



* B R 1 0 2 0 2 2 0 2 1 9 7 9 A 2 *

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102022021979-6 A2

(22) Data do Depósito: 28/10/2022

(43) Data da Publicação Nacional:
14/05/2024

(54) **Título:** TERMÔMETRO PRIMÁRIO E AUTORREFERENCIADO BASEADO NO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS

(51) **Int. Cl.:** G01K 11/14.

(52) **CPC:** G01K 11/14; G01K 2211/00.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO; UNIVERSIDADE DE AVEIRO.

(72) **Inventor(es):** RICARDO LUIZ LONGO; KEYLA MIRELLY NUNES DE SOUZA; RODOLFO RODRIGUES NUNES DA SILVA; LUÍS ANTÓNIO FERREIRA MARTINS DIAS CARLOS; MARIA RUTE DE AMORIM E SÁ FERREIRA ANDRÉ; CARLOS ANTÓNIO DELGADO SOUSA BRITES; JULIANA ANGEIRAS BATISTA DA SILVA.

(57) **Resumo:** TERMÔMETRO PRIMÁRIO E AUTORREFERENCIADO BASEADO NO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS. A invenção refere-se a um novo termômetro primário e autorreferenciado baseado no espectro de excitação de íons lantanídeos, e seu espectro de emissão para o caso de primário-S. A abordagem é pioneira e fornece dois tipos de termômetros primários luminescentes: i) primário-T, que utiliza um parâmetro termométrico determinado em uma temperatura conhecida e ii) primário-S, que determina um fator constante da equação termométrica a partir do espectro de emissão. Com um único espectro de excitação são obtidos inúmeros termômetros primários-T e autorreferenciados (parâmetros termométricos não variam com a temperatura). E, se o espectro de emissão estiver disponível obtém-se termômetros primários-S, que não precisam ser calibrados em temperatura conhecida. Estes termômetros são baseados em princípios físicos fundamentais como equações de taxa e estado estacionário, que fornecem equações termométricas analíticas e simples. A sensibilidade térmica relativa também é obtida analiticamente. Esta técnica não causa interferência na medição da temperatura, pois a fonte de excitação não é intensa o suficiente para aquecer a amostra. Foram implementados e validados 15 termômetros primários-T, 03 primários-S e 05 autorreferenciados para complexo com Eu(III) e testados para outro (...).

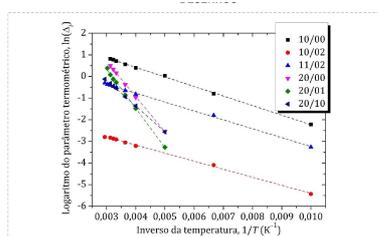


Figura 1

TERMÔMETRO PRIMÁRIO E AUTORREFERENCIADO BASEADO NO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS

Campo da invenção

[001] A invenção refere-se a um novo termômetro primário e autorreferenciado baseado no espectro de excitação de íons lantanídeos e seu espectro de emissão (sem necessidade de calibração em temperatura conhecida). A abordagem é pioneira e pode fornecer dois tipos de termômetros primários luminescentes: i) primário-T, que utiliza um parâmetro termométrico determinado em uma temperatura conhecida e ii) primário-S, que determina um fator constante da equação termométrica a partir do espectro de emissão. O termômetro desenvolvido tem aplicação em diversas indústrias (e.g., microeletrônica, monitoramento meio ambiente), em ICTs (e.g., metrologia), laboratórios (e.g., análises, terapias, monitoramentos) etc. Por exemplo, a termometria por luminescência em micro- e nanoescala é fundamental para a investigação dos processos de transferência de calor, especialmente aqueles que ocorrem em organelas, células e tecidos, tendo aplicações terapêuticas como na medição e controle da temperatura local em terapias hipertermiais, bem como para o design, aprimoramento e otimização de novos circuitos eletrônicos com melhor dissipação de calor, relevante para a indústria microeletrônica. Inúmeros processos industriais envolvendo micro-óptica, fotônica, microfluídica e nanomedicina serão beneficiados pelo desenvolvimento de termômetros primários autorreferenciados sem contato e resolução micrométrica. A termometria, especialmente em escala micro- e nanométrica, é fundamental em metrologia, para vencer barreiras metrológicas que estão substituindo gradativamente as barreiras tributárias.

Fundamentos da invenção

[002] Os termômetros primários-T disponíveis utilizam a razão das intensidades integradas de emissão de níveis excitados, termicamente acoplados e populados via conversão ascendente de energia com uma fonte de excitação laser. O termômetro

mais estudado e caracterizado emprega a razão das intensidades integradas de emissão das transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ que são níveis excitados do Er(III) como parâmetro termométrico Δ [0088, 0089]. Estes níveis excitados são termicamente acoplados e populados via conversão ascendente de energia por íons Yb(III) ou Nd(III) excitados com uma fonte laser em 980 nm ou 808 nm. Esta fonte de excitação tem elevada densidade de potência que causa o aquecimento da amostra. Assim, em uma temperatura conhecida T_0 , o parâmetro termométrico é determinado para valores decrescentes da densidade de potência do laser e Δ_0 é obtido por extrapolação. A temperatura é prevista por um único parâmetro termométrico Δ com a equação: $T = [T_0^{-1} - (k/\Delta E) \ln(\Delta/\Delta_0)]^{-1}$, definida pelos valores de T_0 e Δ_0 , enquanto ΔE pode ser obtido a partir dos baricentros das transições. O desempenho deste termômetro foi investigado recentemente e mostrou-se confiável e com incertezas estimadas entre 0,15 e 0,45 K [0089].

[003] A invenção emprega espectro de excitação e não utiliza fonte de excitação laser, não causando aquecimento da amostra ou interferência com a medição da temperatura. A temperatura é prevista por pelo menos quinze parâmetros termométricos, cujas constantes das equações termométricas são obtidas em uma única temperatura conhecida sem a necessidade de realizar nenhum procedimento de extrapolação. Os níveis de energia empregados estão termicamente acoplados ao estado fundamental e não aos estados excitados. Portanto, não apresenta as limitações associadas à população de níveis excitados dos termômetros primários-T baseados em conversão ascendente de energia.

[004] O primeiro termômetro potencialmente primário-S emprega a razão das intensidades de emissão das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ do Eu(III) quando o nível 5D_0 é populado a partir dos níveis termicamente acoplados 7F_0 e 7F_1 ou 7F_2 . A equação termométrica apresenta a forma exponencial: $\Delta = Ae^{-\Delta E/(kT)}$, em que o fator A pode ser determinado a partir da razão das áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ou ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ no espectro de emissão [0090]. Este trabalho desencadeou investigações similares explorando as razões destas intensidades em outros sistemas com Eu(III) [0091-0093], bem como outros íons lantanídeos: Pr(III) [0094], Nd(III) [0095]

e Tb(III) [0096]. Entretanto, nenhum destes trabalhos usam a equação termométrica para prever a temperatura e, portanto, é um potencial termômetro primário.

[005] A invenção utiliza o espectro de excitação para determinar pelo menos três parâmetros termométricos e o espectro de emissão para a determinação das constantes nas equações termométricas. A temperatura foi prevista por pelo menos grandezas de um único espectro de excitação e de emissão sem a necessidade de realizar a calibração em uma temperatura conhecida.

[006] Todos os termômetros primários-T e os potencialmente primários-S conhecidos foram implementados em nanopartículas (ou nanocristais) inorgânicos.

[007] A invenção do termômetro primário autorreferenciado baseado no espectro de excitação foi implementado, testado e validado em complexos moleculares de íon lantanídeo, e.g., Eu(III), bem como em nanopartículas inorgânicas de oxifluoreto de bismuto e de óxido de ítrio.

[008] Nenhum dos (potenciais) termômetros primários conhecidos utilizam equações termométricas fundamentadas em teorias e modelos físicos consistentes e apropriados. Apenas supõem que os níveis de interesse são acoplados termicamente e descritos pela distribuição de Boltzmann. Não demonstram, portanto, que as populações destes níveis são governadas por somente excitações térmicas.

[009] A invenção do termômetro primário autorreferenciado está fundamentada na consideração de um conjunto completo e consistente de níveis que descrevem as transições 4f-4f em íons lantanídeos. As equações de taxa referentes a este conjunto de níveis são resolvidas analiticamente utilizando a aproximação de estado estacionário, o que requer que a fonte de excitação seja contínua e com baixa densidade de potência para garantir que ocorrem somente processos lineares. Com isso, as equações termométricas que descrevem os termômetros desta invenção possuem uma fundamentação física sólida e consistente, especialmente quando aplicada às transições 4f-4f em íons lantanídeos, que satisfazem todas as aproximações e considerações utilizadas para deduzir as equações termométricas.

[0010] Esta falta de termômetros primários bem fundamentados para medições de temperatura em escala micro- e nanométrica mostra a relevância, originalidade e inovação no desenvolvimento de novos parâmetros termométricos baseados nas transições nos íons lantanídeos com viabilidade de novos termômetros primários. Não há qualquer termômetro, primário ou não, baseado no espectro de excitação que realizam previsão da temperatura.

[0011] Os termômetros primários e autorreferenciados desta invenção são caracterizados pela simplicidade, robustez e inovação. Outros trabalhos, além dos supracitados, envolvem a utilização de sistemas com emissão dupla por meio do espectro de emissão (E_u e T_b , por exemplo) ou a utilização dos tempos de vida de luminescência. Alguns exemplos mais recentes são:

[0012] A razão entre as transições do íon $Tb(III)$ foi utilizada no método “Luminescence Intensity Ratio” (LIR) para a obtenção de um termômetro que forneça temperaturas na faixa de -25 a 350 °C, após calibração [0097].

[0013] Obtenção de um termômetro luminescente na faixa de 293 a 873 K (após calibração) utilizando as transições do íon $Pr(III)$ dopado em uma matriz cerâmica $Ba(Zr_{0.16}Mg_{0.28}Ta_{0.56})O_3$ [0098].

[0014] Construção de um termômetro baseado nas emissões nas regiões do verde e vermelho por conversão ascendente de íons $Er(III)$ em matriz de óxido de gálio [0099].

[0015] Dependência da temperatura e avaliação dos parâmetros termométricos entre as transições $5d \rightarrow 4f$ em nanopartículas $Sr_2(Ge_{0.5}, Si_{0.5})O_4:0.05\%Pr$ [00100].

[0016] Híbridos orgânicos-inorgânicos com íons $Eu(III)$ e $Tb(III)$ foram utilizados em detecção de temperatura a partir de códigos QR. O parâmetro termométrico envolveu a razão entre as intensidades de emissão dos respectivos íons: $\Delta = I_{Tb}/I_{Eu}$ [00101].

[0017] Desenvolvimento de um nanotermômetro a partir de nanopartículas de $Er(III)$ dopadas com $Tm(III)$. O parâmetro termométrico utilizado foi a razão entre as intensidades integradas das transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Um termômetro

secundário Tm(III)/Er(III) foi utilizado para calibração, baseado nas intensidades das transições Tm(III) $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e Er(III) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [00102].

[0018] Parâmetro termométrico com elevada sensibilidade relativa ($> 4\% K^{-1}$) foi obtido a partir da razão das intensidades de emissão de Tb(III) $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em complexos tetraquis de benzoiltrifluoroacetato [00103].

[0019] A termometria via luminescência de lantanídeos foi revisada em 2016 [00104] e mostrou que não há trabalhos envolvendo espectroscopia de excitação, assim como em recente revisão apresentando os principais avanços em termometria por luminescência de íons lantanídeos em redes metal-orgânicas [00105]. Ainda, algumas patentes encontradas que envolvem o desenvolvimento de (nano)termômetros são:

[0020] Nanopartículas poliméricas à base de poli(n-isopropilacrilamida (PNIPAM), nanotermômetro luminescente raciométrico e usos. **BR 102017016703-8 A2**.

[0021] Luminescent organic/inorganic matrix, method for the production thereof and luminescent molecular thermometer based on said matrix. **US2012183012 (A1)**.

[0022] Nanoparticle thermometry and pressure sensors. **US 2005/0169348A1**.

[0023] Nanoparticle thermometry and pressure sensors. **US 2007/0189359A1**.

[0024] A luminescence detector for temperature measurement and a method of non-contact temperature measurement of the objects. **WO 2017/160174 A1**.

[0025] Mn (manganese) $^{4+}$ -Sm $^{3+}$ Co-doped antimonate fluorescent temperature probe material and preparation method and application thereof. **CN113403075A**.

[0026] Thermochromic fluorescent temperature measuring material and preparation method and application thereof. **CN113462389A**.

[0027] Luminescent detector intended for measurement of temperature and method for contactless measurement of objects temperature. **PL232860B1**.

[0028] Halophosphate phosphor and white light emitting device. **CN102686700B**.

[0029] A kind of hot-quenching of luminescent material is gone out application of the behavior in temperature indicator and lamps and lanterns. **CN108279077A**.

[0030] Nenhuma das patentes mencionadas realiza a medição da temperatura sem a calibração em temperaturas conhecidas ou a calibração em uma única temperatura conhecida. Nenhuma delas utiliza dados do espectro de excitação para a determinação da temperatura.

[0031] Não foram encontrados artigos ou patentes que abordem a medição da temperatura ou de termômetros (primários ou secundários) por meio do espectro de excitação, tampouco que a predição da temperatura possa ser realizada a partir de duas equações termométricas com vários parâmetros termométricos simultâneos, a partir de um único tipo de sistema, utilizando o espectro de excitação (termômetros primários-T) e espectro de emissão (termômetros primários-S) e que ainda sejam autorreferenciados.

Problema técnico, distinções e benefícios.

[0032] O levantamento sobre o desenvolvimento de termômetros primários sem contato e não invasivos apontou somente 09 trabalhos que satisfazem, parcialmente, estas condições [0088-0090, 00101, 00102, 00106-00110]. Estes trabalhos utilizam somente um parâmetro termométrico e podem ser agrupados por tipo de parâmetro termométrico utilizado: posição do máximo de emissão de nanopartículas de semicondutores [0089, 0090] e razões de intensidades de emissão envolvendo estados termicamente acoplados. Tais trabalhos possuem várias limitações e problemas técnicos que são solucionados pela presente invenção [0088-0090, 00101, 00106-00110].

[0033] Os termômetros do primeiro grupo utilizam uma equação termométrica empírica com três parâmetros. Um deles é determinado em temperaturas criogênicas (15 K), enquanto os outros dois são ajustados para reproduzir temperaturas conhecidas no intervalo de interesse. Estas características tornam difícil ou até impossível a transferência desta calibração para diferentes meios. Os termômetros do segundo grupo são baseados em equação termométrica do tipo exponencial e dependem de

dois parâmetros que são determinados a partir de uma temperatura conhecida [0088, 00108-00110], primários-T, ou de medidas espectroscópicas adicionais [0090], primários-S. Com isso, podemos identificar diversos problemas técnicos e dificuldades que esta invenção consegue resolver:

[0034] Todos os sistemas disponíveis utilizam apenas um parâmetro termométrico a partir da medição do espectro.

[0035] No caso do termômetro primário-S [0090], é possível utilizar dois comprimentos de onda de excitação diferentes e obter dois parâmetros termométricos. Esta limitação implica na falta de robustez destes termômetros, por exemplo, na sua precisão e na sua autorreferência.

[0036] A presente invenção resolve estas deficiências por poder empregar, com um único espectro de excitação, pelo menos 15 parâmetros termométricos para termômetros primários-T e 03 termômetros primários-S, quando o espectro de emissão estiver disponível. Com isso, a precisão com que a temperatura é predita aumenta significativamente uma vez que vários parâmetros termométricos obtidos são obtidos de uma única vez e precisam fornecer a mesma temperatura. Ainda, do mesmo espectro de excitação, pelo menos 05 termômetros autorreferenciados são obtidos, pois estes parâmetros termométricos não variam com a temperatura e são, portanto, muito importantes para verificar a estabilidade das medições.

[0037] A falta de robustez devido ao uso de somente um parâmetro termométrico que implica em regiões espectrais restritas, estando então suscetíveis às interferências do meio. Por exemplo, termômetros primários-T baseados na conversão ascendente de energia entre Er(III):Yb(III) em nanopartículas de NaYF₄ dopadas utilizam excitações em 808 nm ou 980 nm, e detectam emissões no intervalo espectral 510-570 nm.

[0038] O termômetro primário-S que utiliza a razão entre as intensidades de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ do Eu(III) em nanocristais de Y₂O₃ dopados está limitado à detecção da emissão da banda em 710-715 nm quando excitado em 580 nm ou 611 nm. Além disso, devido ao fato do íon Eu(III) estar em dois sítios cristalográficos distintos, há a necessidade de uma análise espectral detalhada para a obtenção das

áreas correspondentes às intensidades integradas. Estes exemplos mostram que os termômetros primários disponíveis atualmente não são robustos quanto às interferências espectrais, pois se o meio absorver ou emitir nas regiões espectrais de excitação e emissão dos termômetros, não há opções para alternar entre parâmetros termométricos e evitar as interferências do meio.

[0039] A presente invenção de termômetros primários é robusta e pode resolver problemas referentes às interferências do meio. A invenção tem pelo menos 15 parâmetros termométricos para medição da temperatura no intervalo espectral entre 450 e 640 nm. Utilizando sistemas inorgânicos, este intervalo espectral pode ser expandido para 300-640 nm e conseqüente aumento do número de parâmetros termométricos disponíveis. Logo, as interferências do meio na excitação do sistema podem ser removidas simplesmente pela escolha dos parâmetros termométricos mais adequados. A interferência na região espectral da detecção da emissão em 700 nm também pode ser removida realizando o monitoramento do espectro de excitação em 612 nm que corresponde à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ hipersensível, geralmente muito intensa, do Eu(III) ou em 595 nm devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Entretanto, a escolhas destes dois últimos comprimentos de onda de monitoramento do espectro de excitação inviabiliza os termômetros primários-S associados às transições $^7F_2 \rightarrow ^5D_0$ e $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$.

[0040] Todos os sistemas disponíveis são baseados em nanopartículas ou nanocristais inorgânicos, o que acarreta limitações devido aos seus tamanhos (nanométrico), composições químicas (inorgânica) e síntese. Partículas com tamanho de dezenas ou centenas de nanômetros podem apresentar dificuldades em atravessar barreiras como membranas celulares ou canais em microcircuitos. A sua composição inorgânica pode também dificultar sua conjugação às estruturas de vetorização que direcionem o termômetro a um alvo específico de interesse, por exemplo, meio intracelular ou até uma dada organela.

[0041] Uma solução técnica para a vetorização das nanopartículas consiste, por exemplo, em envolvê-las em camadas lipídicas que mimetizam sistemas biológicos. Entretanto, este procedimento adiciona etapas complicadas na preparação do termômetro, além de encarecer seus custos de produção e estabilidade. As sínteses

das nanopartículas ou nanocristais requerem um controle rigoroso e cuidadoso para garantir uniformidade de tamanho das partículas, bem como das suas composições, estruturas e morfologias.

[0042] A invenção do termômetro baseado no espectro de excitação de Eu(III) resolve estes problemas técnicos e limitações, pois tem dimensões moleculares (e.g., complexos com dimensões da ordem de dezenas de ångströms $\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$) e contém subunidades orgânicas (ligantes) que podem ser funcionalizadas para conjugação com estruturas de vetorização.

[0043] A flexibilidade e robustez desta invenção podem ser demonstradas pelo termômetro baseado no complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ que apresentou comportamento e desempenho quase idêntico àquele estudado em detalhe: $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$, com a vantagem de não conter ligantes beta-dicetonatos que podem sofrer fotodegradação quando irradiados por ultravioleta.

[0044] As sínteses destes complexos estão muito bem estabelecidas e são muito simples, pois envolve apenas o refluxo da solução contendo o sal de lantanídeo, os ligantes e o controle do pH. Estas sínteses apresentam elevados rendimentos, geralmente maiores que 80%. A purificação também é muito simples e barata, pois é realizada pela simples lavagem com solventes comuns do produto da reação.

[0045] A robustez desta invenção também pode ser demonstrada pelo excelente desempenho dos termômetros primários baseados na excitação do Eu(III) em nanopartículas inorgânicas, a saber, nanopartículas de oxifluoreto de bismuto e de óxido de ítrio dopadas com Eu(III).

[0046] O termômetro primário luminescente com maior potencial e mais aplicações atualmente é baseado na razão entre as emissões de estados excitados de íons lantanídeos, e.g., Er(III), populados por processos de conversão ascendente de energia via transferência de excitação por outro íon lantanídeo, e.g., Yb(III) ou Nd(III). Este termômetro foi implementado e testado com nanopartículas, e.g., MYF_4 , com $\text{M} = \text{Li(I)}$ ou Na(I) , e a temperatura prevista por este termômetro primário-T utiliza a seguinte equação: $T = [T_0^{-1} - (k/\Delta E) \ln(\Delta/\Delta_0)]^{-1}$, em que ΔE pode ser obtido a partir dos

baricentros das transições, enquanto o parâmetro termométrico Δ_0 é obtido em uma temperatura conhecida T_0 realizando a sua medição em valores decrescentes de densidades de potência da fonte de excitação e realizando a extrapolação para densidade de potência nula. Este procedimento é necessário, pois o processo de conversão ascendente de energia requer uma fonte de excitação laser de elevada densidade de potência, o que causa o aquecimento da amostra.

[0047] A menor densidade de potência que fornece sinal adequado para obter o parâmetro termométrico de interesse Δ ou este mesmo procedimento de extrapolação é utilizado obter Δ e prever a temperatura. Contudo, ambas medições causam o aquecimento da amostra e, portanto, interfere com a temperatura da amostra, caracterizando assim um procedimento invasivo de medição da temperatura.

[0048] A presente invenção utiliza como fonte de excitação lâmpada comum de espectrofluorímetros (e.g., lâmpada CW de arco de Xe de 450 W) que não causam aquecimento da amostra durante sua incidência. Portanto, os parâmetros termométricos são obtidos diretamente do espectro de excitação, sem a necessidade de extrapolação e sem a interferência com a temperatura da amostra. Com isso, resolve o problema técnico dos termômetros baseados em conversão ascendente de energia e constitui-se um termômetro primário-T verdadeiramente não invasivo.

[0049] Alguns termômetros apresentam sonda dupla, em que uma sonda emprega um parâmetro termométrico que pode ser um termômetro primário-T e é utilizado para calibrar a segunda sonda que representa um termômetro com maior sensibilidade (relativa). Outra possibilidade consiste em empregar uma sonda como termômetro, geralmente secundário (requer calibração prévia), e a outra como termômetro autorreferenciado, isto é, o parâmetro termométrico não varia com a temperatura. Tais estratégias requerem sínteses complexas ou misturas que requerem um controle de fabricação rigoroso e custoso. A presente invenção resolve tais problemas e dificuldades técnicas, pois baseia-se em sistemas com um único íon lantanídeo, e.g., Eu(III), cujas sínteses, caracterização, controle e fabricação são simples, baratas e muito bem conhecidas e estabelecidas há décadas. E, de um único espectro de excitação tem-se inúmeros parâmetros termométricos (primários-T) para determinar a

temperatura, bem como vários parâmetros termométricos que não variam com a temperatura, servindo, portanto, como autorreferência.

[0050] Ainda, a medição do espectro de emissão permite que pelo menos 03 parâmetros termométricos sejam utilizados como termômetros primários-S. Logo, não há a necessidade de calibrar o termômetro em uma temperatura conhecida. Todos estes termômetros primários dividem-se em pelos menos três grupos com sensibilidades relativas distintas, permitindo que os mais adequados sejam selecionados para o intervalo de temperatura desejado.

[0051] Os termômetros primários luminescentes do tipo primário-T requerem a determinação do parâmetro termométrico em uma temperatura conhecida. Isto pode ser um problema técnico insuperável para tais termômetros, pois pode-se ter sistemas ou situações em que a temperatura não é conhecida. A presente invenção utiliza espectros de excitação e de emissão para obter o parâmetro termométrico e as constantes da equação termométrica, respectivamente. Com isso, não é necessário conhecer previamente a temperatura do sistema em uma dada situação para realizar a previsão da temperatura com os termômetros-S desenvolvido na invenção. Portanto, termômetros-S obtidos, testados e validados resolvem complementarmente este problema inerente dos termômetros-T.

[0052] Uma suposição implícita dos termômetros luminescentes primários é que apenas os processos térmicos são responsáveis por popular os níveis termicamente acoplados. Esta condição nem sempre pode ser satisfeita por termômetros luminescentes baseados em conversão ascendente de energia, pois envolvem níveis altamente excitados e requerem uma análise detalhada das equações de taxa envolvendo processos não-lineares [00110]. Com isso, a equação termométrica utilizada por estes termômetros pode não ser válida em certas condições, que ainda não foram estabelecidas claramente [00110]. A presente invenção utiliza fontes de excitação com baixas densidades de potência (e.g., lâmpadas Xe 450 W) que, praticamente, não perturba as populações térmicas dos níveis de energia mais baixos. Além disso, os parâmetros termométricos e equações termométricas envolvem níveis de energia termicamente acoplados próximos ao estado fundamental, garantindo, assim, que

estes níveis sejam populadas apenas termicamente quando o equilíbrio térmico é estabelecido e a excitação contínua é empregada.

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 ilustra o gráfico do logaritmo do parâmetro termométrico, $\ln \Delta_i$, versus o inverso da temperatura, $1/T$, para alguns termômetros $\alpha'\beta'/\alpha\beta$ ($\alpha \neq \alpha'$).

A Figura 2 mostra a dependência de parâmetros termométricos $\alpha\beta'/\alpha\beta$ (autorreferência) com a temperatura. As linhas representam os valores médios.

A Figura 3 apresenta comparações entre as sensibilidades relativas previstas (linhas) e observadas (símbolos) para termômetros das três classes de sensibilidades.

A Figura 4 ilustra as comparações entre as temperaturas previstas médias por 15 termômetros primários-T e as observadas no termopar.

A Figura 5 apresenta comparações entre as temperaturas previstas pelos termômetros primários-S 10/00, 20/00 e 20/10 e as temperaturas registradas pelo termopar.

Descrição da invenção

[0053] A fundamentação teórica da equação termométrica do termômetro primário baseia-se na razão de intensidades no espectro de excitação que é descrita pelas equações de taxa obtidas para um sistema com múltiplos estados de baixa energia acoplados termicamente e denotados por α , e outro conjunto de estados de mais alta energia denotados coletivamente como β . Assim, um espectro de excitação monitorado em um determinado comprimento de onda de emissão apresentará bandas correspondentes às transições dos estados termicamente acoplados em α para alguns dos estados excitados de alta energia em β . Foram estimadas as taxas de decaimento não-radiativos para o íon európio trivalente, Eu(III). Estas taxas entre estados dentro do conjunto α e dentro do conjunto β são dominantes, enquanto as transições entre α e β são dominadas por taxas radiativas e muito menores do que aquelas dentro de α e β . Ainda, dentro do conjunto de estados termicamente acoplados em α , as taxas de decaimento são muito grandes e as excitações térmicas também devem ter taxas

elevadas para garantir o equilíbrio térmico. Assim, de acordo com as equações de taxa, apenas os estados termicamente acoplados contribuem para o espectro de excitação.

[0054] Outros requisitos para termometria são bandas estreitas nos espectros de excitação e emissão, para que não se sobreponham para os níveis acoplados termicamente. Vários íons lantanídeos, especialmente, Eu(III), atendem esses requisitos.

[0055] Devido às características especiais dos íons lantanídeos, esses níveis de energia permanecem praticamente com as mesmas energias em diferentes ambientes, incluindo complexos com ligantes orgânicos, cristais, nanopartículas, polímeros de coordenação etc. De fato, esses valores diferem menos de 2% (exceto para 7F_3), em comparação com aqueles do íon livre, para 7F_J ($J = 0$ a 4) e menos de 0,5% para 5D_J ($J = 0$ a 3), e outros estados excitados de mais alta energia. Pode-se observar que as separações de energia entre níveis adjacentes variam de aproximadamente 370 a 2900 cm^{-1} e que os níveis 7F_0 , 7F_1 e 7F_2 , são termicamente acoplados a temperaturas de até 400 K. Acima dessa temperatura, o nível 7F_3 também pode ser considerado termicamente acoplado. Portanto, é comum observar excitações dos níveis 7F_0 e 7F_1 , bem como do nível 7F_2 em casos favoráveis.

[0056] Pode-se mostrar que a razão entre a área da transição $\alpha' \rightarrow \beta'$ no espectro de excitação e a área da transição $\alpha \rightarrow \beta$ no mesmo espectro, que define o parâmetro termométrico Δ_i , é igual à razão entre o número de íons no nível emissor sob excitação $\alpha' \rightarrow \beta'$ e o número de íons no mesmo nível emissor sob excitação $\alpha \rightarrow \beta$. Vale ressaltar que este parâmetro termométrico Δ_i é independente do modo de aquisição (taxa de energia ou de fótons por segundo) do espectro de excitação, não sendo necessária a transformação (Jacobiana) do espectro. Sob excitação contínua, como normalmente os espectros de excitação são adquiridos, também pode ser mostrado pelas equações de taxa dos conjuntos α e β completos, dentro da aproximação de estado estacionário, que Δ_i tem a seguinte equação termométrica

$$\Delta_i = \frac{S_{\alpha' \rightarrow \beta'}}{S_{\alpha \rightarrow \beta}} = A_i e^{-\Delta E_i / (kT)}, \quad A_i = f(n) \frac{k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}} g_{\alpha}}{k_{\alpha' \rightarrow \beta'}^{\text{abs}} g_{\alpha'}} \quad (1)$$

em que S_i é a área de i -ésima transição no espectro de excitação, $\Delta E_i = E_{\alpha'} - E_{\alpha}$ (em cm^{-1}) é a diferença de energia entre os níveis α e α' acoplados termicamente, k é a constante de Boltzmann ($0,6950348004 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (em K). O fator pré-exponencial, A_i , depende da razão das taxas de transição de absorção, $k_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{abs}}$ e $k_{\alpha' \rightarrow \beta'}^{\text{abs}}$, das degenerescências dos níveis g_{α} e $g_{\alpha'}$, e do fator dielétrico $f(n)$ devido aos efeitos de campo local de um meio (ou matriz) com índice de refração n . Este fator dielétrico é 1 quando ambas as transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta'$ têm o mesmo mecanismo, seja dipolo elétrico (forçado) (ED) ou dipolo magnético (MD), enquanto $f(n) = \chi_L/n^2$ quando a transição $\alpha \rightarrow \beta$ tem um mecanismo MD, enquanto $\alpha' \rightarrow \beta'$ tem um mecanismo ED, em que χ_L é a correção de campo local. Nesse caso, o fator dielétrico $f(n)$ torna-se dependente do índice de refração n que, por variar a temperatura, torna $f(n)$ dependente da temperatura. No entanto, $f(n)$ tem uma dependência fraca com n , e o índice de refração varia muito pouco com a temperatura, fazendo com que $f(n)$ seja praticamente independente da temperatura. Com isso, A_i é independente da temperatura. Em um espectro de excitação há possibilidade de inúmeros parâmetros termométricos designados como $\alpha'\beta'/\alpha\beta$, por exemplo, 02/10 que corresponde às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$.

[0057] Predição da equação termométrica: Para implementar esta equação termométrica, Eq. (1), as transições do Eu(III) em complexos e nanopartículas inorgânicas devem ser adequadas para gerarem parâmetros termométricos. As características mais relevantes dos compostos à base de Eu(III) são a presença de bandas no espectro de excitação associado às transições ${}^7F_{0,1,2} \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$ que abrangem a faixa espectral de ca. 450 a 630 nm. Para os parâmetros termométricos com $\alpha \neq \alpha'$, a dependência do logaritmo de Δ_i , $\ln \Delta_i$, com o inverso da temperatura, $1/T$, deve ser linear com inclinação proporcional a ΔE_i se a diferença de energia ($E_{\alpha'} - E_{\alpha}$) permanece constante no intervalo de temperatura.

[0058] Autorreferência: Selecionando transições que partem do mesmo nível, i.e., $\alpha = \alpha'$, a Eq. (1) fornece Δ_i constantes (independentes da temperatura), que atuam como autorreferência.

[0059] Sensibilidade relativa, $S_{r,i}$: A equação termométrica, Eq. (1), também permite prever a sensibilidade relativa, $S_{r,i}$, de cada parâmetro termométrico Δ_i como

$$S_{r,i} = \frac{1}{\Delta_i} \left| \frac{d\Delta_i}{dT} \right| = \frac{\Delta E_i}{k} \frac{1}{T^2} \quad (2)$$

em que $\Delta E_i \equiv (E_{\alpha'} - E_{\alpha})$ pode ser obtido a partir do espectro de excitação.

[0060] Termômetro primário-T: A equação termométrica da forma da Eq. (1), obtida para o espectro de excitação de íons lantanídeos, é a mesma empregada em termômetros primários luminescentes com base na conversão ascendente de energia em nanopartículas [0088, 0089]. Esses são termômetros primários-T, pois o valor do parâmetro termométrico Δ_{i0} em uma temperatura conhecida T_0 é empregado para determinar a temperatura. De fato, a Eq. (1) é reescrita como

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k}{\Delta E_i} \ln \left(\frac{\Delta_i}{\Delta_{i0}} \right) \Leftrightarrow T = [T_0^{-1} - (k/\Delta E_i) \ln(\Delta_i/\Delta_{i0})]^{-1} \quad (3)$$

da qual a temperatura do sistema é determinada pelo parâmetro termométrico Δ_i obtido do espectro de excitação, uma vez que T_0 e Δ_{i0} são conhecidos.

[0061] Termômetro primário-S: Quando as transições no espectro de excitação envolvem o mesmo nível de energia final, a saber, termômetros $\alpha'\beta/\alpha\beta$ associados às transições ${}^7F_{\alpha'} \rightarrow {}^5D_{\beta}$ e ${}^7F_{\alpha} \rightarrow {}^5D_{\beta}$, as transições correspondentes no espectro de emissão ${}^5D_{\beta} \rightarrow {}^7F_{\alpha'}$ e ${}^5D_{\beta} \rightarrow {}^7F_{\alpha}$ envolverão o mesmo nível de emissão ${}^5D_{\beta}$. A população do nível emissor no espectro de emissão será a mesma e se cancelará na razão das intensidades dessas emissões. O fator A_i na equação termométrica, Eq. (1), pode então ser expressa como a razão das áreas no espectro de emissão. Assim, a temperatura prevista por este termômetro primário-S torna-se

$$T = \frac{\Delta E_i}{k} \frac{1}{\ln(A_i/\Delta_i)}, \quad A_i = f(n) \frac{S_{\beta \rightarrow \alpha'} \tilde{\nu}_{\alpha'\beta}}{S_{\beta \rightarrow \alpha} \tilde{\nu}_{\alpha\beta}} \quad (4)$$

em que $S_{\beta \rightarrow \alpha}$ e $S_{\beta \rightarrow \alpha'}$ são as áreas (intensidades integradas) no espectro de emissão correspondente às transições ${}^5D_{\beta} \rightarrow {}^7F_{\alpha}$ e ${}^5D_{\beta} \rightarrow {}^7F_{\alpha'}$ com números de onda $\tilde{\nu}_{\alpha\beta}$ e $\tilde{\nu}_{\alpha'\beta}$, respectivamente, e $f(n)$ é o fator dielétrico, sendo $f(n) = 1$ para ambas as transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta$ que possuem o mesmo mecanismo (ED/ED ou MD/MD), enquanto

$f(n) = [(n^2 + 2)/3]^2/n^2$, para transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta$ com mecanismos MD e ED, respectivamente.

[0062] Para implementar o termômetro primário-S, o espectro de emissão usado para calcular o fator A_i precisa ser transformado de comprimentos de onda para números de onda e o sinal transformado pela Jacobiana antes de obter as áreas na Eq. (4). Ainda, deve-se considerar o modo de aquisição: taxa de energia (potência) ou número de fótons (contagens) por segundo, do espectro de emissão. No caso usual de contagens por segundo, a razão das áreas é multiplicada pela razão dos números de onda (ou frequências) das transições, como mostrado na Eq. (4).

[0063] Os termômetros foram implementados, testados e validados com o complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$, que apresenta estrutura e propriedades fotofísicas bem estabelecidas. Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos com o espectrofluorímetro Fluorolog3® Horiba Scientific (Model FL3-2T) com criostato de hélio em circuito fechado e controlador de temperatura Lakeshore 330 com precisão de $\pm 0,1$ K. A temperatura da amostra foi variada de 12 até 340 K. Os espectros de excitação forneceram oito bandas associadas às transições ${}^7\text{F}_\alpha \rightarrow {}^5\text{D}_\beta$, com $\alpha, \beta = 0, 1$ e 2 , que forneceram 21 termômetros para $\alpha \neq \alpha'$ e 05 termômetros autorreferenciados para $\alpha = \alpha'$. A previsão da linearidade de $\ln \Delta_i$ versus $1/T$ foi demonstrada, 05 termômetros autorreferenciados foram validados, as sensibilidades relativas previstas estão em excelentes concordâncias com aquelas observadas. As temperaturas previstas pelos 15 termômetros primários-T e pelos 03 primários-S concordam muito bem com as temperaturas das amostras medidas com termopar.

Exemplos de concretizações da invenção

[0064] Validação da equação termométrica: A equação termométrica: $\Delta_i = A_i e^{-\Delta E_i/(kT)}$, para os parâmetros termométrica Δ_i dados pela razão entre as intensidades (ou áreas), $S_{\alpha \rightarrow \beta}$, no espectro de excitação, i.e., $\Delta_i \equiv S_{\alpha' \rightarrow \beta'} / S_{\alpha \rightarrow \beta}$, foi deduzida a partir das equações de taxa que descrevem as populações de níveis 4f em lantanídeos sob excitação em um determinado comprimento de onda e o monitoramento em uma emissão específica. Estas equações de taxa incluem transições radiativas e não

radiativas entre os níveis, bem como excitações térmicas entre os níveis acoplados termicamente.

[0065] Para a obtenção da equação termométrica foi utilizada a aproximação do estado estacionário, que se justifica quando é empregada uma fonte de excitação contínua com baixa densidade de potência. Além disso, considera-se que as taxas não radiativas das transições dentro de cada subconjunto α e β sejam dominantes. Esta condição foi demonstrada com estimativas para o íon Eu(III) em vários ambientes químicos diferentes, inclusive com baixas energias de fônons. Para os termômetros primários-S, em que as constantes A_i são obtidas do espectro de emissão, a demonstração utiliza as considerações usuais que estabelecem as relações entre os coeficientes de Einstein para as taxas de absorção e de emissão estimulada e emissão espontânea. De fato, as transições 4f-4f em íons lantanídeos são as que mais se aproximam do modelo comumente utilizado para deduzir as expressões para as taxas da transição $\alpha \rightarrow \beta$ e da sua transição reversa $\beta \rightarrow \alpha$, bem como das relações com as grandezas e medições experimentais.

[0066] A invenção dos termômetros primários-T, primários-S e autorreferenciados baseados no espectro de excitação de íons lantanídeos foi implementada, testada e validada para o complexo [Eu(hfa)₃bpyO₂]. Foram identificadas e caracterizadas oito transições com áreas quantificáveis no espectro de excitação deste complexo quando monitorado em 700 nm. Estas transições geraram 21 parâmetros termométricos: ${}^7F_{\alpha'} \rightarrow {}^5D_{\beta'}/{}^7F_{\alpha} \rightarrow {}^5D_{\beta}$, com $\alpha' \neq \alpha$, que serão denotados por $\alpha'\beta'/\alpha\beta$. O parâmetro termométrico $\Delta_i = {}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1/{}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ é denotado, por exemplo, como 11/01. Estes 21 parâmetros termométricos são: 10/0 β , 11/0 β , 12/0 β , 20/0 β , 20/1 β , 22/0 β e 22/1 β , com $\beta = 0, 1$ e 2 .

[0067] Da equação termométrica, $\Delta_i = A_i e^{-\Delta E_i/(kT)}$, destes parâmetros termométricos pode-se prever que se A_i e ΔE_i forem constantes no intervalo de temperatura considerado, então a relação entre o logaritmo do parâmetro termométrico, $\ln \Delta_i$, e o inverso da temperatura, $1/T$, será linear. De fato, esta linearidade é demonstrada para os 21 parâmetros termométricos que apresentaram coeficientes de determinação (para regressão linear) R^2 maiores que 0,98, enquanto, 19 parâmetros termométricos tiveram

$R^2 > 0,99$ e 15 parâmetros termométricos tiveram $R^2 > 0,994$. Tendência idêntica da linearidade dos parâmetros termométricos foi obtida com o coeficiente de correlação (linear) de Pearson, r , em que todos os parâmetros termométricos apresentaram valores negativos e módulos de r maiores que 0,994, tendo 15 deles valores maiores que 0,998. Os valores dos coeficientes angulares dos ajustes lineares, $\Delta E_i/k$ (em K), o número de pontos no ajuste, N , o coeficiente de determinação, R^2 , e o coeficiente de correlação (linear) de Pearson, r , para os 21 parâmetros termométricos, Δ_i , estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Coeficiente angular dos ajustes lineares e a incerteza do ajuste, $\Delta E_i/k$ (em K), número de pontos no ajuste, N , coeficiente de determinação, R^2 , o coeficiente de correlação (linear) de Pearson, r , de cada parâmetro termométrico, Δ_i .

Δ_i	$\Delta E_i/k$	N	R^2	r
10/00	442±4,8	8	0,9992	-0,9996
10/01	459±12,6	9	0,9939	-0,9973
10/02	372±5,6	8	0,9984	-0,9993
11/00	477±10,6	8	0,9966	-0,9985
11/01	499±9,3	10	0,9969	-0,9986
11/02	410±5,7	9	0,9984	-0,9993
12/00	450±19,6	6	0,9906	-0,9962
12/01	613±10,4	8	0,9980	-0,9991
12/02	469±17,4	7	0,9918	-0,9966
20/00	1629±16,7	6	0,9995	-0,9998
20/01	1817±32,5	7	0,9981	-0,9992
20/02	1519±53,5	7	0,9926	-0,9969
20/10	1198±8,1	7	0,9997	-0,9999
20/11	1199±31,4	7	0,9959	-0,9983
20/12	1156±24,8	7	0,9972	-0,9988
22/00	1278±48,3	4	0,9957	-0,9986
22/01	1387±30,1	6	0,9976	-0,9991
22/02	1210±25,8	6	0,9977	-0,9991

22/10	823±37,9	5	0,9916	-0,9968
22/11	706±36,2	5	0,9896	-0,9961
22/12	683±39,9	5	0,9865	-0,9949

[0068] É importante ressaltar que os valores obtidos para coeficientes angulares dos ajustes lineares são compatíveis e comparáveis aos valores de $\Delta E_i/0,6950$, em que ΔE_i são as diferenças de energias (em cm^{-1}) entre os níveis acoplados termicamente determinadas pelos baricentros das transições no espectro de excitação ou por valores tabelados para o íon Eu(III) livre. Os gráficos de alguns dos parâmetros termométricos mostrando a sua linearidade estão ilustrados na Figura 1. Estes resultados, observações e tendências demonstram a validade da equação termométrica e das suposições de que o fator A_i e a diferença de energia ΔE_i entre os níveis acoplados termicamente são constantes (independentes da temperatura) em um amplo intervalo, 100-340 K, de temperatura.

[0069] Termômetros autorreferenciados: da equação $\Delta_i = A_i e^{-\Delta E_i/(kT)}$, que descreve os parâmetros termométricos, pode-se prever que aqueles que envolvem os mesmos níveis iniciais, $\alpha = \alpha'$, tem-se que $\Delta E_i = 0$ e, portanto, são constantes, i.e., independentes da temperatura. Com as oito transições viáveis para o complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$, obteve-se sete termômetros autorreferenciados: 01/00, 02/01, 02/00, 11/10, 11/12, 12/10 e 20/22. Estes termômetros autorreferenciados estão totalmente validados, pois apresentaram desvios médios desprezíveis: MSD < 0,001% e MUD (absoluto) menores que 3,3%, exceto para o termômetro 20/22 que tem MUD de 4,0%. Alguns termômetros autorreferenciados estão apresentados na Figura 2.

[0070] Ter no mesmo sistema físico-químico de medição parâmetros termométricos que são independentes da temperatura é uma característica notável, pois permite distinguir entre variações espúrias de temperatura das variações reais de temperatura da amostra. Para tal, o termômetro 11/12 autorreferenciado é o mais adequado, pois possui um MUD de 1,26% na faixa de temperatura de 250 a 340 K. Estes resultados validam a equação termométrica e a suposição de que o fator pré-exponencial A_i é constante.

[0071] Sensibilidades relativas dos termômetros: a equação termométrica, $\Delta_i = A_i e^{-\Delta E_i/(kT)}$, permite prever a sensibilidade relativa, $S_{r,i}$, de cada parâmetro termométrico Δ_i : $S_{r,i} = (\Delta E_i/k)T^{-2}$. Esta previsão também foi testada para os espectros de excitação obtidos para o complexo [Eu(hfa)₃bpyO₂] e é comparada com as sensibilidades relativas experimentais obtidas pelas derivadas numéricas. Estas comparações estão ilustradas na Figura 3 e demonstram a validade da equação termométrica com base no espectro de excitação e as sensibilidades relativas derivadas dos parâmetros termométricos.

[0072] Como a sensibilidade relativa é diretamente proporcional à diferença de energia ΔE_i , as maiores sensibilidades relativas são aquelas para os termômetros $2\beta'/0\beta$, que variam de 2,4 a 1,3% K⁻¹ para temperaturas entre 250 e 340 K, enquanto os termômetros $2\beta'/1\beta$ têm sensibilidades relativas intermediárias de 1,9 a 0,9 % K⁻¹ neste mesmo intervalo de temperatura, e os termômetros $1\beta'/0\beta$ têm S_r na faixa de 2,0 a 0,4% K⁻¹ para um intervalo de temperatura maior: de 100 a 340 K. Apesar da população de ⁷F₂ ser pequena em baixas temperaturas, torna-se considerável em temperaturas próximas a 300 K e as sensibilidades relativas obtidas dos termômetros $2\beta'/0\beta$ são comparáveis aos termômetros primários luminescentes de maior sensibilidade, por exemplo, termômetros baseados em Er(III)/Yb(III)-UCNPs com S_r dentro de [1,0–1,3% K⁻¹] em temperatura ambiente. Para temperaturas criogênicas (50 a 200 K), os termômetros $1\beta'/0\beta$ fornecem parâmetros termométricos mais adequados com sensibilidades relativas adequadas e maiores que 1% K⁻¹. Vale ressaltar que as sensibilidades relativas experimentais foram obtidas por derivadas numéricas do parâmetro termométrico observado com a temperatura. No entanto, os intervalos entre temperaturas sucessivas são grandes, o que leva a derivadas imprecisas e grandes incertezas nas sensibilidades relativas experimentais. Portanto, as comparações entre as sensibilidades relativas experimentais e previstas devem ser realizadas com cautela, especialmente em baixas temperaturas, onde os intervalos são maiores.

[0073] Termômetros primários-T: testes e validação – a equação termométrica obtida para o espectro de excitação de íons lantanídeos é a mesma empregada em

termômetros primários luminescentes baseado em nanopartículas por conversão ascendente (UCNPs). Estes são termômetros primários-T, pois o valor do parâmetro termométrico Δ_{i0} em uma temperatura conhecida T_0 é empregado para determinar a temperatura pela seguinte equação: $T = [T_0^{-1} - (k/\Delta E_i) \ln(\Delta_i/\Delta_{i0})]^{-1}$. Para testar e validar esta equação para previsão da temperatura, o parâmetro termométrico Δ_{i0} e a diferença de energia ΔE_i foram medidos em 300 K e empregados na previsão de temperatura entre 100 e 340 K. Os valores de Δ_{i0} e $k/\Delta E_i$ são apresentados na Tabela 2 para 20 termômetros primários-T $\alpha'\beta'/\alpha\beta$ ($\alpha' \neq \alpha$) associados às transições ${}^7F_{\alpha'} \rightarrow {}^5D_{\beta'}$ and ${}^7F_{\alpha} \rightarrow {}^5D_{\beta}$ nos espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ monitorado em 700 nm.

Tabela 2. Valor do parâmetro termométrico Δ_{i0} e da razão $k/\Delta E_i$ em 300 K empregado para a previsão da temperatura por cada termômetro primário-T.

Termômetro	Δ_{i0}	$(k/\Delta E_i) \times 10^3$ (K)
10/00	2,0420	2,25
10/01	1,3132	1,95
10/02	0,05422	2,68
11/00	22,571	2,17
11/01	14,516	1,78
11/02	0,59931	2,29
12/00	3,4799	2,11
12/01	2,2380	1,58
12/02	0,0924	2,01
20/00	1,1801	0,6051
20/01	0,75894	0,5368
20/02	0,03133	0,6200
20/10	0,57791	0,8417
20/11	0,05228	0,8576
20/12	0,33911	0,8785
22/00	0,76661	0,7845
22/01	0,49303	0,7300

22/02	0,02036	0,8329
22/10	0,37543	1,18
22/11	0,03396	1,47

[0074] A média das temperaturas previstas com 15 termômetros primários-T está comparada com a temperatura registrada no termopar do criostato na Figura 4. Estes resultados e comparações demonstram que os termômetros primários-T baseados nos espectros de excitação apresentados nesta invenção estão totalmente validados e apresentam exatidão e precisão sem precedentes. De fato, a precisão determinada pelo desvio padrão dos valores previstos com relação à média está apresentada no gráfico da Figura 4 como barras. Pode-se observar que os termômetros primários-T apresentam excelente precisão, especialmente para temperaturas acima de 250 K. Os termômetros primários-T 22/00, 22/01, 22/02, 22/10 e 22/11 foram os mais precisos e apresentaram desvios padrões entre 0,5 e 1,9 K para temperaturas entre 275 e 340 K.

[0075] A exatidão foi quantificada pelo desvio médio (MSD) e desvio absoluto médio (MUD) com relação à temperatura observada no termopar, sendo o termômetro primário-T 10/00 o mais exato (MSD 0,28% e MUD 1,2%) na previsão de temperatura na região criogênica, enquanto para temperaturas acima de 250 K vários termômetros foram bem exatos com MSD [0,1-0,7%] e MUD [0,3-1,4%], sendo o termômetro primário-T 20/00 o mais exato com MSD 0,03% e MUD 0,30%.

[0076] É relevante observar que os termômetros primários-T disponíveis atualmente não tiveram sua precisão e exatidão determinadas, estando somente as incertezas dos termômetros baseados em conversão ascendente em Er(III)/Yb(III) estimadas entre 0,15 e 0,45 K.

[0077] Uma característica importante dos termômetros primários baseados no espectro de excitação é a não interferência com a temperatura do sistema. Como esta abordagem emprega fontes de excitação comuns que não causam nenhum aquecimento da amostra, o parâmetro termométrico em uma temperatura de referência Δ_{i0} é obtido diretamente do espectro sem qualquer tratamento adicional. A precisão pode ser aprimorada monitorando o espectro de excitação na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, pois

é mais intensa do que a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e menos propensa a ruídos e incertezas. No entanto, o número de parâmetros termométricos diminui porque a faixa espectral de excitação monitorando em cerca de 615 nm (transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) é menor em comparação com aquela monitorada em 700 nm (transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$).

[0078] Termômetros primários-S: testes e validação – A temperatura é prevista por termômetros primários-S como: $T = \Delta E_i / [k \ln(A_i / \Delta_i)]$, em que o fator A_i é determinado a partir do espectro de emissão. Isto requer que os níveis finais das transições utilizadas para determinar Δ_i do espectro de excitação sejam os mesmos, i.e., $\alpha'\beta / \alpha\beta$ ($\alpha' \neq \alpha$) e que as transições a partir do nível β no espectro de emissão, e.g., ${}^5D_\beta \rightarrow {}^7F_j$, sejam observadas. Para o caso de complexos, que geralmente apresentam osciladores de alta energia, as transições no espectro de emissão são restritas ao nível com menor energia, e.g. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$. Para Eu(III) em ambientes inorgânicos, ausentes de osciladores com alta energia, emissões do nível 5D_1 e até mesmo 5D_2 são observadas e poderiam ser utilizadas nos termômetros primários-S. Para o complexo [Eu(hfa)₃bpyO₂], os termômetros primários-S viáveis são: 10/00, 20/00 e 20/10, quando o espectro de excitação é monitorado em 700 nm. Para esses termômetros, o fator A_i na previsão da temperatura é obtido a partir da razão das áreas no espectro de emissão, a saber, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. A outra constante $\Delta E_i / k$ foi determinada a partir dos baricentros das transições no espectro de excitação. A temperatura foi prevista pelos três termômetros primários-S e os valores ótimos de A_i e de $\Delta E_i / k$ estão apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3. Valores ótimos das constantes A_i e $\Delta E_i / k$ para os termômetros primários-S.

Termômetro	A_i	$\Delta E_i / k$ (K)
10/00	9,11	447
20/00	281,9	1646
20/10	29,7	1189

[0079] As temperaturas previstas pelos três termômetros primários-S estão comparadas com as temperaturas registradas no termopar do criostato na Figura 5. Pode-se observar que as temperaturas previstas por esses termômetros primários-S estão em

excelente concordância com a temperatura medida com o termopar. A precisão desses termômetros é notável com um MUD de 0,07, 0,005 e 0,009% da temperatura alvo para os termômetros primários-S 10/00, 20/00 e 20/10, respectivamente, enquanto o MSD foi 1,0, 0,3 e 0,2%. Não há termômetros luminescentes primários com tal precisão. Eles também apresentam alta precisão com desvio padrão de 1,5 K, sendo os termômetros 20/00 e 20/10 os mais exatos, com diferença absoluta média na temperatura prevista menor que 0,9 K.

[0080] Com estes resultados e análises, pode-se concluir que os termômetros autorreferenciados, primários-T e primários-S desta invenção, baseados no espectro de excitação, são altamente precisos, exatos e sensíveis. Sua generalidade e robustez foram verificadas pelos resultados preliminares obtidos com o complexo $[\text{Eu}(\text{bpyO}_2)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl})\cdot\text{H}_2\text{O}$ e nanopartículas inorgânicas (e.g., oxifluoreto de bismuto, óxido de ítrio) dopadas com Eu(III).

[0081] A presente invenção apresenta inúmeras vantagens e aprimoramentos com relação aos termômetros primários existente, podendo contribuir de forma significativa para a metrologia, a indústria, meio ambiente e desenvolvimentos científicos envolvendo transferência de calor em escalas micro e nanométricas.

[0082] A invenção apresenta a medição da temperatura com termômetros primários do tipo T (medição dos parâmetros termométricos em uma temperatura conhecida) e do tipo S (medição do espectro de emissão), além de serem autorreferenciados (parâmetros termométricos que não variam com a temperatura). Não há nenhuma técnica existente que forneça termômetros primários-T, primários-S e autorreferenciados no mesmo sistema e obtidos de um único espectro.

[0083] Os termômetros primários-T e primários-S existentes realizam a determinação da temperatura com um único parâmetro termométrico. Os termômetros apresentados nesta invenção utilizam pelo menos 15 parâmetros termométricos para determinar a temperatura com os primários-T e pelo menos 03 parâmetros termométricos para aqueles primários-S. Isto fornece excelente confiabilidade das medições comparadas aos termômetros primários existentes.

[0084] A invenção utiliza o espectro de excitação para construir termômetros primários-T e primários-S. Esta técnica não causa interferência na medição da temperatura, pois a fonte de excitação não é intensa o suficiente para aquecer a amostra. Em contraste, os termômetros primários-T baseados em conversão ascendente de energia utilizam fontes de excitação que causam o aquecimento significativo da amostra e, portanto, interferem com a medição da temperatura real do sistema.

[0085] A invenção utiliza as transições 4f-4f do íon Eu(III) que são praticamente insensíveis ao meio e estão presentes nos mais diversos sistemas, por exemplo, complexos moleculares, nano e microcristais, vidros, redes metal-orgânicas (MOFs), compósitos, polímeros e materiais macios, dentre outros. Isto confere excelente robustez aos termômetros primários desta invenção, pois as diferentes alternativas de ambiente para o íon Eu(III) permitem a remoção de interferências do meio, da amostra ou da matriz. Além de propiciar a redução de custos de produção pela ampla variedade de materiais que podem ser utilizados para a construção dos termômetros. Isso permite também aprimorar a sua durabilidade com a diversidade de escolha dos materiais. A facilidade de síntese e de modificação dos termômetros desta invenção permitem ainda a sua (bio)conjugação e a possibilidade de vetorizar estes termômetros para alvos específicos na amostra ou no meio, particularmente, intracelular e até organelas. Esta conjugação permite ainda a formação de compósitos em que os nanotermômetros podem ser acoplados a nanoaquecedores, sendo então capazes de medir e acompanhar o aumento da temperatura local em aplicações terapêuticas, por exemplo.

[0086] Os termômetros primários-T e primários-S existentes utilizam somente nanopartículas ou nanocristais inorgânicos e, portanto, apresentam baixa robustez, além de requererem sínteses sofisticadas com elevado controle para garantir a qualidade e uniformidade dos materiais (e.g., tamanho e morfologia das partículas etc.), o que limita e encarece a sua fabricação e pode impossibilitar sua vetorização.

[0087] A invenção utiliza espectrofluorímetros comumente encontrados em laboratórios, centros de pesquisa e indústrias com capacidade de medição de propriedades fotofísicas. Há acessórios (feixes de fibras ópticas) disponíveis para estes equipamentos que permitem realizar medições in situ com elevada resolução espacial.

Ainda há equipamentos portáteis para obtenção do espectro de excitação, bem como componentes individuais que podem ser adquiridos para construção de equipamentos customizados. A medição do espectro de excitação é rápida e simples, sendo facilmente padronizada e aferida. Com isso, a presente invenção não requer equipamentos sofisticados, com detectores de alta resolução ou fontes com elevadas densidades de potência.

Referências

[0088] S. Balabhadra, M. L. Debasu, C. D. S. Brites, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos. Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers In Different Media. *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 13962–13968. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04827.

[0089] J. C. Martins, A. R. N. Bastos, R. A. S. Ferreira, X. Wang, G. Chen, L. D. Carlos. Primary Luminescent Nanothermometers for Temperature Measurements Reliability Assessment. *Adv. Photonics Res.*, 2 (2021), 2000169 (1-9). DOI: 10.1002/adpr.202000169.

[0090] A. S. Souza, L. A. O. Nunes, I. G. N. Silva, F. A. M. Oliveira, L. L. da Luz, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, R. A. S. Ferreira, S. A. Júnior, L. D. Carlos, O. L. Malta. Highly-sensitive Eu^{3+} ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. *Nanoscale*, 8 (2016) 5327–5333. DOI: 10.1039/c6nr00158k.

[0091] I. E. Kolesnikov, A. A. Kalinichev, M. A. Kurochkin, D. V. Mamonova, E. Yu. Kolesnikov, E. Lähderanta. Ratiometric Optical Thermometry Based on Emission and Excitation Spectra of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Nanophosphors. *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 5136–5143. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00284.

[0092] K. Trejgis, A. Bednarkiewicz, L. Marciniak. Engineering excited state absorption based nanothermometry for temperature sensing and imaging. *Nanoscale*, 12 (2020) 4667–4675. DOI: 10.1039/c9nr09740f.

[0093] X. Zhou, L. Chen, S. Jiang, G. Xiang, L. Li, X. Tang, X. Luo, Y. Pang. Eu^{3+} activated LiSrVO_4 phosphors: Emission color tuning and potential application in

temperature sensing. *Dyes Pigm.*, 151 (2018) 219-226. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.12.059.

[0094] L. Li, P. Yang, W. Xia, Y. Wang, F. Ling, Z. Cao, S. Jiang, G. Xiang, X. Zhou, Y. Wang. Luminescence and optical thermometry strategy based on emission and excitation spectra of Pr³⁺ doped SrMoO₄ phosphors. *Ceram. Int.*, 47 (2021) 769–775. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.187.

[0095] K. Trejgis, K. Maciejewska, A. Bednarkiewicz, L. Marciniak. Near-Infrared-to-Near-Infrared Excited-State Absorption in LaPO₄:Nd³⁺ Nanoparticles for Luminescent Nanothermometry. *ACS Appl. Nano Mater.*, 3 (2020) 4818–4825. DOI: 10.1021/acsanm.0c00853.

[0096] Z. Yuan, P. Lixin, T. Peng, Z. Zhiguo. Luminescence intensity ratio thermometry based on combined ground and excited states absorptions of Tb³⁺ doped CaWO₄. *Opt. Express*, 29 (2021) 22805-22812. DOI: 10.1364/OE.432415.

[0097] J. Drabik, R. Lisiecki, L. Marciniak. Optimization of the thermometric performance of single band ratiometric luminescent thermometer based on Tb³⁺ luminescence by the enhancement of thermal quenching of GSA-excited luminescence in TZPN glass. *J. Alloys Compd.*, 858 (2021) 1576902. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157690.

[0098] W. Tang, C. Zuo, Y. Li, C. Ma, X. Yuan, Z. Wen, Y. Cao. A wide temperature range dual-mode luminescence thermometer based on Pr³⁺-doped Ba(Zr_{0.16}Mg_{0.28}Ta_{0.56})O₃ transparent ceramic. *J. Mater. Chem. C*, 9 (2021) 15112-15120. DOI: 10.1039/d1tc03330a.

[0099] L. Chen, K. He, G. Bai, H. Xie, X. Yang, S. Xu. Non-contact luminescence thermometer based on upconversion emissions from Er³⁺-doped beta-Ga₂O₃ with wide bandgap. *J. Alloys Compd.*, 846 (2020) 156425. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156425.

[00100] M. Sójka, J. F. C. B. Ramalho, C. D. S. Brites, K. Fiaczyk, L. D. Carlos, E. Zych. Bandgap Engineering and Excitation Energy Alteration to Manage Luminescence Thermometer Performance. The Case of Sr₂(Ge,Si)O₄:Pr³⁺. *Adv. Opt. Mater.*, 3 (2019) 1901102. DOI: 10.1002/adom.201901102.

- [00101] J. F. C. B. Ramalho, S. F. H. Correia, L. L. F. António, C. D. S. Brites, P. S. André, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos. Luminescence Thermometry on the Route of the Mobile-Based Internet of Things (IoT): How Smart QR Codes Make It Real. *Adv. Sci.*, 6 (2019) 1900950. DOI: 10.1002/adv.201900950.
- [00102] C. D. S. Brites, E. D. Martínez, R. R. Urbano, C. Rettori, L. D. Carlos. Self-calibrated double luminescent thermometers through upconverting nanoparticles. *Front. Chem.*, 7 (2019) 267. DOI: 10.3389/fchem.2019.00267.
- [00103] L. B. Guimarães, A. M. P. Botas, M. C. F. C. Felinto, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, O. L. Malta, H. F. Brito. Highly sensitive and precise optical temperature sensors based on new luminescent Tb³⁺/Eu³⁺ tetrakis complexes with imidazolic counterions. *Mater. Adv.*, 1 (2020) 1988-1995. DOI: 10.1039/d0ma00201a.
- [00104] C.D.S. Brites, A. Millán, L.D. Carlos. Lanthanides in Luminescent Thermometry - Chapter 281, In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, J.-C. Bünzli, V. K. Pecharsky (Eds.), Vol. 49, 2016, pp. 339-427. DOI: 10.1016/bs.hpcr.2016.03.005.
- [00105] T. Sun, Y. Gao, Y. Du, L. Zhou, X. Chen. Recent Advances in Developing Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Ratiometric Fluorescent Sensing. *Front. Chem.*, 8 (2021) 624592 (1-7). DOI: 10.3389/fchem.2020.624592.
- [00106] D. Pugh-Thomas, B. M. Walsh, M. C. Gupta. CdSe(ZnS) nanocomposite luminescent high temperature sensor. *Nanotechnology*, 22 (2011) 185503-1-7. DOI: 10.1088/0957-4484/22/18/185503.
- [00107] A. M. P. Botas, C. D. S. Brites, J. Wu, U. Kortshagen, R. N. Pereira, L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, A New Generation of Primary Luminescent Thermometers Based on Silicon Nanoparticles and Operating in Different Media. *Part. Part. Syst. Charact.*, 33 (2016) 740-748. DOI: 10.1002/ppsc.201600198.
- [00108] E. D. Martínez, C. D. S. Brites, L. D. Carlos, A. F. García-Flores, R. R. Urbano, C. Rettori. Electrochromic Switch Devices Mixing Small- and Large-Sized

Upconverting Nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.*, 29 (2019) 1807758. DOI: 10.1002/adfm.201807758.

[00109] M. Back, E. Casagrande, C. A. Brondin, E. Ambrosi, D. Cristofori, J. Ueda, S. Tanabe, E. Trave, P. Riello. Lanthanide-Doped $\text{Bi}_2\text{SiO}_5@ \text{SiO}_2$ Core-Shell Upconverting Nanoparticles for Stable Ratiometric Optical Thermometry. *ACS Appl. Nano Mater.*, 3 (2020) 2594–2604. DOI: 10.1021/acsanm.0c00003.

[00110] M. Suta, A. Meijerink. A Theoretical Framework for Ratiometric Single Ion Luminescent Thermometers—Thermodynamic and Kinetic Guidelines for Optimized Performance. *Adv. Theory Simul.*, 3 (2020) 2000176. DOI: 10.1002/adts.202000176.

REIVINDICAÇÕES

1. TERMÔMETRO PRIMÁRIO E AUTORREFERENCIADO caracterizado por um único espectro de excitação de íons lantanídeos.
2. TERMÔMETRO COM AUTORREFERÊNCIA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por pelo menos quatro parâmetros termométricos independentes da temperatura no intervalo de 100 a 340 K e desvio absoluto médio menor que 3,3%.
3. TERMÔMETRO PRIMÁRIO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por pelo menos quinze parâmetros termométricos para a previsão da temperatura calibrado em uma única temperatura conhecida com precisão entre 0,5 e 1,9 K, com exatidão entre 0,3 e 1,0%, e com sensibilidade relativa maior que $1,3\% \text{ K}^{-1}$ para temperaturas entre 250 e 340 K e maior que $0,8\% \text{ K}^{-1}$ para temperaturas entre 100 e 250 K.
4. TERMÔMETRO PRIMÁRIO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por pelo menos três parâmetros termométricos para a previsão da temperatura utilizando um único espectro de emissão e sem a necessidade de calibração em temperatura conhecida, com precisão entre 0,5 e 1,5 K, com exatidão entre 0,2 e 1,0%, e com sensibilidade relativa maior que $1,3\% \text{ K}^{-1}$ para temperaturas entre 250 e 340 K e maior que $0,8\% \text{ K}^{-1}$ para temperaturas entre 100 e 250 K.
5. TERMÔMETRO PRIMÁRIO E AUTORREFERENCIADO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado quantitativamente por equação termométrica obtida de primeiros princípios das equações de taxa que descrevem as populações de níveis 4f em lantanídeos incluindo níveis acoplados termicamente e aproximações controladas, como estado estacionário e taxas não radiativas nos subconjuntos dominantes.

DESENHOS

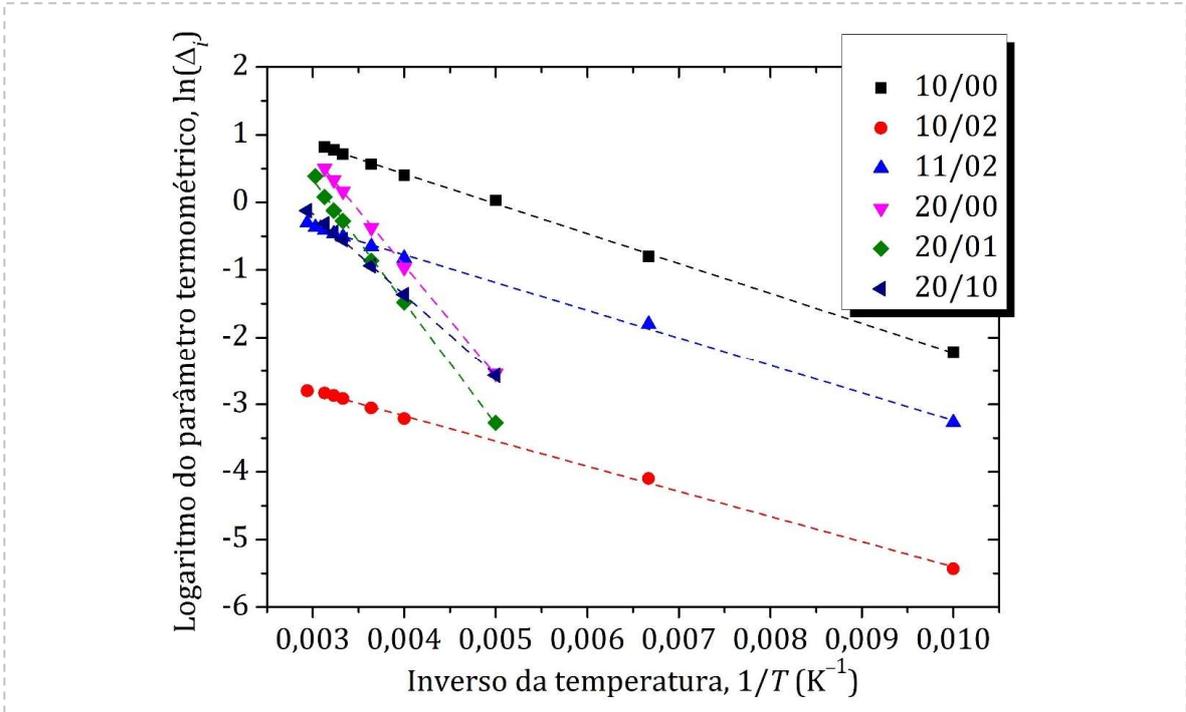


Figura 1

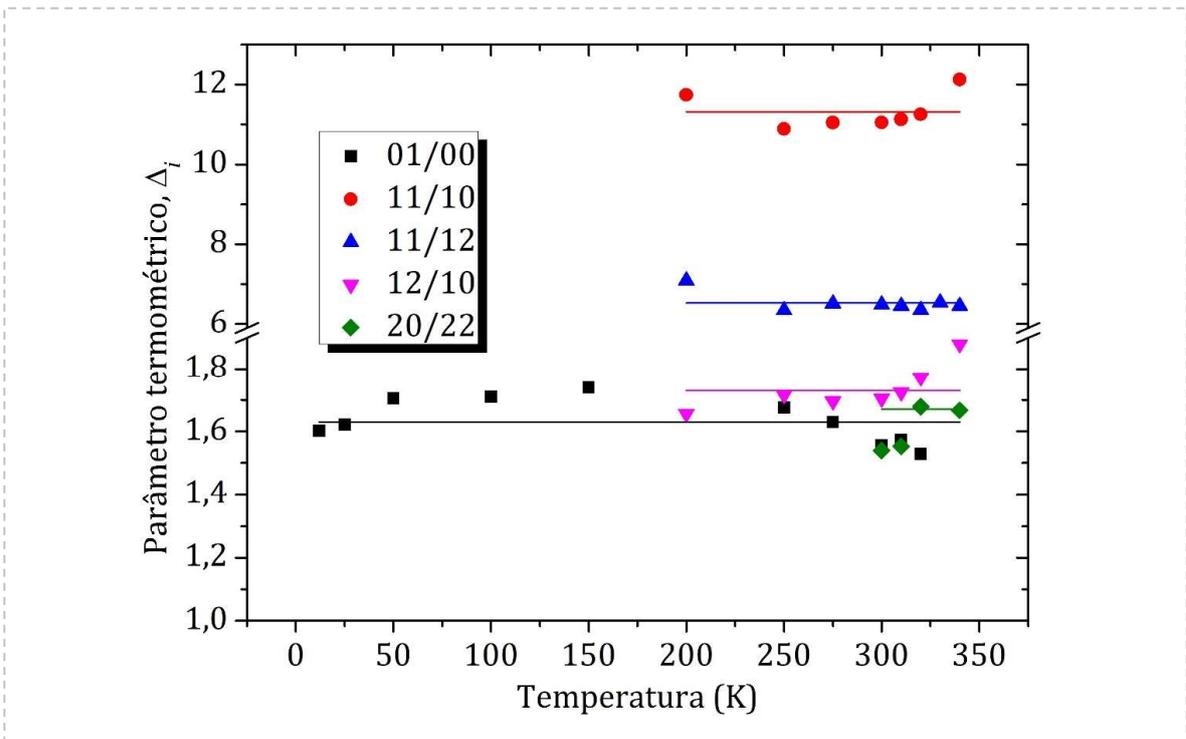


Figura 2

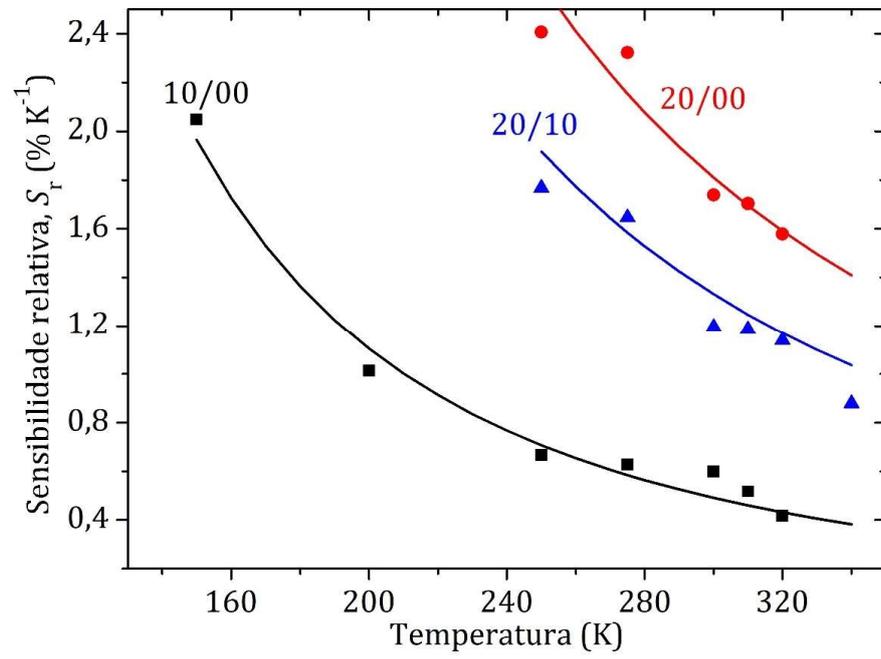


Figura 3

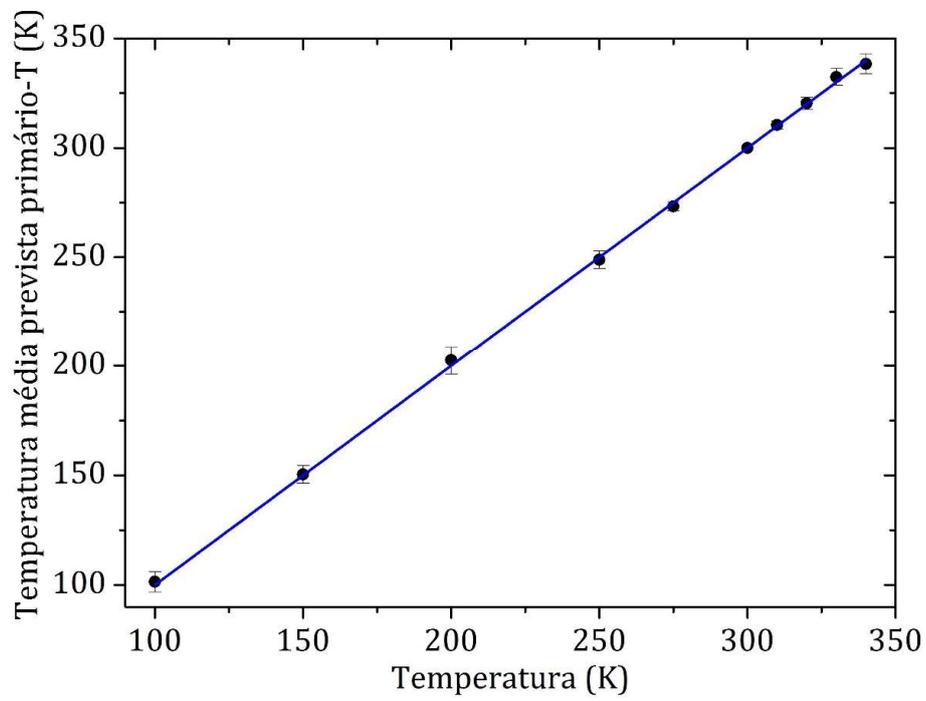


Figura 4

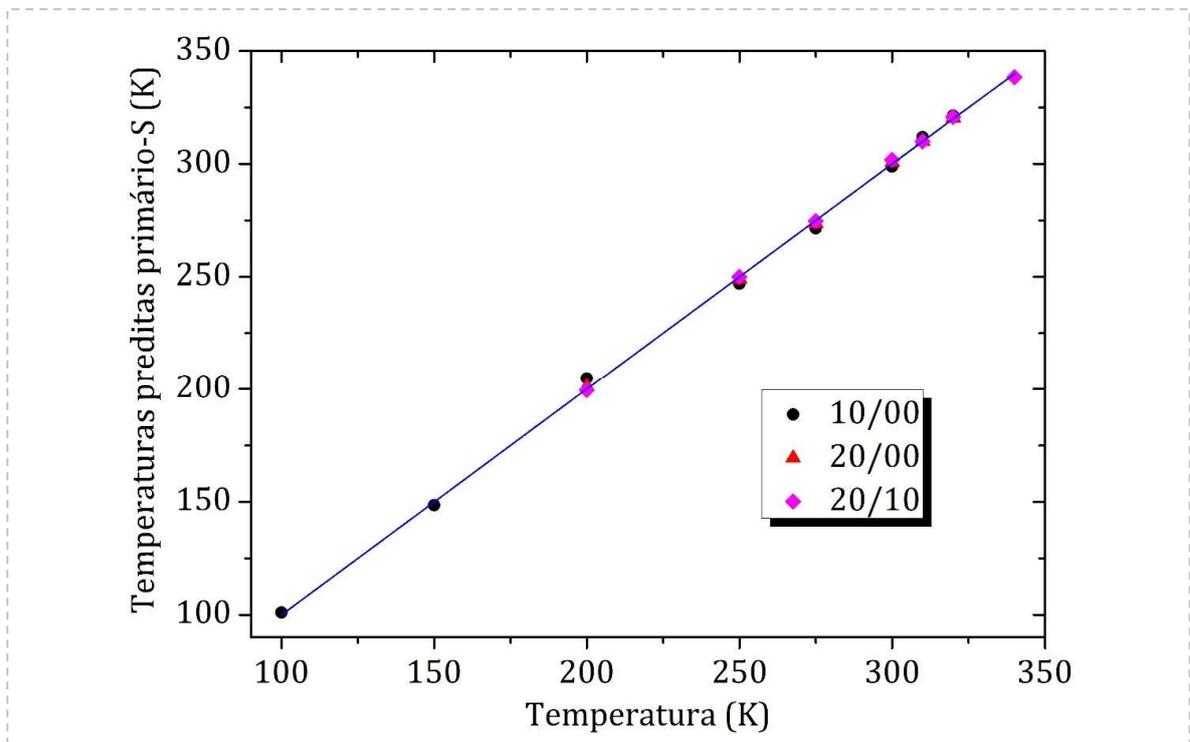


Figura 5

RESUMO**TERMÔMETRO PRIMÁRIO E AUTORREFERENCIADO BASEADO NO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS**

A invenção refere-se a um novo termômetro primário e autorreferenciado baseado no espectro de excitação de íons lantanídeos, e seu espectro de emissão para o caso de primário-S. A abordagem é pioneira e fornece dois tipos de termômetros primários luminescentes: i) primário-T, que utiliza um parâmetro termométrico determinado em uma temperatura conhecida e ii) primário-S, que determina um fator constante da equação termométrica a partir do espectro de emissão. Com um único espectro de excitação são obtidos inúmeros termômetros primários-T e autorreferenciados (parâmetros termométricos não variam com a temperatura). E, se o espectro de emissão estiver disponível obtém-se termômetros primários-S, que não precisam ser calibrados em temperatura conhecida. Estes termômetros são baseados em princípios físicos fundamentais como equações de taxa e estado estacionário, que fornecem equações termométricas analíticas e simples. A sensibilidade térmica relativa também é obtida analiticamente. Esta técnica não causa interferência na medição da temperatura, pois a fonte de excitação não é intensa o suficiente para aquecer a amostra. Foram implementados e validados 15 termômetros primários-T, 03 primários-S e 05 autorreferenciados para complexo com Eu(III) e testados para outro complexo com Eu(III) e nanopartículas inorgânicas dopadas com Eu(III). Estes termômetros apresentaram excelentes precisão e exatidão, com potenciais aplicações em diversas indústrias, em ICTs, laboratórios etc., especialmente processos em microeletrônica, micro-óptica, fotônica, microfluídica, nanomedicina, monitoramento ambiental, metrologia que requerem primários autorreferenciados sem contato e com resolução micrométrica.