



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

KEYLA MIRELLY NUNES DE SOUZA

**TERMOMETRIA EM ESCALA NANOMÉTRICA COM NOVOS
MATERIAIS LANTANÍDICOS**

Recife
2019

KEYLA MIRELLY NUNES DE SOUZA

**TERMOMETRIA EM ESCALA NANOMÉTRICA COM NOVOS
MATERIAIS LANTANÍDICOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco.

Área de concentração: materiais não-metálicos

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Orientadora externa: Profa. Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Oscar Manuel Loureiro Malta

Co-orientador no exterior: Prof. Dr. Luís Dias Carlos

Co-orientadora no exterior: Profa. Dra. Rute Ferreira André

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

S729t Souza, Keyla Mirelly Nunes de
Termometria em escala nanométrica com novos materiais
lantanídicos/ Keyla Mirelly Nunes de Souza – 2019.
232 f., fig.; tab.

Orientador: Ricardo Luiz Longo.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN, Ciência de Materiais. Recife, 2019.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais Não Metálicos. 2. Termometria. 3. Espectros de
excitação. 4. Métodos quânticos. I. Longo, Ricardo Luiz
(orientador). II. Título.

620.19

CDD (22. ed.)

UFPE - CCEN 2020-15

KEYLA MIRELLY NUNES DE SOUZA

TERMOMETRIA EM ESCALA NANOMÉTRICA COM NOVOS MATERIAIS LANTANÍDICOS

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovado em: 24/ 05/ 2019

BANCA EXAMINADORA

Ricardo Luiz Longo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Wagner de Mendonça Faustino (examinador externo)
Universidade Federal da Paraíba

Carlos António Delgado Sousa Brites (examinador externo)
Universidade de Aveiro, Portugal

Severino Alves Júnior (examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Antônio Carlos Pavão (examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a meu Deus, por tudo.

Aos meus pais, por todo apoio e dedicação que tiveram, dando sempre importância aos estudos dos filhos. A meus irmãos, pelos melhores momentos. A meu esposo, pela paciência e por abrir mão de tanta coisa para estar comigo.

À Jéssica, pela colaboração na parte teórica e por todo apoio que recebi. E ao Diego José Raposo da Silva, pela colaboração nas análises termométricas de propagação de erros.

À Juliana, pela caminhada desde o meu mestrado, por ter me ensinado tanto, pela paciência, pela orientação, pelos momentos de risos, enfim... Ao professor Ricardo Longo, pelas maravilhosas ideias, pela paciência e orientação, e pela disposição de sempre. Muito obrigada! Espero que continuemos a trabalhar juntos...

À Universidade de Aveiro, por propiciar um excelente ambiente aos estudantes e visitantes. Aos professores Rute André e Luís Carlos, da Universidade de Aveiro, pela oportunidade, aprendizado e orientação. Ao professor José Richard Gomes, pelas informações e apoio no uso do *cluster* de computação ARGUS. Ao Biju, pelas sínteses dos sistemas e pelos momentos de conversa. À Sandra, que, com muita paciência, se dedicou a me acompanhar e ensinar nas medidas experimentais. À Rita Frias, Sandra, Lara e Rita Bastos, pelos ótimos momentos de descontração.

À UFPE, ao PGMtr e ao LQTC.

Ao PDSE-CAPES, pelo apoio financeiro durante minha estada em Aveiro.

À CAPES, pelo suporte financeiro durante o doutorado.

RESUMO

A termometria em escala nanométrica ou nanotermometria é uma área relevante para a indústria e tem atraído inúmeras pesquisas. Devido às suas propriedades fotofísicas peculiares, os materiais com íons lantanídeos são amplamente estudados e empregados no desenvolvimento de nanotermômetros com propriedades importantes, tais como, calibração conhecida (termômetros primários), autocalibração, elevada sensibilidade relativa, elevada resolução espacial e temporal. Nessa tese propomos, pela primeira vez, a utilização dos espectros de excitação dos complexos **1** [Ln(hfa)₃bpyO₂], o inédito **2** [Ln(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ e **3** [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ com Ln = Gd e Eu para a obtenção de parâmetros termométricos com as propriedades mencionadas. De fato, foi demonstrado que a razão entre as intensidades de bandas selecionadas no espectro de excitação fornece parâmetro termométrico Δ com a seguinte expressão $\Delta = ae^{-\Delta\varepsilon/(k_B T)}$, em que k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, a uma constante independente ou fracamente dependente da temperatura e $\Delta\varepsilon$ a diferença de energia entre os níveis 7F_J do íon Eu^{3+} . A sua sensibilidade relativa, S_r , é conhecida: $S_r = \Delta\varepsilon/(k_B T^2)$. Ainda, certas razões entre as intensidades fornecem parâmetros termométricos independentes da temperatura (auto-calibração). E, duas ou mais razões devem fornecer a mesma temperatura, fornecendo assim uma aferição da exatidão da temperatura. Quando as bandas selecionadas estão associadas às transições que também são observadas no espectro de emissão, então o fator pré-exponencial a pode ser determinado e o termômetro torna-se primário (com calibração conhecida). Essas características foram demonstradas para os complexos **1**, **2** e **3** no intervalo de temperatura de 12 a 330 K. Por exemplo, o gráfico de $\ln \Delta$ versus T^{-1} para as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ do complexo **1** fornece uma relação linear com inclinação igual à prevista $-\Delta\varepsilon/k_B$, assim como a sensibilidade relativa. As razões entre as intensidades das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ nos espectros de excitação foram aproximadamente constantes (auto-calibração): $27,7 \pm 2,5$, $10,7 \pm 1,2$ e $13,5 \pm 1,3$ para os complexos **1**, **2** e **3**, respectivamente, no intervalo de 100 a 330 K. Resultados ainda melhores foram obtidos para as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$. A temperatura em 300 K foi prevista razoavelmente utilizando as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ para o complexo **1**. Mas, devido às dificuldades de correção espectral dessas e outras transições, melhoramentos para a previsão da temperatura precisam ser elaborados. Cálculos de química quântica e com modelos semiquantitativos foram utilizados para determinar os parâmetros moleculares e eletrônicos para as propriedades fotofísicas. Em particular, os cálculos dos parâmetros de intensidade precisam ser aprimorados. Entretanto, esses modelos e os seus resultados forneceram tendências que explicaram a dependência de algumas propriedades fotofísicas com a temperatura. Em particular, a variação do tempo de vida de emissão do nível 5D_0 Eu^{3+} com o comprimento de onda de excitação e com a temperatura para o complexo **1** no intervalo de temperatura fisiológica (300 a 330 K) foi quantitativamente determinada e explicada pela resolução numérica das equações de taxa. Os resultados e modelagens forneceram perspectivas inovadoras e relevantes para a aplicação de materiais lantanídicos em termometria.

Palavras-chave: Termometria. Espectros de excitação. Métodos quânticos. Luminescência. Materiais lantanídicos.

ABSTRACT

Nanothermometry has become relevant in industries and therefore has attracted intense research. Due to their photophysics properties, materials containing lanthanide ions are widely studied and employed for the development of nanothermometers with important properties, such as a well-established state equation that relate to the absolute temperature (known calibration, or primary thermometers), self-calibration, high relative sensibility, high spatial and temporal resolutions. We propose here, for the first time, the application of excitation spectra of the complexes **1** [Ln(hfa)₃bpyO₂], the novel **2** [Ln(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ and **3** [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ with Ln = Gd and Eu, to obtain thermometric parameters with those properties. In fact, it is showed that the ratio between the intensities of bands in the excitation spectra provides a thermometric parameter, Δ , as $\Delta = ae^{-\Delta\varepsilon/(k_B T)}$, where k_B is the Boltzmann constant, T the temperature, a is a constant that is not or weakly dependent on the temperature, and $\Delta\varepsilon$ is the difference between ⁷F_J Eu³⁺ levels. Thus, its relative sensibility S_r becomes $S_r = \Delta\varepsilon/(k_B T^2)$. Some transitions lead to ratios between their intensities that are independent of the temperature yielding self-calibrated thermometric parameters. In addition, two or more selected transitions provide ratios that must give the same temperature, thus quantifying the accuracy of a measured temperature. When the selected transitions in the excitation spectra can be associated to the emission ones, then the pre-exponential factor a can be determined and the thermometer has known calibration. These features were demonstrated for **1**, **2** and **3** complexes from 12 up to 330 K. For instance, the plot of $\ln \Delta$ versus T^{-1} for ⁷F₀ → ⁵D₁ and ⁷F₁ → ⁵D₁ transitions of complex **1** provides a linear relationship with slope equal to that predicted, $-\Delta\varepsilon/k_B$, as well as the relative sensibility. The ratio between ⁷F₀ → ⁵D₂ and ⁷F₀ → ⁵D₁ excitation intensity transitions were almost constant (self-calibration): 27.7 ± 2.5 , 10.7 ± 1.2 and 13.5 ± 1.3 for **1**, **2**, and **3** complexes, respectively, in the 100–330 K range. The 300 K was fairly predicted for ⁷F₀ → ⁵D₀ and ⁷F₁ → ⁵D₀ transition for complex **1**. However, due to the lack of spectral correction of these transitions, the prediction of temperature must be improved. Calculations with quantum methods and semi-quantitative models were performed to determine the electronic and molecular parameters associated to photophysics properties, such as the intensity parameters. For instance, the dependence of the ⁵D₀ Eu³⁺ emission lifetime with the excitation wavelength and the temperature for complex **1** in the 300–330 K range was properly modeled by the numerical solutions of the rate equations. These results and modeling provide innovative and relevant perspectives for the application of lanthanide materials in thermometry.

Keywords: Thermometry. Excitation spectra. Quantum methods. Luminescence. Lanthanide materials.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1– Principais propriedades fotofísicas utilizadas como parâmetro termométrico para obtenção de termômetros por luminescência.29
- Figura 2– Diagrama de Jablonski simplificado ilustrando o efeito antena; "S", "T" e "LMCT" são referentes aos estados excitados singlete, tripleto e de transferência de carga ligante-metal; "TE" refere-se ao processo de transferência de energia ligante-metal e RTE ao processo de retrotransferência de energia; as setas cheias e tracejadas referem-se a processos radiativos e não radiativos, respectivamente.38
- Figura 3– Espectro de luminescência do complexo [Eu(btfa)₃(phen)] na temperatura ambiente, com excitação em 365 nm, obtido no laboratório BSTR do dQF-UFPE em janeiro de 2017. Síntese: Laboratório de Metodologias e Síntese, dQF-UFPE.48
- Figura 4– Dependência do tempo de vida de emissão com a temperatura para alguns luminóforos56
- Figura 5– Esquemática de um sistema de estados do ligante e do íon Eu³⁺, em que o valor de energia do estado tripleto do ligante está entre os níveis ⁵D₁ e ⁵D₀ do íon Eu³⁺. As setas cheias representam as transições radiativas, e as pontilhadas as transições não-radiativas; k_{abs} corresponde à taxa de absorção no ligante; k_{isc}(1T) a taxa de cruzamento intersistemas entre o estado S₁ e T; k_{isc}(T0) entre o estado T e S₀; k_{et}(0,1) são taxas de transferência de energia; k_{bt}(0,1) são as taxas de retrotransferência de energia envolvendo os estados ⁵D₀ e ⁵D₁; k_{nr} é a taxa de decaimento não-radiativa do estado emissor; e A_{rad} é a taxa de decaimento radiativa do estado emissor.....57
- Figura 6– Síntese do complexo 1.....65
- Figura 7– Síntese do complexo 2.....66
- Figura 8– Síntese do complexo 3.....67
- Figura 9– Estruturas dos complexos 2 e 3 contendo Eu³⁺ obtidas por difratometria de raios-X de monocristais. Na estrutura do complexo 2 as esferas vermelhas representam oxigênio, cinza carbono, amarela cloro, branca hidrogênio, e no complexo 3, as esferas vermelhas representam oxigênio, cinza carbono, azul nitrogênio, verde claro (que estão no

centro dos complexos) ao íon európio(III) e verde escuro (que estão dispersos) cloro.	69
Figura 10– Espectros de excitação para os complexos (a) $[\text{Gd}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ e (b) $[\text{Gd}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	71
Figura 11– Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Gd}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ e (b) $[\text{Gd}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$. Os espectros na parte superior estão com as intensidades normalizadas.	72
Figura 12– Espectros de emissão resolvidos no tempo dos complexos (a) $[\text{Gd}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ com (1) excitação em 358 nm e atrasos de 0,05 ms, 1 ms, 5 ms, 10 ms e 15 ms, (2) excitação em 375 nm e atrasos de 0,05 ms, 1 ms, 5 ms e 10 ms; e (3) espectros normalizados para os dois comprimentos de onda de excitação (as linhas pontilhadas representam $\lambda_{\text{exc}}=375$ nm). E (b) $[\text{Gd}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ com excitação em 317 nm e atrasos de 0,05 ms, 1 ms, 5 ms e 10 ms.	74
Figura 13– Curvas de decaimento obtidas em 12 K para o complexo (a) $[\text{Gd}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ para verificar a fosforescência no ligante em diferentes comprimentos de onda de emissão e excitação.	75
Figura 14– Curvas de decaimento obtidas em 12 K para o complexo (b) $[\text{Gd}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ para verificar a fosforescência no ligante.	75
Figura 15– Espectros de excitação dos complexos 1 $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ com $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm, 2 $[\text{Ln}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{em}} = 616,5$ nm, e 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 614,5$ nm. Os gráficos inset A mostram as transições ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_1$, e os gráficos inset B mostram as transições ${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$. Os espectros do complexo 1 foram obtidos nas temperaturas de 12 a 330 K e dos complexos 2 e 3 nas temperaturas de 12 a 325 K.	76
Figura 16– Espectros de emissão para o complexo 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ nas temperaturas de 12 a 330 K e com $\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm, 272 nm, 338 nm, 464,5 nm, 525,5 nm e 534,5 nm.	78
Figura 17– Espectros de emissão para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ nas temperaturas de 12 a 325 K e com $\lambda_{\text{exc}} = 275$ nm, 325 nm, 393,5 nm, 464,5 nm, e 525,5 nm.	79

Figura 18– Espectros de emissão para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ nas temperaturas de 12 a 325 K e com $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}, 310 \text{ nm}, 381 \text{ nm}, 393,5 \text{ nm}, 464,5 \text{ nm}, 525,5 \text{ nm}$ e $534,5 \text{ nm}$	80
Figura 19– Curvas de decaimento dos complexos 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ com $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{em}} = 616,5 \text{ nm}$, e 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 614,5 \text{ nm}$ utilizando fonte pulsada. Todas as curvas foram obtidas com variação das temperaturas de 12 a 330 K e em diferentes comprimentos de onda de excitação.	83
Figura 20– Curvas de decaimento dos complexos 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ com $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{em}} = 616,5 \text{ nm}$, e 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 614,5 \text{ nm}$ utilizando fonte contínua (SpectraLED). As curvas foram obtidas com temperaturas de 12 a 325 K e $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$	84
Figura 21– Gráficos de tempo de vida, em função da temperatura, dos complexos 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ com $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{em}} = 616,5 \text{ nm}$, e 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 614,5 \text{ nm}$, utilizando fonte contínua (SpectraLED). As curvas foram obtidas com temperaturas de 12 a 325 K e $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$	86
Figura 22– Representação de um diagrama de níveis de energia simplificado mostrando as transições dos estados mais baixos em energia ($\alpha = i, j, k$) para os estados mais altos em energia ($\beta = l, m, n$). As linhas pontilhadas representam as transições não radiativas.	87
Figura 23– Curvas de dispersão em diferentes temperaturas e a dependência térmica do índice de refração a 600 nm para os três complexos.	91
Figura 24– Gráficos do parâmetro termométrico versus temperatura (K) obtidos por meio das áreas das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e os ajustes exponenciais obtidos para os complexos 1, 2 e 3.	96
Figura 25– Gráficos de parâmetro termométrico $\ln\Delta 01$ versus o inverso da temperatura (K^{-1}) obtidos por meio das áreas das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e os ajustes lineares para os complexos 1, 2 e 3.	98
Figura 26– Gráficos das sensibilidades relativas S_r experimental e previstas versus o inverso do quadrado da temperatura (K^{-2}) obtidos por meio das áreas das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e os ajustes lineares para os complexos 1, 2 e 3.	100

Figura 27– Dependência do parâmetro termométrico $\Delta 0102$ obtido a partir da razão entre as intensidades das transições $7F_0 \rightarrow 5D_2$ e $7F_0 \rightarrow 5D_1$ para os complexos 1, 2 e 3.....	104
Figura 28– Dependência do parâmetro termométrico $\Delta 0001$ (Equação 30) obtido a partir da razão entre as intensidades das transições $7F_0 \rightarrow 5D_1$ e $7F_0 \rightarrow 5D_0$ para os complexos 2 e 3.....	104
Figura 29– Dependência da taxa A_{01} com a temperatura para os três complexos estudados.....	106
Figura 30– gráficos dos parâmetros de intensidade em função da temperatura para os complexos 1, 2 e 3.....	108
Figura 31– Modelo das equações para uma transição Tripleto- 5D_0 incluído no programa de resolução MathCad.	126
Figura 32– Estruturas cristalográficas dos complexos: (a) 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)]$, obtida no banco de dados CCDC (Fonte: ELISEEVA, 2011), e (b) 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ou $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$, obtida na Universidade de Aveiro. (c) representação da estrutura do complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ (Fonte: MALTA, 2011), e (d) estrutura da célula unitária obtida por raio-X de monocristal do complexo 3 na Universidade de Aveiro.	131
Figura 33– RMSD das estruturas cristalográficas e suas respectivas estruturas otimizadas para os três complexos estudados nos níveis de teoria DFT e semiempírico. Cálculos B3LYP com as funções de base: 6-31+G para O, N, F, Cl; 6-31G para H e C; MWB52 para Eu^{3+}	132
Figura 34– Esquema dos níveis de energia tripletos calculados com o método TDDFT/B3LYP para o complexo 1 e CAM-B3LYP para os demais complexos, para as diferentes estruturas obtidas pelos níveis de otimização de geometria (DFT e Sparkle) em comparação com os níveis do Eu^{3+}	134
Figura 35– Regiões de polarizabilidade do ligante utilizadas no cálculo do complexo 1. Para os complexos 2 e 3, foram utilizados esquemas similares.	136
Figura 36– Representação de um sistema com os sete estados mais relevantes para a luminescência do complexo.	141

Figura 37– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 254$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.....	160
Figura 38– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 272$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.....	161
Figura 39– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 338$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.....	163
Figura 40– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 464,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear...	164
Figura 41– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 525,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear...	166
Figura 42– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 534,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear...	167
Figura 43– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 560$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 325 K com ajuste linear.....	168
Figura 44– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 [Eu(bpyO ₂)(Cl) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ com $\lambda_{exc} = 275$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.	170
Figura 45– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 [Eu(bpyO ₂)(Cl) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ com $\lambda_{exc} = 325$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.	171
Figura 46– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 [Eu(bpyO ₂)(Cl) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ com $\lambda_{exc} = 393,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.	173

Figura 47– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K e de 300 a 330 K, ambos com ajuste de Mott.	174
Figura 48– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 525,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.	176
Figura 49– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 535 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	177
Figura 50– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo (2) $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 325 K com ajuste de Mott e de 300 a 325 K com ajuste linear.	179
Figura 51– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.	180
Figura 52– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 317 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.	182
Figura 53– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 381 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	183
Figura 54– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 393,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.	184
Figura 55– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	186
Figura 56– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 525,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.	187

Figura 57– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 534 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.....	188
Figura 58– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.....	190
Figura 59– Espectro de emissão da intensidade versus comprimento de onda (nm) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.....	209
Figura 60– Espectro de emissão da intensidade de transição 5D0 – 7F0 versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.....	210
Figura 61– Espectro de emissão da transição 5D0 – 7F0 do tipo $\nu \times I(\nu)$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.....	210
Figura 62– Espectro de emissão da intensidade de transição 5D0 – 7F1 versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.....	211
Figura 63– Espectro de emissão da transição 5D0 – 7F1 do tipo $\nu \times I(\nu)$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.....	211
Figura 64– Espectro de emissão da intensidade de transição 5D0 – 7F2 versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.....	212
Figura 65– Espectro de emissão da transição 5D0 – 7F1 do tipo $\nu \times I(\nu)$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.....	213
Figura 66– Espectro de emissão da intensidade versus comprimento de onda (nm) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.....	214
Figura 67– Espectro de emissão da intensidade de transição 5D0 – 7F0 versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.....	214
Figura 68– Espectro de emissão da transição 5D0 – 7F0 do tipo $\nu \times I(\nu)$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.....	215
Figura 69– Espectro de emissão da intensidade de transição 5D0 – 7F1 versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.....	216
Figura 70– Espectro de emissão da transição 5D0 – 7F1 do tipo $\nu \times I(\nu)$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.....	216
Figura 71– Espectro de emissão da intensidade de transição 5D0 – 7F2 versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.....	217

Figura 72– Espectro de emissão da transição $5D_0 - 7F_2$ do tipo $\nu \times I(\nu)$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.	217
Figura 73– Espectro de excitação para o complexo 1 a 300 K, com emissão em 700 nm.....	218
Figura 74– Espectro de emissão para o complexo 1 a 300 K, com excitação em 338 nm.....	219
Figura 75– Espectro de excitação para o complexo 2 a 300 K, com emissão em 701 nm.....	221
Figura 76– Espectro de emissão para o complexo 1 a 300 K, com excitação em 338 nm.....	222
Figura 77– Gráficos de parâmetro termométrico versus temperatura (K) obtidos por meio das áreas das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ e os ajustes lineares dos complexos 1, 2 e 3.	224

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Regras de seleção segundo a teoria de Judd-Ofelt.....	45
Tabela 2– Valores experimentais dos índices de refração a 600 nm em diferentes temperaturas para os três complexos.	90
Tabela 3– Valores das taxas A02 e A04 (s^{-1}) em função da temperatura para os três complexos estudados.....	106
Tabela 4– Valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 (10^{-20} cm^2) em função da temperatura para os três complexos estudados.....	107
Tabela 5– Valores dos elementos de matriz $C^{(\lambda)}$ para $\lambda = 2,4,6$	128
Tabela 6– Valores dos elementos de matriz r^λ e σ^λ para $\lambda = 2,4,6$	128
Tabela 7– Valores das polarizabilidades (Å^3) do ligante de acordo com cada região analisada para os três complexos.	137
Tabela 8– Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (10^{-20} cm^2) calculados para o complexo 1 com os métodos DFT e semiempírico e experimentalmente neste trabalho.	138
Tabela 9– Valores das taxas de transferência e retrotransferência (s^{-1}) calculadas para o complexo 1, com os respectivos valores de Δ (cm^{-1}).....	140
Tabela 10– Tempos de vida de emissão do nível 5D_0 Eu^{3+} do complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ em vários comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) no intervalo de temperatura de 300 a 330 K.	142
Tabela 11– Valores dos tempos de vida calculados para as diferentes taxas da transição ligante- Eu^{3+}	144
Tabela 12– Valores de tempo de vida (ms) do complexo 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ com $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ para as temperaturas de 12 a 330 K obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação.	155
Tabela 13– Valores de tempo de vida (ms) do complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{em}} = 616,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação.	156
Tabela 14– Valores de tempo de vida (ms) do complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 614,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação.....	157
Tabela 15– Valores de tempo de vida (em ms) dos complexos 1, 2 e 3 com $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 325 K.	158

Tabela 16– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 254$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	160
Tabela 17– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 272$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.	162
Tabela 18– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 338$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	163
Tabela 19– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 464,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.	165
Tabela 20– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 525,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	166
Tabela 21– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 534,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	168
Tabela 22– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂] com $\lambda_{exc} = 560$ nm, para as temperaturas de 12 a 325 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	169
Tabela 23– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 [Eu(bpyO ₂)(Cl) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ com $\lambda_{exc} = 275$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	170
Tabela 24– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 [Eu(bpyO ₂)(Cl) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ com $\lambda_{exc} = 325$ nm, para as	

temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	172
Tabela 25– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 393,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	173
Tabela 26– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 464,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K e de 300 a 330 K, ambos com ajuste de Mott.	175
Tabela 27– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 525,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	176
Tabela 28– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 535$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	178
Tabela 29– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 560$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 325 K com ajuste linear.	179
Tabela 30– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 275$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	181
Tabela 31– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 317$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	182
Tabela 32– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 381$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	183

Tabela 33– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 393,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	185
Tabela 34– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 464,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	186
Tabela 35– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 525,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	187
Tabela 36– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 534$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	189
Tabela 37– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 560$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.	190
Tabela 38– Fatores de correção dielétrica $\chi(n)$ para um meio dielétrico não magnético com índice de refração n e correção de campo local χ_L	198
Tabela 39– Variação da razão $f_n = n^2 + 22(9n^2)$ com o índice de refração n e sua respectiva variação relativa $\Delta f_n / f_n (\%)$	200
Tabela 40– Valores das áreas das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ e a razão entre elas como parâmetro termométrico para os complexos 1, 2 e 3.	207
Tabela 41– Valores de parâmetro termométrico (Δ) e de sensibilidade relativa (S_r) das transições ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_1$ em cada temperatura estudada para os complexos 1, 2 e 3.	208
Tabela 42– Valores das sensibilidades relativas (em $\% K^{-1}$) obtidas pela derivada numérica e predita pela equação do parâmetro termométrico Δ_01	208

Tabela 43– Valores de parâmetro termométrico ($\Delta 01$) e de sensibilidade relativa (S_r) das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ em cada temperatura estudada para os complexos 1, 2 e 3.	226
Tabela 44– Valores da taxa A_{01} (s^{-1}) em função da temperatura para os três complexos estudados.....	227

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1	<i>Austin Model 1</i>
APFD	Funcional Austin-Frisch-Petersson com dispersão
Aphz	2-acetilpiridina
B3LYP	<i>Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr</i>
B97D3	Funcional com dispersão D3BJ de Grimme
BOA	Aproximação de Born-Oppenheimer
WB97XD	Funcional que utiliza O modelo de dispersão D2 de Grimme
DC	Acoplamento Dinâmico (<i>Dynamic Coupling</i>)
DFT	Teoria do Funcional da densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
ECP	Potencial Efetivo de Carço (<i>Effective Core Potential</i>)
FED	Dipole Elétrico Forçado (<i>Forced Electric Dipole</i>)
GTO	<i>Gaussian Type Orbital</i>
GTF	<i>Gaussian Type Function</i>
INDO/S-CI	<i>Intermediate Neglect Differential Overlap/Spectroscopic Configuration Interaction</i>
KS	Kohn-Sham
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LIR	<i>Luminescence Intensity Ratio</i>
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
LMCT	Transferência de Carga Ligante-Metal (<i>Ligand-Metal Charge Transfer</i>)
MD	Dipolo magnético
MLCT	Transferência de Carga Metal-Ligante (<i>Metal-Ligand Charge Transfer</i>)
MOFs	Redes Metal-Orgânicas (<i>Metal Organic Frameworks</i>)
MWB	M (múltiplos elétrons) WB (<i>Wood-Boring quasi-relativistic</i>)
NC	Número de Coordenação
OLEDs	<i>Organic Light-emitting diode</i>
PBE	Funcional Perdew-Burke-Ernzerhoff
PES	Superfície de Energia Potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
phen	o-fenantrolina
PM3	<i>Parametric Method 3</i>
PM6	<i>Parametric Method 6</i>
PMMA	Poli(metil metacrilato)

RECP	Potencial Efetivo de Carço Relativístico (<i>Relativistic Effective Core Potential</i>)
S	Singleto
STO	<i>Slater Type Orbital</i>
T	Tripleto
TDDFT	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo (<i>time-dependent density functional theory</i>)
TCSPC	<i>time-correlated single-photon counting</i>
TRS	Espectroscopia Resolvida no Tempo (<i>Time Resolved Spectroscopy</i>)
TTA	Tenoiltrifluoroacetona
UV	Ultravioleta
UVV	Ultravioleta de vácuo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
1.1	TESE, HIPÓTESES E ESTRATÉGIAS	33
2	ASPECTOS GERAIS DE LUMINESCÊNCIA E ESPECTROSCOPIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS	35
2.1	ASPECTOS GERAIS	35
2.2	LUMINESCÊNCIA E ESPECTROSCOPIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS	37
2.2.1	Teoria de Judd-Ofelt	42
2.2.2	Regras de Seleção	44
2.2.3	Rendimento Quântico e Tempo de Vida de Luminescência	45
2.3	INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA DO Eu^{3+}	46
3	TERMOMETRIA EM ESCALA NANOMÉTRICA COM NOVOS MATERIAIS LANTANÍDICOS	51
3.1	TERMOMETRIA UTILIZANDO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO	52
3.2	TERMOMETRIA UTILIZANDO ESPECTRO DE EMISSÃO	54
3.3	TERMOMETRIA UTILIZANDO O TEMPO DE VIDA	55
3.4	MODELOS DE RELAXAÇÃO POR MULTIFÔNONS	59
3.4.1	Aproximações baseadas em um único fônon mediador	59
3.5	DEPENDÊNCIA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COM A TEMPERATURA: ASPECTOS GERAIS	61
3.6	PARÂMETROS DE INTENSIDADE E A TEMPERATURA	62
3.7	OBJETIVOS	64
3.8	METODOLOGIA	65
3.8.1	Síntese e caracterização	65
3.8.2	Fotoluminescência e Tempo de vida	67
3.8.3	Elipsometria Espectroscópica	68
3.9	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
3.9.1	Caracterização Estrutural	69
3.9.2	Fotoluminescência	70
3.9.2.1	Complexos de Gd^{3+} (a) $[\text{Gd}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ e (b) $[\text{Gd}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	70
3.9.2.2	Complexos de Eu^{3+}	76
3.9.3	Análises dos Tempos de Vida	82
3.9.4	Análises Termométricas baseadas nos Espectros de Excitação de Eu^{3+}	87

3.9.4.1	<i>Parâmetros Termométricos baseados nos Espectros de Excitação..</i>	87
3.9.4.2	<i>Sensibilidade Relativa e Precisão na Predição da Temperatura.....</i>	93
3.9.4.3	<i>Auto-referência.....</i>	94
3.9.4.4	<i>Teste e validação dos parâmetros termométricos.....</i>	95
3.9.4.5	<i>Auto-referência – aplicação.....</i>	103
3.9.5	Análises dos Parâmetros de Intensidade e a Dependência com a Temperatura.....	105
3.10	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	110
4	MODELAGEM COMPUTACIONAL DE ESTRUTURA ELETRÔNICA E DE PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE MATERIAIS CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS.....	111
4.1	MODELAGEM COMPUTACIONAL DE PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE COMPOSTOS CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS.....	111
4.2	TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA E EQUAÇÕES DE TAXA.....	113
4.3	OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE.....	118
4.4	TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA.....	121
4.5	RENDIMENTO QUÂNTICO DE LUMINESCÊNCIA.....	124
4.6	OBJETIVOS.....	125
4.7	PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS.....	125
4.8	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	130
4.8.1	Obtenção das Estruturas Moleculares.....	130
4.8.2	Cálculo das energias dos estados tripleto dos ligantes nos complexos.....	133
4.8.3	Cálculo das polarizabilidades e do fator de carga.....	136
4.8.4	Cálculo das taxas de transferência.....	139
4.8.5	Resolução das equações de taxa para determinação do tempo de vida.....	140
4.9	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	144
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS GERAIS.....	146
	REFERÊNCIAS.....	148
	APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES.....	154
	APÊNDICE B – TEMPO DE VIDA E ANÁLISES TERMOMÉTRICAS.....	155
	APÊNDICE C – PARÂMETROS TERMOMÉTRICOS BASEADOS NOS ESPECTROS DE EXCITAÇÃO.....	192

APÊNDICE D – PROPAGAÇÃO DE ERROS EM CASOS ESPECÍFICOS	201
APÊNDICE E – TESTE E VALIDAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMOMÉTRICOS E A PREDIÇÃO DA TEMPERATURA	207
APÊNDICE F – MEDIDAS TERMOMÉTRICAS NA FAIXA DE TEMPERATURA CORPORAL	224
APÊNDICE G – CÁLCULOS DAS TAXAS A01 E A TEMPERATURA	227
APÊNDICE H – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	228

1 INTRODUÇÃO

As diversas aplicações que envolvem os compostos de íons lantanídeos, como em materiais ou dispositivos luminescentes, em telecomunicações, catalisadores, imunoensaios, dentre outras (MARTINS; ISOLANI, 2005; BRITES et al., 2010; HANSEL, 2010), têm sido mundialmente importantes nas últimas décadas e, dessas várias aplicações, aquelas relacionadas às características luminescentes são as que correspondem a maior parcela da extração comercial de íons lantanídeos: cerca de 1/3 (US\$ 1,5–2 bilhões em 2012) (BÜNZLI, 2015) – o que fomentou e fomenta o grande interesse econômico e industrial e, conseqüentemente, acadêmico, no estudo dos aspectos relacionados a esse tema.

É notório o interesse em tal estudo – ao se fazer uma pesquisa, por exemplo, com o termo “*lanthanide*” na base de dados do portal de periódicos da Capes (www.periodicos.capes.gov.br/), retorna-se um valor de quase 80 mil referências relacionadas ao tema. Isso mostra o grande interesse e importância dos compostos que contêm tais íons, principalmente devido à grande diversidade estrutural, podendo se apresentar, por exemplo, como sistemas moleculares (SOUZA, et al., 2016) ou redes de coordenação (FURUKAWA et al., 2013).

Dentre os compostos com íons lantanídeos, aqueles que contêm o íon Eu^{3+} são os mais estudados devido à intensa emissão na região espectral do vermelho e por suas características peculiares como, por exemplo, possuir estados fundamental (${}^7\text{F}_0$) e emissor (${}^5\text{D}_0$) não degenerados e uma transição pura por dipolo magnético (${}^7\text{F}_1 - {}^5\text{D}_0$) que é praticamente independente do ambiente químico e pode, portanto, ser utilizada como referência interna. Além disso, a intensidade da luminescência dos compostos de íons lantanídeos depende da natureza dos ligantes que atuam como sensibilizadores dos íons lantanídeos, permitindo, assim, uma grande variedade de combinações ligantes-íon (BINNEMANS, 2009).

Atualmente, uma das principais aplicações dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) é na medição não invasiva de temperatura, especialmente em sistemas de nano- e microescalas, técnica conhecida como termometria por luminescência (BRITES, 2016). Medidas de temperatura em sistemas de escala nanométrica são importantes em diversas áreas e processos, por exemplo, em microeletrônica, óptica, microfluidos, reações químicas, processos bioquímicos, tais como aqueles que ocorrem em células e em nanomedicina. Essas medidas são fundamentais para

compreensão de diversos fenômenos e processos que ocorrem em escalas submicrométricas que estejam associadas à transferência ou dissipação de calor (BRITES, et al., 2012; CARLOS, PALACIO, 2016).

Convencionalmente, as medidas de temperatura consistem da utilização de um transdutor, que converte as mudanças de temperatura em uma grandeza mensurável, de um processamento de sinal, uma tela de visor e de um método de registro de dados. Esse tipo de técnica é normalmente invasiva, em que o sistema, inicialmente não perturbado, passa a ter contato com o transdutor para que a temperatura possa ser avaliada. Exemplos desse tipo de técnica incluem os termopares (variação da diferença de potencial da junção metálica com a temperatura), termistores (variação da resistência com a temperatura), cristais líquidos termocrômicos aplicados a uma superfície e observados remotamente, e piromeria no infravermelho (CARLOS, PALACIO, 2016). Tais técnicas não são, portanto, adequadas em micro- e nanoescalas, e uma nova geração de termômetros vem sendo desenvolvida para medir não invasivamente, por exemplo, a distribuição de temperatura em microcircuitos, dispositivos fotônicos, nanofluidos e meio intracelular. Outra técnica bastante popular para medição de temperatura consiste na detecção de calor e da geração de imagens por meio de radiação infravermelha, utilizando câmeras termográficas – método conhecido como termografia no infravermelho (IRT). Essa técnica é baseada na emissão de calor de qualquer objeto com temperatura acima do zero absoluto, de modo que objetos mais frios apresentam imagens com colorações próximas do preto e objetos mais quentes, próximas do branco, utilizando os comprimentos de onda de radiação do corpo negro conhecidos para determinar a temperatura absoluta de qualquer objeto. Entretanto, um dos problemas que esta técnica apresenta é o ruído na radiação térmica devido ao contato direto com outros objetos, dificultando a medição de temperatura (CARLOS, PALACIO, 2016), além do fato de a maioria dos corpos emissores não serem corpos negros, refletindo a luz absorvida.

Uma dessas técnicas de medida de temperatura é a termometria por luminescência utilizando íons lantanídeos, em que os sinais ópticos são utilizados remotamente para medir a temperatura, e possui vantagens como: (i) não é vulnerável aos problemas que possam ocorrer com a superfície do meio, tais como corrosão; (ii) são capazes de realizar medidas mais acuradas do que as demais técnicas convencionais; (iii) não é invasiva, pois pode ser trabalhada remotamente

com um sistema de detecção óptico para avaliar sistemas imersos em fluidos biológicos, campos eletromagnéticos fortes etc.; (iv) as medidas de temperatura podem ser realizadas acuradamente em escalas submicrométricas (HANSEL, 2010); e (v) apresenta elevada resolução espacial, da ordem de micro ou mesmo nanômetros. Desse modo, a termometria por luminescência tem sido apontada como uma das técnicas mais promissoras na medição da temperatura com resolução submicrométrica. Isto se deve ao fato de combinar alta resolução espacial e elevada resolução temporal por meio das medidas ópticas robustas e versáteis (BRITES, et al., 2010; BRITES, et al., 2013; HANSEL, 2010; DEBASU, et al., 2013).

Para avaliar o desempenho de um termômetro baseado num parâmetro termométrico Δ , as seguintes grandezas ou parâmetros devem ser utilizados: sensibilidade relativa, resolução espacial e temporal, repetibilidade e reprodutibilidade (CARLOS, PALACIO, 2016). Um dos parâmetros mais utilizados é a sensibilidade relativa (S_r) do termômetro, que é expressa como

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \quad (1)$$

em que T é a temperatura absoluta.

A utilização de nanopartículas, nanotubos e moléculas faz com que a resolução espacial seja imposta pela limitação instrumental e, portanto, as comparações envolvem a figura de mérito S_r . Por exemplo, a busca de nanotermômetros com $S_r > 1\% \text{ K}^{-1}$ é um dos objetivos de inúmeras investigações científicas. Também um valor mínimo do parâmetro termométrico $\Delta > 0,5\%$ é recomendável (CARLOS, PALACIO, 2016).

Os parâmetros termométricos utilizados nas medições de temperatura têm diversas origens e, portanto, é importante estabelecer parâmetros para as comparações entre os nanotermômetros. Por exemplo, Brites e colaboradores (2010) desenvolveram nanotermômetros revestidos por nanopartículas (NPs) magnéticas híbridas e filmes finos diureasil codopados com quelatos de tris(β -dicetonatos) de íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Eles desenvolveram o nanotermômetro luminescente com parâmetro termométrico $\Delta = I_{\text{Eu}^{3+}}^2 - I_{\text{Tb}^{3+}}^2$ utilizando a diferença entre as intensidades integradas das transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5 - I_{\text{Tb}^{3+}}$ (em 545 nm) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 - I_{\text{Eu}^{3+}}$ (em 612 nm), e obtiveram sensibilidade relativa de $4,9\% \text{ K}^{-1}$, com medidas de temperatura na faixa de 14-350 K, além de exibir alta fotoestabilidade e multifuncionalidade. Segundo os autores, embora a resolução espacial do

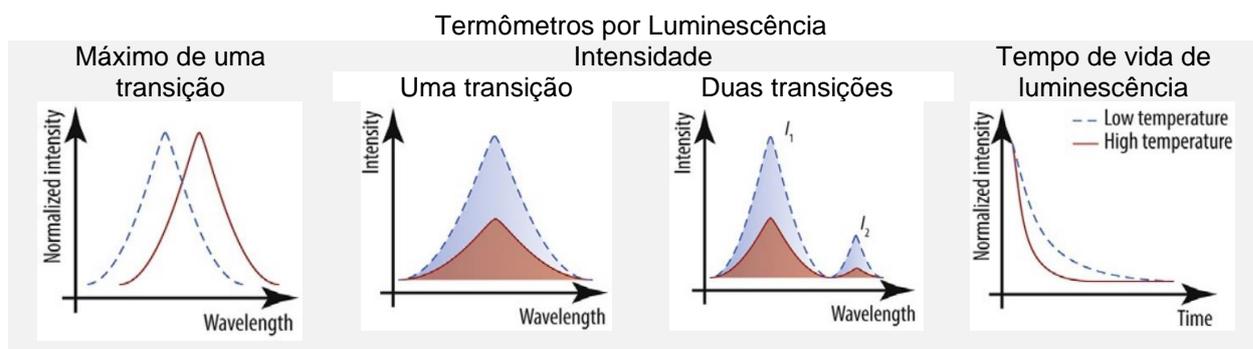
termômetro depende da resolução espacial do detector óptico acoplado, a técnica utilizada é capaz de detectar variações de temperatura em regiões de escalas nanométricas.

Mais tarde, os mesmos autores (Brites e colaboradores, 2013) utilizaram o mesmo sistema de nanopartículas que o trabalho anterior, porém uma matriz híbrida foi intencionalmente elaborada para apresentar um estado tripleto próximo ao nível emissor do íon Tb^{3+} (5D_4) de modo a favorecer a eficiência da transferência não radiativa – garantindo a dependência com a temperatura. A medição das intensidades relativas por meio do parâmetro $\Delta = I_{Eu^{3+}}^2 - I_{Tb^{3+}}^2$ garantiu a medida da temperatura.

Outros parâmetros termométricos podem ser utilizados no desenvolvimento de nanotermômetros, tais como a razão entre as intensidades integradas de diferentes íons lantanídeos, tempos de vida de emissão (STICH, et al., 2008), deslocamentos do máximo de uma transição (BRITES, et al., 2016), dentre outros. Por exemplo, a razão $\Delta = I_1/I_2$ entre as intensidades integradas das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Tb^{3+} (I_1) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu^{3+} (I_2) foi utilizada com sucesso no desenvolvimento de nanotermômetros (BRITES, et al., 2015).

Desse modo, três propriedades fotofísicas dos sistemas são normalmente utilizadas atualmente para determinar a temperatura via termometria por luminescência: o deslocamento do máximo de uma determinada transição, a intensidade de emissão (utilizando uma ou até mesmo duas transições) e o tempo de vida de luminescência. A Figura 1 descreve de modo simplificado a dependência desses fatores com a temperatura.

Figura 1– Principais propriedades fotofísicas utilizadas como parâmetro termométrico para obtenção de termômetros por luminescência.



Fonte: BRITES, et al. (2016, p. 351).

Outras características desejáveis de (nano)termômetros são: (i) autoreferência, que utilizam um parâmetro termométrico (por exemplo, uma transição interna) que não varie com a temperatura como referência, (ii) estabilidade fotofísica, térmica e química, (iii) facilidade e flexibilidade de processamento, por exemplo, como filmes finos para mapeamento de grandes áreas, (iv) multifuncionalidade, por exemplo, hospede em nanopartículas magnéticas e acoplamento com nanoaquecedores, e (v) autocalibração (ou termômetro primário), em que um determinado valor medido é associado a uma temperatura absoluta sem a necessidade de realizar várias calibrações para cada condição específica da medida (BRITES, et al., 2013; BRITES, et al., 2015; BRITES, et al., 2016). Com base na calibração, os termômetros podem ser classificados, de modo geral, como primários, em que há relação entre o valor medido e sua temperatura absoluta, sem a necessidade de calibração (ou seja, um termômetro com calibração conhecida é um termômetro primário) ou secundários, em que tais termômetros precisam ser referenciados a uma temperatura conhecida para ser calibrado (BRITES, et al., 2016). Vários estudos envolvendo termometria com íons lantanídeos utilizam as propriedades de luminescência, tais como os dados de intensidade obtidos por meio dos espectros de excitação ou emissão e o tempo de vida de luminescência.

Devido à diversidade e/ou complexidade estrutural cada vez mais crescente em compostos com íons lantanídeos (variados tipos de ligantes, diferentes número e/ou tipo de íons lantanídeos, números de coordenação etc.), há ainda muitos desafios do ponto de vista experimental, tanto na síntese quanto na caracterização. Exemplo bastante comum está na determinação da estrutura no estado fundamental do composto de coordenação sintetizado, principalmente quando não se obtém um monocristal apropriado para executar análise por difratometria de raios-X. Além disso, há dificuldades também na medida de rendimento quântico, como na escolha de um padrão para comparação, sendo, muitas vezes, compostos orgânicos, em que cuidados especiais têm de ser tomados, ou, mais especificamente, nas medidas espectrofotométricas para complexos contendo íons Eu^{3+} , em que há dificuldades na determinação da intensidade de luminescência das transições ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_0$, devido à dependência dessa intensidade, seja no espectro de excitação ou de emissão, com a simetria do complexo e a mistura de estados com diferentes números quânticos J .

Apesar de o estudo das propriedades de compostos de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) estar estabelecido como área de pesquisa há várias décadas, é

perceptível que existem ainda muitos desafios, não somente do ponto de vista experimental, como também teórico. Por exemplo, a maioria dos compostos de interesse é de tamanho grande (acima de 100 átomos), e a modelagem molecular fica, muitas vezes, inviável ou limitada, dependendo do nível de cálculo utilizado, principalmente devido ao elevado número de elétrons e aos estados eletrônicos possuírem níveis de energias muito próximos (quase-degenerados). Ainda, cálculos de complexos com íons lantanídeos envolvem camadas abertas (diferentes multiplicidades de spin), a necessidade de inclusão dos efeitos de correlação eletrônica e de efeitos relativísticos escalares (massa-velocidade) e acoplamentos spin-órbita, muitas vezes, difíceis de serem incluídos, ou por conta da demanda computacional ou pela complexidade de implementação nos programas. Deve ser levado em conta também o tratamento das ligações químicas de naturezas diversas, como as ligações covalentes nos ligantes e, principalmente, as de coordenação ligante-metal, que possuem caráter predominantemente iônico, além das interações intermoleculares ligante-ligante, relevantes para a estrutura do complexo. Apesar do pequeno caráter covalente da ligação metal-ligante, ele é importante na descrição das propriedades espectroscópicas, especialmente as intensidades de emissão e absorção.

Dessa forma, duas abordagens teóricas computacionais têm sido amplamente utilizadas em estudos estruturais e espectroscópicos de complexos com íons lantanídeos: (i) os métodos Sparkle/SE (ANDRADE et al., 1994, DUTRA, et al., 2013), que consideram o íon lantanídeo uma carga esférica maleável e parametrizada, enquanto os ligantes são tratados com métodos semiempíricos (AM1, PM3, PM7 e RM1), adequados para a determinação estrutural. Essa estrutura molecular do complexo é utilizada então em cálculos com o modelo INDO/S-CI (do inglês, "*Intermediate Neglect Differential Overlap/Spectroscopic - Configuration Interaction*"), que trata o íon como uma carga pontual $+3e$, enquanto os elétrons de valência dos ligantes são tratados explicitamente na determinação dos estados excitados; e (ii) os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT – *density functional theory*), particularmente com a utilização de potenciais efetivos de caroço para os elementos f (KRINSKY, 2011; LIU e DOLG, 1998). Apesar de o método Sparkle ter menor custo computacional ao se comparar com métodos DFT, há ainda algumas dificuldades associadas à determinação estrutural de complexos

com ligantes pequenos (tais como H_2O ou NO_3^-), ou de dímeros ou de espécies poliméricas, em que testes e validação do método Sparkle são necessários.

Tendo em vista as dificuldades experimentais e teóricas, e os avanços na área de Química Computacional e Teórica, e, motivados pelas características relevantes e promissoras dos complexos com íons lantanídeos trivalentes, especialmente relativas às propriedades luminescentes, o objetivo principal desse trabalho foi a obtenção de nanotermômetros utilizando as transições intraconfiguracionais dos espectros de excitação e por análise de tempo de vida de luminescência. Para isso, a parte experimental foi desenvolvida na Universidade de Aveiro, em Portugal, durante o Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) da CAPES, pelo período de 8 meses no ano de 2017. Os sistemas estudados nesse trabalho são:

- $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$, em que o complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ será descrito como **1**. Este complexo foi previamente estudado por Eliseeva e colaboradores (2011) e será discutido mais detalhadamente adiante.
- $[\text{Ln}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, ou $[\text{Ln}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$, de estrutura inédita, em que o complexo de Eu^{3+} referente a essa estrutura será descrito aqui como **2**. Esse complexo foi inspirado no trabalho de Malta e colaboradores (2001), que sintetizaram o complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4] \cdot 3\text{ClO}_4$.
- $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$, tratado neste capítulo como complexo **3**, foi baseado no trabalho de Malta e colaboradores (2001), em que realizaram o estudo teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4] \cdot 3\text{ClO}_4$.

Também foi realizada a modelagem computacional desses sistemas, por meio do cálculo das propriedades estruturais, eletrônicas e luminescentes, utilizando métodos de química quântica computacional, de modelos para determinação das taxas de transferência de energia, e da simulação computacional das equações de taxa para obtenção das propriedades fotofísicas (por exemplo, tempo de vida de emissão, rendimento quântico, luminância). Nesta etapa, foram realizados cálculos e determinação dos parâmetros de intensidade e do tempo de vida de emissão, baseados em metodologias recentes que utilizam os conceitos de polarizabilidade do recobrimento da ligação e da valência iônica específica (MOURA et al., 2015).

De fato, um dos sistemas investigados do ponto de vista computacional envolveu complexos dimetálicos e os aspectos relevantes para a seletividade na formação de compostos heterobinucleares. Esse estudo foi publicado no periódico *Inorganic Chimica Acta* e encontra-se no Apêndice A. A seguir, o 2 apresenta um

referencial teórico, oferecendo uma abordagem geral sobre luminescência e espectroscopia de íons lantanídeos. O 3 apresenta os sistemas, métodos e resultados referentes ao trabalho experimental, que envolveu desde a síntese até a obtenção das propriedades fotofísicas, e suas dependências com a temperatura. Também nesse Capítulo estão apresentadas as equações necessárias para o tratamento termométrico utilizando o espectro de excitação, devido aos diferentes mecanismos ED e MD que constituem as transições – estudo inédito até então. No Capítulo 4 estão apresentados os métodos para a realização da modelagem computacional dos compostos apresentados no Capítulo 3, que envolveu cálculos de estrutura molecular, das energias dos estados excitados dos ligantes nos complexos, cálculos das taxas de transferência de energia, proposição de um modelo cinético dos estados mais relevantes no processo de luminescência, e a resolução das equações de taxa para a determinação das propriedades fotofísicas (tempo de vida de emissão e rendimento quântico). Também os objetivos e justificativas para este estudo, os resultados obtidos, suas discussões e as conclusões gerais são apresentados.

1.1 TESE, HIPÓTESES E ESTRATÉGIAS

A principal hipótese dessa investigação científica considera que o tratamento detalhado das transições entre estados e dos processos de transferência de energia pode fornecer novos parâmetros termométricos com características aprimoradas, por exemplo, maior sensibilidade relativa e menores incertezas nas medições da temperatura. Além disso, esse tratamento poderá fornecer termômetro primário (com calibração conhecida) e/ou auto-referenciado (parâmetro termométrico independente da temperatura). Outra hipótese consiste na utilização de várias bandas para a definição de pelo menos dois parâmetros termométricos que fornecem validação independente da medição da temperatura. Em outras palavras, os parâmetros termométricos devem fornecer duas temperaturas que precisam ser iguais e, portanto, aumentar a exatidão da medida.¹ Essas hipóteses serão testadas e

¹ Esse tipo de comparação de resultados se trata de uma avaliação de exatidão. Ou seja, se os dois resultados são estatisticamente coincidentes para um dado nível de confiança podemos afirmar que há exatidão nas medidas. Logo, se dois ou mais parâmetros termométricos levassem aos mesmos resultados (valores de temperatura), isso seria uma forte indicação da exatidão dos valores. Não confundir com a precisão da medida que está associada à sua dispersão.

implementadas em sistemas contendo íons lantanídeos, pois a luminescência desses compostos e materiais pode ser descrita e modelada de maneira adequada. Logo, a tese consiste na utilização de compostos e materiais contendo íons lantanídeos para o desenvolvimento de termômetros primários (ou com calibração conhecida), auto-referenciados e com avaliação da exatidão das medições de temperatura, especialmente, em escala nanométrica.

Para testar essas hipóteses serão investigadas as propriedades fotofísicas de complexos com íons lantanídeos e suas dependências com a temperatura. Essa investigação foi experimental e teórica-computacional. Os complexos $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ (com $\text{Ln} = \text{Gd}$ e Eu) foram selecionados por possuírem estrutura e propriedades fotofísicas bem determinadas e estabelecidas. Em particular, os cálculos do complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ sugerem que estados tripletos apresentam energias entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} e, espera-se que as intensidades de emissão sejam fortemente dependentes da temperatura. Entretanto, como é sabido que complexos de Eu^{3+} com beta-dicetonatos geralmente sofrem fotodegradação, optou-se também por investigar os complexos inéditos $[\text{Ln}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$, com $\text{Ln} = \text{Gd}$ e Eu , que provavelmente não apresentam fotoinstabilidade. Ainda, a investigação desse tipo de complexo foi inspirada pelos resultados disponíveis na literatura para o complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4] \cdot 3\text{ClO}_4$. As dependências com a temperatura das propriedades fotofísicas, especialmente, as taxas de emissão radiativas e os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , foram investigadas com detalhes e modeladas teórica e computacionalmente. Com isso, espera-se obter uma compreensão mais profunda da dependência com a temperatura das grandezas moleculares associadas à luminescência e assim propor novos termômetros com propriedades aprimoradas. De fato, foi possível propor e desenvolver um termômetro promissor na predição de temperatura por meio das intensidades de transição do espectro de excitação, que apresenta calibração conhecida (termômetro primário), é auto-calibrável (possui um parâmetro termométrico independente da temperatura) e pode ter sua exatidão aferida utilizando dois ou mais parâmetros termométricos no mesmo espectro.

2 ASPECTOS GERAIS DE LUMINESCÊNCIA E ESPECTROSCOPIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS

2.1 ASPECTOS GERAIS

A excitação da matéria pode gerar diferentes mecanismos de luminescência (ou emissão de luz), os quais envolvem níveis de energia quantizados. Existem várias e específicas formas de excitação: (a) catodoluminescência, em que a excitação é por elétrons; (b) radioluminescência, excitação por raios-X, $-\alpha$, $-\beta$, ou $-\gamma$; (c) termoluminescência, por calor; (d) eletroluminescência, por campo elétrico ou corrente elétrica; (e) triboluminescência, por energia mecânica (atrito); (f) sonoluminescência, por ondas sonoras em líquidos; (g) quimioluminescência (ou bioluminescência), por reações químicas; e, a que será o foco desse estudo, (h) fotoluminescência, na qual a excitação é promovida por meio de fótons (ou radiação eletromagnética, especialmente, na região do UV) (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015). Dependendo do mecanismo de emissão, a luminescência pode ser do tipo fluorescência ou fosforescência, fenômenos que serão abordados com mais detalhe adiante.

Dentre os vários tipos de compostos que exibem luminescência, têm-se destacado os compostos de coordenação contendo íons lantanídeos, tanto na indústria (ZHANHENG, 2011; MASSARI; RUBERTI, 2013) quanto academicamente, tais como complexos de Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , e Dy^{3+} , comumente utilizados como sondas e materiais luminescentes, especialmente os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , que apresentam elevado rendimento quântico de luminescência, além de seus íons poderem se coordenar a ligantes em uma diversidade de estruturas e números de coordenação (BÜNZLI, 2015).

Os lantanídeos (Ln) são elementos químicos que constituem o 6º período da tabela periódica, do lantânio (La , $Z = 57$) ao lutécio (Lu , $Z = 71$), cujo número de oxidação mais comum é +3, e as configurações eletrônicas dos íons trivalentes Ln^{3+} são representadas por $[\text{Xe}]4f^n$, em que $n = 0$ a 14 ao longo da série dos lantanídeos. Em menor ocorrência, podem ser encontrados com estado de oxidação +2, cuja configuração eletrônica é dada por $[\text{Xe}]4f^{n+1}$, em que $n = 3, 5, 6, 9, 12, 13$, para, respectivamente, $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$, e para os demais íons lantanídeos a configuração é $[\text{Xe}]4f^n 5d^1$ ($n = 0, 1, 2, 7, 8, 10, 11, 14$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}$,

Er, Lu) (BÜNZLI & PIGUET, 2002; BÜNZLI, 2015). Também íons lantanídeos com estado de oxidação +4 podem ser encontrados, especialmente, Ce^{4+} , Pr^{4+} e Tb^{4+} .

Existe uma grande variedade de aplicações dos complexos de íons lantanídeos trivalentes no meio tecnológico, como em catalisadores automotivos, na indústria de vidro, ímãs permanentes, lasers etc.; e também no meio biológico, como em agentes de contraste para obtenção de imagens de ressonância magnética, fluoroimunoensaios ou em análises de temperaturas com termofósforos (BRITES et al., 2010; HANSEL, 2010; MARTINS & ISOLANI, 2005). Tais aplicações despertam o interesse no meio acadêmico, tanto experimental como teórico-computacional, para o desenvolvimento de novos materiais. Esses materiais geralmente se apresentam em uma das formas a seguir, nas quais estão destacados alguns exemplos:

- Solução: complexos de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} exibiram alta intensidade de luminescência e tempo de vida longo em água (que normalmente atua como supressor de luminescência) no estudo demonstrado por Petoud e colaboradores (PETOUD, COHEN, BÜNZLI, RAYMOND, 2003);
- Matrizes poliméricas: Lunstroot e colaboradores doparam uma matriz de uma blenda de poli(metil metacrilato) (PMMA) com complexos de Eu^{3+} e utilizaram um líquido iônico como plastificante. Tais materiais podem ser utilizados em dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs) ou em fibras poliméricas ópticas para transmissão de dados (LUNSTROOT et al., 2010);
- Zeólitas: são aluminossilicatos que formam materiais sólidos porosos, podendo ser utilizadas para catálise, captura ou adsorção de gases, etc. No trabalho realizado por Kynast e Weiler (1994) foram preparadas as zeólitas X e Y com vários graus de dopagem de íons Ce^{3+} , as quais exibiram elevado rendimento quântico de luminescência. As zeólitas se mostraram capazes de atuarem como hospedeiras adequadas de centros luminescentes (KYNAST; WEILER, 1994);
- MOFs (*Metal Organic Frameworks*): ou redes metal-orgânicas, pertencem à classe dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Geralmente, são sólidos cristalinos porosos, com boa estabilidade térmica, podendo ser ajustados de acordo com as propriedades desejadas. Esse ajuste geralmente é realizado na parte orgânica da MOF, enquanto a parte inorgânica também gera propriedades relevantes como luminescentes e catalíticas. O desenvolvimento de novas MOFs, especialmente, aquelas contendo íons

lantanídeos, Ln-MOFs, é relevante devido às suas estruturas, e estabilidades térmica e química (ROWSELL & YAGHI, 2004). Um exemplo é o trabalho de Oliveira e colaboradores (2013), em que eles sintetizaram e caracterizaram uma Ln-MOF tridimensional de Tm^{3+} ($[Tm_2(L)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$, $H_2L =$ ácido succínico), além de realizarem cálculos semiempíricos (Sparkle/AM1, /PM3 e /PM6) para modelar e comparar as geometrias de estado fundamental com as obtidas por raios-X.

2.2 LUMINESCÊNCIA E ESPECTROSCOPIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS

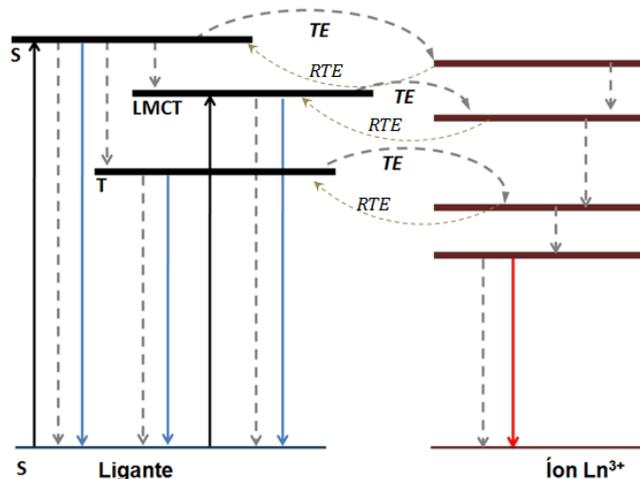
As principais características para o preparo e utilização dos materiais contendo íons lantanídeos são devido às suas propriedades ópticas, principalmente aquelas que envolvem fotoluminescência. A aplicabilidade desses materiais se deve ao fato de as transições eletrônicas intra-4f envolvidas na emissão apresentarem-se no espectro como linhas estreitas (comparáveis aos espectros atômicos), o que torna o material um dispositivo emissor com boa resolução e pureza de cor, além de também apresentarem tempos de vida de luminescência relativamente longos (da ordem de milissegundos). Isso ocorre porque a subcamada 4f está radialmente mais interna que as subcamadas cheias 5s e 5p, havendo, então, uma blindagem das interações dos elétrons na subcamada 4f com a vizinhança (BÜNZLI, 2015).

As transições f-f são proibidas por paridade (regra de Laporte), fazendo com que não ocorram transições intra-4f pelo mecanismo de dipolo elétrico. Entretanto, se o íon estiver na presença de um campo ligante sem centro de simetria, esta regra é relaxada. Com isso, a paridade da função 4f deixa de ser bem definida, e as transições tornam-se parcialmente permitidas (mecanismo conhecido por dipolo elétrico forçado). Quando o mecanismo envolvido é por dipolo magnético, algumas transições são permitidas, embora as intensidades sejam muito mais fracas que as transições por dipolo elétrico e da mesma ordem de grandeza que as intensidades por dipolo elétrico forçado. Além das transições intra-4f, há também as transições interconfiguracionais $4f^n-4f^{n-1}5d$ e as transições por transferência de carga (apresentadas com mais detalhes no decorrer do texto), ambas permitidas por Laporte e, portanto, seus espectros de absorção e emissão apresentam intensidades maiores e bandas mais largas. Entretanto, as transições interconfiguracionais, geralmente estão na região do UV-vácuo do espectro

eletromagnético, e por isso, não desempenham papel importante nas propriedades luminescentes, enquanto as transições por transferência de carga são relevantes somente para alguns íons lantanídeos (BÜNZLI, 2015).

Mesmo sendo proibida por paridade, é possível que ocorra a excitação diretamente nos níveis de energia do íon lantanídeo ao se utilizar fontes de alta intensidade (como *lasers*), mas a população do estado excitado terá pouco efeito na luminescência. Isso ocorre porque o coeficiente de absortividade molar dos íons lantanídeos trivalentes é muito baixo, geralmente, entre $0,1$ e $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Logo, mesmo que o rendimento quântico total alcance altos valores, a luminescência será pouco intensa. Diante disso, para que ocorra a excitação e, conseqüentemente, uma luminescência mais efetiva, um procedimento bastante eficiente consiste em coordenar o íon lantanídeo a ligantes cromóforos (em sua maioria ligantes orgânicos com ligações conjugadas, cujas absortividades molares são bem maiores), que absorvem energia e são capazes de transferir energia de maneira eficiente ao íon, ou seja, os ligantes sensibilizam o íon lantanídeo (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015; WEISSMAN, 1942). O diagrama de Jablonski simplificado, mostrado na Figura 1, ilustra os principais processos, inclusive de transferência de energia, que podem ocorrer em complexos com íons lantanídeos.

Figura 2– Diagrama de Jablonski simplificado ilustrando o efeito antena; "S", "T" e "LMCT" são referentes aos estados excitados singlete, tripleto e de transferência de carga ligante-metal; "TE" refere-se ao processo de transferência de energia ligante-metal e RTE ao processo de retrotransferência de energia; as setas cheias e tracejadas referem-se a processos radiativos e não radiativos, respectivamente.



Fonte: de SOUZA (2014, p. 29).

Para que um ligante atue como um bom sensibilizador do íon lantanídeo, é necessário que seus níveis de energia (doadores) estejam um pouco acima dos

níveis do íon. Para o caso do íon Eu^{3+} , por exemplo, o estado emissor (primeiro estado excitado) é o $^5\text{D}_0$, com energia em aproximadamente 17300 cm^{-1} . Então, para que possa transferir energia para o Eu^{3+} , o ligante deve apresentar níveis de energia tripleto em aproximadamente $19000\text{-}20000 \text{ cm}^{-1}$. Esse requisito entre a energia do estado doador (ligante) e aceitador (íon lantanídeo) visa minimizar a taxa de retro-transferência de energia e, portanto, maximizar a eficiência de sensibilização. É importante enfatizar que os processos de transferência de energia também estão sujeitos às regras de seleção, e a condição energética não é o único requisito para uma sensibilização adequada do íon lantanídeo. Logo, outros estados excitados do íon, como por exemplo, $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_1$, são relevantes. O termo ^7F do estado fundamental do Eu^{3+} é desdobrado pelo acoplamento spin-órbita em $^7\text{F}_J$ com J indo de 0 (de menor energia – estado fundamental) até 6 (maior energia) (BINNEMANS, 2015).

De acordo com o diagrama de Jablonski (Figura 2), as seguintes transições e processos de transferência de energia podem ocorrer a partir do ligante (COTTON, 2006):

- 1) Absorção no ligante: inicialmente, o ligante, em seu estado fundamental, com multiplicidade igual a 1 (singleto, S), absorve energia (ou fóton) do feixe de radiação eletromagnética incidente e sofre transição para estado(s) excitado(s) de mesma multiplicidade. Normalmente, essa transição é bastante intensa em cromóforos de sistemas conjugados.
- 2) Absorção ou emissão via banda de transferência de carga (CT): as bandas CT ocorrem entre estados localizados no íon e no ligante. Por exemplo, partindo-se de um estado inicial localizado no ligante, representado como " Ln^{3+}L^0 ", uma transição para um estado localizado no íon, representado como " Ln^{2+}L^+ ", corresponde à uma transferência de densidade eletrônica do ligante para o íon, sendo esta transição denominada de LMCT (do inglês, *ligand-to-metal charge transfer*). A LMCT será relevante quando tiver energia próxima a dos estados localizados nos ligantes e no íon. Para isso, o estado final " Ln^{2+}L^+ " deverá ter baixa energia, ou seja, o ligante deve ter energia de ionização pequena e o íon Ln^{3+} uma elevada afinidade eletrônica. Em outras palavras, quanto mais estável for a configuração Ln^{2+} , mais relevante será a LMCT, que é o caso dos íons Eu^{3+} ($\text{Eu}^{2+} 4f^7$) e Yb^{3+} ($\text{Yb}^{2+} 4f^{14}$). Similarmente, quando o estado inicial está localizado no íon

("Ln³⁺L⁰") e o estado final no ligante ("Ln⁴⁺L⁻") a transição é denominada de MLCT (do inglês, metal-to-ligand charge transfer). Esta transição é relevante para os íons Ce³⁺ (Ce⁴⁺ 4f⁰) e Ce³⁺ (Tb⁷⁺ 4f⁷) coordenados a ligantes com elevada afinidade eletrônica. As bandas CTs são bastante intensas quando comparadas às transições intra-4f, já que são permitidas pela regra de Laporte, além de serem muito mais largas, pois envolvem grande contribuição dos ligantes e são, portanto, susceptíveis ao alargamento vibracional e de interações (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015).

- 3) Conversão interna: são as transições não-radiativas entre estados que possuem a mesma multiplicidade de spin. Essa transição é mais eficiente quando os níveis eletrônicos estão próximos o suficiente para que haja superposição dos estados vibracionais.
- 4) Cruzamento intersistema: são as transições não-radiativas entre estados que possuem diferentes multiplicidades de spin. Essas transições são relevantes para sistemas com átomos pesados (ou melhor, com elevado número atômico), pois apresentam elevados valores da constante de acoplamento spin-órbita, como no caso de complexos com íons lantanídeos.

A partir da absorção de energia pelo ligante, vários processos podem ocorrer, os quais podem favorecer ou suprimir a luminescência dos complexos. As transições não-radiativas (relaxação fônica, conversão interna e cruzamento intersistema) suprimem o efeito de luminescência, e são, normalmente, intensificadas pelo aumento da temperatura. O decaimento não-radiativo pode ocorrer a partir dos estados do ligante, da LMCT ou a partir dos estados excitados do íon (BÜNZLI, 2015).

Os decaimentos radiativos (luminescência) podem ser do tipo fluorescência (em que o nível emissor é de mesma multiplicidade que o nível fundamental), com tempo de vida na ordem de 10⁻⁹ – 10⁻⁷ s; ou fosforescência (o nível emissor é de multiplicidade diferente do nível fundamental, por exemplo, do estado tripleto, T, para o singleto, S, no ligante ou ⁵D₀ para ⁷F₂ no Eu³⁺) e o tempo de vida é longo, na ordem de 10⁻³ – 10⁻² s, ou mais. Complexos de íons lantanídeos exibem um tempo de vida relativamente longo, da ordem de milissegundos, então, o efeito é chamado simplesmente de luminescência (BÜNZLI, 2015).

Como mencionado, três tipos de transições ópticas são importantes em complexos com íons lantanídeos: as transições permitidas por Laporte f–d e por transferência de carga (CT), e as transições proibidas por Laporte f–f, descritas a seguir:

- (i) As transições interconfiguracionais $4f^n-4f^{n-1}5d^1$ ocorrem com energias nas regiões do ultravioleta (UV) e ultravioleta de vácuo (UUV). O desdobramento do campo ligante decorrente da extensão dos orbitais 5d pode levar os subníveis Stark em direção à região do visível – esse tipo de processo ocorre principalmente em complexos com Ce^{3+} e Eu^{2+} . Tais transições f–d são largas e intensas, e o estado excitado $4f^n5d^1$ possui tempo de vida curto, da ordem de 10–100 ns (BÜNZLI, 2015).
- (ii) As transições LMCT sensibilizam a luminescência de fósforos inorgânicos contendo íons lantanídeos, com bandas aparecendo na região espectral do UV e UUV. Os íons trivalentes Sm^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} , assim como os íons tetravalentes Ce^{4+} e Tb^{4+} , por terem menores potenciais de redução, possuem as transições LMCT com energias mais baixas (nas regiões do UV e UUV, por exemplo, 200-250 nm para a transição $2p(O) \rightarrow 4f^n$), sendo que a energia dessas transições pode ser modulada pela natureza dos ligantes coordenados ao íon, bem como pela natureza do íon. A presença dessas bandas CT mais baixas em energia e elevadas intensidades geralmente leva à sobreposição com as bandas largas e intensas dos ligantes, tornando-as difíceis de serem detectadas e mensuradas. As bandas MLCT em compostos com íons lantanídeos são raramente observadas por corresponderem a estados de energias mais altas, com exceção do Ce^{3+} e Tb^{3+} que é facilmente oxidado a Ce^{4+} e Tb^{4+} promovendo a transição $4f^1 \rightarrow$ ligante e $4f^8 \rightarrow$ ligante, como, por exemplo, $4f^1 \rightarrow \pi^*$ (pirazina) no complexo tris(pirazina-2-carboxilato)cério(III) em solução (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015; VOGLER & KUNKELY, 2006).
- (iii) Transições intra-4f: as transições eletrônicas são descritas pelos operadores de dipolo elétrico (ED) de paridade ímpar, dipolo magnético (MD) de paridade par, e de quadrupolo elétrico (EQ), também de paridade par. Pela regra de seleção de Laporte, apenas transições de paridades opostas possuem intensidades diferentes de zero. Desta forma, as

transições f–f apresentam estados com a mesma paridade e são, portanto, proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico. Entretanto, como já mencionado, sob a influência de um campo ligante sem centro de simetria, pode haver uma mistura dos estados eletrônicos de paridades opostas, relaxando a regra, e a transição passa a se tornar de paridade parcialmente permitida – esse processo é chamado de transições por dipolo elétrico forçado. Ainda, há o mecanismo de acoplamento dinâmico, que considera os efeitos do ambiente químico que cerca o íon lantanídeo, sendo representado por meio da indução dos dipolos pela radiação incidente e pela mudança na densidade de carga que causada pelas transições intraconfiguracionais f–f. Esses mecanismos estão descritos com mais detalhes no Capítulo 4. As transições por dipolo magnético são permitidas, mas com intensidade muito baixa, apresentando-se no espectro com intensidade similar ao mecanismo de transição por dipolo elétrico forçado. As transições por quadrupolo elétrico são também permitidas, mas são fracas e difíceis de serem identificadas. (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015).

A teoria de Judd-Ofelt, descrita brevemente a seguir, é um marco no entendimento da natureza das transições eletrônicas f–f em compostos com íons lantanídeos e suas intensidades.

2.2.1 Teoria de Judd-Ofelt

Em 1962, Judd (1962) e Ofelt (1962), independentemente, descreveram modelos similares para a obtenção das intensidades das transições intra-4f em espectros de lantanídeos no estado sólido e em soluções. A partir do íon livre, perturbado pelo campo ligante ao qual o íon está submetido, Judd e Ofelt, após fazerem algumas suposições, demonstraram que as intensidades das transições intra-4f pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado e pelo mecanismo de acoplamento dinâmico podem ser descritas por apenas três grandezas Ω_2 , Ω_4 , e Ω_6 , denominados de parâmetros de intensidade, que podem ser ajustados utilizando os espectros experimentais ou estimados com modelos teóricos. Os demais termos e grandezas são obtidos de expressões analíticas, geralmente, elementos de matriz tabelados. As intensidades das transições intra-4f pelo mecanismo de dipolo

magnético podem ser calculadas usando apenas as funções de onda 4f do íon livre e elementos de matriz tabelados. Os parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 , e Ω_6) têm sido interpretados em termos das contribuições covalentes nas ligações Ln–ligantes (BÜNZLI, 2015, WALSH, 2006).

As principais suposições consideradas na teoria de Judd-Ofelt são: (a) os estados eletrônicos são degenerados no número quântico J ; (b) a diferença de energia entre os níveis eletrônicos é aproximada pela diferença das energias dos baricentros das subcamadas 4f e 5d; (c) todos os subníveis do campo ligante estão igualmente populados; e (d) o material é isotrópico. Com exceção de alguns íons, como, por exemplo, Tb^{3+} e Pr^{3+} , a teoria é bem acurada, e, conhecidos os parâmetros de intensidade, a probabilidade de transição entre dois estados com números quânticos J e J' ($A_{JJ'}$) pode ser determinada e, conseqüentemente, o tempo de vida radiativo (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015).

Pela teoria de Judd-Ofelt, a força de dipolo elétrico (D_{ED}) de uma transição f–f (dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico) entre os estados ΨJ e $\Psi' J'$ é descrita por (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015):

$$D_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle \Psi J || U^{\lambda} || \Psi' J' \rangle \right|^2, \quad (2)$$

em que e é a carga elementar, Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (em cm^2) e U^{λ} são os tensores irredutíveis do operador de dipolo elétrico. Esses e outros elementos de matriz foram determinados e publicados por W. T. Carnall e colaboradores (1978) para íons trivalentes de terras raras do Pr^{3+} ao Er^{3+} dopando LaF_3 .

A força de dipolo magnético é dada por (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015):

$$D_{MD} = \left(\frac{eh}{4\pi m_e c} \right) \left| \langle \Psi J || L + 2S || \Psi' J' \rangle \right|^2 \quad (3)$$

em que L e S correspondem, respectivamente, ao operador momento angular orbital total e operador momento de spin total, h é a constante de Planck, m_e é a massa do elétron e c é a velocidade da luz no vácuo.

Uma vez determinados os parâmetros de intensidade, a probabilidade de transição radiativa, $A(\Psi J, \Psi' J')$, entre os estados excitados pode ser obtida como (BINNEMANS, 2015; WALSH, 2006):

$$A(\Psi J, \Psi' J') = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} D_{ED} + n^3 D_{MD} \right], \quad (4)$$

em que $\tilde{\nu}$ é o número de onda médio da transição (cm^{-1}), J é o momento angular total do estado excitado e, portanto, $(2J+1)$ é a degenerescência do estado inicial (1, para o caso do estado inicial ser o 5D_0) (BINNEMANS, 2015; WALSH, 2006). Desse modo, os parâmetros de intensidade podem ser utilizados para calcular as probabilidades de transição por dipolo elétrico entre níveis 4f dos íons lantanídeos e os tempos de vida de estados excitados. As probabilidades de transição por dipolo magnético são calculadas separadamente, já que este tipo de transição está presente em apenas algumas transições (WALSH, 2006) e utilizam a função de onda do íon livre.

Em resumo, a teoria de Judd-Ofelt permite descrever as intensidades das transições intra-4f (por dipolo elétrico) com apenas três parâmetros, a partir dos quais várias propriedades relevantes são obtidas, como o tempo de vida radiativo de um estado excitado.

2.2.2 Regras de Seleção

As regras de seleção determinam se uma transição eletrônica é potencialmente permitida ou proibida. Para transições eletrônicas em íons lantanídeos, estas regras estão resumidas nos pontos a seguir (HOLLAS, 2004):

- $\Delta L = 0, \pm 1$, em que L é o momento angular orbital total dos termos, $^{2S+1}\{L\}$, associados aos estados inicial e final. Por exemplo, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é permitida por essa regra de seleção, pois $\Delta L = \pm 1$.
- $\Delta S = 0$, em que S é o momento angular de spin total dos termos, que dá origem à multiplicidade $(2S+1)$. Portanto, apenas transições eletrônicas de mesma multiplicidade de spin são permitidas, como, por exemplo, singleto \rightarrow singleto e tripleto \rightarrow tripleto. Entretanto, a regra é relaxada também para $\Delta S = \pm 1$ devido ao acoplamento spin-órbita que é significativo para elementos pesados como os íons lantanídeos. Logo, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, observada em íons Eu^{3+} , por exemplo, é proibida por essa regra de seleção, mas é relaxada devido ao elevado valor da constante de acoplamento spin-órbita no európio. Note que a transição singleto \rightarrow tripleto nos ligantes

também é proibida por essa regra de seleção, entretanto, devido à proximidade ao íon lantanídeo ela é relaxada e pode ser observada.

- Regra da paridade (ou de Laporte): para sistemas com centro de inversão, os estados eletrônicos apresentam paridade definida par, representada por g , ou ímpar, representada por u . Como o operador de dipolo elétrico tem paridade ímpar, a paridade do momento de dipolo de transição será: $\Gamma_i \otimes u \otimes \Gamma_f$. Logo, as paridades dos estados inicial e final tem que ser opostas para fornecer $\Gamma_i \otimes \Gamma_f = u$, tal que $u \otimes \Gamma_i \otimes \Gamma_f = u \otimes u = g$ e o integrando do momento de dipolo de transição seja par e a integral não se anule por paridade. Entretanto, essa regra pode ser relaxada se o centro de simetria for eliminado, e a transição passa a ser vibronicamente permitida (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2015).
- $|\Delta J| \leq 6$ para transições por dipolo elétrico (forçado ou FED - *forced electric dipole* e acoplamento dinâmico ou DC - *dynamic coupling*), se J ou $J' = 0$, e $\Delta J = 0, \pm 1$ para transições por dipolo magnético (MD - *magnetic dipole*), exceto $J = J' = 0$, em que J corresponde ao momento angular total do nível, e J e J' representam o momento angular total dos estados inicial e final, respectivamente. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu^{3+} , por exemplo, é proibida pelo mecanismo de dipolo elétrico (forçado - FED e acoplamento dinâmico DC), mas é permitida por dipolo magnético (MD) devido à interação do campo magnético da radiação eletromagnética com o dipolo magnético da molécula.

As regras de seleção para as transições intra- $4f$ estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1– Regras de seleção segundo a teoria de Judd-Ofelt.

Transições por dipolo elétrico (FED e DC)	Transições por dipolo magnético (MD)
$ \Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
$ \Delta L \leq 6$	$\Delta L = 0$
$ \Delta J \leq 6$ e $ \Delta L = 2, 4$ e 6 se J ou $J' = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$, exceto $J = J' = 0$

Fonte: BINNEMANS (2015, p. 7).

2.2.3 Rendimento Quântico e Tempo de Vida de Luminescência

Os processos de emissão e absorção radiativa envolvendo transições $f \rightarrow f$ podem ser descritos pelos mecanismos de dipolo elétrico (forçado e acoplamento

dinâmico) e de dipolo magnético, cujas as regras de seleção obtidas pela teoria de Judd-Ofelt são dadas na Tabela 1. Os parâmetros que caracterizam as emissões radiativas dos estados dos íons Ln^{3+} são o tempo de vida do estado emissor (τ_{obs}) e o rendimento quântico de luminescência (Q). O tempo de vida corresponde ao tempo necessário para a que população do estado emissor decresça pelo fator $1/e$ (em que $e \cong 2,71828$ é a base do logaritmo natural) do seu valor inicial, enquanto o rendimento quântico é a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos (Equação 5). Para um estado emissor isolado num sistema homogêneo, o tempo de vida corresponde ao inverso da taxa total de decaimento do estado emissor (k_{obs}), conforme Equação 6 (BÜNZLI, 2015).

$$Q = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} \quad (5)$$

$$\tau_{obs} = \frac{1}{k_{obs}} \quad (6)$$

Se a excitação ocorrer diretamente nos níveis do íon lantanídeo (e não a partir do ligante), então Q passa a ser denominado de rendimento quântico intrínseco (ou Q_{Ln}^{Ln}), dado pela Equação 7 (BÜNZLI, 2015):

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{k_{rad}}{k_{obs}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}}, \quad (7)$$

em que k_{rad} corresponde à taxa radiativa e τ_{rad} ao tempo de vida associado somente ao decaimento radiativo.

Mais detalhes acerca desses parâmetros e de outros que envolvem luminescência serão abordados no Capítulo 3.

2.3 INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA DO Eu^{3+}

O íon Eu^{3+} tem configuração eletrônica representada por $[\text{Xe}]4f^6$, de modo que existem 3003 diferentes formas (microestados) dos 6 elétrons na subcamada 4f serem arranjados nos quatorze spin-orbitais (BINNEMANS, 2015).

A degenerescência da configuração $4f^6$ é parcialmente ou totalmente removida por perturbações no íon Eu^{3+} , tais como, repulsão eletrônica, acoplamento spin-órbita, campo cristalino etc. Após a introdução da repulsão eletrônica, os 3003 microestados da configuração $4f^6$ são agrupados em 119 termos caracterizados pelo momento angular de spin total S , pelo momento angular orbital total L e por um

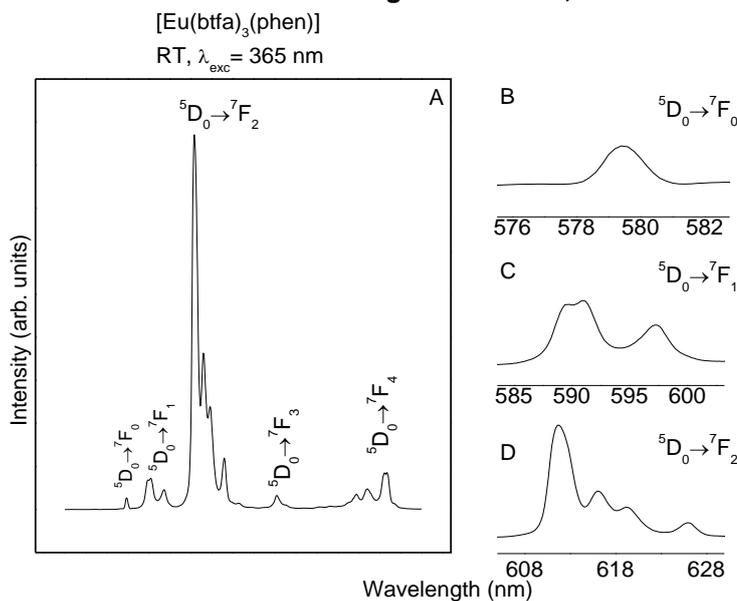
número quântico adicional τ , a saber, $^{(2S+1)}\{L\}(\tau)$. A degenerescência de cada termo é $(2S+1)(2L+1)$ e τ é um número quântico adicional para diferenciar termos com idênticos S e L , como, por exemplo, os termos $^5D(1)$, $^5D(2)$ e $^5D(3)$ do Eu^{3+} . Esse número quântico adicional τ indica a “paternidade” dos termos num esquema hierárquico de determinação dos termos de uma configuração $4f^n$, a partir dos termos da configuração $4f^{n-1}$. Para o caso do íon Eu^{3+} , os termos $^5D(1)$, $^5D(2)$ e $^5D(3)$ apresentam energias muito distintas e, geralmente, somente o termo $^5D(1)$ é considerado e denominado simplesmente como 5D . A multiplicidade de spin segue a nomenclatura do tipo singlete, dubleto, tripleto, quarteto, quinteto, sexteto, septeto para $2S + 1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, respectivamente, em que septeto é a multiplicidade do estado fundamental (7F) do íon Eu^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^6$) correspondendo aos seis elétrons desemparelhados (BINNEMANS, 2015).

A interação spin-órbita quebra a degenerescência dos termos $^{(2S+1)}\{L\}(\tau)$ em $2J + 1$ níveis, em que J é o momento angular total do nível, e cuja degenerescência é dada por $2J + 1$ e os valores possíveis para J são $L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$. Para o estado fundamental (7F) do íon Eu^{3+} tem-se $J = 0$ a 6 e para o primeiro estado excitado 5D $J = 0$ a 4 . A ordem energética dos níveis é $^7F_0 < ^7F_1 < \dots < ^7F_6$ e $^5D_0 < ^5D_1 < \dots < ^5D_4$, pois a configuração $4f^6$ tem número de elétrons menor que o valor de metade da subcamada cheia. A interação spin-órbita causa a quebra de degenerescência entre os níveis de energia com diferentes J , e essa degenerescência $2J + 1$ dos níveis pode ser removida parcialmente ou totalmente pelo efeito do campo cristalino de acordo com a simetria ao redor do íon (BINNEMANS, 2015).

Os sinais espectrais são característicos de cada íon lantanídeo. O íon Eu^{3+} é bastante estudado e conhecido na literatura por sua intensa luminescência na região do vermelho. Além disso, os parâmetros de intensidade são bastante acurados para esse íon, assim como o estado fundamental (7F_0) e o principal estado emissor (5D_0) são não degenerados ($J = 0$) (BINNEMANS, 2015). A Figura 3 mostra um espectro de luminescência do complexo $[\text{Eu}(\text{btf})_3(\text{phen})]$ na temperatura ambiente.

Figura 3– Espectro de luminescência do complexo [Eu(btfa)₃(phen)] na temperatura ambiente, com excitação em 365 nm, obtido no laboratório BSTR do dQF-UFPE em janeiro de 2017.

Síntese: Laboratório de Metodologias e Síntese, dQF-UFPE.



Fonte: A autora (2019).

Experimentalmente, para a obtenção do espectro de luminescência, fixa-se o comprimento de onda de excitação e mensura-se a intensidade de emissão em função do comprimento de onda da emissão. As transições observadas nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} na região visível correspondem às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0$ a 4). As demais transições estão fora da região do visível (no infravermelho próximo) e não são normalmente mensuradas por estarem fora da região de trabalho do espectrofluorímetro utilizado. Convencionalmente, as transições são descritas com o estado excitado de mais alta energia do lado esquerdo e o de mais baixa energia do lado direito; por exemplo, para o espectro de luminescência, escreve-se $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, enquanto para o espectro de excitação, escreve-se $^5\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_1$ (BINNEMANS, 2015).

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (ou 0-0) é proibida pela teoria de Judd-Ofelt. Entretanto, essa transição frequentemente aparece como uma banda fraca em espectros de emissão de compostos contendo íons Eu^{3+} . O relaxamento da regra de seleção pode ser entendido em termos da mistura de estados com diferentes J s causada pela perturbação do campo cristalino ou pela mistura de estados de transferência de carga com mais baixa energia com as funções de onda da configuração $4f^6$. Assim, no primeiro caso, por exemplo, a função de onda do estado $^7\text{F}_0$ passa a ter

contribuições dos estados com $J = 2, 4, \text{ e } 6$. Uma característica da transição 0-0 é que sua presença no espectro é um indicativo que o íon Eu^{3+} ocupa um ambiente com simetria C_{nv} , C_n ou C_s . Tal transição é bem fraca para a maioria dos complexos de Eu^{3+} , sendo mais intensa na presença de β -dicetonatos no sítio de simetria C_3 . Além disso, essa transição é útil na determinação da presença de sítios não equivalentes em uma matriz cristalina, ou para indicar que há várias espécies diferentes de Eu^{3+} , já que os níveis 5D_0 e 7F_0 não são degenerados (BINNEMANS, 2015). Vale ressaltar que o número de bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não reflete o número de sítios Eu^{3+} distintos em um cristal, visto que podem existir transições não observáveis, como aquelas associadas aos sítios que possuem simetrias diferente de C_{nv} , C_n ou C_s . A investigação de sítios diferentes pode ser alcançada por meio da excitação seletiva nos diferentes sítios utilizando-se uma fonte de laser ajustável, e, com isso, pode-se determinar o espectro de luminescência dos sítios individuais (TANNER, 2013).

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (ou 0-1) é permitida somente pelo mecanismo de dipolo magnético e, portanto, sua intensidade integrada total é praticamente independente do ambiente em torno do íon Eu^{3+} . Essa intensidade é normalmente considerada constante e é utilizada como referência no cálculo de áreas integradas no espectro de luminescência. Essa transição também pode indicar a presença de diferentes sítios não equivalentes se o espectro apresentar mais linhas do que o esperado para o íon Eu^{3+} em determinado centro de simetria (por exemplo, são 3 linhas para o íon em centros de baixa simetria – é possível ver na tabela 4 da referência BINNEMANS, 2015). Entretanto, deve-se ter o cuidado de não confundir com transições relativas à ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em casos em que a separação entre os níveis for grande. Assim, se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não se apresentar no espectro, esta transição pode ser utilizada para detecção de múltiplos sítios. Se no espectro de emissão na região visível só houver essa transição, significa que o íon encontra-se em um centro de inversão. Caso haja outras, sendo muito mais intensa, o íon se encontra em um sítio próximo a um centro de inversão.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (ou 0-2) é considerada hipersensível, pois tem intensidade altamente dependente da simetria do íon Eu^{3+} e da natureza dos seus ligantes, obedecendo às regras de seleção $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ e $|\Delta J| \leq 2$. Normalmente, a intensidade dessa transição é aplicada para medir a assimetria do sítio do íon, além de ser a responsável pela cor vermelha luminescente dos

luminóforos de Eu^{3+} e por possuir valor de intensidade proporcional ao parâmetro Ω_2 de Judd-Ofelt (BINNEMANS, 2015).

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (ou 0-3) é normalmente muito fraca por ser proibida pela teoria de Judd-Ofelt, entretanto, pode ganhar intensidade devido à mistura de estados com diferentes J 's causada por uma forte perturbação do campo cristalino. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (ou 0-4) é permitida pelas regras de seleção da teoria de Judd-Ofelt, mas, devido à transição ocorrer em uma região espectral de baixa sensibilidade das fotomultiplicadoras, pode apresentar intensidades erroneamente muito baixas ou muito elevadas, sendo sempre necessárias correções no espectro de luminescência. As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (ou 0-5) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (ou 0-6) são pouco discutidas na literatura, por estarem fora das regiões espectrais de trabalho da maioria dos espectrofluorímetros. Além disso, apresentam normalmente intensidades muito baixas e, por esses motivos, nos espectros de luminescência só são registradas as transições de 0-0 até 0-4 (BINNEMANS, 2015).

Com relação à emissão a partir de estados excitados mais elevados, apenas em alguns espectros, tais como aqueles obtidos de redes de matrizes inorgânicas, a luminescência pode ocorrer a partir dos níveis emissores ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$ e ${}^5\text{D}_3$, sendo as transições a partir deste último raramente observadas. A maioria das transições ocorre a partir do nível emissor ${}^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} , principalmente em compostos moleculares, devido às densidades de estados vibracionais com amplo intervalo de energia que auxiliam no decaimento não radiativo dos estados excitados para o estado ${}^5\text{D}_0$ (BINNEMANS, 2015).

3 TERMOMETRIA EM ESCALA NANOMÉTRICA COM NOVOS MATERIAIS LANTANÍDICOS

Inicialmente, este capítulo abordará alguns trabalhos da literatura a respeito da termometria por luminescência, utilizando diferentes parâmetros, tais como os espectros de luminescência e tempo de vida. Como será visto, ainda não há trabalhos na literatura que utilizem os dados das intensidades de transição intra-4f (ou nos ligantes) dos espectros de excitação, uma vez que são necessárias deduções de equações devido aos diferentes mecanismos (ED e MD) que envolvem tais transições em um único sistema. Em outras palavras, a maioria dos trabalhos publicados utilizam transições descritas por um único mecanismo do(s) espectro(s) de emissão, seja para sistemas envolvendo íons lantanídeos distintos (por exemplo, $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) ou para um mesmo íon. A proposta desse trabalho está em utilizar, além do espectro de excitação (algo inédito, até então), um único sistema para aplicação como termômetro, por meio de uma abordagem na qual novas equações foram desenvolvidas, nas quais podem ser utilizadas diferentes mecanismos, como será visto nos Resultados e Discussão. Essa abordagem permite obter um nanotermômetro primário (ou com calibração conhecida) com características de auto-referência, de modo que não se faz necessário acoplar nenhum outro sistema para a medição de temperatura.

A proposta inicial desse trabalho era a utilização dos tempos de vida de luminescência (em diferentes comprimentos de onda de excitação – nos ligantes e nos níveis intra-4f) como parâmetros termométricos para obtenção de nanotermômetros. Para isso, três sistemas foram selecionados, de modo a apresentarem energia do nível tripleto do ligante entre as energias dos níveis $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} . O primeiro sistema escolhido foi o $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)]$ (complexo **1**), sintetizado e caracterizado por Eliseeva e colaboradores (2011), o qual apresentou, experimentalmente, o valor do nível tripleto entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} . O complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ (complexo **3**) foi o segundo escolhido, por meio do trabalho de Malta e colaboradores (2001), que sintetizaram o complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4] \cdot 3\text{ClO}_4$, que também apresenta a característica da energia do nível tripleto do ligante entre as energias dos níveis $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} . Entretanto, uma vez sintetizado, no nosso trabalho, a caracterização estrutural desse sistema levou ao complexo **2**, $\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, que, obtido o seu similar com íon Gd^{3+} , e realizada a

caracterização por luminescência, foi verificado possuir energia do nível tripleto entre as energias dos níveis 5D_0 e 5D_1 do Eu^{3+} , como será visto nos resultados desse trabalho. Assim, para este Capítulo, os três sistemas estudados apresentam, além dos resultados termométricos, os dados de síntese e caracterização (estrutural e fotoluminescente).

Desse modo, esse Capítulo se divide em uma breve fundamentação teórica, em que são apresentados estudos da literatura sobre (i) termometria por luminescência utilizando íons Ln^{3+} ; (ii) os modelos de relaxação por multifônons, uma vez que processos não-radiativos são os mais influenciados pela temperatura; (iii) a dependência do índice de refração com a temperatura; e (iv) a dependência dos parâmetros de intensidade com a temperatura. A metodologia de síntese e das caracterizações realizadas nesse trabalho também serão abordadas na seção de Metodologia. Por fim, na seção de Resultados e Discussão, serão apresentados os resultados das sínteses e caracterizações, dos tempos de vida, além das deduções das equações que permitem a utilização de sistemas lantanídicos selecionados como nanotermômetro por meio da obtenção de espectros de excitação.

3.1 TERMOMETRIA UTILIZANDO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO

De modo geral, os espectros de excitação de íons lantanídeos são obtidos monitorando-se a intensidade de luminescência em função do comprimento de onda de excitação. A utilização mais comum do espectro de excitação é para determinar os comprimentos de onda de excitação mais adequados (mais intensos) para, então, medir o espectro de luminescência, ou para mostrar a presença ou ausência de transições entre os níveis (BINNEMANS, 2015), visto que é possível verificar quais são as transições observadas, os níveis que são populados, e, para análises envolvendo a dependência de temperatura, podem ser observadas as transições que aumentam ou diminuem devido à população ou despopulação de cada nível 4f a partir da variação da temperatura.

Para espectros de excitação de complexos de Eu^{3+} , algumas transições f-f podem ser observadas, dependendo da intensidade e da faixa de absorção dos ligantes (BINNEMANS, 2015):

- $^7F_6 \leftarrow ^7F_0$: transição permitida por dipolo elétrico (ED) entre 1850 e 2200 nm.

- ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_1$: transição permitida por dipolo magnético (MD) entre 585 e 600 nm.
- ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$: transição ED entre 570 e 585 nm.
- ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_1$: transição ED entre 530 e 540 nm, e é uma transição hipersensível.
- ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$: transição MD entre 520 e 530 nm, e é independente do ambiente.
- ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_1$: transição ED entre 470 e 480 nm.
- ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$: transição ED entre 460 e 470 nm, e é uma transição hipersensível.
- ${}^5D_3 \leftarrow {}^7F_1$: transição ED entre 410 e 420 nm.
- ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_1$: transição ED entre 400 e 410 nm, a qual geralmente se sobrepõe à transição ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$.
- ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$: transição ED entre 390 e 405 nm.
- ${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_1$: transição ED entre 365 e 370 nm.
- ${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_0$: transição ED entre 355 e 365 nm.

As transições que partem dos níveis 7F_1 ou 7F_2 precisam ser termicamente populadas para que sejam visualizadas no espectro de excitação, de modo que tais transições não aparecem em temperaturas criogênicas.

Ananias e colaboradores (2015) verificaram no espectro de excitação de Eu^{3+} e Tb^{3+} para o sistema $\text{Na}[(\text{Gd}_{0.8}\text{Tb}_{0.1}\text{Eu}_{0.1})\text{SiO}_4]$, monitorando os comprimentos de onda de emissão em 622 nm (Eu^{3+}) e 545 nm (Tb^{3+}) entre 296 K e 12 K, a dependência com a temperatura da transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (entre os níveis ${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_6$ do Tb^{3+} e ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$ do Eu^{3+}). Entretanto, a análise termométrica envolveu os espectros de emissão de Eu^{3+} e Tb^{3+} , em que o parâmetro termométrico Δ foi definido como sendo a razão entre as intensidades integradas ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ no Tb^{3+} e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ no Eu^{3+} , com sensibilidade relativa de $0,36\% \text{ K}^{-1}$ para temperatura ambiente, e para temperaturas criogênicas, o sistema apresentou melhor sensibilidade: por exemplo, $1,0\% \text{ K}^{-1}$ em 50 K – podendo ser um bom material, segundo os autores, para pesquisas e aplicações industriais em medidas de temperaturas criogênicas, como em indústrias aeroespaciais.

De fato, não encontramos relatos sobre a análise e utilização de espectros de excitação de íons lantanídeos em termometria. Esse será um aspecto relevante que será explorado nesse trabalho.

3.2 TERMOMETRIA UTILIZANDO ESPECTRO DE EMISSÃO

A dependência térmica da luminescência de um composto, formato da banda, energia, intensidade, ou do tempo de vida dos estados excitados pode ser utilizada para medições de temperatura. Um composto luminescente pode incluir sistemas como, por exemplo, (i) pontos quânticos (*quantum dots*), que são nanocristais (diâmetros em torno de 2 a 10 nm) de um material semicondutor, em que a alta relação superfície-volume resulta em propriedades como a dependência da fotoluminescência com a temperatura, que pode ser utilizada em termometria; (ii) matrizes híbridas orgânica-inorgânicas, que constituem uma gama de materiais com combinação de componentes orgânico e inorgânico, nos quais podem se ligar iônica, covalente ou por coordenação, como também por interações intermoleculares. Esses materiais possuem propriedades mecânicas e capacidades de processamento adequadas para utilização em sondas termométricas orgânicas e inorgânicas luminescentes; (iii) nanopartículas, em que nanomateriais dopados com íons lantanídeos vêm sendo utilizados em termometria, por exemplo, para investigação de atividades biológicas para diagnóstico e modalidades terapêuticas; e (iv) complexos contendo íons Ln^{3+} , que são foco desse trabalho (CARLOS, PALACIO, 2013).

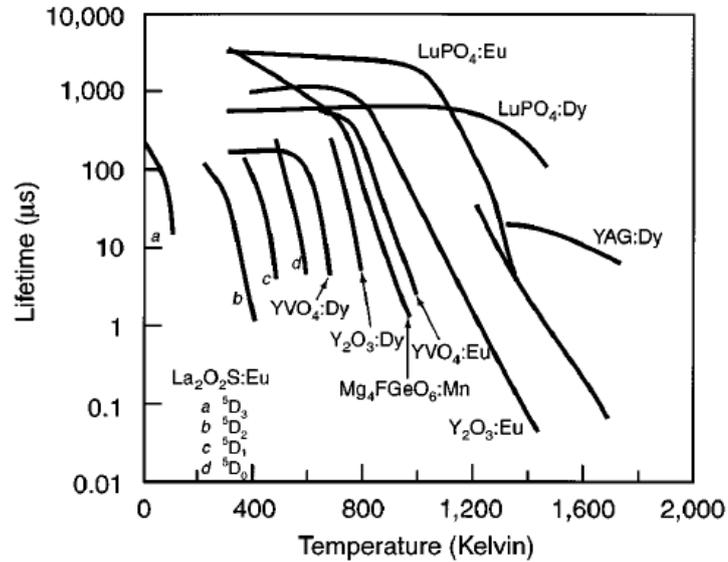
Para complexos contendo íons Ln^{3+} , as análises de termometria por luminescência são comumente realizadas por meio das intensidades observadas nos espectros de emissão. Essa metodologia pode ser utilizada, por exemplo, por meio da razão ou da diferença entre as intensidades de luminescência, em que uma das bandas de emissão é utilizada como referência, evitando, dessa forma, problemas associados à densidade da fonte de excitação que atinge a amostra. Entretanto, é importante enfatizar que os mecanismos de transferência e retrotransferência, e fatores como desativação por multifônons são dependentes da temperatura, e podem dificultar no controle e prevenção do comportamento de um determinado complexo, trazendo erros associados à amostra (CARLOS, PALACIO, 2013).

Alguns exemplos de aplicação de espectros de emissão em termometria já foram abordados na seção 3.1 desse trabalho: Brites e colaboradores (2010), que mapearam a temperatura de um circuito integrado utilizando os complexos $(Ln(btfa)_3(MeOH)(bpeta)]$, $Ln = Eu, Tb$, $btfa^- = 4,4,4$ -trifluoro-*l*-fenil-1,3-butanodionato e $bpeta = 1,2$ -bis(4-piridil)etano, em que a sensibilidade na faixa de 300-350 K foi alta o suficiente para permitir o uso de detectores portáteis comerciais para coletar os espectros de emissão, e relacioná-los a pequenas mudanças na temperatura por meio da razão entre as intensidades. Mais tarde, esses mesmos autores (BRITES et al., 2013) melhoraram a sensibilidade desse sistema, aumentando o gradiente do perfil da temperatura em 10 vezes.

3.3 TERMOMETRIA UTILIZANDO O TEMPO DE VIDA

Uma outra maneira bastante utilizada para relacionar características ou propriedades de um material com análises termométricas é por meio do tempo de vida de luminescência. O tempo de vida, definido na seção 4.5, é o tempo no qual a população de um estado excitado decai a $1/e$ do valor da população inicial, considerando as parcelas radiativa e não radiativa (tais como multifônicas, além de outras contribuições de supressão, como transferência de energia para outro(s) íon(s) Ln^{3+} , para o caso de dímeros ou redes). De modo geral, com aumento da temperatura, as taxas não radiativas aumentam, e, conseqüentemente, o tempo de vida diminui, principalmente para os casos em que as transferências de energia não ressonantes dependem da presença de fônons. A Figura 4, por exemplo, apresenta vários perfis da dependência do tempo de vida com a temperatura para vários luminóforos, demonstrando o comportamento de decaimento exponencial, em que a escolha do material para alguma aplicação específica depende do intervalo de temperatura a ser aplicado (ALISSON & GILLIES, 1997).

Figura 4– Dependência do tempo de vida de emissão com a temperatura para alguns luminóforos

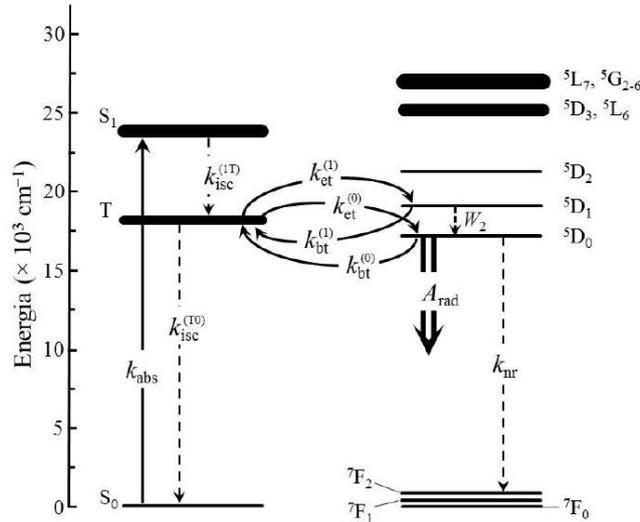


Fonte: ALLISON & GILLIES (1997, p. 2624).

Entretanto, há alguns casos em que o tempo de vida pode exibir pouca ou nenhuma dependência com a temperatura, como, por exemplo, no trabalho de Allison e colaboradores (1988), em que os valores de tempo de vida ($\sim 150 \mu\text{s}$) do material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, com monitoramento em 538 nm, não variaram com a temperatura no intervalo de 25 °C a 100 °C; ou, por exemplo, no caso em que o tempo de vida do material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ teve uma diminuição de menos que 3% entre as temperaturas 77,5 e 298 K (citado em CARLOS, PALACIO, 2016; ALLISON & GILLIES, 1997).

A dependência do tempo de vida com a temperatura envolve as transições e as taxas de transferência de energia, que são dependentes da temperatura, como exemplificada na Figura 5, para um sistema que apresenta o primeiro estado tripleto do ligante com valor de energia entre os níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , visto que tais taxas estão relacionadas ao tempo de vida, como será apresentado no Capítulo 4.

Figura 5– Esquematização de um sistema de estados do ligante e do íon Eu^{3+} , em que o valor de energia do estado tripleto do ligante está entre os níveis ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} . As setas cheias representam as transições radiativas, e as pontilhadas as transições não-radiativas; k_{abs} corresponde à taxa de absorção no ligante; $k_{\text{isc}}^{(1\text{T})}$ a taxa de cruzamento intersistemas entre o estado S_1 e T ; $k_{\text{isc}}^{(\text{T}0)}$ entre o estado T e S_0 ; $k_{\text{et}}^{(0,1)}$ são taxas de transferência de energia; $k_{\text{bt}}^{(0,1)}$ são as taxas de retrotransferência de energia envolvendo os estados ${}^5\text{D}_0$ e ${}^5\text{D}_1$; k_{nr} é a taxa de decaimento não-radiativa do estado emissor; e A_{rad} é a taxa de decaimento radiativa do estado emissor.



Fonte: A autora (2019).

A população do estado emissor é dependente da temperatura por meio das taxas de decaimento não-radiativo (k_{nr} , W_2 , $k_{\text{isc}}^{(\text{T}0)}$) e das taxas de transferência e de retrotransferência de energia ($k_{\text{et}}^{(0,1)}$, $k_{\text{bt}}^{(0,1)}$, respectivamente), as quais dependem da temperatura devido aos fatores de Boltzmann e aos mecanismos multifônons relacionados às diferenças de energia entre o estado tripleto dos ligantes e os estados ${}^5\text{D}_0$ e ${}^5\text{D}_1$, e entre os estados ${}^7\text{F}_1$ e ${}^7\text{F}_2$ e o estado fundamental ${}^7\text{F}_0$.

Essa dependência das taxas de transferência de energia $k_{\text{et}}^{(0,1)}$ com as populações térmicas dos estados ${}^7\text{F}_1$ e ${}^7\text{F}_2$ ocorre devido às regras de seleção de transferência de energia ligante- Ln^{3+} : $|\Delta J| = 2, 4, 6$ para os mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo, e $\Delta J = 0, \pm 1$ para o mecanismo de troca – em ambos os casos são excluídos os estados com $J' = J = 0$. Portanto, a transferência de energia para o estado aceitador ${}^5\text{D}_0$ tem que envolver os estados ${}^7\text{F}_1$ (mecanismo de troca, $|\Delta J|=1$) e ${}^7\text{F}_2$ (mecanismo dipolo-dipolo, $|\Delta J|=2$) do Eu^{3+} que são populados termicamente (SÁ, et al., 2000). Logo, essas taxas dependem dos fatores de Boltzmann $e^{-\Delta E_1/(k_{\text{B}}T)}$ e $e^{-\Delta E_2/(k_{\text{B}}T)}$, com $\Delta E_1 = E({}^7\text{F}_1) - E({}^7\text{F}_0)$ e $\Delta E_2 = E({}^7\text{F}_2) - E({}^7\text{F}_0)$. Além disso, pode-se ter uma transferência de energia do estado doador tripleto para o estado ${}^5\text{D}_1$.

Entretanto, como o estado tripleto tem energia menor que o estado 5D_1 para o sistema em questão, essa transferência de energia terá que ser termicamente ativada, cuja diferença de energia será compensada por (multi)fônons, sendo descrita por um termo exponencial $e^{-\Delta E_{1T}/(k_B T)}$, em que $\Delta E_{1T} = E({}^5D_1) - E(T)$. Adicionalmente, a retrotransferência de energia do estado 5D_0 para o estado T também dependerá da compensação por fônons, descrita $e^{-\Delta E_{T0}/(k_B T)}$, em que $\Delta E_{T0} = E(T) - E({}^5D_0)$. Logo, há várias taxas dependentes da temperatura, além das taxas não-radiativas envolvendo estados intra-ligante e intra-4f: as taxas de decaimento não-radiativos k_{nr} , W_2 , $k_{isc}^{(T0)}$ são dependentes da temperatura de forma implícita, enquanto as taxas de transferência de energia $k_{et}^{(0,1)}$ e de retrotransferência $k_{bt}^{(0,1)}$ são explicitamente dependentes da temperatura por meio de fatores exponenciais (multifônons) relacionados às diferenças de energia entre o estado tripleto dos ligantes e os estados 5D_0 e 5D_1 , e entre os estados 7F_1 e 7F_2 e o estado fundamental 7F_0 .

São vários os estudos utilizando tempo de vida em termometria. Guo e colaboradores (2011), por exemplo, reportaram uma técnica termométrica por conversão ascendente (*up-conversion*) com faixa de temperatura de 300 a 1450 K baseada no tempo de vida dos estados ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} para o sistema Er^{3+}/Yb^{3+} co-dopado com ítrio (Y_2O_3). De acordo com os autores, o sistema apresentou ótima sensibilidade, e o tempo de vida diminuiu de 300 μs para 50 ns na faixa de temperatura entre 300 K e 1450 K. Em um outro exemplo, Lahoud e colaboradores (2016) mostraram para o complexo $[Eu(keto)_3(H_2O)]$, em que keto corresponde ao ligante quetoprofeno ou ácido propanoico 2-(3-benzoilfenil), que o tempo de vida do estado emissor 5D_0 do Eu^{3+} diminuiu quando o comprimento de onda de excitação varia de 560 a 465 nm. Quando a energia de excitação aumenta para comprimentos de onda menores que 395 nm, o tempo de vida aumenta e torna-se constante e igual a 0,68 ms. Outra característica desse sistema é a forte dependência do espectro de emissão com a temperatura, em que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do Eu^{3+} é deslocada em torno de 17 cm^{-1} para o azul.

Nikolic e colaboradores (2014) realizaram um estudo de comparação da metodologia LIR (*luminescence intensity ratio*) ou FIR (*fluorescence intensity ratio*) com aquela baseada no tempo de vida de luminescência, utilizando nanopartículas de TiO_2 dopadas com Eu^{3+} . Essa comparação foi baseada nas sensibilidades desse

sistema para ambos métodos empregados, a saber, para o tempo de vida, a sensibilidade relativa apresentou melhor resolução, entretanto, os valores de sensibilidade absoluta por LIR foram cerca de sete vezes maiores que os obtidos por tempo de vida.

3.4 MODELOS DE RELAXAÇÃO POR MULTIFÔNONS

Como apresentado anteriormente, as taxas não radiativas, inclusive as de retro-transferência de energia, são dependentes da temperatura devido ao mecanismo de compensação de energia por (multi)fônons. Logo, uma descrição qualitativa e quantitativa da dependência das propriedades fotofísicas com a temperatura requer um aprofundamento dos modelos baseados em multifônons.

3.4.1 Aproximações baseadas em um único fônon mediador

Os principais estudos envolvendo os íons lantanídeos são devido às suas propriedades luminescentes. Por isso, o foco é normalmente atribuído ao aumento das taxas radiativas e diminuição das não radiativas, pois essas últimas causam a redução do rendimento quântico de luminescência e geram calor. Tais processos não radiativos podem incluir supressão da luminescência devido ao efeito de concentração (BÜNZLI, 2015), em que os íons transferem energia entre si, assim como a relaxação cruzada e relaxação multifônica. Essa última é a principal responsável pelas perdas energéticas em materiais sólidos, visto que os átomos presentes na matriz hospedeira estão em constantes movimentos vibracionais, induzindo tais decaimentos não radiativos. Além disso, a relaxação por multifônon é independente da concentração dos íons incorporados no material, e está associada às transições de decaimento eletrônico de um nível excitado para outro com menor energia (PEZARINI, 2016; YU, et al., 2016).

As transições eletrônicas $4f$ que ocorrem entre estados adjacentes por meio de energia de rede (fônons) são devido às perturbações do campo ligante causadas por vibração na rede. As diferenças de energia entre esses estados podem ser maiores do que a energia de fônon máxima ($\hbar\omega_{\text{máx}}$, em que $\omega_{\text{máx}}$ é a frequência angular máxima do fônon) e, portanto, processos de ordem superior (por exemplo, emissão multifônica) são requeridos pela lei de conservação de energia, ou seja, $\hbar\omega$

= $\Delta E/p$, em que p é o número de fônons com energia $\hbar\omega$ necessária para compensar a diferença energética ΔE entre os estados (YU, et al., 2016).

Representando os estados eletrônicos por a e b , a taxa de transição não radiativa $W_{nr}(p)$ devido ao mecanismo de relaxação multifônica envolvendo p fônons (processo de ordem p -fônico) é dada por (YU, et al., 2016)

$$W_{nr}(p) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^p (n+1)^p 2^{2(p-1)} m^{2p} \frac{|\langle a|V'|b \rangle|^{2p}}{(\hbar\omega)^{2(p-1)}}, \quad (8)$$

em que m é o número de osciladores acoplados ao íon, n é o número de ocupação de fônons, M é a massa reduzida do sistema iônico em vibração dos m osciladores acoplados, ω é a frequência angular dos fônons com energia $\hbar\omega$, $\langle a|V'|b \rangle$ é o elemento de matriz associado à perturbação V' que fornece o campo cristalino médio (YU, et al., 2016). Essa expressão é deduzida a partir da regra de ouro de Fermi, que utiliza a teoria de perturbação de primeira ordem (ZHANG, LIU, 2016), além das seguintes aproximações: os acoplamentos entre os estados eletrônicos do íon Ln^{3+} e os vibracionais da rede (ou ligantes) são fracos, os elementos de matriz referentes associados ao campo cristalino pode ser aproximados por um valor médio, e que a taxa não radiativa pode ser calculada por meio da comparação das taxas do processo de decaimento p -fônon com $(p-1)$ -fônon (YU et al., 2016).

Com o aumento da temperatura, a emissão do fônon é estimulada, e a taxa de relaxação multifônica, $W_{nr}(T)$, aumenta de acordo com (RISEBERG, MOOS, 1968; YU, et al., 2016):

$$W_{nr}(T) = W(0)[1 + \bar{n}(T)]^p, \quad (9)$$

em que $\bar{n}(T)$ mostra a dependência com a temperatura e corresponde ao número de ocupação médio de fônons com energia $\hbar\omega_{\max}$, dado pela estatística de Bose-Einstein (MCQUARRIE, 2000).

$$\bar{n}(T) = \left(e^{\hbar\omega_{\max}/(k_B T)} - 1 \right)^{-1} \quad (10)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, com $k_B \cong 0,695035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Considerando a dependência de W_{nr} sobre o número de ocupação médio de fônons e combinando com a (in)dependência da temperatura, a taxa de relaxação pode se tornar:

$$W_{nr}(T) = \beta e^{\alpha \Delta E} \left(1 - e^{-\hbar\omega_{\max}/(k_B T)} \right)^{-\Delta E/(\hbar\omega_{\max})} \quad (11)$$

A Equação 11 é chamada de modelo-Reisfeld. Os parâmetros de relaxação não radiativa, tais como α e β , são normalmente tabelados para uma variedade de cristais (RISEBERG, MOOS, 1968; YU, et al., 2016).

3.5 DEPENDÊNCIA DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO COM A TEMPERATURA: ASPECTOS GERAIS

O índice de refração (n) é uma grandeza adimensional que descreve a propagação da luz em um determinado meio material, e é visto como uma função do comprimento de onda e da temperatura para um determinado material (BOZLEE, et al., 2002). Em materiais sólidos, a temperatura é um dos principais fatores que afetam o valor do índice de refração, em que os coeficientes termo-ópticos $\partial n/\partial T$ (ou $\partial \varepsilon/\partial T$) correspondem à mudança no índice de refração em função da temperatura, e podem ser estimados a partir da seguinte relação, conhecida como Clausius-Mossotti (BOSMAN, HAVINGA, 1963):

$$\frac{1}{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) = -\alpha \left[1 - \frac{V}{\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial V} \right)_T \right] + \frac{1}{3\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial T} \right)_v \quad (12)$$

em que α_m é a polarizabilidade macroscópica. As duas parcelas da equação são as principais contribuições em materiais iônicos, sendo que um coeficiente de expansão térmica α positivo resulta em um coeficiente termo-óptico negativo.

Em materiais iônicos com baixo ponto de fusão, a expansão térmica é alta e o coeficiente termo-óptico é negativo; se a expansão térmica é pequena (indicada por alto ponto de fusão, dureza e alto módulo de elasticidade), o coeficiente termo-óptico é positivo, e é dominado pela mudança de volume na polarizabilidade (típico de óxidos de alta temperatura). A expansão térmica não tem dependência com a frequência da radiação incidente no material, ao contrário da polarizabilidade.

O coeficiente de expansão térmica linear $\alpha(T)$ corresponde à variação fracional no comprimento devido à variação da temperatura:

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}, \quad (13)$$

e é dado em unidades de $1/K$. As unidades de comprimento são arbitrárias.

Cristais não isotrópicos possuem um coeficiente de expansão térmica diferente em cada direção principal, e em baixas temperaturas, o coeficiente é baixo, com $T \rightarrow 0$, aumentando com o aumento da temperatura.

3.6 PARÂMETROS DE INTENSIDADE E A TEMPERATURA

Os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$), também conhecidos como parâmetros de Judd-Ofelt (Capítulo 2) podem ser obtidos experimentalmente a partir do espectro de emissão ou absorção, ou teoricamente, como será descrito no próximo Capítulo.

Há uma certa dificuldade em medir as intensidades de emissão absolutas no âmbito experimental, uma vez que a maioria das intensidades de emissão são dependentes da preparação da amostra e das condições da medida. Entretanto, para o Eu^{3+} , é possível substituir as medidas absolutas por relativas, considerando a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (MD, que é independente do meio) como uma referência para as transições partindo do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ (BINNEMANS, 2015). A maioria dos elementos de matriz reduzida ($U^{(\lambda)}, \lambda = 2, 4, 6$) das transições, quando elevado ao quadrado, partindo do nível ${}^5\text{D}_0$ equivalem a zero, exceto para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($U^{(2)} = 0,0032$), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ($U^{(4)} = 0,0023$) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ($U^{(6)} = 0,00023$) (MOURA, et al., 2016). Desse modo, o cálculo experimental dos parâmetros de intensidade é feito pela razão entre a intensidade integrada da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_\lambda$ ($\lambda = 2, 4, 6$), $\int I_\lambda(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$, e a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, $\int I_1(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, geralmente, não é detectada, pois encontra-se fora da faixa de correção espectral da maioria dos detectores dos espectrofluorímetros. A relação entre os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) depende das taxas de emissão espontânea de Einstein, $A_{0\lambda}$ (BINNEMANS, 2015; MOURA et al., 2016; MALTA, 2008):

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi U^{(\lambda)}} \quad (14)$$

em que a correção de campo-local de Lorentz é $\chi = (n^2 + 2)^2/9$ (n é o índice de refração do meio), $U^{(\lambda)} = \langle {}^7\text{F}_\lambda || U^{(\lambda)} || {}^5\text{D}_0 \rangle^2$ é o elemento de matriz reduzida; e ω é a frequência angular da transição. Experimentalmente, as taxas $A_{0\lambda}$ podem ser determinadas como (BÜNZLI, 2015):

$$A_{0\lambda} = A_{01} \left(\frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \right) \quad (15)$$

quando as intensidades são obtidas a partir de medidas de potência. Quando as intensidades são obtidas a partir de número de fótons, então as taxas $A_{0\lambda}$ são determinadas como:

$$A_{0\lambda} = A_{01} \left(\frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \right) \quad (16)$$

De fato, os espectrômetros modernos trabalham, geralmente, no modo de contagem de fótons, portanto, deve-se utilizar a Equação 3-14 para a determinação das taxas radiativas.

Nessas duas últimas equações, A_{01} é a taxa da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permitida por dipolo magnético; $S_{0\lambda}$ é a área sob a curva de emissão; e $\nu_{0\lambda}$ é a energia de baricentro da transição (MOURA et al., 2016). Para o caso especial de sistemas com o íon Eu^{3+} , a taxa radiativa pode ser calculada de acordo com a Equação 51, a ser descrita no Capítulo 4, que depende da probabilidade de emissão espontânea para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ no vácuo, com valor de $A_{\text{MD}} = 14,65 \text{ s}^{-1}$, do índice de refração do meio e da razão entre a área total integrada do espectro de emissão corrigido do Eu^{3+} e a área integrada correspondente à banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (BINNEMANS, 2009, 2015; BÜNZLI, 2015). A taxa de transição MD, A_{01} , é estimada como sendo aproximadamente 50 s^{-1} , ou pode ser calculada por meio da Equação 17 (BRITO, et al., 2010):

$$A_{01} = A_{\text{MD},0} n^3 \nu_{01}^3 \quad (17)$$

em que $A_{\text{MD},0} = 14,65 \text{ s}^{-1}$ e corresponde à probabilidade de emissão espontânea para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (BINNEMANS, 2015)

O parâmetro Ω_2 é bastante sensível ao meio, uma vez que a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é também dependente do ambiente. Liang e colaboradores (2013), por exemplo, avaliaram a dependência dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 de um complexo contendo Eu^{3+} na matriz polimérica PMMA, e verificaram que não houve variação significativa do parâmetro termométrico com o aumento da temperatura. Entretanto, o sistema utilizado por eles apresenta ligantes volumosos (o β -dicetonato TTA e o dipirazoliltriazino, DPBT) ao redor do íon Eu^{3+} , mantendo a estrutura ao redor do íon quase constante. Vuković e colaboradores (2015), por sua vez, verificaram um aumento dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 nas temperaturas de 400 a 600 °C, seguida de uma leve diminuição ao atingir 650 °C.

De fato, os estudos ainda são escassos e preliminares com respeito à dependência dos aspectos dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt com a

temperatura. Este capítulo também visa analisar a dependência térmica dos parâmetros de intensidade, e o capítulo seguinte busca avaliar, teoricamente, quais os principais fatores que interferem nessa dependência.

3.7 OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo principal elaborar termômetros para medição da temperatura em escala nanométrica, utilizando a luminescência de íons lantanídeos trivalentes como parâmetro termométrico. Mais especificamente, pretendeu-se investigar as seguintes estratégias para o desenvolvimento de nanotermômetros:

a. controle, ajuste e aprimoramento do parâmetro termométrico de nanotermômetros com autoreferência baseados nas intensidades integradas de transições intraconfiguracionais extraída dos espectros de excitação;

b. dependência térmica da intensidade de emissão do estado 5D_0 do Eu^{3+} em complexos com estados tripletos (ligantes) com energias entre os estados aceitadores 5D_0 e 5D_1 (íon);

c. tempos de vida de emissão do estado 5D_0 do Eu^{3+} obtidos com excitações nos estados dos ligantes e nos estados intra-4f de complexos com estados quase-ressonantes ao estado emissor.

d. obtenção das taxas de emissão espontânea e dos parâmetros de intensidade e verificação da dependência com a temperatura.

Para isso, foram investigados três complexos:

- $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$, em que o complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ (**1**). Este complexo foi previamente estudado por Eliseeva e colaboradores (2011) e será discutido mais detalhadamente adiante.
- $[\text{Ln}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, ou $[\text{Ln}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$, de estrutura inédita, em que $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ será descrito aqui como **2**. Esse complexo foi inspirado no trabalho de Malta e colaboradores (2001), que sintetizaram o complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4] \cdot 3\text{ClO}_4$.
- $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ (**3**), foi baseado também na mesma estrutura do complexo no trabalho de Malta e colaboradores (2001), em que realizaram o estudo teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4] \cdot 3\text{ClO}_4$.

A escolha dos complexos foi devido à energia do estado tripleto dos ligantes estar entre os níveis 5D_1 e 5D_0 do Eu^{3+} .

3.8 METODOLOGIA

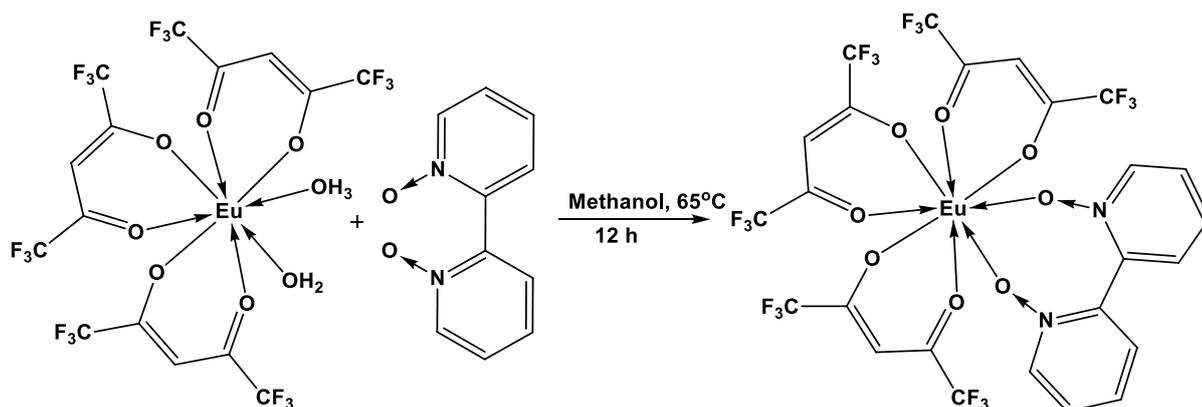
3.8.1 Síntese e caracterização

As sínteses e caracterizações dos complexos foram realizadas pelo Dr. Biju Francis, pesquisador do CICECO, no laboratório de síntese inorgânica do CICECO no departamento de Química da Universidade de Aveiro, Portugal.

Materiais: cloreto de európio(III) hexahidratado (99,99% de pureza), hexafluoroacetilacetona (hfa) (98% de pureza) e 2,2'-dipiridil N,N'-dioxide (98% de pureza) foram obtidos por Sigma-Aldrich®. Os demais compostos e reagentes utilizados foram obtidos por reagents de grau analítico e foram usados sem subsequente purificação.

Síntese e caracterização do complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)]$ (1). Quantidades equimolares de bpyO_2 e $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ foram agitadas sob refluxo em metanol por 12 horas (Figura 6). O precipitado branco do complexo **1** foi isolado por evaporação e foi lavado em seguida com água (3 x 10 mL) e secado em 50 °C à vácuo por 12 horas (rendimento de 92%). Análise elementar: calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{11}\text{F}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{Eu}$ (961.30): C, 31.24; H, 1.15; N, 2.91. Encontrado: C, 31.18, H 1.19, N 2.85. FT-IR (ATR): 3131 w, 2901 w, 1655 s, 1555 m, 1530 s, 1500 s, 1481 s, 1430 m, 1256 s, 1210 s, 1145 s, 1098 m, 1035 w, 950 w, 854 w, 838 m, 798 m, 771 m, 741 w, 721 m, 660 s, 585 s cm^{-1} . $m/z = 943 [\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)\text{-F}]^+$.

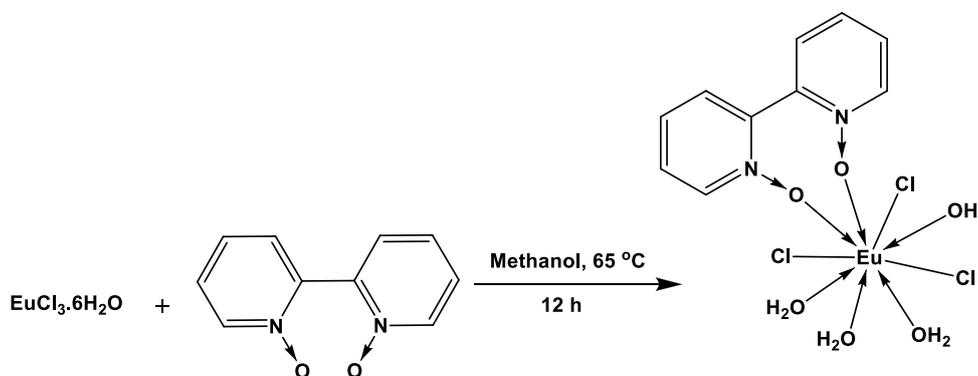
Figura 6– Síntese do complexo 1.



Fonte: A autora (2019).

Síntese e caracterização do complexo $\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (2). O complexo **2** foi sintetizado por agitação em quantidades equimolares de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e bpyO_2 em solução metanólica a $65\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas (Figura 7). O produto foi isolado por evaporação de solvente e secado a $50\text{ }^\circ\text{C}$ à vácuo por 12 horas. Os cristais mais adequados para caracterização por difração de raios-X de monocristal foram obtidos por evaporação lenta da solução saturada do complexo a partir da mistura metanol/etanol (80:20) (rendimento de 90%). Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{EuCl}_3\text{N}_2\text{O}_6$ (518.57): C, 23.16; H, 3.11; N, 5.40. Encontrado C, 23.48; H, 2.97; N, 5.73. FT-IR ν_{max} (cm^{-1}): 3352 (br), 3113 (w), 3096 w, 3084 w, 3071 (w), 3049 (w), 1616 (w), 1571 (w), 1504 (w), 1474 (s), 1468 (s), 1454 (w), 1444 (m), 1427 (s), 1359 (m), 1312 (w), 1295 (w), 1259 (s), 1238 (s), 1230 (s), 1211 (s), 1161 (m), 1123 (w), 1103 (m), 1090 (m), 1064 (w), 1054 (w), 1048 (w), 1033 (w), 1004 (vs), 978 (m), 966 (m), 889 (w), 849 (s), 834 (s), 783 (vs), 770 (m), 731 (w), 718 (m), 637 (w), 583 (s), 567 (m), 557 (w), 532 (s), 517 (s). m/z: 499, $[\text{Eu}(\text{Cl})_2(\text{bpyO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

Figura 7– Síntese do complexo 2.

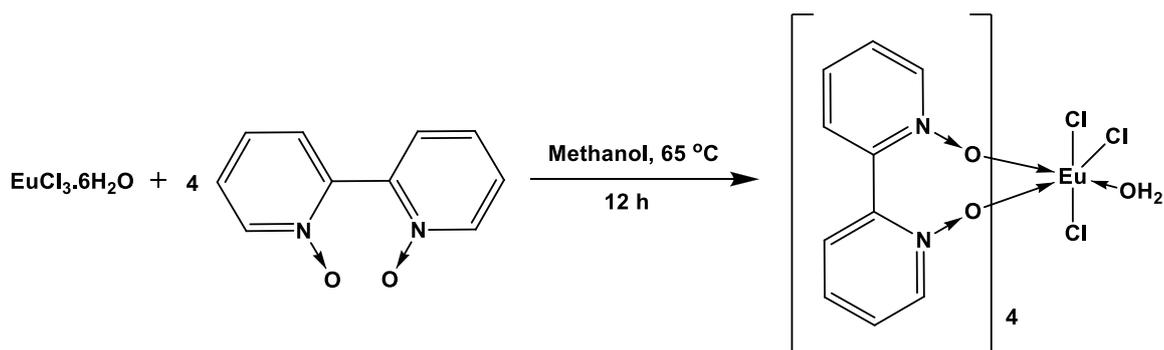


Fonte: A autora (2019).

Síntese e caracterização do complexo $\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})$ (3). O complexo **3** foi sintetizado por agitação de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) e bpyO_2 (4 mmol) em solução metanólica a $65\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas (Figura 8). O produto foi isolado por evaporação de solvente e secado a $50\text{ }^\circ\text{C}$ à vácuo por 12 horas. Os cristais mais adequados para caracterização por difração de raios-X de monocristal foram obtidos por evaporação lenta da solução saturada do complexo a partir da mistura metanol/etanol (80:20) (rendimento de 86%). Análise elementar (%): calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{EuN}_8\text{O}_9$ (1029.07): C, 46.69; H, 3.33; N, 10.89. Encontrado: C, 46.34; H,

3.58; N, 10.45. FT-IR (ATR): 3360 (br), 3081 (w), 3052 (w), 1630 (m), 1604 (w), 1571 (w), 1504 (w), 1473 (s), 1442 (m), 1422 (s), 1398 (w), 1388 (w), 1315 (w), 1295 (w), 1257 (s), 1230 (s), 1211 (s), 1160 (m), 1120 (m), 1103 (m), 1072 (w), 1060 (w), 1050 (w), 1031 (m), 1002 (m), 960 (w), 885 (w), 848 (s), 833 (s), 767 (s), 750 (m), 732 (m), 717 (m), 578 (s), 557 (m), 534 (m), 507 (s) cm^{-1} . $m/z = 975 [\text{Eu}(\text{Cl})_2(\text{bpyO}_2)_4]^+$

Figura 8– Síntese do complexo 3.



Fonte: A autora (2019).

3.8.2 Fotoluminescência e Tempo de vida

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos por meio de um espectrofluorímetro Fluorolog-3, Horiba Scientific acoplado a uma fotomultiplicadora, utilizando o modo de aquisição de face frontal. A fonte de excitação foi uma lâmpada de Xe 450 W. Os espectros de emissão foram corrigidos para a detecção via a resposta espectral óptica do espectrofluorímetro, e os espectros de excitação foram corrigidos por distribuição espectral da intensidade da lâmpada utilizando um detector de referência de fotodiodo. As medidas fotofísicas em função da temperatura (12 a 330 K) foram realizadas utilizando um criostato de hélio de ciclo fechado, e a elevação da temperatura foi realizada por meio de controlador automático (Lakeshore 331) com aquecedor de resistência com precisão máxima de 0,1 K.

As medidas fotofísicas foram realizadas em amostras dos compostos na forma de pó (cristais macerados), que foram obtidos por evaporação lenta.

Para as análises fotoluminescentes dos complexos contendo íon Gd^{3+} , os espectros (emissão e excitação) foram obtidos em 12 K com uma média de 3 a 5 acumulações (*scans*), incremento de 0,5, fendas (*slits*) 0,5 (excitação) e 1,0 (emissão) para obtenção dos espectros de excitação, e fendas 1,0 e 0,5 para

obtenção dos espectros de emissão. Para as análises fotoluminescentes dos complexos contendo Eu^{3+} , os espectros foram obtidos com variação da temperatura, entre 12 e 330 K, com média de acumulações entre 1 e 3, incremento de 0,5, fendas de 0,3 e 0,8 para obtenção dos espectros de excitação e 0,8 e 0,1 para obtenção dos espectros de emissão, para os três complexos estudados.

As curvas de decaimento foram obtidas com o mesmo espectrofluorímetro utilizando fonte pulsada com lâmpada de Xe–Hg (pulso de 6 μs à meia largura e extremidade de 20–30 μs), e com lâmpada LED pulsada com pico em 560 nm (SpectraLED-560, HoribaScientific).

As configurações utilizadas para as análises de tempo de vida utilizando fonte pulsada foram:

- Complexo 1 – $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)]$: fendas 1,2 e 0,5, com atraso (*delay*) inicial em 0,05 ms e máximo em 10 ms, e janela de amostra (igual ao incremento) 0,1 ms. O tempo por *flash* variou entre 41/50 até 41/950, pois depende da intensidade da excitação selecionada (quanto menor a intensidade da banda de excitação, menor deve ser a razão tempo por *flash*).
- Complexo 2 – $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$: fendas 2,0 e 1,0, com *delay* inicial em 0,05 ms e máximo em 7 ms, e janela de amostra 0,1 ms. O tempo por *flash* variou entre 41/50 até 50/800.
- Complexo 3 – $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$: fendas 2,0 e 1,0, com *delay* inicial em 0,05 ms e máximo em 10 ms, janela de amostra 0,1 ms, e tempo por *flash* 41/41.

3.8.3 Elipsometria Espectroscópica

As medidas de espectroscopia para elipsometria foram realizadas na Universidade de Aveiro pela profa. Dra. Rute Ferreira para os três complexos analisados com um elipsômetro AutoSE (HORIBA Scientific) para um total de 250 pontos com comprimento de onda no intervalo de 450 a 850 nm, um ângulo de incidência 70° e qualidade de sinal 30. Foi utilizada área de $250 \times 250 \mu\text{m}^2$.

3.9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

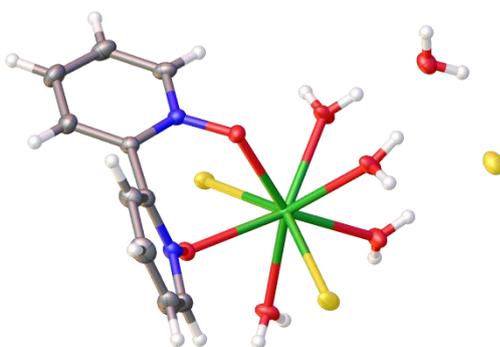
Os resultados serão apresentados por tipo de análise, a saber, de fotoluminescência, resultados de tempo de vida de luminescência, e termometria

utilizando espectro de excitação, para os três complexos apresentados nos objetivos (Seção 3-7). Ainda, foi realizada uma análise termométrica prévia utilizando os valores de tempo de vida como parâmetros termométricos – tais resultados estão disponíveis no Apêndice B.

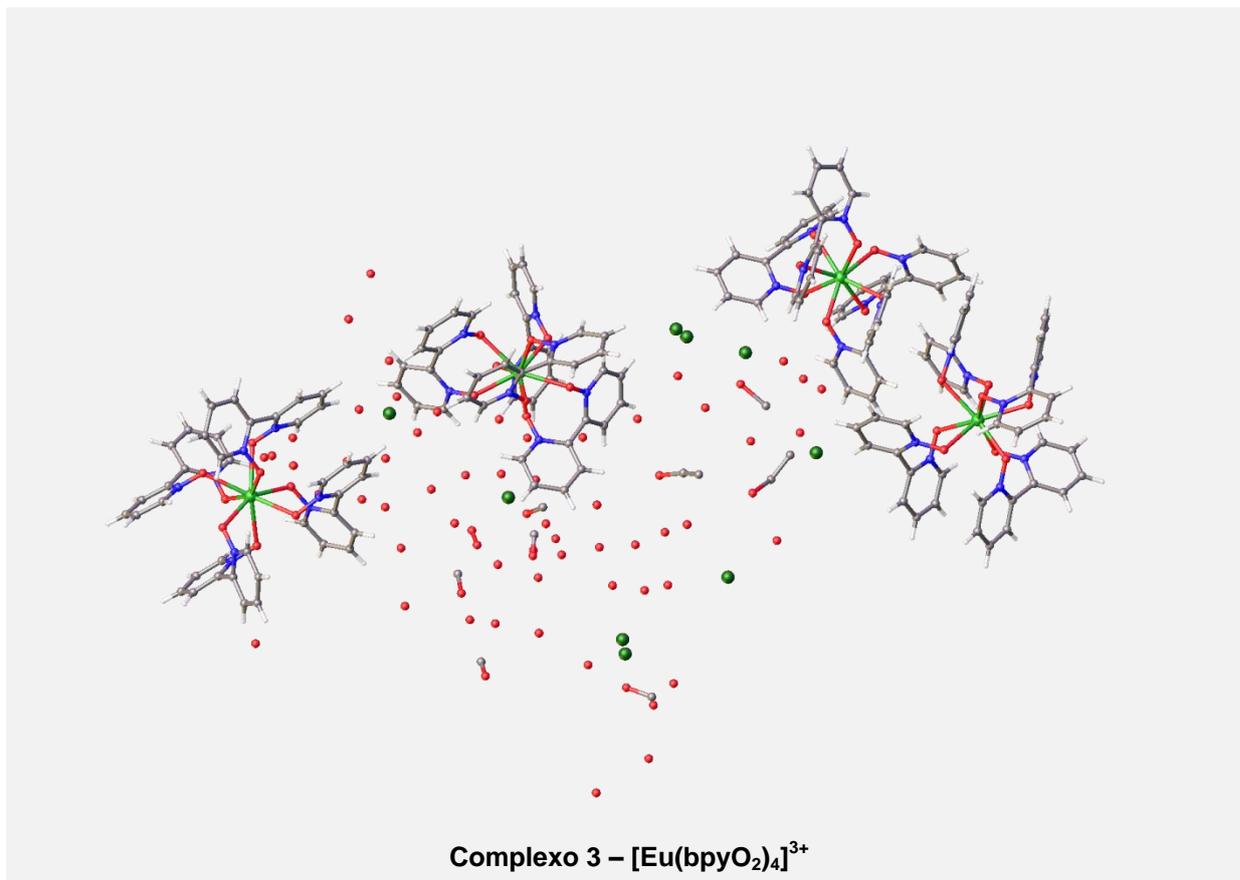
3.9.1 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi realizada para os complexos **2** e **3** contendo Eu^{3+} , por meio da análise dos monocristais para medidas de raios-X (Figura 9). A estrutura cristalográfica do complexo **1** foi obtida do banco de dados de cristalografia CCDC (*The Cambridge Crystallographic Data Centre*) do trabalho de Eliseeva e colaboradores (2011).

Figura 9– Estruturas dos complexos 2 e 3 contendo Eu^{3+} obtidas por difratometria de raios-X de monocristais. Na estrutura do complexo 2 as esferas vermelhas representam oxigênio, cinza carbono, amarela cloro, branca hidrogênio, e no complexo 3, as esferas vermelhas representam oxigênio, cinza carbono, azul nitrogênio, verde claro (que estão no centro dos complexos) ao íon európio(III) e verde escuro (que estão dispersos) cloro.



Complexo 2 – $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$



Fonte: A autora (2019).

Como pode ser observado, a estrutura do complexo **2** apresenta moléculas de água e de cloreto presentes na segunda esfera de coordenação. Para a estrutura do complexo **3**, a célula unitária apresenta quatro complexos que são distintos geometricamente, como será discutido adiante.

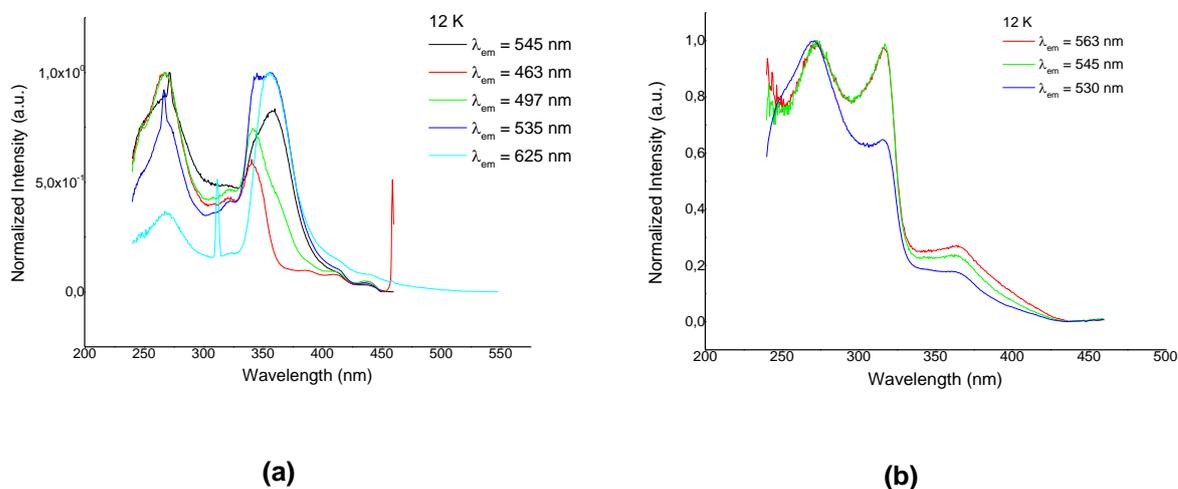
3.9.2 Fotoluminescência

3.9.2.1 Complexos de Gd³⁺ (a) [Gd(hfa)₃bpyO₂] e (b) [Gd(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄](Cl)·(H₂O)

Os complexos obtidos contendo o íon Gd³⁺ foram denominados aqui como (a) para representar o complexo [Gd(hfa)₃bpyO₂] e (b) para o complexo [Gd(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄](Cl)·(H₂O).

Os espectros de excitação em 12 K para os complexos (a) e (b) em diferentes comprimentos de onda de emissão estão representado na Figura 10. Não foi realizada a síntese para o complexo [Gd(bpyO₂)₄]³⁺.

Figura 10– Espectros de excitação para os complexos (a) $[\text{Gd}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ e (b) $[\text{Gd}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot(\text{Cl})\cdot(\text{H}_2\text{O})$.



Fonte: A autora (2019).

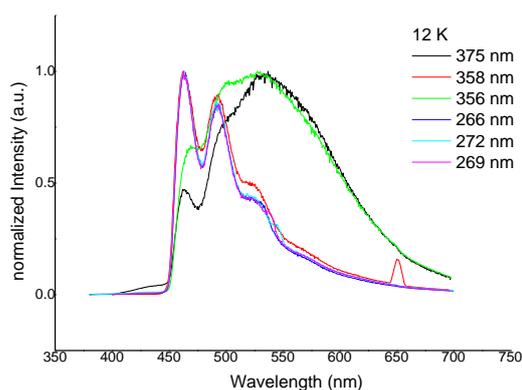
Como pode ser observado na Figura 10, o complexo (a) apresenta uma banda estreita em aproximadamente 315 nm devido, provavelmente, à difração de segunda ordem do monocromador selecionado no comprimento de onda de emissão em 625 nm.

No trabalho de Eliseeva et al. (2011), que sintetizaram o complexo $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)]\cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_6$, com $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$, de ambiente semelhante ao complexo (a), a energia do estado tripleto E_T associado ao ligante bpyO_2 foi estimada em 20540 cm^{-1} utilizando o complexo $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{bpyO}_2)]$. Não há dados na literatura de um sistema com estrutura próxima ao complexo (b) ou **2** – $[\text{Ln}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot(\text{Cl})\cdot(\text{H}_2\text{O})$. Já no trabalho de Malta e colaboradores (2001), que sintetizaram o complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]\cdot 3\text{ClO}_4$, que possui a primeira esfera de coordenação com ambiente similar ao complexo **3**, as medidas para verificar a emissão dos ligantes foram realizadas com o complexo $[\text{Lu}(\text{bpyO}_2)_4]\cdot 3\text{ClO}_4$ em 77 K com excitação em 360 nm, apresentando pico máximo em 545 nm que corresponde a 18350 cm^{-1} .

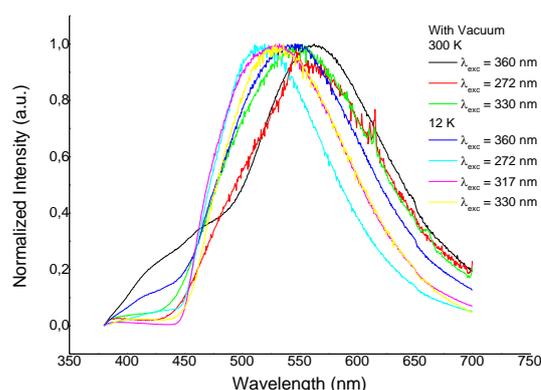
Foram utilizados os seguintes comprimentos de onda de excitação para obtenção dos espectros de emissão em 12 K: 375, 358, 356, 272, 269 e 266 nm para o complexo (a), e 360, 330, 317 e 272 nm para o complexo (b). Ainda para o complexo (b), o espectro de emissão foi obtido também em 300 K, para os seguintes

comprimentos de onda de excitação: 360, 330 e 272 nm. Todos esses espectros estão apresentados na Figura 11.

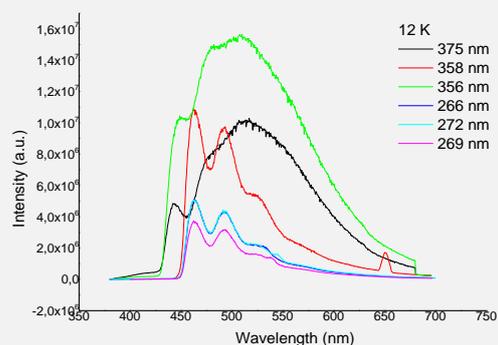
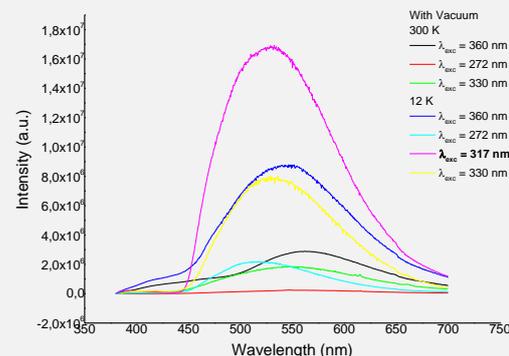
Figura 11– Espectros de emissão dos complexos (a) [Gd(hfa)₃bpyO₂] e (b) [Gd(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄·(Cl)·(H₂O)]. Os espectros na parte superior estão com as intensidades normalizadas.



(a)



(b)

(a) $E_T (\lambda_{exc}=356 \text{ nm}) = \sim 529,5 \text{ nm}, \sim 18886 \text{ cm}^{-1}$ (b) $E_T (\lambda_{exc}=360 \text{ nm}) = \sim 530,5 \text{ nm}, \sim 18850 \text{ cm}^{-1}$

Fonte: A autora (2019).

Para o complexo (a), os espectros com excitação em 375 nm e 356 nm (em linhas preta e verde) apresentam um perfil pouco diferente dos demais (mesmo quando normalizado), em que há um deslocamento dos máximos para a região do vermelho, ambos em torno de 529,5 nm, e, como será mostrado adiante, foi obtido o espectro resolvido no tempo para verificação das bandas de emissão. Ainda, o espectro de emissão excitado a 358 nm (representado em linha vermelha) apresenta um pico em ~650 nm, provavelmente devido à difração de segunda ordem do monocromador da fonte de excitação.

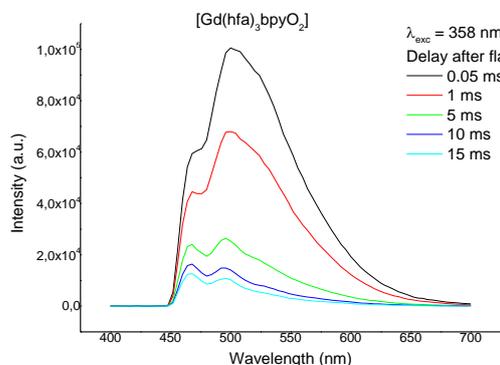
Verifica-se também, ainda para esse mesmo complexo, uma progressão vibrônica para os comprimentos de onda de 358, 266, 272 e 269 nm, mesmo sendo realizados em baixa temperatura. Tal progressão vibrônica pode ser confirmada realizando a diferença entre os máximos dos números de onda observados no espectro de emissão: $(21621 - 20263) = 1358 \text{ cm}^{-1}$; $(20263 - 19029) = 1234 \text{ cm}^{-1}$; $(19029 - 17621) = 1408 \text{ cm}^{-1}$, com uma média de 1330 cm^{-1} . Isso provavelmente corresponde aos modos vibracionais do(s) ligante(s) hfa^- localizados nos átomos do poliedro de coordenação que, de acordo com as transições verticais de Franck-Condon, causam essas progressões. A atribuição desses modos normais aos ligantes hfa^- deve-se ao fato dessas progressões não serem observadas nos espectros de emissão do complexo (b), que não apresenta o ligante hfa^- .

Em relação ao complexo (b), é possível verificar (somente em 300 K com excitações em 272 e 330 nm) na Figura 11 uma contaminação por Eu^{3+} devido à emissão em aproximadamente 616 nm (espectro normalizado), correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Essa contaminação não é mais vista nos espectros em 12 K, mostrando maior eficiência em popular os estados do ligante nessa temperatura. A banda mais intensa corresponde à excitação em 317 nm, com intensidade máxima em 530,5 nm.

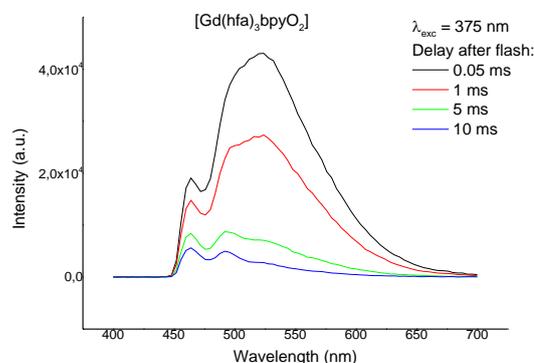
A medida da energia do estado emissor do ligante é atribuída ao estado tripleto de menor energia do complexo de Gd^{3+} e foi obtida como o máximo da transição no espectro de emissão ($\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$). Para esse caso, o complexo (a) apresenta energia tripleto E_T , para o comprimento de excitação em 356 nm, associada ao máximo em aproximadamente 529,5 nm ou 18886 cm^{-1} ; para o complexo (b), E_T ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$) foi de aproximadamente 530,5 nm, ou 18850 cm^{-1} .

Determinar a energia do estado emissor do nível tripleto no ligante por meio do espectro de emissão pode ser uma medida imprecisa, uma vez que a banda de fluorescência também está presente no sistema. Desse modo, medidas de espectroscopia resolvida no tempo (TRS – *Time Resolved Spectroscopy*) eliminam a banda da fluorescência caracterizada pela transição $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$. Logo, foram estimadas as energias E_T por TRS para os comprimentos de onda de excitação 358 nm e 375 nm para o complexo (a), visto que apresentam perfis um pouco diferentes, e 317 nm para o complexo (b), em 12 K, de acordo com a Figura 12.

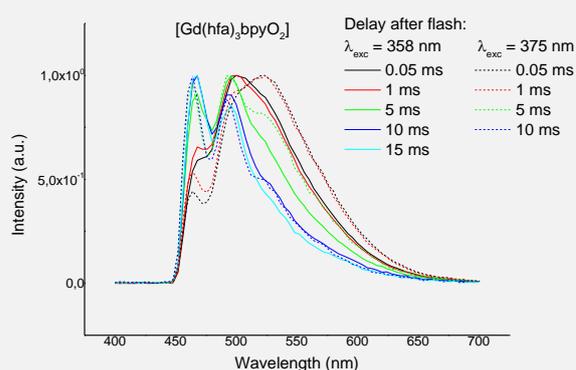
Figura 12– Espectros de emissão resolvidos no tempo dos complexos (a) [Gd(hfa)₃bpyO₂] com (1) excitação em 358 nm e atrasos de 0,05 ms, 1 ms, 5 ms, 10 ms e 15 ms, (2) excitação em 375 nm e atrasos de 0,05 ms, 1 ms, 5 ms e 10 ms; e (3) espectros normalizados para os dois comprimentos de onda de excitação (as linhas pontilhadas representam $\lambda_{exc}=375$ nm). E (b) [Gd(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄].(Cl).(H₂O) com excitação em 317 nm e atrasos de 0,05 ms, 1 ms, 5 ms e 10 ms.



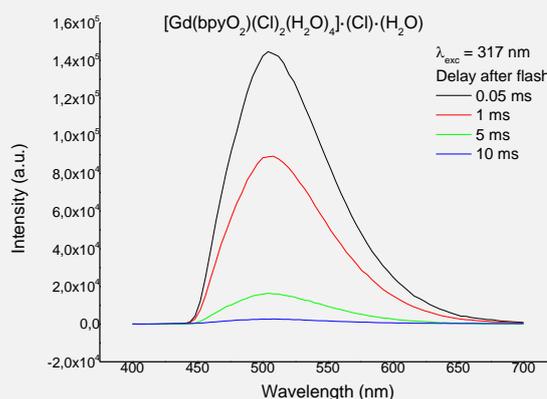
(a) (1) $E_T = \sim 500$ nm (20000 cm^{-1})



(a) (2) $E_T = \sim 524$ nm (19085 cm^{-1})



(a) (3) Espectros normalizados para os comprimentos de onda com excitação em 358 nm e 375 nm.



(b) $E_T = \sim 504$ nm (19840 cm^{-1})

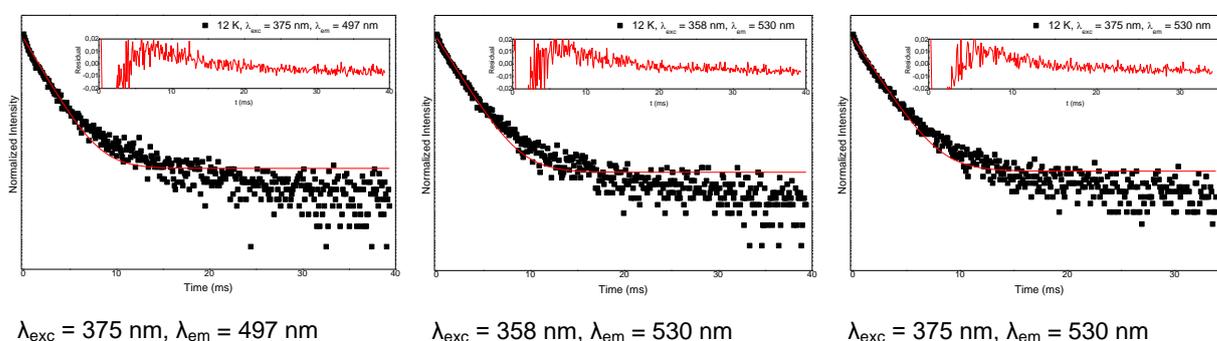
Fonte: A autora (2019).

Como o maior decaimento ocorre entre 1 ms e 5 ms para todos os complexos, pode-se estimar que o tempo de vida do estado excitado encontra-se entre esses valores, ou seja, da ordem de 10^{-3} s, confirmando ser um decaimento por fosforescência (triplete). Observou-se, para o complexo (b), que com o atraso na medição da emissão, o máximo da banda se deslocou de 530,5 nm (18850 cm^{-1}) no espectro sem atraso para 504 nm (19840 cm^{-1}) nos espectros resolvidos no tempo. Isso se deve, provavelmente, à contribuição da fluorescência no espectro sem atraso que contribui para a banda de emissão em comprimentos de onda maiores.

Quando essa contribuição é removida atrasando-se a detecção da emissão, a banda de emissão torna-se mais simétrica e menos alargada, com o máximo deslocado em aproximadamente 25 nm para o azul. Logo, como o interesse está na determinação da energia do estado tripleto mais baixo, deve-se remover a contribuição da fluorescência e o valor mais apropriado deve ser então 19840 cm^{-1} .

A fosforescência no ligante foi confirmada por meio dos valores de tempo de vida medidos por TSR em 12 K (Figuras 13 e 14).

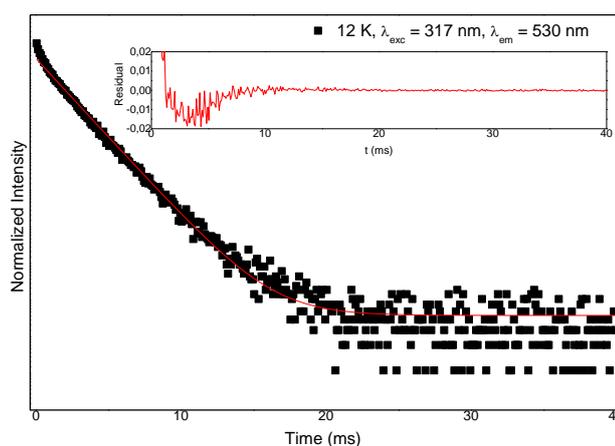
Figura 13– Curvas de decaimento obtidas em 12 K para o complexo (a) $[\text{Gd}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ para verificar a fosforescência no ligante em diferentes comprimentos de onda de emissão e excitação.



τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	Δt exp (incr)	R^2	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	Δt exp (incr)	R^2	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	Δt exp (incr)	R^2
1.841	0.03	0.5	0.98	1.950	0.02	0.5	0.99	1.797	0.02	0.5	0.98

Fonte: A autora (2019).

Figura 14– Curvas de decaimento obtidas em 12 K para o complexo (b) $[\text{Gd}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot(\text{Cl})\cdot(\text{H}_2\text{O})$ para verificar a fosforescência no ligante.



τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	Δt exp (incr)	r^2
2.331	0.06	0.5	0.956

Fonte: A autora (2019).

De fato, os valores dos tempos de vida dos estados emissores (1,8 ms e 2,3 ms) dos complexos (a) e (b) são compatíveis com emissão radiativa por fosforescência dos estados tripleto localizado no ligante.

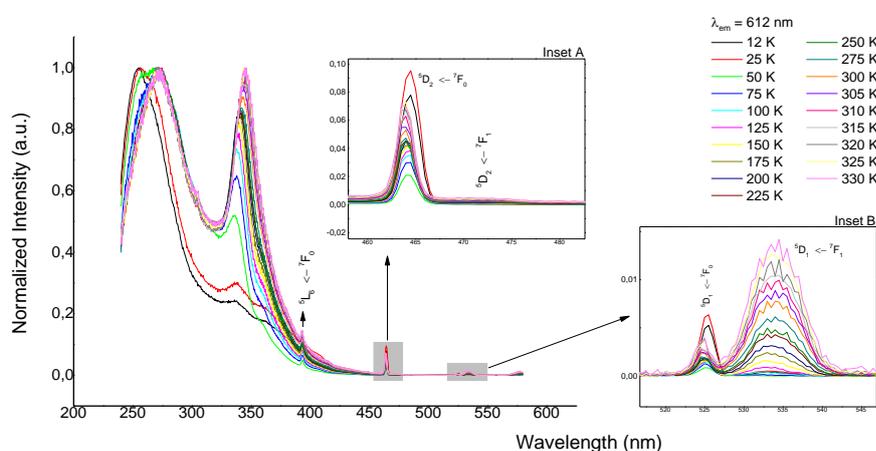
3.9.2.2 Complexos de Eu^{3+}

Como apresentado no início da seção 3.10 de Resultados e Discussão, os complexos de Eu^{3+} estudados nesse capítulos foram denominados de **1**, **2** e **3** para $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$, $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ e $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$, respectivamente. Todas as análises foram realizadas igualmente para todos os complexos, e por isso serão apresentados em conjunto.

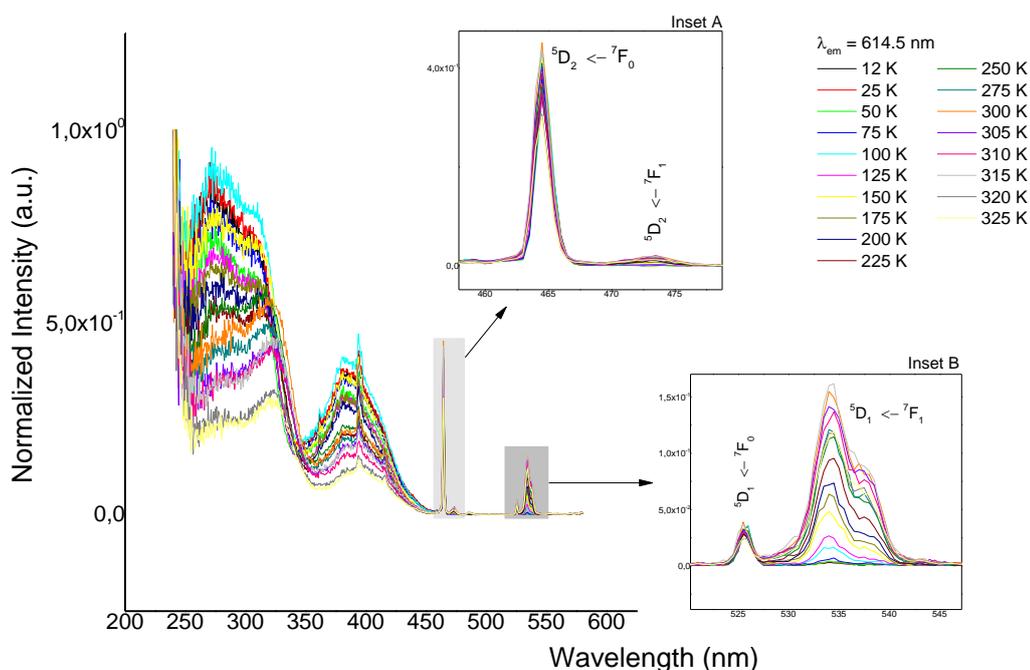
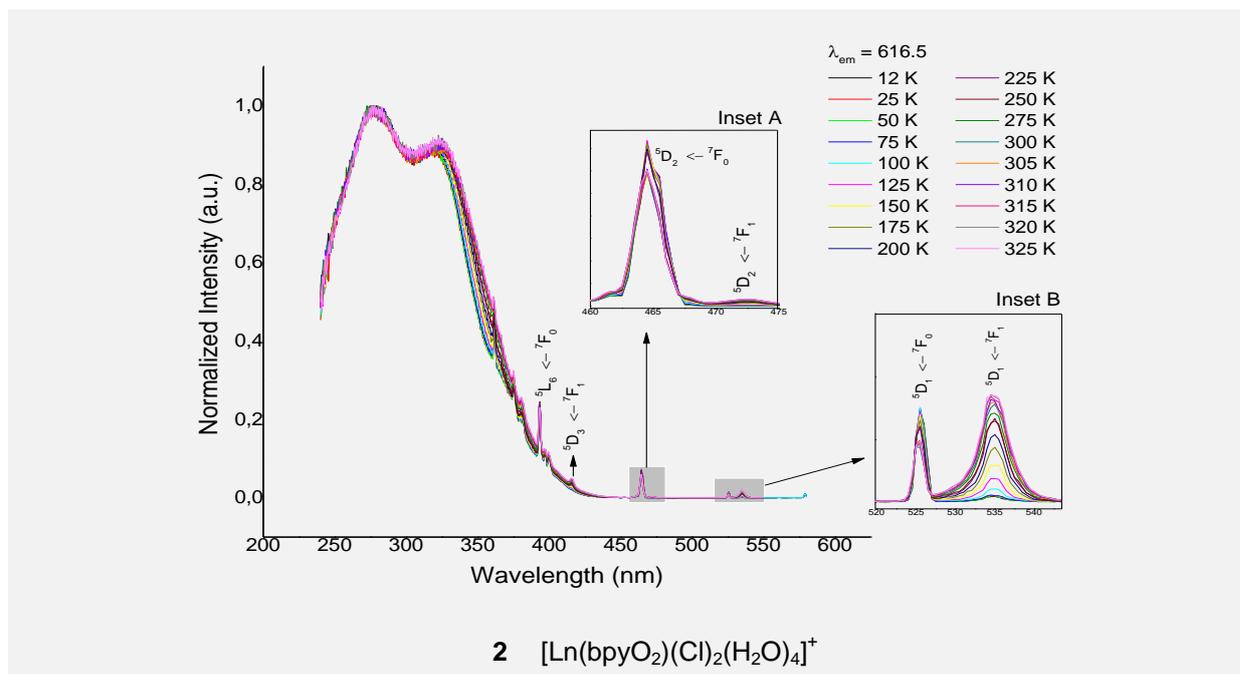
Como mencionado, o complexo **2** é inédito, não havendo sido até então encontrado na literatura. A ideia em obtê-lo foi inspirada nos trabalhos de (i) Malta e colaboradores (2001), que realizaram o estudo teórico e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4] \cdot 3\text{ClO}_4$; e de (ii) Eliseeva e colaboradores (2011), que sintetizaram o complexo $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)] \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_6$, Ln = Eu, Gd, Tb e Lu.

Os espectros de excitação foram obtidos em diferentes temperaturas: 12 K, de 25 a 300 K, com intervalos de 25 K, e de 300 a 325 K, em intervalos de 5 K (apenas o complexo **1** apresenta resultados de fotoluminescência até a temperatura de 330 K) e estão apresentados na Figura 15.

Figura 15– Espectros de excitação dos complexos **1** $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ com $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm, **2** $[\text{Ln}(\text{bpyO}_2)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{em}} = 616,5$ nm, e **3** $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 614,5$ nm. Os gráficos inset A mostram as transições ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_1$, e os gráficos inset B mostram as transições ${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$. Os espectros do complexo **1** foram obtidos nas temperaturas de 12 a 330 K e dos complexos **2** e **3** nas temperaturas de 12 a 325 K.



1 $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$



Fonte: A autora (2019).

A partir dos espectros de excitação, pode-se observar, de modo geral, que:

- Banda larga de 250 nm a 440 nm, do ligante, com máximos em 254 nm, 272 nm e 338 nm para o complexo **1**; em 275 nm e 325 nm para o complexo **2**; e em 275 nm, 317 nm e 381 nm para o complexo **3**. De fato, para os complexos **1** e **2**, as altas intensidades das bandas centradas no ligante quando

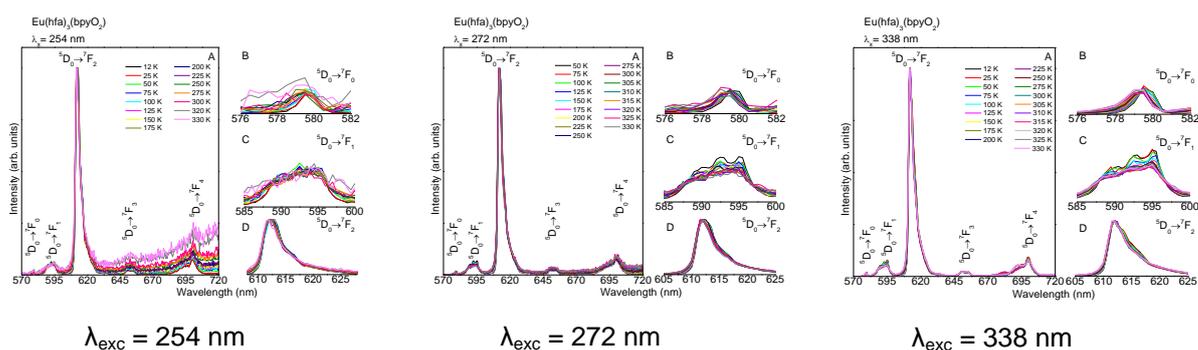
comparada às transições f-f indicam a sensibilização da luminescência centrada no metal, ao contrário do complexo **3**, em que há pouca sensibilização de luminescência pelo ligante.

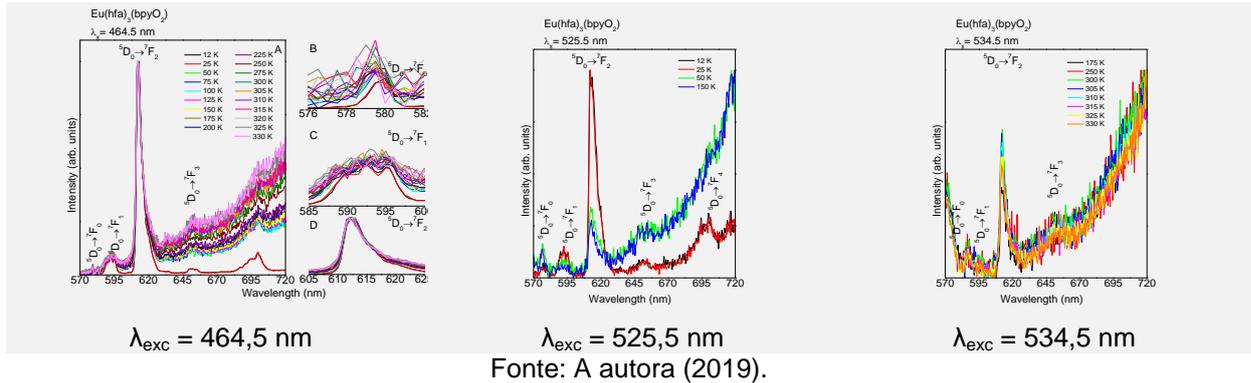
As transições f-f que podem ser visualizadas nos espectros são:

- ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$, em 393,5 nm, transição ED. Para o complexo **2**, essa transição apresenta intensidade relativamente alta, mesmo sendo bastante afetada pelos ligantes.
- ${}^5D_3 \leftarrow {}^7F_1$, em 415 nm, transição ED, muito fraca, não foi analisada nesse trabalho. Pode ser observada no complexo **2**.
- ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$, em 464,5 nm, é uma transição hipersensível e induzida por ED. Está melhor visualizada nos gráficos *inset A* na Figura 15.
- ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_1$, em 472,5 nm, transição ED, melhor observada na temperatura ambiente (gráficos *inset A* na Figura 15). Os complexos **2** e **3** foram os que apresentaram maiores intensidades para essa transição.
- ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$, em 525,5 nm, transição MD, independente do ambiente (gráficos *inset B* na Figura 15).
- ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_1$, em ~535 nm, transição ED, hipersensível, e é observada principalmente em temperatura ambiente, desaparecendo a baixas temperaturas devido à despopulação do nível 7F_1 do Eu^{3+} (gráficos *inset B* na Figura 15).

Os espectros de emissão para os complexos **1**, **2** e **3** foram obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação, e nas mesmas temperaturas que os espectros de excitação, e estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18, respectivamente.

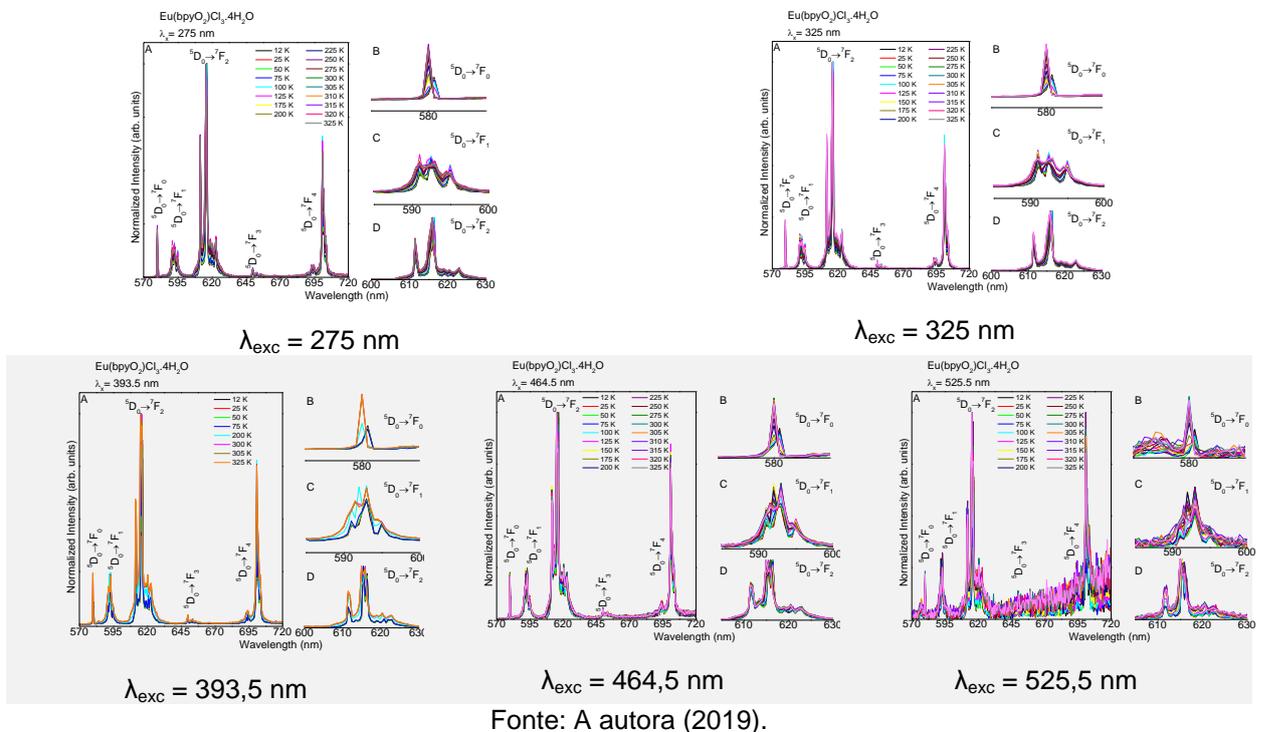
Figura 16– Espectros de emissão para o complexo **1** [$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)$] nas temperaturas de 12 a 330 K e com $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$, 272 nm , 338 nm , $464,5 \text{ nm}$, $525,5 \text{ nm}$ e $534,5 \text{ nm}$.





Os espectros de emissão com excitação na região do ligante ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$, 272 nm e 338 nm) para o complexo **1** apresentam melhor resolução (pouco sinal/ruído) do que quando comparados com os espectros de emissão com excitação direta nos níveis 4f ($\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$, $525,5 \text{ nm}$ e $534,5 \text{ nm}$), já que, para estes, as intensidades no espectro de excitação foram muito baixas, mostrando a sensibilização de luminescência pelo ligante.

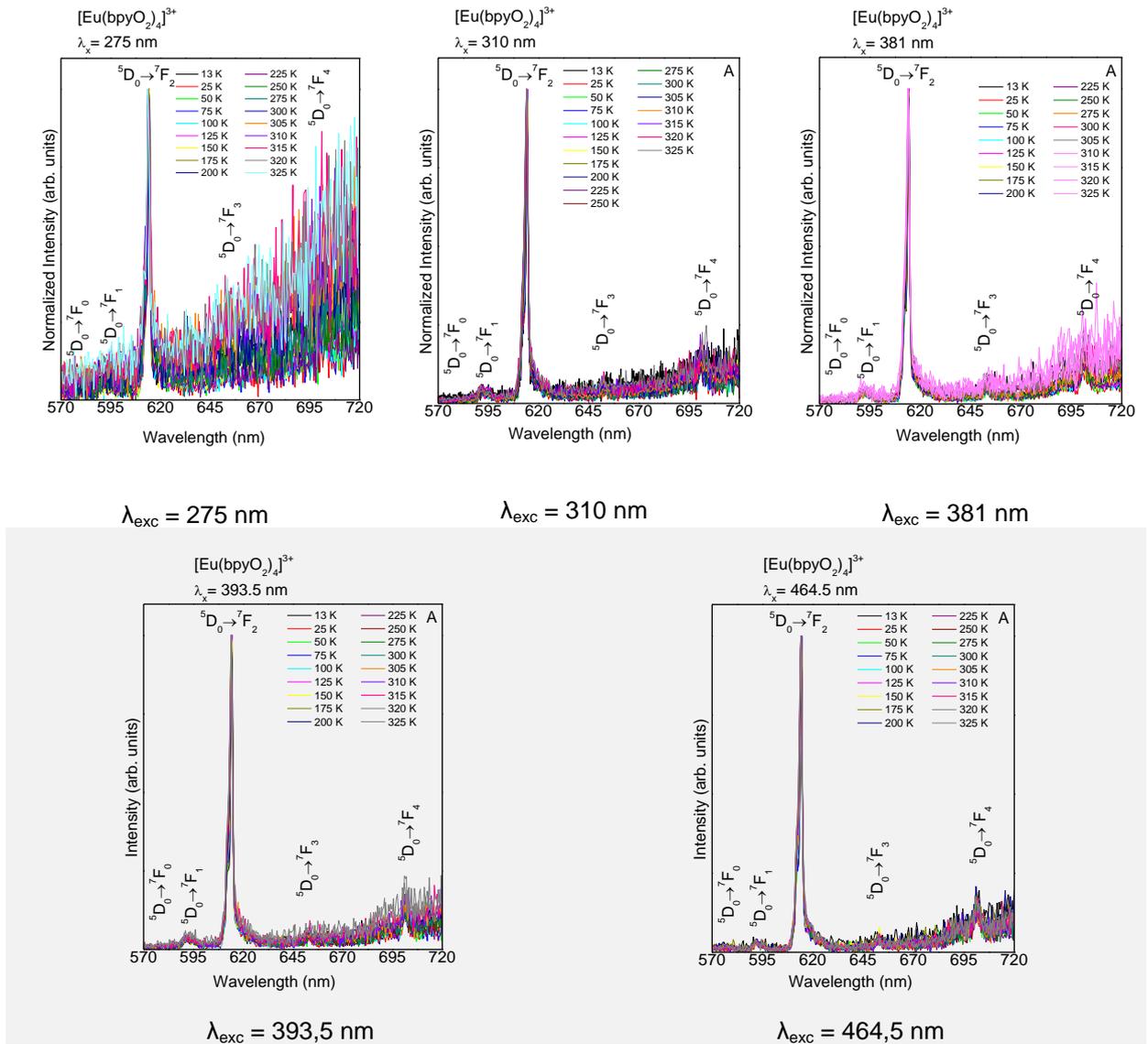
Figura 17– Espectros de emissão para o complexo **2** $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ nas temperaturas de 12 a 325 K e com $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$, 325 nm , $393,5 \text{ nm}$, $464,5 \text{ nm}$, e $525,5 \text{ nm}$.

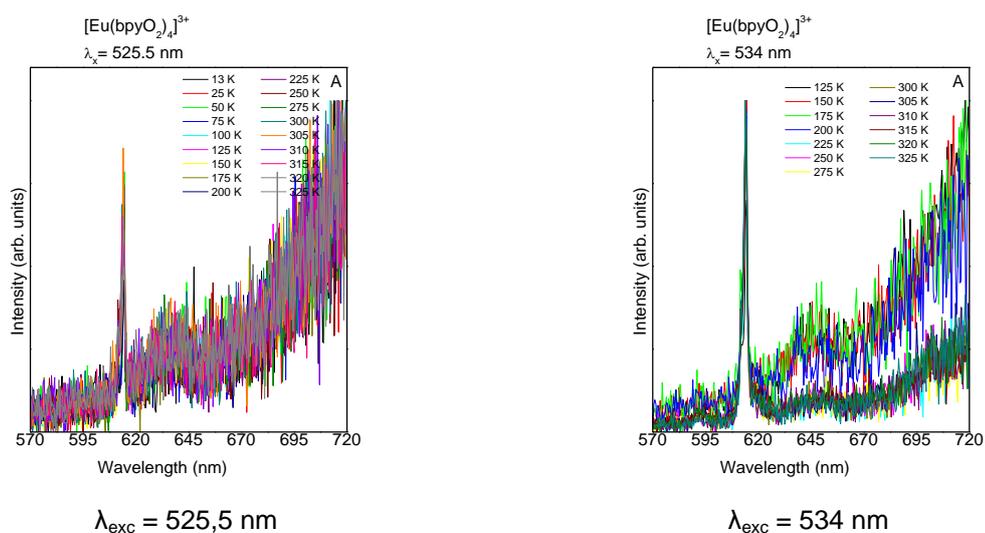


Quase todos os espectros de emissão para o complexo **2** (Figura 17) apresentaram boa resolução, com exceção do espectro com comprimento de onda

de excitação em 525,5 nm, correspondente à transição ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$, devido à intensidade dessa transição ser muito fraca, quando comparada às demais.

Figura 18– Espectros de emissão para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ nas temperaturas de 12 a 325 K e com $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$, 310 nm, 381 nm, 393,5 nm, 464,5 nm, 525,5 nm e 534,5 nm.





Fonte: A autora (2019).

Todos os espectros de emissão apresentaram elevada relação sinal/ruído para o complexo **3** (Figura 18), visto que as intensidades de excitação foram bastante baixas, tanto para as excitações nos níveis dos ligantes como nos intra-4f.

Várias informações podem ser extraídas do espectro de emissão de complexos de íons Eu^{3+} , em geral, tais como (BINNEMANS, 2015):

- O aparecimento da banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e seu aspecto simétrico: por exemplo, os complexos **1** em $\lambda_{\text{exc}} = 272$ e 338 nm, e **2** para todos os comprimentos de onda de excitação analisados, indicam que o íon Eu^{3+} pode ocupar um sítio com simetria C_{nv} , C_n ou C_s . É importante enfatizar que podem existir transições não observadas como aquelas associadas aos sítios que possuem simetrias diferente de C_{nv} , C_n ou C_s .
- Se a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ apresentar degenerescência 3 (como, por exemplo, o complexo **2** em $\lambda_{\text{exc}} = 275$ e 325 nm), indica que o campo cristalino é relativamente forte e que o íon deve ocupar um sítio de baixa simetria.
- A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, considerada hipersensível, porque depende da simetria do poliedro e da natureza (densidade de carga e polarizabilidade) dos átomos ligantes do poliedro de coordenação, se apresenta normalmente como a mais intensa, como é o caso para todos os três complexos analisados, e a é responsável pela cor vermelha observada diante de excitação na região do ultravioleta.
- As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ geralmente trazem pouca informação a respeito de complexos de Eu^{3+} , pois normalmente se apresentam com baixas

intensidades e são ruidosas. Para o caso do complexo **2** (Figura 17), por exemplo, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ mostrou intensidade alta, ainda que menor do que a da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, devido, provavelmente, às maiores polarizabilidades dos ligantes, assim como à diversidade desses ligantes (bpyO_2 , Cl^- e H_2O).

3.9.3 Análises dos Tempos de Vida

Os comprimentos de onda utilizados em cada complexo para obtenção dos tempos de vida foram:

Complexo 1

- $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$
 - $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}, 272 \text{ nm}, 338 \text{ nm}, 464,5 \text{ nm}, 525,5 \text{ nm}$ e $534,5 \text{ nm}$ (fonte pulsada);
 - $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$ (*laser SpectraLED*).

Complexo 2

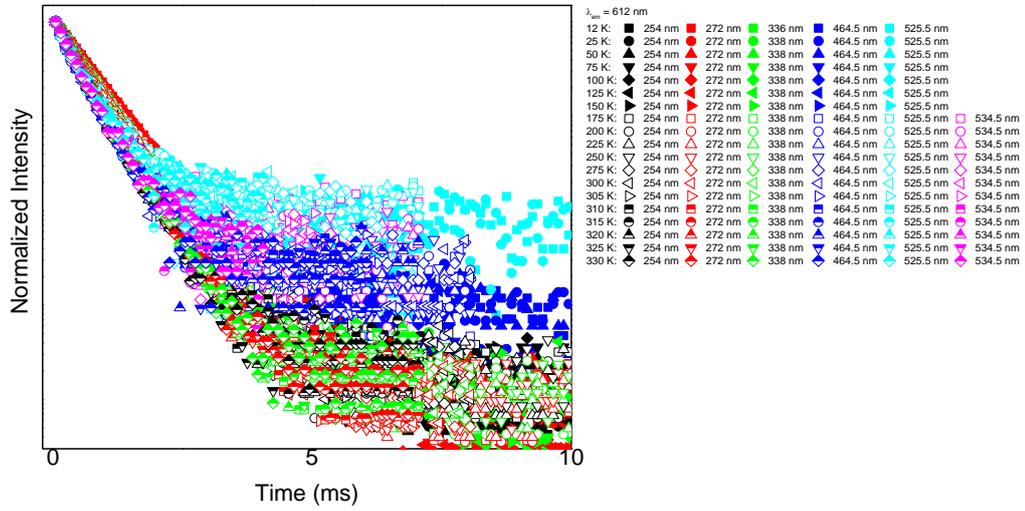
- $\lambda_{\text{em}} = 616,5 \text{ nm}$
 - $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}, 325 \text{ nm}, 393,5 \text{ nm}, 464,5 \text{ nm}, 525,5 \text{ nm}$ e 535 nm (fonte pulsada);
 - $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$ (*laser SpectraLED*).

Complexo 3

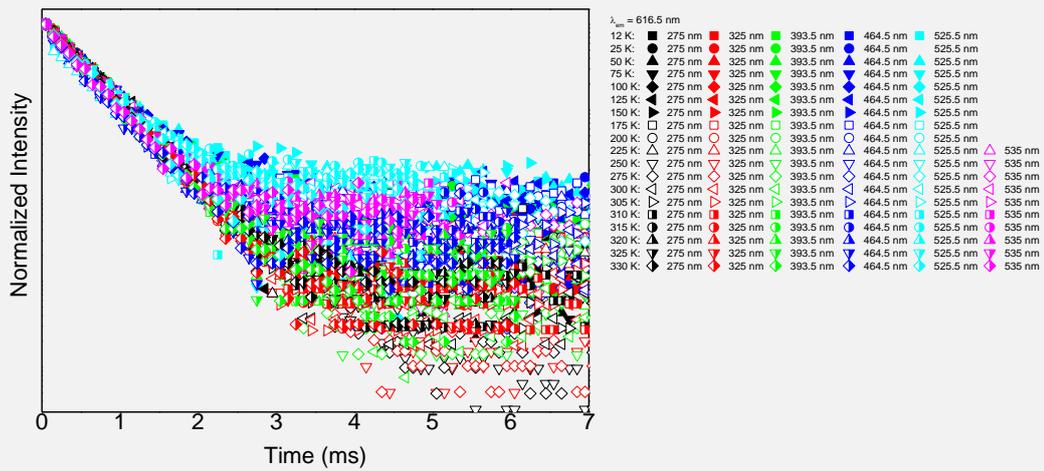
- $\lambda_{\text{em}} = 614,5 \text{ nm}$
 - $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}, 317 \text{ nm}, 381 \text{ nm}, 393,5 \text{ nm}, 464,5 \text{ nm}, 525,5 \text{ nm}$ e 534 nm (fonte pulsada);
 - $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$ (*laser SpectraLED*).

A Figura 19 apresenta todas as curvas de decaimentos para cada um dos complexos em todas as temperaturas e comprimentos de onda de excitação utilizados.

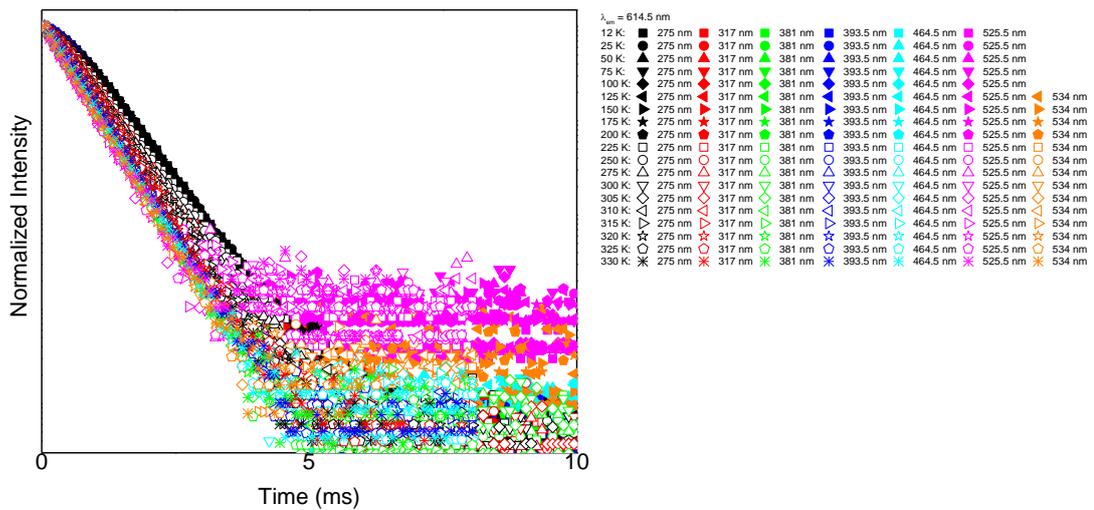
Figura 19– Curvas de decaimento dos complexos 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com λ_{em} = 612 nm, 2 [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ com λ_{em} = 616,5 nm, e 3 [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ com λ_{em} = 614,5 nm utilizando fonte pulsada. Todas as curvas foram obtidas com variação das temperaturas de 12 a 330 K e em diferentes comprimentos de onda de excitação.



Complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂]



Complexo 2 [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺



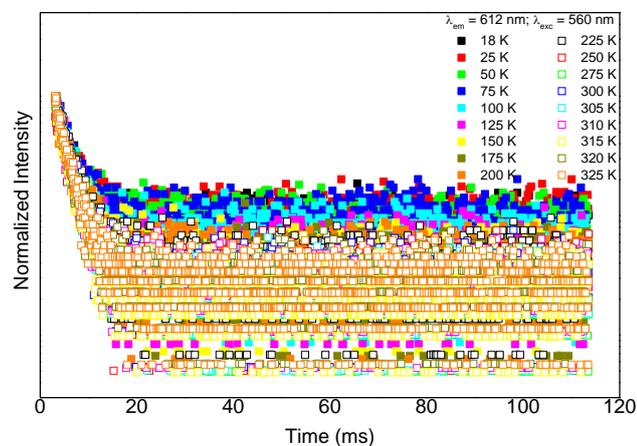
Complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$

Fonte: A autora (2019).

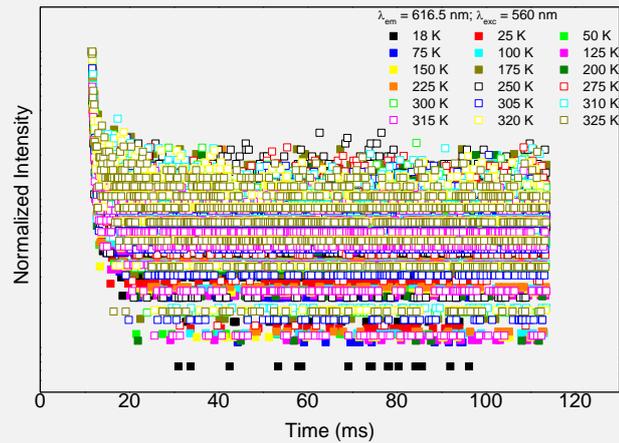
As medidas de tempos de vida com excitação em 534-535 nm foram obtidas somente após a intensidade da transição ser alta o suficiente para medida com a lâmpada pulsada, ou seja, somente após elevação da temperatura, que favorece a população do nível 7F_1 .

A Figura 20 mostra as curvas de tempo de vida para $\lambda_{exc} = 560 \text{ nm}$ utilizando a fonte contínua (SpectraLED).

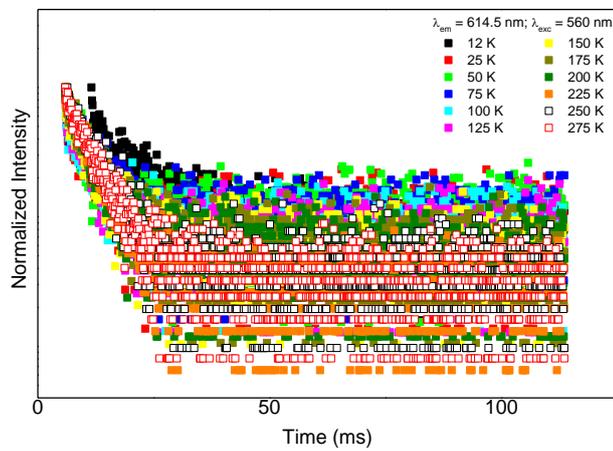
Figura 20– Curvas de decaimento dos complexos 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ com $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$, 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{em} = 616,5 \text{ nm}$, e 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{em} = 614,5 \text{ nm}$ utilizando fonte contínua (SpectraLED). As curvas foram obtidas com temperaturas de 12 a 325 K e $\lambda_{exc} = 560 \text{ nm}$.



Complexo 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$



Complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

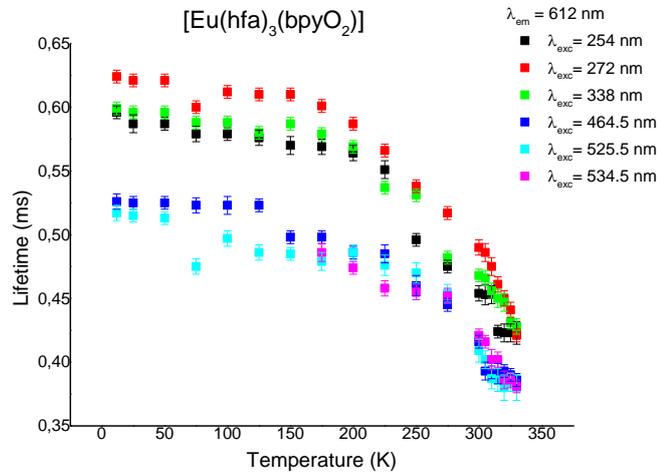


Complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$

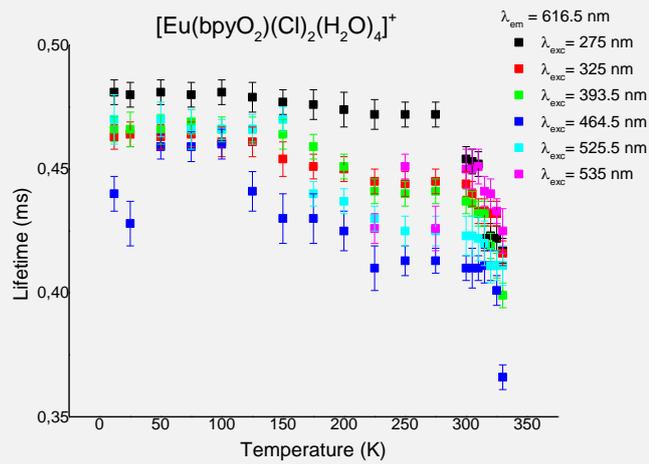
Fonte: A autora (2019).

Todos os valores de tempos de vida (Apêndice B) foram obtidos por meio de ajuste exponencial do tipo $y = y_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/t_1}$, em que $t_1 = \tau$. A Figura 21 apresenta o comportamento do tempo de vida com o aumento da temperatura para os complexos 1, 2 e 3.

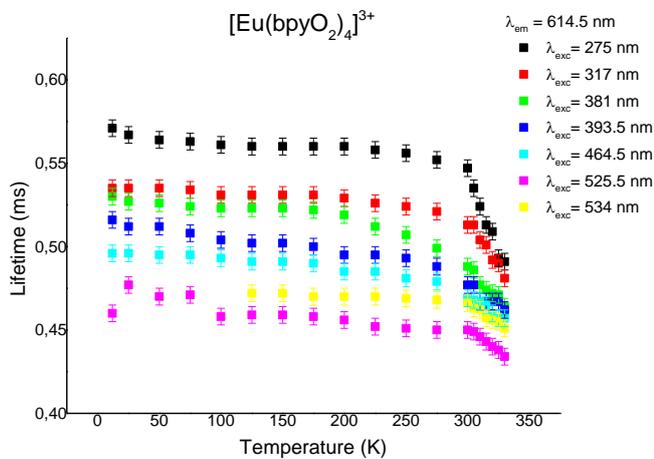
Figura 21– Gráficos de tempo de vida, em função da temperatura, dos complexos 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ com $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{em}} = 616,5 \text{ nm}$, e 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 614,5 \text{ nm}$, utilizando fonte contínua (SpectralLED). As curvas foram obtidas com temperaturas de 12 a 325 K e $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$.



Complexo 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$



Complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$



Complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$
Fonte: A autora (2019).

Como pode ser observado na Figura 21, todos os tempos de vida seguiram, de modo geral, a mesma tendência: diminuíram com o aumento da temperatura, o que de fato é o esperado, como já discutido anteriormente. A diminuição ainda é mais acentuada quando há excitação no ligante do que com excitação direta nos níveis 4f, visto que com a excitação nos níveis do ligante, ocorrem mais processos não radiativos que são ativados com o aumento da temperatura.

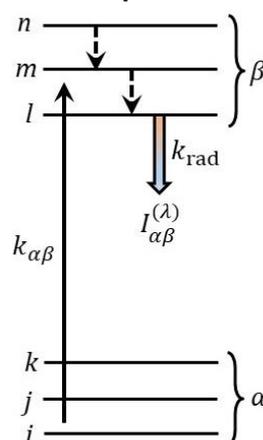
Os valores dos tempos de vida com excitação direta no nível 5D_0 (560 nm) estão apresentados Apêndice B. Os resultados referentes a esse complexo ainda são preliminares, pois as correlações obtidas na medida não foram satisfatórias.

3.9.4 Análises Termométricas baseadas nos Espectros de Excitação de Eu^{3+}

3.9.4.1 Parâmetros Termométricos baseados nos Espectros de Excitação

Os parâmetros termométricos podem ser obtidos através dos espectros de excitação por meio das razões entre as áreas integradas das intensidades das transições que ocorrem a partir de estados iniciais diferentes para um mesmo estado excitado. Por exemplo, considerando um espectro de excitação monitorado em um determinado comprimento de onda de emissão, este possui diversas bandas associadas às transições dos estados mais baixos em energia ($\alpha = i, j, k$) para os estados mais altos em energia ($\beta = l, m, n$), tal como representado na Figura 22.

Figura 22– Representação de um diagrama de níveis de energia simplificado mostrando as transições dos estados mais baixos em energia ($\alpha = i, j, k$) para os estados mais altos em energia ($\beta = l, m, n$). As linhas pontilhadas representam as transições não radiativas.



Fonte: A autora (2019).

No sistema descrito na Figura 22, o estado emissor está representado como l , e a intensidade é monitorada no comprimento de onda correspondente à transição deste estado para um de mais baixa energia (que pode incluir algum estado com energia mais alta que k). Uma vez que o comprimento de onda monitorado é escolhido, o estado final é fixado e a intensidade depende somente do estado mais baixo em energia ($\alpha = i, j$, ou k) e do mais alto ($\beta = l, m$, ou n). Esses estados podem representar os níveis $\alpha = {}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2$ e $\beta = {}^5D_0, {}^5D_1, {}^5D_2$ do Eu^{3+} , e a intensidade pode ser monitorada nos comprimentos de onda correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ou ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. As intensidades de excitação $I_{\alpha\beta}$ são monitoradas no mesmo comprimento de onda para todas as transições no espectro de excitação (~ 615 nm para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ou ~ 700 nm para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$).

Utilizando o parâmetro termométrico como sendo a razão entre as intensidades integradas de duas bandas $I_{\alpha\beta}$ e $I_{\alpha'\beta}$ no espectro de excitação envolvendo o mesmo estado final β , com as intensidades $I_{\alpha\beta}$ e $I_{\alpha'\beta}$ monitoradas no mesmo comprimento de onda, é possível mostrar que (ver Apêndice C)

$$\Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha\beta}}{I_{\alpha'\beta}} = \frac{S_{\alpha\rightarrow\beta}^{\text{ex}}}{S_{\alpha'\rightarrow\beta}^{\text{ex}}} \quad (18)$$

em que $S_{\alpha\rightarrow\beta}^{\text{ex}}$ e $S_{\alpha'\rightarrow\beta}^{\text{ex}}$ são as áreas sob a curva das bandas associadas às transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta$, respectivamente. Se as transições $\beta \rightarrow \alpha$ e $\beta \rightarrow \alpha'$, a partir do estado β , forem observadas no espectro de emissão, então esse parâmetro termométrico pode ser expresso como,

$$\Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} = \frac{S_{\alpha\rightarrow\beta}^{\text{ex}}}{S_{\alpha'\rightarrow\beta}^{\text{ex}}} = a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} e^{-\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha'}/(k_B T)} \quad (19)$$

em que $\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha'} = \varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\alpha'}$ é a diferença de energia entre os estados α e α' . O fator pré-exponencial é expresso em termos das áreas das bandas no espectro que emissão obtido no modo de potência: $S_{\beta\rightarrow\alpha}^{\text{em}}$ (potência) e $S_{\beta\rightarrow\alpha'}^{\text{em}}$ (potência) ou no modo de contagem de fótons: $S_{\beta\rightarrow\alpha}^{\text{em}}$ (contagem de fótons) e $S_{\beta\rightarrow\alpha'}^{\text{em}}$ (contagem de fótons) tal que,

$$a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} = f(n) \frac{S_{\beta\rightarrow\alpha}^{\text{em}}(\text{potência})}{S_{\beta\rightarrow\alpha'}^{\text{em}}(\text{potência})} = f(n) \frac{\nu_{\alpha\beta} S_{\beta\rightarrow\alpha}^{\text{em}}(\text{contagem de fótons})}{\nu_{\alpha'\beta} S_{\beta\rightarrow\alpha'}^{\text{em}}(\text{contagem de fótons})} \quad (20)$$

sendo $f(n)$ o fator dielétrico. Se ambas as transições $\beta \rightarrow \alpha$ e $\beta \rightarrow \alpha'$ forem de mesma natureza (ED/ED ou MD/MD), então $f(n) = 1$. Se, entretanto, as transições forem de naturezas diferentes, por exemplo, ED e MD, respectivamente, então

$$f(n) = \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \quad (21)$$

em que n é o índice de refração do meio. Note que o fator dielétrico $f(n)$ tem uma fraca dependência com n , por exemplo, varia até 8% quando índice de refração muda de 1 até 2,1. Esse fator apresentará uma dependência ainda mais fraca com a temperatura, pois o coeficiente termo-óptico $\frac{\partial n}{\partial T}$ é muito pequeno para cristais de complexos lantanídicos. Portanto, pode-se considerar que o fator pré-exponencial $a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}$ do parâmetro termométrico é independente da temperatura e é conhecido, pois o fator dielétrico $f(n)$ a partir de medidas do índice de refração da amostra e as áreas no espectro de emissão podem ser determinadas com precisão. Logo, esse parâmetro termométrico $\Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}$ tem calibração conhecida, ou seja, a temperatura pode ser obtida utilizando somente medidas das áreas das bandas nos espectros de excitação e de emissão.

Por exemplo, considerando as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ($S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{\text{ex}}$) e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ($S_{7F_1 \rightarrow 5D_1}^{\text{ex}}$), o parâmetro termométrico será:

$$\Delta_{01} = \frac{S_{7F_1 \rightarrow 5D_1}^{\text{ex}}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{\text{ex}}} = a_{01} e^{-\Delta\varepsilon_{01}/(k_B T)} \quad (22)$$

em que

$$a_{01} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \frac{\tilde{\nu}_{5D_1 \rightarrow 7F_1} S_{5D_1 \rightarrow 7F_1}^{\text{em}}}{\tilde{\nu}_{5D_1 \rightarrow 7F_0} S_{5D_1 \rightarrow 7F_0}^{\text{em}}} \quad (23)$$

envolve as áreas no espectro de emissão associadas às transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ ($S_{5D_1 \rightarrow 7F_0}^{\text{em}}$) e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ ($S_{5D_1 \rightarrow 7F_1}^{\text{em}}$), assim como números de onda dessas transições, $\tilde{\nu}_{5D_1 \rightarrow 7F_1}$ e $\tilde{\nu}_{5D_1 \rightarrow 7F_0}$, e o índice de refração da amostra. Logo, o fator pré-exponencial a_{01} pode ser obtido independentemente a partir do espectro de emissão na mesma temperatura, e o expoente $\Delta\varepsilon_{01}/k_B$ pode ser obtido diretamente do espectro de excitação ou através de valores conhecidos do íon livre, por exemplo, $\Delta\varepsilon_{01}/k_B = 545,3$ K (BINNEMANS, 2015).

Note que, além de ter calibração conhecida, esse parâmetro termométrico $\Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}$ também tem sensibilidade relativa S_r determinada pelo fator $\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha'}$, como será demonstrado a seguir e testado posteriormente. Ainda, é possível selecionar bandas no espectro de excitação cujas razões entre as suas áreas fornecem um parâmetro termométrico que não varia com a temperatura, ou seja, o termômetro apresenta auto-referência. Caso mais bandas no espectro de emissão a partir de mais de um estado excitado sejam observadas é possível também definir mais de um parâmetro termométrico a partir das áreas no espectro de excitação que fornecem a mesma temperatura. Isso possibilita que a exatidão do termômetro seja estabelecida e aferida.

Os coeficientes termo-ópticos $\frac{\partial n}{\partial T}$ de semicondutores e vários outros materiais podem ser aproximados por uma relação linear, $\frac{\partial n}{\partial T} = a + bT$, em que o coeficiente a pode ser negativo ou positivo, a depender do material, e o coeficiente b é normalmente bem pequeno. Isso leva a uma dependência quadrática de n com T :

$$\int_{n_0}^n dn' = \int_{T_0}^T (a + bT')dT' \Rightarrow n = n_0 + a(T - T_0) + \frac{1}{2}b(T - T_0)^2 \quad (24)$$

As medidas por elipsometria foram utilizadas para determinar os índices de refração para cada uma das amostras analisadas. Os dados obtidos para 600 nm dos três complexos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2– Valores experimentais dos índices de refração a 600 nm em diferentes temperaturas para os três complexos.

Temperatura (°C)	Índice de refração n		
	Complexo 1	Complexo 2	Complexo 3
30	1,54763	1,40845	1,55904
35	1,54689	1,40577	1,55846
40	1,54628	1,40318	1,55855
45	1,54449	1,40110	1,55736
50	1,54369	1,40010	1,55678
55	1,54325	1,39928	1,55734
60	1,54225	1,39724	1,55603
65	1,54116	1,39689	1,55645
70	1,54004	1,39288	1,55468
75	1,53905	1,39033	1,55426

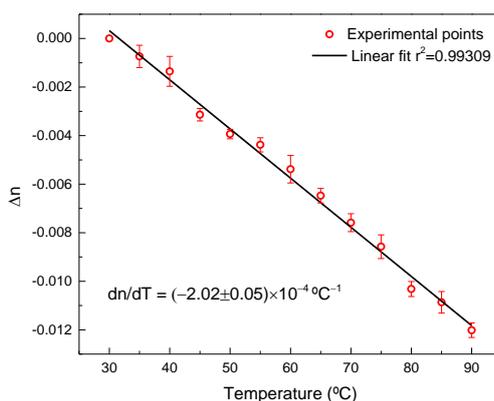
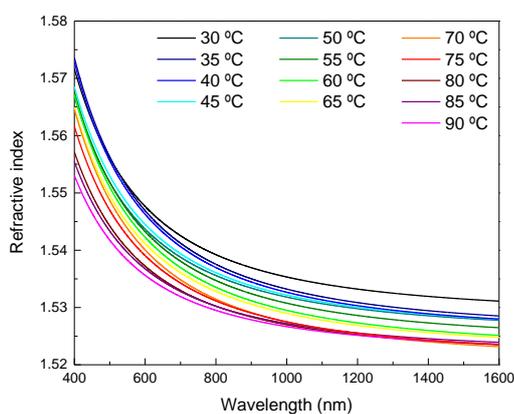
80	1,53721	1,38813	1,55370
85	1,53677	1,38635	
90	1,53561		

Fonte: A autora (2019).

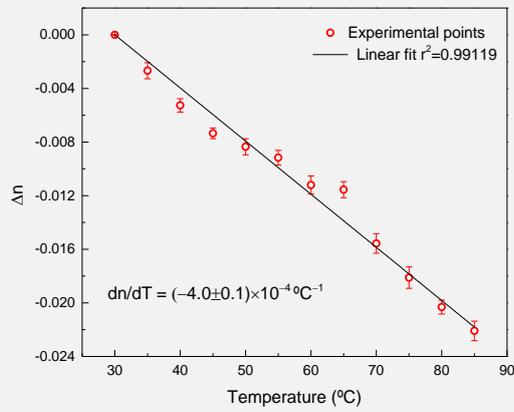
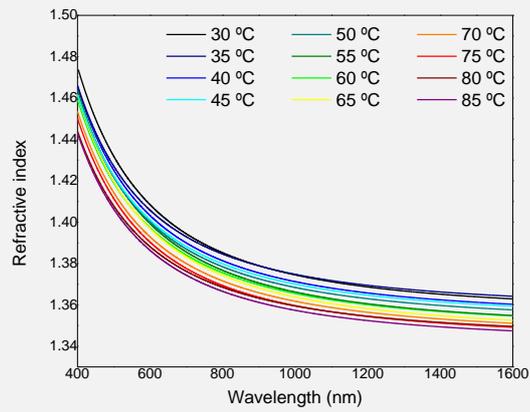
De modo geral, os índices de refração sofrem uma leve diminuição com o aumento da temperatura para os três complexos, se mantendo quase constante.

As curvas de dispersão para as temperaturas no intervalo de 30 °C a 90 °C para os complexos, bem como os respectivos índices de refração e a dependência com a temperatura (para 600 nm) estão mostrados na Figura 23.

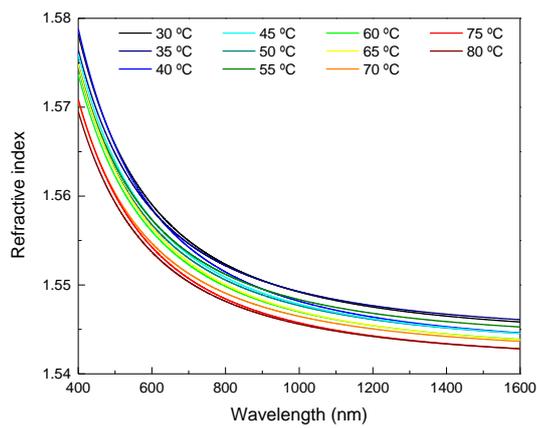
Figura 23– Curvas de dispersão em diferentes temperaturas e a dependência térmica do índice de refração a 600 nm para os três complexos.

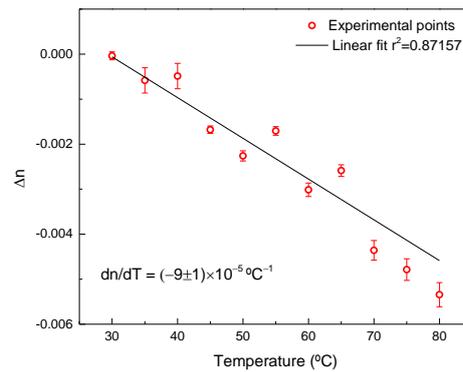


Complexo 1 – [Eu(hfa)₃(bpyO₂)]



Complexo 2 – $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$





Complexo 3 – $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$
 Fonte: A autora (2019).

Para cada uma dessas medidas, os respectivos valores dos coeficientes termo-óptico (dn/dT) para os complexos 1, 2 e 3 são, respectivamente, $-2,02 \pm 0,05$, $-4,0 \pm 0,1$ e $-0,9 \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Para o complexo 1, por exemplo, tem-se que $a = 1,55405 (\pm 3,20436 \times 10^{-4})$ e $\frac{dn}{dT} = b = -2,02973 \times 10^{-4} (\pm 5,0985 \times 10^{-6})$ com $R^2 = 0,993$. Se a inclinação for fixada em $b = 0$ e refazendo o gráfico para ver sua influência, tem-se que $a = 1,54187 (\pm 0,0011)$, isto é, quase não há influência do coeficiente termo-óptico. O mesmo comportamento é observado para os demais complexos.

Os dados obtidos referentes aos índices de refração podem ser utilizados como um dos parâmetros para a predição da temperatura, relatada posteriormente.

3.9.4.2 Sensibilidade Relativa e Precisão na Predição da Temperatura

O espectro de excitação pode fornecer vários parâmetros termométricos $\Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}$ com expressões conhecidas e gerais:

$$\Delta = ae^{-\Delta\varepsilon/(k_B T)}. \quad (25)$$

em que o fator pré-exponencial a pode ser considerado independente da temperatura. Com isso, a sensibilidade relativa, definida como $S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$, pode ser obtida da seguinte maneira:

$$S_r = \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T^2} \quad (26)$$

que é completamente preditível unicamente por meio de $\Delta\varepsilon$.

A precisão da temperatura predita por esse parâmetro termométrico pode ser estimada por meio das grandezas a e $\Delta\varepsilon$, ou seja,

$$T = \frac{\Delta\varepsilon}{k_B} \frac{1}{\ln(a/\Delta)} \quad (27)$$

que mostra que a incerteza na predição da temperatura depende linearmente somente da diferença de energia $\Delta\varepsilon$. A dependência logarítmica do fator a leva a incertezas muito menores na predição da temperatura em relação à mudanças nessa quantidade. Logo, a precisão da temperatura é totalmente preditível e menos propícia a erros nas grandezas a e Δ . O Apêndice D apresenta o cálculo de propagação de erros para verificar a precisão na predição da temperatura. Por exemplo, um erro de $\pm 10\%$ nas medidas de a e Δ leva a uma incerteza de $\pm 10,5\%$, se for considerado todo o intervalo de temperatura (entre 13 K e 330 K).

3.9.4.3 Auto-referência

É possível demonstrar que, utilizando bandas no espectro de excitação que envolvem o mesmo estado inicial α e diferentes estados finais β e β' , o parâmetro termométrico definido pela razão entre as áreas dessas bandas é expresso como,

$$\Delta_{\alpha\beta'}^{\alpha\beta} = \frac{S_{\alpha\rightarrow\beta}^{\text{ex}}}{S_{\alpha\rightarrow\beta'}^{\text{ex}}} = f(n) \frac{\nu_{\alpha\beta} S_{\alpha\rightarrow\beta}^{\text{em}}}{\nu_{\alpha\beta'} S_{\alpha\rightarrow\beta'}^{\text{em}}} \quad (28)$$

pois, $\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha} = \varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\alpha} = 0$. Ou seja, exceto pela fraca dependência de $f(n)$ com a temperatura, esse parâmetro termométrico não varia com a temperatura.

Assim, ao empregar a razão entre as intensidades de excitação correspondentes às transições partindo do mesmo estado inicial (por exemplo, 7F_0 ou 7F_1) para diferentes estados excitados (por exemplo, 5D_0 e 5D_1 , ou 5D_1 e 5D_2) pode fornecer um parâmetro termométrico que se mantenha constante com a temperatura. Por exemplo, as transições do Eu^{3+} partindo do estado fundamental ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$ (MD, 520–530 nm) e ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$ (ED, 460–470 nm) possuem intensidades elevadas e são comumente observadas no espectro de excitação. Com isso, obtém-se o seguinte parâmetro termométrico

$$\Delta_{02}^{01} = \frac{S_{{}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1}^{\text{ex}}}{S_{{}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2}^{\text{ex}}} = f(n) \frac{S_{{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0}^{\text{em}}}{S_{{}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0}^{\text{em}}} \quad (29)$$

que é constante com a temperatura. Note que, em princípio, o valor dessa constante no lado direito da equação pode ser determinada, pois tanto $f(n)$ quando as áreas

no espectro de emissão $S_{5D_1 \rightarrow 7F_0}^{em}$ e $S_{5D_2 \rightarrow 7F_0}^{em}$ podem ser obtidos a partir de medições independentes do espectro de excitação. Entretanto, essa determinação torna-se difícil, uma vez que as emissões partindo do nível $5D_2$ são raramente observadas. Por outro lado, as transições $7F_0 \rightarrow 5D_1$ e $7F_0 \rightarrow 5D_0$ (ED, 570–585 nm) também podem ser observadas no espectro de excitação e também fornecem um parâmetro termométrico constante com a temperatura:

$$\Delta_{00}^{01} = \frac{S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{ex}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{ex}} = f(n) \frac{S_{5D_1 \rightarrow 7F_0}^{em}}{S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}} \quad (30)$$

e que pode ser predita para compostos com emissões partindo dos níveis $5D_0$ e $5D_1$. Entretanto, a transição $7F_0 \rightarrow 5D_0$ (ED, 570–585 nm) está fora do limite de correção espectral para a maioria das fontes de excitação (até aproximadamente 580 nm), o que pode causar incertezas nas determinações das intensidades integradas.

Uma alternativa é considerar que seja possível observar nos espectros de excitação os seguintes pares de transição: $\alpha \rightarrow \beta$, $\alpha' \rightarrow \beta$, e $\alpha \rightarrow \beta'$, $\alpha' \rightarrow \beta'$, que fornecem os seguintes parâmetros termométricos $\Delta_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}$ e $\Delta_{\alpha'\beta'}^{\alpha\beta'}$ como as razões entre as áreas das bandas associadas às essas transições. Definindo um parâmetro termométrico adicional Δ_c como sendo a razão entre os parâmetros termométricos, ou seja,

$$\Delta_c = \frac{\Delta_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}}{\Delta_{\alpha'\beta'}^{\alpha\beta'}} = \frac{S_{\alpha \rightarrow \beta}^{ex} / S_{\alpha' \rightarrow \beta}^{ex}}{S_{\alpha \rightarrow \beta'}^{ex} / S_{\alpha' \rightarrow \beta'}^{ex}} = \frac{a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} e^{-\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha'} / (k_B T)}}{a_{\alpha'\beta'}^{\alpha\beta'} e^{-\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha'} / (k_B T)}} = \frac{a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}}{a_{\alpha'\beta'}^{\alpha\beta'}} \quad (31)$$

que também é independente da temperatura. Note que o lado direito dessa equação pode ser determinado pelas áreas das bandas no espectro de emissão, quando puderem ser observadas.

Logo, os parâmetros termométricos $\Delta_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}$ e Δ_c , podem ser utilizados na construção de um termômetro auto-referenciado, além de auto-calibrável (ou calibração conhecida) e com sensibilidade relativa conhecida como mostrado anteriormente.

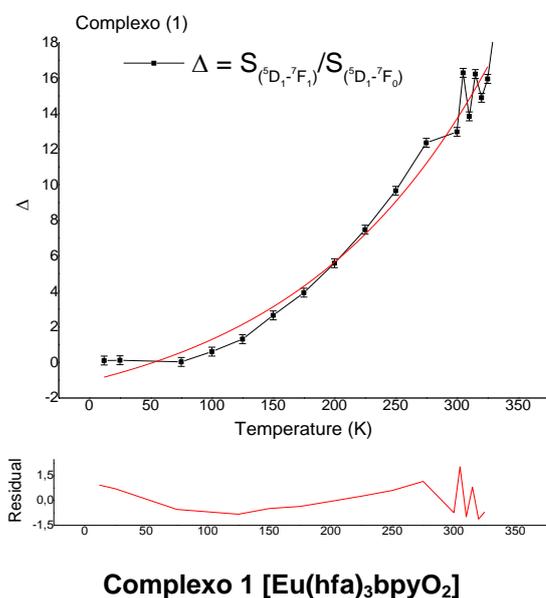
3.9.4.4 Teste e validação dos parâmetros termométricos

Para testar e validar os parâmetros termométricos obtidos através dos espectros de excitação foram selecionadas as transições $7F_0 \rightarrow 5D_1$ e $7F_1 \rightarrow 5D_1$

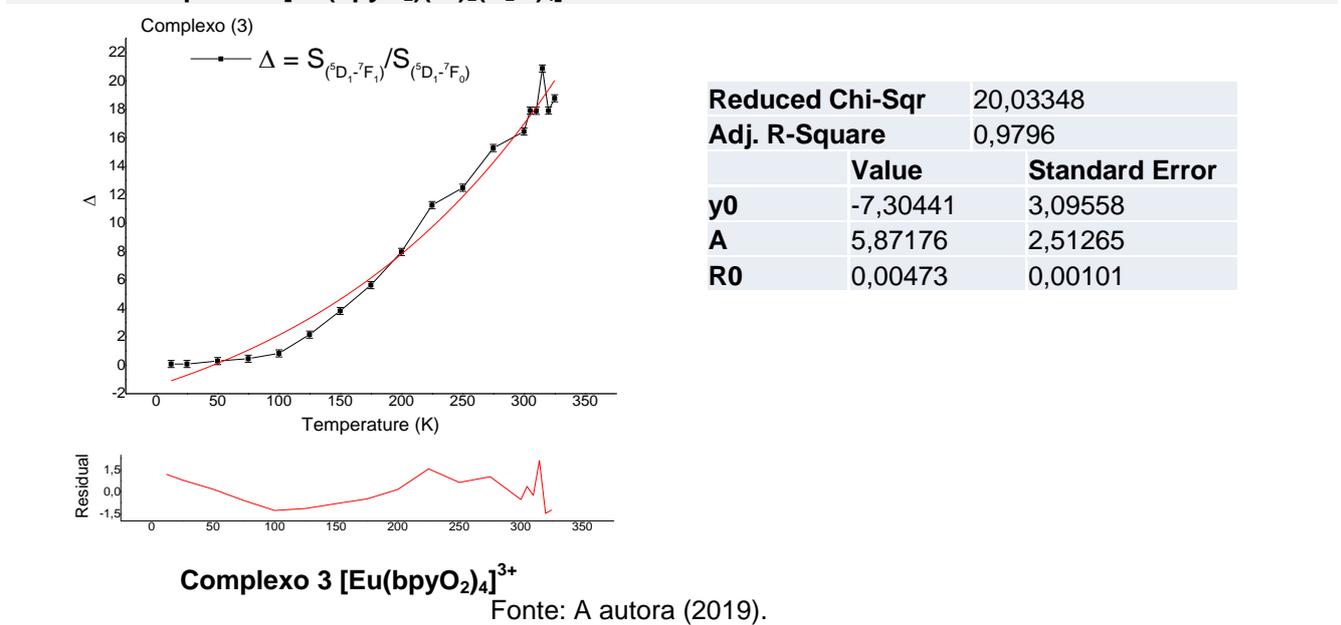
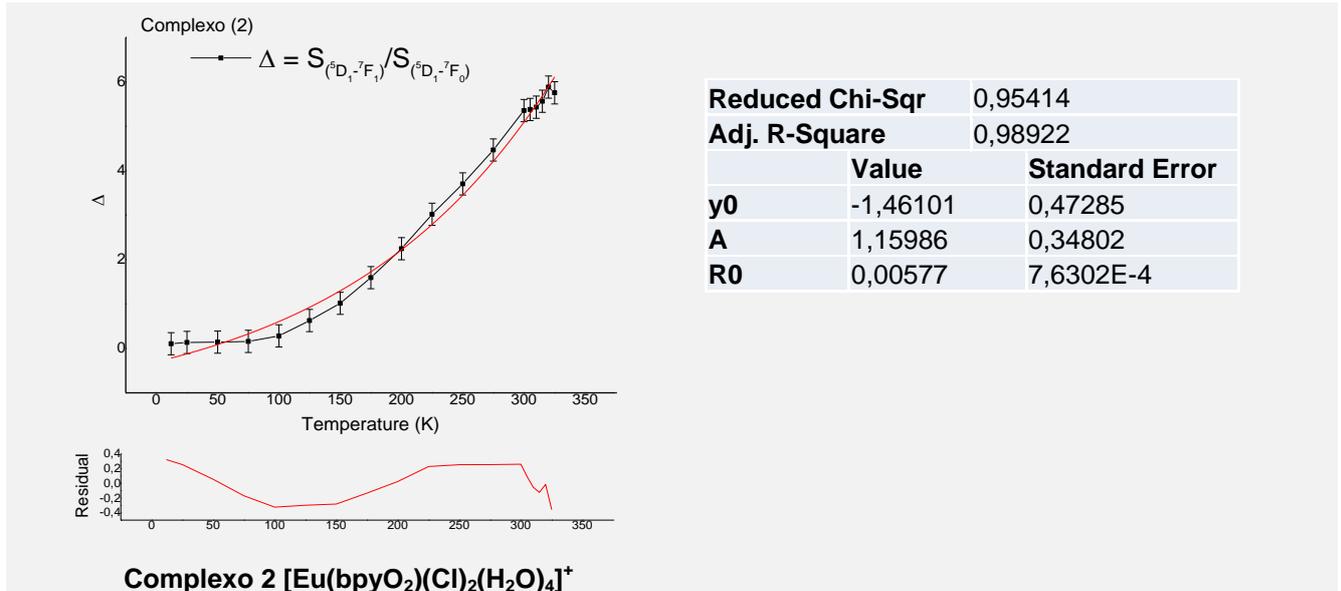
para os três complexos estudados (*Inset B* da Figura 15). O parâmetro termométrico previsto tem a seguinte forma: $\Delta_{01} = S_{7F_1 \rightarrow 5D_1}^{ex} / S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{ex} = a_{01} e^{-\Delta \varepsilon_{01} / (k_B T)}$. A escolha dessas bandas está relacionada com o fato da transição em 527,5 nm (${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$) diminuir sua intensidade com o aumento da temperatura, enquanto a transição em 544 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) aumentar de intensidade com a temperatura. Logo, foram obtidas as áreas referentes a essas transições fornecendo $\Delta_{01} = S_{7F_1 \rightarrow 5D_1}^{ex} / S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{ex} = S_2 / S_1$ para cada um dos complexos, em que as áreas da transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ foram tratadas com correção da linha de base para temperaturas menores que 100 K (Apêndice E).

Na Figura 24, estão mostrados os gráficos do parâmetro termométrico ($\Delta_{01} = S_2 / S_1$) versus temperatura (K), cujo ajuste exponencial do tipo $y = y_0 + Ae^{R_0 x}$ foi realizado para os três complexos.

Figura 24– Gráficos do parâmetro termométrico versus temperatura (K) obtidos por meio das áreas das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ e os ajustes exponenciais obtidos para os complexos 1, 2 e 3.



Reduced Chi-Sqr	37201,95327	
Adj. R-Square	0,97767	
	Value	Standard Error
y0	-3,7492	1,7419
A	2,71352	1,19825
R0	0,00621	0,00114



As curvas experimentais foram ajustadas com as seguintes funções,

Complexo 1: $S(1) = -3,7492 + 2,71352e^{0,00621T}$; $\log_0: \frac{dS}{dT} = 0,0168509592e^{0,00621T}$.

Complexo 2: $S(2) = -1,46101 + 1,15986e^{0,00577T}$; $\log_0: \frac{dS}{dT} = 0,0066923922e^{0,00577T}$.

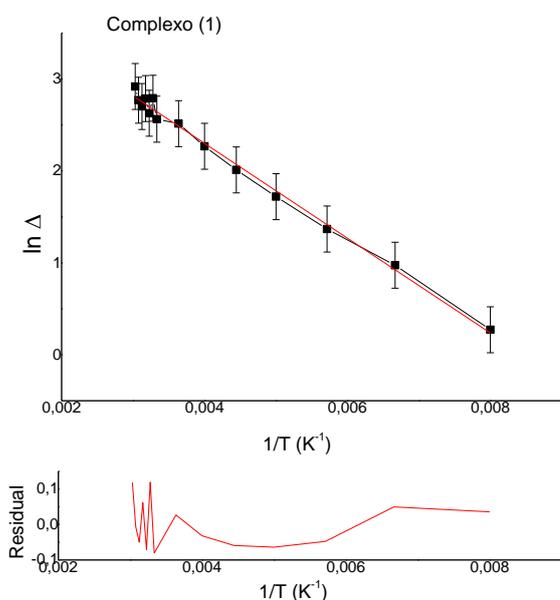
Complexo 3: $S(3) = -7,30441 + 5,87176e^{0,00473T}$; $\log_0: \frac{dS}{dT} = 0,0277734248e^{0,00473T}$.

Note que os valores do argumento da exponencial são próximos, indicando que a diferença de energia entre os estados 7F_0 e 7F_1 são similares para os diferentes complexos, como esperado para íons lantanídeos. As diferenças entre os valores do argumento da exponencial podem ser devido à flutuação do parâmetro

termométrico Δ_{01} no intervalo de temperatura 300 a 330 K, no qual os valores de Δ_{01} também são maiores e devem ter, portanto, maior peso nos ajustes.

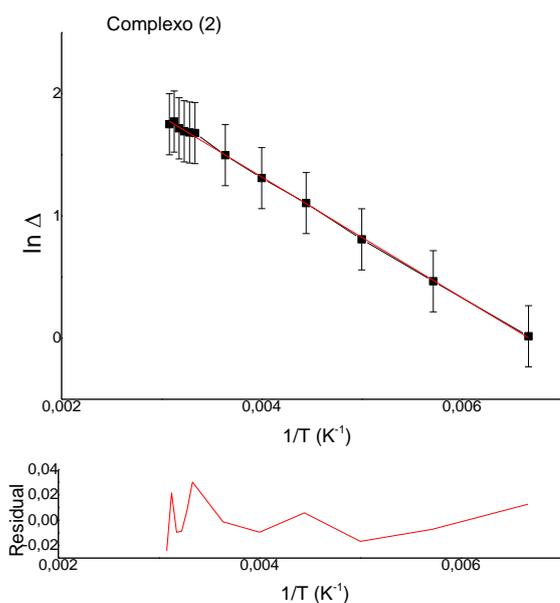
Um teste mais rigoroso para a validação do parâmetro termométrico Δ_{01} envolve a previsão de que o gráfico $\ln \Delta_{01}$ versus $1/T$ deve fornecer uma relação linear cujo coeficiente angular deve ser igual a $-\Delta\varepsilon_{01}/k_B$. Esses gráficos para os complexos **1**, **2** e **3**, e utilizando apenas os resultados de $\ln \Delta_{01}$ positivos (uma vez que a razão entre as áreas da transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ foi negativa para algumas temperaturas, devido ao ruído, linha de base e outros efeitos), estão apresentados na Figura 25.

Figura 25– Gráficos de parâmetro termométrico $\ln \Delta_{01}$ versus o inverso da temperatura (K^{-1}) obtidos por meio das áreas das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ e os ajustes lineares para os complexos 1, 2 e 3.



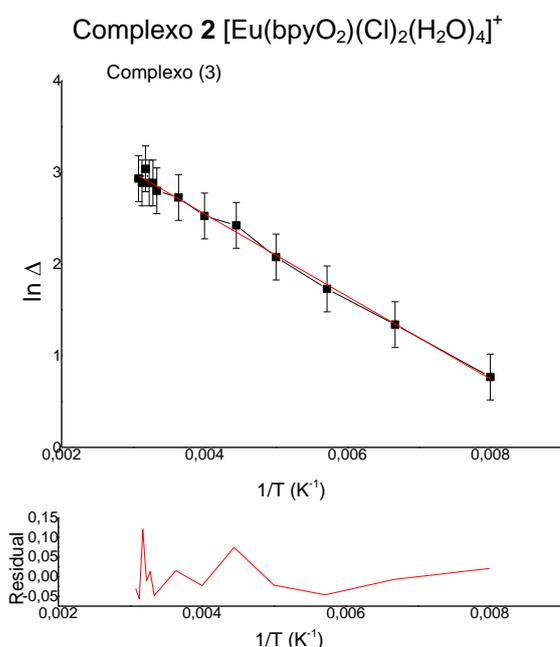
Residual Squares	Sum of	0,98148
Pearson's r		-0,99633
Adj. R-Square		0,99205
	Value	Standard Error
Intercept	4,36306	0,05784
Slope	-515,77497	12,79974

Complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂]



Faixa de temperatura: 150 – 325 K

Residual Squares	Sum of	of
		0,04495
Pearson's r		-0,99962
Adj. R-Square		0,99917
	Value	Standard Error
Intercept	3,29268	0,01809
Slope	-493,47957	4,29842



Faixa de temperatura: 125 – 325 K

Residual Squares	Sum of	of
		0,48523
Pearson's r		-0,99748
Adj. R-Square		0,9945
	Value	Standard Error
Intercept	4,34814	0,04455
Slope	-450,13393	9,65741

Complexo 3 [Eu(bpyO₂)₄]³⁺

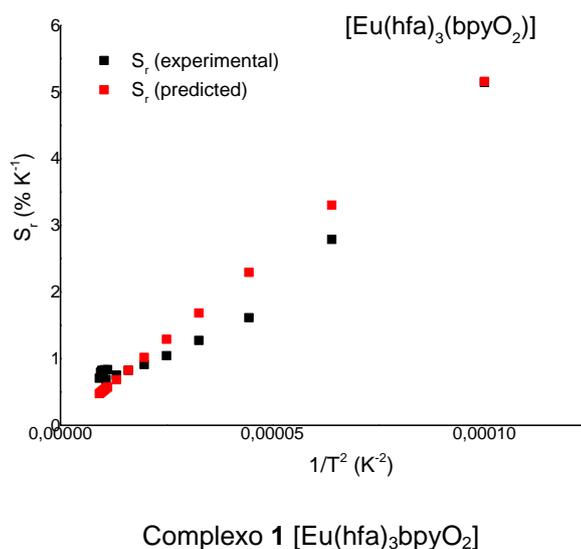
Fonte: A autora (2019).

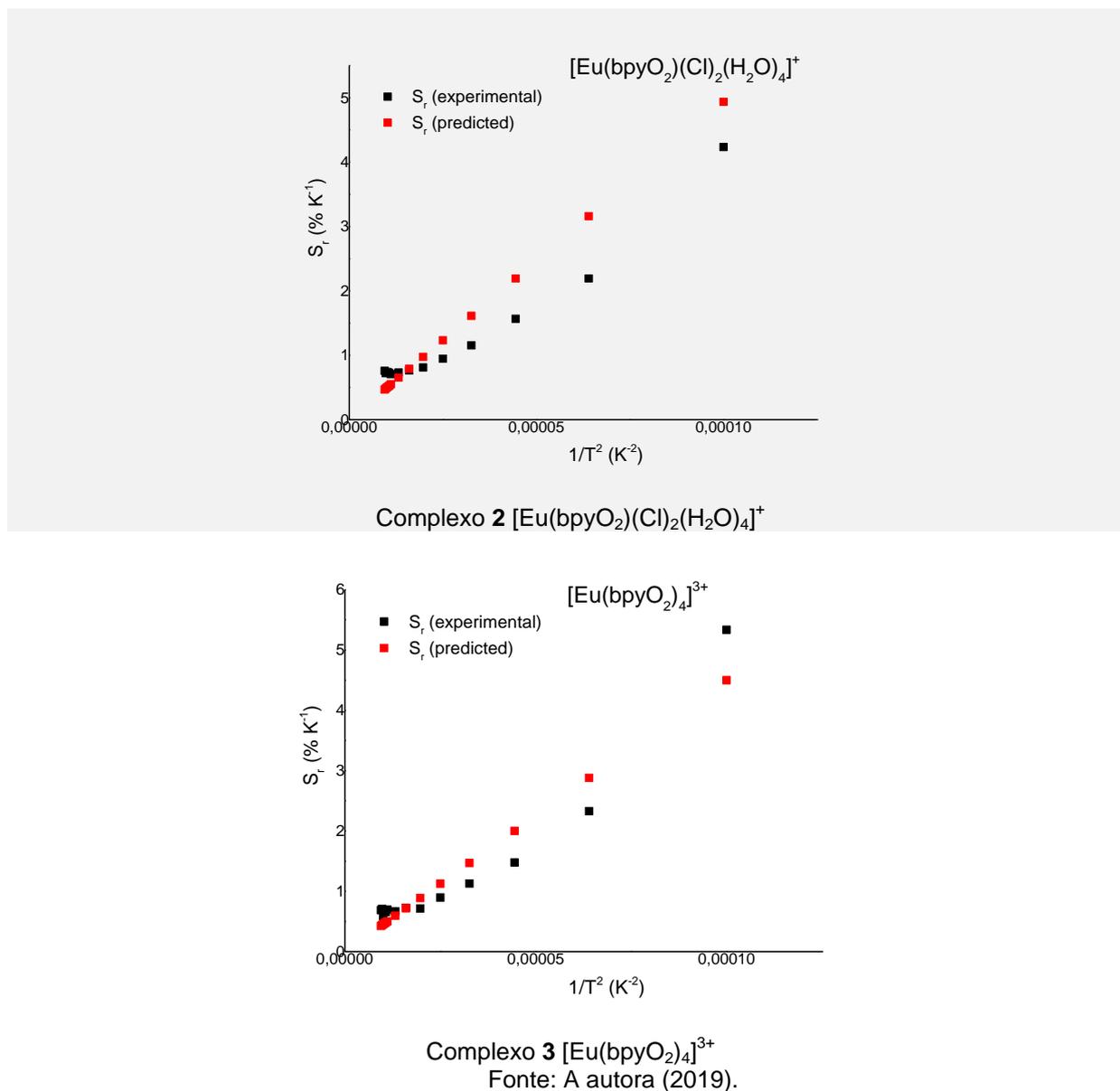
Como se pode observar, a relação entre $\ln \Delta_{01}$ e $1/T$ apresenta uma ótima linearidade, com R^2 maiores que 0,99. As inclinações da reta ajustada para os complexos 1, 2 e 3 são, respectivamente, $515,8 \pm 12,8$, $493,5 \pm 4,3$ e $450,1 \pm 9,7$ K, como apresentadas na Figura 25. Esses valores, quando multiplicados pela constante de Boltzmann, fornece as seguintes diferenças de energia entre os estados 7F_1 e 7F_0 os complexos 1, 2 e 3, respectivamente, 358,5, 343,0 e 312,8 cm^{-1} , que estão razoavelmente próximos dos valores obtidos a partir dos espectros

de excitação, assim como também estão de acordo com os dados da literatura: 379 cm^{-1} (BINNEMANS, 2015). Para o complexo **1**, utilizando o intervalo de temperatura 100 a 330 K no ajuste linear de $\ln \Delta_{01}$ versus $1/T$ obtém-se uma inclinação de $559,2 \pm 11,8 \text{ K}$ que corresponde a $\Delta \varepsilon_{10} = 388,7 \pm 8,2 \text{ cm}^{-1}$, que está mais próximo do valor no íon isolado.

Outro teste relevante da equação do parâmetro termométrico Δ_{01} consiste na comparação da sensibilidade relativa obtida da derivada numérica dos valores experimentais para fornecer $S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$ com a sensibilidade relativa, a saber, $S_r = \Delta \varepsilon_{01} / (k_B T^2)$. Essas comparações estão apresentados na Figura 26 e seus valores disponíveis no Apêndice F.

Figura 26– Gráficos das sensibilidades relativas S_r experimental e preditas versus o inverso do quadrado da temperatura (K^{-2}) obtidos por meio das áreas das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e os ajustes lineares para os complexos 1, 2 e 3.





Observa-se na Figura 26 que a predição da sensibilidade relativa S_r pela equação do parâmetro termométrico Δ_{01} está em ótima concordância com aquela obtida pela derivada numérica dos valores experimentais. De fato, S_r apresentou uma dependência com T^{-2} , variando de aproximadamente 5% K^{-1} em baixas temperaturas até 0,5% K^{-1} em temperaturas próximas da ambiente. Esses valores são muito encorajadores, visto que estão acima ou próximos da figura de mérito para a sensibilidade relativa, a saber, e $S_r > 1\% K^{-1}$. Além disso, a ótima descrição obtida pela equação do parâmetro termométrico indica sua confiabilidade.

Outra figura de mérito relevante para a aplicabilidade de novos termômetros é o valor do parâmetro termométrico que deve ser maior que 0,5. De fato, os resultados obtidos para os complexos 1 e 3 satisfazem esse critério no intervalo de

temperatura de 100 a 325 K, pois os valores de Δ_{01} variam de 0,6 e 0,8 em 100 K até 16 e 18,8 em 325 K, respectivamente (ver Apêndice F). O complexo **2** também apresentou desempenho razoável para o parâmetro termométrico com Δ_{01} variando de 0,3 a 5,8 no intervalo de 100 a 325 K.

Entretanto, como pode ser observado nos gráficos da Figura 24, o parâmetro termométrico com Δ_{01} flutua significativamente, principalmente para os complexos **1** e **3**, no intervalo de temperatura entre 300 e 325 K, região de interesse em aplicações biológicas. O complexo **2** apresenta um comportamento mais suave, quase sem flutuações, provavelmente devido à pequena variação do parâmetro termométrico de 5,3 a 5,9. A origem dessas flutuações estão sendo avaliadas e algumas hipóteses consideradas como, por exemplo, equilíbrio térmica, estabilidade das medições fotofísicas, etc.

O complexo **1** ($[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$) foi selecionado para verificar a aproximação dessa análise termométrica, para o qual,

$$\Delta_{00}^{10} = \frac{S_{7F_1 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}} = \frac{0,085910}{0,028874} = 2,975$$

em que as áreas foram obtidas integrando as transições entre 576 e 580,5 nm (máximo em 578 nm) para a transição $7F_0 \rightarrow 5D_0$ e entre 589,5 e 597,5 nm (máximo em 589 nm) para a transição $7F_1 \rightarrow 5D_0$.

Os números de onda associados a essas transições são: $\tilde{\nu}_{5D_0-7F_0} = 17268 \text{ cm}^{-1}$ e $\tilde{\nu}_{5D_0-7F_1} = 16909 \text{ cm}^{-1}$, obtidos por meio das médias sobre as bandas no espectro de excitação, de modo que $\Delta\varepsilon_{10} = 359 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\varepsilon_{10}/k_B = 516,5 \text{ K}$ ($k_B \cong 0,695035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), em boa concordância com o valor para o íon isolado é 379 cm^{-1} e $\Delta\varepsilon_{10}/k_B = 545,3 \text{ K}$ (BINNEMANS, 2015) e a razão:

$$\frac{\nu_{5D_0-7F_1}}{\nu_{5D_0-7F_0}} = \frac{16909}{17268} = 0,9792$$

As seguintes razões entre as intensidades integradas foram obtidas a partir do espectro de emissão:

$$\frac{S_{5D_0 \rightarrow 7F_1}^{\text{em}}}{S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{\text{em}}} = 16,792; 23,983; 22,351 \triangleq 21,042,$$

para excitações em 254, 272 e 338 nm, respectivamente. Visto que os valores dos parâmetros termométricos envolvem transições f-f, o espectro de emissão deve ser obtido a partir da excitação direta em transições intra-4f, tais como $7F_{0,1} \rightarrow 5L_6$

(390–405, 400–410 nm). Então, foi escolhido o comprimento de onda mais próximo da transição intra-4f: 338 nm.

Considerando o índice de refração mensurado $n \cong 1,55$ para o complexo **1**, o fator de correção dielétrico se torna:

$$\frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} = 0,896$$

Desse modo, o fator pré-exponencial é:

$$\begin{aligned} a_{00}^{10} &= \frac{\nu_{5D_0 \rightarrow 7F_1}}{\nu_{5D_0 \rightarrow 7F_0}} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \frac{S_{5D_0 \rightarrow 7F_1}^{em}}{S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}} = 0,9792 \times 0,896 \times 22,351 = 19,61 \Rightarrow \ln \frac{a_{00}^{10}}{\Delta_{00}^{10}} \\ &= 1,886 \end{aligned}$$

pois as medições das áreas no espectro de emissão foram feitas no modo de contagem de fótons. Utilizando o valor $\Delta\varepsilon_{10}/k_B = 516,5$ K, a temperatura predita é:

$$T = \frac{\Delta\varepsilon_{10}}{k_B} \frac{1}{\ln(a_{00}^{10}/\Delta_{00}^{10})} = \frac{516,5 \text{ K}}{1,886} = 274 \text{ K}$$

a qual está em concordância razoável com a temperatura esperada de 300 K. Note que esse valor aumenta para 289 K quando se utiliza o valor para $\Delta\varepsilon_{10}$ do íon isolado. De fato, a previsão da temperatura depende linearmente da grandeza $\Delta\varepsilon_{10}$, mas também Δ_{00}^{10} e da razão entre as intensidades integradas de emissão, $S_{5D_0 \rightarrow 7F_1}^{em}/S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}$, as quais variam bastante com o comprimento de onda de excitação. Além disso, o valor do parâmetro termométrico Δ_{00}^{10} depende da correção espectral da fonte de excitação (até 580 nm) sendo que as transições consideradas estão na borda ou fora dessa correção. Logo, considerando essas incertezas na medições, considera-se que a temperatura predita está em concordância razoável com a temperatura esperada.

3.9.4.5 Auto-referência – aplicação

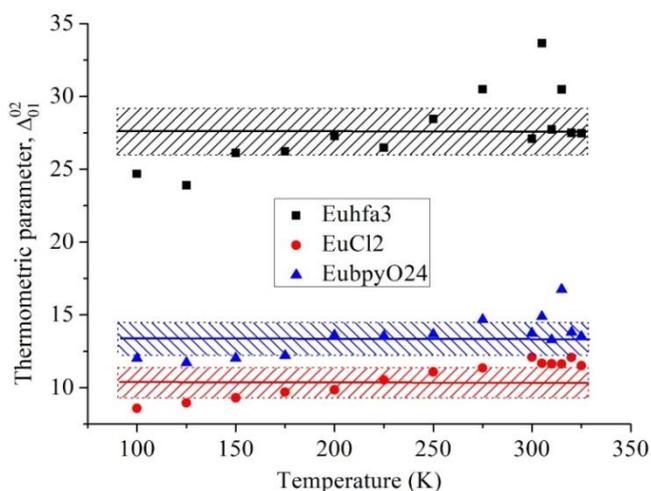
O parâmetro termométrico Δ_{01}^{02} pode ser calculado por meio das intensidades das áreas integradas das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ através da equação

$$\Delta_{01}^{02} = \frac{S_{7F_0 \rightarrow 5D_2}^{ex}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{ex}} = \frac{15n^2}{(n^2 + 2)^2} \frac{S_{5D_2 \rightarrow 7F_0}^{em}}{S_{5D_1 \rightarrow 7F_0}^{em}} \quad (32)$$

que deve ser constante se desconsiderada a dependência do índice de refração com a temperatura.

Como pode ser observado na Figura 27, o parâmetro termométrico se mantém quase constante com a variação da temperatura para os compostos estudados, a saber $\Delta_{01}^{02} = 27,7 \pm 2,5$, $10,7 \pm 1,2$, e $13,5 \pm 1,3$ para os complexos **1**, **2** e **3**, respectivamente.

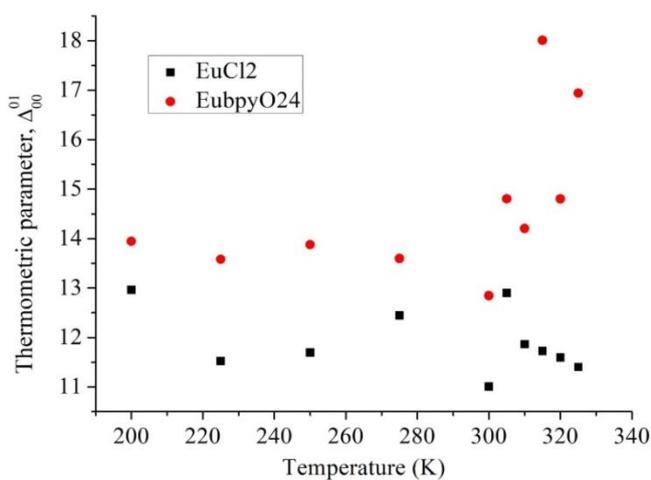
Figura 27– Dependência do parâmetro termométrico Δ_{01}^{02} obtido a partir da razão entre as intensidades das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ para os complexos **1, **2** e **3**.**



Fonte: A autora (2019).

O parâmetro termométrico Δ_{00}^{01} Equação 30 também pode ser obtido através da razão das intensidades das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (Figura 28).

Figura 28– Dependência do parâmetro termométrico Δ_{00}^{01} (Equação 30) obtido a partir da razão entre as intensidades das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ para os complexos **2 e **3**.**



Fonte: A autora (2019).

Este parâmetro termométrico também se mantém constante com a temperatura para os complexos **2** e **3**, a saber: $\Delta_{00}^{01} = 11,9 \pm 0,6$ e $14,7 \pm 1,6$ na faixa de temperatura de 200 a 325 K, de modo que este resultado ainda pode melhorar se a faixa entre 315 e 325 K for removida.

Outra ferramenta na análise termométrica baseada no espectro de excitação é a análise que fornece uma estimativa e aferição da exatidão do método, por meio da escolha de um composto ou material apropriado contendo íon Eu^{3+} , em que as emissões partindo dos estados excitados ${}^5\text{D}_0$ e ${}^5\text{D}_1$ (por exemplo, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ e ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$, que podem ser observadas em sistemas com baixa frequência de fônons) podem ser observadas e quantificadas do mesmo modo que as transições de excitação (${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ e ${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_{0,1}$, que são comumente observadas no espectro de excitação de vários sistemas contendo Eu^{3+}), de modo que os parâmetros termométricos Δ_{00} e Δ_{01} podem ser obtidos – os quais prediriam a mesma temperatura, fornecendo, portanto, uma aferição da exatidão do termômetro.

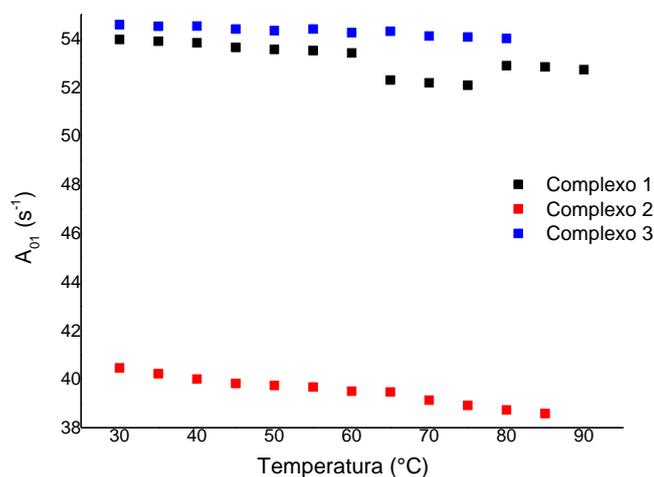
3.9.5 Análises dos Parâmetros de Intensidade e a Dependência com a Temperatura

Uma vez que os parâmetros de intensidade fenomenológicos dependem do índice de refração da amostra e das taxas radiativas e não radiativas, sendo eles influenciados pela temperatura, a realização de um estudo da dependência com a temperatura desses parâmetros se torna de fundamental importância em termometria. De fato, ainda não há estudos sistemáticos da variação das taxas radiativas com a temperatura na literatura, de modo que esse estudo visa auxiliar na viabilidade de compostos contendo íons lantanídeos em termometria utilizando diferentes parâmetros termométricos.

Os valores dos índices de refração obtidos por meio das curvas de dispersão a 600 nm foram utilizados para calcular a taxa radiativa A_{01} da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (Apêndice G), em que $A_{01} = 14,56 \times [n(T)]^3 \text{ s}^{-1}$, que depende do índice de refração, o qual depende fracamente da temperatura. Desse modo, foi também verificada a dependência térmica da taxa A_{01} para temperaturas entre 30 e 90 °C, utilizando as

medidas do índice de refração em 600 nm. Essa fraca dependência de A_{01} com a temperatura está ilustrada na Figura 29 (Tabela 44 – Apêndice G).

Figura 29– Dependência da taxa A_{01} com a temperatura para os três complexos estudados.



Fonte: A autora (2019).

Como pode ser observado na Figura 29, de modo geral, a taxa A_{01} diminui com o aumento da temperatura para os três complexos estudados, visto que depende do cubo do índice de refração, que diminuem ligeiramente com a temperatura (ver Tabela 2). Além disso, como os índices de refração diminuem do complexo 3 para o 1 e para o 2, os valores das taxas radiativas A_{01} seguem essa mesma tendência. A partir dessas taxas, das áreas das bandas associadas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e dos elementos de matriz, é possível determinar as taxas radiativas dessas transições: A_{02} e A_{04} , respectivamente, utilizando a Equação 16.

A análise a seguir se restringiu à verificação da dependência térmica dos parâmetros de intensidade para os três complexos na faixa de temperatura de 300 K a 330 K, utilizando os dados de 30 a 60 °C das medidas dos índices de refração para cálculo das taxas A_{01} . Os resultados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3– Valores das taxas A_{02} e A_{04} (s⁻¹) em função da temperatura para os três complexos estudados.

Complexo 1	Complexo 2	Complexo 3
$\lambda_{exc} = 338$ nm	$\lambda_{exc} = 464,5$ nm	$\lambda_{exc} = 393,5$ nm

Temperatura (K)	A_{02} (s^{-1})	A_{04} (s^{-1})	A_{02} (s^{-1})	A_{04} (s^{-1})	A_{02} (s^{-1})	A_{04} (s^{-1})
300	745,51	98,54	247,99	115,50	367,71	325,51
305	750,22	98,09	258,59	111,28	571,09	362,36
310	784,92	102,25	251,68	114,51	536,64	371,93
315	751,76	95,05	237,13	98,16	526,39	378,66
320	735,13	128,40	233,77	102,69	436,20	335,13
325	720,53	127,37	229,24	106,82	412,43	360,22
330	737,76	130,64	-	-	-	-

Fonte: A autora (2019).

Os comprimentos de onda de excitação para o cálculo das taxas das transições foram escolhidos dando preferência à excitação nos níveis intra-4f e com melhor resolução. Para o complexo 1, por exemplo, nenhum dos espectros de emissão com excitação nos níveis do íon Eu^{3+} apresentaram boa resolução e, por isso, foi escolhido o comprimento de onda em 338 nm. Para o complexo 3, todos os espectros apresentaram baixa resolução e, por isso, foi escolhido com excitação no nível $^5\text{D}_2$.

Nenhuma das taxas, de acordo com a Tabela 3, apresentou uma tendência específica com a variação da temperatura. Como as taxas radiativas A_{02} e A_{04} dependem da área integrada das transições, é provável que os ruídos presentes nos espectros de emissão tenham interferido nesses resultados, principalmente para o complexo 3.

Ainda, a partir das taxas radiativas A_{01} , A_{02} e A_{04} é possível obter os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 em função da temperatura para os três complexos estudados. Os valores desses parâmetros de intensidade estão apresentado na Tabela 4 e na Figura 30.

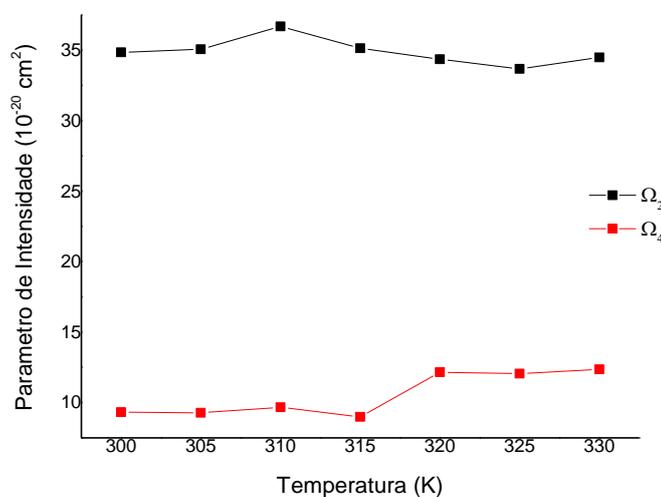
Tabela 4– Valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 (10^{-20} cm^2) em função da temperatura para os três complexos estudados.

Temperatura (K)	Complexo 1		Complexo 2		Complexo 3	
	Ω_2	Ω_4	Ω_2	Ω_4	Ω_2	Ω_4
300	34,84	9,32	11,59	10,93	17,18	30,79
305	35,06	9,28	12,08	10,53	26,69	34,28
310	36,68	9,67	11,76	10,83	25,08	35,18
315	35,13	8,99	11,08	9,29	24,60	35,82

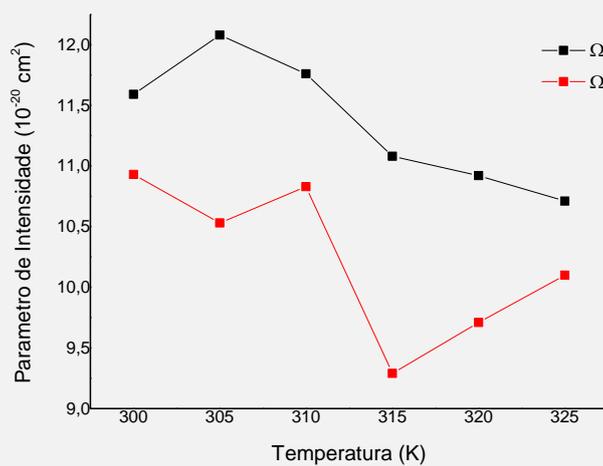
320	34,35	12,15	10,92	9,71	20,38	31,70
325	33,67	12,05	10,71	10,10	19,27	34,07
330	34,48	12,36	-	-	-	-
Média ± Desvio Padrão	34,9 ± 0,9	10,5 ± 1,6	11,4 ± 0,5	10,2 ± 0,6	22,2 ± 3,8	33,6 ± 2,0

Fonte: A autora (2019).

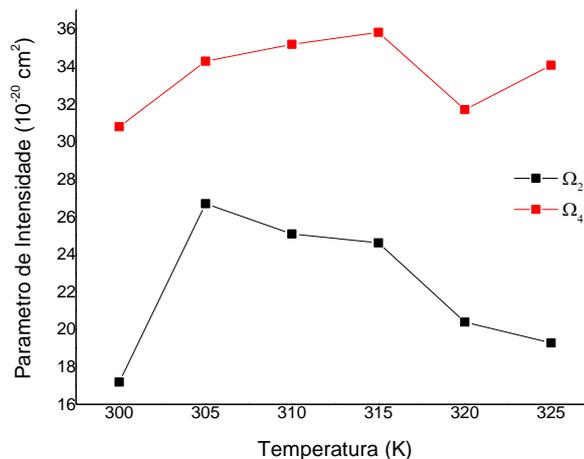
Figura 30– gráficos dos parâmetros de intensidade em função da temperatura para os complexos 1, 2 e 3.



Complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂]



Complexo 2 [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺



Complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$
 Fonte: A autora (2019).

Os dados experimentais no trabalho de Eliseeva e colaboradores (2011) forneceram os valores 33,00 e 9,33 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 (em 295 K), respectivamente, os quais estão muito aproximados aos obtidos nesse trabalho para o complexo 1. Para todas as temperaturas estudadas, os valores de Ω_2 são maiores que os Ω_4 para esse complexo. Os valores de Ω_2 e Ω_4 foram também calculados com outros comprimento de onda de excitação, a saber 254 nm (com valores de aproximadamente 32,30 e 9,15 $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$, respectivamente, em 300 K) e 272 nm (com valores de aproximadamente 26,04 e 7,39 $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$, respectivamente, em 300 K).

Para o complexo 2, os valores dos parâmetros de intensidade de Ω_2 e Ω_4 são muito similares, enquanto para o complexo 3 os valores de Ω_4 são bem maiores que os valores de Ω_2 , o que é uma situação pouco usual. Provavelmente, devido ao aumento da polarizabilidade do ambiente ao redor do íon Eu^{3+} , uma vez que há mais ligantes bpyO₂, além da presença do ligante cloreto na primeira esfera de coordenação, no caso do complexo 2. Os parâmetros de intensidade foram também calculados para os comprimentos de onda de excitação em 275 nm, 325 nm e 393,5 nm, e o mesmo comportamento foi observado, com os valores também próximos ao mostrado na Tabela 4.

Com relação à dependência dos parâmetros de intensidade com a temperatura, pode-se observar que são praticamente constantes, exceto para Ω_4 do complexo 1 que aumenta com a temperatura. Essa maior dependência de Ω_4 com a

temperatura pode ser devido à sua maior dependência com as distâncias e os ângulos no poliedro de coordenação, que podem ser alterados com a temperatura. De fato, estudos recentes (CARNEIRO, et al., 2016) indicam que os parâmetros de intensidade variam com a temperatura devido às ligeiras mudanças estruturais induzidas pela temperatura. A quase independência dos parâmetros de intensidade com a temperatura para os complexos estudados, provavelmente, deve-se ao pequeno intervalo de temperatura considerado (300 a 330 K), ou seja, uma variação de 25 a 30 °C não é suficiente para causar variações observáveis. Logo, uma das perspectivas desse trabalho é a expansão da análise dos parâmetros de intensidade para maiores intervalos de temperatura, incluindo temperaturas criogênicas.

3.10 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Conseguiu-se demonstrar que a utilização de parâmetros termométricos baseados no espectro de excitação de complexos com íon Eu^{3+} é viável para o desenvolvimento de termômetros com calibração conhecida (a partir do espectro de emissão), com sensibilidade relativa também conhecida, com auto-referência (parâmetros termométricos não variam com a temperatura) e com a possibilidade de ter a sua exatidão aprimorada e aferida. Dos resultados e análises apresentados, tem-se como principal perspectiva a utilização de compostos e materiais com íon Eu^{3+} que apresentem emissões dos níveis $^5\text{D}_1$ e, possivelmente, $^5\text{D}_2$, além do nível usual $^5\text{D}_0$, pois outras transições nos espectros de excitação como $^7\text{F}_{0,1,2} \rightarrow ^5\text{D}_{0,1,2}$ podem ser exploradas e utilizadas. Com isso, pode-se obter termômetros com maiores sensibilidades relativas (por exemplo, $^7\text{F}_{0,2} \rightarrow ^5\text{D}_1$) e em intervalos de comprimentos de onda adequados para a correção espectral.

Mostrou-se que os parâmetros de intensidade permanecem quase constantes para intervalos de temperatura de 25 a 30 °C, ao redor da temperatura ambiente. Exceto para Ω_4 de sistemas específicos. Logo, a perspectiva imediata desse estudo consiste na ampliação dos intervalos de temperatura, inclusive para a região criogênica, visando quantificar e racionalizar a dependência das taxas radiativas e dos parâmetros de intensidade com a temperatura.

4 MODELAGEM COMPUTACIONAL DE ESTRUTURA ELETRÔNICA E DE PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE MATERIAIS CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS

Por muito tempo, os estudos envolvendo o desenvolvimento de novos materiais contendo íons lantanídeos ocorriam basicamente por estratégia de tentativa e erro, seguindo apenas alguns conceitos e regras semi-quantitativos para as investigações. Com a introdução de parâmetros adequados para os conjuntos de orbitais 4f nas ferramentas da química teórica, tanto em análises estruturais quanto espectroscópicas, os estudos de novos materiais têm se tornado cada vez mais racionalizados (BÜNZLI, 2015). Diante disso, este capítulo irá discorrer alguns dos métodos utilizados em química teórica para se estudar estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas de complexos contendo íons lantanídeos, cujo foco será a modelagem de propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos, para obtenção, por exemplo, de tempo de vida de luminescência a partir de parâmetros puramente teóricos.

4.1 MODELAGEM COMPUTACIONAL DE PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE COMPOSTOS CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS

As principais observações que podem ser extraídas a partir do espectro eletrônico de compostos contendo íons Ln^{3+} estão associadas às atribuições das transições entre estados intra-4fⁿ, utilizadas principalmente na aplicação de materiais luminescentes (TANNER, 2013). Em sistemas desse tipo, a sensibilização da luminescência é normalmente alcançada por meio do ambiente químico do íon lantanídeo (ligante), a partir do qual pode ocorrer (i) absorção do fóton, populando estados excitados, normalmente singletos (ligantes orgânicos), (ii) decaimento para estados com menor energia (estado doador), normalmente tripleto, e com tempo de vida relativamente longo, para, então, (iii) transferir energia para os estados excitados do íon lantanídeo, (iv) decaimento para o estado emissor e (v) a emissão (BÜNZLI, 2015).

Dessa forma, para o estudo teórico de complexos contendo íons lantanídeos, é necessária a modelagem de tais complexos, que permite desde a previsão e determinação das estruturas moleculares, dos estados eletrônicos, até a elucidação dos processos de transferência de energia e obtenção de rendimento quântico e

tempo de vida de luminescência. Para a modelagem das propriedades luminescentes, existe uma série de etapas que devem ser cumpridas (BÜNZLI, 2015), descritas a seguir.

Etapa 1: a estrutura do complexo deve ser obtida a partir de uma geometria adequada modelo ou da estrutura cristalográfica, quando disponível (procedimento descrito na seção 4.2.4) com um método de química quântica, particularmente, semiempírico Sparkle/SE (SE = AM1, PM3, PM7 e RM1) ou baseado na DFT (B3LYP, PBE1PBE etc.). Cuidados especiais na modelagem da estrutura devem ser tomados, por exemplo, inclusão ou não dos efeitos do solvente (modelo de dielétrico contínuo ou discreto), dos contraíons, dos efeitos cristalinos, etc. Esta etapa é fundamental para a obtenção das propriedades luminescentes.

Etapa 2: corresponde aos cálculos das energias dos estados excitados dos ligantes (singletos e tripletos) e dos momentos de dipolo de transição associados. Ou seja, são realizados cálculos das energias de excitação eletrônica e dos momentos de dipolo de transição dos ligantes coordenados ao íon lantanídeo, que podem ser comparado com dados fotofísicos (espectro de absorção, fosforescência, etc.). Um método muito utilizado consiste em substituir o íon lantanídeo por uma carga +3 e os cálculos quânticos realizados com o método semiempírico INDO/S-CIS (ou ZINDO). Esses são cálculos muito rápidos, entretanto, os resultados dependem fortemente da escolha do espaço de configurações e a aproximação do íon lantanídeo por uma carga pontual pode causar distorções significativas nas densidades eletrônicas e nos estados excitados (BUNZLI, 2015). Com isso, cálculos baseados na teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT – *time-dependent density functional theory*) passaram a ter ampla aplicação, apesar da elevada demanda computacional (ADAMO; JACQUEMIN, 2013). O método permite calcular as energias e as forças de oscilador das transições, a partir da resposta eletrônica do estado fundamental ao campo aplicado (LEVINE, 2009). A teoria, entretanto, é falha quanto ao cálculo de estados excitados CT (*charge transfer*) de longo alcance, e em sistemas de moléculas com longas cadeias π conjugadas (ADAMO; JACQUEMIN, 2013; LEVINE, 2009). Logo, a escolha do funcional é fundamental para a descrição adequada das transições eletrônicas, bem como o conjunto de funções de base selecionado. Em particular, a descrição do íon lantanídeo pode causar problemas numéricos e computacionais. Uma estratégia adequada consiste em utilizar um potencial efetivo de caroço (ECP, do inglês

effective core potential) que inclua os elétrons $4f^n$ do íon Ln^{3+} tornando então o complexo com camada fechada, o que facilita os cálculos TDDFT. A obtenção de estados excitados dos ligantes nos complexos por meio desse método é bastante útil para verificar quais transições ligante- Ln^{3+} são mais prováveis (isto é, quais estados mais prováveis – com energias mais próximas – estariam envolvidos nas transições), sendo essa uma das características primordiais na previsão da eficiência do processo de transferência de energia entre esses estados, que é fundamental para que o composto seja luminescente.

Etapa 3: obtenção das taxas radiativas e não-radiativas de transição intraligante, intraíon e ligante-íon (taxas de transferência de energia, W_{ET}). Estes modelos utilizam dados moleculares (detalhes a seguir) como distâncias, densidade de carga, energias dos estados eletrônicos, momentos de dipolo de transição, elementos de matriz envolvendo estados do íon livre, dentre outros. Modelos foram desenvolvidos para o cálculo das taxas W_{ET} , mas ainda dependem de dados experimentais e limitam o poder de predição da metodologia.

Etapa 4: a partir das taxas de transição é construído um modelo cinético, descrito em detalhes a seguir. Este modelo envolve um conjunto de equações diferenciais acopladas que descreve a dependência temporal das populações dos estados considerados relevantes. Este sistema de equações diferenciais pode ser resolvido, por exemplo, pelo método de Runge Kutta de 4ª ordem com passo temporal adaptativo. A partir daí, é possível a obtenção do rendimento quântico e do tempo de vida de luminescência. Este modelo faz a conexão entre as grandezas moleculares (estrutura molecular, estados eletrônicos, taxas de transição, etc.) e as propriedades macroscópicas mensuradas experimentalmente (rendimento quântico, tempo de vida, eficiência quântica, eficiência de sensibilização, etc.).

4.2 TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA E EQUAÇÕES DE TAXA

O processo de transferência de energia se dá via perturbação, ou seja, quando um estado doador está no estado excitado (D^*) e o aceitador está no estado fundamental (A), a função de onda é estacionária, e deve haver uma perturbação para causar a transferência para um estado aceitador excitado (A^*), em que o doador retorna ao estado fundamental (D). Então, de acordo com a regra de ouro de Fermi, a taxa de transferência de energia entre os estados inicial e final pode ser

escrita como o produto de um elemento de matriz eletrônico e um termo associado aos núcleos (MALTA, 2008; BÜNZLI, 2015):

$$W_{ET} \cong \frac{2\pi}{\hbar} |\langle DA^* | \hat{V} | D^*A \rangle|^2 F \quad (33)$$

em que \hat{V} é a perturbação e F o fator de recobrimento espectral ou fator de Franck-Condon.

Para a obtenção da Equação 33, algumas aproximações são consideradas, tais como a aproximação de Born-Oppenheimer, e a suposição de que a perturbação é lenta o suficiente para que se tenha uma transição adiabática, dentre outras, associadas com a regra de ouro de Fermi. Essa equação é aplicada para qualquer tipo de transição, cuja perturbação dependerá do processo que causa a própria transição: por exemplo, transição eletrônica é causada por perturbação devido à interação com a luz (campo eletromagnético); a interação entre duas densidades eletrônicas gera uma separação em duas componentes: a de Coulomb (direta – interação de cargas), e a de troca (indireta – devido à indistinguibilidade eletrônica); transição não radiativa, por acoplamento spin-órbita etc., que serão descritas no decorrer do texto.

O termo de ressonância entre os estados, para que ocorra a transferência de energia, é incluído no cálculo do fator F . Um tratamento matemático separa as partes nuclear e eletrônica, e a parte nuclear dá origem ao fator F de recobrimento espectral (ou de Franck-Condon), dependente da temperatura e do recobrimento entre os estados vibracionais desses estados eletrônicos. Supondo que a largura das bandas associadas ao estado doador do ligante (γ_L) e ao estado aceitador do lantanídeo (γ_{Ln}) tenha formato de uma função gaussiana e que a largura à meia altura da banda do ligante seja muito maior que a do lantanídeo, ou seja $\gamma_{Ln} \ll \gamma_L$, que é o caso das transições f–f e da sensibilização pelos ligantes, o fator F é descrito como (MALTA, 2008; BÜNZLI, 2015):

$$F = \frac{\ln 2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\gamma_L} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (34)$$

em que γ_L (em cm^{-1}) corresponde à largura da banda à meia altura do ligante e Δ (em cm^{-1}) é a diferença entre as energias de transição envolvidas no processo de transferência. Nesse caso, F terá unidade de $1/\text{cm}^{-1}$, que pode ser convertido em erg^{-1} multiplicando pelo fator $5,03411701 \times 10^{15}$.

O mecanismo de troca é aquele no qual a perturbação que causa a transição é o operador de troca, cuja expressão para a taxa de transição entre estados do ligante e do íon lantanídeo é (MALTA, 2008):

$$W_{ex} = \frac{\langle 4f|L \rangle^4}{[J]} \frac{8\pi e^2}{3\hbar R_L^4} \langle \psi^* J^* \| S \| \psi J \rangle^2 \times \sum_m \left| \left\langle \phi \left| \sum_j \mu_z(j) s_m(j) \right| \phi^* \right\rangle \right|^2 F, \quad (35)$$

em que s_m ($m = -1, 0, 1$) é a componente esférica do operador de spin do elétron j no ligante, S é o operador de spin e atua nos estados do lantanídeo, e μ_z corresponde à componente z do operador de dipolo. O acoplamento entre os operadores momento de dipolo e de spin relaxa as regras de seleção singleto-singleto e singleto-triplete (MALTA, 2008).

A distância entre os estados doador e aceitador R_L , ou seja, a distância entre o íon Ln^{3+} e o estado doador no ligante, o recobrimento entre os orbitais $4f$ do lantanídeo e o estado doador no ligante é dado por $\langle 4f|L \rangle$. Esse recobrimento tem sido aproximado como

$$\langle 4f|L \rangle \cong \rho \left(\frac{R_0}{R_L} \right)^{3,5} \quad (36)$$

em que R_0 indica a menor distância existente entre o íon e o átomo ligante no complexo e ρ é a integral de recobrimento ($\sim 0,05$). Isso fornece uma dependência de W_{ex} com R_L aproximadamente,

$$W_{ex} \propto \frac{\langle 4f|L \rangle^4}{R_L^4} \propto \left(\left(\frac{1}{R_L} \right)^{3,5} \right)^4 \frac{1}{R_L^4} = \frac{1}{R_L^{14}} \frac{1}{R_L^4} = \frac{1}{R_L^{18}} \quad (37)$$

evidenciando uma dependência muito forte com R_L . Essas expressões sugerem que esse mecanismo, em geral, é mais importante para a transferência de energia entre íons lantanídeos, $\text{Ln}-\text{Ln}$, pois o fator de recobrimento espectral F pode compensar a forte dependência com a distância.

O valor da distância R_L é calculado como:

$$R_L = \frac{\sum_{\zeta}^{\text{conf}} d_{\zeta}^2 R_{\zeta}}{\sum_{\kappa}^{\text{conf}} d_{\kappa}^2}, \quad R_{\zeta} = \sum_A^{\text{atm}} R_A^{(\zeta)}, \quad R_A^{(\zeta)} = R_A \frac{\sum_{i \in A}^{\text{MO}} \text{coefs} |c_i^{(\zeta)}|^2}{\sum_{j \in A}^{\text{MO}} \text{coefs} |c_j^{(\zeta)}|^2} \quad (38)$$

Na primeira razão, os somatórios são sobre as configurações $\eta \rightarrow \zeta$ e $\eta \rightarrow \kappa$ que contribuem para o estado doador do ligante. O segundo somatório da Equação (38) é sobre todos os átomos do ligante, e na última razão, os somatórios são sobre os

coeficientes dos orbitais moleculares que entram na composição das configurações (SOUZA, 2018).

O mecanismo direto (ou de Coulomb) envolve a interação entre as densidades de carga do doador e do aceitador como a perturbação responsável pela transição. A expansão do operador de repulsão eletrônica fornece a taxa de transferência de energia via mecanismo dipolo-dipolo (MALTA, 2008),

$$W_{d-d} = \frac{S_L (1 - \sigma_1)^2}{[J]G} \frac{4\pi e^e}{\hbar R_L^6} \sum_K \Omega_\lambda^{e.d.} \langle \psi^* J^* \| U^{(K)} \| \psi J \rangle^2 F \quad (39)$$

em que $\Omega_\lambda^{e.d.}$ é a contribuição do mecanismo de dipolo elétrico forçado para os parâmetros de intensidade S_L é a força de dipolo da transição envolvida no processo de transferência de energia, e G é a degenerescência do estado. A expansão do operador de repulsão eletrônica também fornece a taxa de transferência de energia via dipolo-multipolo

$$W_{ET}^{mp} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_\lambda \gamma_\lambda \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2, \quad (40)$$

em que

$$\gamma_\lambda = (\lambda + 1) \frac{\langle r^\lambda \rangle^2}{(R_L^{(\lambda+2)})^2} \langle \ell \| C^{(\lambda)} \| \ell \rangle^2 (1 - \sigma_\lambda)^2 \quad (41)$$

Nessas equações, $\langle r^\lambda \rangle$ é o valor esperado da integral radial de r^λ para elétrons $4f$ ($\ell = 3$); $C^{(\lambda)}$ é o operador tensor de Racah, σ_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) são os fatores de blindagem para as subcamadas $5s^2 5p^6$, que, em geral, são aproximados e específicos para cada íon, e são normalmente conhecidos e não dependem do ligante. A dependência com a distância é $(1/R_L)^8$ para o mecanismo de dipolo-multipolo. Normalmente, esse tipo de mecanismo é efetivo se o parâmetro Ω_2 for grande e R_L pequeno (menor que 5 ou 6 Å); e U^λ corresponde aos tensores irreduzíveis do operador de dipolo elétrico forçado (BÜNZLI, 2015).

Os valores de J correspondem às degenerescências $2J+1$ nos termos $^{2S+1}\{L\}_J$. Os elementos de matriz $U^{(K)}$ são valores conhecidos e disponíveis na literatura (CARNALL et al., 1978). O fator de recobrimento espectral F (ou de Franck-Condon) depende de Δ , que é a diferença de energia entre os estados doador e aceitador, e de γ_D e γ_A , que são as larguras das bandas dos estados doador e aceitador, respectivamente. Então, quanto mais próximo um estado estiver do outro, $\Delta \rightarrow 0$,

maior será o fator F ; do contrário, para Δ grande, F será pequeno. Desse modo, a diferença de energia afeta o valor de F , e a distância entre o estado do íon lantanídeo ao estado doador afetará o valor de R_L . Esses são os dois maiores efeitos para as taxas devido ao mecanismo multipolar (MALTA, 2008).

Além das expressões para as taxas de transferência de energia, condições muito relevantes são fornecidas pelas seguintes regras de seleção para a transferência de energia: são $|\Delta J| = 0$ ou 1 para o mecanismo de troca e $|J - J'| \leq \lambda \leq J + J'$ para o mecanismo multipolar (dipolo-dipolo e dipolo- 2^λ polo), sendo que em ambos os casos são excluídos os estados com $J = J' = 0$ (MALTA, 2008; SÁ, et al., 2000). Por exemplo, a transferência de energia do estado tripleto do ligante para o estado emissor 5D_0 Eu^{3+} é proibida, pois envolve o processo ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ com $J = J' = 0$ e, simultaneamente, a de-excitação no ligante. Note entranto, que se o nível 7F_1 estiver populado termicamente, então a transferência para o nível emissor 5D_0 Eu^{3+} torna-se permitida pelo mecanismo de troca, pois envolve o processo ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ com $|\Delta J| = 1$, lembrando que essa taxa deve ser multiplicada pela população térmica do nível 7F_1 , isto é, $\propto e^{-\Delta\varepsilon_1/(k_B T)}$, em que $\Delta\varepsilon_1$ é a energia do nível 7F_1 com relação ao estado fundamental 7F_0 . Enquanto a transferência para o estado excitado 5D_1 Eu^{3+} ($|\Delta J| = 1$) é permitida pelo mecanismo de troca. Para o íon Eu^{3+} , de acordo com estas regras de seleção, os níveis 5D_2 , 5L_6 , 5G_6 e 5D_4 seriam bons candidatos como estados aceitadores no processo de transferência de energia pelo mecanismo multipolar (SÁ, et al., 2000).

Uma vez conhecidos os mecanismos que estão envolvidos nas transferências de energia, é possível estabelecer um modelo cinético em termos de equações de taxa, que expressam a variação da população dos estados em função do tempo:

$$\frac{d\eta_i}{dt} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} k_{ji} \eta_j - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} k_{ij} \eta_i, \quad (42)$$

em que η_j é a população do estado j , e k_{ij} é a taxa na qual ocorre a variação da população do estado i para o estado j . De modo geral, o modelo gera resultados em boa concordância com os resultados experimentais obtidos com outros modelos (BÜNZLI, 2015). Esse sistema de equações diferenciais ordinárias pode ser resolvido pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem com passo temporal adaptativo, para controlar erros numéricos. O passo inicial é o inverso de 10 vezes a maior taxa:

$1/10 k_{\max}$. Por exemplo, se a maior taxa de transição for 10^5 s^{-1} , então o passo temporal inicial será 10^{-6} s .

O que o método adaptativo faz é mudar o passo a depender da função: se a função variar muito em um determinado intervalo de tempo, significa que o passo está muito longo, logo o passo é diminuído. Do contrário, se a função variar pouco, o passo é aumentado. Então, quando se inicia, por exemplo, de uma população η_1 inicial no tempo $t = 0$, ela irá decair exponencialmente para, em seguida, atingir o estado estacionário. Quando a função vai atingindo o estado estacionário, ela irá variar muito pouco, logo, o valor de h será maior. Essa é a principal vantagem do algoritmo de Runge-Kutta: o ajuste adaptativo do valor de h é realizado à medida que a função vai sendo calculada.

Ao aplicar o método de Runge-Kutta de 4ª ordem para a resolução das equações de taxa, é importante conhecer todas as populações em $t = 0$. Logo, para descrever o processo de fotoluminescência, pode-se considerar que no início o sistema esteja no estado fundamental, ou seja, $\eta_1(t = 0) = 1$ e $\eta_{j \neq 1}(t = 0) = 0$.

O que diferencia um sistema do outro são as taxas k_{ij} , as quais são dependentes dos estados e da temperatura. Dessa forma, esse método é útil para simular qualquer tipo de sistema, visto que, determinadas as populações no estado estacionário, pode ser obtido o rendimento quântico. Ainda, a dependência temporal das populações permite determinar, por exemplo, o tempo de subida. A partir das populações no estado estacionário, $\eta_j(EE)$, é possível determinar o tempo de vida do estado emissor utilizando estas populações como condição inicial, ou seja, $\eta_j(t = 0) = \eta_j(EE)$ e anulando-se a(s) taxa(s) correspondente(s) à(s) absorção(ões), o que representa o desligamento da fonte de excitação. Acompanhando-se a dependência temporal da população do estado emissor, ou qualquer outro estado, o tempo de vida pode ser obtido como o valor do intervalo de tempo necessário para que a população deste estado atinja $1/e$ da população inicial.

4.3 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE

A probabilidade de transição indicada pelo coeficiente de emissão espontânea de Einstein entre os níveis ΨJ e $\Psi' J'$ e foi apresentada no Capítulo 2, item 2.2.1 (Teoria de Judd-Ofelt) na Equação 4, bem como as forças de dipolo elétrico e

magnético. Esta probabilidade de transição é dependente de Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$), que correspondem aos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

Teoricamente, são propostos dois mecanismos responsáveis pelas transições $f-f$: (i) o mecanismo de dipolo elétrico forçado (FED – *forced electric dipole*), que ocorre devido a uma mistura de paridade (nos estados das transições) nas configurações eletrônicas, incluída de maneira perturbativa, relaxando, assim, a regra de Laporte; e (ii) o mecanismo de acoplamento dinâmico (DC – *dynamic coupling*), que considera o efeito do campo da radiação sobre a densidade eletrônica dos ligantes.

A obtenção dos parâmetros de intensidade, na ausência de um centro de inversão, depende dos dois mecanismos que contribuem para a emissão espontânea (FED e DC):

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{2t + 1}, \quad (43)$$

em que $B_{\lambda tp}$ é conhecido como o parâmetro de intensidade das transições individuais entre os níveis Stark, e apresentam contribuições do mecanismo de dipolo elétrico forçado e do acoplamento dinâmico.

Uma nova metodologia para cálculos dos parâmetros de intensidade foi proposta por Moura e colaboradores (2016), a qual expressa a polarizabilidade no mecanismo de acoplamento dinâmico em termos das polarizabilidades dos carcos e de recobrimento (da ligação). Nessa metodologia, não há a necessidade da inclusão dos dados fenomenológicos obtidos a partir dos espectros de absorção ou emissão ou de ajustes aos valores experimentais, o que aumenta o poder de predição e planejamento da metodologia. Além disso, o conceito de valência iônica específica foi associado aos fatores de carga na contribuição de dipolo elétrico forçado, que podem ser obtidos sem a utilização de dados experimentais ou fenomenológicos.

A metodologia proposta por Moura e colaboradores (2016) altera o hamiltoniano associado ao mecanismo de acoplamento dinâmico proposto na metodologia de Judd-Ofelt, incluindo explicitamente a polarizabilidade do recobrimento da ligação química, denominada α_{OP} , para a obtenção dos parâmetros de intensidade das transições $f-f$. Nesta abordagem, o tratamento de cada átomo diretamente ligado ao íon é realizado ao longo do procedimento de tal modo que

forneça informações do ligante como um todo por meio da utilização de orbitais localizados.

A polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} – *overlap polarizability*) de uma ligação química entre dois átomos foi proposta como:

$$\alpha_{OP} = \frac{e^2 \rho^2 R^2}{2\Delta\varepsilon}, \quad (44)$$

em que e é a carga do elétron, ρ é a integral de recobrimento, R é o comprimento da ligação e $\Delta\varepsilon$ é a energia da primeira excitação associada à ligação química A–B. A relação entre ρ e α_{OP} não é considerada linear, e envolve o quadrado da carga por meio da constante de força da ligação química (k). Desse modo, houve a introdução do conceito de valência iônica específica (ν) nessa metodologia:

$$\nu = \nu_c + \nu_a = R \sqrt{\frac{k}{2\Delta\varepsilon}}, \quad (45)$$

em que k é a constante de força da ligação química, ν_c e ν_a são as valências iônicas específicas para as espécies A^+ e B^- , respectivamente, com $\nu_c + \nu_a \approx 1$ na maioria dos casos ($\nu_c + \nu_a \approx 1/2$ para ligações homonucleares), e são interpretadas como a capacidade de as espécies atômicas doarem densidade eletrônica para a formação da ligação A–B (MOURA et al., 2016).

De modo geral, a nova metodologia proposta por Moura e colaboradores (2016) sugere a decomposição da polarizabilidade em termos das polarizabilidades (efetivas) dos caroços (*core*), α' , e da polarizabilidade da região de recobrimento, α_{OP} . A contribuição para o mecanismo de acoplamento dinâmico $B_{\lambda tp}$ se torna:

$$B_{\lambda tp}(DC) = \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{[(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OP_j} + \alpha'_j]}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \delta_{t,\lambda+1}, \quad (46)$$

em que Y_p^{t*} é o complexo conjugado dos harmônicos esféricos de *rank* t . Não há mais o termo de blindagem, pois já é considerado na região de recobrimento.

Também nessa proposta, a contribuição do mecanismo FED é descrita em termos da valência iônica específica para o fator de carga (g_j) entre o ligante e o íon lantanídeo:

$$B_{\lambda_{tp}}(FED) = \frac{2}{\Delta E} \langle 4f | r^{t+1} | 4f \rangle \Theta(t, \lambda) \sum \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) g_j \frac{Y_{k,q}^*(\Omega_j)}{R^{k+1}}, \quad (47)$$

em que $g_j = R_j \sqrt{k_j / 2\Delta\varepsilon_j}$, sendo k_j a constante de força e $\Delta\varepsilon_j$ a primeira energia de excitação associada à ligação Ln^{3+} -ligante.

Computacionalmente, as seguintes grandezas são calculadas para fornecerem os parâmetros Ω_λ : (i) as distâncias de ligação (R), por meio do cálculo de otimização de geometria; (ii) a integral de sobreposição (ρ); (iii) a primeira energia de excitação ($\Delta\varepsilon$), calculada como uma função da distância para representar a maioria das situações que envolvem complexos com Eu^{3+} ; e (iv) o cálculo das constantes de força (k), que são obtidas para duas espécies pseudo-atômicas, mostrado em detalhes na referência MOURA, et. al., 2016, em que trata as distâncias variando aos poucos, com cada ligante representado como sendo uma única espécie. Todas essas etapas foram implementadas no programa desenvolvido no grupo de espectroscopia de lantanídeos do dQF-UFPE, o JOYSpectra. Esse programa calcula os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt utilizando os dados de polarizabilidade e fatores de carga, já descritos, além de utilizar variadas funções, tais como variações angulares e radiais no poliedro de coordenação.

Como descrito mais adiante, além da modelagem para obtenção das propriedades luminescentes dos compostos investigados nesse trabalho, também foi nosso objetivo investigar a dependência dos parâmetros Ω_λ com a temperatura por meio da metodologia descrita acima. Para isso, foram utilizadas as variações angulares e radiais disponíveis no programa, uma vez que a temperatura é um fator predominante nas variações estruturais de um sistema.

4.4 TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA

A obtenção do tempo de vida é importante para o estudo da luminescência de compostos, porque permite determinar a eficiência quântica e a caracterização dos mesmos. A despopulação de um estado excitado pode ocorrer através de decaimentos radiativos ou não-radiativos. Portanto, há um tempo de vida associado a cada estado excitado, chamado de tempo de vida do estado excitado, que corresponde a uma combinação de todas as probabilidades de decaimentos radiativos e não radiativos (determinados pelo decaimento do tempo de vida de

observado) desse estado, e é normalmente obtido por meio do cálculo de probabilidade de emissão espontânea (Equação 4) – quanto menor o *gap* de energia entre os níveis, menor é o tempo de vida do estado excitado, devido à maior probabilidade de decaimento (não radiativo) (BINNEMANS, 2015).

O tempo de vida de luminescência (τ) corresponde ao tempo no qual a população de um estado excitado decai a $1/e$ do valor da população inicial. Experimentalmente, existem dois métodos que podem ser utilizados para obtenção do tempo de vida de luminescência: (i) método de contagem de um fóton correlacionado temporalmente (TCSPC, do inglês, *time-correlated single-photon counting*), em que a amostra sofre excitação com um pulso de luz mais curto que o tempo de vida do estado excitado. Idealmente, a intensidade de emissão decai exponencialmente com o tempo, após um pulso de excitação curto:

$$I(t) = I(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \quad (48)$$

em que $I(t)$ e $I(0)$ são as intensidades no tempo t e $t=0$, respectivamente, medidas por contagens de fótons. O ajuste de uma função exponencial aos valores mensurados de $I(t)$ fornece o tempo de vida τ . Para o caso de decaimento multiexponencial $I(t) = I(0) \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_i}$ é possível extrair os tempos de vida τ_i e as frações α_i a partir de medidas TCSPC. Não é recomendado o ajuste para mais de 3 tempos de vida por causa do risco de artifícios. Nos casos em que o ajuste não é adequado, o tempo de vida pode ser determinado pela média temporal:

$$\tau_m = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}$$

denominado de tempo de vida médio. Note que para um decaimento monoexponencial, $I(t) = I(0)e^{-t/\tau}$, tem-se que $\tau_m = I(0) \int_0^{\infty} t e^{-t/\tau} dt / I(0) \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dt = \tau$, enquanto para um decaimento multiexponencial tem-se $\tau_m = \sum_i \alpha_i \tau_i^2 / \sum_i \alpha_i \tau_i$.

O segundo método é o (ii) método de domínio da frequência (fase e modulação), normalmente utilizado em fluorescência de moléculas orgânicas, em que a amostra é excitada com luz de intensidade modulada em alta frequência (BINNEMANS, 2015).

O tempo de vida de luminescência também está associado às taxas de relaxação de um estado excitado J governado pelas probabilidades de transição de

todos os processos (radiativos, A , e não radiativos, W), chamado de tempo de vida observado (τ_{obs}):

$$\frac{1}{\tau_{obs}} = \sum_{J'} A(\Psi J, \Psi J') + \sum_{J'} W(\Psi J, \Psi J'), \quad (49)$$

em que J' são os estados finais.

O tempo de vida radiativo (τ_{rad}) de um estado excitado J corresponde ao tempo de vida de luminescência na ausência de processos não radiativos:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \sum_{\Psi J'} A(\Psi J, \Psi J'). \quad (50)$$

Para o estado 5D_0 do íon Eu^{3+} , a Equação 50 se torna:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{MD,0} n^3 \left(\frac{I_{tot}}{I_{MD}} \right), \quad (51)$$

pois a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, permitida por dipolo magnético (MD), é considerada constante. Na Equação 51, n é o índice de refração do meio, $A_{MD,0}$ é a probabilidade de emissão espontânea para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ no vácuo e vale $14,65 \text{ s}^{-1}$; e $\frac{I_{tot}}{I_{MD}}$ é a razão entre a área total integrada do espectro de emissão corrigido do Eu^{3+} e a área integrada correspondente à banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (BINNEMANS, 2009, 2015; BÜNZLI, 2015). Experimentalmente, as medidas das intensidades das áreas de transição são, em sua maioria, realizadas através da contagem de fótons, ao invés de serem determinadas pela potência (energia por unidade de tempo). Como a intensidade $I_{\alpha\beta}$ é proporcional ao número de emissores de um estado l , por exemplo, $N_l(\alpha \rightarrow \beta)$, então será dada por

$$I_{\alpha\beta} \propto h\nu_l k_l^{rad} N_l(\alpha \rightarrow \beta) \quad (52)$$

quando o espectro for medido em termos de potência, ou

$$I_{\alpha\beta} \propto k_l^{rad} N_l(\alpha \rightarrow \beta) \quad (53)$$

quando o espectro é determinado pela contagem de fótons por unidade de tempo (contagem de fótons). Logo, a razão entre as áreas S_1/S_2 correspondentes às intensidades integradas de duas transições dependerá ou não da razão entre as frequências (ou números de onda) ν_1/ν_2 associadas às transições, caso o espectro seja obtido no modo de potência ou de contagem de fótons.

Assim, de modo geral, tempo de vida radiativo vai depender do íon lantanídeo, do estado excitado, do ambiente químico ao redor do íon metálico, e do índice de refração do meio (BÜNZLI, 2015).

4.5 RENDIMENTO QUÂNTICO DE LUMINESCÊNCIA

Uma grandeza importante para avaliação quantitativa de um processo de emissão em materiais luminescentes é o rendimento quântico de luminescência (Q), já definido na Equação 6 como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos por unidade de tempo.

Dependendo do comprimento de onda de excitação define-se: (i) o rendimento quântico intrínseco de luminescência Q_{Ln}^{Ln} , obtido quando ocorre a excitação direta nos níveis emissores do íon lantanídeo, e (ii) o rendimento quântico total de luminescência, Q_{Ln}^L , que é determinado quando há excitação nos níveis dos ligantes. A relação entre eles é dada por (BINNEMANS, 2009, 2015; BÜNZLI, 2015):

$$Q_{Ln}^L = \eta_{sens} Q_{Ln}^{Ln} = \eta_{sens} \frac{k_{rad}}{k_{obs}} = \eta_{sens} \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}}, \quad (54)$$

em que η_{sens} é a eficiência de sensibilização ou transferência de energia. As duas últimas igualdades nesta equação valem quando não há estados quase-ressonantes ao estado emissor. Quanto menor o tempo de vida radiativo (τ_{rad}), maior será o rendimento quântico total, e mais emissivo será o íon lantanídeo em um dado meio e ambiente de coordenação (BINNEMANS, 2015).

Experimentalmente, há duas maneiras de se determinar o rendimento quântico Q : (i) pelo método absoluto, utilizando uma esfera de integração coberta por um material fotossensível, na qual é inserida a amostra. Nesse método, a amostra é excitada em determinado comprimento de onda (λ_{exc}) e a emissão é quantificada pela esfera, que mede toda a radiação emitida. Esse é o modo pelo qual é obtido o rendimento quântico absoluto, em que não há a presença de um padrão, e a amostra pode estar na forma sólida (monocristal ou pó) ou líquida; e o (ii) método relativo, mais utilizado por ser mais barato, entretanto, mais suscetível a erros. Nesse método, o rendimento quântico da amostra de interesse é comparado com o de uma amostra de referência (composto padrão) (BINNEMANS, 2015).

Para os dois casos de obtenção do rendimento quântico (relativo e absoluto), a medida é feita por meio da contagem do número de fótons, em que a intensidade é

dada em termos de número de fótons por unidade de tempo, e o rendimento quântico pode ser representado como sendo a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos. Em ambos os métodos, é difícil de alcançar uma precisão maior que 10%, mesmo em boa reprodutibilidade (BÜNZLI, 2015).

4.6 OBJETIVOS

O objetivo deste capítulo inclui a obtenção teórica dos valores de tempo de vida de luminescência (τ) e de rendimento quântico de luminescência (Q) sem a utilização de dados fenomenológicos. Desse modo, uma série de etapas deve ser seguida, tais como (i) o cálculo das taxas de transferência, (ii) cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e (iii) o cálculo de tempo de vida de luminescência e de rendimento quântico de luminescência.

4.7 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

Esse capítulo aborda os detalhes para os cálculos teóricos de tempo de vida de luminescência. Na prática, uma série de etapas deve ser seguida para o cálculo de cada um dos termos ou equações apresentados até aqui. Inicialmente, são necessários os dados estruturais obtidos por meio do cálculo de otimização de geometria, para, então, serem calculadas as energias dos estados excitados. Para isso, os cálculos de otimização de geometria para os complexos estudados foram obtidos por duas metodologias: (i) com o funcional B3LYP, utilizando os conjuntos de funções de base 6-31G (para os átomos de H e C) e 6-31+G (para os demais átomos), com o ECP MWB52, que trata os elétrons 4f de modo implícito (para o íon Eu^{3+} - palavra-chave utilizada no programa G09); e (ii) com o método semiempírico AM1 e PM3 e o modelo Sparkle. Os cálculos dos estados excitados foram realizados com o método TD-DFT com os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP, funções de base 6-31G (H,C) e 6-31+G (demais átomos), e ECP que trata os elétrons 4f dentro do caroço (implícito).

Em seguida, devem ser calculadas as taxas de transferência e de emissão (discutidas na seção 4.3) por meio das equações desenvolvidas pelo professor Oscar Malta (dQF-UFPE) e inseridas no programa de soluções de equações "MathCad". Os valores necessários que devem ser também inseridos para a

resolução dessas equações são detalhados e podem ser vistas na Figura 31, que apresenta as equações para cálculo das taxas de transferência do tipo tripleto- 5D_0 no MathCad.

Figura 31– Modelo das equações para uma transição Tripleto- 5D_0 incluído no programa de resolução MathCad.

$$h := 1.05 \cdot 10^{-27} \quad \Delta := 1357 \quad \Gamma := 3000 \quad c := 2.99 \cdot 10^{10} \quad \delta := 2 \cdot \pi \cdot c \cdot \Delta \quad \gamma := 2 \cdot \pi \cdot c \cdot \Gamma$$

$$\left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}} \right) \quad \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}} \right)$$

$$F := \frac{1}{h \cdot \gamma} \cdot \sqrt{\frac{0.69}{3.1416}} \cdot e^{-\left(\frac{h \cdot \delta}{h \cdot \gamma} \right) \cdot \left(\frac{h \cdot \delta}{h \cdot \gamma} \right)} \cdot 0.69 \quad F = 6.877 \times 10^{11}$$

SL: dipole strength Uλ: elem. matriz reduz. quadrado rλ: integral radial Ωλ: dip.el.forc
Calculo da taxa de transferencia de energia: mecanismo multipolar (em s-1)

$$E := -4.8 \cdot (10^{-10}) \quad SL := 1 \cdot (10^{-40}) \quad G := 3 \quad J := 0 \quad r2 := 2.563 \cdot (10^{-17}) \quad r4 := 1.58 \cdot (10^{-33})$$

$$r6 := 1.978 \cdot (10^{-49}) \quad C2 := -1.366 \quad C4 := 1.128 \quad C6 := -1.27 \quad U2 := 0.0 \quad U4 := 0.0004$$

$$U6 := 0.0097 \quad RL := 3.14 \cdot (10^{-8}) \quad \Omega2 := 26.1 \cdot (10^{-20}) \quad \Omega4 := 10.8 \cdot (10^{-20}) \quad \Omega6 := 3.9 \cdot (10^{-20})$$

$$\gamma2 := 3 \cdot (r2^2) \cdot \frac{C2^2}{(RL^8)} \quad \gamma4 := 5 \cdot (r4^2) \cdot \frac{C4^2}{(RL^{12})} \quad \gamma6 := 7 \cdot (r6^2) \cdot \frac{C6^2}{(RL^{16})}$$

$$R0 := 2.4 \cdot 10^{-8} \quad \rho0 := 0.05 \quad \rho := \rho0 \cdot \left(\frac{R0}{RL} \right)^{3.5} \quad \beta := \frac{1}{1 - \rho0} \quad \rho = 0.014$$

$$\sigma0 := 1 - \rho0 \cdot 2 \cdot \beta \quad \sigma2 := 0.502 \quad \sigma4 := 0.019 \quad \sigma6 := -0.03 \quad \sigma1 := 1 - \left[\rho0 \cdot (2 \cdot \beta)^2 \right]$$

$$\sigma0 = 0.895 \quad \sigma2 = 0.502 \quad \sigma4 = 0.019 \quad \sigma6 = -0.03 \quad \rho = 0.014$$

$$\gamma21 := \gamma2 \cdot (1 - \sigma2)^2 \quad \gamma41 := \gamma4 \cdot (1 - \sigma4)^2 \quad \gamma61 := \gamma6 \cdot (1 - \sigma6)^2$$

$$H1 := E \cdot E \cdot SL \cdot \frac{\gamma21 \cdot U2 + \gamma41 \cdot U4 + \gamma61 \cdot U6}{(2 \cdot J + 1) \cdot G} \quad H2 := 2 \cdot E \cdot E \cdot SL \cdot (1 - \sigma1)^2 \cdot \frac{\Omega2 \cdot U2 + \Omega4 \cdot U4 + \Omega6 \cdot U6}{(2 \cdot J + 1) \cdot G \cdot (RL^6)}$$

$$W1 := \left(2 \cdot \frac{\pi}{h} \right) \cdot H1 \cdot F \quad W2 := \left(2 \cdot \frac{\pi}{h} \right) \cdot H2 \cdot F \quad W1 = 103.753 \quad W2 = 776.934$$

(dipolo - 4, 16, 64 polo) (dipolo - dipolo)

Calculo da taxa de transferência de energia: mecanismo de exchange (em s-1)

L: dipole strength para o operador de spin acoplado com a posição

M: elemento da matriz do spin (SLA)

$$M := -1.421 \quad L := 1 \cdot (10^{-36}) \quad \text{ovfL} := 0.0023$$

$$H3 := 4 \cdot E \cdot E \cdot (M^2) \cdot \frac{L \cdot (\text{ovfL}^4)}{3 \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot (RL^4)} \quad W3 := \left(2 \cdot \frac{\pi}{h}\right) \cdot H3 \cdot F \quad W3 = 5.049 \times 10^4$$

Fator de Boltzmann back transfer

$$\frac{T := 300 \quad k := 1.38 \cdot (10^{-16}) \quad \frac{h \cdot \delta}{k \cdot T}}{B := e}$$

$$\omega1 := W1 \cdot B$$

$$\omega2 := W2 \cdot B$$

$$\omega3 := W3 \cdot B$$

$$\omega1 = 0.161$$

$$\omega2 = 1.209$$

$$\omega3 = 78.549$$

taxas de back transfer

Fonte: A autora (2019).

Na Figura 31, é calculado, inicialmente, o fator F de Franck-Condon (Equação 34) para, a partir dos valores dos parâmetros de intensidade e de outros fatores (que serão descritos adiante), serem calculadas as taxas. Como pode ser percebido na figura, as taxas de transferência estão representadas como $W1$ para o mecanismo dipolo-multipolo, $W2$ para dipolo-dipolo e $W3$ para o mecanismo de troca; e as respectivas taxas de retrotransferência estão representadas como $w1$, $w2$ e $w3$. Cada um dos termos das equações está detalhado a seguir.

- Δ : diferença de energia entre os estados doador e aceitador multiplicada pelo fator exponencial associado ao mecanismo multifônons para cobrir a diferença de energia Δ . Por exemplo, para uma transferência do tipo Triplete- 5D_0 , faz a diferença entre as energias obtidas entre o nível T (calculado por TD-DFT) e o nível emissor 5D_0 , que possui energia de 17227 cm^{-1} .
- γ (no MathCad está como Γ): são normalmente utilizados os valores típicos de 3500 cm^{-1} para estados singleto e 3000 cm^{-1} para estados triplete.
- e (no MathCad está como E): carga do elétron = $-4.8032068 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$
- G : 3 para triplete e 1 para singleto.
- São utilizados os dados propostos por Carnall (1978) para obtenção dos valores do elemento de matriz U de cada transição.
- Os valores do elemento de matriz C são independentes do complexo (estão relacionados com os harmônicos esféricos e podem ser encontrados em

tabelas de livros textos que tratem de momento angular). Os valores utilizados estão mostrados na Tabela 5 (SILVA, 1999).

Tabela 5– Valores dos elementos de matriz $C^{(\lambda)}$ para $\lambda = 2,4,6$.

	$\lambda = 2$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$
$\langle 3 \ C^{(\lambda)} \ 3 \rangle$	-1,366	1,128	-1,27
$\langle 3 \ C^{(\lambda)} \ 3 \rangle^2$	1,866	1,272	1,613

Fonte: SILVA (1999, p. 23).

- Para calcular o valor da força de dipolo de transição (S_L), utiliza-se o quadrado do dipolo de transição intraligante: $S_L = (\mu)^2$. O valor do dipolo de transição é obtido no cálculo das energias dos estados excitados do ligante no complexo utilizando o método TD-DFT e transformado o valor obtido para unidades CGS pelo fator 10^{-36} esu² cm².
- Os valores dos elementos de matriz $\langle r^\lambda \rangle$ e σ_λ são também tabelados (SILVA, 1999) e estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6– Valores dos elementos de matriz r^λ e σ^λ para $\lambda = 2,4,6$.

	$\lambda = 2$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$
$\langle r^\lambda \rangle$	$2,57 \times 10^{-17}$ cm ²	$1,58 \times 10^{-33}$ cm ⁴	$1,98 \times 10^{-49}$ cm ⁶
$\langle \sigma_\lambda \rangle$	0,6	0,139	0,1

Fonte: SILVA (1999, p. 25).

- R_L : deve ser calculado previamente com o programa “rldist”. Para isso, devem ser realizados cálculos (i) *single point* para análise da população dos orbitais moleculares e (ii) cálculos das energias dos estados excitados dos ligantes com o método TD-DFT que fornece também a maior população do primeiro estado tripleto.
- Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$): são calculados com o programa JOYSpectra, desenvolvido por Moura e colaboradores (2016). Para isso, deve ser calculado separadamente (também no JOYSpectra) (i) os fatores de carga (g) e (ii) de polarizabilidade da região de recobrimento (α_{OP}). Além disso, deve ser

calculado também o valor de polarizabilidade efetiva (α') com o programa GAMESS para cada ligante separadamente. Uma vez obtidos os dados de g , α_{OP} e α , o cálculo dos parâmetros de intensidade podem ser realizados no JOYSpectra.

Uma vez que todos os dados necessários para os cálculos das taxas sejam obtidos, as taxas calculadas podem ser inseridas no programa “rates” para obtenção dos tempos de vida e de rendimento quântico de forma puramente teórica, sem a inserção de qualquer dado experimental. O programa “rates” foi desenvolvido pelo professor Ricardo Longo do dQF-UFPE, para a simulação de um modelo cinético, que envolve um conjunto de equações diferenciais acopladas para descrever a dependência temporal das populações dos estados considerados relevantes. A resolução deste sistema de equações diferenciais, neste programa, é realizada por meio do método de Runge Kutta de 4ª ordem com passo temporal adaptativo. A partir daí, é possível a obtenção do rendimento quântico e do tempo de vida de luminescência.

A metodologia proposta foi adotada para modelar as propriedades estruturais, eletrônicas e luminescentes dos três complexos estudados nesse trabalho, a saber:

- $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)]$ (complexo 1);
- $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ou $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (complexo 2);
- $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ (complexo 3).

Ainda, foi utilizado o programa GAMESS para cálculo da polarizabilidade efetiva de cada ligante, em que a localização dos orbitais moleculares nos ligantes isolados foi realizada com o procedimento Pipek-Mezey.

Dessa forma, os resultados desse capítulo estão dispostos nas seguintes etapas:

- (i) Obtenção das estruturas dos complexos por meio dos procedimentos de otimização de geometria;
- (ii) Cálculo das energias dos estados excitados (singletos e tripletos) dos ligantes nos complexos;
- (iii) Cálculo das polarizabilidades efetivas de cada ligante por meio do programa GAMESS;

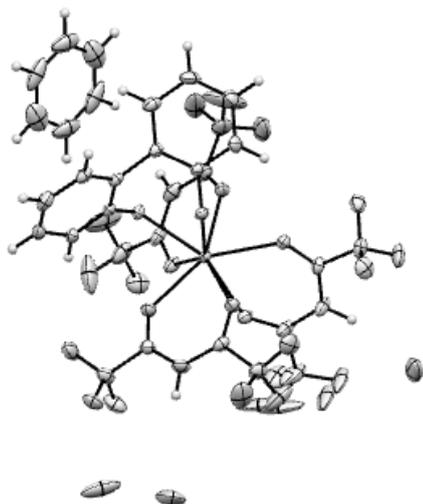
- (iv) Cálculo do fator de carga, das polarizabilidades da região de recobrimento, e dos parâmetros de intensidade por meio do programa JOYSpectra;
- (v) Obtenção dos parâmetros de intensidade, no programa JOYSpectra, a partir dos valores das polarizabilidades efetiva e de recobrimento calculadas, bem como dos fatores de carga;
- (vi) Cálculo das distâncias R_L por meio do programa rldist;
- (vii) Cálculo das taxas de transferência e de retrotransferência de energia, por meio das equações propostas por Malta (2008) inseridas no programa MathCad; e
- (viii) Resolução das equações de taxa por meio do método de Runge-Kutta de 4ª ordem com passo temporal adaptativo, no programa rates.

4.8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

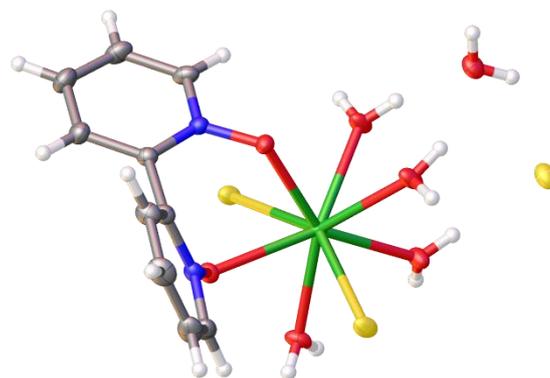
4.8.1 Obtenção das Estruturas Moleculares

Os procedimentos de otimização de geometria dos complexos foram realizados a partir das respectivas estruturas cristalográficas. O complexo $[Eu(hfa)_3(bpyO_2)]$ (complexo **1**), apresenta três ligantes β -dicetonatos hexafluoroacetilacetato (hfa^-) e um ligante 2,20-bipiridina- N,N' -dióxido ($bpyO_2$) coordenados ao íon Eu^{3+} . A obtenção da estrutura cristalográfica desse complexo foi por meio do banco de dados CCDC, cuja obtenção da estrutura foi realizada no trabalho de Eliseeva e colaboradores (2011) (Figura 32 (a)), com o complexo em fluoreto e hexano. O complexo **2**, $[Eu(bpyO_2)(Cl)_2(H_2O)_4]^+$, de estrutura inédita, teve estrutura cristalográfica obtida neste trabalho na Universidade de Aveiro (Figura 32 (b)) e possui um ligante $bpyO_2$, dois cloretos e quatro ligantes aquo coordenados ao Eu^{3+} . Os cálculos de otimização de geometria foram realizados a partir dessa estrutura. O complexo **3**, $[Eu(bpyO_2)_4]^{3+}$, foi escolhido com base no trabalho de Malta e colaboradores (2001), possui os quatro ligantes $bpyO_2$ coordenados ao Eu^{3+} por meio do átomo de oxigênio (Figura 32 (c)). Sua estrutura cristalográfica de monocristal, obtida também neste trabalho na Universidade de Aveiro, apresenta quatro unidades do complexo $[Eu(bpyO_2)_4]^{3+}$ (Figura 32 (d)) com moléculas de água e cloretos de cristalização.

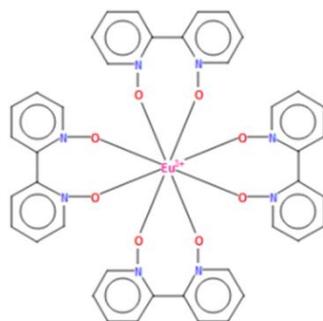
Figura 32– Estruturas cristalográficas dos complexos: (a) 1 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)]$, obtida no banco de dados CCDC (Fonte: ELISEEVA, 2011), e (b) 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ou $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{Cl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$, obtida na Universidade de Aveiro. (c) representação da estrutura do complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ (Fonte: MALTA, 2011), e (d) estrutura da célula unitária obtida por raio-X de monocristal do complexo 3 na Universidade de Aveiro.



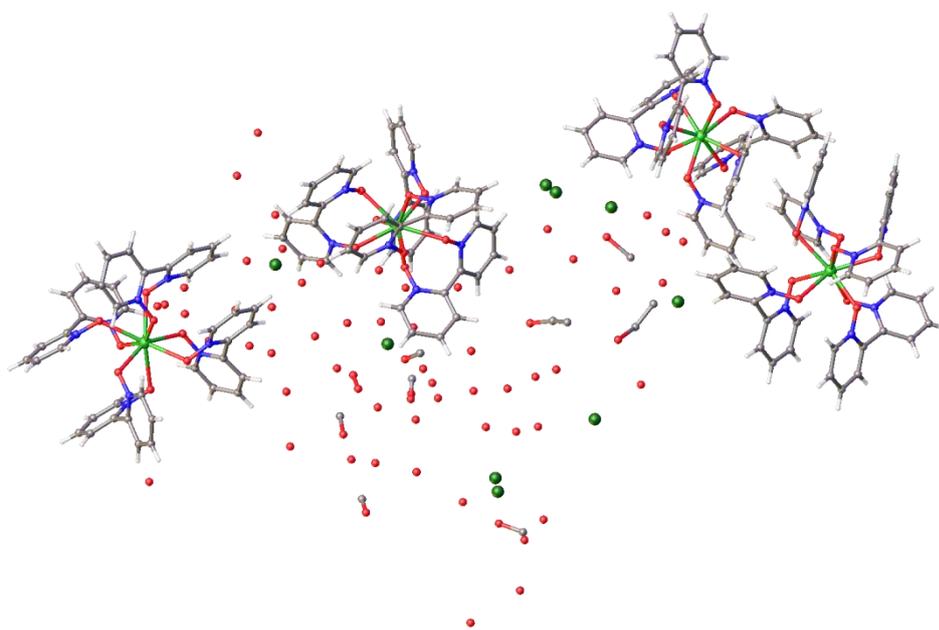
(a)



(b)



(c)

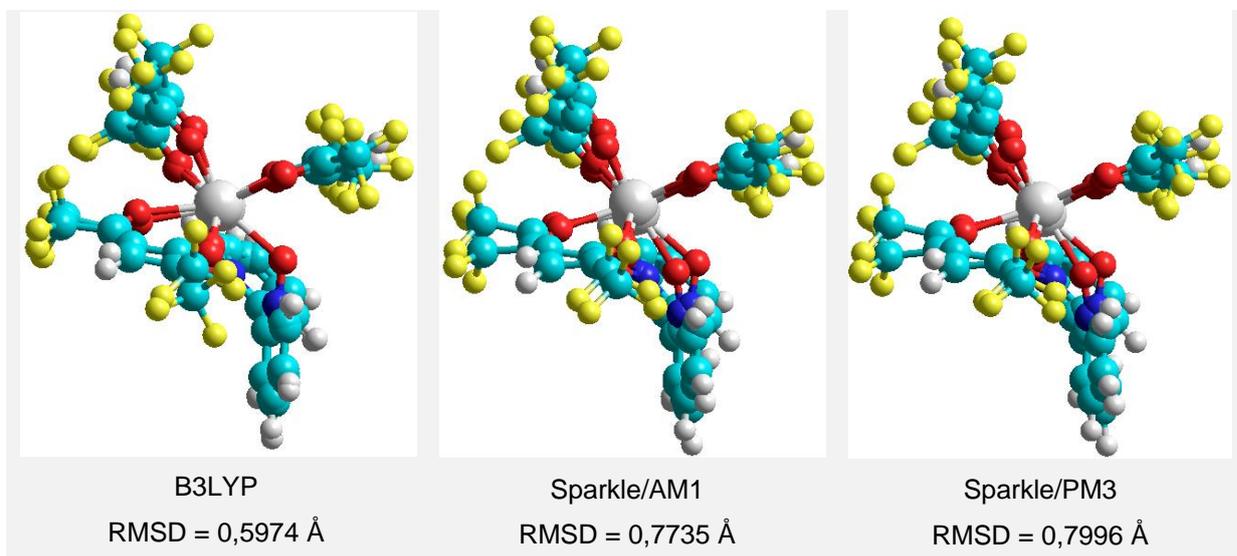


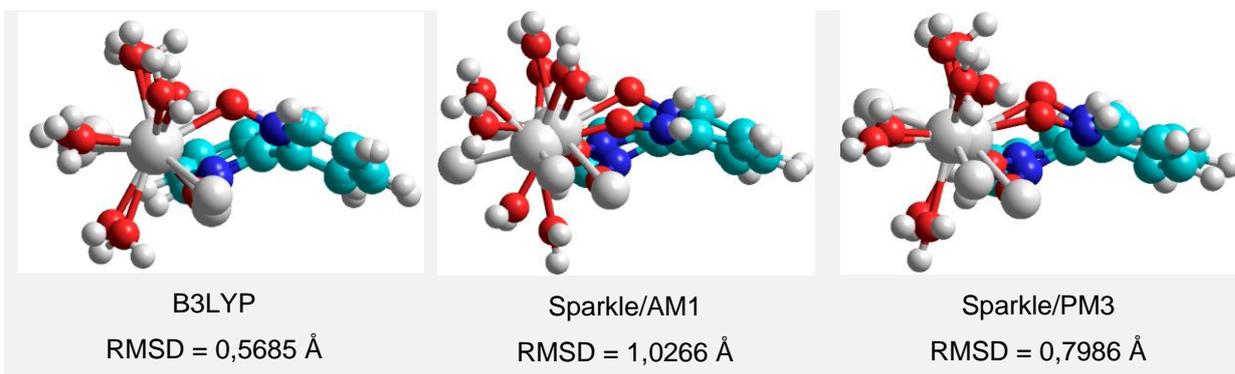
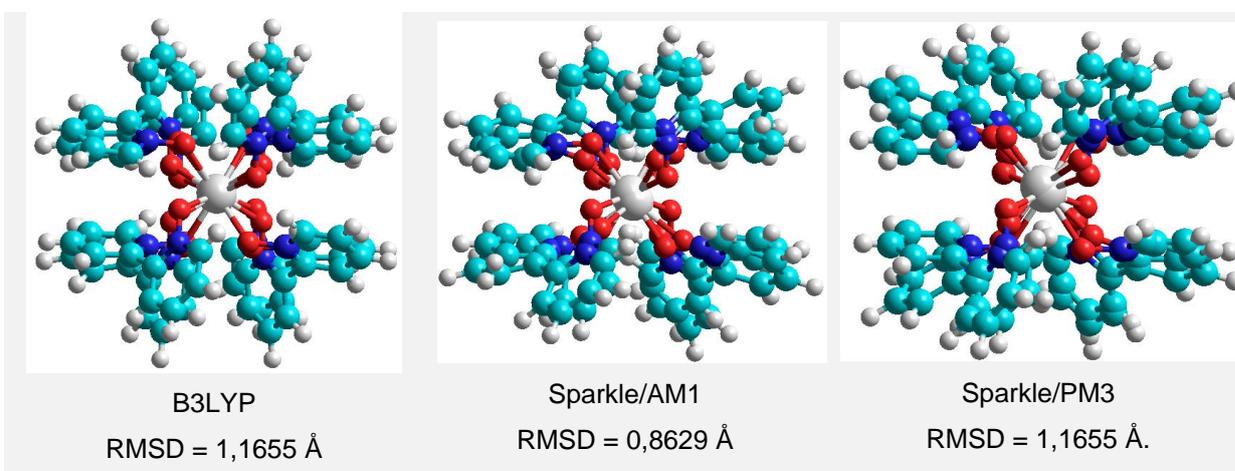
(d)

Fonte: A autora (2019).

A Figura 33 mostra as sobreposições entre as estruturas cristalográficas e as otimizadas utilizando o método DFT-B3LYP e o modelo Sparkle (com os métodos AM1 e PM3) para os três complexos estudados. Também estão registrados os valores da raiz quadrada dos desvios quadráticos médios (RMSD - *root mean square deviation*).

Figura 33– RMSD das estruturas cristalográficas e suas respectivas estruturas otimizadas para os três complexos estudados nos níveis de teoria DFT e semiempírico. Cálculos B3LYP com as funções de base: 6-31+G para O, N, F, Cl; 6-31G para H e C; MWB52 para Eu^{3+} .

Complexo 1 – $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)]$ 

Complexo 2 – [Ln(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺**Complexo 3 – [Eu(bpyO₂)₄]³⁺**

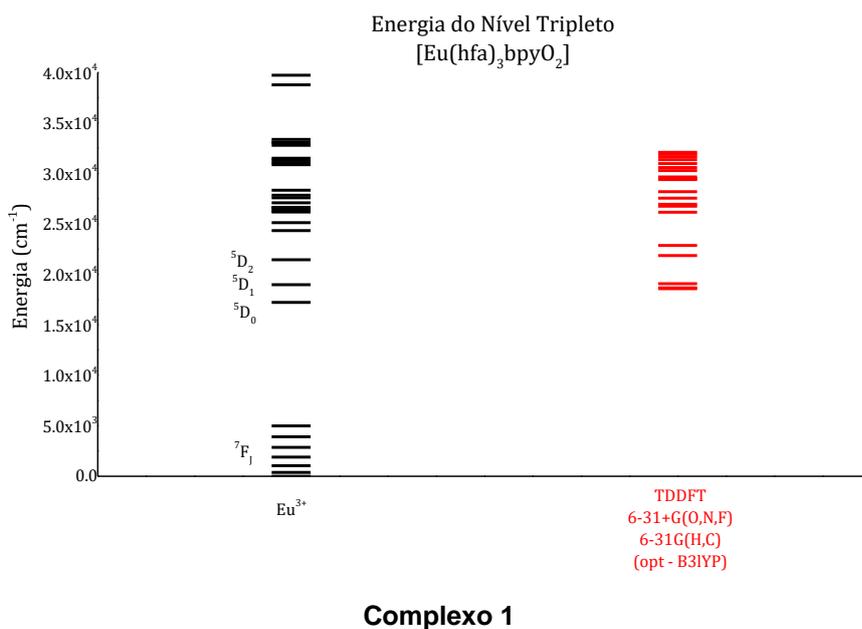
Fonte: A autora (2019).

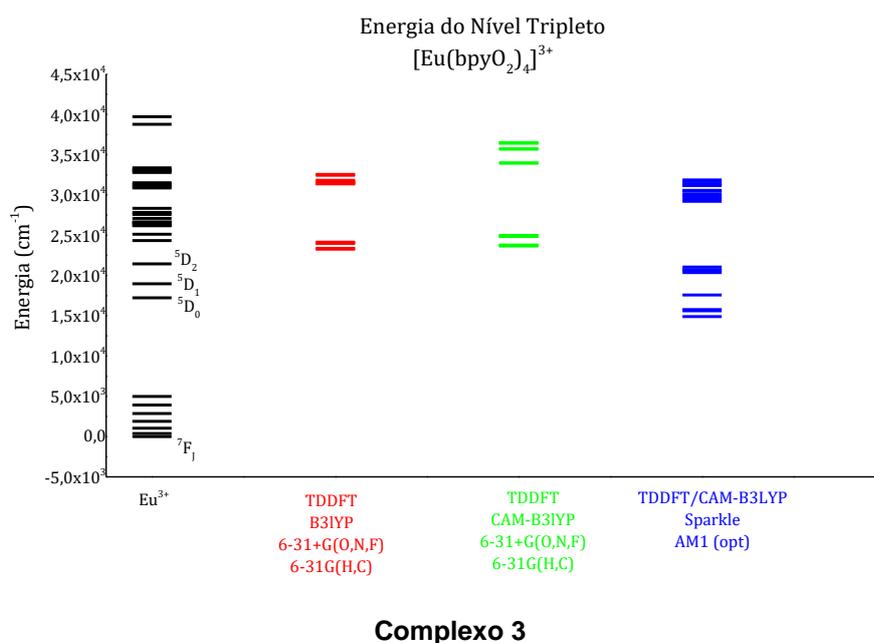
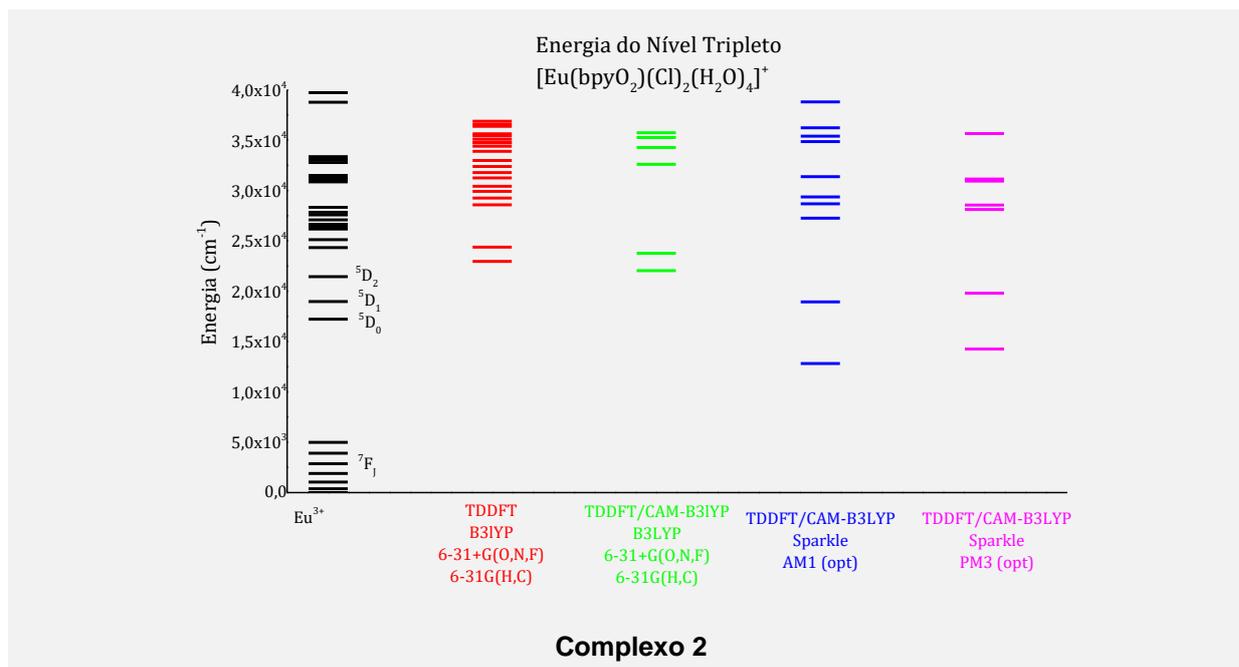
As estruturas obtidas dos complexos **1** e **2** apresentaram-se mais aproximadas à cristalográfica com o funcional B3LYP em relação aos métodos semiempíricos. O complexo **3** apresentou valores de RMSD bem elevados, e o RMSD mais baixo foi obtido entre a estrutura cristalográfica e àquela obtida com método Sparkle/AM1. O trabalho de dissertação da estudante Jéssica Souza apresentou os seguintes valores de RMSD para o complexo **1**: 0,608 Å (B3LYP), 0,502 Å (PBE1PBE) e 0,769 Å (Sparkle/AM1), que utilizou os conjuntos de funções de base 6-31+G para O e 6-31G para N, C, F e H nos cálculos B3LYP. Para o cálculo de RMSD considerando apenas o poliedro de coordenação, os valores diminuem para 0,254 Å (B3LYP), 0,16 Å (PBE1PBE) e 0,37 Å (Sparkle/AM1). Tais valores estão em boa concordância, uma vez que essas pequenas diferenças encontradas são desprezíveis, pois foram utilizados diferentes conjuntos de funções de base.

4.8.2 Cálculo das energias dos estados tripleto dos ligantes nos complexos

Os dados experimentais para os complexos com Gd^{3+} mostram valores de energia do estado tripleto entre os valores de energia dos estados 5D_0 e 5D_1 do Eu^{3+} . Desse modo, foram realizados cálculos da energia desses estados para verificar esse comportamento, bem como para o cálculo das diferenças de energia entre o estados doador e aceitador, necessário para a obtenção dos ômega e, portanto, para modelagem das propriedades luminescentes. A Figura 34 mostra os diagramas de energia dos primeiros estados excitados dos ligantes nos complexos calculados com o método TD-DFT utilizando diferentes funcionais DFT e do íon Eu^{3+} , da referência (Binnemans, 2015).

Figura 34– Esquema dos níveis de energia tripletos calculados com o método TDDFT/B3LYP para o complexo 1 e CAM-B3LYP para os demais complexos, para as diferentes estruturas obtidas pelos níveis de otimização de geometria (DFT e Sparkle) em comparação com os níveis do Eu^{3+} .





Fonte: A autora (2019).

Para o complexo **1**, a energia do tripleto mais baixo (em vermelho) obtida com o funcional B3LYP é 18584 cm^{-1} , suficiente para justificar a luminescência apresentada por esse complexo. Será ainda testado o funcional CAM-B3LYP nos cálculos das energias dos estados tripletos.

Para o complexo **2**, o valor do tripleto mais baixo calculado com o funcional B3LYP, a partir da geometria obtida com o funcional B3LYP, foi 22966 cm^{-1} , que está acima do nível 5D_2 do Eu^{3+} . Utilizando a geometria obtida com o método semiempírico Sparkle, os valores foram subestimados, com valores de tripleto mais

baixo em 12823 cm^{-1} para Sparkle/AM1 e 14257 cm^{-1} Sparkle/PM3, muito abaixo do nível 5D_0 do Eu^{3+} . Para esse complexo, nenhum dos funcionais utilizados mostrou valores aproximados ao experimental.

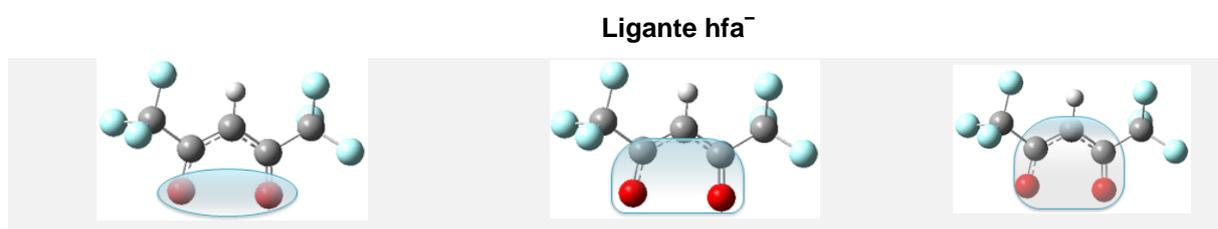
Para o complexo **3**, os valores das energias do estado tripleto mais baixo calculados com os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP foram 23277 e 23663 cm^{-1} , respectivamente, que estão acima do nível 5D_2 do Eu^{3+} . Quando o funcional CAM-B3LYP foi utilizado para o cálculo das energias dos estados excitados dos ligantes no complexo com a geometria obtida com o método Sparkle/AM1, o valor da energia do tripleto obtido foi subestimado em 14901 cm^{-1} . Esses valores mostram um comportamento semelhante ao do complexo **2**. Logo, as estruturas obtidas com o método Sparkle/SE fornecem energias dos estados tripletos muito baixas para justificar a luminescência do íon Eu^{3+} quando calculadas com métodos TDDFT. Esse problema pode ser devido às distâncias Eu–átomo doador mais curtas obtidas com o método Sparkle/SE, causando essa diminuição excessiva das energias dos estados tripletos.

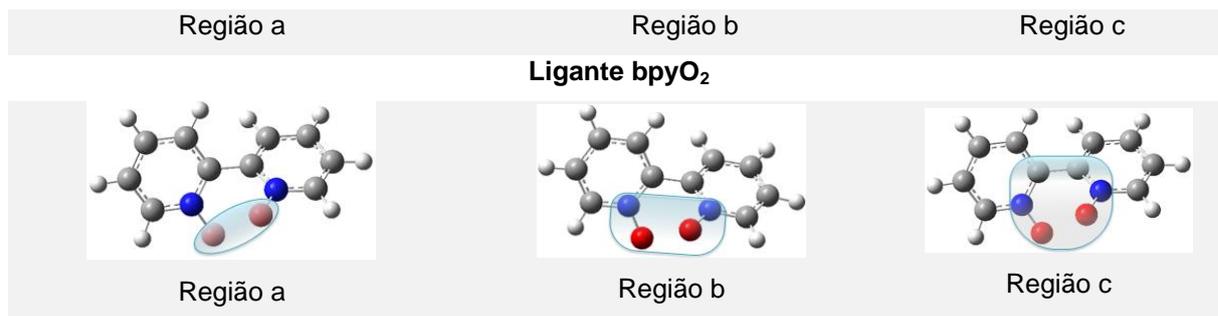
4.8.3 Cálculo das polarizabilidades e do fator de carga

Essa é a primeira etapa a ser realizada para obtenção dos parâmetros de intensidade utilizando a metodologia de polarizabilidade de recobrimento e valência iônica específica. A polarizabilidade efetiva do caroço, α' , é obtida por meio de cálculo quântico utilizando o programa GAMESS para cada ligante do complexo, separadamente, com orbitais moleculares localizados (OML).

Para o complexo **1**, foram definidas três regiões de polarizabilidade para cada um dos dois tipos de ligantes, descritas como (a) caroço; (b) caroço + ligação O–C (hfa^-) e O–N (bpyO_2); e (c) caroço + ligação O–N e O–C + ligação C–C, de acordo com a Figura 35.

Figura 35– Regiões de polarizabilidade do ligante utilizadas no cálculo do complexo 1. Para os complexos 2 e 3, foram utilizados esquemas similares.





Fonte: A autora (2019).

Para o complexo **2**, duas regiões de polarizabilidade foram definidas: (a) caroço e (b) caroço + ligação O–N + ligante aquo inteiro. E para o complexo **3**, as três regiões de polarizabilidade são equivalentes ao complexo **1** com o ligante bpyO₂. Os valores das polarizabilidades obtidos estão registrados na Tabela 7.

Tabela 7– Valores das polarizabilidades (Å³) do ligante de acordo com cada região analisada para os três complexos.

Complexo 1 – [Eu(hfa)₃(bpyO₂)]			
Ligantes	Região a	Região b	Região c
bpyO₂	4,950	5,672	7,041
hfa⁻ (1)	0,676	3,270	7,161
hfa⁻ (2)	0,682	3,317	7,200
hfa⁻ (3)	0,669	3,356	7,146
Complexo 2 – [Ln(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺			
Ligantes	Região a	Região b	
Cl (1)	3,517	3,517	
Cl (2)	3,517	3,517	
H₂O (1)	0,924	1,433	
H₂O (2)	0,923	1,433	
H₂O (3)	0,923	1,430	
H₂O (4)	0,921	1,432	
Complexo 3 – [Eu(bpyO₂)₄]³⁺			
Ligantes	Região a	Região b	Região c
bpyO₂ (1)	5,010	5,750	7,255
bpyO₂ (2)	5,001	5,739	7,232
bpyO₂ (3)	5,007	5,746	7,247
bpyO₂ (4)	5,008	5,746	7,251

Fonte: A autora (2019).

Os valores de polarizabilidade referentes à região (b) estão de acordo com os calculados no trabalho de Moura e colaboradores (2016), que apresenta valores de ligantes β -dicetonatos entre 3,1 e 4,5 \AA^3 (B3LYP/aug-cc-pVDZ), corroborando os valores calculados neste trabalho para o ligante hfa^- . Ainda, os valores para o ligante bpyO_2 nos diferentes complexos estão consistentes, e podem ser utilizados nas etapas seguintes da modelagem das propriedades luminescentes. Os resultados do complexo **1** também foram comparados com os resultados obtidos no trabalho de dissertação da estudante Jéssica Souza (2018), e apresentaram valores bastante aproximados para as regiões (b) e (c).

As etapas seguintes são referentes ao cálculo das polarizabilidades de recobrimento (α_{OP}) e dos fatores de carga (g), para cada ligante nos complexos. Esses valores são necessários para o cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Esses cálculos foram realizados em colaboração com a estudante Jéssica Souza utilizando o método Sparkle/AM1 para o complexo **1**, região (b), e obteve os seguintes valores de α_{OP} para os oito átomos de oxigênio doadores: (bpyO_2): O(2) e (3) = 2,293, (hfa^-): O (4) e (5) = 1,698, O(6) e (7) = 1,650, e O(8) e (9) = 1,688 ($\times 10^{-3} \text{\AA}^3$), com uma média de 1,832 ($\times 10^{-3} \text{\AA}^3$). Os valores de g obtidos foram: (bpyO_2): O(2) = 1,418 e O(3) = 1,419, (hfa^-): O(4) = 2,108, O(5) = 2,109, O(6) = 1,477, (7) = 1,472, e O(8) = 1,681 e (9) = 1,684, com uma média de 1,671. Foi escolhido o método Sparkle/AM1 sobre o B3LYP porque este último apresentou parâmetros de intensidade Ω_4 maiores que Ω_2 , comportamento não observado experimentalmente, como discutido no Capítulo 3. Com as constantes de força da diatômica efetiva Ln-ligante calculadas com o método Sparkle/AM1, obteve-se valores de Ω_2 maior que Ω_4 , entretanto, com os valores são bastante distintos dos experimentais. Esses dados estão descritos na Tabela 8, para a região (b) de polarizabilidade efetiva.

Tabela 8– Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (10^{-20} cm^2) calculados para o complexo **1 com os métodos DFT e semiempírico e experimentalmente neste trabalho.**

	B3LYP	Sparkle/AM1 ^{a)}	Experimental
Ω_2	22,06	88,31	34,84
Ω_4	23,72	24,04	9,32
Ω_6	3,90	4,9	-

^{a)} Dados da dissertação de Jéssica Souza (2018).
Fonte: A autora (2019).

Como uma das perspectivas desse trabalho, outras propostas serão testadas para tentar corrigir essas discrepâncias, especialmente utilizar uma nova versão do programa JOYSpectra bem como utilizar o modo de ajuste para reproduzir os dados experimentais e, assim, poder verificar se os valores de α_{OP} e g estão consistentes.

Além disso, é verificado que os parâmetros de intensidade são bastante sensíveis à geometria do composto. Desse modo, levando em consideração que a temperatura é um fator importante na determinação de um composto, e que sua geometria muda com a temperatura, cálculos da variação radial e angular do poliedro de coordenação estão sendo realizados para verificar a dependência dos parâmetros de Judd-Ofelt com a temperatura. Informações desse tipo ainda são bastante escassas, e já teve início com os trabalhos realizados pelo Dr. Albano, do grupo de espectroscopia de lantanídeos do dQF-UFPE (CARNEIRO, et al., 2016).

4.8.4 Cálculo das taxas de transferência

O valor de R_L calculado com o programa rldist para o complexo **1** foi de 3,14 Å, e o valor de Δ obtido pela diferença de energia entre o nível tripleto por TDDFT (18585 cm^{-1}) e o nível $^5D_0 \text{ Eu}^{3+}$ (17227 cm^{-1} , BINNEMANS, 2015) foi de 1357 cm^{-1} , entre os níveis T e $^5D_1 \text{ Eu}^{3+}$ (18973 cm^{-1} , BINNEMANS, 2015) foi de 388 cm^{-1} e entre T e $^5D_2 \text{ Eu}^{3+}$ (21445 cm^{-1} , BINNEMANS, 2015) foi de 2861 cm^{-1} . Esses dados foram inseridos no MathCad, juntamente com os seguintes valores dos parâmetros de intensidade: $\Omega_2 = 26,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 10,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = 3,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, que, embora esses valores estejam diferentes dos experimentais obtidos (Capítulo 3), eles foram utilizados para se avaliar a robustez da metodologia proposta para o cálculo do tempo de vida. Esses valores dos parâmetros de intensidade foram obtidos no trabalho de mestrado da estudante Jéssica de Souza, da UFPE, utilizando os dados experimentais de Eliseeva e colaboradores (2016) e calculados com o MathCad ilustrado anteriormente. Ainda, nos cálculos das taxas de transferência de energia, somente a contribuição do dipolo elétrico forçado para os Ω 's é considerada, e essa contribuição é de somente ~1% para o valor total de Ω (MOURA, et al., 2016).

A soma das taxas dipolo-multipolo (W_{dm}), dipolo-dipolo (W_{dd}) e de troca (W_{ex}) fornece a taxa de transferência de energia (W_{ET}). De modo semelhante, a soma das respectivas taxas de retro-transferência, agora descritas com o símbolo em letra

minúscula, w_{dm} , w_{dd} e w_{ex} , fornecem a taxa de retro-transferência de energia (W_{BT}). A transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_0$ é modelada pela de-excitação $T \rightarrow S_0$ e a excitação ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$, uma vez que a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ é proibida. Para isso, considera-se que o nível 7F_1 é populado termicamente, sendo sua população proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-\Delta E_{01}/(k_B T)}$, em que $\Delta E_{01} = E({}^7F_1) - E({}^7F_0)$ e k_B é a constante de Boltzmann ($0,69503476 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Essa transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_0$ via nível 7F_1 é permitida pelo mecanismo de troca. Similarmente, essa transição é permitida pelo mecanismo direto se ocorrer via nível 7F_2 , que envolve a sua população térmica $\propto e^{-\Delta E_{02}/(k_B T)}$, em que $\Delta E_{02} = E({}^7F_2) - E({}^7F_0)$. Os valores das taxas (s^{-1}) calculados estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9– Valores das taxas de transferência e retrotransferência (s^{-1}) calculadas para o complexo 1, com os respectivos valores de Δ (cm^{-1}).

Mecanismo	$T \rightarrow {}^5D_0$	$T \rightarrow {}^5D_1$	$T \rightarrow {}^5D_2$
W_{dm}	371,179	140,852	45,644
W_{dd}	$1,365 \times 10^3$	517,989	167,86
W_{ex}	$7,348 \times 10^4$	$2,788 \times 10^4$	$9,036 \times 10^3$
W_{ET}	112,18	$4,439 \times 10^3$	$9,93 \times 10^{-3}$
w_{dm}	0,577	22,175	$5,484 \times 10^{-5}$
w_{dd}	2,124	81,551	$2,017 \times 10^{-4}$
w_{ex}	114,32	$4,39 \times 10^3$	0,011
W_{BT}	117,02	$4,493 \times 10^3$	$1,125 \times 10^{-2}$

Fonte: A autora (2019).

Verifica-se que o mecanismo de troca $T \rightarrow {}^5D_1$ domina o processo de sensibilização do íon Eu^{3+} no complexo 1, diferentemente do que foi proposto anteriormente, uma vez que a energia do nível tripleto se encontra abaixo do nível 5D_1 do Eu^{3+} . Os valores de W_{ET} e W_{BT} foram utilizados para realização da etapa de resolução das equações de taxa, cujos resultados estão descritos na seção a seguir.

4.8.5 Resolução das equações de taxa para determinação do tempo de vida

Uma maneira de determinar o tempo de vida de luminescência é por meio da resolução das equações de taxa pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem com passo temporal adaptativo, já descrito nesse capítulo. Uma primeira maneira é (i)

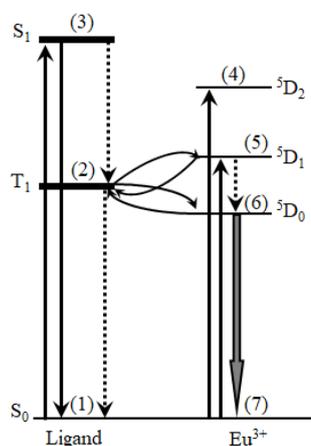
utilizar as taxas de transferência que foram calculadas na seção anterior, ou então (ii) por meio de inferências nos valores das taxas até serem encontradas os valores de tempo de vida adequados. Esse primeiro procedimento foi realizado para o complexo 1 e segue as etapas descritas na seção de Metodologia.

Para a modelagem da luminescência desse complexo, especialmente, do tempo de vida de emissão, utilizou-se um sistema com os seguintes sete estados:

- (1) S_0 (estado fundamental do ligante),
- (2) T (estado tripleto do ligante doador),
- (3) S_1 (estado singleto excitado do ligante responsável pela absorção via ligante),
- (4) 5D_2 (estado excitado do Eu^{3+} que pode ou não participar do processo de transferência de energia e também poderá ser excitado diretamente),
- (5) 5D_1 (estado excitado do Eu^{3+} que pode ou não participar do processo de transferência de energia e também poderá ser excitado diretamente),
- (6) 5D_0 (estado excitado do Eu^{3+} que participa do processo de transferência de energia e é o estado emissor), e
- (7) 7F_0 (estado fundamental do Eu^{3+}).

Note que, por uma questão de simplicidade, são utilizados dois estados fundamentais (ligante e Eu^{3+}), mas, de fato, há somente um estado fundamental e, portanto, haverá uma taxa k_{71} muito elevada para garantir somente um estado fundamental. Esse esquema dos estados mais relevantes para a luminescência do complexo está ilustrado na Figura 36.

Figura 36– Representação de um sistema com os sete estados mais relevantes para a luminescência do complexo.



Fonte: A autora (2019).

Quando a excitação ocorre diretamente no estado 4f, por exemplo, no nível 5D_1 em 525,5 nm, não há população no estado doador do ligante e, portanto, não há transferência de energia ligante-metal. Com isso, teremos somente as seguintes taxas: k_{15} (= k_{75} absorção), k_{56} (decaimento não-radiativo intra-4f), k_{67} (decaimento do estado emissor), além da taxa k_{71} , conforme explicado anteriormente. Com isso, o tempo de vida de emissão do estado 6 torna-se basicamente o inverso da taxa k_{67} . Similarmente, quando a excitação ocorre diretamente no nível 5D_2 (464,5 nm), espera-se que não haja transferência de energia ligante-metal, pois o estado doador do ligante não está populado e, portanto, o tempo de vida do estado emissor será praticamente igual ao inverso da taxa k_{67} . Assim, utilizando as taxas de transferência como sendo: (i) $k_{75} = 1$; $k_{56} = 10^6$; e $k_{67} = 2445$ com todas as demais taxas consideradas nulas, para excitação em 525,5 nm e população inicial $y_7 = 1$ (com as demais populações nulas), a solução numérica das equações de taxa levam a um tempo de vida de luminescência 0,4092 ms, que reproduz o tempo de vida observado na temperatura de 300 K. A diminuição da taxa de absorção k_{75} para $0,1 \text{ s}^{-1}$ fornece o mesmo tempo de vida de 0,4088 ms.

Note, entretanto, que com a diminuição do comprimento de onda de excitação de 525,5 para 464,5 nm, devido à banda larga de absorção do ligante, essa excitação pode causar uma pequena população do estado doador do ligante. As medidas experimentais do tempo de vida de emissão sugerem, entretanto, que esse não é o caso, pois os tempo de vida estão entre 0,41 e 0,38 ms para a excitação em 525,5 nm com a temperatura variando entre 300 e 330 K, enquanto estão entre 0,42 a 0,39 ms para a excitação em 464,5 nm, nesse mesmo intervalo de temperatura. Ou seja, os tempos de vida são independentes do comprimento de onda de excitação intra-4f e praticamente independentes da temperatura. Esses resultados experimentais estão apresentados na Tabela 10. Com isso, podemos concluir que as taxas de decaimento radiativa e não-radiativa são quase independentes da temperatura e possuem valores aproximados de 377 s^{-1} e 1300 s^{-1} , respectivamente.

Tabela 10– Tempos de vida de emissão do nível 5D_0 Eu^{3+} do complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ em vários comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) no interval de temperatura de 300 a 330 K.

$\lambda_{\text{exc}} = 525.5 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 464.5 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 272.5 \text{ nm}$
---	---	---

Temperatura (K)	τ_{obs} (ms) ^{a)}	τ_{obs} (ms) ^{a)}	τ_{obs} (ms) ^{a)}
300	0,409 ± 0,009	0,416 ± 0,005	0,490 ± 0,006
305	0,402 ± 0,007	0,393 ± 0,007	0,486 ± 0,007
310	0,387 ± 0,008	0,393 ± 0,005	0,475 ± 0,007
315	0,386 ± 0,009	0,392 ± 0,005	0,461 ± 0,006
320	0,380 ± 0,010	0,391 ± 0,008	0,450 ± 0,006
325	0,384 ± 0,007	0,390 ± 0,004	0,441 ± 0,006
330	0,380 ± 0,010	0,386 ± 0,005	0,421 ± 0,005

^{a)} As incertezas estão relacionadas ao ajuste da função mono-exponencial.
Fonte: A autora (2019).

Como pode observado da Tabela 10, quando a excitação ocorre nos estados do ligante, por exemplo, em 272 nm, os tempos de vida de emissão diminuem de 0,49 para 0,42 ms para temperaturas entre 300 e 330 K. O aumento do tempo de vida com a diminuição do comprimento de onda pode ser explicado pela presença da transferência de energia entre o estado emissor e o estado do ligante (FERREIRA, et al., 2012). Além disso, como mostrado anteriormente, as taxas de transferência e de retrotransferência de energia ligante-metal dependem da temperatura, sendo esperado que a taxa de transferência de energia tenha a seguinte dependência com a temperatura: $k_{26} = k'_{26} e^{-\Delta E_{01}/(k_B T)}$, enquanto a taxa de retrotransferência: $k_{62} = k_{26} e^{-\Delta E_{T0}/(k_B T)}$. Como a taxa k_{62} aumenta mais lentamente com a temperatura do que a taxa k_{26} , pois $\Delta E_{01} < \Delta E_{T0}$, então a diferença entre essas taxas deve aumentar e, conseqüentemente, o tempo de vida deve diminuir com a temperatura. Essas observações foram quantificadas por meio da resolução das equações de taxa e cálculos dos tempos de vida e estão apresentados na Tabela 11, que puderam ser comparados com os valores obtidos experimentalmente (Tabela 10).

De fato, foram realizadas várias simulações das equações de taxa para o sistema apresentado na Figura 36 para excitações nos níveis dos ligantes (272,5 nm), em que foram utilizadas as seguintes taxas $k_{13} = 10$, $k_{23} = 10$, $k_{32} = 10^4$, $k_{45} = 10^5$, $k_{56} = 10^6$ e $k_{67} = 2445 \text{ s}^{-1}$, enquanto as taxas k_{26} e k_{62} foram variadas. As demais taxas das transições foram nulas, com exceção da k_{71} ($= 10^9 \text{ s}^{-1}$) que repopula a absorção no estado fundamental do ligante.

Tabela 11– Valores dos tempos de vida calculados para as diferentes taxas da transição ligante-Eu³⁺.

Simulações	k_{26} (s ⁻¹)	k_{62} (s ⁻¹)	τ_{calc} (ms)
1	1,0×10 ⁴	1,0×10 ³	0,498
2	1,0×10 ⁴	0,8×10 ³	0,490
3	1,0×10 ⁴	0,5×10 ³	0,484
4	1,2×10 ⁴	0,8×10 ³	0,483
5	1,0×10 ⁵	0,8×10 ³	0,435
6	1,0×10 ⁵	0,5×10 ³	0,431
7	1,2×10 ⁵	0,5×10 ³	0,428
8	1,5×10 ⁵	0,5×10 ³	0,428
9	5,0×10 ⁵	0,5×10 ³	0,427
10	5,0×10 ⁵	5,0×10 ³	0,431
11	1,2×10 ⁵	1,0×10 ⁴	0,460
12	1,2×10 ⁴	1,0×10 ³	0,476

Fonte: A autora (2019).

As simulações de 1 a 4 forneceram os tempos de vida observados para as temperaturas de 300 e 305 K, a saber 0,490-0,486 ms. À medida que a temperatura aumenta, a taxa de transferência de energia k_{26} aumenta mais rapidamente do que a de retrotransferência k_{62} , correspondendo às simulações de 5 a 10, em que a maior diferença de energia (simulação 9) leva a um tempo de vida mais próximo do observado na temperatura de 330 K. Quando as diferenças entre essas taxas diminuem (simulações 11 e 12), os valores de tempo de vida aumentam, correspondendo aos tempos de vida observados nas temperaturas de 310 a 325 K. Mais simulações estão sendo realizadas, inclusive, para o intervalo de temperaturas criogênicas (12 a 300 K) para um melhor estabelecimento da metodologia.

4.9 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesse capítulo foi realizado o estudo das taxas de transferência de energia e sua utilização para obtenção do tempo de vida de luminescência, dando especial atenção ao complexo 1, [Eu(hfa)₃(bpyO₂)], visto que há dados experimentais para este complexo tanto obtidos neste trabalho como parcialmente no trabalho de Eliseeva e colaboradores (2016).

Os resultados obtidos estão em boa concordância com os experimentais ao variar a temperatura, o que pode auxiliar no estabelecimento de uma metodologia para modelagem e luminescência em função da temperatura, inclusive na determinação das taxas de transferência de energia ligante-íon e íon-ligante.

Quanto aos cálculos dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, por meio da metodologia proposta por Moura e colaboradores (2016), foram obtidos valores bem divergentes daqueles obtidos experimentalmente, e o método DFT mostrou discordância quanto ao fato de apresentar $\Omega_4 > \Omega_2$.

Desse modo, como perspectiva, pretende-se investigar, por meio da estrutura cristalográfica do complexo (sem otimização de geometria) a dependência dos parâmetros de intensidade com as variações angular e radial no poliedro de coordenação, e, assim, verificar a dependência com a temperatura. Para tanto, o foco será dado tanto para o complexo **1** como para o complexo **3**, uma vez que existem dados na literatura disponíveis para validação da metodologia. Além disso, o complexo **3** apresenta ligantes equivalentes, sendo, portanto, mais fácil de realizar as variações do poliedro para obtenção de simetrias mais altas e mais baixas.

Ainda, outros trabalhos desenvolvidos durante o período do doutorado também foram apresentados em eventos, e encontram-se disponíveis no Apêndice H.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS GERAIS

Novos parâmetros termométricos foram propostos, desenvolvidos e testados para a medição de temperatura em escala nanométrica. De fato, aqueles baseados, de forma inédita, nas intensidades das transições nos espectros de excitação foram bem-sucedidos para diversos sistemas contendo íons Ln^{3+} , especialmente, Eu^{3+} . E, quando combinadas às transições correspondentes nos espectros de emissão, permitem a determinação da temperatura sem a necessidade de calibração (termômetro primário). Além disso, a escolha de certas transições fornece parâmetros termométricos que não variam com a temperatura e, portanto, servem como autorreferência. Ainda, dois ou mais conjuntos de transições têm que prever a mesma temperatura e, portanto, podem ser utilizados avaliar e testar a exatidão da medição da temperatura. Tais desenvolvimentos foram possíveis devido ao tratamento teórico das equações de taxa que descrevem a luminescência dos íons lantanídeos, bem como na descrição microscópica das taxas de absorção e emissão (induzida e espontânea). Os resultados são gerais e permitem a escolha de diversos sistemas, especialmente, aqueles em que as transições intraconfiguracionais no espectro de excitação estão presentes e não sofrem interferências das bandas de excitação dos ligantes, que idealmente, devem estar ausentes. Ainda, essas transições também devem ser observadas no espectro de emissão para permitir a previsão da temperatura. Por exemplo, no caso do íon Eu^{3+} , os sistemas devem apresentar transições ${}^7\text{F}_J - {}^5\text{D}_{J'}$ com $J = 0, 1, 2$ e $J' = 0, 1, 2$ nos espectros de excitação e de emissão. Geralmente, as emissões dos níveis ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_2$ não são comuns e, portanto, a necessidade de procurar sistemas adequados. De fato, a busca de tais sistemas, por exemplo, nanopartículas com baixas energias de fônons, é uma das perspectivas relevantes desse trabalho.

Para a modelagem dos sistemas utilizados em termometria, é importante conhecer quantitativamente a dependência das taxas de transferência de energia, bem como das taxas radiativas e não-radiativas com a temperatura. Essas últimas foram determinadas para vários complexos com Eu^{3+} , juntamente com os tempos de vida de emissão, num amplo intervalo de temperatura. Com essas taxas, a dependência do tempo de vida com a temperatura foi simulada utilizando soluções numéricas das equações de taxa e resultados e está em boa concordância com os dados experimentais, servindo no estabelecimento de uma nova metodologia para

modelagem da luminescência em função da temperatura. Desse modo, outra perspectiva consiste na modelagem da dependência do tempo de vida dos vários complexos para temperaturas até 12 K.

Esses estudos mostraram avanços relevantes na termometria por luminescência ao utilizar as transições intraconfiguracionais do espectro de excitação, trazendo simplicidade e facilidade na obtenção de nanotermômetros com calibração conhecida (termômetros primários), sensibilidade relativa conhecida e ajustável, autorreferência e testes da exatidão da medição da temperatura.

REFERÊNCIAS

- ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 3, p. 845–856, 2013.
- ALLISON, S. W., CATES, M. R., NOEL, B. W., GILLIES, G. T., Monitoring Permanent-Magnet Motor Heating with Phosphor Thermometry, **IEEE Transactions on Instrumentations and Measurement**, 37, 637, 1988.
- ALLISON, S. W., GILLIES, G. T., Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications, **Review of Scientific Instruments**, 68, 2615–2650, 1997.
- ANANIAS, et al., Photoluminescent thermometer based on a phase-transition lanthanide silicate with unusual structural disorder, **Journal of The American Chemical Society**, 137 (8), p. 3051–3058, 2015.
- ANDRADE, A. V. M., da COSTA JÚNIOR, SIMAS, N. B., A. M., SÁ, G. F. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes, **Chemical Physics Letters**, 1994, 227, 349.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- BINNEMANS, K. RARE-EARTH BETA-DIKETONATES. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, chapter 225, edited by K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky, v.35, Elsevier B.V., 2005.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, Academia.edu. **Chemical Reviews**, p. 4283–4374, 2009.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, Elsevier B.V., 2015.
- BOSMAN, A. J., HAVINGA, E. E., Temperature Dependence of Dielectric Constants of Cubic Ionic Compounds, **Physical Review Journals**, 129, 1593–1600, 1963.
- BOZLEE, B. J., EXHAROS, G. J., JIMENEZ, A. E., SWAM, S. L. van, Measurement of the Index of Refraction of Solids by UV–Vis Spectroscopy, In the Laboratory, **Journal of Chemical Education**, Vol. 79 No. 5, p. 619-622, 2002.
- BRITES, C. D. S., MILLÁN, A., CARLOS, L. D., Lanthanides in Luminescent Thermometry, **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Vol. 49. 2016.
- BRITES, C. D. S., CARLOS, L. D., Tuning the sensitivity of Ln³⁺-based luminescent molecular thermometers through ligand design, **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 497–502, 2015.

BRITES, C.D.S., LIMA, P. P., SILVA, N. J. O., MILLÁN, A., PALACIO, F., CARLOS, L. D., Thermometry at the nanoscale using lanthanide-containing organic–inorganic hybrid materials, **Journal of Luminescence**, 133, 230–232, 2013.

BRITES, C. D. S LIMA, P. P., N. J. O., MILLÁN, A., V. S. AMARAL, F. P., Carlos, L. D., Thermometry at the nanoscale, **Nanoscale**, 4, 4799–4829, 2012.

BRITES, C. D. S.; LIMA, P. P.; SILVA, N. J. O.; MILLÁN, A.; AMARAL, V. S.; PALACIO, F.; CARLOS, L. D. A luminescent molecular thermometer for long-term absolute temperature measurements at the nanoscale. **Advanced Materials**, v. 22, n. 40, p. 4499–4504, 2010.

BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293-294, p. 19–47, Elsevier B.V., 2015.

BÜNZLI, J.-C. G., PIGUET, C., Lanthanide-Containing Molecular and Supramolecular Polymetallic Functional Assemblies, **Chemical Reviews**, 102(6), p. 1897-1928, 2002.

CARLOS, L. D.; PALACIO, F.; **Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications**. Cap. 1: CHILDS, P. R. N. Nanoscale Thermometry and Temperature Measurement, The Royal Society of Chemistry, 2016.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF, **ANL**, 1978.

CARNEIRO, A. N., HUSKOWSKA, E., GAWRYSZEWSKA, P., LEGENDZIEWICZ, J., MALTA, O. L., Modeling $4f-4f$ intensity parameters as a function of structural distortions in $\text{Ln}(2,2'\text{-bipyridine-1,1'-dioxide})_4(\text{ClO}_4)_3$ complexes ($\text{Ln}=\text{Pr}^{3+}$, Nd^{3+}), **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 454–457, 2016.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**, 2. ed., Inglaterra: John Wiley & Sons, 2004.

DEBASU, M. L., ANANIAS, D., PASTORIZA-SANTOS, I., LIZ-MARZÁN, L. M., ROCHA, J., CARLOS, L. D., All-In-One Optical Heater-Thermometer Nanoplatfom Operative From 300 to 2000 K Based on Er^{3+} Emission and Blackbody Radiation, **Advanced Materials**, 25, 4868–4874, 2013.

DOLG, M; STOLL, H.; PREUSS, H.; A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds, **Theoretica Chimica Acta**, v. 85, p. 441-450, 1993.

DUTRA, J. D. L., FILHO, M. A. M., ROCHA, G. B., FREIRE, R. O., SIMAS, A. M., STEWART, J. J. P., Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials, **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 8, p. 3333-3341, 2013.

ELISEEVA, S. V., PLESHKOV, LYSSENKO, D. N., LEPNEV, K. A., L. S., BÜNZLI, J.-C. G., KUZMINA, N. P., Deciphering three beneficial effects of 2,2'-bipyridine-*N,N'*-dioxide on the luminescence sensitization of lanthanide(III) hexafluoroacetylacetonate ternary complexes., **Inorganic Chemistry**, 50, 5137–5144., 2011.

FERREIRA, R. A. S., NOLASCO, M., ROMA, A. C., LONGO, R. L., MALTA, O. L., CARLOS, L. D., Dependence of the Lifetime upon the Excitation Energy and Intramolecular Energy Transfer Rates: The 5D_0 Eu^{III} Emission Case, **Chemistry - A European Journal**, 18(38), 12130-12139, 2012.

FOWLER, W. B., DEXTER, D., L., Relation between Absorption and Emission Probabilities in Luminescent Centers in Ionic Solids, **Physical Review**, v. 128, n. 5, 1962.

FURUKAWA, H.; CORDOVA, K. E.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444, 2013.

Gaussian 09, Revision D.01, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A., JR.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian, Inc., Wallingford CT**, 2009.

GRIMME, S. Density functional theory with London dispersion corrections. Wiley Interdisciplinary Reviews: **Computational Molecular Science**, v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011.

GUO, X., et al., Upconverting Phosphor Thermometry for High Temperature Sensing Applications, **Sensors & Transducers Journal**, 13, 124-130, 2011.

HANSEL, R. A.; **PHOSPHOR THERMOMETRY USING RARE-EARTH DOPED MATERIALS**. Dissertation Proposal, Graduate School of Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 2010.

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4th ed. John Wiley & Sons Ltd, 2004.
KYNAST, U.; WEILER, V. Efficient Luminescence from Zeolites. *Advanced Materials*, v. 6, n. 12, p. 937–941, 1994.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**, 2. ed., Alemanha: John Wiley & Sons, 2001.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

KRINSKY, J. L.; MINASIAN, S. G.; ARNOLD, J., Covalent Lanthanide Chemistry Near the Limit of Weak Bonding: Observation of $(\text{CpSiMe}_3)_3\text{Ce-ECp}^*$ and a Comprehensive Density Functional Theory Analysis of $\text{Cp}_3\text{Ln-ECp}$ (E = Al, Ga), **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 345-357, 2011.

LAHOUD, et al., Intriguing light-emission features of ketoprofen-based Eu(III) adduct due to a strong electron-phonon coupling. **Journal of Luminescence**, 170, 357–363, 2016.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEVINE, I.; **Quantum Chemistry**, 6. ed., Prentice Hall. Upper Saddle River, 2009.
LIANG, H.; XIE, F.; REN, X.; CHEN, Y.; CHEN, B.; GUO, F. Temperature dependent luminescence of a europium complex incorporated in poly(methyl methacrylate). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 116, p. 317-320, 2013.

LIU, W.; DOLG, M., Benchmark calculations for lanthanide atoms: Calibration of ab initio and density-functional methods, **Physical Review A**, v. 57, n. 3, p. 1721-1728, 1998.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42-44, p. 4770–4776, 2008.

MALTA, O. L., LEGENDZIEWICZ, J., HUSKOWSKA, E., TUROWSKA-TYRK, I., ALBUQUERQUE, R. Q., DONEGÁ, D. M., SILVA, F. R. G., Experimental and theoretical study of ligand field, 4f–4f intensities and emission quantum yield in the compound $\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_3$, **Journal of Alloys and Compounds**, 323–324, p. 654–660, 2001.

MCQUARRIE, D. A., **Statistical Mechanics**, 1. ed. Sausalito, California 94965: University Science Books. p. 55, 2000.

MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C., Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MOURA, R. T.; CARNEIRO NETO, A. N.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 170, p. 420–430, 2016.

NIKOLIC, M. G.; ANTIĆ, Ž.; ČULUBRK, S.; NEDELJKOVIĆ, J. M.; DRAMIĆANIN, M. D. Temperature sensing with Eu^{3+} doped TiO_2 nanoparticles, **Sensors and Actuators B: Chemical**, 201, 46-50, 2014.

OLIVEIRA, C. A. F. DE; SILVA, F. F. DA; MALVESTITI, I.; MALTA, V. R. S.; DUTRA, J. D. L.; COSTA Jr., N. B.; FREIRE, R. O.; JÚNIOR, S. A. Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 197, p. 7–13, 2013.

PEZARINI, R. R., **Influência da composição da matriz nas propriedades espectroscópicas e luminescentes dos vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er e Cr**, 2016, tese de doutorado, UEM, Maringá.

PRESS, W. H., VETTERLING, W. T., TEWKOLSKY, S. A., FLANNERY, B. P., **Numerical Recipes in FORTRAN: the art of scientific computing**. 2. ed, cap 16: Integration of Ordinary Differential Equations, 1992.

REINHARD, C.; GÜDEL, H. U. High-Resolution Optical Spectroscopy of $\text{Na}_3[\text{Ln}(\text{dpa})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ with $\text{Ln} = \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 5, p. 1048–1055, 2002.

RISEBERG, L. A., MOOS, H. W., Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals, **Physical Review**, v. 174, n. 2, 1968.

ROUSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1-2, p. 3–14, 2004.

ROCHA, J., BRITES, C. D. S., CARLOS, L. D., Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers, **Chemistry - A European Journal**, 22,1 – 15, 2016.

SÁ, G. F. de; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. de M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA Jr., E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165–195, 2000.

SOUZA, J. I. R. de, **MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS LUMINESCENTES COM ÍONS LANTANÍDEOS E BETA-DICETONATOS**, 2018. Dissertação de mestrado, UFPE.

SOUZA, K. M. N. DE; BATISTA, H. J.; BELIAN, M. F.; SILVA, W. E.; SILVA, J. A. B. DA. A comparative study of the structure and luminescence of mono- and dinuclear crown-ether lanthanide complexes. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 571–587, 2016.

SILVA, F. R. G. e; **ESTUDO DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE LIGANTE E ÍON LANTANÍDEO EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO**, 1999. Tese de doutorado, UFPE.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, Nova Iorque: Dover Publications, 1996.

TANNER, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 12, p. 5090, 2013.

VUKOVIĆ, K.; MEDIĆ, M.; SEKULIĆ, M.; DRAMIĆANIN, M. D.; Analysis of Eu^{3+} Emission from Mg_2TiO_4 Nanoparticles by Judd-Ofelt Theory. **Advances in Condensed Matter Physics**, p. 1-7, 2015.

WALSH, B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices. **Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing**, p. 403–433, 2006.

YU, D., BALLATO, J., RIMAN, R. E., The Temperature-Dependence of Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Solid-State Hosts, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 120, n. 18, p. 9958-9964, 2016.

YUASA, J.; MUKAI, R.; HASEGAWA, Y.; KAWAI, T. Ratiometric luminescence thermometry based on crystal-field alternation at the extremely narrow $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition band of europium(III). **Chemical Communications**, v. 50, n. 59, p. 7937–40, 2014.

ZHANG, Q. Y.; HUANG, X. Y. Recent progress in quantum cutting phosphors. **Progress in Materials Science**, v. 55, n. 5, p. 353–427, 2010.

ZHANG, J. M., LIU, Y., Fermi's golden rule: its derivation and breakdown by an ideal model, **European Journal of Physics**, v. 37, 065406, 2016.

ZINDO Program - QTP, Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, FL, 32611-8435, 1990.

APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES

Inorganica Chimica Acta xxx (xxxx) xxx-xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com



Research paper

On the structures of dinuclear symmetric lanthanide complexes and the selectivity towards heterodinuclear complexes based on molecular modeling

Keyla M.N. de Souza^{a, b}, Lucelma P. de Carvalho^{a, c}, Juliana A.B. da Silva^{c, d, *}, Ricardo L. Longo^{b, *}^a Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540 Recife, PE, Brazil^b Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540 Recife, PE, Brazil^c Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, CAA, Universidade Federal de Pernambuco, Nova Caruaru, 55.014-900, Caruaru, PE, Brazil^d Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 52171-900 Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Lanthanides
DFT
Thermochemistry
B3LYP
M06-2X
Polyhedron structure
Coordination chemistry

ABSTRACT

Homo- and heterodinuclear lanthanide complexes are important platforms for studying lanthanide-lanthanide (Ln-Ln) interactions and how they affect their luminescent and magnetic properties. Thus, methods that can yield the selective formation of these complexes are relevant. In fact, dinuclear complexes of trivalent lanthanide ions with identical coordination sites $[(H_2O)_2L_2Ln(L)_2Ln'(H_2O)_2] \equiv [LnLn']_2$, with $L = F_3C_6COO^-$, have been synthesized, including heteronuclear $[EuTb]_2$ complex. The origin of this selectivity, for complexes with Ln, Ln' = Eu^{3+} , Gd^{3+} , and Tb^{3+} , was then investigated by quantum chemical modeling. Of the semiempirical (Sparkle/SE) and density functional theory (DFT) based approaches, only the B3LYP functional reproduced the asymmetric coordination modes of the bridging ligands and also provided the smallest deviation from the crystallographic structure. Trends in the coordination distances consistent with the Eu^{3+} trivalent lanthanide ionic radii were observed. However, the Ln-Ln' distances did not follow the trends of the ionic radii and had an important impact into the electronic energies of the complexes. The selectivity towards the heterodinuclear complexes was quantified by the Gibbs energy of the $[LnLn']_2 + [Ln'Ln']_2 \rightleftharpoons 2[LnLn']_2$ reaction. A combined DFT approach (B3LYP for structure and M06-2X for electronic energy) was successful in showing the formation of the $[EuTb]_2$ complex. However, it was predicted that the heterodinuclear complexes $[EuGd]_2$ and $[GdTb]_2$ should not be formed. The driving force for the selectivity towards the $[EuTb]_2$ complex was the reaction (electronic) energy, whereas the solvation and entropic contributions were the most relevant for the reaction involving the formation of $[EuGd]_2$ and $[GdTb]_2$. These observations can provide guidelines for the rational design of new heterodinuclear lanthanide complexes with identical coordination sites.

1. Introduction

Complexes of trivalent lanthanide ions (Ln^{3+}) are being extensively studied because of their wide range of applications due to their unique luminescent and magnetic properties (e.g., luminescent materials and devices, telecommunications, photonics, contrast agents) as well as in automotive catalysts, glass industry, and in the biological and diagnostic areas, such as in magnetic resonance imaging, fluoroimmunoassays, luminescent probes, and more recently in nanothermometry [1–7]. The development and design of new materials based on Ln^{3+} complexes usually take into account their wide structural diversity, which allows to tune some of their properties by controlled

structural and electronic modifications. For instance, this tuning can be performed by changing the ligands, number and type of metal ions, coordination numbers (CN) as well as their processing such as crystals, thin films, incorporated in glassy or polymer materials, or in solution. The usual coordination numbers of Ln^{3+} are 8 and 9, however, larger CN are known and more interestingly compounds with smaller CN are being designed as catalysts (e.g., Lewis acids) because of their unsaturated coordination [8,9]. In fact, the CN can be controlled by the choice of the ligands (e.g., ionic versus neutral, bulkiness) and the lanthanide ion, especially due to its ionic radius. Indeed, the choice of the ligands and lanthanide ion affects not only the structural properties, but also their luminescent and/or magnetic properties. For instance, by properly selecting the lanthanide ion, the luminescence can be tuned from the near infrared (NIR) up to the ultraviolet (UV) regions. An-

* Corresponding authors at: Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, CAA, Universidade Federal de Pernambuco, Nova Caruaru, 55.014-900, Caruaru, PE, Brazil (J.A.B. da Silva).

Email addresses: juliana.beilva@ufpe.br/juan, geiras@yahoo.com.br (J.A.B. da Silva); longo@ufpe.br (R.L. Longo)

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.05.009>

Received 8 April 2019; Received in revised form 3 May 2019; Accepted 5 May 2019

Available online xxx

0020-1693/ © 2019.

APÊNDICE B – TEMPO DE VIDA E ANÁLISES TERMOMÉTRICAS

Tabela 12– Valores de tempo de vida (ms) do complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{em} = 612$ nm para as temperaturas de 12 a 330 K obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação.

T (K)	254 nm (ligante)				272 nm (ligante)			
	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²
12	0,596	0,004	0,005	0,999	0,624	0,002	0,005	0,999
25	0,587	0,007	0,005	0,998	0,621	0,003	0,005	0,999
50	0,587	0,005	0,005	0,998	0,621	0,002	0,005	0,999
75	0,579	0,006	0,005	0,997	0,600	0,003	0,005	0,999
100	0,579	0,005	0,005	0,998	0,612	0,002	0,005	0,999
125	0,576	0,006	0,005	0,998	0,610	0,003	0,005	0,999
150	0,570	0,007	0,005	0,996	0,610	0,003	0,005	0,999
175	0,569	0,006	0,005	0,997	0,601	0,004	0,005	0,999
200	0,564	0,006	0,005	0,997	0,587	0,004	0,005	0,999
225	0,551	0,007	0,005	0,996	0,566	0,004	0,005	0,999
250	0,496	0,004	0,005	0,998	0,538	0,004	0,005	0,999
275	0,475	0,005	0,005	0,998	0,517	0,005	0,005	0,998
300	0,454	0,006	0,005	0,996	0,490	0,006	0,005	0,997
305	0,453	0,008	0,005	0,994	0,486	0,007	0,005	0,997
310	0,453	0,007	0,005	0,995	0,475	0,007	0,005	0,997
315	0,424	0,005	0,005	0,997	0,461	0,006	0,005	0,997
320	0,423	0,007	0,005	0,995	0,450	0,006	0,005	0,997
325	0,423	0,007	0,005	0,994	0,441	0,006	0,005	0,997
330	0,423	0,009	0,005	0,992	0,421	0,005	0,005	0,997
T (K)	338 nm (ligante)				464,5 nm (⁷ F ₀ → ⁵ D ₂)			
	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²
12	0,599	0,003	0,005	0,999	0,526	0,006	0,005	0,996
25	0,596	0,005	0,005	0,998	0,525	0,005	0,005	0,998
50	0,596	0,003	0,005	0,999	0,525	0,004	0,005	0,998
75	0,588	0,005	0,005	0,998	0,523	0,006	0,005	0,998
100	0,588	0,003	0,005	0,999	0,523	0,007	0,005	0,997
125	0,580	0,004	0,005	0,999	0,523	0,004	0,005	0,999
150	0,587	0,005	0,005	0,998	0,498	0,005	0,005	0,998
175	0,579	0,005	0,005	0,998	0,498	0,005	0,005	0,998
200	0,569	0,004	0,005	0,999	0,486	0,005	0,005	0,998
225	0,537	0,004	0,005	0,998	0,485	0,007	0,005	0,996
250	0,531	0,005	0,005	0,997	0,460	0,008	0,005	0,995
275	0,482	0,004	0,005	0,999	0,445	0,004	0,005	0,999
300	0,468	0,005	0,005	0,998	0,416	0,005	0,005	0,997
305	0,466	0,006	0,005	0,997	0,393	0,007	0,005	0,995
310	0,456	0,006	0,005	0,997	0,392	0,005	0,005	0,998
315	0,450	0,007	0,005	0,996	0,391	0,008	0,005	0,994
320	0,447	0,007	0,005	0,995	0,393	0,005	0,005	0,997
325	0,431	0,005	0,005	0,997	0,390	0,004	0,005	0,998
330	0,428	0,006	0,005	0,996	0,386	0,005	0,005	0,998
T (K)	525,5 nm (⁷ F ₀ → ⁵ D ₁)				534,5 nm (⁷ F ₁ → ⁵ D ₁)			
	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²
12	0,517	0,006	0,005	0,997	-	-	-	-
25	0,515	0,005	0,005	0,997	-	-	-	-
50	0,513	0,005	0,005	0,998	-	-	-	-
75	0,475	0,006	0,005	0,997	-	-	-	-
100	0,497	0,006	0,005	0,998	-	-	-	-
125	0,486	0,006	0,005	0,997	-	-	-	-
150	0,485	0,005	0,005	0,998	-	-	-	-
175	0,479	0,007	0,005	0,996	0,486	0,007	0,005	0,997
200	0,486	0,006	0,005	0,997	0,474	0,005	0,005	0,998
225	0,476	0,008	0,005	0,995	0,458	0,006	0,005	0,997

250	0,470	0,008	0,005	0,995	0,455	0,006	0,005	0,997
275	0,454	0,007	0,005	0,996	0,452	0,006	0,005	0,997
300	0,409	0,009	0,005	0,994	0,421	0,005	0,005	0,998
305	0,402	0,007	0,005	0,997	0,416	0,005	0,005	0,998
310	0,387	0,008	0,005	0,996	0,402	0,008	0,005	0,996
315	0,386	0,009	0,005	0,996	0,402	0,006	0,005	0,998
320	0,380	0,01	0,005	0,994	0,386	0,007	0,005	0,997
325	0,384	0,007	0,005	0,997	0,386	0,006	0,005	0,998
330	0,380	0,01	0,005	0,994	0,381	0,004	0,005	0,999

Fonte: A autora (2019).

Tabela 13– Valores de tempo de vida (ms) do complexo 2 [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ com $\lambda_{em} = 616,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação.

T (K)	275 nm (ligante)				325 nm (ligante)			
	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²
12	0,481	0,003	0,005	0,999	0,463	0,004	0,005	0,999
25	0,480	0,004	0,005	0,999	0,464	0,005	0,005	0,998
50	0,481	0,003	0,005	0,999	0,463	0,003	0,005	0,999
75	0,480	0,004	0,005	0,999	0,464	0,003	0,005	0,999
100	0,481	0,004	0,005	0,999	0,461	0,006	0,005	0,998
125	0,479	0,006	0,005	0,998	0,461	0,006	0,005	0,997
150	0,477	0,005	0,005	0,998	0,454	0,007	0,005	0,996
175	0,476	0,006	0,005	0,997	0,451	0,005	0,005	0,998
200	0,474	0,007	0,005	0,996	0,450	0,003	0,005	0,999
225	0,472	0,006	0,005	0,997	0,445	0,005	0,005	0,998
250	0,472	0,002	0,005	0,999	0,444	0,004	0,005	0,999
275	0,472	0,001	0,005	0,999	0,445	0,003	0,005	0,999
300	0,454	0,003	0,005	0,999	0,444	0,002	0,005	0,999
305	0,453	0,002	0,005	0,999	0,440	0,003	0,005	0,999
310	0,452	0,002	0,005	0,999	0,433	0,002	0,005	0,999
315	0,422	0,004	0,005	0,999	0,433	0,003	0,005	0,999
320	0,423	0,003	0,005	0,999	0,432	0,003	0,005	0,999
325	0,422	0,003	0,005	0,999	0,432	0,003	0,005	0,999
330	0,417	0,005	0,005	0,998	0,416	0,002	0,005	0,999
T (K)	393,5 nm (⁷ F ₀ → ⁵ L ₆)				464,5 nm (⁷ F ₀ → ⁵ D ₂)			
	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²
12	0,466	0,005	0,005	0,998	0,440	0,007	0,005	0,996
25	0,466	0,007	0,005	0,995	0,428	0,009	0,005	0,992
50	0,466	0,006	0,005	0,998	0,459	0,005	0,005	0,998
75	0,469	0,005	0,005	0,998	0,459	0,006	0,005	0,997
100	0,466	0,004	0,005	0,999	0,460	0,006	0,005	0,997
125	0,466	0,004	0,005	0,998	0,441	0,008	0,005	0,995
150	0,464	0,006	0,005	0,997	0,430	0,010	0,005	0,987
175	0,459	0,004	0,005	0,999	0,430	0,010	0,005	0,991
200	0,451	0,005	0,005	0,998	0,425	0,008	0,005	0,994
225	0,441	0,005	0,005	0,997	0,410	0,009	0,005	0,991
250	0,440	0,003	0,005	0,999	0,413	0,006	0,005	0,996
275	0,441	0,003	0,005	0,999	0,413	0,004	0,005	0,998
300	0,437	0,002	0,005	0,999	0,410	0,005	0,005	0,998
305	0,436	0,004	0,005	0,998	0,410	0,008	0,005	0,994
310	0,432	0,003	0,005	0,999	0,410	0,005	0,005	0,998
315	0,432	0,003	0,005	0,999	0,411	0,007	0,005	0,996
320	0,419	0,004	0,005	0,999	0,411	0,006	0,005	0,997
325	0,411	0,005	0,005	0,998	0,401	0,006	0,005	0,996
330	0,399	0,004	0,005	0,999	0,366	0,005	0,005	0,997
T (K)	525,5 nm (⁷ F ₀ → ⁵ D ₁)				535 nm (⁷ F ₁ → ⁵ D ₁)			
	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²

12	0,47	0,01	0,005	0,991	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-
50	0,470	0,007	0,005	0,996	-	-	-	-
75	0,466	0,008	0,005	0,995	-	-	-	-
100	0,466	0,004	0,005	0,999	-	-	-	-
125	0,466	0,006	0,005	0,997	-	-	-	-
150	0,470	0,002	0,005	0,950	-	-	-	-
175	0,440	0,005	0,005	0,998	-	-	-	-
200	0,437	0,004	0,005	0,999	-	-	-	-
225	0,430	0,003	0,005	0,926	0,426	0,006	0,005	0,997
250	0,425	0,006	0,005	0,998	0,451	0,004	0,005	0,999
275	0,425	0,006	0,005	0,997	0,426	0,009	0,005	0,993
300	0,423	0,008	0,005	0,995	0,450	0,008	0,005	0,996
305	0,423	0,008	0,005	0,995	0,450	0,008	0,005	0,997
310	0,422	0,009	0,005	0,995	0,451	0,007	0,005	0,997
315	0,420	0,009	0,005	0,995	0,441	0,006	0,005	0,997
320	0,411	0,007	0,005	0,997	0,440	0,006	0,005	0,998
325	0,411	0,006	0,005	0,997	0,433	0,005	0,005	0,998
330	0,411	0,008	0,005	0,996	0,425	0,009	0,005	0,995

Fonte: A autora (2019).

Tabela 14– Valores de tempo de vida (ms) do complexo 3 [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ com $\lambda_{em} = 614,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação.

T (K)	275 nm (ligante)				317 nm (ligante)			
	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²
12	0,571	0,002	0,005	0,999	0,535	0,002	0,005	0,999
25	0,567	0,004	0,005	0,999	0,535	0,003	0,005	0,999
50	0,564	0,003	0,005	0,999	0,535	0,002	0,005	0,999
75	0,563	0,005	0,005	0,999	0,534	0,003	0,005	0,999
100	0,561	0,003	0,005	0,999	0,531	0,002	0,005	0,999
125	0,560	0,005	0,005	0,998	0,531	0,002	0,005	0,999
150	0,560	0,004	0,005	0,999	0,531	0,003	0,005	0,999
175	0,560	0,003	0,005	0,999	0,531	0,004	0,005	0,999
200	0,560	0,004	0,005	0,999	0,529	0,003	0,005	0,999
225	0,558	0,004	0,005	0,999	0,526	0,003	0,005	0,999
250	0,556	0,002	0,005	0,999	0,524	0,002	0,005	0,999
275	0,552	0,002	0,005	0,999	0,521	0,002	0,005	0,999
300	0,547	0,003	0,005	0,999	0,513	0,003	0,005	0,999
305	0,535	0,001	0,005	0,999	0,513	0,003	0,005	0,999
310	0,524	0,003	0,005	0,999	0,504	0,002	0,005	0,999
315	0,513	0,002	0,005	0,999	0,501	0,001	0,005	0,999
320	0,509	0,001	0,005	0,999	0,492	0,001	0,005	0,999
325	0,493	0,002	0,005	0,999	0,490	0,002	0,005	0,999
330	0,491	0,002	0,005	0,999	0,481	0,002	0,005	0,999

T (K)	381 nm (ligante)				393,5 nm (⁷ F ₀ → ⁵ L ₆)			
	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²
12	0,530	0,004	0,005	0,999	0,516	0,004	0,005	0,999
25	0,527	0,003	0,005	0,999	0,512	0,005	0,005	0,998
50	0,526	0,005	0,005	0,998	0,512	0,004	0,005	0,999
75	0,524	0,002	0,005	0,999	0,508	0,004	0,005	0,999
100	0,523	0,003	0,005	0,999	0,504	0,004	0,005	0,999
125	0,523	0,003	0,005	0,999	0,502	0,004	0,005	0,999
150	0,523	0,002	0,005	0,999	0,502	0,002	0,005	0,999
175	0,522	0,003	0,005	0,999	0,500	0,004	0,005	0,999
200	0,519	0,003	0,005	0,999	0,495	0,004	0,005	0,999
225	0,512	0,002	0,005	0,999	0,495	0,002	0,005	0,999
250	0,507	0,002	0,005	0,999	0,493	0,002	0,005	0,999
275	0,499	0,002	0,005	0,999	0,488	0,002	0,005	0,999

300	0,488	0,002	0,005	0,999	0,477	0,004	0,005	0,999
305	0,486	0,003	0,005	0,999	0,477	0,002	0,005	0,999
310	0,477	0,003	0,005	0,999	0,467	0,003	0,005	0,999
315	0,474	0,003	0,005	0,999	0,467	0,002	0,005	0,999
320	0,472	0,002	0,005	0,999	0,467	0,002	0,005	0,999
325	0,471	0,003	0,005	0,999	0,467	0,002	0,005	0,999
330	0,464	0,001	0,005	0,999	0,462	0,005	0,005	0,998
464,5 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$)					525,5 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$)			
T (K)	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R²	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R²
12	0,496	0,001	0,005	0,999	0,460	0,002	0,005	0,999
25	0,496	0,004	0,005	0,999	0,477	0,002	0,005	0,999
50	0,495	0,002	0,005	0,999	0,470	0,002	0,005	0,999
75	0,495	0,002	0,005	0,999	0,471	0,002	0,005	0,999
100	0,493	0,001	0,005	0,999	0,458	0,003	0,005	0,999
125	0,491	0,001	0,005	0,999	0,459	0,003	0,005	0,999
150	0,491	0,003	0,005	0,999	0,459	0,003	0,005	0,999
175	0,490	0,001	0,005	0,999	0,458	0,003	0,005	0,999
200	0,485	0,001	0,005	0,999	0,456	0,002	0,005	0,999
225	0,485	0,003	0,005	0,999	0,452	0,004	0,005	0,999
250	0,481	0,003	0,005	0,999	0,451	0,003	0,005	0,999
275	0,479	0,003	0,005	0,999	0,450	0,004	0,005	0,999
300	0,469	0,002	0,005	0,999	0,450	0,005	0,005	0,997
305	0,468	0,002	0,005	0,999	0,449	0,003	0,005	0,999
310	0,467	0,003	0,005	0,999	0,446	0,003	0,005	0,999
315	0,465	0,004	0,005	0,998	0,443	0,004	0,005	0,999
320	0,460	0,003	0,005	0,999	0,440	0,004	0,005	0,999
325	0,457	0,003	0,005	0,999	0,438	0,003	0,005	0,999
330	0,457	0,002	0,005	0,999	0,434	0,004	0,005	0,998
534 nm (${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$)								
T (K)	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R²				
125	0,472	0,003	0,005	0,999				
150	0,472	0,002	0,005	0,999				
175	0,470	0,001	0,005	0,999				
200	0,470	0,001	0,005	0,999				
225	0,470	0,001	0,005	0,999				
250	0,469	0,002	0,005	0,999				
275	0,468	0,002	0,005	0,999				
300	0,466	0,002	0,005	0,999				
305	0,463	0,002	0,005	0,999				
310	0,462	0,001	0,005	0,999				
315	0,457	0,002	0,005	0,999				
320	0,456	0,002	0,005	0,999				
325	0,455	0,001	0,005	0,999				
330	0,451	0,002	0,005	0,999				

Fonte: A autora (2019).

Tabela 15– Valores de tempo de vida (em ms) dos complexos 1, 2 e 3 com $\lambda_{exc} = 560$ nm, para as temperaturas de 12 a 325 K.

T (K)	Complexo 1, $\lambda_{em} = 612$ nm				Complexo 2, $\lambda_{em} = 616,5$ nm			
	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R ²
12	2,81	0,07	0,06	0,878	0,60	0,03	0,05	0,753
25	2,81	0,07	0,06	0,870	0,84	0,04	0,05	0,673
50	2,80	0,06	0,06	0,885	0,71	0,03	0,05	0,692
75	2,80	0,06	0,06	0,893	0,60	0,03	0,05	0,727
100	2,79	0,05	0,06	0,922	0,51	0,03	0,05	0,643
125	2,69	0,04	0,06	0,937	0,35	0,02	0,05	0,653
150	2,68	0,04	0,06	0,951	0,34	0,02	0,05	0,642
175	2,70	0,04	0,06	0,950	0,33	0,03	0,05	0,485

200	2,62	0,05	0,06	0,930	0,32	0,02	0,05	0,527
225	2,62	0,03	0,06	0,960	0,32	0,02	0,05	0,528
250	2,57	0,04	0,06	0,947	0,27	0,02	0,05	0,427
275	2,50	0,03	0,06	0,975	0,27	0,02	0,05	0,481
300	2,52	0,03	0,06	0,964	0,28	0,03	0,05	0,481
305	2,48	0,03	0,06	0,970	0,27	0,02	0,05	0,565
310	2,40	0,03	0,06	0,966	0,27	0,02	0,05	0,492
315	2,33	0,03	0,06	0,965	0,27	0,03	0,05	0,544
320	2,36	0,03	0,06	0,965	0,27	0,02	0,05	0,491
325	2,35	0,03	0,06	0,966	0,26	0,03	0,05	0,464

Complexo 3, $\lambda_{em} = 614,5$ nm

T (K)	τ (ms)	$\Delta\tau$ fit	$\Delta\tau$ exp (incr)	R²
12	8,90	0,28	0,5	0,826
25	4,38	0,19	0,5	0,686
50	4,33	0,17	0,5	0,741
75	4,32	0,19	0,5	0,733
100	4,31	0,17	0,5	0,762
125	4,30	0,14	0,5	0,820
150	4,71	0,12	0,5	0,877
175	5,14	0,11	0,5	0,908
200	4,97	0,09	0,5	0,928
225	5,35	0,07	0,5	0,969
250	5,34	0,08	0,5	0,952
275	5,30	0,07	0,5	0,960
300	2,70	0,04	0,5	0,952
305	2,69	0,04	0,5	0,946
310	2,68	0,04	0,5	0,947
315	2,66	0,04	0,5	0,948
320	2,61	0,04	0,5	0,946
325	2,46	0,04	0,5	0,948

Fonte: A autora (2019).

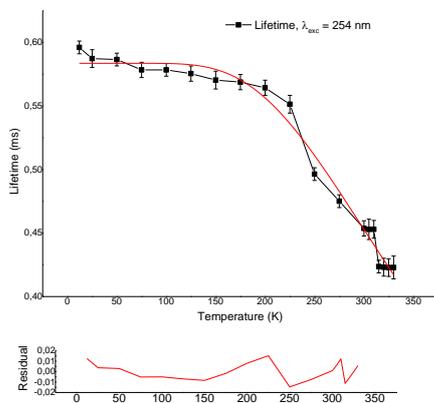
Todos os complexos estudados no Capítulo 3 apresentam energia do nível tripleto do ligante entre os níveis 5D_1 e 5D_0 do Eu^{3+} . Esses valores foram confirmados tanto experimentalmente como teoricamente (Capítulos 3 e 4). Serão apresentados aqui os gráficos de tempo de vida *versus* temperatura (de 12 a 330 K), com ajustes de Mott do tipo $\tau A / (1 + B e^{(-c/T)})$. Semelhantemente, foram avaliados também para as temperaturas na faixa corporal, de 300 a 330 K, com ajuste linear, para todos os comprimentos de onda e todos os 3 complexos avaliados aqui. Para essas análises, o valor do parâmetro termométrico (Δ) foi definido como sendo igual ao tempo de vida para cada medida. Serão apresentados, portanto, os valores calculados de parâmetro termométrico e de sensibilidade relativa para cada complexo nos diferentes comprimentos de onda de excitação estudados. Utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 12. Os valores de parâmetros termométricos e de sensibilidade relativa não atingiram o mínimo

desejável. O maior valor de sensibilidade relativa foi de ~0,275 % K⁻¹ para todas as temperaturas de 12 a 330 K, e de ~0,307 % K⁻¹ para a faixa de 300 a 330 K.

- **Complexo 1**

A Figura 37 apresenta as análises para o complexo 1 com λ_{exc} = 254 nm.

Figura 37– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com λ_{exc} = 254 nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,98296$$

$$\Delta = \tau_{(254 \text{ nm})};$$

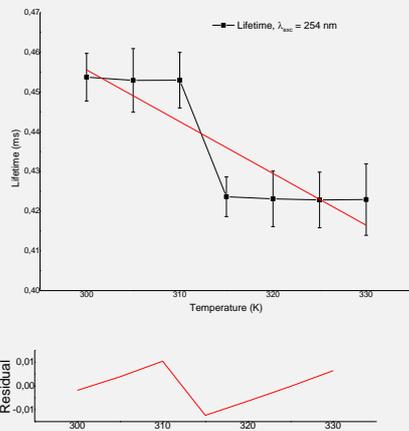
Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = \frac{0,58369}{1 + 10,05643 e^{(-1064,92313/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-6250,92586 e^{(-1064,92313/T)}}{T^2 (1 + 10,05643 e^{(-1064,92313/T)})^2}$$

λ_{exc} = 254 nm



$$R^2 = 0,71923$$

$$\Delta = \tau_{(254 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = 0,8465 - 0,0013T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = 0,0013$$

λ_{exc} = 254 nm

Fonte: A autora (2019).

Tabela 16– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com λ_{exc} = 254 nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

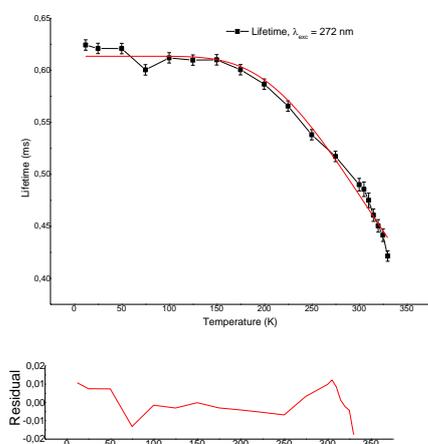
T	Complexo 1, λ _{exc} = 254 nm		
	Δ = τ _(254 nm)	Ajuste Mott S _r (% K ⁻¹)	Ajuste Linear S _r (% K ⁻¹)
12	0,596	2,096E-35	-
25	0,587	5,389E-16	-

50	0,587	2,398E-07	-
75	0,579	1,309E-04	-
100	0,579	2,562E-03	-
125	0,576	1,382E-02	-
150	0,570	3,954E-02	-
175	0,569	7,806E-02	-
200	0,564	1,226E-01	-
225	0,551	1,663E-01	-
250	0,496	2,182E-01	-
275	0,475	2,476E-01	-
300	0,454	2,647E-01	0,2865
305	0,453	2,648E-01	0,2870
310	0,453	2,639E-01	0,2870
315	0,424	2,809E-01	0,3069
320	0,423	2,795E-01	0,3073
325	0,423	2,776E-01	0,3075
330	0,423	2,751E-01	0,3074

Fonte: A autora (2019).

A análise para $\lambda_{\text{exc}} = 272 \text{ nm}$ está apresentada na Figura 37, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 16. Os valores de parâmetros termométrico e de sensibilidade relativa também não atingiram o mínimo desejável, porém tiveram valores maiores que no comprimento de onda de excitação de 254 nm. O maior valor de sensibilidade relativa foi de $\sim 0,322 \% \text{ K}^{-1}$ para as temperaturas de 12 a 330 K, e de $\sim 0,541 \% \text{ K}^{-1}$ para a faixa de 300 a 330 K.

Figura 38– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{\text{exc}} = 272 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$\lambda_{\text{exc}} = 272 \text{ nm}$

$$R^2 = 0,98581$$

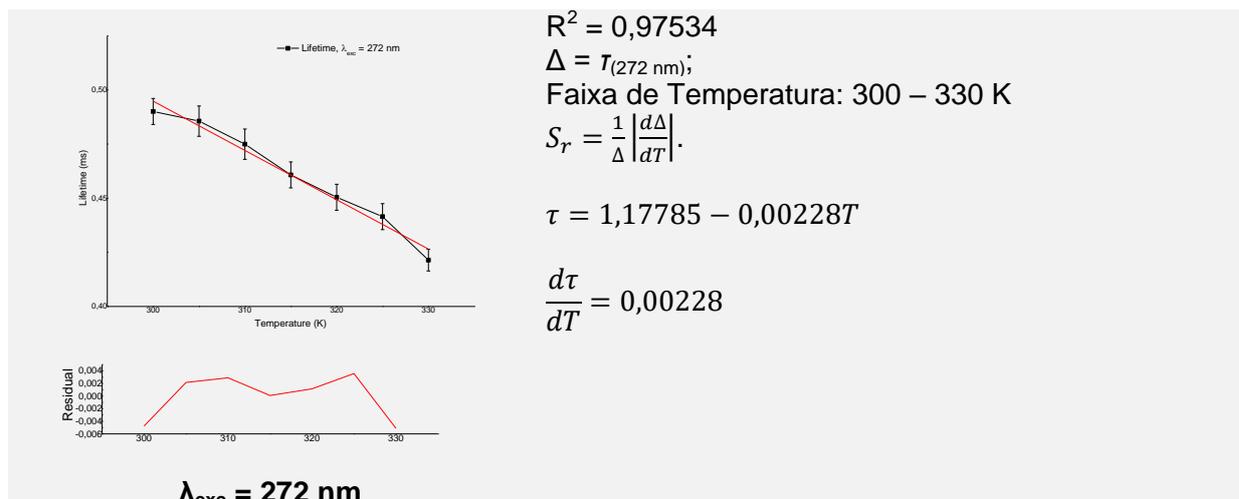
$$\Delta = \tau_{(272 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = \frac{0,61351}{1 + 14,40961 e^{(-1184,82913/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-10474,41063 e^{(-1184,82913/T)}}{T^2 (1 + 14,40961 e^{(-1184,82913/T)})^2}$$



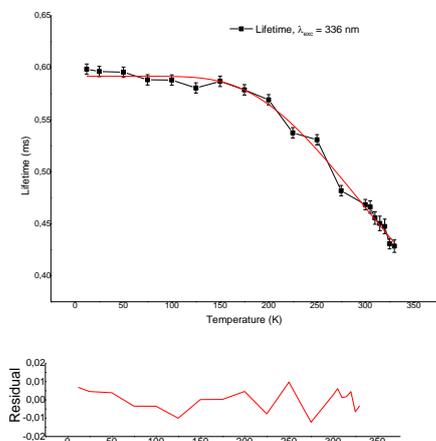
Fonte: A autora (2019).

Tabela 17– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{\text{exc}} = 272 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.

Complexo 1, $\lambda_{\text{exc}} = 272 \text{ nm}$			
T	$\Delta = \tau_{(272 \text{ nm})}$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$	Ajuste Linear $S_r (\% \text{ K}^{-1})$
12	0,624	1,535E-39	-
25	0,621	7,056E-18	-
50	0,621	3,450E-08	-
75	0,600	4,273E-05	-
100	0,612	1,223E-03	-
125	0,610	8,373E-03	-
150	0,610	2,786E-02	-
175	0,601	6,244E-02	-
200	0,587	1,085E-01	-
225	0,566	1,595E-01	-
250	0,538	2,088E-01	-
275	0,517	2,464E-01	-
300	0,490	2,754E-01	0,4652
305	0,486	2,793E-01	0,4695
310	0,475	2,865E-01	0,4800
315	0,461	2,957E-01	0,4948
320	0,450	3,024E-01	0,5062
325	0,441	3,080E-01	0,5164
330	0,421	3,217E-01	0,5410

A análise para $\lambda_{\text{exc}} = 338 \text{ nm}$ está apresentada na Figura 38, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 17. Os valores dos parâmetros termométricos e de sensibilidade foram menores do que para os comprimentos de onda de excitação em 272 nm, com valores de sensibilidade relativa de $\sim 0,259 \% \text{ K}^{-1}$ para as temperaturas de 12 a 330 K, e de $\sim 0,331 \% \text{ K}^{-1}$ para a faixa de 300 a 330 K.

Figura 39– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{exc} = 338$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,99065$$

$$\Delta = \tau_{(338 \text{ nm})};$$

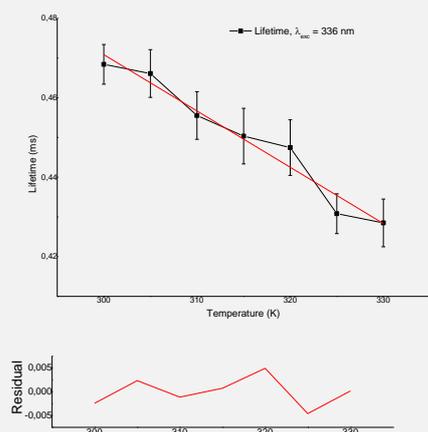
Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = \frac{0,59177}{1 + 8,56493 e^{(-1036,1919/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-5251,90614 e^{(-1036,1919/T)}}{T^2 (1 + 8,56493 e^{(-1036,1919/T)})^2}$$

$\lambda_{exc} = 338$ nm



$$R^2 = 0,95174$$

$$\Delta = \tau_{(338 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = 0,89594 - 0,00142T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = 0,00142$$

$\lambda_{exc} = 338$ nm

Fonte: A autora (2019).

Tabela 18– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{exc} = 338$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

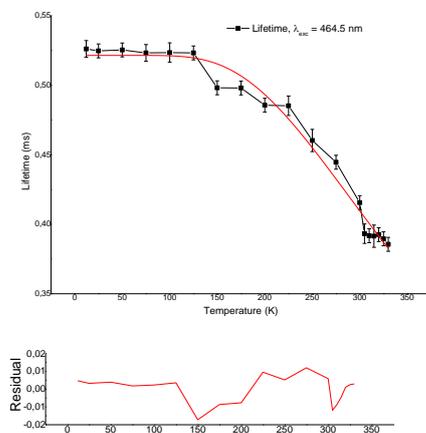
T	Complexo 1, $\lambda_{exc} = 338$ nm		
	$\Delta = \tau_{(338 \text{ nm})}$	Ajuste Mott S_r (% K ⁻¹)	Ajuste Linear S_r (% K ⁻¹)
12	0,599	1,922E-34	-
25	0,596	1,407E-15	-
50	0,596	3,525E-07	-
75	0,588	1,586E-04	-
100	0,588	2,821E-03	-
125	0,580	1,448E-02	-
150	0,587	3,909E-02	-
175	0,579	7,595E-02	-
200	0,569	0,118	-
225	0,537	0,164	-

250	0,531	0,195	-
275	0,482	0,232	-
300	0,468	0,244	0,303
305	0,466	0,245	0,305
310	0,456	0,250	0,312
315	0,450	0,252	0,315
320	0,447	0,252	0,317
325	0,431	0,260	0,330
330	0,428	0,259	0,331

Fonte: A autora (2019).

A análise para excitações diretamente nos níveis $4f$ do Eu^{3+} , iniciando por $\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$ está apresentada na Figura 40, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 19. Os valores dos parâmetros termométricos e de sensibilidade foram os menores até então, com valores de sensibilidade relativa de $\sim 0,228 \text{ \% K}^{-1}$ para as temperaturas de 12 a 330 K, e de $\sim 0,179 \text{ \% K}^{-1}$ para a faixa de 300 a 330 K.

Figura 40– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$

$$R^2 = 0,98039$$

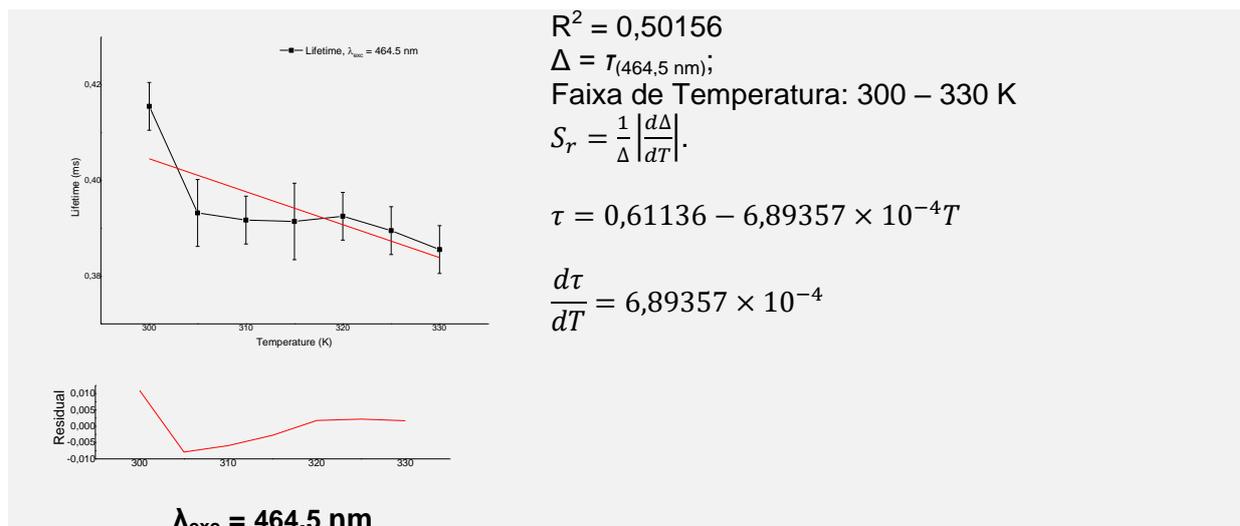
$$\Delta = \tau_{(464,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = \frac{0,52142}{1 + 6,25157 e^{(-939,44272/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-3062,29545 e^{(-939,44272/T)}}{T^2 (1 + 6,25157 e^{(-939,44272/T)})^2}$$



Fonte: A autora (2019).

Tabela 19– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.

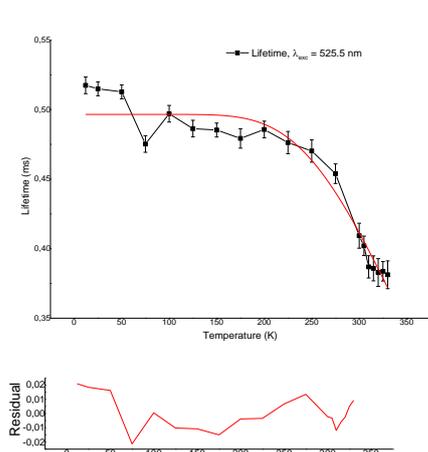
Complexo 1, $\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$			
T	$\Delta = T_{(464,5 \text{ nm})}$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$	Ajuste Linear $S_r (\% \text{ K}^{-1})$
12	0,526	4,046E-31	-
25	0,525	4,472E-14	-
50	0,525	1,614E-06	-
75	0,523	3,778E-04	-
100	0,523	4,861E-03	-
125	0,523	2,026E-02	-
150	0,498	5,085E-02	-
175	0,498	8,839E-02	-
200	0,486	0,129	-
225	0,485	0,159	-
250	0,460	0,189	-
275	0,445	0,206	-
300	0,416	0,221	0,166
305	0,393	0,232	0,175
310	0,392	0,232	0,176
315	0,391	0,230	0,176
320	0,393	0,228	0,176
325	0,390	0,228	0,177
330	0,386	0,228	0,179

Fonte: A autora (2019).

A análise para $\lambda_{\text{exc}} = 525,5 \text{ nm}$ está apresentada na Figura 41, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 20. Os valores dos parâmetros termométricos e de sensibilidade aumentaram com relação ao comprimento de onda de excitação de 464,5 nm, com valores de sensibilidade relativa de $\sim 0,359 \% \text{ K}^{-1}$ para as temperaturas de 12 a 330

K, e de $\sim 0,234 \% K^{-1}$ para a faixa de 300 a 330 K como os maiores valores obtidos para esse comprimento de onda.

Figura 41– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{exc} = 525,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,99065$$

$$\Delta = \tau_{(525,5 \text{ nm})};$$

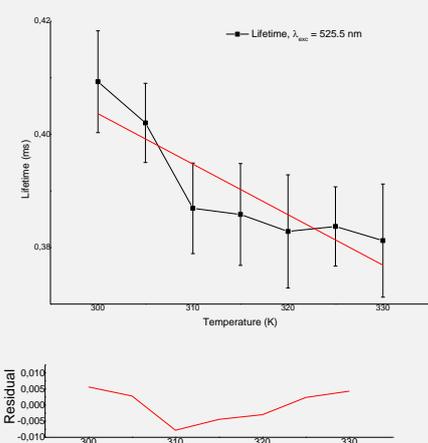
Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = \frac{0,49654}{1 + 42,12527 e^{(-1595,27555/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-33368,18974 e^{(-1595,27555/T)}}{T^2 (1 + 42,12527 e^{(-1595,27555/T)})^2}$$

$\lambda_{exc} = 525,5$ nm



$$R^2 = 0,74055$$

$$\Delta = \tau_{(525,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = 0,67134 - 8,92286 \times 10^{-4} T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = 8,92286 \times 10^{-4}$$

$\lambda_{exc} = 525,5$ nm

Fonte: A autora (2019).

Tabela 20– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{exc} = 525,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

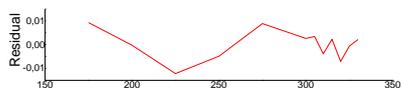
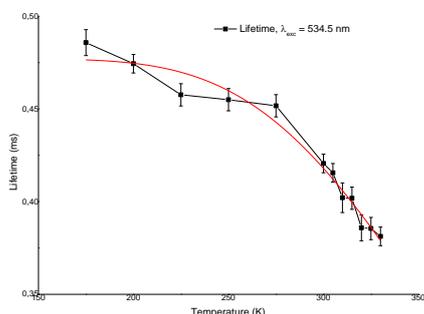
T	Complexo 1, $\lambda_{exc} = 525,5$ nm		
	$\Delta = \tau_{(525,5 \text{ nm})}$	Ajuste Mott S_r (% K^{-1})	Ajuste Linear S_r (% K^{-1})
12	0,517	8,244E-54	-
25	0,515	2,009E-24	-
50	0,513	3,623E-11	-
75	0,475	7,222E-07	-
100	0,497	7,921E-05	-
125	0,486	0,001	-
150	0,485	0,007	-

175	0,479	0,025	-
200	0,486	0,057	-
225	0,476	0,108	-
250	0,470	0,168	-
275	0,454	0,231	-
300	0,409	0,305	0,218
305	0,402	0,318	0,222
310	0,387	0,337	0,231
315	0,386	0,343	0,231
320	0,38	0,351	0,233
325	0,384	0,354	0,233
330	0,38	0,359	0,234

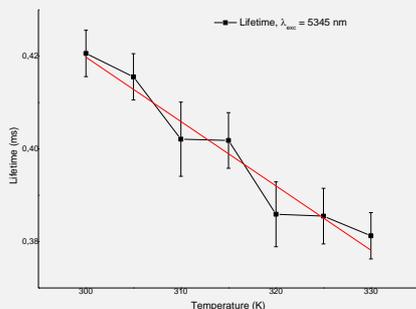
Fonte: A autora (2019).

A análise para $\lambda_{exc} = 534,5$ nm está apresentada na Figura 42, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 21.

Figura 42– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{exc} = 534,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$\lambda_{exc} = 534,5$ nm



$$R^2 = 0,96479$$

$$\Delta = \tau_{(534,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 175 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$0,47704$$

$$\tau = \frac{0,47704}{1 + 107,97323 e^{(-1991,54358/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-102579,52981 e^{(-1991,54358/T)}}{T^2 (1 + 107,97323 e^{(-1991,54358/T)})^2}$$

$$R^2 = 0,93434$$

$$\Delta = \tau_{(534,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = 0,83618 - 0,00139T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = 0,00139$$

$$\lambda_{\text{exc}} = 534,5 \text{ nm}$$

Fonte: A autora (2019).

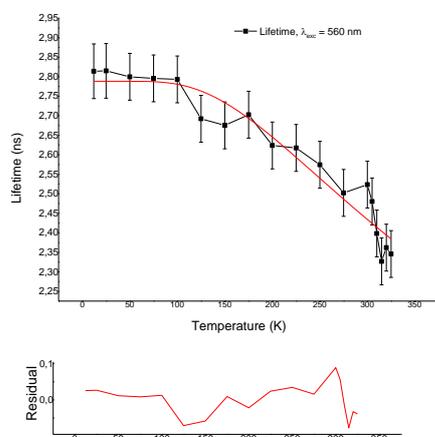
Tabela 21– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{\text{exc}} = 534,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

Complexo 1, $\lambda_{\text{exc}} = 534,5 \text{ nm}$			
T	$\Delta = \tau_{(534,5 \text{ nm})}$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$	Ajuste Linear $S_r (\% \text{ K}^{-1})$
175	0,486	0,008	-
200	0,474	0,025	-
225	0,458	0,061	-
250	0,455	0,116	-
275	0,452	0,185	-
300	0,421	0,272	0,330
305	0,416	0,289	0,334
310	0,402	0,312	0,346
315	0,402	0,324	0,346
320	0,386	0,349	0,360
325	0,386	0,360	0,361
330	0,381	0,373	0,365

Fonte: A autora (2019).

A análise agora para o $\lambda_{\text{exc}} = 560$ está apresentada na Figura 43, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 22.

Figura 43– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 325 K com ajuste linear.



$$\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$$

$$R^2 = 0,92605$$

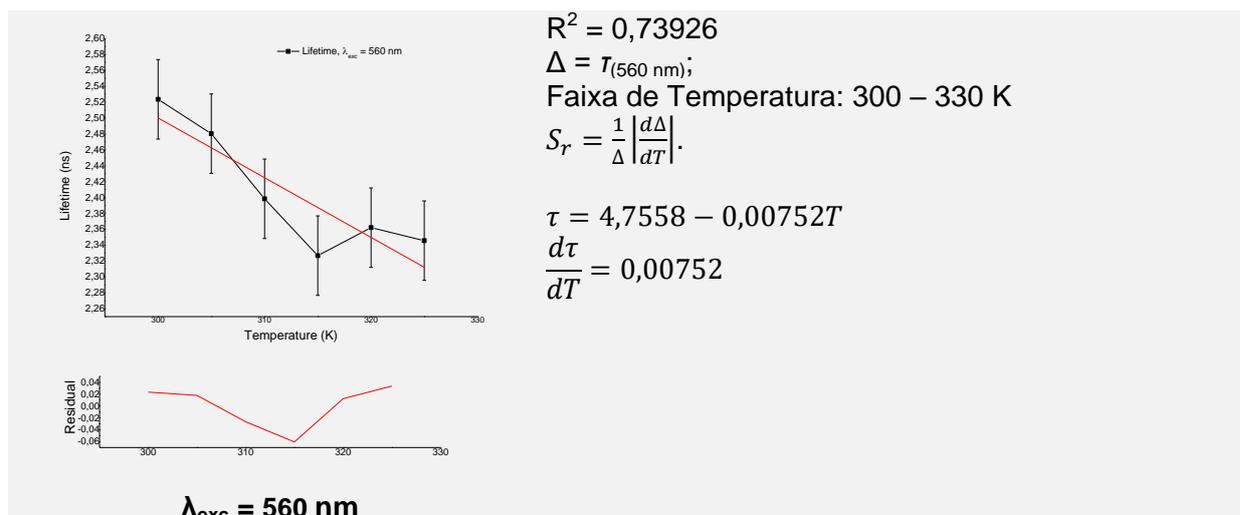
$$\Delta = \tau_{(560 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 325 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = \frac{2,78829}{1 + 1,05498 e^{(-594,50865/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-1748,80081 e^{(-594,50865/T)}}{T^2 (1 + 1,05498 e^{(-594,50865/T)})^2}$$



Fonte: A autora (2019).

Tabela 22– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂] com $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 325 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

T	$\Delta = \tau_{(560 \text{ nm})} \text{ (ns)}$	Complexo 1, $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$	
		Ajuste Mott $S_r \text{ (% K}^{-1}\text{)}$	Ajuste Linear $S_r \text{ (% K}^{-1}\text{)}$
12	2,81	1,315E-19	-
25	2,81	4,674E-09	-
50	2,80	0,000	-
75	2,80	0,004	-
100	2,79	0,016	-
125	2,69	0,035	-
150	2,68	0,053	-
175	2,70	0,066	-
200	2,62	0,077	-
225	2,62	0,081	-
250	2,57	0,084	-
275	2,50	0,085	-
300	2,52	0,081	0,298
305	2,48	0,082	0,303
310	2,40	0,084	0,314
315	2,33	0,085	0,323
320	2,36	0,083	0,318
325	2,35	0,073	0,321

Fonte: A autora (2019).

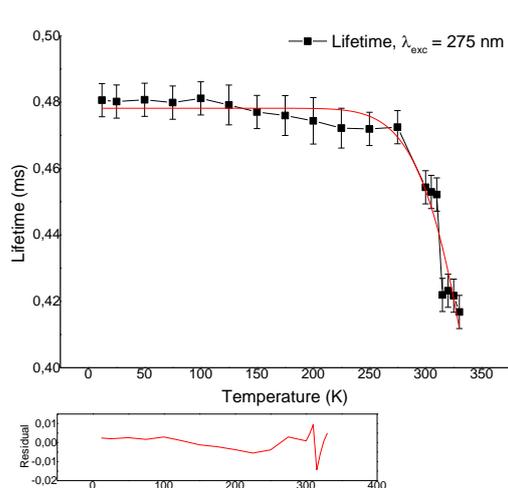
Para o complexo 1, o tempo de vida atuando como o parâmetro termométrico não forneceu bons valores de sensibilidade relativa. A mesma análise segue para o complexo 2.

- **Complexo 2**

A Figura 44 apresenta as análises para o complexo 2 com $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão

mostrados na Tabela 23. Os valores de sensibilidade não obtiveram valores de acordo com o mínimo desejável, tendo valor máximo para a temperatura de 300 K, a saber $\sim 0,450\% \text{ K}^{-1}$ para as temperaturas de 12 a 330 K, e de $\sim 0,350\% \text{ K}^{-1}$ para a faixa de 300 a 330 K.

Figura 44– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,9459$$

$$\Delta = \tau_{(275 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

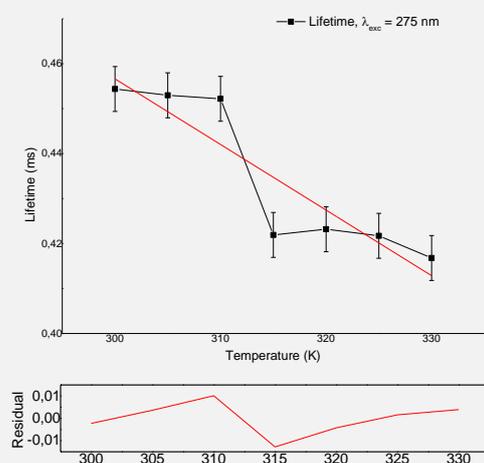
$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$0.47818$$

$$\tau = \frac{0.47818}{1 + 8127.999 e^{(-3573.551/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-13889131.41644 e^{(-3573.551/T)}}{T^2(1 + 8127.999 e^{(-3573.551/T)})^2}$$

$\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$



$$R^2 = 0,7868$$

$$\Delta = \tau_{(275 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = 0.89428 - 0.00146T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = 0.00146$$

$\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$

Fonte: A autora (2019).

Tabela 23– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

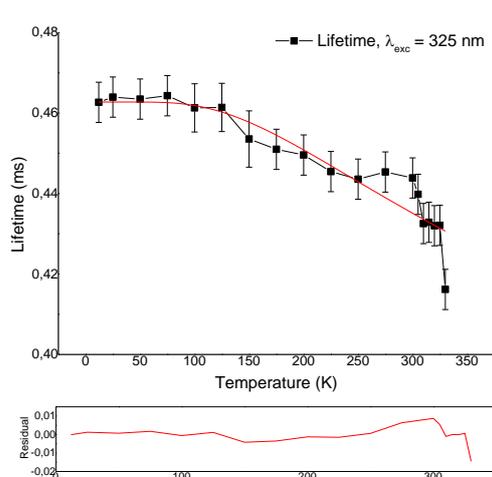
Complexo 2, $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$			
T	$\Delta = \tau_{(275 \text{ nm})}$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$	Ajuste Linear $S_r (\% \text{ K}^{-1})$
12	0,481	9,362E-123	-
25	0,480	3,859E-56	-

50	0,481	1,055E-25	-
75	0,480	1,043E-15	-
100	0,481	8,723E-11	-
125	0,479	7,122E-08	-
150	0,477	5,827E-06	-
175	0,476	1,290E-04	-
200	0,474	1,272E-03	-
225	0,472	7,339E-03	-
250	0,472	2,888E-02	-
275	0,472	8,515E-02	-
300	0,454	0,205	0,321
305	0,453	0,236	0,322
310	0,452	0,270	0,323
315	0,422	0,327	0,346
320	0,423	0,364	0,345
325	0,422	0,405	0,346
330	0,417	0,450	0,350

Fonte: A autora (2019).

A análise para $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm está apresentada na Figura 45, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 24. Os valores de sensibilidade não obtiveram valores de acordo com o mínimo desejável tendo valor máximo para a temperatura de 300 K, a saber $\sim 0,035$ % K^{-1} para as temperaturas de 12 a 330 K, e de $\sim 0,170$ % K^{-1} para a faixa de 300 a 330.

Figura 45– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm

$$R^2 = 0,87042$$

$$\Delta = \tau_{(325 \text{ nm})};$$

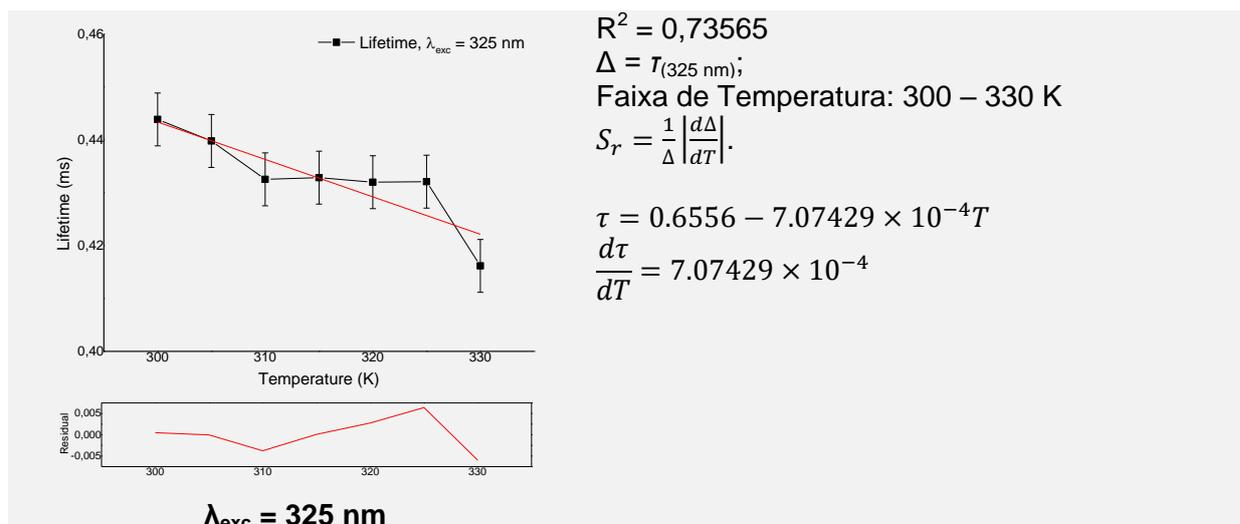
Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$0.46274$$

$$\tau = \frac{0.46274}{1 + 0.36724 e^{(-526.47052/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-89.46663 e^{(-526.47052/T)}}{T^2 (1 + 0.36724 e^{(-526.47052/T)})^2}$$



Fonte: A autora (2019).

Tabela 24– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

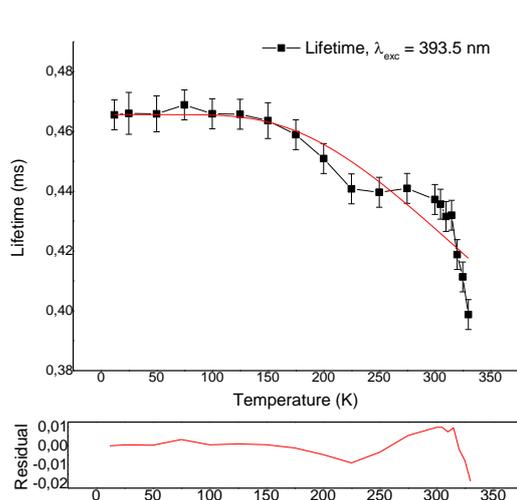
Complexo 2, $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$			
T	$\Delta = \tau_{(325 \text{ nm})}$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$	Ajuste Linear $S_r (\% \text{ K}^{-1})$
12	0,463	1,187E-17	-
25	0,464	2,206E-08	-
50	0,463	0,0002	-
75	0,464	0,0031	-
100	0,461	0,0100	-
125	0,461	0,0182	-
150	0,454	0,0256	-
175	0,451	0,0309	-
200	0,450	0,0340	-
225	0,445	0,0357	-
250	0,444	0,0360	-
275	0,445	0,0352	-
300	0,444	0,0342	0,1594
305	0,440	0,0343	0,1609
310	0,433	0,0346	0,1636
315	0,433	0,0343	0,1634
320	0,432	0,0340	0,1638
325	0,432	0,0337	0,1637
330	0,416	0,0347	0,1700

Fonte: A autora (2019).

A análise agora para excitação direta nos níveis do Eu^{3+} , a começar por $\lambda_{\text{exc}} = 393,5 \text{ nm}$, e está apresentada na Figura 46, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 25. Os valores de sensibilidade não obtiveram valores de acordo com o mínimo desejável tendo valor

máximo para a temperatura de 300 K, a saber $\sim 0,084 \% K^{-1}$ para as temperaturas de 12 a 330 K, e de $\sim 0,316 \% K^{-1}$ para a faixa de 300 a 330 K.

Figura 46– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 $[Eu(bpyO_2)(Cl)_2(H_2O)_4]^+$ com $\lambda_{exc} = 393,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,8687$$

$$\Delta = \tau_{(393,5 \text{ nm})};$$

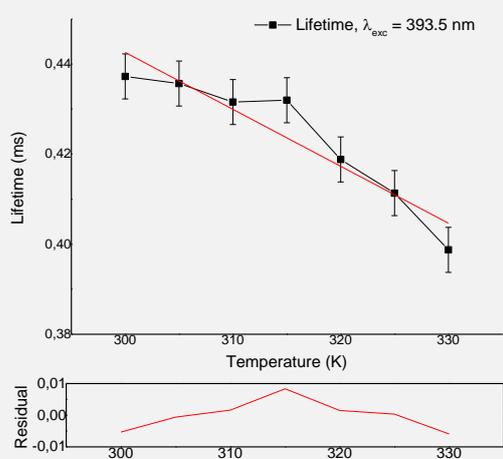
$$\text{Faixa de Temperatura: } 12 - 330 \text{ K}$$

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = \frac{0.46561}{1 + 1.48365 e^{(-843.83892/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-582.92585 e^{(-843.83892/T)}}{T^2 (1 + 1.48365 e^{(-843.83892/T)})^2}$$

$\lambda_{exc} = 393,5$ nm



$$R^2 = 0,86775$$

$$\Delta = \tau_{(393,5 \text{ nm})};$$

$$\text{Faixa de Temperatura: } 300 - 330 \text{ K}$$

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = 0.82167 - 0.00126T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = 0.00126$$

$\lambda_{exc} = 393,5$ nm

Fonte: A autora (2019).

Tabela 25– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 $[Eu(bpyO_2)(Cl)_2(H_2O)_4]^+$ com $\lambda_{exc} = 393,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

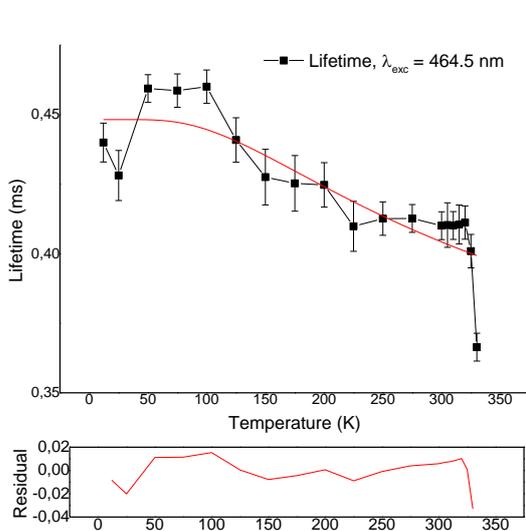
Complexo 2, $\lambda_{exc} = 393,5$ nm			
T	$\Delta = \tau_{(393,5 \text{ nm})}$	Ajuste Mott S_r (% K^{-1})	Ajuste Linear S_r (% K^{-1})
12	0,466	2,510E-28	-
25	0,466	4,389E-13	-
50	0,466	2,344E-06	-
75	0,469	0,0003	-
100	0,466	0,0027	-

125	0,466	0,0093	-
150	0,464	0,0199	-
175	0,459	0,0326	-
200	0,451	0,0455	-
225	0,441	0,0573	-
250	0,440	0,0657	-
275	0,441	0,0711	-
300	0,437	0,0750	0,2882
305	0,436	0,0757	0,2892
310	0,432	0,0767	0,2920
315	0,432	0,0769	0,2917
320	0,419	0,0795	0,3009
325	0,411	0,0811	0,3063
330	0,399	0,0837	0,3160

Fonte: A autora (2019).

A análise agora para $\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$, e está apresentada na Figura 47, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 26. Como para as duas faixas de temperatura houve decaimento, foram realizados ajustes de Mott para ambos os casos. O valor da sensibilidade relativa com o ajuste de Mott para a faixa de temperatura entre 300 e 330 K teve valor de $\sim 1,778 \% \text{ K}^{-1}$ para a temperatura de 330 K, que está acima do valor mínimo desejável para análises termométricas. Os valores de sensibilidade não obtiveram valores de acordo com o mínimo desejável para a faixa de temperatura entre 12 e 330 K.

Figura 47– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K e de 300 a 330 K, ambos com ajuste de Mott.



$\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$

$$R^2 = 0,69755$$

$$\Delta = \tau_{(464,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

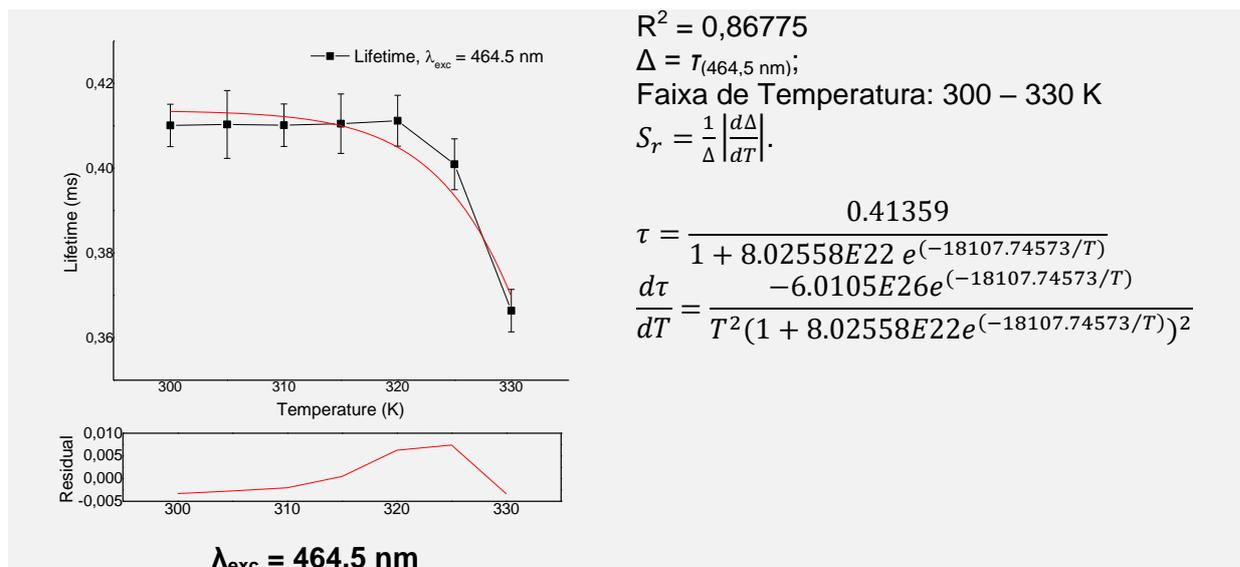
$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$0.44823$$

$$\tau = \frac{0.44823}{1 + 0.39882 e^{(-389.72434/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-69.66833 e^{(-389.72434/T)}}{T^2 (1 + 0.39882 e^{(-389.72434/T)})^2}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-69.66833 e^{(-389.72434/T)}}{T^2 (1 + 0.39882 e^{(-389.72434/T)})^2}$$



Fonte: A autora (2019).

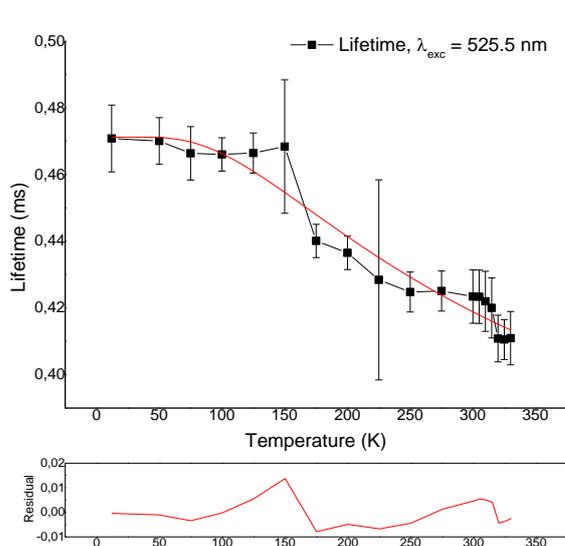
Tabela 26– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K e de 300 a 330 K, ambos com ajuste de Mott.

Complexo 2, $\lambda_{\text{exc}} = 464,5 \text{ nm}$			
T	$\Delta = \tau_{(464,5 \text{ nm})}$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$
12	0,440	8,643E-13	-
25	0,428	4,420E-06	-
50	0,459	0,0025	-
75	0,459	0,0149	-
100	0,460	0,0302	-
125	0,441	0,0432	-
150	0,43	0,0508	-
175	0,43	0,0530	-
200	0,425	0,0523	-
225	0,410	0,0518	-
250	0,413	0,0484	-
275	0,413	0,0450	-
300	0,410	0,0419	0,00995
305	0,410	0,0412	0,02583
310	0,410	0,0406	0,06490
315	0,411	0,0399	0,15707
320	0,411	0,0392	0,36385
325	0,401	0,0395	0,81601
330	0,366	0,0425	1,77841

Fonte: A autora (2019).

A próxima análise é para $\lambda_{\text{exc}} = 525,5 \text{ nm}$ e está apresentada na Figura 48, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 27.

Figura 48– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ com $\lambda_{\text{exc}} = 525,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,93582$$

$$\Delta = \tau_{(525,5 \text{ nm})};$$

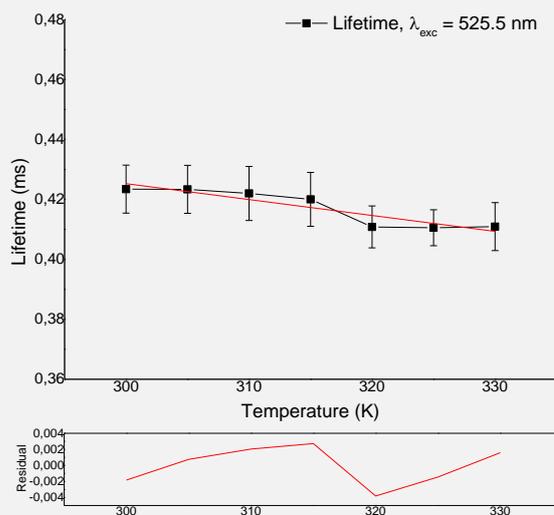
Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = \frac{0.47121}{1 + 0.42884 e^{(-369.73555/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-74.71383 e^{(-369.73555/T)}}{T^2 (1 + 0.42884 e^{(-369.73555/T)})^2}$$

$\lambda_{\text{exc}} = 525,5$ nm



$$R^2 = 0,82059$$

$$\Delta = \tau_{(525,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = 0.58443 - 5.30571 \times 10^{-4} T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = 5.30571 \times 10^{-4}$$

$\lambda_{\text{exc}} = 525,5$ nm

Fonte: A autora (2019).

Tabela 27– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ com $\lambda_{\text{exc}} = 525,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

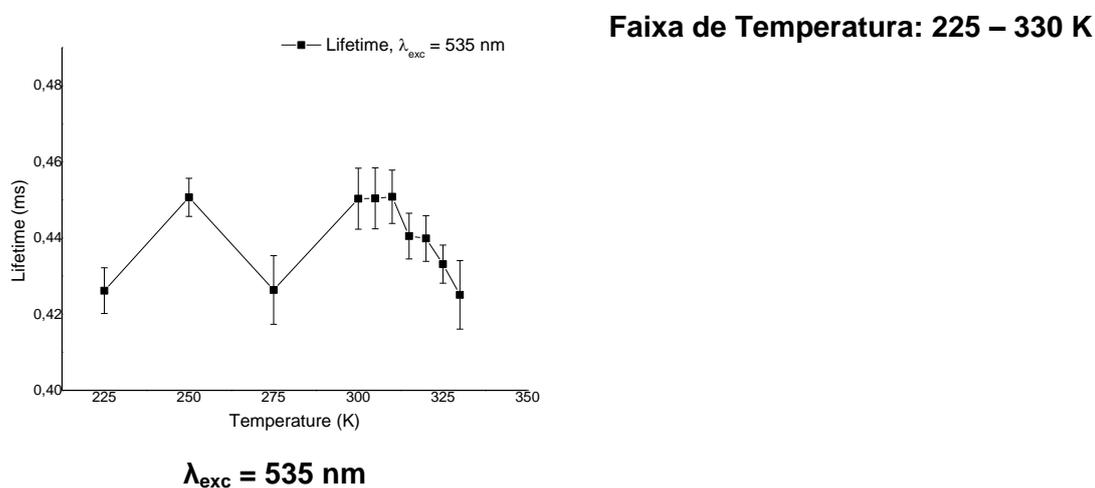
Complexo 2, $\lambda_{\text{exc}} = 525,5$ nm			
T	$\Delta = \tau_{(525,5 \text{ nm})}$	Ajuste Mott S_r (% K ⁻¹)	Ajuste Linear S_r (% K ⁻¹)
12	0,47	4,582E-12	-
25	-	-	-
50	0,470	0,0039	-
75	0,466	0,0205	-
100	0,466	0,0389	-
125	0,466	0,0509	-
150	0,47	0,0561	-

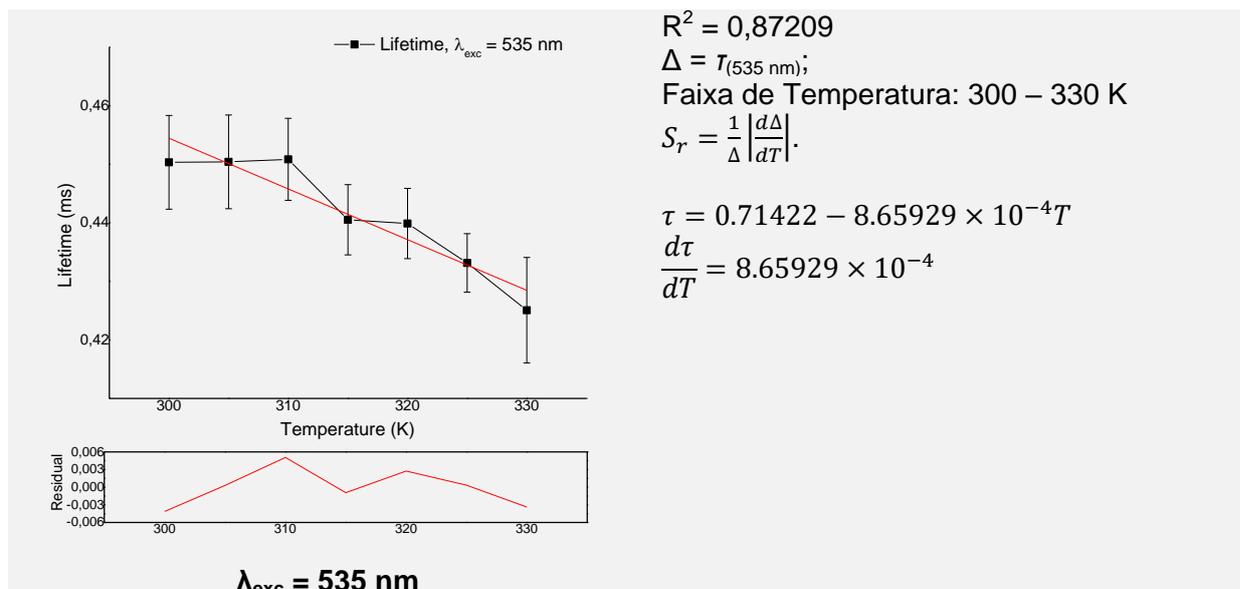
175	0,440	0,0606	-
200	0,437	0,0591	-
225	0,43	0,0568	-
250	0,425	0,0532	-
275	0,425	0,0490	-
300	0,423	0,0452	0,1253
305	0,423	0,0444	0,1253
310	0,422	0,0438	0,1257
315	0,420	0,0432	0,1263
320	0,411	0,0434	0,1291
325	0,411	0,0427	0,1292
330	0,411	0,0419	0,1291

Fonte: A autora (2019).

A análise para $\lambda_{exc} = 535$ nm está apresentada na Figura 49. Foi analisada somente a faixa de temperatura corporal (300 a 330 K), utilizando os valores de tempo de vida como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 28. Os valores de sensibilidade não ficaram de acordo com o mínimo desejável para a faixa de temperatura entre 300 e 330 K.

Figura 49– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 2 [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ com $\lambda_{exc} = 535$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.





Fonte: A autora (2019).

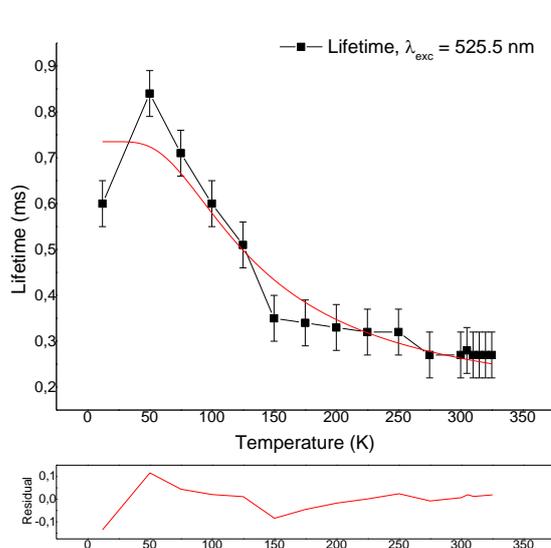
Tabela 28– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ com $\lambda_{\text{exc}} = 535 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

Complexo 2, $\lambda_{\text{exc}} = 535 \text{ nm}$			
T	$\Delta = \tau_{(535 \text{ nm})}$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$	Ajuste Linear $S_r (\% \text{ K}^{-1})$
300	0,450	-	0,1923
305	0,450	-	0,1923
310	0,451	-	0,1921
315	0,441	-	0,1966
320	0,440	-	0,1969
325	0,433	-	0,1999
330	0,425	-	0,2037

Fonte: A autora (2019).

A análise para excitação direta no nível $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} , $\lambda_{\text{exc}} = 560 \text{ nm}$ está apresentada na Figura 50, e utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na tabela 29.

Figura 50– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo (2) [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ com $\lambda_{\text{exc}} = 560$ nm, para as temperaturas de 12 a 325 K com ajuste de Mott e de 300 a 325 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,8999$$

$$\Delta = \tau_{(560 \text{ nm})};$$

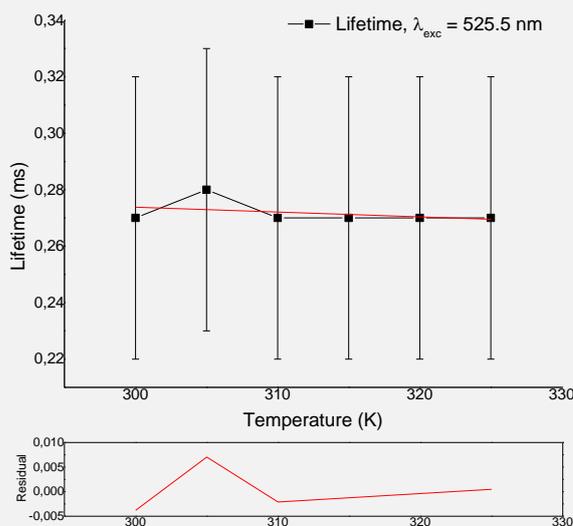
Faixa de Temperatura: 12 – 325 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = \frac{0.7351}{1 + 4.63961 e^{(-285.00632/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-972.03609 e^{(-285.00632/T)}}{T^2 (1 + 4.63961 e^{(-285.00632/T)})^2}$$

$\lambda_{\text{exc}} = 560$ nm



$$R^2 = -0,05714$$

$$\Delta = \tau_{(560 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 325 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$\tau = 0.32524 - 1.71429 \times 10^{-4} T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = -1.71429 \times 10^{-4}$$

$\lambda_{\text{exc}} = 560$ nm

Fonte: A autora (2019).

Tabela 29– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 2 [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ com $\lambda_{\text{exc}} = 560$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 325 K com ajuste linear.

Complexo 2, $\lambda_{\text{exc}} = 560$ nm			
T	$\Delta = \tau_{(560 \text{ nm})}$	Ajuste Mott S_r (% K ⁻¹)	Ajuste Linear S_r (% K ⁻¹)
12	0,60	5,451E-08	-
25	0,84	0,0021	-
50	0,71	0,1777	-
75	0,60	0,5288	-
100	0,51	0,6853	-
125	0,35	0,8361	-

150	0,34	0,6623	-
175	0,33	0,5171	-
200	0,32	0,4080	-
225	0,32	0,3176	-
250	0,27	0,2986	-
275	0,27	0,2412	-
300	0,28	0,1911	0,0612
305	0,27	0,1908	0,0635
310	0,27	0,1839	0,0635
315	0,27	0,1773	0,0635
320	0,27	0,1711	0,0635
325	0,26	0,1715	0,0659

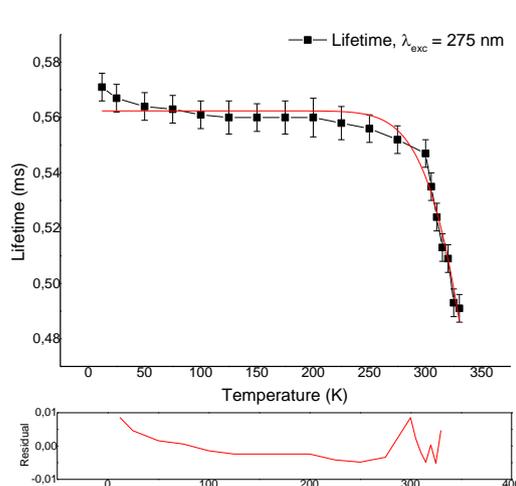
Fonte: A autora (2019).

No geral, apenas a excitação a 464,5 nm forneceu um valor de sensibilidade relativa acima de 1 % K⁻¹, a saber, 1,77841 % K⁻¹ para a temperatura de 330 K. A mesma análise segue para o complexo 3.

• Complexo 3

A Figura 51 apresenta as análises para o complexo 3 com $\lambda_{exc} = 275$ nm. Utilizando os valores de tempo de vida para cada temperatura como sendo o parâmetro termométrico Δ , os dados de sensibilidade relativa obtidos estão mostrados na Tabela 30. Para os comprimentos de onda de excitação: 317, 381, 393,5, 464,5 525,5, 534 e 560, as mesmas análises foram realizadas e estão mostradas nas Figuras com numeração de 52 a 56 e Tabelas de 31 a 37. Como pode ser verificado, não houve resultado satisfatório para as sensibilidades relativas utilizando o tempo de vida como parâmetro termométrico.

Figura 51– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ com $\lambda_{exc} = 275$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$\lambda_{exc} = 275$ nm

$$R^2 = 0,96881$$

$$\Delta = \tau_{(275 \text{ nm})};$$

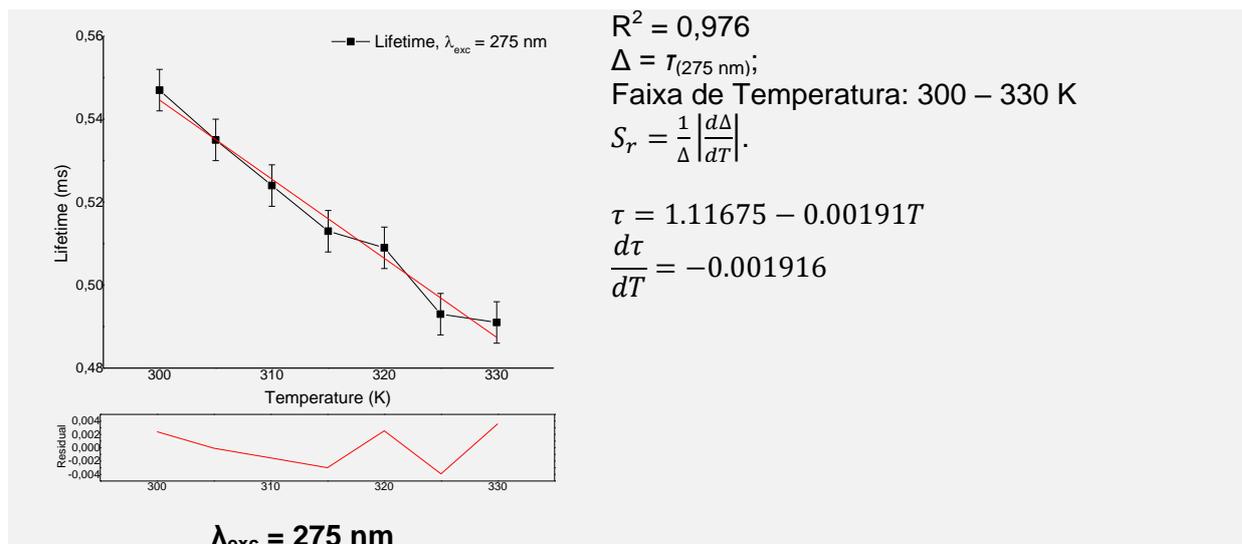
Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|.$$

$$0.5624$$

$$\tau = \frac{0.5624}{1 + 45291.09609 e^{(-4149.93843/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-105706038.33688 e^{(-4149.93843/T)}}{T^2(1 + 45291.09609 e^{(-4149.93843/T)})^2}$$



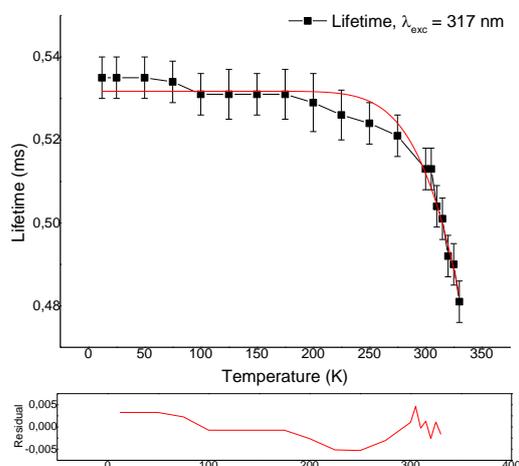
Fonte: A autora (2019).

Tabela 30– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

Complexo 3, $\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$			
T	$\Delta = \tau_{(275 \text{ nm})}$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$	Ajuste Linear $S_r (\% \text{ K}^{-1})$
12	0,571	8,276E-143	-
25	0,567	2,414E-65	-
50	0,564	6,745E-30	-
75	0,563	3,111E-18	-
100	0,561	1,787E-12	-
125	0,560	4,610E-09	-
150	0,560	8,099E-07	-
175	0,560	3,097E-05	-
200	0,560	0,0005	-
225	0,558	0,0037	-
250	0,556	0,0187	-
275	0,552	0,0690	-
300	0,547	0,1934	0,3492
305	0,535	0,2349	0,3570
310	0,524	0,2817	0,3645
315	0,513	0,3343	0,3723
320	0,509	0,3870	0,3752
325	0,493	0,4535	0,3874
330	0,491	0,5107	0,3890

Fonte: A autora (2019).

Figura 52– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ com $\lambda_{exc} = 317$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,97122$$

$$\Delta = \tau_{(317 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

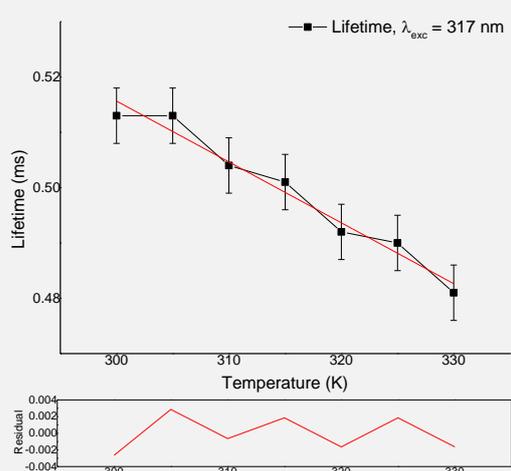
$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$0.53173$$

$$\tau = \frac{0.53173}{1 + 1627.55373 e^{(-3194.59793/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-2764666.20873 e^{(-3194.59793/T)}}{T^2(1 + 1627.55373 e^{(-3194.59793/T)})^2}$$

$\lambda_{exc} = 275$ nm



$$R^2 = 0.96179$$

$$\Delta = \tau_{(317 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$\tau = 0.84564 - 0.0011T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = -0.0011$$

$\lambda_{exc} = 275$ nm

Fonte: A autora (2019).

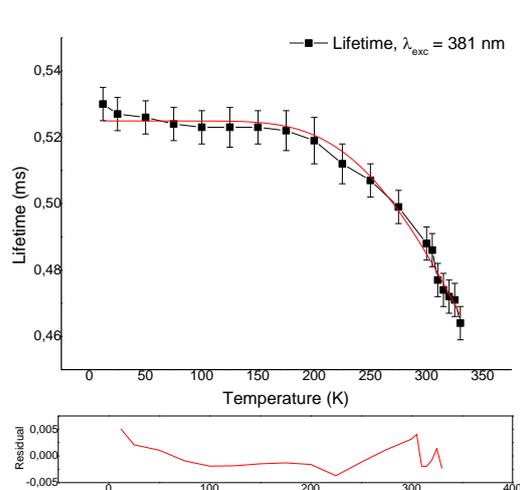
Tabela 31– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ com $\lambda_{exc} = 317$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

Complexo (2), $\lambda_{exc} = 317$ nm			
T	$\Delta = \tau_{(317 \text{ nm})}$	Ajuste Mott S_r (% K ⁻¹)	Ajuste Linear S_r (% K ⁻¹)
12	0,535	8,681E-110	-
25	0,535	2,640E-50	-
50	0,535	3,693E-23	-
75	0,534	2,920E-14	-
100	0,531	6,960E-10	-
125	0,531	2,652E-07	-
150	0,531	1,303E-05	-
175	0,531	0,0002	-
200	0,529	0,0015	-
225	0,526	0,0071	-

250	0,524	0,0236	-
275	0,521	0,0614	-
300	0,513	0,1317	0,2144
305	0,513	0,1496	0,2144
310	0,504	0,1718	0,2183
315	0,501	0,1935	0,2196
320	0,492	0,2192	0,2236
325	0,490	0,2431	0,2245
330	0,481	0,2717	0,2287

Fonte: A autora (2019).

Figura 53– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 381 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,98828$$

$$\Delta = \tau_{(381 \text{ nm})};$$

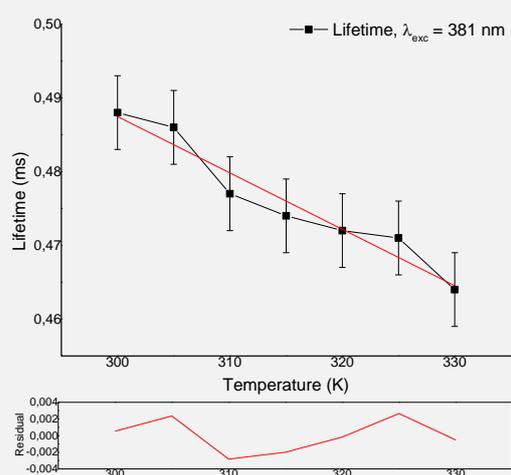
Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$\tau = \frac{0.52491}{1 + 8.21998 e^{(-1379.85055/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-5953.70975 e^{(-1379.85055/T)}}{T^2(1 + 8.21998 e^{(-1379.85055/T)})^2}$$

$\lambda_{\text{exc}} = 381 \text{ nm}$



$$R^2 = 0,93058$$

$$\Delta = \tau_{(381 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$\tau = 0,71675 - 7,64286 \times 10^{-4} T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = -7,64286 \times 10^{-4}$$

$\lambda_{\text{exc}} = 381 \text{ nm}$

Fonte: A autora (2019).

Tabela 32– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 381 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

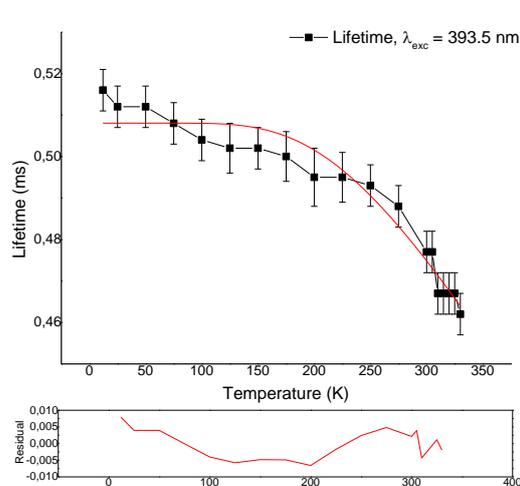
Complexo 3, $\lambda_{\text{exc}} = 381 \text{ nm}$
Ajuste Mott

Ajuste Linear

T	$\Delta = \tau_{(381 \text{ nm})}$	$S_r (\% \text{ K}^{-1})$	$S_r (\% \text{ K}^{-1})$
12	0,530	8,989E-47	-
25	0,527	1,935E-21	-
50	0,526	4,684E-10	-
75	0,524	2,066E-06	-
100	0,523	0,0001	-
125	0,523	0,0012	-
150	0,523	0,0051	-
175	0,522	0,0139	-
200	0,519	0,0284	-
225	0,512	0,0481	-
250	0,507	0,0706	-
275	0,499	0,0939	-
300	0,488	0,1163	0,1566
305	0,486	0,1204	0,1573
310	0,477	0,1262	0,1602
315	0,474	0,1303	0,1612
320	0,472	0,1340	0,1619
325	0,471	0,1372	0,1623
330	0,464	0,1421	0,1647

Fonte: A autora (2019).

Figura 54– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 393,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$\lambda_{\text{exc}} = 393,5 \text{ nm}$

$$R^2 = 0,94588$$

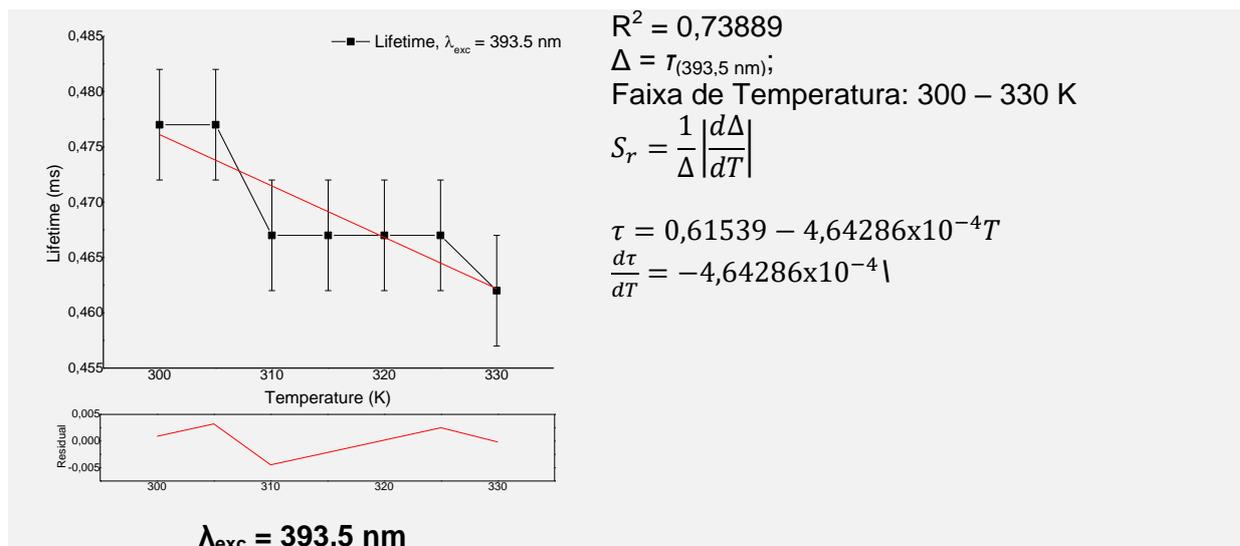
$$\Delta = \tau_{(393,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$\tau = \frac{0.50805}{1 + 2.03474 e^{(-1011.19326/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-1045.32069 e^{(-1011.19326/T)}}{T^2(1 + 2.03474 e^{(-1011.19326/T)})^2}$$



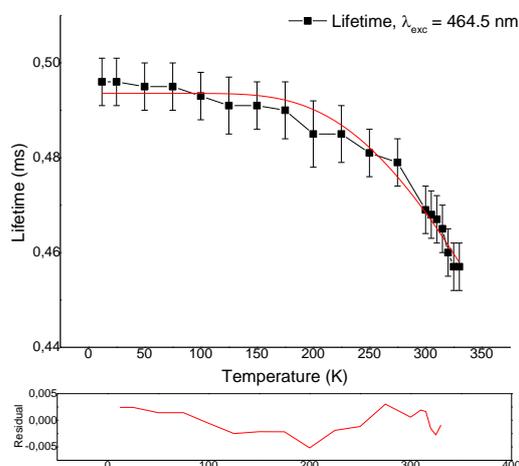
Fonte: A autora (2019).

Tabela 33– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 393,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

Complexo 3, $\lambda_{\text{exc}} = 393,5 \text{ nm}$			
T	$\Delta = \tau_{(393,5 \text{ nm})}$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$	Ajuste Linear $S_r (\% \text{ K}^{-1})$
12	0,516	3,564E-34	-
25	0,512	8,869E-16	-
50	0,512	1,346E-07	-
75	0,508	5,103E-05	-
100	0,504	0,0008	-
125	0,502	0,0041	-
150	0,502	0,0109	-
175	0,500	0,0209	-
200	0,495	0,0328	-
225	0,495	0,0446	-
250	0,493	0,0554	-
275	0,488	0,0648	-
300	0,477	0,0731	0,0973
305	0,477	0,0742	0,0973
310	0,467	0,0768	0,0994
315	0,467	0,0777	0,0994
320	0,467	0,0786	0,0994
325	0,467	0,0794	0,0994
330	0,462	0,0809	0,1005

Fonte: A autora (2019).

Figura 55– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ com $\lambda_{exc} = 464,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,97651$$

$$\Delta = \tau_{(464,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

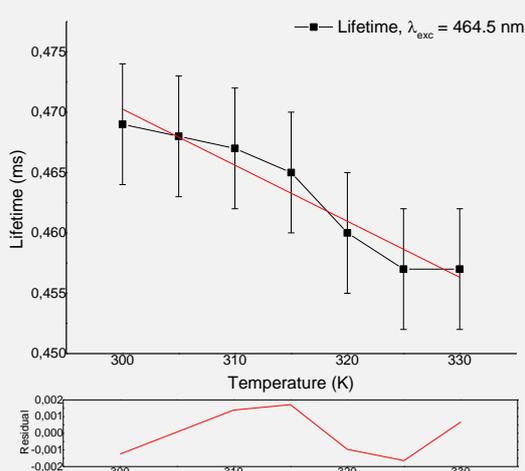
$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$0.49357$$

$$\tau = \frac{0.49357}{1 + 3.2158 e^{(-1227.71253/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-1948.65284 e^{(-1227.71253/T)}}{T^2(1 + 3.2158 e^{(-1227.71253/T)})^2}$$

$\lambda_{exc} = 464,5$ nm



$$R^2 = 0,92168$$

$$\Delta = \tau_{(464,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$\tau = 0,60954 - 4,64286 \times 10^{-4} T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = -4,64286 \times 10^{-4}$$

$\lambda_{exc} = 464,5$ nm

Fonte: A autora (2019).

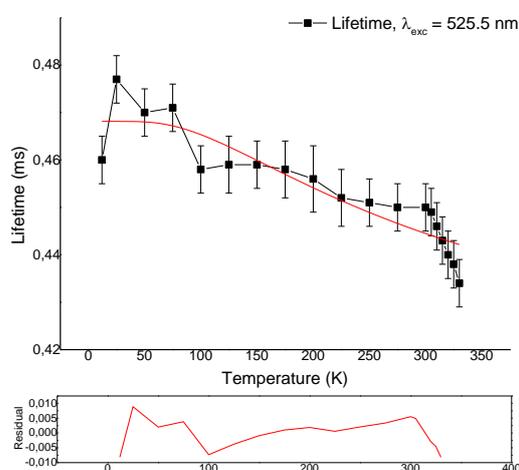
Tabela 34– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ com $\lambda_{exc} = 464,5$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

Complexo 3, $\lambda_{exc} = 464,5$ nm			
T	$\Delta = \tau_{(464,5 \text{ nm})}$	Ajuste Mott S_r (% K ⁻¹)	Ajuste Linear S_r (% K ⁻¹)
12	0,496	1,008E-41	-
25	0,496	2,957E-19	-
50	0,495	3,415E-09	-
75	0,495	5,443E-06	-
100	0,493	0,0002	-
125	0,491	0,0014	-
150	0,491	0,0049	-
175	0,490	0,0116	-
200	0,485	0,0214	-
225	0,485	0,0330	-

250	0,481	0,0456	-
275	0,479	0,0576	-
300	0,469	0,0694	0,0990
305	0,468	0,0715	0,0992
310	0,467	0,0735	0,0994
315	0,465	0,0755	0,0998
320	0,460	0,0780	0,1009
325	0,457	0,0801	0,1016
330	0,457	0,0816	0,1016

Fonte: A autora (2019).

Figura 56– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 525,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$\lambda_{\text{exc}} = 525,5 \text{ nm}$

$$R^2 = 0,80202$$

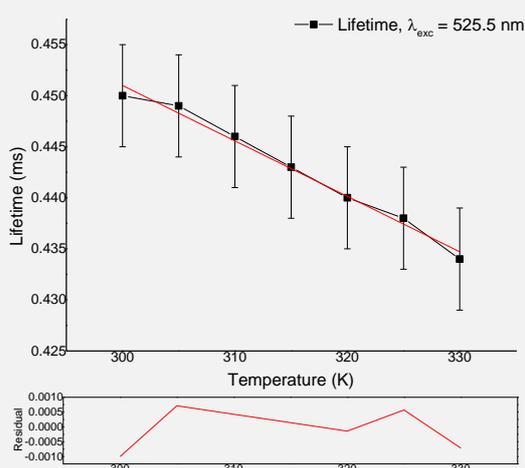
$$\Delta = \tau_{(525,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$\tau = \frac{0.46813}{1 + 0.15831 e^{(-327.1935/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-24.24820 e^{(-327.1935/T)}}{T^2(1 + 0.15831 e^{(-327.1935/T)})^2}$$



$\lambda_{\text{exc}} = 525,5 \text{ nm}$

$$R^2 = 0,98523$$

$$\Delta = \tau_{(525,5 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$\tau = 0.61386 - 5.42857 \times 10^{-4} T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = -5.42857 \times 10^{-4}$$

Fonte: A autora (2019).

Tabela 35– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 525,5 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

Complexo 3, $\lambda_{\text{exc}} = 525,5 \text{ nm}$

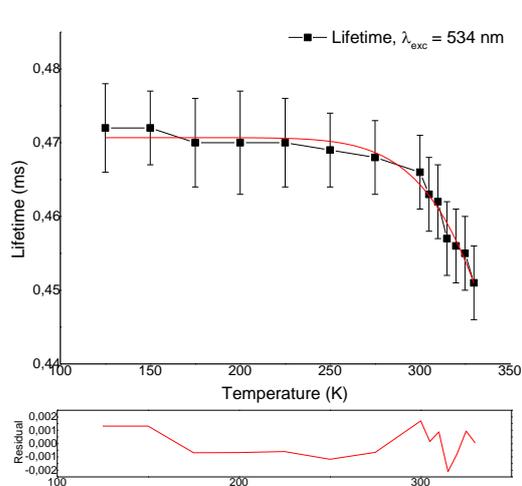
Ajuste Mott

Ajuste Linear

T	$\Delta = \tau_{(525,5 \text{ nm})}$	$S_r (\% \text{ K}^{-1})$	$S_r (\% \text{ K}^{-1})$
12	0,460	5,273E-11	-
25	0,477	1,684E-05	-
50	0,470	0,0030	-
75	0,471	0,0116	-
100	0,458	0,0198	-
125	0,459	0,0241	-
150	0,459	0,0256	-
175	0,458	0,0254	-
200	0,456	0,0244	-
225	0,452	0,0230	-
250	0,451	0,0214	-
275	0,450	0,0197	-
300	0,450	0,0181	0,1206
305	0,449	0,0179	0,1209
310	0,446	0,0177	0,1217
315	0,443	0,0175	0,1225
320	0,440	0,0173	0,1234
325	0,438	0,0171	0,1239
330	0,434	0,0170	0,1251

Fonte: A autora (2019).

Figura 57– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 534 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$\lambda_{\text{exc}} = 534 \text{ nm}$

$$R^2 = 0,96956$$

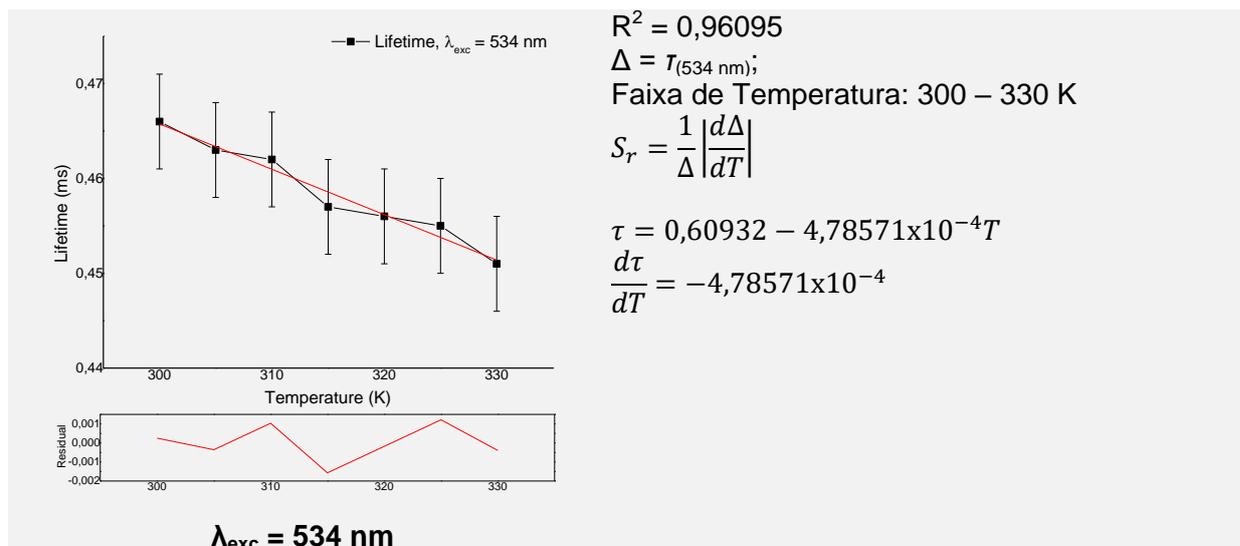
$$\Delta = \tau_{(534 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$\tau = \frac{0.47069}{1 + 4629.55483 e^{(-3817.87936/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-8319484.26724 e^{(-3817.87936/T)}}{T^2(1 + 4629.55483 e^{(-3817.87936/T)})^2}$$



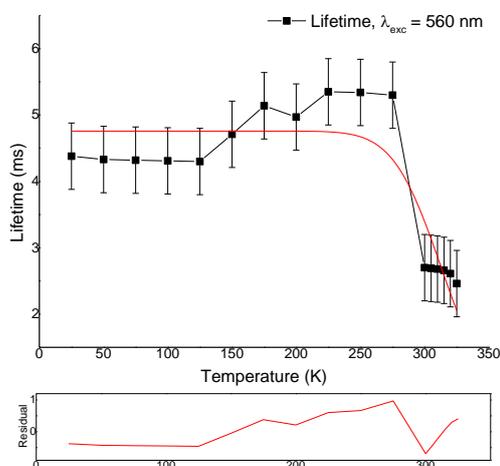
Fonte: A autora (2019).

Tabela 36– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)_4]^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 534 \text{ nm}$, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

Complexo 3, $\lambda_{\text{exc}} = 534 \text{ nm}$			
T	$\Delta = \tau_{(534 \text{ nm})}$	Ajuste Mott $S_r (\% \text{ K}^{-1})$	Ajuste Linear $S_r (\% \text{ K}^{-1})$
125	0,472	6,133E-09	-
150	0,472	6,920E-07	-
175	0,470	1,937E-05	-
200	0,470	0,0002	-
225	0,470	0,0015	-
250	0,469	0,0066	-
275	0,468	0,0218	-
300	0,466	0,0574	0,1027
305	0,463	0,0684	0,1034
310	0,462	0,0806	0,1036
315	0,457	0,0951	0,1047
320	0,456	0,1105	0,1049
325	0,455	0,1274	0,1052
330	0,451	0,1470	0,1061

Fonte: A autora (2019).

Figura 58– Gráficos de tempo de vida (ms) versus temperatura (K) para o complexo 3 [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ com $\lambda_{exc} = 560$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott, e de 300 a 330 K com ajuste linear.



$$R^2 = 0,77862$$

$$\Delta = \tau_{(560 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 12 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

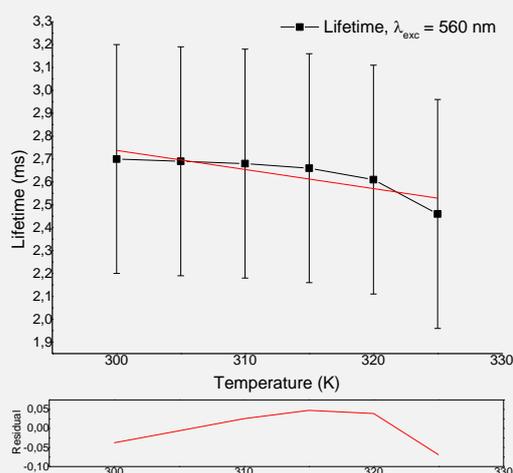
$$4.75814$$

$$\tau = \frac{4.75814}{1 + 2.01615E6 e^{(-4627.9683/T)}}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-44396.67359 e^{(-4627.9683/T)}}{T^2(1 + 2.01615E6 e^{(-4627.9683/T)})^2}$$

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{-44396.67359 e^{(-4627.9683/T)}}{T^2(1 + 2.01615E6 e^{(-4627.9683/T)})^2}$$

$\lambda_{exc} = 560$ nm



$$R^2 = 0,67539$$

$$\Delta = \tau_{(560 \text{ nm})};$$

Faixa de Temperatura: 300 – 330 K

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right|$$

$$\tau = 5,24048 - 0,00834T$$

$$\frac{d\tau}{dT} = -0,00834$$

$\lambda_{exc} = 560$ nm

Fonte: A autora (2019).

Tabela 37– Valores dos parâmetros termométricos (Δ) e sensibilidade relativa (S_r) para o complexo 3 [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ com $\lambda_{exc} = 560$ nm, para as temperaturas de 12 a 330 K com ajuste de Mott e de 300 a 330 K com ajuste linear.

Complexo 3, $\lambda_{exc} = 560$ nm			
T	$\Delta = \tau_{(560 \text{ nm})}$	Ajuste Mott S_r (% K ⁻¹)	Ajuste Linear S_r (% K ⁻¹)
25	4,38	6,516E-78	-
50	4,33	2,600E-38	-
75	4,32	2,904E-25	-
100	4,31	8,201E-19	-
125	4,30	5,506E-15	-
150	4,71	1,670E-12	-
175	5,14	9,229E-11	-
200	4,97	1,992E-09	-
225	5,35	1,904E-08	-
250	5,34	1,171E-07	-

275	5,30	4,505E-07	-
300	2,70	1,854E-06	0,3089
305	2,69	1,979E-06	0,3100
310	2,68	2,049E-06	0,3112
315	2,66	2,070E-06	0,3135
320	2,61	2,058E-06	0,3195
325	2,46	2,079E-06	0,3390

Fonte: A autora (2019).

APÊNDICE C – PARÂMETROS TERMOMÉTRICOS BASEADOS NOS ESPECTROS DE EXCITAÇÃO

Os parâmetros termométricos podem ser obtidos através dos espectros de excitação por meio das razões entre as áreas integradas das intensidades das transições que ocorrem a partir de estados iniciais diferentes para um mesmo estado excitado. Por exemplo, considerando um espectro de excitação monitorado em um determinado comprimento de onda de emissão, este possui diversas bandas associadas às transições dos estados mais baixos em energia ($\alpha = i, j, k$) para os estados mais altos em energia ($\beta = l, m, n$). O estado emissor está representado como l , e a intensidade é monitorada no comprimento de onda correspondente à transição deste estado para um de mais baixa energia (que pode incluir algum estado com energia mais alta que k). Uma vez que o comprimento de onda monitorado é escolhido, o estado final é fixado e a intensidade depende somente do estado mais baixo em energia ($\alpha = i, j, \text{ ou } k$) e do mais alto ($\beta = l, m, \text{ ou } n$). Esses estados podem representar os níveis $\alpha = {}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2$ and $\beta = {}^5D_0, {}^5D_1, {}^5D_2$ do Eu^{3+} , e a intensidade pode ser monitorada nos comprimentos de onda correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ou ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. As intensidades de excitação $I_{\alpha\beta}$ são monitoradas no mesmo comprimento de onda para todas as transições no espectro de excitação (~615 nm para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ou ~700 nm para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$).

Tais intensidades $I_{\alpha\beta}$ são proporcionais à população $p_l(\alpha \rightarrow \beta)$ do estado emissor l , que depende da transição de um estado mais baixo em energia ($\alpha = i, j, k$) para um estado mais alto em energia ($\beta = l, m, n$). Quando a intensidade é medida como energia por unidade de tempo, então:

$$I_{\alpha\beta} \propto hv_l k_l^{\text{rad}} p_l(\alpha \rightarrow \beta), \quad \alpha = i, j, k, \quad \beta = l, m, n \quad (55)$$

Ou quando a intensidade é medida como número de fótons por unidade de tempo (contagem de fótons), então:

$$I_{\alpha\beta} \propto k_l^{\text{rad}} p_l(\alpha \rightarrow \beta), \quad \alpha = i, j, k, \quad \beta = l, m, n \quad (56)$$

em que hv_l e k_l^{rad} correspondem às energias de emissão monitoradas e à taxa de emissão radiativa do nível emissor l , respectivamente, e $p_l(\alpha \rightarrow \beta)$ é a população do estado emissor l da transição de um estado mais baixo em energia α para um estado mais alto em energia β . Como a radiação emitida é monitorada no mesmo comprimento de onda para todas as transições no espectro de excitação, os estados

inicial e final são os mesmos, e, portanto, a taxa radiativa k_l^{rad} e a energia de emissão $h\nu_l$ são independentes do comprimento de onda de excitação.

Utilizando o parâmetro termométrico como sendo a razão entre as intensidades integradas de duas bandas $I_{\alpha\beta}$ e $I_{\alpha'\beta'}$ no espectro de excitação, $\Delta_{\alpha'\beta'}^{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}/I_{\alpha'\beta'}$, então:

$$\Delta_{\alpha'\beta'}^{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha\beta}}{I_{\alpha'\beta'}} = \frac{S_{\alpha\rightarrow\beta}^{\text{ex}}}{S_{\alpha'\rightarrow\beta'}^{\text{ex}}} = \frac{h\nu_l k_l^{\text{rad}} p_l(\alpha \rightarrow \beta)}{h\nu_l k_l^{\text{rad}} p_l(\alpha' \rightarrow \beta')} = \frac{p_l(\alpha \rightarrow \beta)}{p_l(\alpha' \rightarrow \beta')} \quad (57)$$

em que a constante de proporcionalidade é a mesma para ambas transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta'$, visto que as intensidades $I_{\alpha\beta}$ e $I_{\alpha'\beta'}$ são monitoradas no mesmo comprimento de onda utilizando os mesmos parâmetros experimentais. $S_{\alpha\rightarrow\beta}^{\text{ex}}$ and $S_{\alpha'\rightarrow\beta'}^{\text{ex}}$ são as áreas sob a curva das bandas associadas às transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta'$, respectivamente.

A população do estado emissor é determinada pela seguinte equação de taxa:

$$\frac{dp_l(\alpha \rightarrow \beta)}{dt} = k_{\beta' \rightarrow l} p_{\beta'} - k_l p_l(\alpha \rightarrow \beta) \quad (58)$$

em que k_l é a taxa de decaimento total do estado emissor l , $k_{\beta' \rightarrow l}$ é a taxa de transição que popula o estado l a partir do estado β' , e $p_{\beta'}$ é o numero de espécies no estado β' . Com a aplicação a aproximação de estado estacionário, $dp_l/dt = 0$, então,

$$k_l p_l(\alpha \rightarrow \beta) = k_{\beta' \rightarrow l} p_{\beta'} \quad (59)$$

Do mesmo modo, com a aplicação da aproximação do estado estacionário para a equação de taxa do estado β' , $dp_{\beta'}/dt = 0$, tem-se então:

$$\frac{dp_{\beta'}}{dt} = k_{\beta'' \rightarrow \beta'} p_{\beta''} - k_{\beta' \rightarrow l} p_{\beta'} \Rightarrow k_{\beta'' \rightarrow \beta'} p_{\beta''} = k_{\beta' \rightarrow l} p_{\beta'} \quad (60)$$

Da mesma maneira para o estado β'' :

$$\frac{dp_{\beta''}}{dt} = k_{\beta''' \rightarrow \beta''} p_{\beta'''} - k_{\beta'' \rightarrow \beta'} p_{\beta''} \Rightarrow k_{\beta''' \rightarrow \beta''} p_{\beta'''} = k_{\beta'' \rightarrow \beta'} p_{\beta''} \quad (61)$$

até que β seja populado do estado mais baixo em energia α . Logo,

$$\frac{dp_{\beta}}{dt} = k_{\alpha \rightarrow \beta} p_{\alpha} - k_{\beta \rightarrow \beta'''} p_{\beta} \Rightarrow k_{\alpha \rightarrow \beta} p_{\alpha} = k_{\beta \rightarrow \beta'''} p_{\beta} \quad (62)$$

Desse modo:

$$k_l p_l(\alpha \rightarrow \beta) = k_{\beta' \rightarrow l} p_{\beta'} = k_{\beta'' \rightarrow \beta'} p_{\beta''} = \dots = k_{\beta''' \rightarrow \beta''} p_{\beta'''} = k_{\alpha \rightarrow \beta} p_{\alpha} \quad (63)$$

Similarmente:

$$k_l p_l(\alpha' \rightarrow \beta') = k_{\alpha' \rightarrow \beta'} p_{\alpha'} \quad (64)$$

em que a taxa k_l é independente do comprimento de onda de excitação e é cancelada no parâmetro termométrico. Assim, o parâmetro termométrico para as transições com espectro de excitação envolvendo o mesmo estado final ($\beta' = \beta$) é expresso como:

$$\Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} = \frac{S_{\alpha \rightarrow \beta}^{ex}}{S_{\alpha' \rightarrow \beta}^{ex}} = \frac{p_l(\alpha \rightarrow \beta)}{p_l(\alpha' \rightarrow \beta)} = \frac{k_{\alpha \rightarrow \beta}^{abs} p_{\alpha}}{k_{\alpha' \rightarrow \beta}^{abs} p_{\alpha'}} \quad (65)$$

que é a razão das intensidades de absorção para as transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta$.

No equilíbrio térmico na temperatura T , e sob fonte de excitação fraca, as populações dos estados mais baixos em energia são descritos pela distribuição de Boltzmann normalizada pela função de partição Q :

$$p_{\alpha} = Q^{-1} g_{\alpha} e^{-\varepsilon_{\alpha}/(k_B T)} \quad (66)$$

em que g_{α} e ε_{α} correspondem à degenerescência e à energia do estado α , respectivamente.

Logo,

$$\Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} = \frac{S_{\alpha \rightarrow \beta}^{ex}}{S_{\alpha' \rightarrow \beta}^{ex}} = \frac{k_{\alpha \rightarrow \beta}^{abs} g_{\alpha} e^{-\varepsilon_{\alpha}/(k_B T)}}{k_{\alpha' \rightarrow \beta}^{abs} g_{\alpha'} e^{-\varepsilon_{\alpha'}/(k_B T)}} = \frac{k_{\alpha \rightarrow \beta}^{abs} g_{\alpha}}{k_{\alpha' \rightarrow \beta}^{abs} g_{\alpha'}} e^{-\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha'}/(k_B T)} \quad (67)$$

em que $\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha'} = \varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\alpha'}$ é a diferença de energia entre os estados de mais baixa energia α e α' .

Desse modo, a razão entre as áreas integradas das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ($S_{{}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1}^{ex}$) e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ($S_{{}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1}^{ex}$), dá origem ao seguinte parâmetro termométrico:

$$\Delta_{01} = \frac{S_{{}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1}^{ex}}{S_{{}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1}^{ex}} = a_{01} e^{-\Delta\varepsilon_{01}/(k_B T)} \quad (68)$$

em que $\Delta\varepsilon_{01} = E({}^7F_1) - E({}^7F_0)$ é a diferença de energia entre os estados de menor energia 7F_0 e 7F_1 , k_B é a constante de Boltzmann, e o fator pré-exponencial a_{01} pode ser determinado a partir das áreas das intensidades do espectro de emissão por meio das áreas sob as curvas associadas às transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ ($S_{{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0}^{em}$) e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ ($S_{{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1}^{em}$):

$$a_{01} = \frac{(n^2 + 2)^2 \tilde{\nu}_{{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1} S_{{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1}^{em}}{9n^2 \tilde{\nu}_{{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0} S_{{}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0}^{em}} \quad (69)$$

em que $\tilde{\nu}_{5D_1 \rightarrow 7F_1}$ e $\tilde{\nu}_{5D_1 \rightarrow 7F_0}$ correspondem aos números de onda das transições e n é o índice de refração da amostra. O fator pré-exponencial a_{01} pode ser obtido independentemente do espectro de emissão em uma mesma temperatura, e o expoente $\Delta\varepsilon_{01}/k_B$ pode ser obtido diretamente do espectro de excitação ou através de valores conhecidos do íon livre (por exemplo, $\Delta\varepsilon_{01}/k_B = 545,3$ K (BINNEMANS, 2015)).

O fator pré-exponencial a_{01} é explicitamente dependente do índice de refração da amostra. Por isso, uma análise da dependência térmica desse fator se faz necessária. O tópico a seguir aborda os fatores importantes para obtenção de um termômetro com calibração preditível por meio de uma análise mais apurada do índice de refração e de seu respectivo coeficiente termo-óptico.

Calibração Preditível

As taxas de transição entre dois níveis α e β podem ser obtidas por meio da aproximação da regra de ouro de Fermi. Por exemplo, a taxa de absorção é dada por:

$$k_{\alpha \rightarrow \beta}^{abs} = \frac{64\pi^4 \nu_{\alpha\beta}^3 D_{\alpha,\beta}}{3hc^3 g_{\alpha}} N_{\nu_{\alpha\beta}} \quad (70)$$

a taxa de emissão estimulada é:

$$k_{\beta \rightarrow \alpha}^{em} = \frac{64\pi^4 \nu_{\alpha\beta}^3 D_{\alpha,\beta}}{3hc^3 g_{\beta}} N_{\nu_{\alpha\beta}} \quad (71)$$

e a taxa de emissão espontânea é:

$$A_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{64\pi^4 \nu_{\alpha\beta}^3 D_{\alpha,\beta}}{3hc^3 g_{\beta}} \quad (72)$$

em que $D_{\alpha,\beta}$ é a força de dipolo (elétrico e magnético), e $N_{\nu_{\alpha\beta}}$ é o número de fótons com frequência ν em um volume V :

$$N_{\nu_{\alpha\beta}} = \frac{\pi A_0^2 V}{2hc^2} \nu_{\alpha\beta} \quad (73)$$

em que A_0 é a magnitude vetor potencial.

Então,

$$\begin{aligned}
g_{\alpha}k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}} &= \frac{64\pi^4\nu_{\alpha\beta}^3 D_{\alpha,\beta}}{3hc^3 g_{\alpha}} N_{\nu_{\alpha\beta}} = g_{\beta}k_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}} = g_{\beta}A_{\beta \rightarrow \alpha} N_{\nu_{\alpha\beta}} \\
&= \frac{\pi A_0^2 V}{2hc^2} g_{\beta} \nu_{\alpha\beta} A_{\beta \rightarrow \alpha}
\end{aligned} \tag{74}$$

A intensidade integrada $I_{\text{em}}(\beta \rightarrow \alpha)$, em energia por unidade de tempo, de uma transição $\beta \rightarrow \alpha$ é:

$$I_{\text{em}}(\beta \rightarrow \alpha) = h\nu_{\alpha\beta} A_{\beta \rightarrow \alpha} N_{\beta}, \tag{75}$$

em que N_{β} é denominada como a população do estado emissor. Então, a taxa de absorção passa a ser:

$$g_{\alpha}k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}} = \frac{\pi A_0^2 V g_{\beta}}{2h^2 c^2 N_{\beta}} h\nu_{\alpha\beta} A_{\beta \rightarrow \alpha} N_{\beta} = \frac{\pi A_0^2 V g_{\beta}}{2h^2 c^2 N_{\beta}} I_{\text{em}}(\beta \rightarrow \alpha) \tag{76}$$

Do ponto de vista experimental, a intensidade integrada $I_{\text{em}}(\beta \rightarrow \alpha)$ é proporcional à área $S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}$ sob a curva correspondente à transição $\beta \rightarrow \alpha$, de modo que:

$$I_{\text{em}}(\beta \rightarrow \alpha) = k_g S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}} = k_g \int_{\beta \rightarrow \alpha} I(\nu) d\nu \tag{77}$$

em que a constante de proporcionalidade k_g depende de vários parâmetros experimentais, tais como comprimento do feixe, geometria, ângulo, sensibilidade do detector etc.

Isso fornece a seguinte relação:

$$g_{\alpha}k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}} = \frac{\pi A_0^2 V g_{\beta}}{2h^2 c^2 N_{\beta}} I_{\text{em}}(\beta \rightarrow \alpha) = \frac{k_g \pi A_0^2 V g_{\beta}}{2h^2 c^2 N_{\beta}} S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}} \tag{78}$$

Essa relação é válida para centros ópticos em vácuo. Contudo, o lado direito da relação na equação corresponde a medidas em amostras reais. Em outras palavras, a área $S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}$ leva em consideração que os centros ópticos estão em um meio material, portanto, se esse meio é do tipo dielétrico não magnético, descrito por um índice de refração n , então, a área medida se torna dependente de n , $S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(n)$, e deve ser corrigida ao seu valor correspondente em vácuo. Por exemplo, a taxa de absorção neste meio pode ser expressa como:

$$k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n) = \chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n) k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}} \tag{79}$$

em que o fator dielétrico de correção $\chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n)$ é diferente para as contribuições de dipolo elétrico (ED) e de dipolo magnético (MD) para a absorção, e tem dependência

explícita para a transição $\alpha \rightarrow \beta$. Logo, a taxa de absorção em termos de área medida deve ser:

$$g_{\alpha} k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}} = \frac{\pi A_0^2 V g_{\beta}}{2 \hbar^2 c^2 N_{\beta}} I_{\text{em}}(\beta \rightarrow \alpha) = \frac{k_g \pi A_0^2 V g_{\beta}}{2 \hbar^2 c^2 N_{\beta}} \frac{S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(n)}{\chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n)} \quad (80)$$

em que $S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(n)$ é a área da banda medida da amostra atual (centros ópticos em um meio dielétrico). O fator pré-exponencial se torna:

$$\frac{g_{\alpha} k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}}{g_{\alpha'} k_{\alpha' \rightarrow \beta}^{\text{abs}}} = \frac{\frac{k_g \pi A_0^2 V g_{\beta}}{2 \hbar^2 c^2 N_{\beta}} \frac{S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(n)}{\chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n)}}{\frac{k_g \pi A_0^2 V g_{\beta}}{2 \hbar^2 c^2 N_{\beta}} \frac{S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{\text{em}}(n)}{\chi_{\alpha' \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n)}} = \frac{\chi_{\alpha' \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n) S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(n)}{\chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n) S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{\text{em}}(n)} \quad (81)$$

Para o caso em que a intensidade de emissão $I_{\text{em}}(\beta \rightarrow \alpha)$ é medida pelo número de fótons emitidos por unidade de tempo (contagem de fótons), a intensidade integrada é:

$$I_{\text{em}}(\beta \rightarrow \alpha) = A_{\beta \rightarrow \alpha} N_{\beta} = k_g \frac{S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(n)}{\chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n)} \quad (82)$$

Logo, a taxa de absorção é:

$$\begin{aligned} g_{\alpha} k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}} &= \frac{\pi A_0^2 V}{2 \hbar c^2} g_{\beta} \nu_{\alpha \beta} A_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\pi A_0^2 V g_{\beta} \nu_{\alpha \beta}}{2 \hbar c^2 N_{\beta}} A_{\beta \rightarrow \alpha} N_{\beta} \\ &= \frac{\pi A_0^2 V g_{\beta} \nu_{\alpha \beta}}{2 \hbar c^2 N_{\beta}} I_{\text{em}}(\beta \rightarrow \alpha) = \frac{\pi A_0^2 V g_{\beta} \nu_{\alpha \beta}}{2 \hbar c^2 N_{\beta}} k_g \frac{S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(n)}{\chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n)} \\ &= \frac{\pi A_0^2 V g_{\beta} k_g \nu_{\alpha \beta} S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(n)}{2 \hbar c^2 N_{\beta} \chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n)} \end{aligned} \quad (83)$$

e o fator pré-exponencial é escrito como:

$$\frac{g_{\alpha} k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}}{g_{\alpha'} k_{\alpha' \rightarrow \beta}^{\text{abs}}} = \frac{\chi_{\alpha' \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n) \nu_{\alpha \beta} S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(n)}{\chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n) \nu_{\alpha' \beta} S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{\text{em}}(n)} \quad (84)$$

Em resumo:

$$\begin{aligned} \frac{g_{\alpha} k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}}{g_{\alpha'} k_{\alpha' \rightarrow \beta}^{\text{abs}}} &= \frac{\chi_{\alpha' \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n) S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(\text{energia por unidade de tempo})}{\chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n) S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{\text{em}}(\text{energia por unidade de tempo})} \\ &= \frac{\chi_{\alpha' \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n) \nu_{\alpha \beta} S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}(\text{contagem de fóton})}{\chi_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}(n) \nu_{\alpha' \beta} S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{\text{em}}(\text{contagem de fóton})} \end{aligned} \quad (85)$$

em que $S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}$ (energia por unidade de tempo) e $S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}$ (contagem de fóton) correspondem à área sob a banda de emissão adquirida como energia por unidade de tempo e como contagem de fótons, respectivamente.

Ambas transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta$ são ou puramente ED ou puramente MD, e, assumindo o índice de refração n nas mesmas frequências $\nu_{\alpha\beta}$ e $\nu_{\alpha'\beta}$, então, o fator pré-exponencial se torna independente do fator dielétrico:

$$\begin{aligned} \frac{g_{\alpha} k_{\alpha \rightarrow \beta, ED(MD)}^{abs}}{g_{\alpha'} k_{\alpha' \rightarrow \beta, ED(MD)}^{abs}} &= \frac{S_{\beta \rightarrow \alpha}^{em}(\text{energia por unidade de tempo})}{S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{em}(\text{energia por unidade de tempo})} \\ &= \frac{\nu_{\alpha\beta} S_{\beta \rightarrow \alpha}^{em}(\text{contagem de fóton})}{\nu_{\alpha'\beta} S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{em}(\text{contagem de fóton})} \end{aligned} \quad (86)$$

Se a transição $\alpha \rightarrow \beta$ for puramente MD e a transição $\alpha' \rightarrow \beta$ for puramente ED, então, o fator pré-exponencial se torna:

$$\begin{aligned} \frac{g_{\alpha} k_{\alpha \rightarrow \beta, MD}^{abs}}{g_{\alpha'} k_{\alpha' \rightarrow \beta, ED}^{abs}} &= \frac{\chi_{ED}^{abs}(n) S_{\beta \rightarrow \alpha}^{em}(\text{energia por unidade de tempo})}{\chi_{MD}^{abs}(n) S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{em}(\text{energia por unidade de tempo})} \\ &= \frac{\chi_{ED}^{abs}(n) \nu_{\alpha\beta} S_{\beta \rightarrow \alpha}^{em}(\text{contagem de fóton})}{\chi_{MD}^{abs}(n) \nu_{\alpha'\beta} S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{em}(\text{contagem de fóton})} \end{aligned} \quad (87)$$

Os fatores de correção dielétrica estão apresentados na Tabela 38 (FOWLER, DEXTER, 1962).

Tabela 38– Fatores de correção dielétrica $\chi(n)$ para um meio dielétrico não magnético com índice de refração n e correção de campo local χ_L .

Propriedade	ED	MD
Taxas de absorção e emissão estimulada	$\chi(n) = n^3 \chi_L$	$\chi(n) = n^5$
Taxas de emissão espontânea	$\chi(n) = n \chi_L$	$\chi(n) = n^3$
Seções cruzadas e forças de oscilador	$\chi(n) = \frac{1}{n} \chi_L$	$\chi(n) = n$

Fonte: FOWLER & DEXTER (1962, p. 2160).

A correção de campo local χ_L é:

$$\chi_L = \left(\frac{\mathcal{E}_{ef}}{\mathcal{E}_0} \right)^2 \quad (88)$$

em que \mathcal{E}_{ef} é o campo local ou efetivo no centro óptico e \mathcal{E}_0 é o campo médio do meio. Essa correção de campo local pode ser aproximada como,

$$\chi_L = \left(\frac{\mathcal{E}_{ef}}{\mathcal{E}_0} \right)^2 \cong \left(1 + \frac{n^2 - 1}{3} + O((n^2 - 1)^2/9) + J + X + K \right)^2 \quad (89)$$

em que $1 + \frac{n^2 - 1}{3} = \frac{n^2 + 2}{3}$ é o campo local de Lorentz, e é o único termo de importância para um centro bem localizado em uma matriz. O termo seguinte é da ordem do

quadrado da correção de Lorentz, e J , X , K representam as correções decorrentes da sobreposição de funções de onda dos átomos vizinhos, efeitos de troca, e interações multipolares mais altas, respectivamente. Para íons lantanídeos, é mais comum empregar:

$$\chi_L = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (90)$$

Logo, o parâmetro termométrico se torna:

$$\Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} = \frac{S_{\alpha\rightarrow\beta}^{ex}}{S_{\alpha'\rightarrow\beta}^{ex}} = a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} e^{-\Delta\varepsilon_{\alpha\alpha'}/(k_B T)} \quad (91)$$

em que

$$\begin{aligned} a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} &= \frac{\chi_{\alpha'\rightarrow\beta}^{\text{abs}}(n) S_{\beta\rightarrow\alpha}^{\text{em}}(\text{energia por unidade de tempo})}{\chi_{\alpha\rightarrow\beta}^{\text{abs}}(n) S_{\beta\rightarrow\alpha'}^{\text{em}}(\text{energia por unidade de tempo})} \\ &= \frac{\chi_{\alpha'\rightarrow\beta}^{\text{abs}}(n) \nu_{\alpha\beta} S_{\beta\rightarrow\alpha}^{\text{em}}(\text{contagem de fótons})}{\chi_{\alpha\rightarrow\beta}^{\text{abs}}(n) \nu_{\alpha'\beta} S_{\beta\rightarrow\alpha'}^{\text{em}}(\text{contagem de fótons})} \end{aligned} \quad (92)$$

o qual possui calibração completamente preditível por meio do espectro de emissão, que fornece a razão $\frac{S_{\beta\rightarrow\alpha}^{\text{em}}}{S_{\beta\rightarrow\alpha'}^{\text{em}}}$, a partir de dados tabelados ou por meio do espectro de excitação que fornece $\frac{\nu_{\alpha'\beta}}{\nu_{\alpha\beta}}$, para o caso de medidas de contagem de fótons, e do

índice de refração n na expressão dos fatores dielétricos $\frac{\chi_{\alpha'\rightarrow\beta}^{\text{abs}}(n)}{\chi_{\alpha\rightarrow\beta}^{\text{abs}}(n)}$. Se ambas as transições forem de mesma natureza (ED/ED ou MD/MD), então esta última razão se equivale a 1 e o fator pré-exponencial $a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}$ se torna independente da temperatura. Se, entretanto, as transições forem de naturezas diferentes (MD e ED), a razão se torna:

$$\frac{\chi_{\text{ED}}^{\text{abs}}(n)}{\chi_{\text{MD}}^{\text{abs}}(n)} = \frac{n^3 \chi_L}{n^5} = \frac{\chi_L}{n^2} \cong \frac{\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2}{n^2} = \frac{n^4 + 4n^2 + 4}{9n^2} = \frac{1}{9} (n^2 + 4 + 4/n^2) \quad (93)$$

que possui fraca dependência com o índice de refração. Ainda, a dependência do índice de refração n com a temperatura T é dada pelo coeficiente termo-óptico $\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)$, que tem valor muito pequeno para amostras sólidas. Diante disso, a razão $\frac{\chi_{\text{ED}}^{\text{abs}}(n)}{\chi_{\text{MD}}^{\text{abs}}(n)}$ torna-se praticamente independente da temperatura.

Portanto, o fator pré-exponencial $a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}$ pode ser assumido como independente da temperatura para qualquer par de transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta$.

Assim, para íons lantanídeos, em um meio não absorvente, o fator dielétrico de correção $\chi_{\alpha\beta}(n)$ pode ser expresso como:

$$f(n) = \frac{\chi_{ED}^{abs}(n)}{\chi_{MD}^{abs}(n)} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} = \frac{n^4 + 4n^2 + 4}{9n^2} \quad (94)$$

quando a emissão $\beta \rightarrow \alpha$ é permitida por ED e MD.

O valor da função $f(n)$ varia muito pouco com a o índice de refração, como pode ser observado na Tabela 39 para n variando de 1,0 a 2,5.

Tabela 39– Variação da razão $f(n) = (n^2 + 2)^2/(9n^2)$ com o índice de refração n e sua respectiva variação relativa $\Delta f(n)/f_{\max}$ (%).

N	$f(n)$	$\Delta f(n)/f_{\max}$ (%)	n	$f(n)$	$\Delta f(n)/f_{\max}$ (%)
1,0	1,0000	3,2343	1,8	0,9416	-2,7927
1,1	0,9462	-2,3199	1,9	0,9687	0,0000
1,2	0,9131	-5,7382	2,0	1,0000	3,2343
1,3	0,8952	-7,5839	2,1	1,0352	6,8708
1,4	0,8890	-8,2268	2,2	1,0740	10,8787
1,5	0,8920	-7,9176	2,3	1,1162	15,2341
1,6	0,9025	-6,8311	2,4	1,1616	19,9175
1,7	0,9193	-5,0923	2,5	1,2100	24,9135

Fonte: A autora (2019).

Os coeficientes termo-ópticos $\frac{\partial n}{\partial T}$ foram medidos para semicondutores e vários outros materiais, e podem ser aproximados por uma relação linear, $\frac{\partial n}{\partial T} = a + bT$, em que o coeficiente a pode ser negativo ou positivo, a depender do material, e o coeficiente b é normalmente bem pequeno. Isso leva a uma dependência quadrática de n com T :

$$\int_{n_0}^n dn' = \int_{T_0}^T (a + bT')dT' \Rightarrow n = n_0 + a(T - T_0) + \frac{1}{2}b(T - T_0)^2 \quad (95)$$

APÊNDICE D – PROPAGAÇÃO DE ERROS EM CASOS ESPECÍFICOS

Essa análise teve a colaboração do Dr. Diego José Raposo Da Silva, do grupo LQTC.

Seja uma função $f(a,b,c)$, das quantidades a , b e c , que são variáveis aleatórias **consideradas independentes** com médias \bar{a} , \bar{b} e \bar{c} , e erros Δa , Δb e Δc , respectivamente. Tipicamente estas quantidades são representadas como $a = \bar{a} \pm \Delta a$, $b = \bar{b} \pm \Delta b$ e $c = \bar{c} \pm \Delta c$. Os “erros” são intervalos de confiança em torno da média. Deseja-se saber $f = \bar{f} \pm \Delta f$. O valor médio \bar{f} pode ser obtido apenas a partir de \bar{a} , \bar{b} e \bar{c} . Assim, se $f(a,b,c) = a + b + c$, então $\bar{f} = \bar{a} + \bar{b} + \bar{c}$. Isso decorre da propriedade do valor esperado de uma variável aleatória ser um operador linear (e em casos mais complicados, a independência das variáveis aleatórias é evocada). O objetivo principal desta discussão é obter Δf , que é uma função de Δa , Δb e Δc – mas também pode ser uma função de \bar{a} , \bar{b} e \bar{c} , dependendo da função f – para alguns casos específicos de f .

É possível demonstrar que para uma função $f(a_1, a_2, \dots, a_n, b_1, b_2, \dots, b_m)$ das variáveis aleatórias a_1, \dots, b_m , tal que:

$$f = \frac{a_1 \times a_2 \times \dots \times a_n}{b_1 \times b_2 \times \dots \times b_m} \quad (96)$$

a função Δf equivale a [1] (**Prova I**):

$$\Delta f = \bar{f} \sqrt{\left(\frac{\Delta a_1}{\bar{a}_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\Delta a_n}{\bar{a}_n}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b_1}{\bar{b}_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\Delta b_m}{\bar{b}_m}\right)^2}, \quad (97)$$

com $\bar{f} = (\bar{a}_1 \times \bar{a}_2 \times \dots \times \bar{a}_n) / (\bar{b}_1 \times \bar{b}_2 \times \dots \times \bar{b}_m)$. Logo, se temos uma função $F = A/(BC)$, sendo $A = \bar{A} \pm \Delta A$, $B = \bar{B} \pm \Delta B$ e $C = \bar{C} \pm \Delta C$, então:

$$\Delta F = \bar{F} \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{\bar{A}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{\bar{B}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{\bar{C}}\right)^2} \quad (98)$$

Aqui tanto A quanto B ou C podem ser funções de outras variáveis aleatórias. Para a função que desejamos investigar, é pertinente assumir $C(D) = \ln D$. Neste caso, o erro de C é dado por [2] (**Prova II**):

$$\Delta C = \frac{\Delta D}{D} \quad (99)$$

De modo que substituindo a eq. 99 na eq. 98 temos:

$$\Delta F = \bar{F} \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{\bar{A}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{\bar{B}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{\bar{C}\bar{D}}\right)^2} = \bar{F} \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{\bar{A}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{\bar{B}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{\bar{D} \ln \bar{D}}\right)^2}, \quad (100)$$

com $\bar{F} = \bar{A}/(\bar{B}\bar{C}) = \bar{A}/(\bar{B} \ln \bar{D})$. Se, adicionalmente, D é uma função das variáveis E e G de maneira que $D(E, G) = E/G$, o erro de D como uma função dos erros ΔE e ΔG é dado por:

$$\Delta D = \bar{D} \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{\bar{E}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G}{\bar{G}}\right)^2}$$

Sendo $\bar{D} = \bar{E}/\bar{G}$. Substituindo na eq. 100:

$$\Delta F = \bar{F} \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{\bar{A}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{\bar{B}}\right)^2 + \frac{1}{(\bar{D} \ln \bar{D})^2} \left\{ \bar{D}^2 \left[\left(\frac{\Delta E}{\bar{E}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G}{\bar{G}}\right)^2 \right] \right\}}$$

$$\Delta F = \bar{F} \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{\bar{A}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{\bar{B}}\right)^2 + \frac{1}{[\ln(\bar{E}/\bar{G})]^2} \left[\left(\frac{\Delta E}{\bar{E}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G}{\bar{G}}\right)^2 \right]}, \quad (101)$$

com $\bar{F} = \bar{A}/(\bar{B}\bar{C}) = \bar{A}/(\bar{B} \ln \bar{D}) = \bar{A}/[\bar{B} \ln(\bar{E}/\bar{G})]$.

Aqui vamos às considerações físicas sobre este problema. Algumas constantes fundamentais, como a constante de Boltzmann (k_B), tem um erro associado pequeno, de maneira que sua influência no erro total (no caso, o erro na temperatura) seja negligenciável. Segundo o CRC Handbook of Chemistry and Physics [3, pg. 1-2], $k_B = 1,3806504 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, com um erro relativo de $1,7 \times 10^{-6}$. O erro relativo é a razão entre o erro e o valor médio, logo o erro em k_B é $\Delta k_B = 1,7 \times 1,3806504 \times 10^{-29} \text{ J K}^{-1} = 2,3 \times 10^{-29} \text{ J K}^{-1} = 0,0000023 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. Na eq. 101, escrevemos B para representar esta constante, com $\bar{B} = k_B$ e $\Delta \bar{B} = \Delta k_B$. Se o erro é muito pequeno em relação ao valor médio, isto é, se $\Delta \bar{B} \ll \bar{B}$, então a razão $\Delta \bar{B}/\bar{B}$ é próxima de zero (no caso da constante de Boltzmann, $\Delta \bar{B}/\bar{B}$ é da ordem de 10^{-6} , como discutimos). Assim, com essa aproximação a eq. 101 é simplificada:

$$\Delta F = \bar{F} \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{\bar{A}}\right)^2 + \frac{1}{[\ln(\bar{E}/\bar{G})]^2} \left[\left(\frac{\Delta E}{\bar{E}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G}{\bar{G}}\right)^2 \right]} \quad (102)$$

Com relação às outras grandezas, A , E e G , os erros devem ser conhecidos (isto é, medidos), ou sua ordem de grandeza estimada. Em alguns casos, pode-se assumir que os erros são muito pequenos, e prosseguir com maiores simplificações.

Prova I:

Partimos da expressão para Δf sendo $f(x_1, x_2, \dots)$ uma função arbitrária das variáveis aleatórias x_1, x_2 , etc. [4]:

$$(\Delta f)^2 = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq x_i}^2 \Delta x_i^2 \quad (103)$$

Com $(\partial f / \partial x_i)_{x_j \neq x_i}$ representando a derivada parcial de primeira ordem de f com relação à variável x_i , mantendo todas as outras variáveis $x_j \neq x_i$ constantes na derivação, e Δx_i sendo o erro da variável aleatória x_i . Uma vez que f é descrito pela eq. 96, temos que neste caso:

$$(\partial f / \partial a_i)_{x_j \neq a_i} = \bar{f} / \bar{a}_i \quad (104)$$

e

$$(\partial f / \partial b_k)_{x_j \neq b_k} = (\bar{b}_k \bar{f}) \times \frac{\partial(1/b_k)}{\partial b_k} = -\bar{f} / \bar{b}_k \quad (105)$$

Assim, $(\partial f / \partial a_i)_{x_j \neq a_i}^2 = (\partial f / \partial b_k)_{x_j \neq b_k}^2 = (\partial f / \partial x_i)_{x_j \neq x_i}^2 = (\bar{f} / \bar{x}_i)^2$, e substituindo na eq. 103:

$$\begin{aligned} (\Delta f)^2 &= \sum_i \bar{f}^2 \left(\frac{\Delta x_i}{\bar{x}_i} \right)^2 = \bar{f}^2 \sum_i \left(\frac{\Delta x_i}{\bar{x}_i} \right)^2 \\ \Delta f &= \bar{f} \sqrt{\sum_i \left(\frac{\Delta x_i}{\bar{x}_i} \right)^2} \end{aligned} \quad (106)$$

Prova II:

Se temos $f(a) = \ln a$, sendo a uma variável aleatória com erro Δa , o erro Δf , partindo da eq. 103, pode ser calculado:

$$\begin{aligned} (\Delta f)^2 &= \left(\frac{df}{da} \right)^2 \Delta a^2 = \left(\frac{1}{a} \right)^2 \Delta a^2 = \left(\frac{\Delta a}{a} \right)^2 \\ \Delta f &= \frac{\Delta a}{a} \end{aligned} \quad (107)$$

Aplicação da análise de propagação de erros no sistema em estudo – exemplo para o complexo 2:

A sensibilidade relativa do sistema, $S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right| = \frac{\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha'}}{k_B T^2}$, pode ter a temperatura preditiva da seguinte forma:

$$T = \frac{\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha'}}{k_B \ln \left(a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} / \Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} \right)}$$

Em que pode-se simplificar os termos da equação para: $\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha'} = A$, $k_B = B$ e $\ln \left(a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} / \Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} \right) = C$, em que C depende das variáveis $a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} = E$ e $\Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} = G$, e a razão do logaritmo corresponde a $D(E, G) = E/G$.

Todas essas simplificações foram estimadas porque para cada tipo de operação há uma maneira distinta de fazer o cálculo de propagação de erros. Para obtenção da temperatura nesse caso, deve-se utilizar as propriedades de divisão, multiplicação e também de logaritmo. Ao aplicar todas as regras, chega-se à equação (7). Ao cancelar o termo B da constante de Boltzmann, pode-se utilizar a equação (8):

$$\Delta F = \bar{F} \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{\bar{A}} \right)^2 + \frac{1}{[\ln(\bar{E}/\bar{G})]^2} \left[\left(\frac{\Delta E}{\bar{E}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta G}{\bar{G}} \right)^2 \right]}$$

O termo ΔA corresponde ao erro associado à diferença entre os estados α e α' ($\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha'}$, experimental). Já os termos E e G estarão representados com valores hipotéticos para verificação do erro em ΔF , que representa o erro associado à predição da temperatura.

$$\Delta T = \bar{T} \sqrt{\left(\frac{\Delta \Delta \varepsilon_{\alpha\alpha'}}{\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha'}} \right)^2 + \frac{1}{[\ln(a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta} / \Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta})]^2} \left[\left(\frac{\Delta a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}}{a_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}}{\Delta_{\alpha'\beta}^{\alpha\beta}} \right)^2 \right]}$$

$$\Delta T = 40,75 \sqrt{\left(\frac{\Delta \Delta \varepsilon_{10}}{\Delta \varepsilon_{10}} \right)^2 + \frac{1}{[\ln(a_{00}^{10} / \Delta_{00}^{10})]^2} \left[\left(\frac{\Delta a_{00}^{10}}{a_{00}^{10}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \Delta_{00}^{10}}{\Delta_{00}^{10}} \right)^2 \right]}$$

- Considerando que todos os erros de A , E e G sejam estimados em 5%:

$$\Delta T_{13-75K} = 40,75 \sqrt{\left(\frac{0,05}{379} \right)^2 + \frac{1}{[1,16388]^2} \left[\left(\frac{0,05}{5,40836} \right)^2 + \left(\frac{0,05}{1,68888} \right)^2 \right]} = 1,085928,$$

em que $\bar{\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha'}}$ foi considerado como invariável para todas as temperaturas (de 13 a 330 K).

Fazendo o mesmo procedimento para a faixa de temperatura entre 100 e 175 K:

$$\Delta T_{100-175 K} = 137,5 \sqrt{\left(\frac{0,05}{379}\right)^2 + \frac{1}{[1,16388]^2} \left[\left(\frac{0,05}{5,40836}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{1,68888}\right)^2 \right]} = 3,664174$$

Entre 200 e 275 K:

$$\Delta T_{200-275 K} = 237,5 \sqrt{\left(\frac{0,05}{379}\right)^2 + \frac{1}{[1,16388]^2} \left[\left(\frac{0,05}{5,40836}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{1,68888}\right)^2 \right]} = 6,32907$$

E entre 300 e 325 K:

$$\Delta T_{300-325 K} = 312,5 \sqrt{\left(\frac{0,05}{379}\right)^2 + \frac{1}{[1,16388]^2} \left[\left(\frac{0,05}{5,40836}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{1,68888}\right)^2 \right]} = 8,327667$$

Se for considerar todo o intervalo de temperatura, tem-se:

$$\Delta T_{13-325 K} = 196,5556 \sqrt{\left(\frac{0,05}{379}\right)^2 + \frac{1}{[1,16388]^2} \left[\left(\frac{0,05}{5,40836}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{1,68888}\right)^2 \right]} = 5,237918$$

- Considerando que todos os erros de A , E e G sejam estimados em 10%:

$$\Delta T_{13-75 K} = 40,75 \sqrt{\left(\frac{0,1}{379}\right)^2 + \frac{1}{[1,16388]^2} \left[\left(\frac{0,1}{5,40836}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{1,68888}\right)^2 \right]} = 2,171856,$$

em que $\overline{\Delta \varepsilon_{\alpha\alpha}}$ foi considerado como invariável para todas as temperaturas (de 13 a 330 K).

Fazendo o mesmo procedimento para a faixa de temperatura entre 100 e 175 K:

$$\Delta T_{100-175 K} = 137,5 \sqrt{\left(\frac{0,1}{379}\right)^2 + \frac{1}{[1,16388]^2} \left[\left(\frac{0,1}{5,40836}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{1,68888}\right)^2 \right]} = 7,328347$$

Entre 200 e 275 K:

$$\Delta T_{200-275 K} = 237,5 \sqrt{\left(\frac{0,1}{379}\right)^2 + \frac{1}{[1,16388]^2} \left[\left(\frac{0,1}{5,40836}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{1,68888}\right)^2 \right]} = 12,65805$$

E entre 300 e 325 K:

$$\Delta T_{300-325 K} = 312,5 \sqrt{\left(\frac{0,1}{379}\right)^2 + \frac{1}{[1,16388]^2} \left[\left(\frac{0,1}{5,40836}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{1,68888}\right)^2 \right]} = 16,65533$$

Se for considerar todo o intervalo de temperatura, tem-se:

$$\Delta T_{13-325 K} = 196,5556 \sqrt{\left(\frac{0,1}{379}\right)^2 + \frac{1}{[1,16388]^2} \left[\left(\frac{0,1}{5,40836}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{1,68888}\right)^2 \right]} = 10,47584$$

Referências

- [1] Miller, J. C.; Miller, J. N.; Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry Part I. Statistics of Repeated Measurements A Review; *Analyst*, 113, 1351-1356, 1988;
- [2] Ku, H. H.; Notes on the Use of Propagation of Error Formulas; *Journal of Research of the National Bureau of Standards - C. Engineering and Instrumentation*, 70C, 4, 263-273, 1966;
- [3] Lide, D. R.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th Edition (Internet Version 2009), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL;
- [4] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*; 8th edition, Thompson, 2004;

APÊNDICE E – TESTE E VALIDAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMOMÉTRICOS E A PREDIÇÃO DA TEMPERATURA

Para as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$:

Os intervalos para a obtenção das áreas estão mostrados a seguir.

- **Complexo 1**

$S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{ex} = S_1$: determinada entre 522 e 527,5nm;

$S_{7F_1 \rightarrow 5D_1}^{ex} = S_2$: determinada entre 527,5 e 544 nm;

- **Complexo 2**

$S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{ex} = S_1$: determinada entre 523,5 e 527,5 nm;

$S_{7F_1 \rightarrow 5D_1}^{ex} = S_2$: determinada entre 527,5 e 545 nm;

- **Complexo 3**

$S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{ex} = S_1$: determinada entre 523,5 e 527,5 nm;

$S_{7F_1 \rightarrow 5D_1}^{ex} = S_2$: determinada entre 527,5 e 545 nm.

Tabela 40– Valores das áreas das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ e a razão entre elas como parâmetro termométrico para os complexos 1, 2 e 3.

T (K)	Complexo 1			Complexo 2		
	S ₁	S ₂	Δ_{01}	S ₁	S ₂	Δ_{01}
12	0,011598	0,001255	0,108223	0,022439	0,002360	0,105170
25	0,014237	0,001785	0,125364	0,022212	0,002973	0,133822
50	-	-	-	0,022121	0,003131	0,141554
75	0,002652	0,000082	0,030908	0,022469	0,003552	0,158104
100	0,003059	0,001866	0,610043	0,022019	0,006201	0,281597
125	0,003408	0,004475	1,313159	0,021261	0,013345	0,627687
150	0,003356	0,008891	2,649021	0,020315	0,020630	1,015517
175	0,003474	0,013646	3,927795	0,019366	0,030846	1,592808
200	0,003450	0,019271	5,585750	0,018384	0,041261	2,244455
225	0,003668	0,027417	7,474337	0,017379	0,052482	3,019855
250	0,003208	0,030997	9,661550	0,014502	0,053704	3,703229
275	0,003167	0,039143	12,359846	0,013887	0,062042	4,467651
300	0,003871	0,050228	12,976911	0,013021	0,069716	5,354029
305	0,003473	0,056599	16,299022	0,013461	0,072409	5,379065
310	0,004590	0,063574	13,849081	0,013774	0,074801	5,430560
315	0,004283	0,069522	16,232041	0,013846	0,077048	5,564599
320	0,005146	0,076659	14,898214	0,013451	0,079129	5,882699
325	0,005360	0,085527	15,955393	0,014387	0,082790	5,754452
330	0,004707	0,087126	18,509110	-	-	-
	Complexo 3					
	S ₁	S ₂	Δ_{01}			
	0,049412	0,004352	0,088083			
	0,052936	0,004697	0,088735			
	0,046290	0,013616	0,294151			
	0,046249	0,021425	0,463262			
	0,054800	0,045777	0,835345			
	0,044183	0,095224	2,155240			
	0,051055	0,194972	3,818876			

0,045546	0,256843	5,639206
0,039973	0,318658	7,971858
0,040291	0,453981	11,267428
0,045537	0,568645	12,487406
0,037986	0,580496	15,281853
0,048980	0,805192	16,439243
0,041712	0,747205	17,913438
0,039991	0,715899	17,901541
0,040062	0,836402	20,877469
0,033423	0,598627	17,910614
0,033840	0,635606	18,782800
-	-	-

Fonte: A autora (2019).

Tabela 41– Valores de parâmetro termométrico (Δ) e de sensibilidade relativa (S_r) das transições ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_1$ em cada temperatura estudada para os complexos 1, 2 e 3.

T (K)	Complexo 1		Complexo 2		Complexo 3	
	$\Delta = S_2/S_1$	S_r (% K^{-1})	$\Delta = S_2/S_1$	S_r (% K^{-1})	$\Delta = S_2/S_1$	S_r (% K^{-1})
13	0,108223	16,775241	0,105170	6,819596	0,088083	33,37226718
25	0,125364	15,699197	0,133822	5,776963	0,088735	35,22817147
50	-	-	0,141554	6,308884	0,294151	11,96107476
75	0,030908	86,861854	0,158104	6,524969	0,463262	8,548085393
100	0,610043	5,139978	0,281597	4,231956	0,835345	5,335621823
125	1,313159	2,788872	0,627687	2,193176	2,155240	2,327610673
150	2,649021	1,614673	1,015517	1,565943	3,818876	1,478515452
175	3,927795	1,271878	1,592808	1,153312	5,639206	1,126934586
200	5,585750	1,044568	2,244455	0,945467	7,971858	0,897247894
225	7,474337	0,911738	3,019855	0,811742	11,267428	0,714500536
250	9,661550	0,823797	3,703229	0,764664	12,487406	0,725621974
275	12,359846	0,752104	4,467651	0,732182	15,281853	0,667362744
300	12,976911	0,836650	5,354029	0,705772	16,439243	0,698250874
305	16,299022	0,687129	5,379065	0,723049	17,913438	0,656123245
310	13,849081	0,834188	5,430560	0,737156	17,901541	0,672272006
315	16,232041	0,734170	5,564599	0,740456	20,877469	0,590240008
320	14,898214	0,825126	5,882699	0,720918	17,910614	0,70447744
325	15,955393	0,794753	5,754452	0,758557	18,782800	0,687841386
330	18,509110	0,706706	-	-	-	-

Fonte: A autora (2019).

Tabela 42– Valores das sensibilidades relativas (em % K^{-1}) obtidas pela derivada numérica e predita pela equação do parâmetro termométrico Δ_{01} .

T (K)	Complexo (1)		Complexo (2)		Complexo (3)	
	$S_r = \frac{1}{\Delta} \left \frac{d\Delta}{dT} \right $	$S_r = \frac{\Delta \varepsilon_{01}}{k_B T^2}$	$S_r = \frac{1}{\Delta} \left \frac{d\Delta}{dT} \right $	$S_r = \frac{\Delta \varepsilon_{01}}{k_B T^2}$	$S_r = \frac{1}{\Delta} \left \frac{d\Delta}{dT} \right $	$S_r = \frac{\Delta \varepsilon_{01}}{k_B T^2}$
100	5,139978	5,158015406	4,231956	4,935004977	5,335621823	4,500494335
125	2,788872	3,301129860	2,193176	3,158403185	2,327610673	2,880316374
150	1,614673	2,292451292	1,565943	2,193335545	1,478515452	2,000219704
175	1,271878	1,684249929	1,153312	1,611430197	1,126934586	1,469549171
200	1,044568	1,289503852	0,945467	1,233751244	0,897247894	1,125123584
225	0,911738	1,018867241	0,811742	0,974815798	0,714500536	0,888986535
250	0,823797	0,825282465	0,764664	0,789600796	0,725621974	0,720079094
275	0,752104	0,682051624	0,732182	0,652562642	0,667362744	0,595106689
300	0,836650	0,573112823	0,705772	0,548333886	0,698250874	0,500054926
305	0,687129	0,554476260	0,723049	0,530503088	0,656123245	0,48379407
310	0,834188	0,536734173	0,737156	0,513528093	0,672272006	0,468313666
315	0,734170	0,519830225	0,740456	0,497354999	0,590240008	0,453564559
320	0,825126	0,503712442	0,720918	0,481934080	0,70447744	0,4395014
325	0,794753	0,48833282	0,758557	0,467219406	0,687841386	0,426082304
330	0,706706	0,473646961	-	-	-	-

Fonte: A autora (2019).

Agora, serão apresentados os detalhes dos cálculos realizados para predição da temperatura (complexos **1** e **2**).

Etapa 1: Cálculos dos números de onda médios das transições:

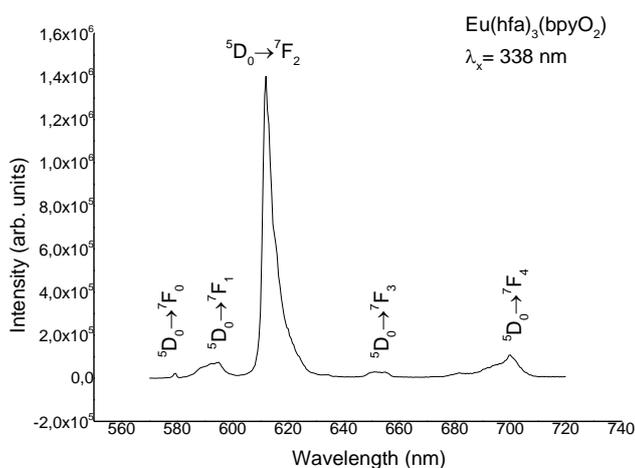
Os números de onda médios foram calculados por meio da Equação 108 (BINNEMANS, 2015):

$$\langle \tilde{\nu} \rangle = \frac{\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (108)$$

Complexo 1 – [Eu(hfa)₃bpyO₂]:

O espectro de emissão do tipo $I(\lambda)$ versus λ a 300 K monitorado em 338 nm está apresentado na Figura 59.

Figura 59– Espectro de emissão da intensidade versus comprimento de onda (nm) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.

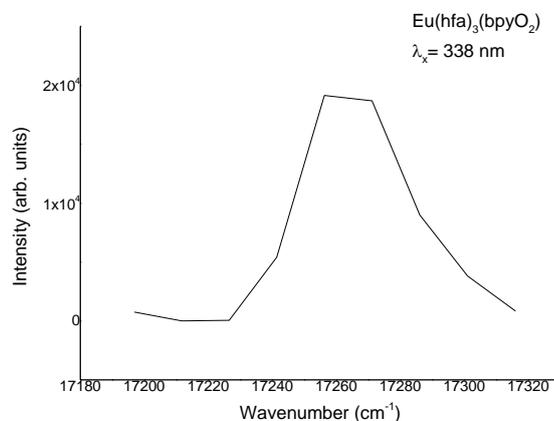


Fonte: A autora (2019).

Passo 1: determinar a energia de baricentro da transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ ($\langle \tilde{\nu} \rangle_{{}^5D_0 - {}^7F_0}$) por meio da Equação 108, em que $x_1 = 577,5$ nm e $x_2 = 581,5$ nm.

Obtendo o mesmo espectro do tipo $I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$, apenas na transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$, e integrando, tem-se o valor do denominador da equação, cuja integral da transição é $\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -753466,68381657$.

Figura 60– Espectro de emissão da intensidade de transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.

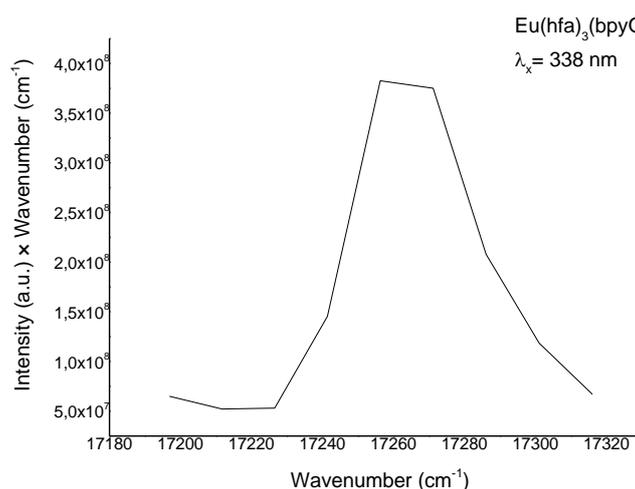


Fonte: A autora (2019).

A integral da transição é $\int I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -753466,68381657$.

Do mesmo modo, fazendo o gráfico do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$, pode-se obter a integral proposta no numerador da Equação 108, cuja área integrada igual a $\int I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -13011234491,248$.

Figura 61– Espectro de emissão da transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.



Fonte: A autora (2019).

Com área integrada igual a $\int I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -13011234491,248$.

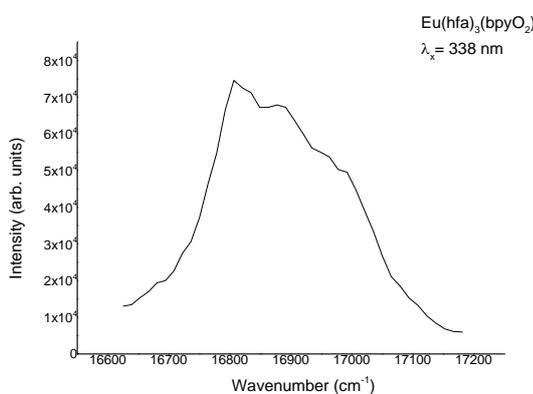
Logo,

$$\langle \tilde{\nu} \rangle_{5D_0-7F_0} = \frac{\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} = \frac{-13011234491,248}{-753466,68381657} = \sim 17268 \text{ cm}^{-1}.$$

Passo 2: determinar a energia de baricentro da transição ${}^5D_0 - {}^7F_1$ ($\langle \tilde{\nu} \rangle_{5D_0-7F_1}$), em que $x_1 = 582 \text{ nm}$ e $x_2 = 601,5 \text{ nm}$.

Obtendo o espectro do tipo $I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$, para a transição ${}^5D_0 - {}^7F_1$, e integrando, obtém-se o gráfico da Figura 61, em que $\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -16080131,920804$. O gráfico do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$, cuja integral da transição é $\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -271898212007,17$.

Figura 62– Espectro de emissão da intensidade de transição ${}^5D_0 - {}^7F_1$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.

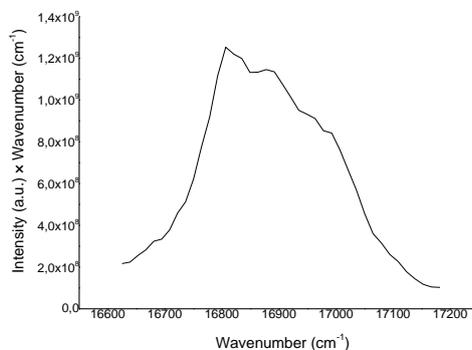


Fonte: A autora (2019).

Em que $\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -16080131,920804$.

Fazendo o gráfico do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$:

Figura 63– Espectro de emissão da transição ${}^5D_0 - {}^7F_1$ do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.



Fonte: A autora (2019).

Em que a integral da transição é $\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -271898212007,17$.

Logo,

$$\langle \tilde{\nu} \rangle_{5D_0-7F_1} = \frac{\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} = \frac{-271898212007,17}{-16080131,920804} = \sim 16909 \text{ cm}^{-1}.$$

Fazendo agora a razão entre as energias médias de baricentro, tem-se:

$$\frac{\nu_{5D_0-7F_1}}{\nu_{5D_0-7F_0}} = \frac{16909}{17268} = 0,97921.$$

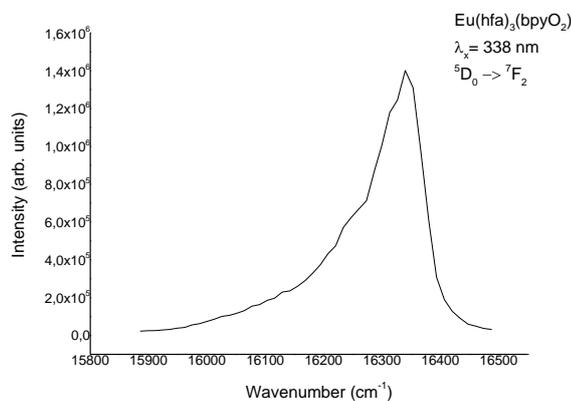
Calculando a diferença de energia:

$\Delta \varepsilon_{10} = 17268 - 16909 = 359 \text{ cm}^{-1}$, em que o valor para o íon isolado é 379 cm^{-1} (BINNEMANS, 2015).

Passo 3: determinar a energia de baricentro da transição $5D_0 - 7F_2$ por meio da Equação 108, em que $x_1 = 606,5 \text{ nm}$ e $x_2 = 629,5 \text{ nm}$.

Obtendo o espectro do tipo $I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$, para a transição $5D_0 - 7F_2$, e integrando, obtem-se o gráfico da Figura 62, em que o valor da área integrada da transição é $\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -199478453,67394$. O gráfico do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$ está apresentado na Figura E-7, cuja integral da transição é $\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -3246697809242,3$.

Figura 64– Espectro de emissão da intensidade de transição $5D_0 - 7F_2$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.

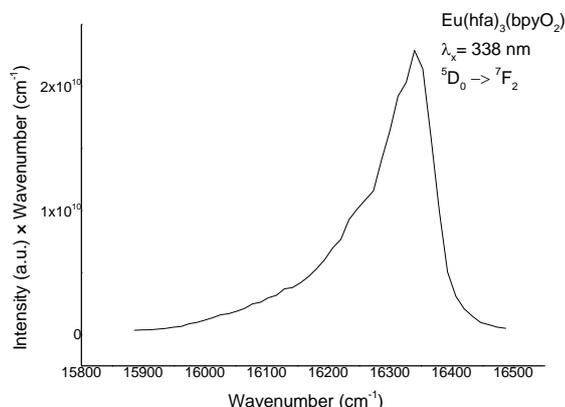


Fonte: A autora (2019).

O valor da área integrada da transição é $\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -199478453,67394$.

Fazendo o gráfico do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$:

Figura 65– Espectro de emissão da transição ${}^5D_0 - {}^7F_1$ do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 1 monitorado em 338 nm.



Fonte: A autora (2019).

$$\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -3246697809242,3.$$

Logo,

$$\langle \tilde{\nu} \rangle_{{}^5D_0-{}^7F_2} = \frac{\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} = \frac{-3246697809242,3}{-199478453,67394} = \sim 16276 \text{ cm}^{-1}.$$

Fazendo a razão entre as energias médias de baricentro, tem-se:

$$\frac{\nu_{{}^5D_0-{}^7F_2}}{\nu_{{}^5D_0-{}^7F_0}} = \frac{16276}{17268} = 0,94255.$$

Portanto, a diferença de energia entre os níveis é dada por:

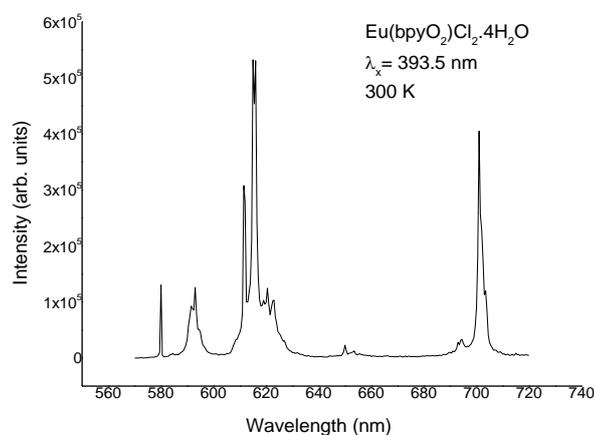
$$\Delta \varepsilon_{20} = 17268 - 16276 = 992 \text{ cm}^{-1}, \text{ em que o valor para o íon isolado é } 1043 \text{ cm}^{-1} \text{ (BINNEMANS, 2015).}$$

Não foram obtidos os cálculos para as transições com excitação nos níveis $4f$, uma vez que os espectros apresentaram bastante sinal-ruído.

Complexo (2) – [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄](Cl)·(H₂O):

O espectro de emissão do tipo $I(\lambda)$ versus λ a 300 K, monitorado em 393,5 nm, que corresponde à excitação no nível 5L_6 do íon Eu^{3+} está apresentado na Figura 65.

Figura 66– Espectro de emissão da intensidade versus comprimento de onda (nm) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.



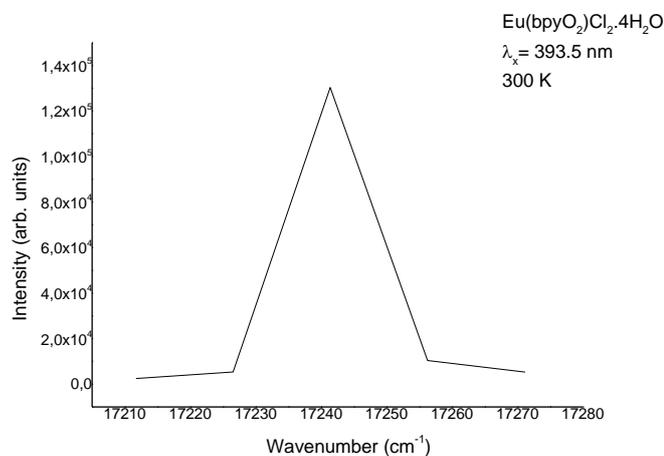
Fonte: A autora (2019).

Passo 1: determinar a energia de baricentro da transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ utilizando a Equação B1, em que $x_1 = 579 \text{ nm}$ e $x_2 = 581 \text{ nm}$.

Obtendo o espectro do tipo $I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$, apenas na transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ e, integrando, obtém-se o gráfico da Figura E-9, cuja área integrada da transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ é $\int I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -1997715,4604557$.

em que $\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -16080131,920804$. O gráfico do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$ (Figura E-10) permite obtenção da integral proposta no numerador da Equação E-1, em que $\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -34442610750,524$.

Figura 67– Espectro de emissão da intensidade de transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.

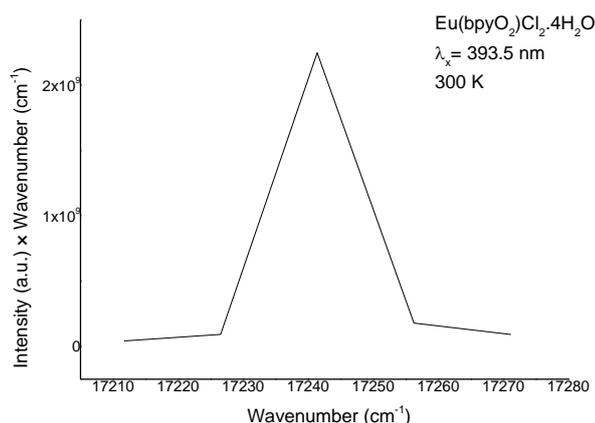


Fonte: A autora (2019).

Logo, a área integrada da transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ é $\int I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -1997715,4604557$.

De semelhante modo, fazendo o gráfico do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$, pode-se obter a integral proposta no numerador da Equação 108:

Figura 68– Espectro de emissão da transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.



Fonte: A autora (2019).

Em que $\int \tilde{\nu}I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -34442610750,524$.

Logo,

$$\langle \tilde{\nu} \rangle_{{}^5D_0-{}^7F_0} = \frac{\int \tilde{\nu}I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}} = \frac{-34442610750,524}{-1997715,4604557} = \sim 17241 \text{ cm}^{-1}$$

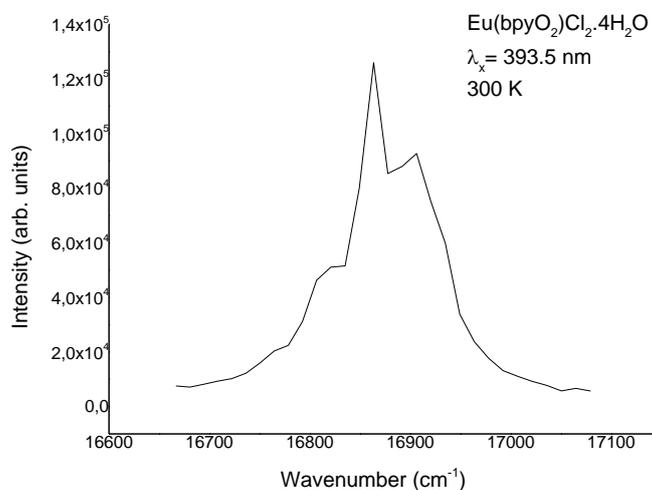
Passo 2: determinar a energia de baricentro da transição ${}^5D_0 - {}^7F_1$ em que $x_1 = 585,5 \text{ nm}$ e $x_2 = 600 \text{ nm}$.

Obtendo o espectro do tipo $I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$, para a transição ${}^5D_0 - {}^7F_1$, e integrando, cuja área $\int I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -11900110,781858$.

O gráfico do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$ está apresentado na Figura E-12, cuja integral da transição é

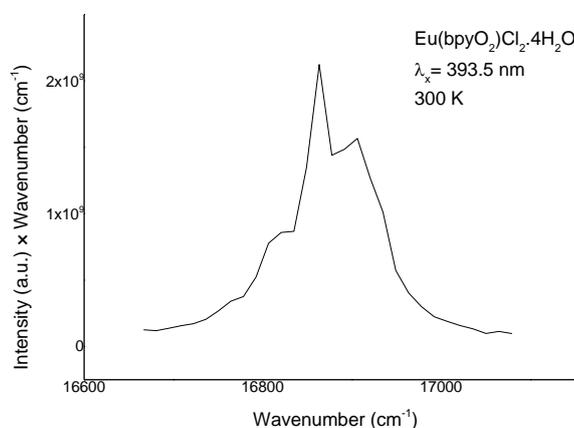
$\int \tilde{\nu}I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -200872447753,66$.

Figura 69– Espectro de emissão da intensidade de transição ${}^5D_0 - {}^7F_1$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.



Fonte: A autora (2019).

Figura 70– Espectro de emissão da transição ${}^5D_0 - {}^7F_1$ do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.



Fonte: A autora (2019).

$$\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -200872447753,66$$

Logo,

$$\langle \tilde{\nu} \rangle_{5D_0-7F_1} = \frac{\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} = \frac{-200872447753,66}{-11900110,781858} = \sim 16880 \text{ cm}^{-1}$$

A razão entre as energias médias de baricentro é:

$$\frac{\nu_{5D_0-7F_1}}{\nu_{5D_0-7F_0}} = \frac{16880}{17241} = 0,97906$$

E a energia entre os níveis é dada por $\Delta\varepsilon_{10} = 17241 - 16880 = 361 \text{ cm}^{-1}$, em que o valor para o íon isolado é 379 cm^{-1} (BINNEMANS, 2015).

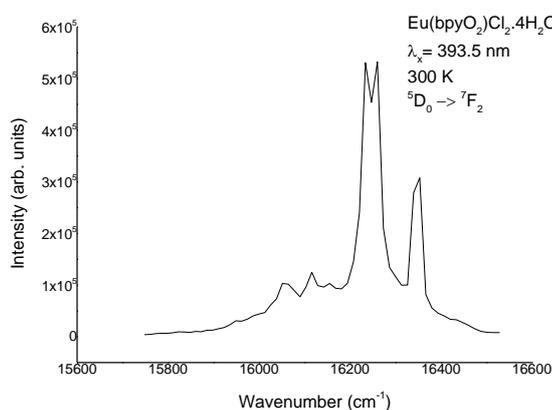
Passo 3: determinar a energia de baricentro da transição ${}^5D_0 - {}^7F_2$ por meio da Equação E-1, em que $x_1 = 605 \text{ nm}$ e $x_2 = 635 \text{ nm}$.

Obtendo o espectro do tipo $I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$, para a transição ${}^5D_0 - {}^7F_2$, e integrando, obtém-se o gráfico da Figura E-13, cuja área integrada da transição é $\int I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -64219830,419619$.

O gráfico do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$ está apresentado na Figura E-14, cuja integral da transição é

$$\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = -1041362807965,9.$$

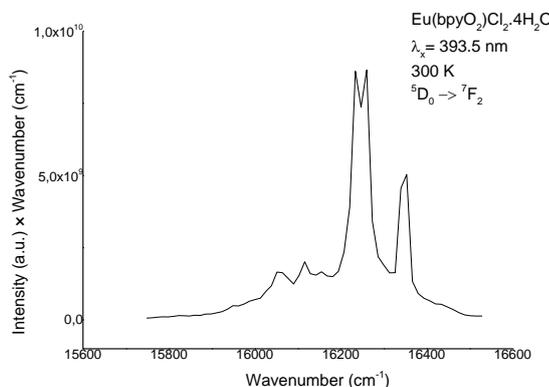
Figura 71– Espectro de emissão da intensidade de transição ${}^5D_0 - {}^7F_2$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.



Fonte: A autora (2019).

Fazendo o gráfico do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus $\tilde{\nu}$, tem-se:

Figura 72– Espectro de emissão da transição ${}^5D_0 - {}^7F_2$ do tipo $\tilde{\nu} \times I(\tilde{\nu})$ versus número de onda (cm^{-1}) para o complexo 2 monitorado em 393,5 nm.



Fonte: A autora (2019).

$$\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = -1041362807965,9$$

Logo, a energia média do baricentro para a transição é:

$$\langle \tilde{\nu} \rangle_{5D_0-7F_2} = \frac{\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} = \frac{-1041362807965,9}{-64219830,419619} = \sim 16216 \text{ cm}^{-1}$$

Fazendo a razão entre as energias médias de baricentro, tem-se:

$$\frac{\nu_{5D_0-7F_2}}{\nu_{5D_0-7F_0}} = \frac{16216}{17241} = 0,94055,$$

Em que a diferença de energia entre as transições é $\Delta\varepsilon_{20} = 17241 - 16212 = 1029 \text{ cm}^{-1}$, em que o valor para o íon isolado é 1043 cm^{-1} (BINNEMANS, 2015).

Etapa 2: Cálculos da predição de temperatura com os espectros de emissão:

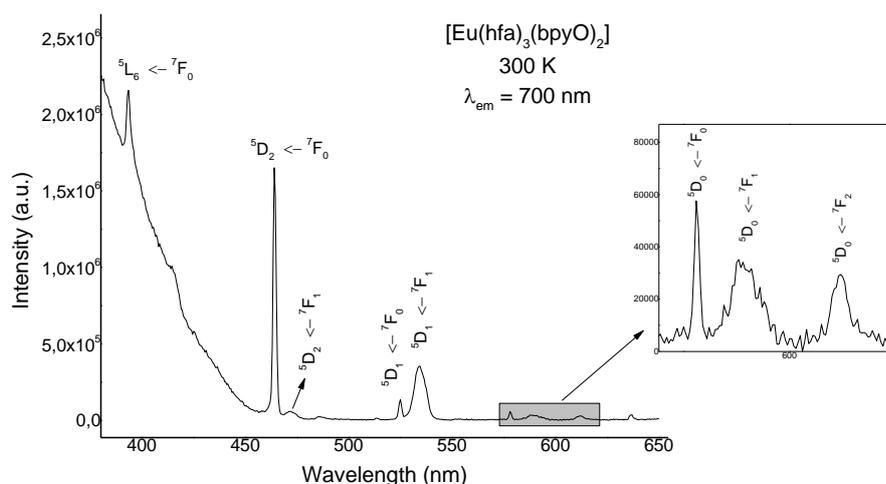
Para essa etapa, deve ser determinado o parâmetro termométrico Δ_{00}^{20} por meio da Equação 109:

$$\Delta_{00}^{20} = \frac{S_{7F_2 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}} \quad 109$$

Complexo 1 – [Eu(hfa)₃(bpyO₂)]:

O espectro de excitação para o complexo **1** a 300 K, com emissão em 700 nm está apresentado na Figura 73.

Figura 73– Espectro de excitação para o complexo **1** a 300 K, com emissão em 700 nm.



Fonte: A autora (2019).

A razão entre as áreas integradas das transições ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ calculada pela Equação 109 é:

$$\Delta_{00}^{20} = \frac{S_{7F_2 \rightarrow 5D_0}^{ex}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{ex}} = \frac{3019582,2243532}{82927,64703489} = 36,41225,$$

em que $S_{7F_2 \rightarrow 5D_0}^{ex}$, para $x_1 = 460,5$ nm e $x_2 = 467,5$ nm e $S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{ex}$, para $x_1 = 576$ nm e $x_2 = 580,5$ nm.

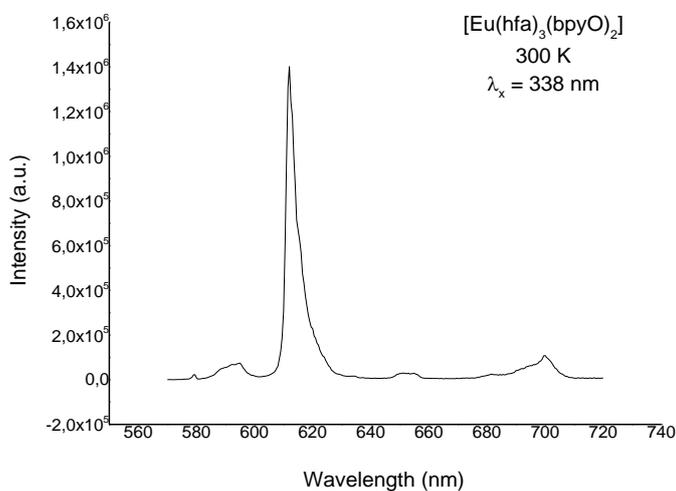
Os dados experimentais das curvas de dispersão para esse complexo mostram um valor do índice de refração (a 30 °C) em aproximadamente 1.50 para a região de comprimento de onda de 600 nm. Logo, pode-se assumir um índice de refração $n = 1.50$ para todas as temperaturas (de 13 a 330 K), e o fator dielétrico de correção se torna:

$$\frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} = 0,8920$$

O espectro de emissão obtido com excitação em 338 nm está mostrado na Figura E-16 e fornece

$$\frac{S_{5D_0 \rightarrow 7F_2}^{em}}{S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}} = \frac{7527127,2086351}{25265,947230756} = 297,9158920854706, \text{ com } S_{5D_0 \rightarrow 7F_2}^{em}.$$

Figura 74– Espectro de emissão para o complexo 1 a 300 K, com excitação em 338 nm.



Fonte: A autora (2019).

Como os dados experimentais foram obtidos por contagem de fótons, então o fator pré-exponencial é:

$$a_{00}^{20} = \frac{\nu_{5D_0-7F_2}}{\nu_{5D_0-7F_0}} \frac{(n^2 + 2)^2 S_{5D_0 \rightarrow 7F_2}^{em}}{9n^2 S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}} = 0,94255 \times 0,8920 \times 297,9158920854706 = 250,47416$$

$$\Rightarrow \ln \frac{a_{00}^{20}}{\Delta_{00}^{20}} = \ln \frac{250,47416}{36,41225} = 1,92845$$

A temperatura pode ser predita por meio do valor de $\Delta\varepsilon_{20} = 1043 \text{ cm}^{-1}$ do íon livre (BINNEMANS, 2015):

$$T = \frac{\Delta\varepsilon_{20}}{k_B} \frac{1}{\ln(a_{00}^{20}/\Delta_{00}^{20})} = \frac{1043 \text{ cm}^{-1}}{0,695035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1,92845} = 778,2 \text{ K}$$

Ou pode ser predita por meio de $\Delta\varepsilon_{20}$ calculado:

$$T = \frac{\Delta\varepsilon_{20}}{k_B} \frac{1}{\ln(a_{00}^{20}/\Delta_{00}^{20})} = \frac{992 \text{ cm}^{-1}}{0,695035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1,92845} = 740,1 \text{ K}$$

Fazendo agora o mesmo procedimento para a_{00}^{10} , para o índice de refração $n = 1.50$:

$$\frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} = 0,8920$$

$$E \frac{S_{5D_0 \rightarrow 7F_1}^{em}}{S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}} = \frac{591193,27900606}{25265,947230756} = 23,39882, \text{ com } S_{5D_0 \rightarrow 7F_1}^{em} \text{ tendo os valores } x_1 = 581 \text{ nm e } x_2 =$$

602 nm. O parâmetro termométrico é:

$$\Delta_{00}^{10} = \frac{S_{7F_1 \rightarrow 5D_0}^{ex}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{ex}} = \frac{197095,76194515}{82927,64703489} = 2,37672$$

$S_{7F_1 \rightarrow 5D_0}^{ex}$, para $x_1 = 522,5 \text{ nm}$ e $x_2 = 527 \text{ nm}$.

$S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{ex}$, para $x_1 = 576 \text{ nm}$ e $x_2 = 580,5 \text{ nm}$.

O fator pré-exponencial é:

$$a_{00}^{10} = \frac{\nu_{5D_0-7F_1}}{\nu_{5D_0-7F_0}} \frac{(n^2 + 2)^2 S_{5D_0 \rightarrow 7F_1}^{em}}{9n^2 S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}} = 0,97921 \times 0,8920 \times 23,39882 = 20,43782 \Rightarrow \ln \frac{a_{00}^{10}}{\Delta_{00}^{10}}$$

$$= \ln \frac{20,43782}{2,37672} = 2,15167$$

Utilizando o valor de $\Delta\varepsilon_{10} = 379 \text{ cm}^{-1}$ para o íon livre (BINNEMANS, 2015):

$$T = \frac{\Delta\varepsilon_{10}}{k_B} \frac{1}{\ln(a_{00}^{10}/\Delta_{00}^{10})} = \frac{379 \text{ K}}{0,695035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2,15167} = 253,4 \text{ K}$$

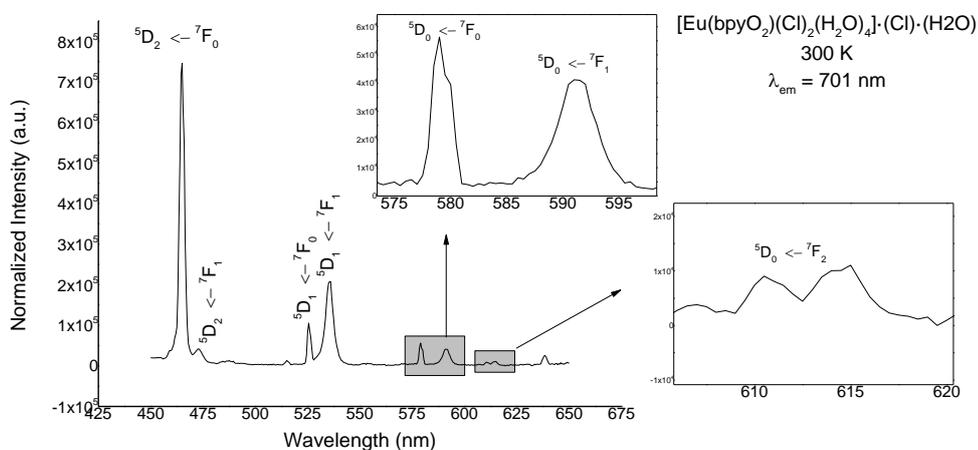
Ou:

$$T = \frac{\Delta\varepsilon_{10}}{k_B} \frac{1}{\ln(a_{00}^{10}/\Delta_{00}^{10})} = \frac{359 \text{ cm}^{-1}}{0,695035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2,15167} = 240,1 \text{ K}$$

Complexo 2 – [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄](Cl)·(H₂O):

O espectro de excitação para o complexo 2 a 300 K com emissão em 701 nm está apresentado na Figura 75.

Figura 75– Espectro de excitação para o complexo 2 a 300 K, com emissão em 701 nm.



Fonte: A autora (2019).

A partir desse espectro, pode obter

$$\Delta_{00}^{20} = \frac{S_{7F_2 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}} = \frac{2209858,9783591}{98710,834559451} = 22,38720$$

$S_{7F_2 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}$, para $x_1 = 456 \text{ nm}$ e $x_2 = 470 \text{ nm}$.

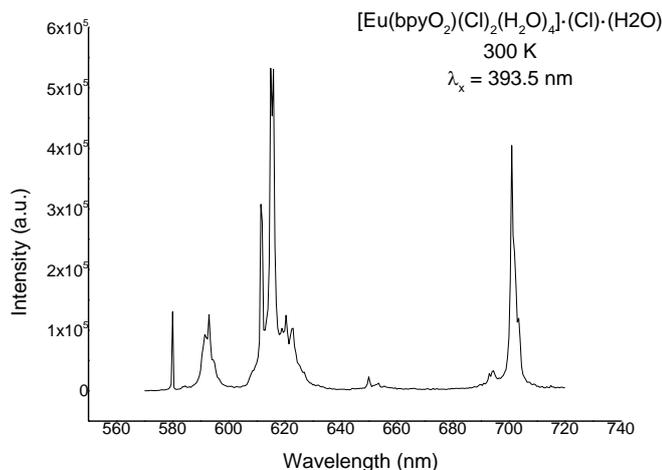
$S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}$, para $x_1 = 577 \text{ nm}$ e $x_2 = 581 \text{ nm}$.

Os dados experimentais das curvas de dispersão para esse complexo mostram um valor do índice de refração em aproximadamente 1.40 para a região de comprimento de onda de 600 nm (a 30 °C). Logo, o fator dielétrico de correção se torna:

$$\frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} = 0,8890$$

O espectro de emissão a 393,5 nm (nível 5L_6 do Eu^{3+}) a 300 K é:

Figura 76– Espectro de emissão para o complexo 1 a 300 K, com excitação em 338 nm.



Fonte: A autora (2019).

$$E \frac{S_{5D_0 \rightarrow 7F_2}^{em}}{S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}} = \frac{2432507,6260408}{67196,952213287} = 36,19967, \text{ com } S_{5D_0 \rightarrow 7F_2}^{em} \text{ tendo os valores } x_1 = 605 \text{ nm e } x_2 =$$

635 nm, e com $S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}$ tendo os valores $x_1 = 579 \text{ nm}$ e $x_2 = 581 \text{ nm}$.

O fator pré-exponencial é:

$$a_{00}^{20} = \frac{\nu_{5D_0 \rightarrow 7F_2}}{\nu_{5D_0 \rightarrow 7F_0}} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \frac{S_{5D_0 \rightarrow 7F_2}^{em}}{S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}} = 0,94055 \times 0,8890 \times 36,19967 = 30,26832 \Rightarrow \ln \frac{a_{00}^{20}}{\Delta_{00}^{20}}$$

$$= \ln \frac{30,26832}{22,38720} = 0,30161$$

A temperatura pode ser predita por meio do valor de $\Delta \varepsilon_{20} = 1043 \text{ cm}^{-1}$ do íon livre (BINNEMANS, 2015):

$$T = \frac{\Delta \varepsilon_{20}}{k_B} \frac{1}{\ln(a_{00}^{20}/\Delta_{00}^{20})} = \frac{1043 \text{ cm}^{-1}}{0,695035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 0,30161} = 4975,4 \text{ K}$$

Ou

$$T = \frac{\Delta \varepsilon_{20}}{k_B} \frac{1}{\ln(a_{00}^{20}/\Delta_{00}^{20})} = \frac{1029 \text{ cm}^{-1}}{0,695035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 0,30161} = 4908,7 \text{ K}$$

Fazendo agora o mesmo procedimento para a_{00}^{10} , com índice de refração $n = 1,40$:

$$\frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} = 0,8890$$

$$E \frac{S_{5D_0 \rightarrow 7F_1}^{em}}{S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}} = \frac{417989,70756722}{67196,952213287} = 6,220367, \text{ com } S_{5D_0 \rightarrow 7F_1}^{em} \text{ tendo os valores } x_1 = 585,5 \text{ nm e } x_2 =$$

600 nm, e $S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{em}$ tendo os valores $x_1 = 579 \text{ nm}$ e $x_2 = 581 \text{ nm}$.

O parâmetro termométrico é:

$$\Delta_{00}^{10} = \frac{S_{7F_1 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}} = \frac{166710,3969079}{98710,834559451} = 1,68888$$

$S_{7F_1 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}$, para $x_1 = 585 \text{ nm}$ e $x_2 = 597,5 \text{ nm}$.

$S_{7F_0 \rightarrow 5D_0}^{\text{ex}}$, para $x_1 = 577 \text{ nm}$ e $x_2 = 581 \text{ nm}$.

O fator pré-exponencial é:

$$\begin{aligned} a_{00}^{10} &= \frac{\nu_{5D_0-7F_1} (n^2 + 2)^2 S_{5D_0 \rightarrow 7F_1}^{\text{em}}}{\nu_{5D_0-7F_0} 9n^2 S_{5D_0 \rightarrow 7F_0}^{\text{em}}} = 0,97906 \times 0,8890 \times 6,220367 = 5,41411 \Rightarrow \ln \frac{a_{00}^{10}}{\Delta_{00}^{10}} \\ &= \ln \frac{5,41411}{1,68888} = 1,16494 \end{aligned}$$

A temperatura pode ser predita por meio do valor de $\Delta\varepsilon_{10} = 379 \text{ cm}^{-1}$ do íon livre (BINNEMANS, 2015):

$$T = \frac{\Delta\varepsilon_{10}}{k_B} \frac{1}{\ln(a_{00}^{10}/\Delta_{00}^{10})} = \frac{379 \text{ K}}{0,695035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1,16494} = 468,1 \text{ K}$$

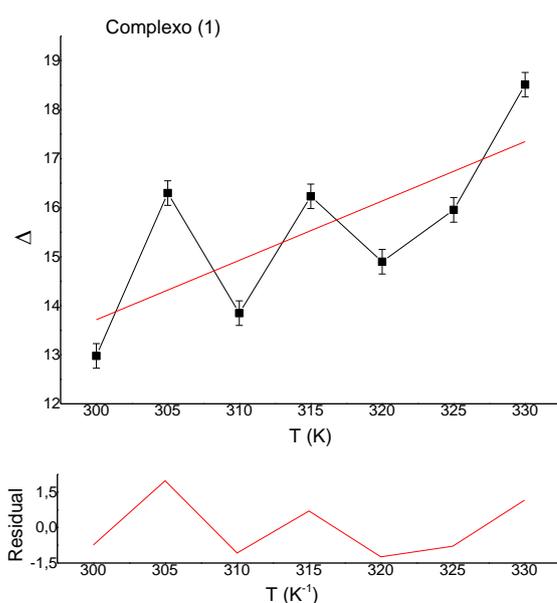
Ou

$$T = \frac{\Delta\varepsilon_{10}}{k_B} \frac{1}{\ln(a_{00}^{10}/\Delta_{00}^{10})} = \frac{361 \text{ K}}{0,695035 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1,16494} = 445,9 \text{ K}$$

APÊNDICE F – MEDIDAS TERMOMÉTRICAS NA FAIXA DE TEMPERATURA CORPORAL

Realizando as medidas de termometria utilizando apenas a faixa aproximada de temperatura corporal (de 300 a 330 K para o complexo **1** e de 300 a 325 K para os complexos **2** e **3**), por meio da razão entre as áreas das intensidades das transições ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_1$ (*Inset B* na Figura 15) dos espectros de excitação, pode-se obter os gráficos do parâmetro termométrico ($\Delta_{01} = \frac{S_2}{S_1}$) *versus* temperatura (K), e realizar o ajuste linear para os complexos **1** e **3** e exponencial do tipo $y = y_0 + Ae^{R_0x}$ para o complexo **2**, conforme mostrado na Figura 77.

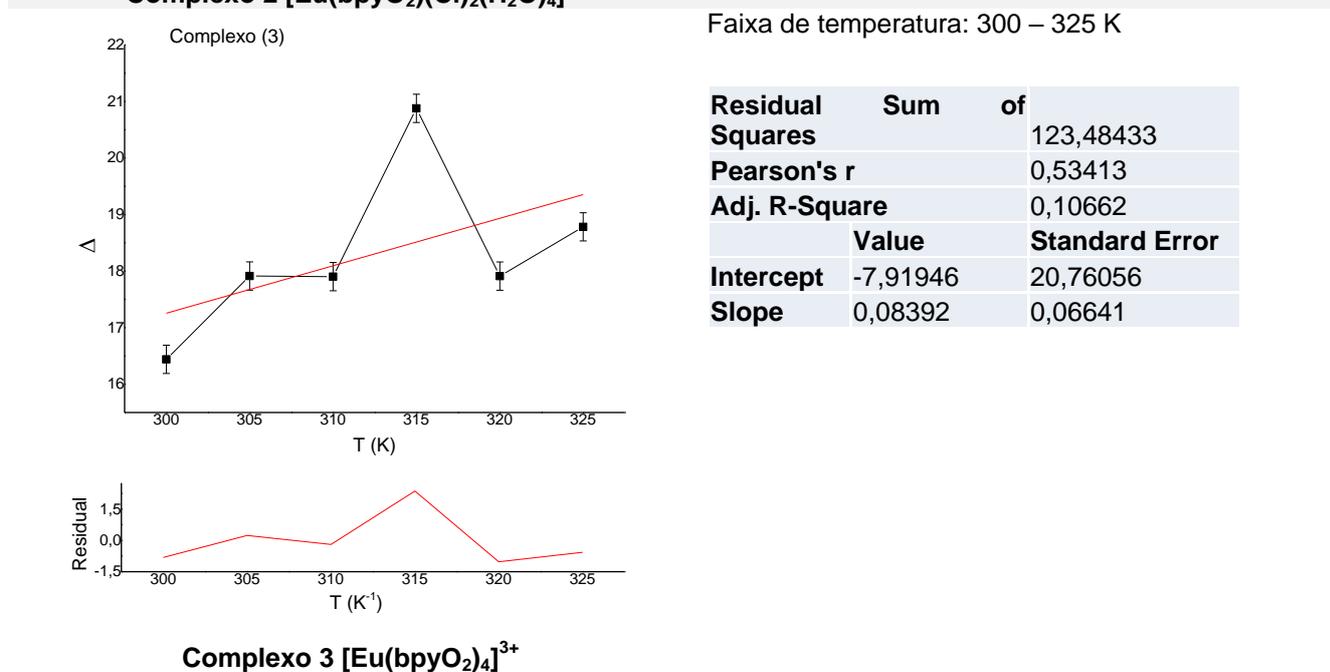
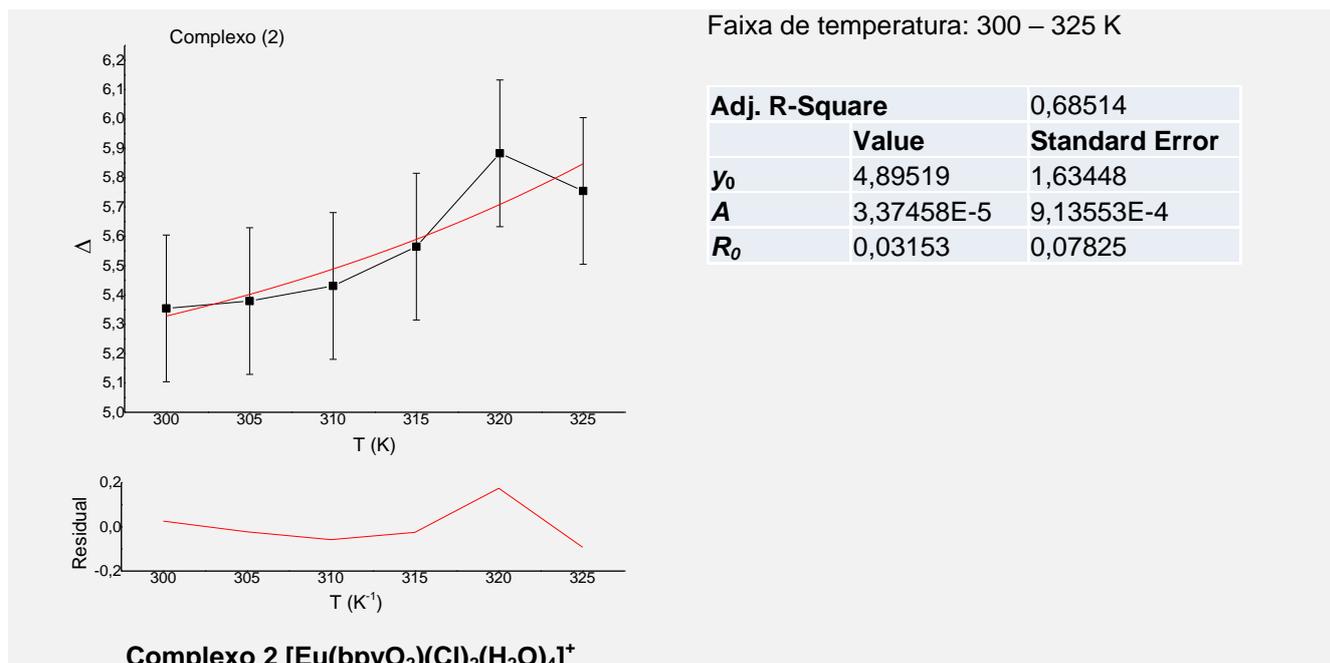
Figura 77– Gráficos de parâmetro termométrico versus temperatura (K) obtidos por meio das áreas das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ e os ajustes lineares dos complexos 1, 2 e 3.



Faixa de temperatura: 300 – 330 K

Residual Squares	Sum of	153,79423
Pearson's r		0,71873
Adj. R-Square		0,41988
	Value	Standard Error
Intercept	-22,62516	16,51602
Slope	0,12113	0,05241

Complexo 1 [Eu(hfa)₃bpyO₂]



Fonte: A autora (2019).

A partir dos quais foi obtido, para os três complexos:

Complexo 1: $S(1) = -22,62516 + 0,12113T$; logo: $\frac{dS}{dT} = 0,12113$.

Complexo 2: $S(2) = 4,89519 + 3,37458 \times 10^{-5} e^{0,03153 T}$; logo: $\frac{dS}{dT} = 1,064 \times 10^{-6} e^{0,03153 T}$.

Complexo 3: $S(3) = -7,91946 + 0,08392T$; logo: $\left| \frac{dS}{dT} \right| = 0,08392$.

Os valores das sensibilidades relativas (S_r) para cada temperatura estão mostrados na Tabela 43.

Tabela 43– Valores de parâmetro termométrico (Δ_{01}) e de sensibilidade relativa (S_r) das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ em cada temperatura estudada para os complexos 1, 2 e 3.

T (K)	Complexo 1		Complexo 2		Complexo 3	
	$\Delta = S_2/S_1$	S_r (% K^{-1})	$\Delta = S_2/S_1$	S_r (% K^{-1})	$\Delta = S_2/S_1$	S_r (% K^{-1})
300	12,976911	0,933427	5,354029	0,254831	16,439243	0,510486
305	16,299022	0,743173	5,379065	0,296957	17,913438	0,468475
310	13,849081	0,874643	5,430560	0,344367	17,901541	0,468786
315	16,232041	0,746240	5,564599	0,393458	20,877469	0,401964
320	14,898214	0,813050	5,882699	0,435735	17,910614	0,468549
325	15,955393	0,759179	5,754452	0,521509	18,782800	0,446792
330	18,509110	0,654434	-	-	-	-

Fonte: A autora (2019).

APÊNDICE G – CÁLCULOS DAS TAXAS A_{01} E A TEMPERATURA

Para o Complexo 1, $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)]$, tem-se:

$$A_{\text{MD},0} = \frac{64\pi^4 D_{\text{MD}}}{3h} \tilde{\nu}_{01}^3 = 2078,0606 \frac{(9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2)(\text{cm}^{-1})^3}{6,62607 \times 10^{-27} \text{ erg s}} \tilde{\nu}_{01}^3 =$$

$$3010,741 \frac{10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}}{10^{-27} \text{ esu}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ s}} \tilde{\nu}_{01}^3 = 3,010741 \times 10^{-12} \tilde{\nu}_{01}^3 \text{ s}^{-1},$$

com $\tilde{\nu}$ em unidades cm^{-1} , e $1 \text{ erg} = 1 \text{ dyne cm} = 1 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ esu}^2 \text{ cm}^{-1}$.

Como o valor calculado de $\tilde{\nu}_{01} = 16909 \text{ cm}^{-1}$, então:

$$A_{\text{MD},0} = \frac{64\pi^4 D_{\text{MD}}}{3h} \tilde{\nu}_{01}^3 = 3,010741 \times 10^{-12} \tilde{\nu}_{01}^3 \text{ s}^{-1} =$$

$$3,010741 \times 10^{-12} \times 16909^3 \text{ s}^{-1} = 14,5555 \text{ s}^{-1} = 14,56 \text{ s}^{-1}.$$

Portanto, a taxa radiativa A_{01} é:

$$A_{01} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{01}^3}{3h} n^3 D_{\text{MD}} = A_{\text{MD},0} n^3 = 14,56 \times [n(T)]^3 \text{ s}^{-1}$$

Tabela 44– Valores da taxa A_{01} (s^{-1}) em função da temperatura para os três complexos estudados.

Temperatura (°C)	A_{01} (s^{-1})		
	Complexo 1	Complexo 2	Complexo 3
30	53,97	40,46	54,57
35	53,89	40,22	54,51
40	53,83	40,00	54,52
45	53,64	39,82	54,39
50	53,56	39,74	54,33
55	53,51	39,67	54,39
60	53,41	39,50	54,25
65	52,30	39,47	54,30
70	52,18	39,13	54,11
75	52,08	38,92	54,07
80	52,89	38,73	54,01
85	52,84	38,58	-
90	52,72	-	-

Fonte: A autora (2019).

APÊNDICE H – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Design of Luminescent Materials Based on Dinuclear Lanthanide Complexes: A Molecular Modeling Approach

Keyla M. N. de Souza^{1,2*}, Juliana A. B. da Silva³, Ricardo L. Longo²

¹PPG-Ciência de Materiais, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, Brazil, ²UFPE, Departamento de Química Fundamental (dQF), Recife, PE, Brazil, ³UFPE, Centro Acadêmico do Agreste, Caruaru, PE, Brazil

*e-mail: keyla.mirelly@gmail.com

Complexes of trivalent lanthanide are being extensively studied because of their wide applications based on their special luminescent and magnetic properties. Dinuclear structures are promising designing platforms because the ion-ion and ligand-ligand, in addition to the ion-ligand, interactions can be tuned to provide unusual and new properties. However, the syntheses of dinuclear lanthanide complexes are very difficult, especially of heteronuclear ones, and molecular modeling tools can aid in their design and predict some of their properties. Thus, two dinuclear complexes $[\text{Ln}(1)\text{-Ln}(2)]_{\text{asy}}$ and $[\text{Eu-Tb}]_{\text{sym}}$, depicted in Figure 1, with different chemical environments were investigated by quantum chemical methods. Complexes $[\text{Ln}(1)\text{-Ln}(2)]_{\text{asy}}$ have asymmetric environments for each site, whereas the $[\text{Eu-Tb}]_{\text{sym}}$ complex has symmetric environments both sites.

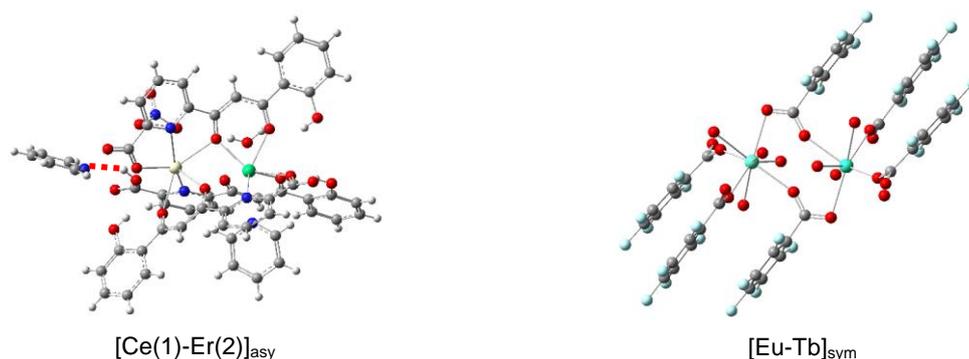


Figure 1: Structures of the $[\text{Ln}(1)\text{-Ln}(2)]_{\text{asy}}$ (left) and $[\text{Eu-Tb}]_{\text{sym}}$ (right) complexes.

These structures were successfully modeled with the B3LYP/MWBx method using the Gaussian09 program. We obtained an energy difference in the 60 to 70 kJ mol^{-1} for discriminating between the $[\text{Ln}(1)\text{-Ln}(2)]_{\text{asy}}$ and $[\text{Ln}(2)\text{-Ln}(1)]_{\text{asy}}$ asymmetric heteronuclear complexes. This discrimination energy has been attributed to the different sizes of cavities formed by the ligands that fit lanthanides with distinct ionic radii. However, we also found that the cavities were able to adjust according to the lanthanide radius and that this observed selectivity may have a strong contribution from the softness/hardness of each cavity. Whereas the entropy difference between the symmetric hetero $[\text{Eu-Tb}]_{\text{sym}}$ and homonuclear ($[\text{Eu-Eu}]_{\text{sym}}$ and $[\text{Tb-Tb}]_{\text{sym}}$) complexes has a significant contribution in explaining the selectivity toward the heterodimeric $[\text{Eu-Tb}]_{\text{sym}}$ structure. These results are relevant for formulating designing principles of lanthanide dimeric complexes synthesis.

The authors are grateful to the Brazilian agencies CAPES, CNPq, FACEPE, FINPEP and PRONEX-FACEPE/CNPq for their financial support and to dQF-UFPE.

Estudo das Equações de Taxa de Materiais Luminescentes de Complexos Binucleares com Íons Lantanídeos

Keyla M. N. de Souza^{*1,2} (PG), Juliana A. B. da Silva³ (PQ), Ricardo L. Longo² (PQ)

*keyla.mirelly@gmail.com

¹PPG-Ciência de Materiais, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

²Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental, Recife, PE.

³Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste, Caruaru, PE

Palavras Chave: lantanídeos, equações de taxa, luminescência, sistemas binucleares.

Introdução

As propriedades fotoluminescentes de complexos com íons lantanídeos (Ln^{3+}) e ligantes orgânicos são relevantes para várias áreas acadêmicas e industriais. Estas propriedades dependem do balanço entre a energia absorvida, dos possíveis decaimentos não-radiativos, das transferências de energia e das taxas de emissão. Para o caso de compostos binucleares $\text{Ln}(1)\text{-Ln}(2)$ há novos processos envolvendo transferência de energia ligante-ligante e metal-metal que ainda são pouco estudados e compreendidos. A versatilidade destes sistemas abre novas oportunidades para o planejamento de novos compostos, entretanto, a sua modelagem e compreensão ficam mais sofisticadas. Neste trabalho modelamos as propriedades luminescentes (tempo de vida τ e rendimento quântico q) de sistemas binucleares resolvendo numericamente as equações de taxa:

$$\frac{d\eta_i}{dt} = \sum_{j \neq i} k_{ji} \eta_j - \sum_{j \neq i} k_{ij} \eta_i$$

em que η_j é a população do estado j , e k_{ij} é a taxa da transição do estado i para o estado j .

Inicialmente serão estudados sistemas binuclear simétricos, em que as equações de taxa são resolvidas com o método de Runge-Kutta de 4ª ordem com passo temporal adaptativo.

Resultados e Discussão

Considerando o sistema binuclear simétrico com 14 estados representado na figura 1, verifica-se que há diversos modos de transferência de energia, e os meios de excitação podem ser diretamente no íon ou então no ligante.

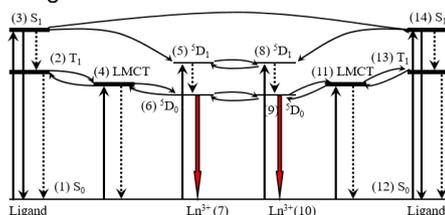


Figura 1. Representação esquemática dos estados para o sistema binuclear.

Ao tratar as taxas para um sistema que envolva absorção pelos ligantes (estados 3 e 14), seguida da transferência de energia para íons $\text{Ln}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$, na ausência de estados LMCT, as populações apresentam simetria, isto é, $\eta_6 = \eta_9$, $\eta_2 = \eta_{13}$, etc. E, por exemplo, a dependência temporal das populações

dos estados emissores 6 e 9 e doadores 2 e 13 estão ilustradas na figura 2.

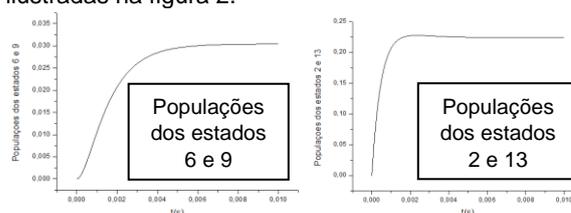


Figura 2. Populações dos estados emissores (6 e 9) e doadores (2 e 13) em função do tempo.

Todos os valores das populações dos outros estados em função do tempo estão de acordo com o esperado, mostrando que a metodologia está bem parametrizada, podendo seguir, portanto, para outros tipos de sistemas.

Os comportamentos de outras situações, tais como a excitação direta no íon e a presença ou não das retrotransferências também foram estudados. Esses resultados já estão sendo úteis em outras etapas da modelagem destes compostos, a saber: (1) obtenção dos valores das taxas, (2) cálculo dos parâmetros de intensidade, (3) modelagem de um sistema hetero-binuclear assimétrico, para, por fim (4) obtenção dos cálculos de rendimento quântico e tempo de vida obtidos a partir de parâmetros puramente teóricos, sem a introdução de dados fenomenológicos.

Conclusões

Esses resultados estão auxiliando no estabelecimento de uma metodologia para a modelagem da luminescência de sistemas homo- e hétero-binucleares, inclusive na determinação das taxas de transição ligante-ligante e metal-metal. Valores teóricos do tempo de vida e rendimento quântico a partir das equações de taxa sem a utilização de dados fenomenológicos é algo inédito, o que contribui para a relevância do trabalho.

Agradecimentos

Às agências CAPES, CNPq, FACEPE, FINPEP, PRONEX-FACEPE/CNPq, e ao dQF e UFPE.

On the dependence of 5D_0 Eu^{3+} lifetime with the excitation wavelength

Keyla M. N. de Souza,^a Juliana A. B. da Silva,^b Marcelo G. Lahoud,^c Rute A. Ferreira,^d Luís D. Carlos,^d and Ricardo L. Longo^e

^a Graduate Program of Materials Science, CCEN - UFPE, Brazil

^b CAA-UFPE, Caruaru, Brazil

^c IQ-Unesp, Araraquara, Brazil

^d Physics Department, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

^e dQF-UFPE, Recife, Brazil

e-mail: keyla.mirelly@gmail.com

Photophysical properties of lanthanides complexes are of great relevance for several academic and industrial areas because of their peculiar and unique features. Amongst these features, the long emission lifetimes ranging from microseconds to milliseconds are important for applications and characterization. Indeed, this is one of the paramount properties of lanthanide complexes and it has been employed in applications and for comparisons of almost all compounds and materials. However, despite being a fundamental property, the determination, use and interpretation of the lifetimes of lanthanide emitting states are still causing some confusion. For instance, it has shown that the lifetime of a given emitting state is dependent upon the excitation wavelength [1], when it can transfer non-radiative energy to another state. In this case, the emission lifetime can increase significantly when these states are near-resonance. Interestingly, the 5D_0 Eu^{3+} emission lifetime (τ) in the $[\text{Eu}(\text{ketoprofen})_3\text{H}_2\text{O}]$ complex decreases when the excitation wavelength is varied from 560 nm to 465 nm [2]. More specifically, τ (in 10^{-3} s) was determined as 0.689, 0.644 and 0.594 when excitation occurred at 560, 525 and 465 nm, respectively. When the excitation decreases wavelengths shorter than 395 nm, the lifetime increases and becomes constant at ca. 0.68×10^{-3} s. The main goal of this contribution is to understand and explain these observations. Noteworthy that it was proposed that there are strong vibronic coupling in this complex. Thus, we propose that the radiative emission (A_{tot}) of the 5D_0 would be expressed as $A_{\text{tot}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{vib}}$, namely, the usual Judd-Ofelt electric dipole contribution plus the vibronic coupling term to the radiative transition rate. Because of the strong vibronic coupling between states near the ligand triplet states, the contribution of A_{vib} would be significant, increasing the radiative rate, and thus decreasing the emission lifetime ($\tau = 1/A_{\text{tot}}$). Whereas, excitations at wavelengths removed from the ligand triplet states would generate a negligible contribution from the A_{vib} and thus making the emission lifetime independent of the excitation wavelength. Currently, we are working in calculating the structures at triplet and singlet states as well as the appropriate equations for the radiative rate taking into accounts these contributions.

References

- [1] Ferreira, R. A.; Nolasco, M.; Roma, A. C.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; Carlos, L. D., *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 12130-12139.
 [2] Lahoud, M. G.; Frem, R. C. G.; Gálico, D. A.; Bannach, G.; Nolasco, M. M.; Ferreira, R. A.; Carlos, L. D., *J. Lumin.*, 2015 (submitted to publication).



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Nanothermometry based on intra-configurational intensities of excitation spectra using lanthanide materials

Keyla M. N. de Souza (PG),¹ Juliana A. B. da Silva (PQ),² Rodolfo R. N. da Silva (PG),^{3,4} Rute F. André (PQ),³ Luís D. Carlos (PQ),³ Ricardo L. Longo (PQ),^{4*}

keyla.mirelly@gmail.com; longo@ufpe.br

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ²Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru-PE; ³Department of Physics, University of Aveiro, Aveiro, Portugal; ⁴Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Keywords: nanothermometry, lanthanide materials, excitation spectra, luminescence.

INTRODUCTION

Thermometry at the nanoscale has become commercially relevant and has attracted intense research. Due to their peculiar photophysical properties, materials and compounds based on lanthanide ions are being employed in developing nanothermometers that attempt to fulfill properties like, well-established state equation (primary thermometer), self-calibration, high relative sensibility, high spatial and temporal resolutions. We propose, for the first time, the application of the excitation spectra of complex: **1** [Eu(hfa)₃bpyO₂]^[1], novel **2** [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺^[2], and **3** [Eu(bpyO₂)₄]³⁺^[2], to obtain thermometric parameters (Δ) with those properties and to elaborate new thermometers in the nanoscale with high relative sensibility.

METHODS

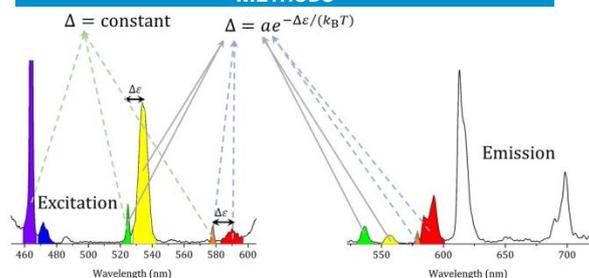


Figure 1. Typical excitation (left panel) and emission (right panel) spectra of Eu³⁺ based compounds and materials. The excitation spectrum is monitored at the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition (ca. 615 nm) and the emission spectrum is obtained by exciting at the ⁷F₀ → ⁵L₆ transition (ca. 395 nm). The shaded areas refer to the integration of the excitation and the emission bands used as thermometric parameter and calibration, respectively.

The methodology proposed allows to predict the temperature (primary thermometer) and a thermometric parameter that is constant with temperature (self-reference), as depicted in Fig. 1.

RESULTS

By solving the rate equations, it is shown that the thermometric parameter Δ obtained by the ratio of intensities (areas) in the excitation spectra can be expressed, for instance, the ⁷F₁ → ⁵D₁ and ⁷F₀ → ⁵D₁ transitions, as

$$\Delta_{01} = \frac{S_{7F_1 \rightarrow 5D_1}^{ex}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{ex}} = a_{01} e^{-\Delta \varepsilon_{01}/(k_B T)} \quad (1)$$

where $\Delta \varepsilon_{01} = E(^7F_1) - E(^7F_0)$, and the pre-exponential factor a_{01} can be determined from the areas in the emission spectra. From Eq. (1), the predicted temperatures for complex **1** are in excellent agreement with the measured temperature (thermocouple) in the range of 100 to 350 K. The ⁷F₁ → ⁵D₀ and ⁷F₀ → ⁵D₀ transitions can also be used and should predict the same temperature, thus allowing for an improve accuracy. The relative sensibility is also known and depends $\Delta \varepsilon$. Other transitions, such as the ⁷F₀ → ⁵D₂ and ⁷F₀ → ⁵D₁, define thermometric parameters that are constant in this temperature range, allowing for self-calibration.

CONCLUSIONS

This primary nanothermometer employs an excitation source that does not affect the temperature of the sample and could become an important alternative to ratiometric luminescent methods based on upconversion processes by laser excitation in the NIR spectral range. It is based on simple principles and simple experimental setup. Different systems are being employed, especially nanocrystals and nanoparticles, where emissions from high-lying Eu³⁺ excited states (e.g., ⁵D₁ and ⁵D₂) are observed.

REFERENCES

- S. V. Eliseeva, D. N. Pleshkov, K. A. Lyssenko, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bünzli, N. P. Kuzmina, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 5137–5144.
- O. L. Malta, J. Legendziewicz, E. Huskowska, I. Turowska-Tyrk, R. Q. Albuquerque, C. de M. Donegá, F. R. G. e Silva, *J. Alloys Compd.*, 2001, 323–324, 654–660.
- K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, 4283–4374.

ACKNOWLEDGEMENTS

UFPE, CAPES, PDSE/CAPES, CNPq, FACEPE.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

On the structure of dinuclear lanthanide complexes and the selectivity towards heterodinuclear species based on molecular modeling

Keyla M. N. de Souza (PG),¹ Lucelma P. de Carvalho (PG),² Juliana A. B. da Silva (PQ),² Ricardo L. Longo (PQ)^{3*}

lucelmacarvalho@gmail.com; longo@ufpe.br

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ²Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru-PE; ³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Keywords: Lanthanides, DFT, Thermochemistry, Polyhedron structure, Coordination chemistry.

INTRODUCTION

Homo- and heterodinuclear lanthanide complexes are important platforms for studying lanthanide-lanthanide (Ln-Ln) interactions and how they affect their luminescent and magnetic properties. In this context, dinuclear structures are promising designing platforms because the ion-ion and ligand-ligand, in addition to the ion-ligand, interactions can be tuned to provide unusual and new properties¹. Given the relevance of heterodinuclear complexes with symmetric or equivalent sites, [LnLn']_s, in ascertaining and quantifying the interactions between the lanthanide ions as well as in their potential applications, we present a computational modeling of [(H₂O)₃L₂LnL₂Ln' L₂(H₂O)₃] ≡ [LnLn']_s complexes with L = F₅C₆COO⁻ (pfb⁻) to describe the selectivity toward the heterodinuclear structure instead of the homodinuclear one, and to comprehend the origin of this selectivity based on their molecular properties. We expect that this study can provide insights into this selectivity and aid in the synthesis of new heterodinuclear compounds².

METHODS

The [LnLn']_s complexes with Ln and Ln' = Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, were modeled by DFT (WB97XD, APFD, B3LYP, B3LYP-D3, and B97-D3) and Sparkle/SE (SE = AM1, PM3, and PM7) methods. The SMD approach was employed to describe the solvent effects (water).

RESULTS

The Sparkle methods underestimated the Eu-O distances in the coordination polyhedron and the APFD and WB97XD functionals were also unable to reproduce some experimental structural features³. Selectivity toward the homo- and heterodinuclear species was quantified by the Gibbs energy, where calculated values of the selectivity Gibbs energy, Δ_{sel}G, as well as some other contributions are presented in Table 1.

Table 1: Calculated selectivity Gibbs energy in solution, Δ_{sel}G, the gas phase selectivity enthalpy, Δ_{sel}H_g, entropy, Δ_{sel}S_g, electronic energy, Δ_{sel}E_g, thermal corrections to the internal energy, Δ_{sel}U_{therm}, and the solvation Gibbs energy variation, ΔΔ_sG, obtained for the [LnLn]_s + [Ln'Ln']_s ⇌

2[LnLn']_s reaction. All values in kJ mol⁻¹, except Δ_{sel}S in J mol⁻¹ K⁻¹, calculated at 25 °C and 1 atm, except when indicated.

Property	[EuGd] _s	[GdTb] _s	[EuTb] _s
Δ _{sel} E _g	-0.27	-0.02	-26.5
Δ _{sel} U _{therm}	-0.15	-0.08	0.25
Δ _{sel} U _{therm} ^{a)}	-0.14	0.07	0.20
Δ _{sel} U _{therm} ^{b)}	0.37	0.34	-0.64
Δ _{sel} H _g	-1.04	-0.97	-6.45
Δ _{sel} S	-23.51	-23.14	-25.66
Δ _{sel} S ^{a)}	1.60	0.84	-5.15
Δ _{sel} S ^{b)}	-0.08	-0.08	0.52
ΔΔ _s G	-6.78	-7.22	1.62
Δ _{sel} G	-0.18	-0.42	-16.9
Δ _{sel} G (80 °C)	1.10	0.85	-15.5

^{a)} Disregarding the lowest 38 vibrational modes ($\tilde{\nu} < 100 \text{ cm}^{-1}$).

^{b)} Disregarding the lowest 176 vibrational modes ($\tilde{\nu} < 620 \text{ cm}^{-1}$).

CONCLUSIONS

The driving force for the selectivity toward the [EuTb]_s complex was the reaction (electronic) energy, whereas the solvation and entropic contributions were the most relevant for the reaction involving the formation of [EuGd]_s and [GdTb]_s. These results provide guidelines for the rational design and synthesis of new heterodinuclear lanthanide complexes with identical coordination sites.

REFERENCES

- C.K. Oliveira, V.P. de Souza, L.L. da Luz, J.R.M. Vicenti, R.A. Burrow, S. Alves Jr., R.L. Longo, I. Malvestiti, *J. Lumin.*, 2016, 170, 528-537.
- K. M. N. de Souza, L. P. de Carvalho, J. A. B. da Silva, R. L. Longo, *Inorg. Chim. Acta*, 2019, 494, 65-73.
- A.S. Kalyakina, V.V. Utochnikova, I.S. Bushmarinov, I.V. Ananyev, I.L. Eremanov, D. Volz, F. Ronicke, U. Schepers, R.V. Deun, A.L. Trigub, Y.V. Zubavichus, N.P. Kuzmina, S. Brase, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 17921-17932.

ACKNOWLEDGEMENTS

UFPE, CAPES, PDSE/CAPES, CNPq, FACEPE.