LB tratado termicamente a 200°C também é próxima àquela calculada para o filme LB sem tratamento térmico. Fica de fato evidenciado que as alterações nas propriedades luminescentes do filme LB provocadas pela variação de temperatura são quase completamente reversíveis.

**Figura 92.** Valores de eficiência quântica ( $\eta$ ) em função da temperatura do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> auto-organizado em filme LB com 51 camadas depositadas, calculados a partir dos espectros de emissão, registrados em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e das curvas de decaimento da emissão, registradas em diferentes temperaturas com excitação em 275 nm (TCLM) e monitorando a emissão proveniente da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (622 nm). Os símbolos □, ○ e △ representam os valores de eficiência quântica a 25°C do filme LB tratado a 200°C por 1 hora.



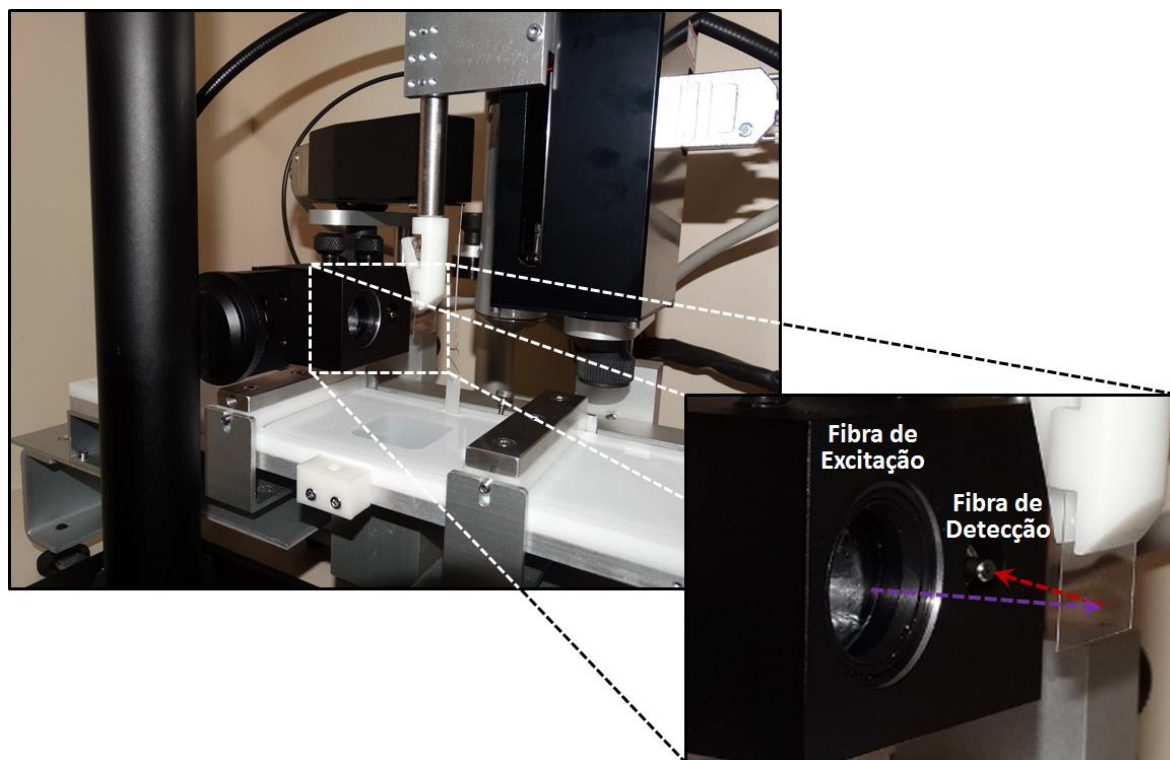
Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como no sólido, também é importante destacar que os valores dos parâmetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $A_{rad}$ ,  $A_{nrad}$  e  $\eta$  contém um erro associado à consideração de que o índice de refração do filme LB do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> é igual a 1,50 e não varia com a temperatura nem com possíveis mudanças estruturais decorrentes do aquecimento do filme LB. Este erro pode ser considerável caso o índice de refração do filme LB seja muito diferente de 1,50 ou varie significativamente com a temperatura.

#### 4.2.2.3. Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*)

Para demonstrar as potencialidades do sistema projetado e montado para a realização de medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*) e comparar os espectros registrados dos filmes LB nos diferentes equipamentos, o conjunto de fibras ópticas foi posicionado perpendicularmente ao substrato sólido vítreo fixado no mecanismo de deposição por imersão/emersão (*dipper*) da cuba, permitindo a realização de medidas de UV-PLS *in situ* durante a preparação de filmes de Langmuir-Blodgett, como mostra a **Figura 93**. Foram registrados espectros de emissão *in situ* a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) após a deposição de 11, 21, 31, 41 e 51 camadas, durante os períodos de permanência do substrato emerso.

**Figura 93.** Imagens do posicionamento das fibras ópticas para a realização de medidas de UV-PLS *in situ* durante a preparação de filmes de Langmuir-Blodgett.

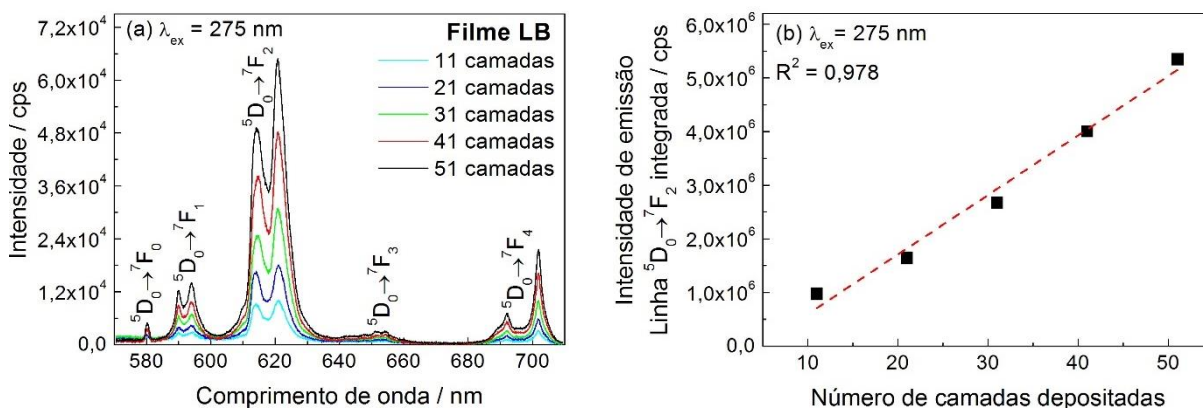


**Fonte:** Elaborada pelo autor.

A **Figura 94(a)** mostra os espectros de emissão registrados *in situ*, a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM), durante a preparação do filme LB multicamadas do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>. Assim como discutido nas **Figuras 80, 82 e**

**83**, são observadas as transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , com  $J = 0-4$ ) e a intensidade de emissão do filme LB é mais elevada quanto maior o número de deposições. A **Figura 94(b)** mostra a intensidade de emissão, monitorada *in situ*, do filme LB multicamadas do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  (dada pela integração da linha atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) em função do número de camadas depositadas. Observa-se que o aumento da intensidade de emissão com o número de camadas é próximo da linearidade (ajuste linear apresentou coeficiente de correlação,  $R^2$ , igual a 0,978).

**Figura 94.** (a) Espectros de emissão registrados *in situ*, a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM), durante a preparação do filme LB multicamadas do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . (b) Intensidade de emissão integrada obtida a partir dos espectros em (a).

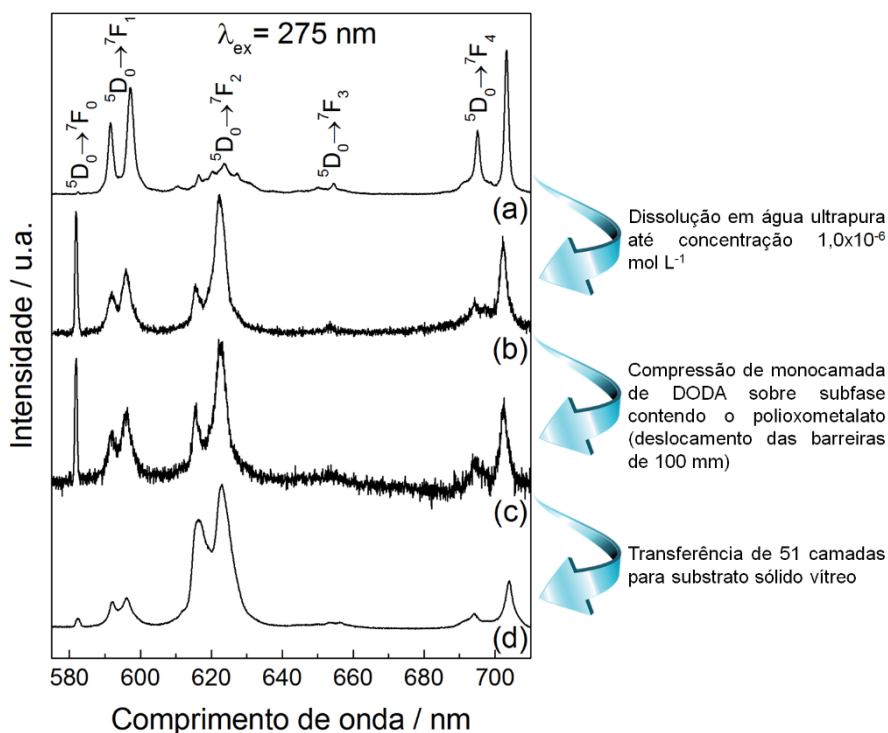


**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Finalmente, cabe destacar que os sistemas de excitação e de detecção da emissão através de fibras ópticas, adquiridos para a montagem do sistema de medidas de UV-PLS *in situ*, são bastante versáteis e permitiram, neste trabalho, registrar e comparar espectros de emissão do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  em diferentes conformações (sólido, soluções, filmes de Langmuir e filmes LB) utilizando a mesma instrumentação. A **Figura 95** mostra os espectros de emissão do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  em diferentes conformações, registrados a 298 K utilizando (i) excitação em 275 nm (TCLM) realizada *in situ* através de fibra óptica (200  $\mu\text{m}$  core, 240-1200 nm, 1,8 m) acoplada em iluminador ISS, modelo P110, equipado com monocromador (distância focal de 100 mm, resolução de 1,0 nm, abertura F/3.5, grade de difração de 32  $\times$  32 mm) e lâmpada contínua de arco de xenônio de 300 W (230-850 nm) e (ii) detecção da fotoluminescência realizada *in situ* através de fibra

óptica (SR-OPT-8024, *one way fiber bundle*, 200  $\mu\text{m}$  core, HOH-UV/VIS, 2,0 m) em configuração *front-face* acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 303i, Andor Tech., com grade de difração de 600 linhas  $\text{mm}^{-1}$  e detector tipo câmera CCD NEWTON DU940P-BV, Andor Tech., de  $2048 \times 512$  pixels. Todos os espectros foram registrados com fenda de emissão igual a 100  $\mu\text{m}$ . As diferenças no perfil espectral de emissão do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  nas diferentes conformações foram discutidas no decorrer desta tese e a **Figura 95**, na qual pode-se observar as diferenças já discutidas, permite afirmar que estas diferenças estão de fato atreladas à singularidade estrutural e organizacional de cada sistema e não à instrumentação utilizada na sua detecção.

**Figura 95.** Espectros de emissão do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  em diferentes conformações, registrados a 298 K com excitação em 275 nm (TCLM) utilizando a mesma instrumentação. (a) Sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . (b) Solução do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  de concentração igual  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . (c) Filme de Langmuir do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  após deslocamento das barreiras igual a 100 nm. (d) Filme LB multicamadas do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  com 51 camadas depositadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.2.4. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

Tendo sido estudadas as propriedades de cintilação promissoras do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  e registrados os espectros de emissão com excitação

ultravioleta dos filmes LB do sistema misto DODA/[Eu(W<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)<sub>2</sub>]<sup>9-</sup>, é provável que esses filmes LB também apresentem propriedades de cintilação interessantes. No entanto, não foi possível registrar espectros de emissão com excitação por raios X dos filmes LB preparados, mesmo daqueles com maior número de camadas. É provável que a não observação da cintilação dos filmes LB preparados tenha origem instrumental, visto que o sistema utilizado para a realização de medidas de XEOL não possui porta-amostras adaptado para o substrato vítreo e as medidas foram realizadas em suporte improvisado, de modo que ainda se faz necessária uma adaptação para que as medidas de XEOL dos filmes LB sejam realizadas em configuração adequada.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, as propriedades luminescentes do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  foram estudadas em função de sua conformação em sólido estendido (*bulk*), filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett, com ênfase em medidas de luminescência com excitação por radiação ultravioleta ou raios X.

O sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  foi preparado com sucesso, como evidenciado por medidas de TGA/DTA, XRD, FT-IR e RAMAN. O perfil espectral de emissão do sólido preparado também é característico do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , apresentando emissão intensa e estável sob excitação ultravioleta.

Medidas de UV-PLS do sólido evidenciam a presença de íons  $\text{Eu}^{3+}$  ao menos em dois sítios não-centrossimétricos, sendo um deles de menor simetria com relação ao outro. Com o aumento da temperatura, as distorções provocadas pelas vibrações térmicas e pela saída das moléculas de água de hidratação diminuem a simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em ambos os sítios, como observado pela análise dos parâmetros  $R_{21}$  e  $\Omega_2$ . Apesar de apresentar dois sítios distintos, as curvas de decaimento da emissão correspondem ao decaimento exponencial de primeira ordem, indicando que o tempo de vida do nível emissor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos diferentes sítios é bastante próximo ou que a emissão monitorada é proveniente preferencialmente de íons  $\text{Eu}^{3+}$  de apenas um dos sítios. O tempo de vida diminui com o aumento da temperatura, consequência do aumento da taxa de decaimento não-radiativo devido à relaxação multifônon e ao cruzamento através da TCLM, responsáveis pela extinção térmica da luminescência. A eficiência quântica do sólido é superior a 35% em uma larga faixa de temperatura, de -100 a 200°C. Acima dessa temperatura, a eficiência diminui devido ao aumento da taxa de decaimento não-radiativo. A excitação em 275 nm (TCLM) favorece a emissão proveniente dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios menos distorcidos enquanto a excitação em 394 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ) favorece a emissão proveniente dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios mais distorcidos.

As mudanças nas propriedades luminescentes decorrentes do aumento da temperatura são irreversíveis a partir de 100°C, temperatura na qual inicia-se a desidratação do sólido com a consequente modificação estrutural. Após tratamento térmico em temperaturas superiores a 100°C, a eficiência quântica do sólido aumenta

e chega a valores superiores a 70%, provavelmente porque a ausência de moléculas de água diminui os processos não-radiativos por relaxação multifônon.

O sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  apresenta intensidade de emissão elevada sob excitação por raios X. O mecanismo de cintilação nesse sólido tem contribuição significativa do processo de transferência de energia intramolecular a partir de estados relacionados à TCLM para os níveis excitados dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , como evidenciado por medidas de UV-Vis EAS, UV-PLS e XEOL. A eficiência desse processo diminui com a incidência de raios X, provavelmente devido à criação de defeitos eletrônicos nos grupos  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ , levando à diminuição da eficiência do processo de absorção e transferência de energia para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e consequentemente, à diminuição da intensidade de emissão em função do tempo de exposição à radiação X. O sólido apresenta propriedades de cintilação interessantes e possui aplicação potencial em dosímetros com indicador de dose em tempo real e em termometria molecular baseada em luminescência. O efeito da temperatura sobre as propriedades luminescentes do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  com excitação por raios X é o mesmo observado para a excitação em 275nm (TCLM).

Os filmes de Langmuir do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  assumem empacotamento compacto, estável e parcialmente reversível na interface subfase-ar. O sistema projetado e montado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes para a realização de medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett permite correlacionar as propriedades luminescentes de filmes de Langmuir com os diferentes níveis de organização da monocamada, sendo uma poderosa ferramenta na caracterização desses filmes. Dada a propriedade de sonda espectroscópica analítico-estrutural do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , foi possível monitorar a organização da monocamada pela análise das propriedades luminescentes, como os parâmetros  $R_{21}$  e  $R_{02}$ .

Os filmes de Langmuir-Blodgett do sistema misto  $\text{DODA}/[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  foram preparados com elevada taxa de transferência e apresentam intensidade de emissão linearmente dependente do número de camadas depositadas. Nestes filmes, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam ao menos dois sítios não-centrossimétricos com tempos de vida distintos e a variação da temperatura provoca alterações quase completamente reversíveis em suas propriedades luminescentes. Assim como no sólido, o aumento da temperatura também diminui a simetria local ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , como evidenciado pelos parâmetros  $R_{21}$  e  $\Omega_2$ . Já o tempo de vida e a eficiência quântica do sistema

conformado em filmes LB permanece praticamente constante com a temperatura. Os filmes LB não apresentaram cintilação sob excitação por raios X, no entanto, é necessário verificar se esta é uma peculiaridade dessa conformação ou se a ausência de detecção da emissão está atrelada à instrumentação.

Utilizando excitação e detecção da emissão através de fibras ópticas, foi possível registrar e comparar espectros de emissão do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  em diferentes conformações (sólido, soluções, filmes de Langmuir e filmes LB). Ao utilizar a mesma instrumentação, pode-se afirmar que as diferenças no perfil espectral de emissão do polioxometalato  $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  nas diferentes conformações estão atreladas à singularidade estrutural e organizacional de cada sistema e não à instrumentação.

## 6. PERSPECTIVAS

O trabalho desenvolvido abre novas perspectivas de estudos atreladas, principalmente, ao estudo do efeito da temperatura nas propriedades estruturais do sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , ao estudo dos processos e defeitos decorrentes da incidência de radiação ionizante no sólido  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , à realização de medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*) de outros sistemas e à investigação da estrutura dos filmes LB do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ <sup>9-</sup>.

A continuidade deste trabalho também envolve a complementação da instrumentação utilizada na realização de medidas de XEOL, pautada na projeção e confecção de porta-amostras adequado para filmes LB e o estudo das propriedades de cintilação de filmes LB do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ <sup>9-</sup>.

## REFERÊNCIAS

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 (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

AHMED, S. N. Scintillation detectors and photodetectors. In: \_\_\_\_\_. **Physics and engineering of radiation detection**. San Diego: Academic Press, 2007. Chap. 6, p. 319-422.

ARAÚJO, A. A. S. et al. Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetate and AZT. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 88, n. 1, p. 87-93, Jan. 2002.

BALLARDINI, R. et al. Photophysical characterization of the decatungstoeuropate<sup>9-</sup> anion. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 23, n. 3, p. 300-305, Jan. 1984.

BARTOLO, B. D.; COLLINS, J. Luminescence spectroscopy. In: VIJ, D. R. (Ed.). **Handbook of applied solid state spectroscopy**. New York: Springer Science & Business Media, LLC, 2006. Chap. 12, p. 509-576.

BARTON, D. G. et al. Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 103, n. 4, p. 630-640, Jan. 1999.

BELSKY, A. N.; KRUPA, J. C. Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range. **Displays**, New York, v. 19, n. 4, p. 185-196, Feb. 1999.

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

BIRDI, K. S. Spread lipid films on liquid surfaces (Langmuir-Blodgett films). In: \_\_\_\_\_. **Surface and colloid chemistry: principles and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2010. Chap. 4, p. 69-104.

BLASSE, G. Luminescent materials: is there still news? **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 225, n. 1/2, p. 529-533, July 1995.

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

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Nonradiative transitions. In: \_\_\_\_\_. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1994b. Chap. 4, p. 71-90.

BLODGETT, K. B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 57, n. 6, p. 1007-1022, June 1935.

BRITES, C. D. S. et al. Lanthanide-based luminescent molecular thermometers. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 35, n. 6, p. 1177-1183, June 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.

CEBIM, M. A. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador  $Gd_2O_3:S:Ce^{3+},Pr^{3+}$** . 2008. 256 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

CEBIM, M. A. et al. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por raios X. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1057-1062, fev. 2011.

CHAMBERS, M. D.; ROUSSEVE, P. A.; CLARKE, D. R. Decay pathway and high-temperature luminescence of  $Eu^{3+}$  in  $Ca_2Gd_8Si_6O_{26}$ . **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 129, n. 3, p. 263-269, Mar. 2009.

CHEN, X. Y.; LIU, G. K. The standard and anomalous crystal-field spectra of  $Eu^{3+}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 178, n. 2, p. 419-428, Feb. 2005.

CLEMENTE-LÉON, M. et al. Langmuir-Blodgett films based on inorganic molecular complexes with magnetic or optical properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 116, n. 1/3, p. 193-203, Nov. 2005a.

CLEMENTE-LÉON, M. et al. Polyoxometalate monolayers in Langmuir-Blodgett films. **Chemistry: a European Journal**, Weinheim, v. 11, n. 13, p. 3979-3987, June 2005b.

COTTON, S. The lanthanides: principles and energetics. In: \_\_\_\_\_. **Lanthanide and actinide chemistry**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. Chap. 2, p. 9-22.

DERENZO, S. E. et al. The quest for the ideal inorganic scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 505, n. 1/2, p. 111-117, June 2003.

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.

FAN, D. W.; HAO, J. C.; WEI, Q. Assembly of polyoxometalate-based composite materials. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, Dordrecht, v. 22, n. 2, p. 301-306, Mar. 2012.

FANG, Y.-C. et al. Energy transfer and thermal quenching behaviors of  $CaLa_2(MoO_4)_4:Sm^{3+},Eu^{3+}$  red phosphors. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 158, n. 2, p. J1-J5, Jan. 2011.

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

FERREIRA, R. A. S. et al. A theoretical interpretation of the abnormal  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  intensity based on the  $Eu^{3+}$  local coordination in the  $Na_9EuW_{10}O_{36} \cdot 14H_2O$  polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 121, n. 2, p. 561-567, Dec. 2006.

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.

GRABMAIER, B. C. Luminescent materials for medical application. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 60/61, n. 1, p. 967-970, Apr. 1994.

GRESKOVICH, C.; DUCLOS, S. Ceramic scintillators. **Annual Review of Materials Science**, Palo Alto, v. 27, n. 1, p. 69-88, Aug. 1997.

HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence**: photophysical, analytical and biological aspects. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 385 p. (Springer series on fluorescence, v. 7).

ITO, T.; YAMASE, T. Molecular luminescence spectroscopy of decatungstoeuropate Langmuir-Blodgett monolayers. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 408-412, n. 1, p. 813-815, Feb. 2006.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, New York, v. 127, n. 3, p. 750-761, Aug. 1962.

KITAI, A. **Luminescent materials and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. 278 p.

KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. **Journal of the Optical Society of America**, Woodbury, v. 38, n. 5, p. 448-457, May 1948.

KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part II: nonhomogeneous layers. **Journal of the Optical Society of America**, Woodbury, v. 44, n. 4, p. 330-335, Apr. 1954.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids - Part II: liquids. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 39, n. 9, p. 1848-1906, Sept. 1917a.

LANGMUIR, I. The shapes of group molecules forming the surfaces of liquids. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 3, n. 1, p. 251-257, Jan. 1917b.

LANGMUIR, I. Mechanical properties of monomolecular films. **Journal of the Franklin Institute**, Oxford, v. 218, n. 2, p. 143-171, Aug. 1934.

LANGMUIR, I. Two-dimensional gases, liquids and solids. **Science**, Washington, v. 84, n. 2183, p. 379-383, Oct. 1936.

LECOQ, P. The high-energy physics demand for new generation of scintillators. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 60/61, n. 1, p. 948-955, Apr. 1994.

LECOQ, P. et al. Scintillation and inorganic scintillators. In: \_\_\_\_\_. **Inorganic scintillators for detectors systems**: physical principles and crystal engineering. New York: Springer Verlag, 2006a. Chap. 1, p. 1-34.

LECOQ, P. et al. Scintillation mechanisms in inorganic scintillators. In: \_\_\_\_\_. **Inorganic scintillators for detectors systems**: physical principles and crystal engineering. New York: Springer Verlag, 2006b. Chap. 3, p. 81-122.

LEMPICKI, A.; WOJTOWICZ, A. J.; BERMAN, E. Fundamental limits of scintillator performance. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 333, n. 2/3, p. 304-311, Sept. 1993.

LIU, S. Q.; TANG, Z. Y. Polyoxometalate-based functional nanostructured films: current progress and future prospects. **Nano Today**, Oxford, v. 5, n. 4, p. 267-281, Aug. 2010.

LONG, D.-L.; BURKHOLDER, E.; CRONIN, L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: from self assembly to designer materials and devices. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 36, n. 1, p. 105-121, Jan. 2007.

LONG, D.-L.; TSUNASHIMA, R.; CRONIN, L. Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems. **Angewandte Chemie International Edition**, Malden, v. 49, n. 10, p. 1736-1758, Jan. 2010.

LOYALKA, S. K.; RIGGS, C. A. Inverse problem in diffuse-reflectance spectroscopy: accuracy of the Kubelka-Munk equations. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 49, n. 8, p. 1107-1110, Aug. 1995.

MALTA, O. L. et al. Spectroscopic properties of a new light-converting device  $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl sulfoxide})$ : a theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 75, n. 3, p. 255-268, Oct. 1997.

MIURA, N. Phosphors for X-ray and ionizing radiation. In: YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. (Ed.). **Phosphor handbook**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. Chap. 7, p. 619-636.

MONTEIRO, J. H. S. K. **Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dppmo**. 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

MOSES, W. W. Scintillator requirements for medical imaging. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC SCINTILLATORS AND THEIR APPLICATIONS, 5th, 1999, Moscow. **eScholarship University of California**. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 1999. Disponível em: <<http://escholarship.org/uc/item/5pc245ds>>. Acesso em: 03 fev. 2016.

NIKL, M. Scintillation detectors for X-rays. **Measurement Science and Technology**, Bristol, v. 17, n. 4, p. R37-R54, Apr. 2006.

NIKL, M.; LAGUTA, V. V.; VEDDA, A. Complex oxide scintillators: material defects and scintillation performance. **Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics**, Weinheim, v. 245, n. 9, p. 1701-1722, Sept. 2008.

NIKOLIC, M. G.; JOVANOVIC, D. J.; DRAMICANIN, M. D. Temperature dependence of emission and lifetime in  $\text{Eu}^{3+}$ - and  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{GdVO}_4$ . **Applied Optics**, Washington, v. 52, n. 8, p. 1716-1724, Mar. 2013.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 37, n. 3, p. 511-520, Aug. 1962.

OLIVEIRA, H. H. S. **Propriedades e mecanismos de cintilação dos materiais  $\text{GdAlO}_3$  e  $(\text{Gd},\text{Lu})\text{AlO}_3$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$** . 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Langmuir-Blodgett films: properties and possible applications. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 60-69, Feb. 1992.

OUAHAB, L. The polyoxometalates as precursors in molecular materials. **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences: Series II Fascicule C - Chimie**, Paris, v. 1, n. 5/6, p. 369-380, May/June 1998.

PEACOCK, R. D.; WEAKLEY, T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements: part I - preparation and reactions. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, Great Britain, v. 1, n. 1, p. 1836-1839, Jan. 1971.

PETERSON, I. R. Langmuir-Blodgett films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Washington, v. 23, n. 4, p. 379-395, Apr. 1990.

PETTY, M. C. **Langmuir-Blodgett films: an introduction**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 234 p.

PEURRUNG, A. Material science for nuclear detection. **Materials Today**, Oxford, v. 11, n. 3, p. 50-54, Mar. 2008.

POPE, M. T.; MÜLLER, A. **Polyoxometalates: from platonic solids to anti-retroviral activity**. New York: Kluwer Academic Publishers, 1994. 324 p. (Topics in molecular organization and engineering).

ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF, C.; THOUVENOT, R.; DABBABI, M. Etude de la structure des niobotungstates  $Nb_nW_{6-n}O_{19-2-n}$  au moyen des spectres de vibration. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, Northern Ireland, v. 33, n. 2, p. 143-153, Jan. 1977.

ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF, C. et al. Vibrational investigations of polyoxometalates. 4. Valence force fields of anions related to the Lindqvist structure. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 114, n. 1, p. 49-56, Mar. 1984.

RONDA, C. R. Emission and excitation mechanisms of phosphors. In: \_\_\_\_\_. **Luminescence: from theory to applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008a. Chap. 1, p. 1-34.

RONDA, C. R. **Luminescence: from theory to applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008b. 260 p.

SÁ, G. F. de. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 196, n. 1, p. 165-195, Jan. 2000.

SAKAKIBARA, K.; HILL, J. P.; ARIGA, K. Thin-film-based nanoarchitectures for soft matter: controlled assemblies into two-dimensional worlds. **Small**, Weinheim, v. 7, n. 10, p. 1288-1308, May 2011.

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.

SILVA, A. A. da. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de espinélios do tipo  $ZnAl_2O_4$  contendo  $Eu^{3+}$  ou  $Tb^{3+}$** . 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

SONG, Y. F. et al. Nanoscale polyoxometalate-based inorganic/organic hybrids. **Chemical Record**, Malden, v. 11, n. 3, p. 158-171, June 2011.

STUART, B. H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. Hoboken: Wiley, 2004. 242 p. (Analytical techniques in the sciences).

SUGETA, M.; YAMASE, T. Crystal structure and luminescence site of  $Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 32H_2O$ . **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 66, n. 2, p. 444-449, Feb. 1993.

TIAN, B. et al. Excitation pathway and temperature dependent luminescence in color tunable  $Ba_5Gd_8Zn_4O_{21}:Eu^{3+}$  phosphors. **Journal of Materials Chemistry C**, Cambridge, v. 1, n. 12, p. 2338-2344, Jan. 2013.

TREDGOLD, R. H. The physics of Langmuir-Blodgett films. **Reports on Progress in Physics**, Bristol, v. 50, n. 12, p. 1609-1656, Jan. 1987.

UCHIYAMA, S.; SILVA, A. P. de; IWAI, K. Luminescent molecular thermometers. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 83, n. 5, p. 720-727, May 2006.

van EIJK, C. W. E. Inorganic-scintillator development. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 460, n. 1, p. 1-14, Mar. 2001.

WANG, J. et al. Langmuir-Blodgett films based on europium-substituted heteropolytungstate and their luminescence properties. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 101, n. 1/2, p. 63-70, Jan. 2003.

WANG, J. et al. Luminescent hybrid Langmuir-Blodgett films of polyoxometaloeuropate. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 365, n. 1/2, p. 102-107, Feb. 2004.

WEBER, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 100, n. 1/4, p. 35-45, Dec. 2002.

YAMASE, T.; NARUKE, H. Intramolecular energy-transfer in polyoxometaloeuropate lattices and their application to ac electroluminescence device. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 111, n. 1, p. 83-90, Dec. 1991.

YAMASE, T.; NARUKE, H.; SASAKI, Y. Crystallographic characterization of the polyoxotungstate  $[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})(\text{W}_5\text{O}_{18})_3]^{18-}$  and energy-transfer in its crystalline lattices. **Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions**, Cambridge, v. 1, n. 5, p. 1687-1696, May 1990.

YAMASE, T. et al. Europium(III) luminescence and intramolecular energy transfer studies of polyoxometaloeuropates. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 101, n. 28, p. 5046-5053, July 1997.

YANAGIDA, T. Study of rare-earth-doped scintillators. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 35, n. 11, p. 1987-1992, Sept. 2013.

ZASADZINSKI, J. et al. Langmuir-Blodgett films. **Science**, Washington, v. 263, n. 5154, p. 1726-1733, Mar. 1994.

ZHUANG, X. D. et al. Two-dimensional soft nanomaterials: a fascinating world of materials. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 27, n. 3, p. 403-427, Jan. 2015.