UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

CÉSAR DOS SANTOS CUNHA

**Sintonização de cores de emissão
fotoluminescente da rede de coordenação
[Bi(HPyr)] dopada com íons TR^{3+}**

**Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
08/11/2018

CÉSAR DOS SANTOS CUNHA

**Sintonização de cores de emissão
fotoluminescente da rede de coordenação
[Bi(HPyr)] dopada com íons TR³⁺**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Química*

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

C972s Cunha, César dos Santos
Sintonização de cores de emissão fotoluminescente da rede de coordenação [Bi(HPyr)] dopada com íons TR3+ / César dos Santos Cunha. - São Paulo, 2018.
200 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Brito, Hermi Felinto de

1. Materiais metal-orgânicos. 2. Bismuto. 3. Terras raras. 4. Método hidrotérmico de alto rendimento. 5. Sintonização de cores de emissão. I. T. II. Brito, Hermi Felinto de, orientador.

Aos meus pais Carlos e Solange, e minha irmã Cristina, pela família de amor e valores sólidos, que é um porto seguro no qual sempre encontro abrigo em todos os momentos da minha vida.

Aos meus avós Valmir, Maria, Cassemiro e Emília (in memoriam), pelos momentos felizes e bons frutos que semearam.

A minha companheira Beny, que ao longo desses quase dez anos de convivência tem sido uma fonte preciosa de paciência, sabedoria e retidão.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP pelas bolsas de doutorado no Brasil e estágio na Alemanha (processos: 2013/07521-6 e 2016/03640-9);

A Universidade de São Paulo pelas oportunidades, experiências e sólida formação;

Ao Prof. Dr. Hermi Brito pela oportunidade de pesquisa e valiosos ensinamentos profissionais e pessoais;

Ao Prof. Dr. Norbert Stock pela confiança e supervisão durante o período de estágio na Universidade de Kiel;

Ao Dr. Milan Köppen pela inestimável dedicação, ensinamentos diários, sugestões e momentos de descontração e a Dra. Huayna Terraschke pelas colaborações e sugestões que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho;

A Prof. Dra. Rogéria Gonçalves pelo apoio e ensinamentos que me possibilitaram dar os primeiros passos na pesquisa científica;

Ao Prof. Dr. Marcelo Rodrigues e Prof. Dra. Ingrid Weber por me receberem muito bem na Universidade de Brasília e enriquecerem meu aprendizado quanto a preparação de materiais;

A Prof. Dra. Liane Rossi, Prof. Dr. Pedro Camargo e Prof. Dr. Ataulpa Braga pelas contribuições fundamentais no exame de qualificação;

Ao Prof. Dr. Gernot Friedrichs e Prof. Dr. Erick Bastos pelas sugestões, discussões, valiosas contribuições e disponibilização da estrutura de seus laboratórios de pesquisa;

A Prof. Dra. Maria Claudia Felinto, Prof. Dr. Oscar Malta, Prof. Dr. Wolfgang Bensch, Prof. Dr. Danilo Mustafa, Prof. Dr. Lucas Rodrigues e muitos outros que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação ao longo desses anos de estudo desde a graduação.

Aos colegas do Laboratório dos Elementos do Bloco f (LEBf) na USP–SP, pelas trocas de experiências ao longo do doutorado.

Ao técnico César Guizzo, por sua eficiência e suporte, sendo sempre uma referência de dedicação e solicitude.

Aos colegas do grupo de pesquisa do Prof. Stock e do grupo de análise de luminescência *in-situ* de sensores de coordenação (ILACS) da Universidade de Kiel por me possibilitarem um grande crescimento pessoal e profissional, além de estarem ao meu lado, amenizando a saudade das pessoas queridas que deixei no Brasil durante o período de estágio.

Aos colegas do grupo de pesquisa da Prof. Rogéria na USP–RP, pelos grandes aprendizados e momentos ao longo da graduação e iniciação científica;

Aos colegas do Laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA) da UnB que me deram todo o suporte e apoio durante as minhas pesquisas.

RESUMO

Cunha, C.S. **Sintonização de cores de emissão fotoluminescente da rede de coordenação [Bi(HPyr)] dopada com íons TR^{3+}** . 2018. 200p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A rede de coordenação constituída por íons bismuto trivalente e ácido piromelítico (H_4Pyr), $[Bi(HPyr)]$, foi utilizada com sucesso como matriz hospedeira para a incorporação *in situ* dos íons terras raras trivalentes TR^{3+} : Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} . O método de alto rendimento para a síntese permitiu preparar e estudar a pureza de fase e cristalinidade das séries de amostras, acelerando e facilitando a comparação entre os parâmetros de síntese. As técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho, análise elementar e termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X, bem como a difração de raios X de pó e o refinamento de Le Bail dos compostos indicaram que a dopagem não afetou a estrutura, cristalinidade, morfologia e estabilidade térmica da matriz. O estudo das propriedades espectroscópicas da matriz $[Bi(HPyr)]$ não dopada e dopada com íons TR^{3+} permitiu a investigação dos processos de sensibilização do íons ativadores TR^{3+} . As propriedades espectroscópicas características do íon Eu^{3+} foi utilizada para estudar o sítio e ambiente de coordenação dos dopantes por meio dos parâmetros de intensidades experimentais Ω_λ (λ : 2 and 4), além do rendimento quântico intrínseco (Q_{Eu}^{Eu}) do material $[Bi(HPyr)]$ mono dopado com Eu^{3+} . A sintonização da cor de emissão pela mudança da concentração relativa dos íons dopantes é investigada para os sistemas duplamente dopados com os íons $Tb^{3+}:Eu^{3+}$, $Tb^{3+}:Sm^{3+}$, $Dy^{3+}:Eu^{3+}$ e $Dy^{3+}:Sm^{3+}$. Os sistemas contendo íons Dy^{3+} apresentam diferentes tonalidades de emissão branca e ampla faixa de temperatura de cor correlata (CCT - 2500 a 7500 K), sendo promissores para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz branca de fase única.

Palavras-chave: materiais metal-orgânicos, bismuto, terras raras, método hidrotérmico de alto rendimento, fotoluminescência, sintonização de cores de emissão.

ABSTRACT

Cunha, C.S. **Photoluminescent emission color tuning of the coordination network [Bi(HPyr)] doped with RE³⁺ ions**. 2018. 200p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The coordination network consisting of trivalent bismuth ions and pyromellitic acid (H₄Pyr), [Bi(HPyr)], was successfully applied as host matrix for *in situ* incorporation of the trivalent rare earth ions RE³⁺: Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ and Dy³⁺. The high-throughput methods for hydrothermal synthesis allowed to prepare and study phase purity and crystallinity of sample series, accelerating and facilitating the comparison between the synthesis parameters. Infrared absorption spectroscopy, elemental and thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy, as well as powder X-ray diffraction and the Le Bail refinement of the compounds indicated that doping did not affect the structure, crystallinity, morphology and thermal stability of the matrix. The study of the spectroscopic luminescence properties of the nondoped and doped [Bi(HPyr)] allowed the investigation of the sensitization processes of dopant RE³⁺ ions. The characteristic spectroscopic properties of the Eu³⁺ ion were used to study the incorporation site and coordination environment of the dopant by the calculation of the experimental intensity parameters Ω_λ (λ : 2 and 4), besides the intrinsic quantum yield (Q_{Eu}^{Eu}) of the Eu³⁺ single-doped [Bi(HPyr)]. Straightforward emission color tuning by changing the relative concentrations of the dopant ions is possible and has been studied for the systems double-doped with Tb³⁺:Eu³⁺, Tb³⁺:Sm³⁺, Dy³⁺:Eu³⁺ and Dy³⁺:Sm³⁺ ions. The Dy-containing systems show different shades of white emission and a wide range of correlated color temperatures (*CCT* - 2500 to 7500 K), hence being a promising candidate for the development of single-phase white light emitting devices.

Keywords: metal-organic materials, bismuth, rare earths, high-throughput hydrothermal method, photoluminescence, emission color tuning.

SUMÁRIO

1. Introdução	9
1.1. Materiais Metal-Orgânicos (MMOs)	11
1.1.1. Aplicação dos Materiais Metal-Orgânico (MMOs).....	20
1.1.2. Métodos de síntese usados para a obtenção dos MMOs	28
1.1.3. Método solvotérmico de alto rendimento	32
1.2. Terras Raras (TR).....	35
1.2.1. Propriedades espectroscópicas dos íons terras raras.....	41
Referências	54
2. Objetivos e Procedimento experimental.....	64
2.1. Objetivos	65
2.2. Procedimento experimental	67
2.2.1. Reagentes e solventes	67
2.2.2. Síntese dos nitratos de terras raras	68
2.2.3. Síntese da matriz [Bi(HPyr)]	68
2.2.4. Síntese da matriz [Bi(HPyr)] mono dopada com íons TR³⁺	71
2.2.5. Síntese da matriz [Bi(HPyr)] duplamente dopada com íons TR³⁺	73
2.2.6. Medidas instrumentais.....	76
Referências	83
3. Caracterização dos materiais	84
3.1. Estequiometria dos materiais luminescentes.....	86
3.2. Análise termogravimétrica.....	87
3.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho	90
3.4. Difratometria de raios X e refinamento de Le Bail	99
3.5. Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios X	115
Referências	121
4. Espectroscopia eletrônica dos materiais [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)]	123
4.1. Espectros de reflectância difusa dos materiais.....	124

4.2. Fotoluminescência da matriz [Bi(HPyr)].....	129
4.3. Fotoluminescência dos materiais mono dopados com íons TR^{3+}	136
4.3.1. Matriz [Bi(HPyr)] mono dopada com íons Eu^{3+}	137
4.3.2. Matriz [Bi(HPyr)] mono dopada com íons Tb^{3+}	146
4.3.3. Matriz [Bi(HPyr)] mono dopada com íons Dy^{3+}	148
4.3.4. Matriz [Bi(HPyr)] mono dopada com íons Sm^{3+}	151
4.4. Fotoluminescência dos materiais duplamente dopados.....	153
4.4.1. Materiais duplamente dopados com íons $Tb^{3+}:Eu^{3+}$	153
4.4.2. Materiais duplamente dopados com íons $Tb^{3+}:Sm^{3+}$	160
4.4.3. Materiais duplamente dopados com íons $Dy^{3+}:Eu^{3+}$	166
4.4.4. Materiais duplamente dopados com íons $Dy^{3+}:Sm^{3+}$	172
4.5. Diagrama de transferência de energia dos materiais	177
4.6. Coordenadas de cores (x, y) e temperatura de cor correlata (CCT).....	185
Referências	192
 5. Conclusão e Perspectivas	 196
5.1. Conclusão.....	197
5.2. Perspectivas	200
 ANEXO: Súmula curricular	 201

Capítulo 1

Introdução

1.1. Materiais Metal-Orgânicos (MMOs)

1.1.1. Aplicação dos Materiais Metal-Orgânico (MMOs)

1.1.2. Métodos de síntese usados para a obtenção dos MMOs

1.1.3. Método solvotérmico de alto rendimento

1.2. Terras Raras

1.2.1. Propriedades espectroscópicas dos íons terras raras

Referências

1. Introdução

Os elementos terras raras (TR) apresentam uma vasta gama de aplicações de alta tecnologia, tornando-os de grande relevância estratégica. Dentre estas aplicações, cabe destacar seu uso como catalisadores no craqueamento de petróleo (La, Ce), ímãs em motores de carros híbridos, alto falantes, discos rígidos e turbinas eólicas (Nd, Pr, Sm) [1], além de baterias recarregáveis em veículos (La, Ce, Pr, Nd) [2], [3]. Além do mais, as propriedades luminescentes distintas desses íons TR^{n+} , tornam a aplicação desses centros emissores imprescindíveis como dispositivos moleculares conversores de luz e luminóforos em telas de TV, computadores lasers, tablets, celulares, lâmpadas fluorescentes, LEDs ou OLEDs (Ce, Nd, Eu, Tb, Er, Y, Yb) [3]–[5], além de serem usados em aplicações médicas como agentes de contraste em ressonância magnética (Gd) [6] *etc.*

Compostos de coordenação de íons terras raras trivalentes (TR^{3+}), contendo ligantes orgânicos capazes de absorver eficientemente a energia de radiação na região do ultravioleta, podem transferir esta energia absorvida aos centros emissores, aumentando a eficiência da emissão desses íons. Esta característica espectroscópica permite superar a baixa capacidade de absorção dos íons TR^{3+} devido as transições intraconfiguracionais 4f serem proibidas pela regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$) [7], [8]. Ademais, os íons TR^{3+} apresentam grande versatilidade por exibir cores “monocromáticas” oriunda de bandas de emissão finas devido às transições 4f-4f de caráter atômico [7], [9], [10].

Quando se utiliza íons TR^{n+} como dopantes em matrizes inorgânicas ou híbridas, também é possível intensificar a intensidade luminescente por meio da transferência de energia (TE) da matriz para o íon ativador. Um fator importante na preparação de materiais luminescentes por meio da dopagem é a redução da supressão da luminescência por concentração [11], [12], devido à distribuição destes dopantes na rede cristalina da matriz. Além disso, a dopagem com

diferentes íons ativadores pode favorecer a sintonização de cores de emissão pela variação da composição das espécies luminescentes [13]–[15].

Os *Materiais Metal-Orgânicos* (MMOs) apresentam vantagens como matrizes hospedeira para a incorporação de íons TR^{3+} , por combinarem a alta cristalinidade e rigidez dos sólidos inorgânicos com a diversidade, flexibilidade e capacidade de modificação sintética das moléculas orgânicas multidentadas [16]–[18]. Geralmente, os ligantes quelatos são utilizados para a obtenção desses MMOs e se baseiam principalmente em anéis aromáticos contendo múltiplos grupos carboxilatos. Estes grupos funcionais permitem a formação de ligações químicas fortes e estáveis, com diversos modos de coordenação que afetam diretamente a rigidez e termoestabilidade da estrutura que se estende em forma de cadeia de uma, duas ou três dimensões [19], [20]. Desta forma, os sistemas MMOs são mais estáveis que complexos de TR^{3+} discretos e possuem alta intensidade luminescente, tornando-os vantajosos para aplicações como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs).

Por fim, serão abordadas as principais características dos MMOs, indicando as suas classificações, propriedades, aplicações, além dos parâmetros e métodos de síntese usados para a sua obtenção, uma vez que estes materiais serão usados como matrizes para a incorporação dos íons dopantes. Também serão apresentadas as principais características e propriedades dos íons TR^{n+} utilizados como íons ativadores, bem como, os processos de transferência de energia presentes nestes sistemas MMOs dopados.

1.1. Materiais Metal-Orgânicos (MMOs)

Os *Materiais Metal-Orgânicos* (MMOs) são compostos formados por íons ou clusters metálicos (nodos) coordenados a ligantes orgânicos multidentados (espaçadores) por meio de ligações químicas fortes, gerando estruturas discretas (*e.g.* poliedros ou polígonos metalorgânicos) ou estruturas de redes infinitas que se estende em uma, duas ou três dimensões (Figura 1.1) [21]–[23].

Figura 1.1. Representações esquemáticas das possíveis dimensionalidade estruturais dos MMOs.

O avanço científico dos MMOs permitiu a construção de uma grande diversidade de arquiteturas moleculares devido às diferentes características dos íons metálicos, geometrias e modos de coordenação dos ligantes [24], [25]. Além da riqueza estrutural, o caráter interdisciplinar e vasta gama de aplicação destes MMOs, levou a uma variedade de termos para descrever essa classe de compostos. Deste modo, várias terminologias e nomenclaturas foram utilizadas de modo indiscriminado em vários trabalhos e grupos de pesquisa, causando mal-entendidos. Os termos “polímero de coordenação” (PC) e “estruturas metal-orgânicas” (MOFs) apresentam sobreposições em seus significados, porém são comumente utilizados para classificar os MMOs, que em alguns casos, também são chamados de “materiais híbridos orgânico-inorgânicos” [26], [27].

Em 2013, com o objetivo de minimizar as discrepâncias na nomenclatura destes materiais, a divisão de química inorgânica da *União Internacional de Química Pura e Aplicada* (IUPAC) elaborou uma classificação e definição dos MMOs, por meio da publicação de Batten *et. al* [27]. Neste caso, a nomenclatura *Polímero de Coordenação* (PC) foi sugerida como um termo genérico para definir compostos nos quais entidades de coordenação formadas por íons metálicos e ligantes orgânicos são repetidas “infinitamente” em uma, duas ou três dimensões,

por meio de ligações fortes ligante-metal e podendo ser estabilizadas por ligações fracas entre as camadas [24]–[28]. Nesta denominação, o material não necessariamente precisa ser cristalino, sendo que, uma mesma periodicidade pode não se estender ao longo de todo material. O composto de cadeia única formado pela coordenação entre o íon cobalto (II) e o ligante 4,4'-bipiridina [28] foi tomado como exemplo para ilustrar a recomendação da IUPAC na identificação de PCs (Figura 1.2).

Figura 1.2. Estrutura molecular do *Polímero de Coordenação* (PC) contendo o íon Co^{2+} e o ligante 4,4'-bipiridina, se estendendo em uma única dimensão [28]. Adaptado da referência [27].

Para os compostos de coordenação cujas estruturas se repetem em uma dimensão, apresentando, porém, ligações cruzadas entre as cadeias, loops ou conexões espiro, e para compostos cujas entidades de coordenação se conectam por ligações fortes metal-ligante em duas ou três dimensões, a IUPAC sugere o uso do termo *Rede de Coordenação* (RC) como um subconjunto dentre os *Polímeros de Coordenação* (PCs). Na Figura 1.3 são ilustradas as estruturas de quatro materiais utilizados para exemplificar as condições consideradas necessárias para o uso do termo *Rede de Coordenação* (RC).

Por fim, as *Estruturas Metal-Orgânicas* (MOFs) são indicadas pela IUPAC como um subconjunto das *Redes de Coordenação* que possuem estrutura aberta, tendo poros ou canais “potencialmente” vazios. As estruturas MOFs com a remoção das moléculas de solvente ou espécies remanescentes das sínteses que preenchem os poros e canais, normalmente podem colapsar, perdendo a porosidade.

Figura 1.3. Estrutura molecular das *Redes de Coordenação* (RCs) contendo (a) ligações cruzadas [29], (b) loops [30], (c) conexões espiro [31] e (d) conexões em 3D [32]. Adaptado da referência [27].

Deve ressaltar que várias estruturas MOFs mantêm a integridade de seus poros mesmo após a remoção das espécies aprisionadas, sendo chamados de MOFs de porosidade permanente ou “*open-frameworks*”, que podem adsorver outros compostos nos espaços abertos [25], [33], [34]. Em casos muito específicos, a remoção do solvente ou a exposição do material a espécies diferentes podem acarretar também em um rearranjo ou mudanças dinâmicas bem definidas na estrutura, fenômeno também chamado de “*breathing effect*” [35]–[38]. Na Figura 1.4 é mostrada a estrutura do material nomeado como MOF-5, que exemplifica as características das *Estruturas Metal-Orgânicas* (MOFs).

Portanto, os compostos com arquiteturas e comportamento diferentes em relação à remoção de solvente ou esvaziamento dos poros são também levados em consideração segundo

à definição recomendada pela IUPAC para os MOFs. Desta forma, de acordo com a IUPAC, os poros não precisam ser permanentes ou mantidos após a remoção das espécies aprisionadas.

Figura 1.4. Estrutura molecular do material intitulado MOF-5, formado por tetraedros de ZnO_4 (poliedro azul) unidos pelo ligante 1,4-benzenodicarboxilato (O, vermelho e C, preto), resultando em rede estendida em 3D com poros interconectados de 12 Å de diâmetro (esfera amarela) [17].

O esquema da Figura 1.5 ilustra de forma resumida que os MMOs têm sua terminologia hierarquizada em estruturas discretas (0D) ou estruturas poliméricas infinitas (1, 2 ou 3D) que podem ser generalizadas como PCs, contendo as RCs como subgrupo, que por sua vez, podem ser classificadas como MOFs, caso a estrutura possua poros potenciais, sem a necessidade de confirmação de porosidade.

A estrutura, rigidez geométrica e as características das redes formadas são determinadas pelo número de coordenação e geometria do centro metálico e os tipos de interação dos ligantes. Por exemplo, estas características resultam em diferentes propriedades físicas e funcionalidades químicas, além do tamanho e a superfície dos poros, no caso das MOFs [17], [18], [39]–[41]. Vale ressaltar que as moléculas orgânicas adicionadas ao meio reacional também desempenham papel importante na síntese e formação das estruturas desses materiais. Considerando que podem atuar como: i) solvente, contribuindo para a desprotonação do ligante; ii) ligante ao se coordenar ao íon metálico e iii) agente direcionador da estrutura [42].

Figura 1.5 Esquema dos *Materiais Metal-Orgânicos* (MMOs) abrangendo estruturas discretas e estendidas com periodicidade em uma, duas ou três dimensões subdivididos como *Polímeros de Coordenação* (PC), *Redes de Coordenação* (RC) e *Estruturas Metal-Orgânicas* (MOFs).

Os contra-íons, assim como as moléculas orgânicas ou de solvente, que preenchem as cavidades dos materiais, podem ser considerados como agentes para balanceamento de carga ou principalmente como “*templates*”, direcionando e estabilizando a construção, o tamanho e a forma dos poros das MOFs. Além disso, os *templates* podem ser substituídos por outras espécies ou removidos, uma vez que não são ligados covalentemente à estrutura do material, conferindo a possibilidade de obter cavidades com vários tipos de arquiteturas nos MOFs [25], [43].

De modo geral, a formação das estruturas dos MMOs é diretamente afetada por fatores tais como: i) a natureza de coordenação do íon metálico, ii) as características do ligante, iii) a razão entre metal-ligante, iv) a concentração dos reagentes, v) os tipos de solventes, vi) a temperatura, vii) o pH e a pressão do meio reacional, viii) a rampa de aquecimento e resfriamento, ix) o tempo reação, x) a presença ou tipo de contra-íons e *templates*, entre outros fatores.

Devido ao grande número de parâmetros a serem controlados, prever a estrutura final do material continua sendo uma tarefa complicada, considerando que o íon metálico pode apresentar vários sítios de ligação com pouca informação direcional e o ligante multidentado pode ter diferentes modos de coordenação, como ocorre com os grupos carboxilatos [44]. A fim de facilitar a previsão e planejamento das estruturas das redes estendidas, faz-se uso dos princípios e estratégias da “química reticular”, considerada subclasse da engenharia de cristais. Esta estratégia aborda a síntese desses materiais a partir de “blocos de construção” (*building blocks*) moleculares rígidos, adicionados ao meio reacional ou formados *in situ*, e que manterão sua integridade estrutural durante o processo de construção dos MMOs [17].

O conceito de “unidades de construção secundárias” (SBUs - *Secondary Building Units*), criado para a descrição de fragmentos conceituais das zeólitas, foi satisfatoriamente aplicado como ferramenta para a proposição dos blocos de construção dos MMOs, levando em conta a geometria das unidades definidas pelos pontos de extensão, como os átomos de C nos íons carboxilatos [17], [45]. Assim sendo, identificar as condições de reação que levam a formação *in situ* de geometria específica de uma SBU inorgânica, e que será coordenada a uma SBU orgânica rígida, pode gerar uma rede predeterminada pelo controle do número de coordenação dessas espécies [17]. Este conceito possibilitou a simplificação da compreensão e previsão das estruturas formadas e, conseqüentemente, o *design* da direcionalidade da rede de materiais estruturalmente similares, a partir de diferentes formas geométricas [40], [46].

Na Figura 1.6 são exemplificados alguns tipos de unidades de construção secundárias (SBUs) criados a partir de átomos/*clusters* inorgânicos e moléculas orgânicas rígidas contendo grupos carboxilatos. Nestas representações pode-se observar a formação da geometria das SBUs geradas pelos pontos de extensão dos átomos de carbono dos grupos carboxilatos, que estão diretamente coordenados aos íons metálicos por meio dos átomos de oxigênio. Desta forma, fica claro que a utilização das figuras geométricas e linhas para a representação do

conjunto de átomos e moléculas constituintes da estrutura, facilitam de modo considerável o entendimento da topologia das redes e unidades de repetição que as constituem.

Figura 1.6. Exemplos de SBUs de MMOs contendo ligantes carboxilatos. Em azul são mostrados os polígonos formados pela coordenação metal-oxigênio, enquanto que os poliedros ou polígonos vermelhos são formados pelos átomos de carbono do carboxilato, e os verdes são formados pela conexão com os ligantes. Os átomos são indicados pelas cores: O, vermelho; C, preto e N, verde. Adaptado da referência [17].

A série de compostos conhecidos como MOFs isorreticulares (IRMOFs – *Isorecticular MOFs*) é a mais emblemática para a aplicação dos princípios da química reticular [47]. Esta série foi desenvolvida com base na estrutura do MOF-5, posteriormente chamado de IRMOF-1 [48], que possui o cluster de zinco - $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ presente no acetato de zinco anidro e que contém quatro tetraedros de ZnO_4 com vértice comum e seis átomos de carbono do carboxilato, definindo o SBU octaédrico [49], [50], como ilustrado na quarta unidade inorgânica (de cima para baixo) mostrada na Figura 1.6. A coordenação deste SBU octaédrico com seis moléculas

do ligante 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) forma uma rede tridimensional cúbica com poros interconectados, tendo SBUs nos vértices e anéis benzênicos nas bordas (Figura 1.4) [18], [39], [47], [48]. Para o *design* da série dos IRMOFs foi necessária a determinação das condições de reação que mantivessem a estrutura do cluster presente no reagente acetato de zinco anidro. Mantendo o SBU octaédrico, foi possível funcionalizar os poros e modificar o comprimento das cadeias dos ligantes bidentados, variando o tamanho dos poros na estrutura e mantendo a topologia cúbica [18], [47].

Como mostrado na Figura 1.7, o ligante BDC utilizado para a síntese do IRMOF-1 foi funcionalizado pela modificação dos grupos orgânicos ligados ao anel aromático, como a adição de Br, NH_2 , OC_3H_7 , OC_5H_{11} , C_2H_4 e C_4H_4 chamado de IRMOFs-2, 3, 4, 5, 6 e 7, respectivamente. Também foram aplicados ligantes com cadeias maiores, expandindo o tamanho dos poros (IRMOFs-8 a 16).

Figura 1.7. Série de MOFs isoreticulares (IRMOFs-n, sendo n: 1-16, e as esferas amarelas representando os espaços vazios dos poros) e as fórmulas estruturais dos ligantes orgânicos utilizados para a construção de cada IRMOF [18], [47].

Entretanto, nesta série de materiais foi observado que o aumento da cadeia do ligante, não necessariamente resulta em poros maiores, uma vez que leva a formação preferencial de fases catenadas como para as IRMOFs-9, 11, 13 e 15, apresentando respectivamente a mesma estrutura que as IRMOFs-10, 12, 14 e 16 não catenadas, obtidas por meio de artifícios sintéticos para inibir esta catenação [18], [47].

Dentre as principais estratégias para impedir a catenação, pode-se citar: a) o uso de ligantes estericamente impedidos; b) o uso de *templates* que direcionam o crescimento da rede, mantendo espaços vazios; c) a síntese das MOFs a partir de soluções muito diluídas e d) o uso de ligantes volumosos que podem ter parte de sua estrutura clivada após a síntese da MOF [51].

Quando as estruturas catenadas não se tocam, mantendo distância máxima, o processo de intercrescimento é chamado de “interpenetração”, enquanto o termo “entrelaçamento” se refere às redes catenadas com distância mínima, tendo muitos pontos de contatos entre as duas redes. Apesar de reduzir o diâmetro dos poros, a interpenetração aumenta a área superficial do material por maximizar a quantidade desses poros, o que pode ser uma vantagem dependendo da aplicação desejada. Já as estruturas entrelaçadas podem ser mais rígidas e estáveis, mesmo após a remoção do solvente, uma vez que as paredes das redes são reforçadas, porém pode causar também o bloqueio parcial ou total das entradas dos poros [25], [52], [53].

1.1.1. Aplicação dos Materiais Metal-Orgânico (MMOs)

As MOFs são consideradas muito versáteis, uma vez que podem ser sintetizadas por vários métodos, sofrer modificação estrutural e funcionalização de sua parte orgânica. Além de possuírem poros cujas propriedades como tamanho, forma e superfície, que podem ser modificadas, conferindo flexibilidade, grandes áreas superficiais e diferentes locais de adsorção de moléculas, centrados nos íons metálicos ou nos ligantes funcionais [44], [54]. Portanto, estas características tornam as MOFs materiais promissores e mais efetivos para diferentes

aplicações, comparado às zeólitas, apesar de terem menor estabilidade térmica que estas estruturas inorgânicas [35].

Uma das aplicações mais estudadas para as MOFs é a sua capacidade de armazenamento, transporte e liberação de moléculas de hidrogênio e metano em seus poros, de modo a tornar viável o uso desses gases voláteis como fontes de energia, a fim de reduzir a dependência em relação ao consumo de combustíveis fósseis [33], [47], [55]. Contudo, dificuldades técnicas críticas que impedem a utilização dessas fontes de energia alternativas ainda são presentes, como por exemplo alto custo e falta de um sistema seguro de armazenamento [55]. Deste modo, um melhor aprofundamento das investigações das MOFs em relação à essa aplicação ainda é necessário, porém se mostra promissor em relação a outros materiais usados para armazenamento de hidrogênio. Isto se deve ao fato das MOFs não apresentarem problemas como alta temperatura para a dessorção do H_2 , baixo teor gravimétrico de hidrogênio, dificuldade de regeneração e alto custo [44], [52].

Em se tratando do armazenamento de moléculas de metano nas MOFs, são aplicadas estratégias semelhantes utilizadas para o H_2 , por exemplo, o ajuste do tamanho, distribuição e funcionalização das paredes dos poros, além do controle de fatores como alta área superficial, grande volume livre, baixa densidade e forte interação energética com o adsorbato [44], [55], [56]. O ajuste do tamanho dos poros tem papel primordial na captura dessas moléculas, visto que poros maiores podem apresentar baixa energia de adsorção, se tornando espaços inúteis. Por outro lado, poros menores têm maior energia de adsorção, porém com menor volume para comportar as espécies adsorvidas de interesse. Entretanto, o ajuste do tamanho de poro ideal é uma tarefa difícil já que a relação deste parâmetro com os outros se dá de modo complexo [56].

As características e funcionalidades modificáveis das paredes dos poros das MOFs, como hidrofiliabilidade e quiralidade adquiridas pela incorporação de grupos funcionais específicos, podem gerar múltiplos sítios de interações seletivas para uma espécie alvo. Deste modo, estes

materiais atuam de forma vantajosa na separação e purificação seletiva de moléculas de gases ou líquidos, como representado na Figura 1.8 [57].

Figura 1.8. Esquema da atuação das MOFs na captura e separação seletiva de espécies moleculares.

Assim sendo, ligantes orgânicos com grupos funcionais não coordenados e direcionados ao interior dos poros possuem papel relevante na captura seletiva de moléculas, porém a sua interação com o adsorbato deve ocorrer por meio de ligações fracas, com o intuito de favorecer a regeneração da estrutura por meio da remoção da espécie aprisionada. A adsorção seletiva ocasionada pelo ligante pode ser observada na separação entre CO_2 e C_2H_2 causada pelos átomos de oxigênio não coordenados no interior dos poros do MOF $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]$ [57]. Este efeito é devido à seletividade das interações de hidrogênio com os prótons ácidos do acetileno, levando a um confinamento mais efetivo desta molécula em comparação às impurezas de CO_2 , que só são mantidas nos poros por interações fracas como as de Van der Waals. Vale lembrar a importância e a dificuldade de separação entre as moléculas de C_2H_2 e CO_2 , devido à grande relevância do acetileno de alta pureza para a indústria petroquímica e eletrônica, além da similaridade de suas propriedades físico-químicas, de seus tamanhos e formas, o que dificulta e encarece este processo [57].

Também se destacam para estas aplicações de separação e purificação, as estruturas que possuem sítios metálicos acessíveis, uma vez que podem adsorver fortemente moléculas com regiões ricas em elétrons, como compostos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre [58]. A importância comercial da atuação dos próprios centros metálicos das MOFs para a purificação de materiais pode ser exemplificada pela remoção de compostos com enxofre do gás natural, gasolina e diesel, ressaltando que em alguns casos, a modificação de cor da MOF após a captura e remoção das espécies contaminantes, serve como um sensor da saturação e regeneração dos sítios metálicos [59], [60].

Além do mais, a capacidade de separação das MOFs não depende apenas de sítios de interações, como também do tamanho e área de entrada dos poros, que atuam como peneiras moleculares. Neste sentido, mesmo materiais contendo poros pequenos têm seu grau de importância, como as MOFs que adsorvem seletivamente moléculas de água, não permitindo a entrada de moléculas como N_2 , O_2 , CO_2 e metano [61], ou materiais que adsorvem parafinas, metanol e dimetil éter, excluindo estruturas contendo grupos aromáticos [62].

A seletividade dos poros também possui grande relevância para processos catalíticos industriais, onde pode atuar em relação ao tamanho e forma dos reagentes, produtos ou intermediários das reações. As MOFs com arquiteturas abertas possibilitam um transporte de massas com altos coeficientes de difusão nos poros, levando a uma grande acessibilidade dos sítios ativos [41], [58], [59], [63]. Em catálise heterogênea, as MOFs podem ser aplicadas como suportes carreadores de espécies ativas, como nanopartículas metálicas depositadas quimicamente em fase de vapor (CVD) nas suas superfícies. Esta evidência foi observada para o MOF-5 recoberto por átomos de cobre, ativo na síntese de metanol, ou paládio, usado na redução do cicloocteno com hidrogênio [64]. É observado também que os sítios ativos podem fazer parte da própria estrutura da MOF, como no caso de redes com ligantes quirais [65] ou centros metálicos catalíticos desbloqueados [66]. Além disso, MOFs que não atuam como

catalisadores, ou cuja incorporação de grupos funcionais ativos não ocorrem facilmente durante a síntese, podem sofrer modificação pós-sintética, adicionando os sítios ativos ao longo da rede após o material ter sido formado previamente [51], [67].

As MOFs com alta porosidade também são aplicadas no carregamento e liberação de fármacos, de modo a aumentar a quantidade de medicação a ser transportada, além do tempo e controle de sua liberação no organismo. Entretanto, para a sua viável aplicação, outros fatores além do encapsulamento e liberação dos fármacos, devem ser investigados, como o controle da degradação da matriz e sua destinação dentro do organismo, bem como a possibilidade de detecção e diagnóstico para avaliar a distribuição do medicamento e eficiência do tratamento. A versatilidade das MOFs possibilita a adaptação às propriedades físico-químicas de vários medicamentos e suas aplicações, como mostrado para o anti-inflamatório ibuprofeno e drogas antitumorais e antivirais como busulfano, trifosfato de azidotimidina, doxorubicina e cidofovir [68], [69].

De modo geral, os materiais luminescentes podem ser utilizados para uma vasta gama de aplicações como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) [70], atuando como sensores luminescentes para espécies químicas [71], nanotermômetros [72], marcadores ópticos [73], displays de dispositivos eletrônicos [10], diodos emissores de luz (LEDs ou OLEDs) [74]–[77], sondas luminescentes em ensaios biomédicos [78]–[81], revestimentos antirreflexo para células solares [82], entre outras.

Em particular, os MMOs luminescentes atraem muita atenção uma vez que apresentam maior estabilidade térmica em comparação a moléculas orgânicas e complexos luminescentes, tornando-se mais viáveis para as aplicações e processos industriais [19]. A versatilidade desses compostos, contendo vários tipos de ligantes orgânicos e íons/clusters metálicos, induz a vários processos de luminescência (Figura 1.9), permitindo o ajuste das cores de emissão [15].

Figura 1.9. Esquema representando as possibilidades de transferência de energia e emissão de uma MOF heterometálica formada pelos íons metálicos M e TR, pelo ligante L e com espécie adsorvida no poro [13], [15].

A luminescência dos MMOs pode ser originada apenas dos ligantes orgânicos, particularmente daqueles com ligações conjugadas, que são forte absorvedores e emissores de radiação UV-Visível por meio das transições $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$. Os ligantes orgânicos contendo anéis aromáticos, muito utilizados para a formação dos MMOs, além de conferirem rigidez a rede do material, podem também apresentar inúmeras interações e sobreposições das ligações π com os ligantes vizinhos empacotados na estrutura, tais como: i) deslocamentos ou alargamentos das bandas de emissão, ii) diminuição do efeito vibrônico e iii) aumento da intensidade e tempo de vida de emissão, apresentando propriedades luminescentes distintas oriundas do ligante [13], [83]. Entretanto, em algumas estruturas abertas e com baixa densidade como nas MOFs, dependendo da orientação dos ligantes e do tamanho dos íons metálicos, os

ligantes podem estar distantes uns dos outros, minimizando suas interações de modo a apresentar emissão semelhante quando estão isolados ou em solução [84].

O fenômeno de luminescência oriunda dos íons metálicos nos MMOs ocorre principalmente em sistemas que contêm íons TR^{n+} , que serão apresentados no item 1.2. Os íons TR^{3+} possuem características espectroscópicas únicas e bem definidas, apresentando bandas finas originárias de transições intraconfiguracionais 4f. A fraca intensidade das bandas de emissão e absorção das transições 4f-4f (proibidas pela regra de Laporte) é compensada por meio da sensibilização causada pelos ligantes orgânicos (*efeito antena*) que apresentam maior absorção e, conseqüente, eficiente transferência de energia. Em compensação, os MMOs estruturados com íons de metais de transição d normalmente não apresentam luminescência oriunda desses íons metálicos. Uma vez que os íons de metais de transição d com elétrons desemparelhados, geralmente atuam como fortes supressores da luminescência dos ligantes, gerando MMOs não emissores. Já para os MMOs contendo íons metálicos de Zn^{2+} e Cd^{2+} com camada completa (d^{10}), a emissão pode ser oriunda tanto do ligante como por meio de processos de transferência de carga LMCT ou MLCT [13], [14].

A emissão de MMOs por meio de processos de transferência de carga ocorre a partir de um orbital centrado no ligante para um orbital do íon metálico (LMCT), ou o inverso, no qual a carga de um orbital do íon metálico é transferida para um orbital do ligante (MLCT) [14]. Por exemplo, a banda de LMCT pode ser observada para MMOs de Zn^{2+} ou Cd^{2+} , a partir da recombinação do par elétron-buraco formado entre os átomos de oxigênio do grupo carboxilato do ligante e o íon metálico [13], [85]. Por outro lado, a banda de MLCT é geralmente observada para MMOs contendo o íon metálico Cu^+ [86], [87]. Vale ressaltar que ambos os processos de transferência de carga podem competir com a emissão do ligante [14] e que as modificações estruturais desses sistemas são capazes de influenciar as propriedades luminescentes [13], [88].

Além das propriedades espectroscópicas intrínsecas dos MMOs, a existência de porosidade permanente nas estruturas das MOFs permite a ocorrência de interações da rede com espécies aprisionadas nos poros, gerando ou modificando as propriedades fotoluminescentes dos materiais. A influência das espécies adsorvidas nos poros nos centros emissores das MOFs pode ocasionar diferentes processos de transferência de energia que levam a deslocamentos, alterações de intensidade e perfis de bandas de emissão *etc.*

As características dos adsorbatos possibilitam diversos processos de luminescência, tais como: a) o aprisionamento de moléculas orgânicas que podem levar a interações π - π com o ligante formador da rede, ocasionando a emissão de um estado excitado complexo formado pelas duas moléculas (*exciplexes/excimers* [89]–[92]); b) a atuação das moléculas aprisionadas na sensibilização de íons metálicos formadores das unidades de construção secundárias (SBUs) inorgânicas, de modo a absorver e transferir energia, incrementando a eficiência de emissão do material; c) a incorporação nos poros de íons metálicos ativadores, que podem ser sensibilizados pelos ligantes da estrutura e d) a inclusão de espécies emissoras que podem conferir propriedades luminescentes a MOFs que não emitem [13].

Os diversos processos de emissão, bem como a competição ou cooperação entre os sítios ativos, favorecem a sintonização da luminescência dos MMOs, seja pela modificação das espécies emissoras ou variação de suas concentrações, favorecendo o desenvolvimento de dispositivos luminescentes com diversas cores de emissão. Além disso, estes materiais, em especial as MOFs, devido à porosidade e seletividade de tamanho e forma, apresentam grande potencial para aplicação como sensores luminescentes de temperatura e para reconhecimento molecular de espécies químicas. Sua aplicação como sensores requer a variação detectável, gradual ou abrupta de parâmetros como curvas de decaimento, posição, intensidade, largura e formato da banda de emissão, permitindo monitorar a presença de um analito ou a mudança de temperatura local [15], [51], [72].

1.1.2. Métodos de síntese usados para a obtenção dos MMOs

A preparação de MMOs vem sendo realizada por meio de diferentes métodos de síntese, por exemplo, utilizando o gradiente de concentração das amostras ou reagentes, que pode ocorrer pela evaporação gradativa do solvente [93], [94] ou pelo transporte de massa em meios pouco solúveis aos reagentes, por difusões em gel, líquido-líquido ou líquido-vapor (Figura 1.10) [44], [48], [95], [96].

Figura 1.10. Esquema exemplificando a síntese de MMOs a partir de métodos de transporte de massa em meios pouco solúveis aos reagentes: difusão em gel (esquerda) e difusão líquido-vapor (direita) [97].

Estes métodos de síntese possuem a vantagem de formar cristais adequados para a determinação estrutural por meio de difratometria de raios X de monocristal. Entretanto, necessitam de maior tempo de reação e limitam as modificações das condições de síntese, resultando em pouco controle da cinética de nucleação e da arquitetura molecular [98].

Nas últimas décadas, a preparação destes sistemas por meio da reação solvotérmica vem sendo amplamente utilizada. Este método se baseia na reação heterogênea na presença de solvente aquoso ou não aquoso (*e.g.* DMF, DMSO ou álcoois) que é armazenado e hermeticamente fechado em um reator solvotérmico com frasco de teflon revestido com aço inox (Figura 1.11). Estes reatores são aquecidos em fornos convencionais a temperaturas superiores ao ponto de ebulição do solvente, gerando pressões autogênicas (devido ao volume de preenchimento) maiores que um atm no interior do sistema fechado. Em particular, as

reações hidrotérmicas, que utilizam água como solvente, são as mais comumente empregadas, uma vez que mimetizam processos geológicos de crescimento de cristais [99], [100].

Figura 1.11. Esquema dos componentes de reator solvotérmico com frasco de Teflon revestido com aço inox [97].

O método solvotérmico apresenta vantagens tais como: a) a obtenção de materiais homogêneos e uniformes com alta pureza e cristalinidade; b) faixa estreita de distribuição de tamanho de partículas, morfologia e estequiometria controlada; c) baixa quantidade de defeitos; d) boa reprodutibilidade; e) temperatura de aquecimento relativamente baixa (80 a 250 °C). Além disso, este método ocorre em um processo de único passo com tempo de reação consideravelmente menor comparado com os métodos de gradiente de concentração [99].

A síntese sob condições de alta pressão e temperatura permite a dissolução e recristalização de precursores e moléculas orgânicas relativamente insolúveis sob condições mais brandas, por meio das modificações das propriedades físicas e químicas dos solventes [98], [101]. Esta variação das propriedades dos solventes sob condições hidrotérmicas é melhor representada pelas moléculas de água em condições rigorosas de temperatura e pressão, na qual as propriedades termodinâmicas e de transporte são bastante afetadas. Por exemplo, a viscosidade das moléculas de H₂O decrescem com o aumento da temperatura, chegando a

reduzir 90 % do valor encontrado em condições normais, quando atinge-se a temperatura de 500 °C e pressão de 100 bar. Além do mais, a mobilidade de moléculas e íons sofre considerável aumento em condições supercríticas. Outro parâmetro importante para a avaliação das moléculas de água como solvente é a constante dielétrica, que decresce com o aumento da temperatura, enquanto aumenta proporcionalmente à pressão, valendo ressaltar que a pressão do meio reacional é determinada com base no volume do reator ocupado pelo solvente [100].

Deste modo, a síntese hidrotérmica pode ser considerada um caso especial de reação de transporte químico, uma vez que a modificação da polaridade, viscosidade, constante dielétrica e densidade do solvente afetam a capacidade de solvatação, mobilidade e solubilidade das espécies. Portanto, favorece a nucleação de cristais, além da síntese e estabilização de novos materiais e fases [100]. No método solvotérmico deve-se ajustar parâmetros tais como: concentração, ordem de adição e estequiometria entre os reagentes, tipo de solvente, volume de preenchimento do reator, temperatura e tempo de reação, além da taxa de aquecimento e resfriamento, que desempenham papel importante na qualidade e pureza do material cristalizado.

Além do uso do aquecimento resistivo (convencional) no método solvotérmico, outras formas de aquecimento passaram a ser aplicadas de modo a melhorar a cinética da reação para tornar os processos de síntese mais rápidos, baratos e ambientalmente corretos. A necessidade de encontrar métodos de produção alternativos se deve ao fato do método solvotérmico convencional requerer maior tempo de reação e produzir pequenas quantidades de produto [102]. Cabe destacar que a síntese solvotérmica assistida por micro-ondas e por ultrassom permitem a obtenção de compostos em um tempo de reação e gasto de energia consideravelmente menor em relação ao método solvotérmico com aquecimento resistivo. Apesar de permitir um melhor controle dos tamanhos, formas e composições das partículas,

geralmente, não formam cristais de tamanho suficiente para análise de raios X de monocristal [103]–[107].

Embora o aumento da taxa de reação causada pelo uso da radiação micro-ondas seja comprovado, os motivos que levam a este resultado ainda não são bem determinados e podem estar associados a diversos processos e fatores. Dentre as hipóteses sugeridas para a maior velocidade de reação, estão a possibilidade de: a) maior taxa de aquecimento, b) aquecimento mais uniforme da mistura reacional, enquanto no aquecimento resistivo o aumento da temperatura ocorre gradualmente a partir da parede do frasco, c) superaquecimento ou formação de “*hot spots*” no meio reacional, d) aquecimento seletivo de reagentes específicos em solução que possuam alta seção de absorção, sendo aquecidos à temperaturas muito superiores às espécies vizinhas e e) mudanças na associação e dissociação entre as espécies, induzidas por meio da radiação micro-ondas [104], [105], [108]. Portanto, este aumento de eficiência das reações assistidas por radiação micro-ondas é normalmente relacionado a efeitos térmicos causados pela radiação, podendo também ser atribuído à efeitos não-térmicos que levam em conta a interação dos reagentes com o campo eletromagnético de modo a favorecer a reação química. Por exemplo, a indução da rotação de ligações químicas e a ativação de níveis vibracionais de grupos funcionais, tornando-os mais reativos. Vale ressaltar que a dificuldade do estudo da contribuição do efeito térmico da radiação micro-ondas para a aceleração das reações se deve também à imprecisão dos valores de temperatura medidos ao longo da reação. Muitas vezes as temperaturas obtidas são referentes ao frasco de reação e não da própria solução [109]. Este método de aquecimento requer cuidados especiais, principalmente quando se utiliza solventes voláteis, uma vez que o rápido aquecimento e aumento da pressão pode acarretar o vazamento dos gases gerados ou em um caso extremo, levando a explosão do frasco de reação [104].

Em contrapartida, as reações solvotérmicas induzidas por ultrassom não ocorrem por meio da interação das ondas acústicas com os reagentes, mas por meio da cavitação acústica que consiste na formação, crescimento e colapso de bolhas em um líquido. Este colapso das bolhas ocasiona em sua interface um intenso aquecimento local (*hot spots*) e alta pressão em um período muito curto de tempo, seguido por uma alta taxa de resfriamento. Este processo fornece grande quantidade de energia, suficiente para a ocorrência das reações, como quebra de ligações químicas e formação de radicais livres ou estados excitados, além do aumento no transporte de massas e colisões das partículas por meio da turbulência e ondas de choques [110], [111]. Em teoria, a síntese sonoquímica produz em escala microscópica as mesmas condições obtidas em escala macroscópica para reatores de alta temperatura e pressão [112].

Deste modo, a síntese assistida por ultrassom se mostra simples, eficiente, barata e ecologicamente correta, permitindo altas taxas de reação, alta pureza do produto e controle da cristalinidade por meio da variação do tempo e potência de irradiação do meio reacional com ondas ultrassônicas [113].

Vale destacar que além dos métodos de síntese já mencionados, outros também já foram aplicados para MMOs específicos, como por exemplo a precipitação à temperatura ambiente [114] e métodos eletroquímicos [115] ou mecanoquímicos [116].

1.1.3. Método solvotérmico de alto rendimento

A descoberta e otimização de novos compostos é uma tarefa árdua quando aplicadas estratégias experimentais clássicas que são lentas, trabalhosas e propensas a erros, dificultando a exploração sistemática dos parâmetros e processos de síntese, além de suas complexas interações [117].

Dentre os parâmetros e processos de síntese a serem investigados para o desenvolvimento dos MMOs, pode-se citar a concentração e razão molar dos reagentes, sua ordem de adição e modo de dosagem, o pH da solução inicial, o solvente ou proporção de cada solvente em uma

mistura, as rampas de aquecimento e resfriamento, os patamares de temperatura, tempo de reação, além dos procedimentos de filtração, lavagem e secagem dos compostos.

Deste modo, o estudo do efeito e interação dessas variáveis para a obtenção e otimização dos materiais requerem uma grande quantidade de reações, sendo praticamente impraticáveis e inviáveis por meio de métodos convencionais. Neste sentido, os métodos de alto rendimento e seus conceitos podem ser ferramentas inestimáveis para a investigação e desenvolvimento de novos materiais (Figura 1.12) [118], [119].

A investigação de alto rendimento se baseia nos princípios de automação, paralelização e miniaturização dos vários processos e métodos de síntese e caracterização dos compostos. Seu objetivo é elucidar a descoberta de novos materiais e tendências de reações, investigar a relação entre estrutura e propriedade, além de otimizar os procedimentos e condições de síntese [120], [121].

Figura 1.12. Esquema comparativo dos aparatos utilizados nos métodos convencionais e de alto rendimento [119].

Na aplicação do método de alto rendimento, uma batelada de reações permite a síntese de série de compostos ao mesmo tempo sob condições idênticas, tornando a comparação e

interpretação da influência dos parâmetros investigados mais confiáveis, rápidas e economicamente viável. Ademais, a vantagem é que contempla a miniaturização dos frascos de reação (Figura 1.13, esquerda) levando a um baixo consumo de reagentes e permitindo a investigação de materiais mais dispendiosos [122]. A implementação do método de alto rendimento pode se dar em diferentes níveis, desde sistemas que necessitem de dosagem manual de reagentes e contato com as amostras até sistemas completamente automatizados (Figura 1.13, direita), variando assim os valores necessários para construção de uma plataforma de reação [118], [123]–[125]. Após a otimização dos parâmetros de síntese para a obtenção dos compostos, um subconjunto de materiais é selecionado para a produção em maior escala, permitindo uma caracterização mais detalhadas por meio de variadas técnicas convencionais [117].

Figura 1.13. Exemplo de bateria de reatores solvotérmicos miniaturizados, utilizados por Akporiaye *et. al.* [123] (esquerda) e de sistema de alto rendimento automatizado, aplicado na preparação de géis por Moliner *et. al* [124] (direita).

O desenvolvimento de reatores paralelos miniaturizados permite a utilização da metodologia de alto rendimento para a investigação de sínteses solvotérmicas com aquecimento convencional, porém tendo que superar obstáculos tais como: a) as altas temperaturas e pressões, b) aquecimento lento ou não homogêneo dos reatores, c) as perdas de solvente por

evaporação e d) da possível contaminação cruzada entre reatores vizinhos [118], [121]. Além do sistema de reação hidrotérmica convencional, o método de alto rendimento também foi implementado para as sínteses aquecidas com radiação de micro-ondas [126]. No caso das caracterizações de alto rendimento, a identificação de fase dos compostos por equipamentos de difração de raios X automatizados é muito comum, porém outras técnicas podem ser configuradas para atuarem como sistemas de alto rendimento, como por exemplo a microscopia eletrônica de varredura [127].

1.2. Terras Raras (TR)

Os elementos químicos com números atômicos (Z) na faixa de 57 (lantânio - La) a 71 (lutécio - Lu) são denominados lantanídeos - Ln, e juntamente com os elementos escândio - Sc e ítrio - Y, formam a série de 17 elementos conhecidos como “terras raras” (${}^Z_{ATR} = {}^{21}_{45}\text{Sc}$, ${}^{39}_{89}\text{Y}$, ${}^{57}_{139}\text{La}$, ${}^{58}_{140}\text{Ce}$, ${}^{59}_{141}\text{Pr}$, ${}^{60}_{144}\text{Nd}$, ${}^{61}_{145}\text{Pm}$, ${}^{62}_{150}\text{Sm}$, ${}^{63}_{152}\text{Eu}$, ${}^{64}_{157}\text{Gd}$, ${}^{65}_{159}\text{Tb}$, ${}^{66}_{163}\text{Dy}$, ${}^{67}_{165}\text{Ho}$, ${}^{68}_{167}\text{Er}$, ${}^{69}_{169}\text{Tm}$, ${}^{70}_{173}\text{Yb}$ e ${}^{71}_{175}\text{Lu}$) [128].

O nome “terras raras” remete ao descobrimento destes elementos por volta do século XVIII e XIX, e tem como base dois fatores, sendo o primeiro relacionado com sua extração na forma de “óxidos”, que na época também eram chamados de “terras”. O segundo fator se deve à dificuldade de separação desses elementos a partir de seus minerais, causada pelas suas propriedades químicas e físicas extremamente semelhantes, o que inicialmente sugeriu que estes elementos seriam “raros”.

A “raridade” destes elementos não se confirmou, uma vez que apresentaram considerável abundância em comparação a outros elementos tidos como raros (Figura 1.14). Este é o caso do túlio - Tm e lutécio - Lu, que são os elementos TR menos abundantes e mesmo assim, encontrados em maiores quantidades que ouro, prata, paládio e platina. Enquanto que os elementos TR mais abundantes, lantânio - La, cério - Ce e neodímio - Nd, são encontrados em quantidades comparáveis ao cobre, chumbo e níquel. Vale ressaltar que, o promécio - Pm é o

único elemento TR radioativo e não é encontrado na natureza, apenas recuperado a partir de rejeitos nucleares [129]–[131].

Figura 1.14. Abundâncias relativas dos elementos terras raras e outros elementos na crosta terrestre [132], [133].

As terras raras podem ser obtidas a partir de mais de 250 minerais à base de fosfatos, carbonatos, silicatos, fluoretos, entre outros, sendo que por volta de 98-99 % desses minerais são formados pelos elementos do lantânio - La ao samário – Sm [133]. Das várias fontes de obtenção, cabe destaque aos minérios bastnasita - $(La, Ce, Nd)CO_3F$, monazita - $(La, Ce, Th)PO_4$ e xenotima - YPO_4 , uma vez que representam grande parte das fontes mundiais de extração [134], [135]. A separação das TR nesses minerais é uma tarefa dispendiosa devido às suas semelhanças químicas, que são ressaltadas pela pequena variação nos valores dos raios iônicos na série, bem como a predominância do estado de oxidação 3+, favorecendo a permanência e substituição desses íons em um mesmo ambiente químico [129], [130].

A configuração eletrônica geral dos elementos TR são $[\text{Xe}]4f^N 6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^{N-15} d^1 6s^2$ (La, Ce, Gd e Lu), sendo N o número de elétrons no subnível 4f, mantendo os elétrons de valência nas subcamadas 5d e 6s [129], [130]. O estado trivalente dos íons TR é mais estável e apresenta a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$ ($N = 0 - 14$), entretanto, para alguns íons TR, estados divalentes (*e.g.* Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) e tetravalentes (*e.g.* Ce^{VI} , Pr^{VI} e Tb^{IV}) também são observados (Tabela 1.1).

Tabela 1.1. Configurações eletrônicas dos elementos (TR^0) e íons terras raras divalentes (TR^{2+}), trivalentes (TR^{3+}) e tetravalentes (TR^{IV}), abundância, termos espectroscópicos fundamentais e raios iônicos dos íons TR^{3+} em ambientes químicos com números de coordenação (NC) entre 6 e 9 [7], [9], [129], [136]–[138].

TR	Configuração Eletrônica				Raio Iônico $\text{TR}^{3+}/\text{\AA}$ (NC)				Abundância / ppm
	TR^0	TR^{2+}	TR^{3+}	TR^{IV}	(6)	(7)	(8)	(9)	
	(Termo fund.)								
^{57}La	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^0 (^1\text{S}_0)$		1,03	1,10	1,16	1,22	35,0
^{58}Ce	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^1 (^2\text{S}_{5/2})$	$[\text{Xe}]4f^0$	1,01	1,07	1,14	1,20	66,0
^{59}Pr	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^2 (^3\text{H}_4)$	$[\text{Xe}]4f^1$	0,99	-	1,13	1,18	9,1
^{60}Nd	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^3 (^4\text{I}_{9/2})$		0,98	-	1,11	1,16	40,0
^{61}Pm	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^4 (^5\text{I}_4)$		0,97	-	1,09	1,14	0,0
^{62}Sm	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5 (^6\text{H}_{5/2})$		0,96	1,02	1,08	1,13	7,0
^{63}Eu	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6 (^7\text{F}_0)$		0,95	1,01	1,07	1,12	2,1
^{64}Gd	$[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^7 (^8\text{S}_{7/2})$		0,94	1,00	1,05	1,11	6,1
^{65}Tb	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^8 (^7\text{F}_6)$	$[\text{Xe}]4f^7$	0,92	0,98	1,04	1,10	1,2
^{66}Dy	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^9 (^6\text{H}_{15/2})$		0,91	0,97	1,03	1,08	4,5
^{67}Ho	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^{10} (^5\text{I}_8)$		0,90	-	1,02	1,07	1,3
^{68}Er	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^{11} (^4\text{I}_{15/2})$		0,89	0,95	1,00	1,06	3,5
^{69}Tm	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$[\text{Xe}]4f^{12} (^3\text{H}_6)$		0,88	-	0,99	1,05	0,5
^{70}Yb	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	$[\text{Xe}]4f^{13} (^2\text{F}_{7/2})$		0,87	0,93	0,99	1,04	3,1
^{71}Lu	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$		$[\text{Xe}]4f^{14} (^1\text{S}_0)$		0,86	-	0,98	1,03	0,8

Vale ressaltar que os estados $\text{TR}^{2+/\text{IV}}$ podem ser favorecidos por uma configuração eletrônica contendo subníveis totalmente vazios (íon Ce^{IV} - $[\text{Xe}]4f^0$), semipreenchidos (íons Eu^{2+} e Tb^{IV} - $[\text{Xe}]4f^7$) ou totalmente preenchido (íon Yb^{2+} - $[\text{Xe}]4f^{14}$) [129], [139].

De modo geral, as estabilidades dos estados $TR^{2+/3+/IV}$ são fortemente afetadas pelas energias de ionização (EI) desses íons (Figura 1.15). As duas primeiras EI ($TR^0 \rightarrow TR^+$ e $TR^+ \rightarrow TR^{2+}$) variam muito pouco e possuem baixos valores. A terceira EI ($TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$) é facilmente acessada, enquanto a quarta EI ($TR^{3+} \rightarrow TR^{IV}$) possui valor consideravelmente mais alto, dificultando a formação do estado tetravalente e justificando a maior estabilidade do estado trivalente [4], [140]–[144]. A terceira ($TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$) e quarta ($TR^{3+} \rightarrow TR^{IV}$) EI possuem as mesmas tendências de queda de crescimento, relacionada intimamente com o preenchimento mais estável dos subníveis (vazio, semipreenchido e totalmente preenchido), o que corrobora a estabilização dos estados de oxidação menos comuns ($TR^{2+/IV}$).

Figura 1.15. Quatro primeiras energias de ionização dos íons TR^+ , TR^{2+} , TR^{3+} e TR^{IV} [129].

Os elementos Eu e Yb apresentam os maiores valores para a terceira EI ($TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$), justificando a estabilização do número de oxidação 2+, assim como pode ocorrer para os elementos Sm e Tm em alguns compostos. Os íons trivalentes La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} são os mais estáveis dos íons TR^{3+} , devido à menor EI do processo $TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$ e maior EI do processo

$\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{\text{IV}}$ (Figura 1.15). Em contrapartida, os estados de oxidação IV são mais estáveis para os íons Ce, Pr e Tb, já que possuem a menor EI para o processo $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{\text{IV}}$, de modo que os óxidos desses elementos são obtidos nas formas tetravalentes (CeO_2) ou mistas (Pr_6O_{11} e Tb_4O_7) [129], [139].

Além da semelhança de carga entre os íons TR^{3+} , os seus raios iônicos do La^{3+} ao Lu^{3+} sofrem uma progressiva diminuição conhecida como contração lantanídica, por volta de 16 % para os números de coordenação (NC) de 6 a 9 (Tabela 1.1). Este efeito é devido à blindagem ineficiente que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f, fazendo com que o aumento da carga nuclear seja mais sentido pelos elétrons externos, ocasionando um aumento significativo da carga nuclear efetiva. A implicação da contração lantanídica pode ser claramente notada quando se leva em consideração que o valor do raio iônico do ítrio encontra-se entre o do hólmio e do disprósio [129], [130].

Outra característica relevante dos íons TR^{3+} que os tornam únicos quanto as propriedades espectroscópicas, se deve à blindagem dos elétrons opticamente ativos nos orbitais 4f pelas subcamadas externas $5s^2$ e $5p^6$, de modo a protegê-los do ambiente químico (Figura 1.16). Este efeito resulta em bandas finas de absorção e emissão oriundas de transições intraconfiguracionais 4f com caráter atômico devido à pequena influência do campo ligante [10], [129], [140], [144].

O efeito de blindagem permite observar um desdobramento do campo ligante de íons TR^{3+} (4f) em torno de 200 cm^{-1} , valor muito pequeno comparado aos subníveis expostos ao ambiente químico, como as configurações 3d, 4d e 5d dos metais de transição, que apresentam desdobramentos da ordem de ~ 15000 , 20000 e 25000 cm^{-1} , respectivamente [7]. Além desta implicação para as propriedades espectroscópicas dos íons TR^{3+} , a blindagem dos orbitais 4f em relação ao ambiente químico acarreta uma fraca sobreposição dos orbitais 4f com os orbitais

dos ligantes. Esta característica leva à formação de ligações químicas metal → ligante com forte caráter iônico e não direcional, devido também à menor razão carga/raio [129], [145].

Figura 1.16. Densidade de probabilidade radial (Ψ^2) dos orbitais hidrogenóides 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p. O esquema à direita representa as subcamadas dos elementos TR, mostrando a blindagem do ambiente químico sofrida pelos elétrons 4f [146], [147].

Deste modo, a esfera de coordenação dos íons TR^{3+} é determinada principalmente por fatores estéricos e de carga [141], [143], [148], [149], sendo considerados ácidos duros e, portanto, interagem preferencialmente com bases duras como os átomos de flúor, oxigênio e nitrogênio [150]. Esta preferência de coordenação explica o grande número de compostos à base de íons TR^{3+} contendo por exemplo, ligantes como β -dicetonas [7], [151], [152] e carboxilatos [153], [154], ligados aos íons por meio dos átomos de oxigênio, além de heteroátomos como bipyridina ou terpiridina, coordenados pelos átomos de nitrogênio [133], [155].

1.2.1. Propriedades espectroscópicas dos íons terras raras

O menor efeito do desdobramento dos níveis de energia dos íons TR^{3+} causados pelo campo ligante desempenha um papel fundamental na aplicação desses íons como sondas espectroscópicas. Para se compreender a estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} e o desdobramento sofrido em decorrência do campo ligante, é necessário conhecer a estrutura dos níveis de energia como reportado por Carnall e colaboradores [149].

Na Figura 1.17, são apresentados os dobramentos sofridos pela configuração eletrônica $4f^6$ do íon Eu^{3+} , originando os termos espectroscópicos, níveis de energia e subníveis. A repulsão Coulômbica entre os elétrons com configuração $4f^N$ gera o desdobramento dos termos espectroscópicos (^{2S+1}L) da ordem de 10^4 cm^{-1} .

Figura 1.17. Diagrama parcial do desdobramento da configuração, termos e níveis de energia do íon Eu^{3+} , representando também os subníveis gerados pelo efeito do campo ligante.

Em seguida, outro desdobramento da ordem de 10^3 cm^{-1} é causado pelo acoplamento spin-órbita (J) entre o momento angular de spin total (S) e o momento angular orbital total (L) dos elétrons 4f, originando os níveis ($^{2S+1}L_J$) [141], [156]. Além desses desdobramentos, quando ligantes são coordenados ao redor do íon livre, a quebra da simetria esférica pela influência do campo cristalino desdobra os níveis com energia da ordem de 10^2 cm^{-1} , conhecido como efeito Stark, originando os subníveis ($^{2S+1}L_{J(MJ)}$) [7]. Para os íons TR^{3+} com número ímpar de elétrons, que constituem os chamados íons de Kramer (duplamente degenerados), os valores de acoplamento spin-órbita (J) assumem valores semi-inteiros. Quando estes íons possuem simetria não cúbica, apresentam um número máximo de componentes igual a $J + \frac{1}{2}$ [157]–[159]. Entretanto, sob aplicação de campo magnético externo, esses subníveis duplamente degenerados são desdobrados graças ao *efeito Zeeman* [160]. Por fim, vale ressaltar que todos estes desdobramentos são muito menores comparados à diferença de energia entre as configurações $4f^N$ e $4f^{N-1}5d$ excitada, que é da ordem de 10^5 cm^{-1} .

Desta forma, conhecendo os dados espectrais dos íons TR^{3+} e sabendo que suas bandas de absorção e emissão são finas e deslocam muito pouco sob a influência do campo ligante, é possível calcular as energias dos níveis fundamentais e excitados, permitindo a construção de diagramas de energia que podem ser utilizados para os íons TR^{3+} em praticamente qualquer ambiente químico que estejam inseridos [161], [162].

Na Figura 1.18 é mostrado o diagrama de energia dos íons Ce^{3+} ao Yb^{3+} , obtidos a partir de matrizes de TROCl e TROBr , e que servem também de referência para o design de materiais luminescentes à base de íons TR^{3+} , além de evidenciar as principais transições intraconfiguracionais 4f.

- 3) Íons com fraca intensidade luminescentes - Ce^{3+} ($4f^1$), Pr^{3+} ($4f^2$), Nd^{3+} ($4f^3$), Ho^{3+} ($4f^{10}$), Er^{3+} ($4f^{11}$), Tm^{3+} ($4f^{12}$) e Yb^{3+} ($4f^{13}$): possuem elétrons opticamente ativos, porém apresentam pequena diferença de energia entre os níveis eletrônicos, favorecendo processos de decaimento não radiativos por acoplamento vibrônico que suprimem e reduzem a intensidade de emissão.
- 4) Gd^{3+} ($4f^7$) - possui um grande gap de energia entre o primeiro nível excitado ($^6P_{7/2}$) e o nível fundamental ($^8S_{7/2}$) de $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$, dificultando a população e transferência de energia para este nível excitado e, portanto, fornece apenas informações espectroscópicas dos ligantes ou matriz, mimetizando a esfera de coordenação dos outros íons TR^{3+} luminescentes.

As transições $4f^N-4f^N$ dos íons TR^{3+} são proibidas por dipolo elétrico pela regra de Laporte, por ocorrer entre estados de mesma paridade ($\Delta\ell = 0$). Entretanto, a relaxação desta regra pode ocorrer, por exemplo, pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) que só acontece em sítios não centrossimétricos, por meio da mistura de estados de configurações de paridades opostas ($4f^N$ e $4f^{N-1}-5d$) [7], [70], [156]. Além disso, a mistura de J's em níveis de energia que possuam os mesmos números quânticos L e S ou o acoplamento vibrônico também levam à relaxação da regra de Laporte, mas com maior influência em transições d-d devido à maior interação metal–ligante e menor blindagem pelos orbitais d comparado aos orbitais 4f [156], [163]. Ambos os mecanismos de dipolo magnético (DM) e dipolo elétrico forçado (DEF) resultam em bandas de absorção e emissão com baixas intensidades e com tempos de vida de emissão na ordem de ms, considerados relativamente longos [70].

As transições interconfiguracionais $4f^{N-1}-5d^1$ também são observadas, principalmente para os íons TR^{2+} (e.g. Eu^{2+} e Yb^{2+}) ou TR^{3+} (e.g. Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+}) com maior tendência a oxidar. Estas transições são permitidas pela regra de Laporte ($\Delta\ell = \pm 1$) e apresentam bandas de absorção e emissão com alta intensidade, tempos de vida de emissão curtos (na ordem de μs

a ns), além de bandas largas e com considerável efeito nefelauxético, devido à grande influência do campo ligante (transições envolvendo orbitais externos 5d) [144], [164], [165].

Além das transições entre os níveis de energia dos íons TR^{n+} , podem ocorrer transferências de carga a partir dos orbitais moleculares (OM) totalmente preenchidos com alto caráter do ligante para os OM parcialmente preenchidos com maior caráter do íon metálico [166]–[168]. Este tipo de transição, conhecidas como transferência de carga ligante-metal (LMCT), também é permitida pela regra de Laporte e fortemente afetada pela eletronegatividade do ligante, eletroafinidade do íon metálico e distância entre metal-ligante [4], [7]. De modo geral, as bandas de LMCT são deslocadas para maiores energias quando ocorre entre estados de ligantes com maiores eletronegatividades e íons metálicos com menores eletroafinidades [144].

As intensidades das bandas emissão relativas às transições eletrônicas dos íons TR^{3+} possuem coeficiente de absortividade molar (ϵ) muito baixos ($\sim 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), por serem predominantemente intraconfiguracionais $4f^N-4f^N$. Com esta característica óptica faz-se necessário utilizar espécies como ligantes orgânicos, capazes de absorver energia e transferi-la eficientemente para os íons TR^{3+} , com consequente emissão (Figura 1.19). Este processo foi reportado em 1942 por Weissman [169], sendo atualmente conhecido como *efeito antena*.

Figura 1.19 Esquema representando a ocorrência do *efeito antena* nos complexos contendo íons TR^{3+} .

O processo de sensibilização dos íons TR^{3+} por um ligante orgânico (Figura 1.20) se inicia pela forte absorção da energia incidente ($h\nu$), por meio dos estados singletos excitados desta molécula (S_n), decaindo não radiativamente e populando estados S_n de menores energias, por meio de processos conhecidos como conversão interna (CI).

Figura 1.20. Diagrama esquemático de níveis de energia, ilustrando os possíveis mecanismos e processos de transferência de energia do Ligante para os íons TR^{3+} , no qual as setas onduladas representam processos de decaimento não radiativos e as setas sólidas representam a excitação e emissão radiativas centrados nos ligantes e íons TR^{3+} [7], [70], [143], [170]–[172].

A população do primeiro estado singlet excitado (S_1) pode acarretar a emissão radiativa conhecida como fluorescência, devido ao decaimento para o estado singlet fundamental (S_0), originando a transição $S_1 \rightarrow S_0$ que é permitida por spin e, conseqüentemente, com tempo de vida curto, da ordem de μs a ns , ou essa energia pode ser perdida por relaxação vibracional - RV (Figura 1.20).

A população do estado tripleto (T_1) a partir do estado S_1 é chamada de conversão intersistemas (CIS) e ocorre por meio da inversão do momento angular de spin do elétron excitado, sendo assim, um processo mais lento. A emissão radiativa oriunda da transição $T_1 \rightarrow S_0$, proibida por spin, é conhecida como fosforescência e apresenta tempo de vida mais longo, na faixa ms a segundos (Figura 1.20).

A probabilidade de ocorrência do CIS pode ser aumentada quando o ligante se coordena aos íons TR^{3+} , principalmente a íons paramagnéticos como Gd^{3+} , devido ao chamado “efeito do íon pesado” que favorece o acoplamento spin-órbita dos estados S_1 e T_1 , e conseqüentemente, a eficiente população do estado T_1 [7], [163]. Deste modo, segundo evidências teóricas e experimentais, a sensibilização dos íons TR^{3+} por meio dos ligantes ocorre principalmente pelo estado T_1 que transfere energia para os níveis excitados (3) e (2) do íon TR^{3+} , que estão localizados abaixo deste estado, como esquematizado na Figura 1.20 [70], [143], [171], [172].

A sensibilização dos íons TR^{3+} também pode ocorrer a partir da transferência de energia (TE) de um estado singleto excitado S_1 do ligante, para um nível de maior energia (4) do íon TR^{3+} , que decai não radiativamente por RV, populando o nível emissor de menor energia (2), resultando na emissão das cores características das transições 4f-4f dos íons TR^{3+} (Figura 1.20) [173]. Entretanto, o mecanismo de sensibilização direta a partir do estado S_1 possui menor ocorrência para os compostos de íons TR^{3+} [8], [163].

No mecanismo de sensibilização também deve ser levado em conta o processo de retrotransferência (RT), que pode ocorrer quando o estado T_1 do ligante está muito próximo ou abaixo do nível excitado do íon TR^{3+} , atuando como um supressor da luminescência destes íons, assim como o acoplamento vibrônico entre eles e moléculas do ligante [146], [174].

Este processo é exemplificado no esquema da Figura 1.20, na qual o nível (4) do íon TR^{3+} pode retrotransferir para o estado T_1 do ligante a energia recebida do estado S_1 . Neste caso, o estado T_1 pode fosforescer ou até mesmo transferir energia para os níveis (3) e (2). A

retrotransferência para o estado T_1 também pode acontecer a partir do nível (3), caso estejam muito próximos ou sobrepostos, favorecendo a fosforescência em detrimento da emissão 4f-4f do íon TR^{3+} [174]–[176].

A emissão 4f-4f dos íons TR^{3+} ativadores pode ainda ser suprimida pela alta concentração destes íons devido a processos de relaxação cruzada (“cross relaxation”) [177]. Isto ocorre quando um nível excitado superior (E_2) de um íon X decai para um nível excitado inferior (E_1), transferindo parte de sua energia para um íon Y próximo que é promovido para um estado que apresenta energia semelhante a $\Delta E = E_2 - E_1$. Neste caso, os íons X e Y podem ou não ser do mesmo elemento químico.

Normalmente, para reduzir a supressão de luminescência por concentração, os íons TR^{3+} opticamente ativos são randomicamente afastados nos sítios metálicos por meio da sua dopagem em matrizes formadas por íons TR^{3+} opticamente inativos (Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+}) ou íon Gd^{3+} devido ao seu grande gap de energia ($\sim 32000\text{ cm}^{-1}$) [178]–[182]. Cabe destacar que esta estratégia também facilita sintonização de cores de emissão por meio da mistura de diferentes íons TR^{3+} opticamente ativos em concentrações baixas o suficiente para minimizar as transferências de energia intermetálicas.

As semelhanças químicas entre os íons TR^{3+} permitem a sua substituição nas matrizes hospedeiras sem que haja uma perturbação estrutural significativa. Entretanto, os precursores dos íons TR^{3+} apresentam alto valor de mercado, o que encarece a produção destes materiais, bem como sua aplicação tecnológica. Além do mais, grande parte dos MMOs formados por íons TR^{3+} apresentam moléculas de H_2O coordenadas em sua estrutura, suprimindo a luminescência por meio de processos de decaimento não radiativos envolvendo os osciladores O-H.

Deste modo, a obtenção de matrizes hospedeiras formadas por precursores com menores custos de mercado, caráter anidro e que contenham íons metálicos com características que

favoreçam a sua substituição pelos íons TR^{3+} ativadores tem atraído interesse da comunidade científica. Assim sendo, estudos têm mostrado que os materiais contendo íons Bi^{3+} são atrativos para a dopagem com íons TR^{3+} uma vez que este íon metálico apresenta raio iônico, carga e número de coordenação preferencial similar aos íons terras raras trivalentes [183]–[188]. Outros benefícios que favorecem a utilização do íon Bi^{3+} é o fato de não ser tóxico, nem carcinogênico, além de apresentar propriedades catalíticas [189], [190]. Vale mencionar ainda que os precursores dos íons Bi^{3+} possuem baixo valor de mercado quando comparado aos íons TR^{3+} , produzindo materiais luminescentes com custos mais atrativos para a sua aplicação tecnológica em maior escala.

Dentre as vantagens de se utilizar o íon Bi^{3+} , cabe maior destaque o fato deste íon possuir também propriedades espectroscópicas interessantes que possibilitam sua atuação como espécie emissora e/ou sensibilizadora, podendo transferir energia aos íons TR^{3+} [191]–[194]. O íon Bi^{3+} livre apresenta configuração eletrônica $6s^2$, com estado fundamental $^1\text{S}_0$ e estados excitados $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ e $^1\text{P}_1$ que resultam em processos de decaimento radiativos [195]. As principais bandas de absorção do íon Bi^{3+} são atribuídas às transições $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ e $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$, sendo a primeira permitida por spin ($\Delta S = 0$), cuja banda formada é nomeada como banda C e geralmente possui alta energia (além da região UV). Por outro lado, a transição $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ proibida por spin ($\Delta S \neq 0$), que gera a chamada banda A é permitida devido a relaxação causada pelo acoplamento spin-órbita com o estado $^1\text{P}_1$. No caso da banda B atribuída à transição $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$ proibida por spin pode ser relaxada por determinados modos vibracionais da estrutura dos materiais, enquanto a transição $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_0$ possui menor energia e é fortemente proibida por spin, porém pode atuar como armadilha óptica em baixa temperatura [194]–[197].

Deste modo, em temperatura ambiente, o estado $^3\text{P}_1$ é o principal responsável pela emissão do íon Bi^{3+} , que é conhecida por variar consideravelmente, podendo ser observadas em larga região espectral, desde a região do UV até a região vermelha do espectro visível [198]–

[200], além de apresentar também um grande deslocamento Stokes [201], [202]. Este comportamento se deve à sensibilidade destes estados a fatores relacionados ao ambiente químico como o número de coordenação, sítio de simetria, covalência das ligações, rigidez da rede, o posicionamento descentralizados do íon Bi^{3+} *etc* [198], [203]–[205].

Além das transições interconfiguracionais $6s^2 \rightarrow 6s^1 6p^1$ do íon Bi^{3+} , outras também são observadas e atribuídas às transferências de elétron intervalente para os *clusters*/pares de Bi (IVCT) ou metal-metal (MMCT). As bandas MMCT, conhecidas como banda D, são formadas pela deslocalização de um elétron a partir de um nível do íon Bi^{3+} em direção a um nível de um íon metálico vizinho ($\text{Bi}^{3+}/\text{M}^{n+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}/\text{Mn}^{(n-1)+}$), que normalmente é um metal de transição com configuração d^0 ou d^{10} . Quando o íon Bi^{3+} é utilizado como dopante em uma matriz contendo íons M^{n+} , a absorção da banda D é caracterizada como uma transição do estado fundamental $^1\text{S}_0$ (Bi^{3+}) para a banda de condução da matriz hospedeira [206]–[208]. Enquanto que em materiais nos quais os íons Bi^{3+} estão presentes na forma de pares ou *clusters* (aglomerados) é possível que ocorra a transferência de elétron reversível deste íon metálico para seu vizinho, formando os íons Bi^{2+} e Bi^{4+} ($\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{4+}/\text{Bi}^{2+}$) [209], [210]. Esta transição é conhecida como transferência de elétron intervalente (IVCT) e só é observada quando o estado fundamental $^2\text{P}_{1/2}$ do íon Bi^{2+} se localiza abaixo do nível excitado $^3\text{P}_1$ do íon Bi^{3+} isolado, portanto, atuando como um eficiente supressor da luminescência da banda A (transição $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$) do íon Bi^{3+} [211].

Na Figura 4.6 são esquematizadas as transições interconfiguracionais do íon Bi^{3+} isolado (bandas A, B e C, setas sólidas azuis), a transferência de elétron intervalente (IVCT) quando o íon Bi^{3+} formam pares ou *clusters* na rede dos materiais (setas tracejadas roxas), e finalmente, a transferência de carga metal-metal (MMCT) quando o íon Bi^{3+} é inserido em uma matriz inorgânica formada por metais de transição d^0 ou d^{10} (banda D, seta sólida verde). Vale ressaltar que os estados excitados do íon Bi^{3+} podem estar sobrepostos à banda de condução da matriz

de modo que a emissão da banda de MMCT possa ter energia próxima ou menor do que a emissão da banda A, oriunda do decaimento radiativo do nível emissor principal 3P_1 do íon Bi^{3+} isolado [207].

Uma vez que a emissão da banda A normalmente se localiza na região UV do espectro, as bandas dos compostos de Bi^{3+} que aparecem na região visível são atribuídas às transferências de carga metal-metal ou transferência de elétrons intervalente reversível. Entretanto, estas atribuições podem gerar dúvidas e incertezas, devido ao caráter sensível e grande deslocamento Stokes das transições do íon Bi^{3+} , além das possíveis sobreposições existentes entre as bandas A, IVCT e MMCT, observadas em vários compostos [193], [206], [207], [209], [211], [212].

Figura 4.6. Diagrama esquemático das transições eletrônicas interconfiguracionais (linhas sólidas azuis), transferência de carga intervalente (IVCT, linhas tracejadas roxas) e transferência de carga metal-metal (MMCT, linha sólida verde), possíveis para os íons Bi^{3+} [207], [211], [213].

Dentre os materiais contendo íons Bi^{3+} , a *rede de coordenação* $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ reportada por Feyand *et. al.* [183] foi sugerida como uma promissora matriz hospedeira para a incorporação de íons TR^{3+} devido principalmente ao seu caráter anidro e luminescente, uma vez que estas características permitem reduzir a supressão causada por osciladores O-H da água, bem como

aumentar a intensidade de emissão dos íons dopantes por meio da sensibilização matriz $\rightarrow$ TR^{3+} . A formação estrutural desta matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ ocorre pela conversão de uma fase inicial $[\text{Bi}_2(\text{O})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})]$ em uma fase intermediária do polimorfo $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ que, por fim, é transformada na fase final desejada. Na Figura 3.8 são ilustradas as estruturas e os *clusters* inorgânicos das três fases dos compostos $[\text{Bi}_2(\text{O})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})]$ e dos polimorfos de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ formados e convertidos durante o processo de cristalização da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$.

Figura 3.8. Estrutura cristalina das fases inicial $[\text{Bi}_2(\text{O})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})]$ (a), intermediária $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ (b) e final $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ (c) produzidas ao longo da reação do íon Bi^{3+} com o ligante H_4Pyr sob condições hidrotérmicas, vista ao longo do eixo *b* (superior) e os respectivos *clusters* inorgânicos vistos ao longo do eixo *a* (inferior), adaptados da referência [183].

O composto $[\text{Bi}_2(\text{O})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})]$ se cristaliza após 5 minutos de aquecimento, formando *clusters* de Bi_4O_{12} a partir de poliedros de BiO_8 com faces compartilhadas, conectados pelos ligantes (Figura 3.8a). O polimorfo intermediário $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ se forma após uma hora de reação (Figura 3.8b), enquanto a fase final da matriz só começa a ser formada após 12 horas de aquecimento (Figura 3.8c). Ambos os polimorfos de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ possuem em sua estrutura poliedros de BiO_9 que se conectam pelas bordas formando cadeias que são unidas pelos ligantes HPyr^{3-} , porém a diferença entre estas estruturas está no ângulo de conexão desses poliedros.

Enquanto na fase intermediária os ângulos entre os íons Bi^{3+} são menores, levando a uma cadeia em formato de ziguezague (Figura 3.8b inferior), na fase final do $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ estes ângulos entre os íons metálicos são maiores, formando cadeias mais lineares (Figura 3.8c inferior) [183].

De modo geral, a conversão da fase de $[\text{Bi}_2(\text{O})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})]$ para a fase intermediária de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ acarreta o aumento do número de coordenação de oito para nove do íon Bi^{3+} , assim como a liberação de uma molécula de água da estrutura, aumentando a entropia do sistema. Além disso, a transformação do composto inicial para o produto final vem acompanhada da progressiva diminuição de densidade e da simetria do grupo espacial, partindo de um material monoclinico $C2/c$ para $P2_1/a$ e, por fim, chegando a um composto triclinico $P\bar{1}$ mais estável [183].

Desta forma, levando em conta as propriedades e características da rede de coordenação $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ e dos íons TR^{3+} , se faz relevante a preparação e estudo sistemático de materiais luminescentes com diferentes cores de emissão para a aplicação como dispositivos moleculares conversores de luz.

Referências

- [1] S. Sugimoto, "Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 6, pp. 1–11, 2011.
- [2] B. Van Den Bogaert, D. Havaux, K. Binnemans, T. Van Gerven, "Photochemical recycling of europium from Eu/Y mixtures in red lamp phosphor waste streams," *Green Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 2180–2187, 2015.
- [3] S. V. Eliseeva, J. C. G. Bünzli, "Rare earths: Jewels for functional materials of the future," *New J. Chem.*, vol. 35, no. 6, pp. 1165–1176, 2011.
- [4] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, "Taking advantage of luminescent lanthanide ions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no. 12, pp. 1048–1077, 2005.
- [5] K. A. Gschneidner, J. Capellen, M. Tecotzky, "1787 -1987 Two Hundred Years of Rare Earth," *Rare-earth Inf. Cent.*, pp. 18–19, 1987.
- [6] Z. Zhou, Z.-R. Lu, "Gadolinium-based contrast agents for magnetic resonance cancer imaging," *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology*, vol. 5, no. 1, pp. 1–18, 2013.
- [7] H. F. Brito, O. M. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio, "Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates," in *The chemistry of metal enolates.*, 1 ed., J. Zabicky, Ed. England: John Wiley & Sons, pp. 131–184, 2009.
- [8] J.-C. G. Bünzli, "On the design of highly luminescent lanthanide complexes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 293–294, pp. 19–47, 2015.
- [9] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, "Intriguing aspects of lanthanide luminescence," *Chem. Sci.*, vol. 4, no. 5, pp. 1939–1949, 2013.
- [10] K. Binnemans, "Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 9, pp. 4283–4374, 2009.
- [11] H. P. Barbosa, I. G. N. Silva, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio, O. L. Malta, H. F. Brito, "Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doping in CaWO₄ matrix," *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 820–827, 2017.
- [12] S. Som, P. Mitra, V. Kumar, V. Kumar, J. J. Terblans, H. C. Swart, S. K. Sharma, "The energy transfer phenomena and colour tunability in Y₂O₃:Eu³⁺/Dy³⁺ micro-fibers for white emission in solid state lighting applications," *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 26, pp. 9860–9871, 2014.
- [13] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, "Luminescent metal–organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1330–1352, 2009.
- [14] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, "Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1126–1162, 2012.
- [15] L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, "Lanthanide based tuning of luminescence in MOFs and dense frameworks – from mono- and multimetal systems to sensors and films," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 60, pp. 8093–8108, 2014.
- [16] G. Férey, "Hybrid porous solids: past, present, future," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 191–214, 2008.
- [17] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials," *Nature*, vol. 423, no. 6941, pp. 705–714, 2003.
- [18] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, "Metal–organic frameworks: a new class of porous materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, no. 1–2, pp. 3–14, 2004.
- [19] Y. Hasegawa, T. Nakanishi, "Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 1, pp. 338–353, 2015.
- [20] R. Janicki, A. Mondry, P. Starynowicz, "Carboxylates of rare earth elements," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 340, pp. 98–133, 2017.
- [21] J. J. Perry IV, J. A. Perman, M. J. Zaworotko, "Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1400–1417, 2009.
- [22] A. F. Wells, "The geometrical basis of crystal chemistry. Part 1," *Acta Crystallogr.*, vol. 7, no. 8, pp. 535–544, 1954.
- [23] A. F. Wells, "The geometrical basis of crystal chemistry. Part 2," *Acta Crystallogr.*, vol. 7, no. 8, pp. 545–554, 1954.

- [24] S. Dalai, "Coordination Polymers," *J. Phys. Sci.*, vol. 15, pp. 223–230, 2011.
- [25] C. Janiak, "Engineering coordination polymers towards applications," *Dalt. Trans.*, no. 14, pp. 2781–2804, 2003.
- [26] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, "Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 9, pp. 3001–3004, 2012.
- [27] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, "Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 8, pp. 1715–1724, 2013.
- [28] C.-T. Chen, K. S. Suslick, "One-dimensional coordination polymers: Applications to material science," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 128, no. 1–2, pp. 293–322, 1993.
- [29] D. Venkataraman, S. Lee, J. S. Moore, P. Zhang, K. A. Hirsch, G. B. Gardner, A. C. Covey, C. L. Prentice, "Coordination networks based on multitopic ligands and silver(I) salts: A study of network connectivity and topology as a function of counterion," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 2030–2040, 1996.
- [30] J.-X. Chen, X.-Y. Tang, Y. Chen, W.-H. Zhang, L.-L. Li, R.-X. Yuan, Y. Zhang, J.-P. Lang, "Formation of Four Different [MoOS₃Cu₃]-Based Coordination Polymers from the Same Components via Four Synthetic Routes," *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 3, pp. 1461–1469, 2009.
- [31] K. Larsson, "Infinite chain of [Ba{Cr(ox)₂(phen)₂}]_n," *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 57, no. 5, pp. m195–m197, 2001.
- [32] B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, E. E. Sutherland, "Infinite square-grid [Cd(CN)₂]_n sheets linked together by either pyrazine bridges or polymerisable 1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne bridges arranged in an unusual criss-cross fashion," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 2, no. 9, pp. 1049–1050, 1994.
- [33] D. J. Collins, H.-C. Zhou, "Hydrogen storage in metal–organic frameworks," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 30, pp. 3154–3160, 2007.
- [34] S. Kitagawa, M. Kondo, "Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 71, no. 8, pp. 1739–1753, 1998.
- [35] M. Alhamami, H. Doan, C.-H. Cheng, "A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 3198–3250, 2014.
- [36] F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, "Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks," *Chem. Commun.*, no. 39, pp. 4732–4734, 2008.
- [37] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, "Flexible metal–organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 6062–6096, 2014.
- [38] S. Kitagawa, K. Uemura, "Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no. 2, pp. 109–119, 2005.
- [39] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, "Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles," *J. Solid State Chem.*, vol. 152, no. 1, pp. 3–20, 2000.
- [40] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1257–1283, 2009.
- [41] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, "Functional Porous Coordination Polymers," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, no. 18, pp. 2334–2375, 2004.
- [42] Q. Fang, G. Zhu, M. Xue, J. Sun, G. Tian, G. Wu, S. Qiu, "Influence of organic bases on constructing 3D photoluminescent open metal–organic polymeric frameworks," *Dalt. Trans.*, no. 14, pp. 2202–2207, 2004.
- [43] K. Abu-Shandi, H. Winkler, B. Wu, C. Janiak, "Open-framework iron phosphates: Syntheses, structures, sorption studies and oxidation catalysis," *CrystEngComm*, vol. 5, no. 33, pp. 180–189, 2003.
- [44] S. Qiu, G. Zhu, "Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, no. 23–24, pp. 2891–

- 2911, 2009.
- [45] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, “Assembly of Metal–Organic Frameworks from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplifying Principles for Complex Structures,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 34, pp. 8239–8247, 2001.
 - [46] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, “Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 319–330, 2001.
 - [47] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, “Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage,” *Science*, vol. 295, no. 5554, pp. 469–72, 2002.
 - [48] O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, “Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework,” *Nature*, vol. 402, no. 6759, pp. 276–279, 1999.
 - [49] J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening, J. H. Talbot, “The crystal structure of zinc acetate dihydrate, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,” *Acta Crystallogr.*, vol. 6, no. 8, pp. 720–723, 1953.
 - [50] C. F. Braga, R. L. Longo, “Structure of functionalized porous metal-organic frameworks by molecular orbital methods,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 716, no. 1–3, pp. 33–38, 2005.
 - [51] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, “Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1105–1125, 2012.
 - [52] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, “Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 30, pp. 4670–4679, 2005.
 - [53] X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, H.-C. Zhou, “A Mesoporous Metal–Organic Framework with Permanent Porosity,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 51, pp. 16474–16475, 2006.
 - [54] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, “Three-Dimensional Porous Coordination Polymer Functionalized with Amide Groups Based on Tridentate Ligand: Selective Sorption and Catalysis,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 9, pp. 2607–2614, 2007.
 - [55] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, “Metal–Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 3, pp. 1012–1016, 2008.
 - [56] T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, “Design of New Materials for Methane Storage,” *Langmuir*, vol. 20, no. 7, pp. 2683–2689, 2004.
 - [57] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, “Highly controlled acetylene accommodation in a metal–organic microporous material,” *Nature*, vol. 436, no. 7048, pp. 238–241, 2005.
 - [58] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, “Industrial applications of metal–organic frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1284–1293, 2009.
 - [59] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, “Metal–organic frameworks—prospective industrial applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 7, pp. 626–636, 2006.
 - [60] S. Achmann, G. Hagen, M. Hämmerle, I. M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, “Sulfur Removal from Low-Sulfur Gasoline and Diesel Fuel by Metal–Organic Frameworks,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 275–280, 2010.
 - [61] T. K. Maji, G. Mostafa, H.-C. Chang, S. Kitagawa, “Porous lanthanide-organic framework with zeolite-like topology,” *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 1, no. 19, pp. 2436–2438, 2005.
 - [62] L. Pan, B. Parker, X. Huang, D. H. Olson, J. Y. Lee, J. Li, “ $\text{Zn}(\text{tbip})$ (H_2tbip = 5-tert-butyl isophthalic acid): A highly stable guest-free microporous metal organic framework with unique gas separation capability,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 13, pp. 4180–4181, 2006.
 - [63] T. Mueller, G. Ceder, “A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 38, pp. 17974–17983, 2005.
 - [64] F. Stallmach, S. Gröger, V. Künzel, J. Kärger, O. M. Yaghi, M. Hesse, U. Müller, “NMR-Untersuchungen zur Diffusion von Kohlenwasserstoffen im metall-organischen Netzwerk MOF-5,” *Angew. Chemie*, vol. 118, no. 13, pp. 2177–2181, 2006.
 - [65] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, “A homochiral metal-organic

- porous material for enantioselective separation and catalysis,” *Nature*, vol. 404, no. 6781, pp. 982–986, 2000.
- [66] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, “Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzen-1,3,5-tricarboxylate),” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 12, no. 28, pp. 7353–7363, 2006.
 - [67] Y. K. Hwang, D. Y. Hong, J. S. Chang, S. H. Jhung, Y. K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, “Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: Consequences for catalysis and metal encapsulation,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 22, pp. 4144–4148, 2008.
 - [68] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, “Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 2, pp. 172–178, 2010.
 - [69] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, “Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 36, pp. 5974–5978, 2006.
 - [70] G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de M. Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr., *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*, vol. 196, no. 1. 2000.
 - [71] D. Parker, P. K. Senanayake, J. A. G. Williams, “Luminescent sensors for pH, pO₂, halide and hydroxide ions using phenanthridine as a photosensitizer in macrocyclic europium and terbium complexes,” *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 2129–2140, 1998.
 - [72] D. Jaque, F. Vetrone, “Luminescence nanothermometry,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 15, pp. 4301–4326, 2012.
 - [73] J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias, “Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 2, pp. 926–940, 2011.
 - [74] J. Kido, Y. Okamoto, “Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials,” *Chem. Rev.*, vol. 102, no. 6, pp. 2357–2368, 2002.
 - [75] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, “Organic electroluminescent diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
 - [76] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, “Electroluminescence in conjugated polymers,” *Nature*, vol. 397, no. 6715, pp. 121–128, 1999.
 - [77] E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, M. Cremona, W. G. Quirino, C. Legnani, M. C. F. C. Felinto, “Novel electroluminescent devices containing Eu³⁺-(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPO ligand,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 32, no. 2, pp. 345–349, 2009.
 - [78] G. Mathis, “Probing molecular interactions with homogeneous techniques based on rare earth cryptates and fluorescence energy transfer,” *Clin. Chem.*, vol. 41, no. 9, pp. 1391–7, 1995.
 - [79] I. A. Hemmilä, *Applications of Fluorescence in Immunoassays*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1991.
 - [80] W. P. Li, D. S. Ma, C. Higginbotham, T. Hoffman, C. S. Cutler, S. S. Jurisson, “Development of an in vitro model for assessing the in vivo stability of lanthanide chelates,” *Nucl. Med. Biol.*, vol. 28, no. 2, pp. 145–154, 2001.
 - [81] M. L. Laukkanen, A. Orellana, K. Keinänen, “Use of genetically engineered lipid-tagged antibody to generate functional europium chelate-loaded liposomes. Application in fluoroimmunoassay,” *J. Immunol. Methods*, vol. 185, no. 1, pp. 95–102, 1995.
 - [82] G. F. de Sá, S. Alves Jr, B. J. P. da Silva, E. F. da Silva Jr, “A novel fluorinated Eu(III) β -diketone complex as thin film for optical device applications,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 11, no. 1, pp. 23–28, 1998.
 - [83] D. P. Martin, M. A. Braverman, R. L. LaDuca, “Two- and three-dimensional divalent metal isophthalate coordination polymers incorporating flexible bispyridylmethylpiperazine tethers: Structure direction through coordination geometry preferences, carboxylate binding mode, and ligand conformation,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, no. 12, pp. 2609–2619, 2007.
 - [84] C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, “Influence of connectivity and porosity on ligand-based luminescence in zinc

- metal-organic frameworks,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 22, pp. 7136–7144, 2007.
- [85] S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K.-P. Lillerud, M. Bjorgen, A. Zecchina, “Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal-organic framework: ZnO quantum dot behaviour,” *Chem. Commun.*, vol. 5, no. 20, pp. 2300–2301, 2004.
- [86] M. Henary, J. L. Wootton, S. I. Khan, J. I. Zink, “Structure and Assignment of the Luminescence of a New Mixed-Ligand Copper(I) Polymer,” *Inorg. Chem.*, vol. 36, no. 1, pp. 796–801, 1997.
- [87] E. Colacio, R. Kivekäs, F. Lloret, M. Sunberg, J. Suarez-Varela, M. Bardají, A. Laguna, “Architecture dependence on the steric constraints of the ligand in cyano-bridged copper(I) and copper(II)-copper(I) mixed-valence polymer compounds containing diamines: Crystal structures and spectroscopic and magnetic properties,” *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 20, pp. 5141–5149, 2002.
- [88] Y. T. Wang, G. M. Tang, Z. W. Qiang, “Radius-dependent assembly of complexes with the rigid unsymmetric ligand 5-(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thione: Syntheses, structures and luminescence properties,” *Polyhedron*, vol. 26, no. 15, pp. 4542–4550, 2007.
- [89] G. J. McManus, M. Perry, B. D. Wagner, M. J. Zaworotko, “Exciplex Fluorescence as a Diagnostic Probe of Structure in Coordination Polymers of Zn^{2+} and 4,4'-Bipyridine Containing Intercalated Pyrene and Enclathrated Aromatic Solvent Guests,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 29, pp. 9094–9101, 2007.
- [90] H. Takahashi, S. Tsuboyama, Y. Umezawa, K. Honda, M. Nishio, “CH/ π interactions as demonstrated in the crystal structure of host/guest compounds. A database study,” *Tetrahedron*, vol. 56, no. 34, pp. 6185–6191, 2000.
- [91] M. Nishio, “CH/ π hydrogen bonds in crystals,” *CrystEngComm*, vol. 6, no. 27, p. 130, 2004.
- [92] B. D. Wagner, G. J. McManus, B. Moulton, M. J. Zaworotko, “Exciplex fluorescence of $\{[\text{Zn}(\text{bipy})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot 0.5\text{pyrene}\}_n$: a coordination polymer containing intercalated pyrene molecules (bipy = 4,4'-bipyridine),” *Chem. Commun.*, vol. 5, no. 18, pp. 2176–2177, 2002.
- [93] A. Bettencourt-Dias, “Isophthalato-based 2D coordination polymers of Eu(III), Gd(III), and Tb(III): Enhancement of the terbium-centered luminescence through thiophene derivatization,” *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 8, pp. 2734–2741, 2005.
- [94] W. X. Zhang, Y. Y. Yang, S. B. Zai, W. N. Seik, X. M. Chen, “Syntheses, structures and magnetic properties of dinuclear copper(II)-lanthanide(III) complexes bridged by 2-hydroxymethyl-1-methylimidazole,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2008, no. 5, pp. 679–685, 2008.
- [95] X. Guo, G. Zhu, Q. Fang, M. Xue, G. Tian, J. Sun, X. Li, S. Qiu, “Synthesis, structure and luminescent properties of rare earth coordination polymers constructed from paddle-wheel building blocks,” *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 11, pp. 3850–3855, 2005.
- [96] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, “Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for $\text{Zn}(\text{BDC})$ (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate),” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 33, pp. 8571–8572, 1998.
- [97] M. O. Rodrigues, “Estudos espectroscópicos de materiais metal-orgânicos baseados em íons lantanídeos,” Universidade Federal de Pernambuco, 2010.
- [98] F. A. A. Paz, J. Rocha, J. Klinowski, T. Trindade, F.-N. Shi, L. Mafra, “Optimised hydrothermal synthesis of multi-dimensional hybrid coordination polymers containing flexible organic ligands,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 33, no. 2–4, pp. 113–125, 2005.
- [99] K. Byrappa, T. Adschiri, “Hydrothermal technology for nanotechnology,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 2, pp. 117–166, 2007.
- [100] A. Rabenau, “The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry,” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 24, no. 12, pp. 1026–1040, 1985.
- [101] K. Byrappa, M. Yoshimura, “Hydrothermal Technology—Principles and Applications,” in *Handbook of Hydrothermal Technology*, vol. 44, no. 8, Elsevier, pp. 1–52, 2001.
- [102] P. Silva, A. A. Valente, J. Rocha, F. A. Almeida Paz, “Fast microwave synthesis of a microporous lanthanide-organic framework,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 5, pp. 2025–2028, 2010.
- [103] R. Roy, “Accelerating the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses,” *J. Solid State Chem.*, vol. 111, no. 1, pp. 11–17, 1994.
- [104] Z. Ni, R. I. Masel, “Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 38, pp. 12394–12395, 2006.

- [105] G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, "Microwave Synthesis of Nanoporous Materials," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 2, pp. 296–319, 2006.
- [106] S. H. Jung, J.-H. Lee, P. M. Forster, G. Férey, A. K. Cheetham, J.-S. Chang, "Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Porous Materials: Phase-Selective and Rapid Crystallization," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 12, no. 30, pp. 7899–7905, 2006.
- [107] J. Y. Choi, J. Kim, S. H. Jung, H. Kim, J. Chang, H. K. Chae, "Microwave Synthesis of a Porous Metal–Organic Framework, Zinc Terephthalate MOF-5," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 27, no. 10, pp. 1523–1524, 2006.
- [108] H. J. Kitchen, S. R. Vallance, J. L. Kennedy, N. Tapia-ruiz, L. Carassiti, A. Harrison, A. G. Whittaker, T. D. Drysdale, S. W. Kingman, D. H. Gregory, "Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry : From Fundamentals to Manufacturing," *Chem. Rev.*, vol. 114, p. 1170–1206, 2014.
- [109] G. B. Dudley, R. Richert, A. E. Stiegman, "On the existence of and mechanism for microwave-specific reaction rate enhancement," *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 4, pp. 2144–2152, 2015.
- [110] K. S. Suslick, G. J. Price, "Applications of ultrasound to materials chemistry," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 295–326, 1999.
- [111] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, "Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines.," *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 31, pp. 3642–3644, 2008.
- [112] K. S. Suslick, "Sonochemistry," *Science (80-.)*, vol. 247, no. 4949, pp. 1439–1445, 1990.
- [113] J. P. Ge, Y. D. Li, "Ultrasonic synthesis of nanocrystals of metal selenides and tellurides," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 4, pp. 911–915, 2003.
- [114] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, "Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0," *Tetrahedron*, vol. 64, no. 36, pp. 8553–8557, 2008.
- [115] H. Yang, X. Liu, X. Song, T. Yang, Z. Liang, C. Fan, "In situ electrochemical synthesis of MOF-5 and its application in improving photocatalytic activity of BiOBr," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, no. 12, pp. 3987–3994, 2015.
- [116] T. Stolar, L. Batzdorf, S. Lukin, C. Motillo, F. Emmerling, I. Halasz, "In Situ Monitoring of the Mechanosynthesis of the Archetypal Metal – Organic Framework HKUST-1: Effect of Liquid Additives on the Milling Reactivity," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. (11), pp. 6599–6608, 2017.
- [117] J. N. Cawse, "Experimental Strategies for Combinatorial and High-Throughput Materials Development," *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 213–221, 2001.
- [118] N. Stock, "High-throughput investigations employing solvothermal syntheses," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 129, no. 3, pp. 287–295, 2010.
- [119] N. Stock, S. Biswas, "Synthesis of Metal–Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites," *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 933–969, 2012.
- [120] N. Stock, T. Bein, "High-Throughput Synthesis of Phosphonate-Based Inorganic–Organic Hybrid Compounds under Hydrothermal Conditions," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, no. 6, pp. 749–752, 2004.
- [121] P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, "A High-Throughput Investigation of the Role of pH, Temperature, Concentration, and Time on the Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Materials," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 46, pp. 7608–7611, 2005.
- [122] H. Reinsch, N. Stock, "High-throughput studies of highly porous Al-based MOFs," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 171, pp. 156–165, 2013.
- [123] D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, D. S. Bem, R. W. Broach, G. J. Lewis, M. Miller, J. Moscoso, "Combinatorial chemistry – The emperor's new clothes?," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 48, no. 1–3, pp. 367–373, 2001.
- [124] M. Moliner, J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, "Application of artificial neural networks to high-throughput synthesis of zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 78, no. 1, pp. 73–81, 2005.
- [125] E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, "High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 117, no. 1–2, pp. 111–117, 2009.
- [126] P. Maniam, N. Stock, "Investigation of Porous Ni-Based Metal–Organic Frameworks Containing

- Paddle-Wheel Type Inorganic Building Units via High-Throughput Methods,” *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 11, pp. 5085–5097, 2011.
- [127] R. Wendelbo, D. E. Akporiaye, A. Karlsson, M. Plassen, A. Olafsen, “Combinatorial hydrothermal synthesis and characterisation of perovskites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, pp. 849–859, 2006.
- [128] A. T. Connelly, N. G. Hartshorn, R. M. Damhus, T. Hutton, *Nomenclature of inorganic chemistry, IUPAC recommendations*. Cambridge: RSCPublishing, 2005.
- [129] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006.
- [130] A. Abrão, *Química e tecnologia das terras-raras*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- [131] V. S. Sastri, J.-C. Bünzli, V. R. Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi, *Modern aspects of rare earths and their complexes*. 2003.
- [132] G. B. Haxel, J. B. Hedrick, G. J. Orris, “Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology,” *United States Geol. Surv. Fact Sheet*, vol. 087, p. 4, 2002.
- [133] S. Swavey, “Synthesis and Characterization of Europium(III) and Terbium(III) Complexes: An Advanced Undergraduate Inorganic Chemistry Experiment,” *J. Chem. Educ.*, vol. 87, no. 7, pp. 727–729, 2010.
- [134] T. M. Lima, C. A. R. Neves, “Sumário Mineral,” *Sumário Miner. 2014*, vol. 34, pp. 1–152, 2014.
- [135] U.S. Geological Survey, “Mineral Commodities Summaries 2015,” 2015.
- [136] J. -C. G. Bünzli, G. R. Choppin, *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [137] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, “Effective ionic radii in oxides and fluorides,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 25, no. 5, pp. 925–946, 1969.
- [138] R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. A32, pp. 751–767, 1976.
- [139] D. A. Atwood, *The rare earth elements: fundamentals and applications*, 1. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [140] J.-C. G. Bünzli, “Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 39, no. 1, pp. 53–61, 2006.
- [141] J. C. Krupa, “Spectroscopic properties of tetravalent actinide ions in solids,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 139, no. 1–2, pp. 223–241, 1987.
- [142] G. R. Choppin, “Structure and thermodynamics of lanthanide and actinide complexes in solution,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 23–42, 1971.
- [143] G. E. Buono-Core, H. Li, B. Marciniak, “Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 99, no. C, pp. 55–87, 1990.
- [144] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [145] J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky, Eds., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths, volume 43*. Elsevier, 2005.
- [146] G. A. Crosby, R. E. Whan, J. J. Freeman, “Spectroscopic studies of rare earth chelates,” *J. Phys. Chem.*, vol. 66, no. 12, pp. 2493–2499, 1962.
- [147] W. Lucas, J.; Lucas, P.; Le Mercier, T.; Rollat, A.; Davenport, *Rare earths: science, technology, production and use*. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [148] W. M. Faustino, L. A. Nunes, I. A. A. Terra, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito, O. L. Malta, “Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes,” *J. Lumin.*, vol. 137, pp. 269–273, 2013.
- [149] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, “A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single,” *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 7, pp. 3443–3457, 1989.
- [150] R. G. Pearson, “Hard and Soft Acids and Bases,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 22, pp. 3533–3539, 1963.
- [151] S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. Sá Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, “Highly luminescent tris(β -diketonate)europium(III) complexes immobilized in a functionalized mesoporous silica,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 20, pp. 5077–5084, 2005.
- [152] H. F. Brito, O. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio, J. F. S. Menezes, C. F. B. Silva, C. S. Tomiyama, C. A. A. Carvalho, “Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands,” *J. Alloys Compd.*, vol. 344, no. 1–2, pp.

- 293–297, 2002.
- [153] I. G. N. Silva, C. S. Cunha, A. F. Morais, H. F. Brito, D. Mustafa, “Eu³⁺ or Sm³⁺-Doped terbium-trimesic acid MOFs: Highly efficient energy transfer anhydrous luminophors,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 84, pp. 123–129, 2018.
 - [154] E. R. Souza, I. G. N. Silva, E. E. S. Teotonio, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito, “Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds,” *J. Lumin.*, vol. 130, no. 2, pp. 283–291, 2010.
 - [155] T. Rhauderwiek, C. S. Cunha, H. Terraschke, N. Stock, “Bismuth Coordination Polymers with 2,4,6-Pyridine Tricarboxylic Acid: High-Throughput Investigations, Crystal Structures and Luminescence Properties,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 27, pp. 3232–3240, 2018.
 - [156] O. L. Malta, L. D. Carlos, “Intensities of 4f-4f transitions in glass materials,” *Quim. Nova*, vol. 26, no. 6, pp. 889–895, 2003.
 - [157] B. R. Judd, “Optical absorption intensities of rare-earth ions,” *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 3, pp. 750–761, 1962.
 - [158] J. F. Martel, S. Jandl, B. Viana, D. Vivien, “Crystal-field study of Sm³⁺ ions in Sm₂O₃, Sm³⁺:Gd₂O₃ and Sm³⁺:Y₂O₃,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 9, pp. 1455–1463, 2000.
 - [159] P. S. May, D. H. Metcalf, F. S. Richardson, R. C. Carter, C. E. Miller, and R. A. Palmer, “Measurement and analysis of excited-state decay kinetics and chiroptical activity in the transitions of Sm³⁺ in trigonal Na₃[Sm(C₄H₄O₅)₃]·2NaClO₄·6H₂O,” *J. Lumin.*, vol. 51, no. 5, pp. 249–268, 1992.
 - [160] G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer-Verlag, 2005.
 - [161] J. Hölsä, R. Lamminmäki, “Analysis of the 4f^N energy-level structure of the RE³⁺ ions in REOCl,” *J. Lumin.*, vol. 69, no. 5–6, pp. 311–317, 1996.
 - [162] Dieke G.H., *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. New York: Interscience Publishers, 1968.
 - [163] K. Binnemans, “Interpretation of europium(III) spectra,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, 2015.
 - [164] P. Dorenbos, “The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds,” *J. Lumin.*, vol. 91, pp. 155–176, 2000.
 - [165] L. Ning, C. Duan, S. Xia, M. F. Reid, P. A. Tanner, “A model analysis of 4f^N – 4f^{N-1} 5d transitions of rare-earth ions in crystals,” *J. Alloys Compd.*, vol. 366, pp. 34–40, 2004.
 - [166] C. K. Jørgensen, “Electron transfer spectra of lanthanide complexes,” *Mol. Phys. An Int. J. Interface Between Chem. Phys.*, vol. 5, no. 3, pp. 271–277, 1962.
 - [167] I. Gérard, J. C. Krupa, E. Simoni, P. Martin, “Investigation of charge transfer O²⁻ → Ln³⁺ and F⁻ → Ln³⁺ in LaF₃:(Ln³⁺, O²⁻) and YF₃:(Ln³⁺, O²⁻) systems,” *J. Alloys Compd.*, vol. 207/208, pp. 120–127, 1994.
 - [168] J. C. Krupa, “Optical excitations in lanthanide and actinide compounds,” *J. Alloys Compd.*, vol. 225, pp. 1–10, 1995.
 - [169] S. I. Weissman, “Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium,” *J. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 4, pp. 214–217, 1942.
 - [170] O. L. Malta, F. R. G. Silva, “A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 54, no. 11, pp. 1593–1599, 1998.
 - [171] O. L. Malta, “Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach,” *J. Lumin.*, vol. 71, no. 3, pp. 229–236, 1997.
 - [172] F. R. G. Silva, O. L. Malta, “Calculation of the ligand–lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 250, no. 1–2, pp. 427–430, 1997.
 - [173] I. M. Alaoui, “Nonparticipation of the Ligand’s First Triplet State in Intramolecular Energy Transfer in Eu³⁺ and Tb³⁺ Ruhemann’s Purple Complexes,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 35, pp. 13280–13282, 1995.
 - [174] R. E. Whan, G. A. Crosby, “Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 8, no. 1–6, pp. 315–327, 1962.
 - [175] S. E. Braslavsky, “Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC

- Recommendations 2006).,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 79, no. 3, pp. 293–465, 2007.
- [176] S. Sato, M. Wada, “Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth β -diketone chelates,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 43, no. 7, pp. 1955–1962, 1970.
- [177] V. A. J. Martinez, “Conversão ascendente de energia em vidros fluoroindatos dopados com túlio,” Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- [178] F. Le Natur, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, J. Ledoux, L. Le Pollès, C. Roiland, “Coordination Polymers Based on Heterohexanuclear Rare Earth Complexes: Toward Independent Luminescence Brightness and Color Tuning,” *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 11, pp. 6720–6730, 2013.
- [179] V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, S. Freslon, G. Calvez, K. Bernot, L. Le Pollès, S. E. Ashbrook, M. R. Mitchell, J. Bünzli, S. V. Eliseeva, O. Guillou, “Color and Brightness Tuning in Heteronuclear Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2013, no. 20, pp. 3464–3476, 2013.
- [180] X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, G. Calvez, L. Le Pollès, K. Bernot, O. Guillou, “Heteronuclear lanthanide-based coordination polymers exhibiting tunable multiple emission spectra,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 28, pp. 5510–5525, 2014.
- [181] S. Freslon, Y. Luo, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, V. Michel, X. Fan, “Influence of Photoinduced Electron Transfer on Lanthanide-Based Coordination Polymer Luminescence: A Comparison between Two Pseudoisorecticular Molecular Networks,” *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 2, pp. 1217–1228, 2014.
- [182] S. Freslon, Y. Luo, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, “Brightness and Color Tuning in a Series of Lanthanide-Based Coordination Polymers with Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic Acid as a Ligand,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 2, pp. 794–802, 2016.
- [183] M. Feyand, M. Köppen, G. Friedrichs, N. Stock, “Bismuth Tri- and Tetraarylcarboxylates: Crystal Structures, In Situ X-ray Diffraction, Intermediates and Luminescence,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 37, pp. 12537–12546, 2013.
- [184] A. Thirumurugan, W. Li, A. K. Cheetham, “Bismuth 2,6-pyridinedicarboxylates: Assembly of molecular units into coordination polymers, CO₂ sorption and photoluminescence,” *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 14, pp. 4126–4134, 2012.
- [185] A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, “Anionic Metal-Organic Frameworks of Bismuth Benzenedicarboxylates: Synthesis, Structure and Ligand-Sensitized Photoluminescence,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2010, no. 24, pp. 3823–3828, 2010.
- [186] X. -P. Zhang, D. -G. Wang, Y. Su, H. -R. Tian, J. -J. Lin, Y. -L. Feng, J. -W. Cheng, “Luminescent 2D bismuth–cadmium–organic frameworks with tunable and white light emission by doping different lanthanide ions,” *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 29, pp. 10384–10387, 2013.
- [187] J. Heine, T. Wehner, R. Bertermann, A. Steffen, K. Müller-Buschbaum, “ ∞ [Bi₂Cl₆(pyz)₄]: A 2D-Pyrazine Coordination Polymer As Soft Host Lattice for the Luminescence of the Lanthanide Ions Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ and Dy³⁺,” *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 14, pp. 7197–7203, 2014.
- [188] A. Thirumurugan, J. -C. Tan, A. K. Cheetham, “Heterometallic Inorganic–Organic Frameworks of Sodium–Bismuth Benzenedicarboxylates,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 4, pp. 1736–1741, 2010.
- [189] M. Feyand, E. Mugnaioli, F. Vermoortele, B. Bueken, J. M. Dieterich, T. Reimer, U. Kolb, D. de Vos, N. Stock, “Automated Diffraction Tomography for the Structure Elucidation of Twinned, Sub-micrometer Crystals of a Highly Porous, Catalytically Active Bismuth Metal–Organic Framework,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 41, pp. 10373–10376, 2012.
- [190] N. M. Leonard, L. C. Wieland, R. S. Mohan, “Applications of bismuth(III) compounds in organic synthesis,” *Tetrahedron*, vol. 58, no. 42, pp. 8373–8397, 2002.
- [191] K. Lenczewska, Y. Gerasymchuk, N. Vu, N. Q. Liem, G. Boulon, D. Hreniak, “The size effect on the energy transfer in Bi³⁺–Eu³⁺ co-doped GdVO₄ nanocrystals,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 12, pp. 3014–3023, 2017.
- [192] J. Xue, X. Wang, J. H. Jeong, X. Yan, “Spectral and energy transfer in Bi³⁺–Reⁿ⁺ (n = 2, 3, 4) co-doped phosphors: extended optical applications,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 17, pp. 11516–11541, 2018.
- [193] X. Wang, P. Boutinaud, L. Li, J. Cao, P. Xiong, X. Li, H. Luo, M. Peng, “Novel persistent and

- tribo-luminescence from bismuth ion pairs doped strontium gallate,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 38, pp. 10367–10375, 2018.
- [194] A. M. Srivastava, S. J. Camardello, “Concentration dependence of the Bi^{3+} luminescence in LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$),” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 39, pp. 130–133, 2015.
- [195] A. M. Srivastava, W. W. Beers, “On the impurity trapped exciton luminescence in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$,” *J. Lumin.*, vol. 81, no. 4, pp. 293–300, 1999.
- [196] G. Boulon, C. K. Jørgensen, R. Reisfeld, “The Two Luminescent Levels of Bi^{3+} in Solids,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 1, pp. 24–26, 1980.
- [197] G. Boulon, B. Moine, J. C. Bourcet, R. Reisfeld, Y. Kalisky, “Time resolved spectroscopy about $^3\text{P}_1$ and $^3\text{P}_0$ levels in Bi^{3+} doped germanate glasses,” *J. Lumin.*, vol. 18–19, pp. 924–928, 1979.
- [198] C. W. M. Timmermans, G. Blasse, “The luminescence of some oxidic bismuth and lead compounds,” *J. Solid State Chem.*, vol. 52, no. 3, pp. 222–232, 1984.
- [199] H. F. Folkerts, J. Zuidema, G. Blasse, “Different types of s^2 ion luminescence in compounds with eulytite structure,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 249, no. 1–2, pp. 59–63, 1996.
- [200] S. Morimoto, M. Fujii, H. Sun, Y. Miwa, K. Imakita, J. Qiu, S. Hayashi, “Broadband near-infrared emission from bismuth-doped multilayer films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 7, pp. 1–5, 2012.
- [201] G. Blasse, “The Physics of New Luminescent Materials,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 3–4, pp. 201–236, 1987.
- [202] A. Wolfert, E. W. J. L. Oomen, G. Blasse, “Host lattice dependence of the Bi^{3+} luminescence in orthoborates LnBO_3 ,” *J. Solid State Chem.*, vol. 59, pp. 280–290, 1985.
- [203] L. Wang, Q. Sun, Q. Liu, J. Shi, “Journal of Solid State Chemistry Investigation and application of quantitative relationship between sp energy levels of Bi^{3+} ion and host lattice,” *J. Solid State Chem.*, vol. 191, pp. 142–146, 2012.
- [204] A. M. Srivastava, “Luminescence of Bi^{3+} in LaGaO_3 ,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 34, no. 9, pp. 1391–1396, 1999.
- [205] L. I. van Steensel, S. G. Bokhove, A. M. van de Craats, J. de Blank, G. Blasse, “The luminescence of Bi^{3+} in LaInO_3 and some other perovskites,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 30, no. 11, pp. 1359–1362, 1995.
- [206] P. Boutinaud, E. Cavalli, “Predicting metal-to-metal charge transfer in closed-shell transition metal oxides doped with Bi^{3+} or Pb^{2+} ,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 503, no. 4–6, pp. 239–243, 2011.
- [207] P. Boutinaud, “Revisiting the Spectroscopy of the Bi^{3+} Ion in Oxide Compounds,” *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 10, pp. 6028–6038, 2013.
- [208] A. M. van de Craats, G. Blasse, “The influence of d^{10} ions on the luminescence of bismuth(III) in solids,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 31, no. 4, pp. 381–387, 1996.
- [209] A. M. Srivastava, “On the luminescence of Bi^{3+} in the pyrochlore $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, pp. 745–751, 2002.
- [210] A. A. Setlur, A. M. Srivastava, “The nature of Bi^{3+} luminescence in garnet hosts,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 29, pp. 410–415, 2006.
- [211] R. H. P. Awater, P. Dorenbos, “The Bi^{3+} 6s and 6p electron binding energies in relation to the chemical environment of inorganic compounds,” *J. Lumin.*, vol. 184, pp. 221–231, 2017.
- [212] P. Boutinaud, “On the luminescence of Bi^{3+} pairs in oxidic compounds,” *J. Lumin.*, vol. 197, pp. 228–232, 2018.
- [213] R. H. P. Awater, P. Dorenbos, “X-ray Induced Valence Change and Vacuum Referred Binding Energies of Bi^{3+} and Bi^{2+} in $\text{Li}_2\text{BaP}_2\text{O}_7$,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 28, pp. 15114–15118, 2016.

Capítulo 2

Objetivos

Procedimento experimental

2.1. Objetivos

2.2. Procedimento experimental

2.2.1. Reagentes e solventes

2.2.2. Síntese dos nitratos de terras raras

2.2.3. Síntese da matriz [Bi(HPyr)]

2.2.4. Síntese da matriz [Bi(HPyr)] mono dopada com íons TR^{3+}

2.2.5. Síntese da matriz [Bi(HPyr)] duplamente dopada com íons TR^{3+}

2.2.6. Medidas instrumentais

Referências

2.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal preparar pelo método hidrotérmico uma rede metal-orgânica formada a partir do íon Bi^{3+} e do ligante ácido piromelítico (ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, H_4Pyr) dopados com íons TR^{3+} em diferentes concentrações. Além do mais, investigar as propriedades fotoluminescentes desses materiais.

A seguir são descritos os objetivos específicos:

- ✓ Preparar a *rede de coordenação* (RC) de fórmula geral $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$, a partir do método hidrotérmico com aquecimento resistivo, utilizando-a como matriz para o estudo da incorporação *in-situ* dos íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , dopados individualmente na concentração de 5,0 mol% em relação ao íon Bi^{3+} . Esta síntese resulta nos compostos de fórmula $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$, sendo $\text{TR}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ e Dy ;
- ✓ Aplicar reatores hidrotérmico de “*alto rendimento*” (2 mL) para a preparação de séries de compostos duplamente dopados com diferentes concentrações de íons TR' : Tb^{3+} ou Dy^{3+} e TR'' : Sm^{3+} ou Eu^{3+} (concentração total de 5,0 mol%) originando materiais de fórmula geral $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_y(\text{HPyr})]$, sendo $x + y = 0,05$;
- ✓ Obter em maior escala compostos representativos das séries obtidas por meio do método hidrotérmico de “*alto rendimento*”, utilizando reatores hidrotérmicos convencionais (20 mL);
- ✓ Caracterizar os materiais luminescentes produzidos em maior quantidade (reatores de 20 mL) por meio das técnicas de análise elementar (AE-CHN), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X convencional de pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), a fim de obter informações sobre a estequiometria, estabilidade térmica, modos de coordenação, estrutura e morfologia. Também, utilizar o método de difração de raios X

de “*alto rendimento*” de pó para confirmar a cristalinidade e pureza de fase de todos os materiais obtidos;

- ✓ Estudar as propriedades espectroscópicas da matriz [Bi(HPyr)] não dopada por meio de medidas de luminescência convencional e resolvida no tempo, a partir dos espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento luminescente, a fim de determinar experimentalmente as posições dos estados singlete e tripleto do ligante HPyr³⁻, além do estado de transferência de elétron intervalente reversível (IVCT) dos *clusters* dos íons Bi³⁺;
- ✓ Investigar as propriedades fotoluminescentes dos sistemas mono e duplamente dopados [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] e [Bi_{0,95}TR'_xTR''_y(HPyr)], por meios dos espectros de excitação e emissão, curvas de decaimento luminescentes, temperatura de cor correlata (CCT), diagramas de cromaticidade CIE e a sintonização de cores de emissão em função das diferentes concentrações dos íons TR³⁺ dopantes;
- ✓ Determinar os valores dos parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}), rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}) e coeficiente de emissão espontânea (A_{ij}) para o íon Eu³⁺ no material [Bi_{0,95}Eu_{0,05}(HPyr)];
- ✓ Avaliar as potencialidades dos materiais quanto às aplicações como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs). Investigar a aplicação dos sistemas dopados com íons Dy³⁺ como emissores de luz branca monofásicos em uma grande faixa de temperatura de cor correlata (CCT).

2.2. Procedimento experimental

Nesta parte serão descritos os reagentes e solventes utilizados, os procedimentos para a preparação da matriz [Bi(HPyr)] e sua dopagem *in-situ* com os íons TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}), por meio do método hidrotérmico convencional e de “alto rendimento”, além das técnicas experimentais de caracterização aplicadas a estes compostos.

2.2.1. Reagentes e solventes

Na Tabela 2.1 são apresentados os reagentes e solventes utilizados durante o processo de síntese dos materiais [Bi(HPyr)] dopados com íons TR^{3+} , bem como suas procedências, purezas e códigos de registro CAS. Vale ressaltar que estes reagentes não passaram por nenhum processo de tratamento, secagem ou purificação prévia.

Tabela 2.1. Fórmula molecular, procedência, pureza e CAS das substâncias químicas utilizadas na síntese dos materiais.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza / %	CAS
Ácido Nítrico	HNO ₃	Sigma-Aldrich	70,00	7697-37-2
Ácido Piromelítico - H ₄ Pyr	C ₁₀ H ₆ O ₈	Sigma-Aldrich	96,00	89-05-4
Nitrato de Bismuto	Bi(NO ₃) ₃	Alfa Aesar	98,00	10035-06-0
Pentahidratado	·5H ₂ O			
N,N-Dimetilformamida – DMF	C ₃ H ₇ NO	Merck	99,50	68-12-2
Óxido de Disprósio	Dy ₂ O ₃	CSTARM	99,99	1308-87-8
Óxido de Európio	Eu ₂ O ₃	CSTARM	99,99	1308-96-9
Óxido de Samário	Sm ₂ O ₃	CSTARM	99,99	12060-58-1
Óxido de Térbio	Tb ₄ O ₇	Rhodia	99,99	12037-01-3
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Merck	30,00	7722-84-1

2.2.2. Síntese dos nitratos de terras raras

A dopagem dos materiais ocorreu a partir dos precursores de nitratos de terras raras hexahidratados – $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (TR: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}), que foram preparados de modo similar ao procedimento descrito na literatura para os cloretos de terras raras [1]–[4]. Primeiro, as suspensões aquosas dos óxidos de terras raras (Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 e Dy_2O_3) foram mantidas sob agitação e aquecimento a temperatura de $\sim 80^\circ\text{C}$. Ácido nítrico concentrado foi adicionado lentamente a estas suspensões até que o pH atingisse valor de ~ 6 , digerindo os óxidos como indicado na Equação 2.1:

No caso do óxido misto de térbio, constituído por íons Tb^{3+} e Tb^{VI} , foi necessária a adição de $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ juntamente com o $\text{HNO}_{3(aq)}$, a fim de reduzir completamente o Tb^{IV} a Tb^{3+} e obter o $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como indicado pela Equação 2.2:

Deste modo, as soluções aquosas foram filtradas para remover as suspensões de óxidos não convertidas em nitratos e, por fim, o solvente foi evaporado em banho-maria até a formação de sólido branco cristalino de fórmula geral $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (sendo TR: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}), que foi seco e armazenado em dessecador.

2.2.3. Síntese da matriz [Bi(HPyr)]

A rede de coordenação [Bi(HPyr)] reportada por Feyand *et. al.* [5], usada como matriz hospedeira neste trabalho, foi obtida por meio do método hidrotérmico com aquecimento resistivo, utilizando frasco de Teflon (politetrafluoretileno - PTFE) com volume de 20 mL, revestido com capa protetora de aço inox (Figura 2.1).

Figura 2.1. Foto do reator hidrotérmico usado nas reações de maior escala: reator selado (esquerda) e aberto, mostrando o frasco de Teflon de 20 mL e os componentes do revestimento de aço inox (direita).

Os reagentes sólidos, nitrato de bismuto penta-hidratado - $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (143.1 mg, 0.295 mmol) e o ligante ácido piromelítico - H_4Pyr (250 mg, 0.984 mmol) cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 2.2, foram adicionados ao frasco de reação mantendo a proporção molar de 0,3:1,0 entre o íon metálico e ligante. Depois, foi adicionado 10 mL de água (50 % de preenchimento do volume total do reator) de modo a manter uma pressão interna (autogênica) ideal para a formação da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ não dopada.

Figura 2.2. Fórmula estrutural do ligante ácido piromelítico, também conhecido como ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (H_4Pyr).

O frasco de reação foi selado com o revestimento de aço inox e levado a um forno convencional, sendo submetido a um processo de tratamento térmico constituído por três etapas, como mostra a Figura 2.3. A primeira etapa era a rampa de aquecimento que foi programada para aquecer o reator em um período de uma hora até a temperatura de 160 °C. Esta temperatura foi mantida durante 32 horas durante a segunda etapa de aquecimento, sendo seguida pela última etapa que é a rampa de resfriamento durante duas horas, até a estabilização na temperatura ambiente.

Figura 2.3. Esquema do processo de tratamento térmico realizado nos reatores, indicando a rampa de aquecimento (I), patamar de aquecimento (II) e rampa de resfriamento (III).

A mistura heterogênea resultante da reação hidrotérmica foi filtrada sob pressão reduzida, lavada primeiro com 10 mL de DMF, para a remoção das moléculas do ligante em excesso. Depois, o sistema foi lavado também com 10 mL de água para a remoção dos íons Bi^{3+} em excesso. A matriz na forma cristalina branca foi seca ao ar, apresentando um rendimento de ~80 % e sendo insolúvel em solventes como: água, etanol, isopropanol, acetona, clorofórmio, benzeno, n-hexano, DMSO, DMF, entre outros. A Figura 2.4 apresenta o fluxograma da síntese da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$.

Figura 2.4. Fluxograma de síntese da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ preparada pelo método hidrotérmico convencional.

2.2.4. Síntese da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ mono dopada com íons TR^{3+}

No sistema preparado a partir da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ mono dopada com os íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} foi utilizada soluções aquosas de íons TR^{3+} com concentração $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A concentração dos dopantes foi estabelecida em 5,0 mol% em relação à quantidade de íons Bi^{3+} na rede cristalina do material, correspondendo a um volume de 0,295 mL das soluções de íons TR^{3+} . Desta forma, apenas 9,705 mL de água foi adicionado ao frasco do reator, mantendo o valor de 50 % de preenchimento. A massa do ligante H_4Pyr foi mantida constante (250 mg, 0.984 mmol) para todos os compostos, enquanto que a quantidade de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi

reduzida a 95,0 mol% (136,0 mg, 0,280 mmol) em relação ao sistema não dopado, a fim de favorecer a dopagem substitucional dos íons Bi^{3+} pelos íons TR^{3+} . O reator foi selado e submetido ao mesmo processo de tratamento térmico em forno (Figura 2.3). A mistura heterogênea resultante da reação hidrotérmica foi filtrada sob pressão reduzida, lavada primeiro com 10 mL de DMF e depois com 10 mL de água, assim como realizado para a matriz não dopada. Todos os materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ (TR: Sm, Eu, Tb e Dy) são sólidos cristalinos brancos, apresentando rendimento (~80 %) e insolubilidade em diversos solventes semelhantes à matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$. A Figura 2.5 apresenta o fluxograma de síntese dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ dopados com íons TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Dy^{3+}).

Figura 2.5. Fluxograma de síntese dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ dopados *in situ* com íons TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Dy^{3+}), preparados pelo método hidrotérmico convencional.

2.2.5. Síntese da matriz [Bi(HPyr)] duplamente dopada com íons TR^{3+}

A preparação das matrizes de [Bi(HPyr)] duplamente dopadas com íons TR^{3+} foi realizada por meio do método hidrotérmico de “alto rendimento” com aquecimento resistivo. Neste método foram utilizados 24 frascos de Teflon miniaturizados com 2 mL de volume, sendo encaixados em suporte de aço inox que é fechado por uma base e tampa deste mesmo material, seladas por dois parafusos, como ilustrada na Figura 2.6.

Figura 2.6. Foto do reator hidrotérmico de “alto rendimento” aberto (esquerda) e fechado (direita) usado nas reações em série e em menor escala, mostrando os frascos de Teflon de 2 mL e os componentes do revestimento de aço inox.

A utilização do reator hidrotérmico de “alto rendimento” permitiu a produção de uma batelada de materiais (até 24 reações simultâneas) nas mesmas condições de temperatura e tempo de reação, tornando a síntese da bateria de amostras mais rápida, sistemática e mais econômica [6], [7]. As matrizes de [Bi(HPyr)] duplamente dopadas com íons TR^{3+} foram realizadas por meio de soluções aquosas de $TR(NO_3)_3$, mantendo concentração de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para os sistemas com os íons $Tb^{3+} : Eu^{3+}$, $Tb^{3+} : Sm^{3+}$ e $Dy^{3+} : Sm^{3+}$, enquanto, o sistema duplamente dopado com os íons $Dy^{3+} : Eu^{3+}$ utilizou soluções de concentração $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a fim de obter uma sintonização de cor mais gradual. Todos os materiais luminescentes obtidos tiveram concentração de dopagem constante de 5,0 mol% em relação ao íon Bi^{3+} , para a soma dos dois íons TR^{3+} , variando apenas as razões entre os dois dopantes (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Razões de concentração de dopagem e volumes adicionados das soluções aquosas de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ com concentração de $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para os sistemas $\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$ e $\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$, e concentração $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para o sistema $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.

[Bi _{0,95} Dy _x Eu _y (HPyr)]				[Bi _{0,95} Tb _x Eu _y (HPyr)]				[Bi _{0,95} Dy _x Sm _y (HPyr)]				[Bi _{0,95} Tb _x Sm _y (HPyr)]			
C. / mol%		V. / μL		C. / mol%		V. / μL		C. / mol%		V. / μL		C. / mol%		V. / μL	
Dy	Eu	Dy	Eu	Tb	Eu	Tb	Eu	Dy	Sm	Dy	Sm	Tb	Sm	Tb	Sm
4,95	0,05	146,1	1,5	4,7	0,3	27,7	1,8	4,7	0,3	27,7	1,8	4,7	0,3	27,7	1,8
4,90	0,10	144,6	3,0	4,5	0,5	26,6	3,0	4,5	0,5	26,6	3,0	4,5	0,5	26,6	3,0
4,85	0,15	143,1	4,4	4,2	0,8	24,8	4,7	4,2	0,8	24,8	4,7	4,0	1,0	23,6	5,9
4,80	0,20	141,6	5,9	4,0	1,0	23,6	5,9	4,0	1,0	23,6	5,9	3,5	1,5	20,7	8,9
4,75	0,25	140,2	7,4	3,7	1,3	21,8	7,7	3,5	1,5	20,7	8,9	3,0	2,0	17,7	11,8
4,70	0,30	138,7	8,9	3,5	1,5	20,7	8,9	3,0	2,0	17,7	11,8	2,5	2,5	14,8	14,8
4,65	0,35	137,2	10,3	3,2	1,8	18,9	10,6	2,5	2,5	14,8	14,8	2,0	3,0	11,8	17,7
4,60	0,40	135,7	11,8	3,0	2,0	17,7	11,8	2,0	3,0	11,8	17,7	1,5	3,5	8,9	20,7
4,55	0,45	134,3	13,3	2,7	2,3	15,9	13,6	1,5	3,5	8,9	20,7	1,0	4,0	5,9	23,6
4,50	0,50	132,8	14,8	2,5	2,5	14,8	14,8	1,0	4,0	5,9	23,6	0,5	4,5	3,0	26,6
4,45	0,55	131,3	16,2	2,2	2,8	13,0	16,5	0,5	4,5	3,0	26,6				
4,40	0,60	129,8	17,7	2,0	3,0	11,8	17,7	0,3	4,7	1,8	27,7				
4,35	0,65	128,4	19,2	1,7	3,3	10,0	19,5								
4,30	0,70	126,9	20,7	1,5	3,5	8,9	20,7								
4,20	0,80	123,9	23,6	1,2	3,8	7,1	22,4								
4,10	0,90	121,0	26,6	1,0	4,0	5,9	23,6								
4,00	1,00	118,0	29,5	0,7	4,3	4,1	25,4								
3,90	1,10	115,1	32,5	0,5	4,5	3,0	26,6								
3,80	1,20	112,1	35,4	0,3	4,7	1,8	27,7								
3,70	1,30	109,2	38,4												
3,60	1,40	106,2	41,3												

Em todos os frascos de reação de Teflon foram adicionados 25,0 mg do ligante H_4Pyr (0,098 mmol) e 13,6 mg de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,028 mmol), sendo acrescentado os diferentes volumes das duas soluções de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ e seguido pela adição de água até completar o volume de 1 mL, correspondente a 50 % de preenchimento dos reatores. O reator hidrotérmico de “alto rendimento” foi submetido ao mesmo processo de tratamento térmico em forno convencional, em relação à matriz não dopada (Figura 2.3). A mistura heterogênea resultante da reação hidrotérmica foi filtrada sob pressão reduzida e lavada com 10 mL de DMF e 10 mL de água.

Este processo foi realizado com o auxílio de um sistema de filtração de “alto rendimento” constituído por espaços circulares de ~1 cm em bloco de Teflon, nos quais eram adicionadas as misturas heterogêneas (pipetadas dos 24 reatores hidrotérmicos de 2 mL) e cujos produtos sólidos eram retidos no papel de filtro preso ao porta amostra (Figura 2.8 a,b).

Deste modo, os quatro sistemas duplamente dopados foram constituídos pelos seguintes 61 materiais cristalinos brancos, insolúveis em diversos solventes e com rendimento ~80 %: $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x: 0,047; 0,045; 0,042; 0,04; 0,037; 0,035; 0,032; 0,03; 0,027; 0,025; 0,022; 0,02; 0,017; 0,015; 0,012; 0,01; 0,007; 0,005; 0,003); $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x: 0,047; 0,045; 0,04; 0,035; 0,03; 0,025; 0,02; 0,015; 0,01; 0,005); $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x: 0,0495; 0,049; 0,0485; 0,048; 0,0475; 0,047; 0,0465; 0,046; 0,0455; 0,045; 0,0445; 0,044; 0,0435; 0,043; 0,042; 0,041; 0,04; 0,039; 0,038; 0,037; 0,036) e $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x: 0,047; 0,045; 0,04; 0,035; 0,03; 0,025; 0,02; 0,015; 0,01; 0,005; 0,003). Para cada sistema duplamente dopado foram produzidas algumas composições representativas em maior escala (Tabela 2.3), utilizando reatores de 20 mL, a fim de obter quantidade suficiente de material para caracterização completa pelas diferentes técnicas analíticas.

Tabela 2.3. Razão molar, massas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e H_4Pyr , volume de água e solução de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (TR': Tb^{3+} ou Dy^{3+} , TR'': Eu^{3+} ou Sm^{3+}), para a síntese de maior escala (reator de 20 mL).

Sistema	Razão molar ligante : metal		TR'	TR''	H ₄ Pyr	H ₂ O	Bi	TR'	TR''
			mol%	mol%	mg	μL	mg	μL	μL
$\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$	1,0	0,3	4,0	1,0	250,0	9705	136,0	236	59
$\text{Tb}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$	1,0	0,3	1,0	4,0	250,0	9705	136,0	59	236
$\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$	1,0	0,3	4,4	0,6	250,0	9705	136,0	260	35
$\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$	1,0	0,3	4,6	0,4	250,0	9705	136,0	271	24
$\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$	1,0	0,3	4,7	0,3	250,0	9705	136,0	277	18
$\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$	1,0	0,3	2,0	3,0	250,0	9705	136,0	118	177
$\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$	1,0	0,3	1,0	4,0	250,0	9705	136,0	59	236

Esse procedimento foi necessário pelo fato da quantidade de massa de cada reação de “alto rendimento” ser muito baixa (~10 mg) para a realização das análises. A Figura 2.7

apresenta o fluxograma de síntese dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ duplamente dopados com íons TR^{3+} (TR' : Tb^{3+} ou Dy^{3+} , TR'' : Sm^{3+} ou Eu^{3+}).

Figura 2.7. Fluxograma de síntese dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ duplamente dopados com íons TR^{3+} (TR' : Tb^{3+} ou Dy^{3+} , TR'' : Sm^{3+} ou Eu^{3+}), preparados pelo método hidrotérmico de “alto rendimento”.

2.2.6. Medidas instrumentais

A caracterização dos materiais luminescentes foi realizada visando obter as informações sobre o grau de hidratação, estequiometria e fórmula molecular dos compostos, seus perfis de decomposição térmica, modos de coordenação, estrutura, cristalinidade e morfologia das partículas. Para esta finalidade, foram utilizadas as técnicas de análise elementar (AE-CHN), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), difratometria de raios X de pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). A investigação fotoluminescente dos

materiais foi realizada por meio da espectroscopia eletrônica de excitação e emissão, além dos tempos de vida de emissão dos estados excitados.

2.2.6.1. *Análise elementar (AE-CHN)*

A técnica de análise elementar (CHN) foi utilizada para caracterizar a matriz [Bi(HPyr)] mono e duplamente dopados com íons TR^{3+} , a fim de obter a percentagem de átomos de carbono e hidrogênio presentes nas redes cristalinas dos compostos, contribuindo para determinar a estequiometria da parte orgânica da estrutura. Esta análise foi realizada em um aparelho EuroVector Euro EA elemental analyser disponibilizado no Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Kiel (Christian-Albrechts-Universität – CAU), Alemanha.

2.2.6.2. *Análise termogravimétrica (TG)*

Os sistemas mono e duplamente dopados [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] e [Bi_{0,95}TR'_xTR''_(0,05-x)(HPyr)] foram caracterizados por meio da técnica de análise termogravimétrica a fim de investigar o grau de hidratação e perfil de decomposição térmica dos materiais, bem como o efeito causado pela dopagem na estabilidade térmica dos materiais. As análises foram realizadas em um equipamento NETSCH STA 409 CD pertencente ao Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Kiel (CAU – Alemanha), e as curvas termogravimétricas foram obtidas em um intervalo de temperatura de 50 a 700 °C com uma taxa de aquecimento de 4 °C·min⁻¹ sob fluxo de ar de 75 cm³·min⁻¹.

2.2.6.3. *Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)*

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados para investigar os modos vibracionais e de coordenação do ligante HPyr³⁻ na matriz [Bi(HPyr)] e as suas possíveis alterações causadas pela dopagem. Além do mais, a análise permite sondar o grau de desprotonação dos grupos carboxilatos e a ausência de moléculas de água na estrutura dos compostos. O padrão de sal sódico Na₄Pyr, utilizado para a estimar os modos de coordenação

do ligante HPyr³⁻, foi obtido por meio da desprotonação do H₄Pyr com NaOH, resultando em uma solução aquosa límpida de pH~7 que foi evaporada até a formação de sólido branco cristalino. Os espectros de absorção foram registrados na faixa espectral de 370 a 4000 cm⁻¹, com resolução espectral de 1,4 cm⁻¹, em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Bruker ALPHA-P A220/D-01 equipado com uma unidade de reflexão total atenuada (ATR). Este equipamento foi disponibilizado pelo Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Kiel (CAU – Alemanha).

2.2.6.4. Difractometria de raios X – método do pó (DRX) e refinamento Le Bail

Os difratogramas de raios X pelo método do pó da matriz não dopada, dos materiais mono e duplamente dopados [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] e [Bi_{0,95}TR'_xTR''_(0,05-x)(HPyr)] evidenciaram a pureza de fase, além da manutenção da estrutura e cristalinidade dos compostos dopados em comparação à matriz [Bi(HPyr)]. Os difratogramas dos materiais foram registrados por um difratômetro Stoe Stadi P equipado com um detector MYTHEN2 em geometria de transmissão, sendo as medidas realizadas na faixa de 2θ de 0 a 100° com passo de 0,015° e utilizando radiação de CuK_{α1} (λ = 1,5406 Å). Os sólidos foram dispersos em fita adesiva e encaixados em porta amostra rotativo, a fim de evitar o aparecimento de picos de orientação preferencial. Esses difratogramas de alta resolução foram utilizados para o refinamento dos parâmetros da cela unitária dos materiais, por meio do método de ajuste de Le Bail [8], usando o software *Topas Academic* v. 6.0 [9].

Para evidenciar a pureza de fase das baterias de amostras obtidas por meio dos reatores hidrotérmicos de 2 mL, foi também utilizado um equipamento de difração de raios X de “alto rendimento”. Este equipamento consiste em um difratômetro Stoe Stadi P com detector MYTHEN2 em geometria de transmissão, porém com um suporte para o encaixe do mesmo porta amostra que é acoplado ao sistema de filtração de “alto rendimento” mencionado no item 2.2.5. O suporte do porta amostra foi programado e controlado eletronicamente para a

movimentação nas direções x e y de modo a modificar a posição dos materiais após a conclusão de cada medida. Os difratogramas de raios X de “alto rendimento” foram registrados na faixa de 2θ de 0 a 45° com passo de $0,015^\circ$ e utilizando radiação de $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A variação do intervalo do ângulo de varredura se deve ao bloqueio do braço do goniômetro, causado pela presença do motor de movimentação e do maior suporte do porta amostras. Entretanto, considerando que os picos de difração mais intensos dos MMOs se localizam em ângulos menores do que 30° , este aparato é importante para a comparação e investigação das estruturas cristalinas e pureza de fase destes materiais de modo rápido e sistemático. Ambos os equipamentos de difração de raios X pertencem ao Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Kiel (CAU – Alemanha).

2.2.6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

A morfologia e o tamanho das partículas da matriz não dopada, dos materiais mono e duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_{\text{x}}\text{TR}''_{(0,05-\text{x})}(\text{HPyr})]$ foram investigadas por meio das micrografias eletrônicas de varredura obtidas em um microscópio Phillips XL30 ESEM FEG equipado com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) Oxford X-Max 50 mm^2 , pertencente ao Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Kiel (CAU – Alemanha). A voltagem utilizada para realização das micrografias e para as medidas de EDS foi de 20 kV, sendo que as amostras sólidas foram dispersadas sobre uma fita de carbono fixada no suporte de medida.

2.2.6.6. Espectroscopia de reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa da matriz não dopada, dos materiais mono e duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_{\text{x}}\text{TR}''_{(0,05-\text{x})}(\text{HPyr})]$ foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 equipado com esfera integradora ISR-2600, e utilizando

BaSO₄ como padrão. Este equipamento pertence ao Laboratório dos Elementos do Bloco f - LEBf, IQ – USP.

2.2.6.7. Espectroscopia de fotoluminescência

A investigação das propriedades fotoluminescentes dos materiais foi realizada por meio dos espectros de excitação e de emissão a temperatura ambiente (295 K), além das curvas de decaimento de emissão dos estados excitados, da temperatura de cor correlata (CCT) e diagramas de cromaticidade CIE.

Os espectros de excitação e emissão dos materiais luminescentes foram registrados usando o modo de coleta de sinal em ângulo reto (90°) no espectrofluorímetro HORIBA Jobin Yvon - SPEX-Fluorolog-3 equipado com um espectrógrafo de grade tripla iHR-320-FA e lâmpada de Xenônio de 450 W, como fonte de excitação. Um sistema de fibra óptica em forma de Y foi acoplado na câmara de amostra do espectrofotômetro e possibilitou realizar as medidas de excitação e emissão conduzindo a radiação da lâmpada até a série de materiais depositados no porta amostra de “alto rendimento”. Este porta amostra também foi utilizado nas medidas de difração de raios X, como indicado no item 2.2.6.5. A emissão dos compostos é coletada pela mesma fibra óptica no modo de reflexão, que direciona o sinal de volta ao espectrofotômetro, equipado com a fotomultiplicadora R928P. Na Figura 2.8 são mostradas as fotografias do aparato usado para as medidas de excitação e emissão das séries de compostos, no qual a fibra óptica é direcionada ao porta amostra de “alto rendimento”. Esse equipamento encontra-se no laboratório de análise *in-situ* de luminescência de sensores de coordenação (ILACS) no Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Kiel (CAU – Alemanha).

As curvas de decaimento luminescentes e espectros de emissão resolvidos no tempo foram registrados em um espectrofotômetro de fluorescência Varian/Agilent CARY Eclipse equipado com um monocromador de excitação e emissão de grade única, usando o modo de

coleta de sinal da amostra sólida a 90° . Além do mais, foi usada uma lâmpada pulsada de Xenônio 150 W com duração de pulso de aproximadamente $40 \mu\text{s}$. Este equipamento pertence ao Instituto de Físico-Química da Universidade de Kiel (CAU – Alemanha). As curvas de decaimento de luminescência da matriz e dos íons dopantes TR^{3+} foram registradas por meio da emissão resolvida no tempo em comprimento de onda fixo, ajustando sequencialmente o atraso de coleta de sinal pelo detector. O espectro de fosforescência da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ foi registrado à temperatura ambiente, com um tempo de atraso na detecção de 0,1 ms, tempo coleta de sinal de 5 ms e tempo de decaimento total de 10 ms após um flash.

Figura 2.8. Fotografias do aparato utilizado para as medidas de excitação e emissão da matriz não dopada, dos materiais mono e duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$, indicando o direcionamento da fibra óptica do espectrofotômetro (c, d) ao porta amostra de “alto rendimento” (a, b).

A curva de decaimento de fluorescência da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ foi coletada por meio do espectrômetro de fluorescência FLS980 da empresa Edinburgh Photonics, usando um monocromador Czerny-Turner com grade tripla Turret e lâmpada pulsada de nanosegundos

ultrarrápida nF920 (100 ps to 50 ms), disponível no laboratório de Química de Pigmentos Naturais, IQ – USP.

Os diagramas de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) e as temperaturas de cores correlacionadas (CCT) foram determinadas a partir dos valores das coordenadas de cores (x , y) geradas por meio do programa computacional *SpectraLux 2.0* [10], a partir dos espectros de emissão dos materiais em questão.

Referências

- [1] H. F. Brito, O. L. Malta, C. A. A. De Carvalho, J. F. S. Menezes, L. R. Souza, R. Ferraz, "Luminescence behavior of Eu^{3+} with thenoyltrifluoroacetate, sulfoxides and macrocyclics," *J. Alloys Compd.*, vol. 275–277, pp. 254–257, 1998.
- [2] J. Kai, "Desenvolvimento de Sistemas Luminescentes à Base dos Polímeros PHB e PMMA Dopados com Complexos de Terras Raras," São Paulo, 2009.
- [3] M. A. Guedes, "Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis (β - dicetonatos) de Íons Terras Raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} ," São Paulo, 2007.
- [4] M. P. Bemquerer, C. Bloch, H. F. Brito, E. E. S. Teotonio, M. T. M. Miranda, "Steady-state luminescence investigation of the binding of Eu(III) and Tb(III) ions with synthetic peptides derived from plant thionins," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 91, no. 2, pp. 363–370, 2002.
- [5] M. Feyand, M. Köppen, G. Friedrichs, N. Stock, "Bismuth Tri- and Tetraarylcarboxylates: Crystal Structures, In Situ X-ray Diffraction, Intermediates and Luminescence," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 37, pp. 12537–12546, 2013.
- [6] N. Stock, "High-throughput investigations employing solvothermal syntheses," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 129, no. 3, pp. 287–295, Apr. 2010.
- [7] N. Stock, S. Biswas, "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites," *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 933–969, 2012.
- [8] A. Le Bail, "Whole powder pattern decomposition methods and applications : A retrospection," *Powder Diffr.*, vol. 20, no. 4, pp. 316–326, 2005.
- [9] A. Coelho, "Topas Academic." Brisbane, Australia, 2016.
- [10] F. S. Santa-Crus, P.A.; Teles, "Spectra Lux Software v.2.0." Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

Capítulo 3

Caracterização dos materiais

- 3.1 Estequiometria dos materiais luminescentes
- 3.2 Análise termogravimétrica
- 3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho
- 3.4 Difratometria de raios X e refinamento de Le Bail
- 3.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios X

Referências

3. Caracterização dos materiais

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos por meio de diferentes técnicas de caracterização utilizadas para estudar as propriedades estruturais da *rede de coordenação* de [Bi(HPyr)] reportada por Feyand *et. al.* [1], bem como investigar a incorporação dos íons TR^{3+} nesta matriz. As técnicas de análise elementar (AE-CHN), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), possibilitaram o estudo dos materiais produzidos em maior quantidade (reatores hidrotérmicos com frascos de 20 mL). Estas técnicas forneceram dados relativos ao grau de hidratação, estequiometria, perfil de decomposição térmica, modos de coordenação e morfologia das partículas.

A comparação dos resultados dessas análises para os materiais mono e duplamente dopados com íons TR^{3+} - $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_{\text{x}}\text{TR}''_{(0,05-\text{x})}(\text{HPyr})]$ e para matriz não dopada permitiu investigar o efeito de dopagem e a localização desses íons TR^{3+} na rede cristalina dos materiais. Vale ressaltar que a técnica de difração de raios X pelo método do pó e refinamento estrutural pelo método de Le Bail foram imprescindíveis para a confirmação da fase cristalina e pureza da matriz de todos os materiais produzidos.

As condições de síntese para a obtenção do composto [Bi(HPyr)] foram modificadas e otimizadas em relação às aquelas reportadas na literatura [1], de modo a obter sistemas dopados com alta pureza de fase. As seguintes alterações foram realizadas nos parâmetros de síntese originalmente reportados: i) a razão molar entre o íon Bi^{3+} e o ligante H_4Pyr , adicionados no início da reação, foram alteradas de 0,5:1,0 para 0,3:1,0 (M:L) mantendo um maior excesso de ligante no meio reacional; ii) a temperatura de reação foi aumentada de 150 para 160 °C e iii) o tempo de reação foi aumentado de 12 para 32 h. O objetivo destas modificações foi favorecer a cinética de reação para formação do produto final [Bi(HPyr)]. Neste caso, a matriz é obtida com sucesso após a cristalização e conversão da fase inicial do composto $[\text{Bi}_2(\text{O})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})]$

em uma fase intermediária de um polimorfo [Bi(HPyr)] que após maior tempo de reação produz a fase desejada [1].

3.1. Estequiometria dos materiais luminescentes

As porcentagens experimentais de carbono e hidrogênio estimadas por meio da técnica de análise elementar (AE-CHN) são mostradas na Tabela 3.1 para a matriz não dopada e para os compostos mono dopados com íons TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Dy^{3+}) ou duplamente dopados com íons TR^{3+} ($Tb^{3+}:Eu^{3+}$, $Tb^{3+}:Sm^{3+}$, $Dy^{3+}:Eu^{3+}$ ou $Dy^{3+}:Sm^{3+}$), preparados em reatores de 20 mL.

Tabela 3.1. Porcentagem de carbono e hidrogênio teórica e experimental, obtida por meio da análise elementar dos materiais produzidos em reatores de 20 ml.

Materiais	%C		%H	
	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.
[Bi(HPyr)]	26,1	26,1	0,6	0,7
[Bi _{0,95} Eu _{0,05} (HPyr)]	26,5	26,3	0,6	0,7
[Bi _{0,95} Tb _{0,05} (HPyr)]	26,3	26,3	0,6	0,7
[Bi _{0,95} Dy _{0,05} (HPyr)]	26,3	26,2	0,5	0,7
[Bi _{0,95} Sm _{0,05} (HPyr)]	26,5	26,3	0,7	0,7
[Bi _{0,95} Tb _{0,04} Eu _{0,01} (HPyr)]	26,6	26,3	0,2	0,7
[Bi _{0,95} Tb _{0,01} Sm _{0,04} (HPyr)]	26,3	26,3	0,5	0,7
[Bi _{0,95} Dy _{0,02} Sm _{0,03} (HPyr)]	26,4	26,3	0,5	0,7
[Bi _{0,95} Dy _{0,047} Eu _{0,003} (HPyr)]	26,5	26,2	0,6	0,7
[Bi _{0,95} Dy _{0,046} Eu _{0,004} (HPyr)]	26,4	26,2	0,5	0,7
[Bi _{0,95} Dy _{0,044} Eu _{0,006} (HPyr)]	26,4	26,2	0,5	0,7

Os valores experimentais das porcentagens de carbono e hidrogênio dos sistemas foram comparados com valores teóricos e permitiram sugerir a estequiometria dos compostos por meio da porcentagem da fração orgânica presente nos materiais. No caso de todos os compostos

estudados, os valores das porcentagens experimentais e teóricas de carbono foram muito próximos (variações menores que 1%), enquanto os valores muito baixos de %H apresentaram erros maiores, mas permitiram estimar o caráter anidro dos materiais, sugerindo uma maior compactação da rede cristalina, de modo a eliminar as moléculas de água do interior de sua estrutura. A porcentagem de ~26 %C no material indica a presença de apenas uma molécula do ligante HPyr³⁻ para cada centro metálico nos materiais, mantendo uma razão molar metal:ligante (M:L) de 1:1 na qual somente três carboxilas são desprotonadas e podem se coordenar aos íons metálicos por meio de seus dois átomos de oxigênio simultaneamente. Deste modo, os dados de análise elementar indicam a fórmula geral [Bi(HPyr)] para a matriz e [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] para todos os compostos dopados com 5,0 mol% de íons TR³⁺.

3.2. Análise termogravimétrica

O conjunto de técnicas que investigam as propriedades físicas e químicas dos materiais em função de rampas e patamares controlados de temperatura são conhecidas como análises térmicas. Dentre estas técnicas, a termogravimetria (TG) é muito utilizada e se baseia na medida de variação de massa dos compostos em função de um programa controlado de temperatura e tempo, sob determinada atmosfera [2]. As curvas de TG são fortemente afetadas pela quantidade de amostra adicionada à balança, taxa de aquecimento, natureza do gás injetado e as características do porta amostra (composição e geometria) [3]. A TG indica a estabilidade, o perfil e os processos de decomposição térmica dos compostos, permitindo estimar o resíduo final e as temperaturas e produtos de eliminação, que podem ser mais detalhados pelo acoplamento da saída de gases da balança térmica com espectrômetros de massa ou espectrofotômetros de absorção no infravermelho [4], [5]. Além disso, a análise TG permite obter informações sobre o número de moléculas de H₂O nos materiais, bem como distinguir se estão coordenadas à estrutura ou apenas adsorvidas, de acordo com a magnitude dos eventos de perda de massa e da temperatura de desidratação [6].

A TG pode ser realizada de diferentes modos, sendo os principais [7]: i) isotérmico, monitorando a massa da amostra em função do tempo sob temperatura constante; ii) quasi-isotérmico, aquecendo progressivamente a amostra até que ocorra variação de massa, momento em que a temperatura é mantida constante, voltando a variar quando cessa esta perda de massa; e iii) dinâmico, registrando a variação de massa em função do tempo e temperatura, preferencialmente com velocidade constante de aquecimento.

Para a investigação da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ e dos compostos mono e duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ preparados em maior escala foi empregada a técnica de TG dinâmica, que forneceu as curvas de TG apresentadas na Figura 3.1 e registradas com ~ 10 mg de amostra, no intervalo de temperatura de 50 a 700 °C em atmosfera de ar, com fluxo de $75 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Figura 3.1. Curvas termogravimétricas (TG) dos materiais $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ não dopado, mono e duplamente dopados com íons TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Dy^{3+}), medidos sob atmosfera dinâmica de ar com vazão de $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 700 °C.

As curvas de TG da matriz [Bi(HPyr)] e dos materiais dopados com 5,0 mol% de apenas um íon TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Dy^{3+}) ou duplamente dopados com íons $Dy^{3+}:Eu^{3+}$ (4,4:0,6 mol%); $Dy^{3+}:Sm^{3+}$ (2:3 mol%); $Tb^{3+}:Eu^{3+}$ (4:1 mol%); $Tb^{3+}:Sm^{3+}$ (1:4 mol%) (Figura 3.1) apresentaram perfis das curvas de decomposição semelhantes, sugerindo que a dopagem desta *rede de coordenação* com baixas concentrações de íons TR^{3+} não afeta a estabilidade térmica do material.

A Figura 3.1 mostra que não existe perda de massa no intervalo de temperatura de 50 a 390 °C, indicando o caráter anidro dos sistemas e confirmando a ausência de moléculas de H_2O coordenadas ou adsorvida na estrutura cristalina corroborados pelos dados de análise elementar (item 3.1). Por outro lado, no intervalo de temperatura de 390 a 540 °C ocorre uma perda de massa correspondente a ~50 % atribuída à decomposição térmica da parte orgânica, referente a uma molécula do ânion ligante $HPyr^{3-}$ no material. No caso do intervalo de temperatura de 540 a 700 °C, o resíduo formado de ~50 % corresponde à massa do óxido de bismuto Bi_2O_3 , além dos respectivos óxidos de terras raras TR_2O_3 (TR: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}), para os materiais dopados.

Na Tabela 3.3 são apresentados os valores estimados de temperatura para o início e fim do processo de decomposição do ligante. Os valores referentes ao início da decomposição variaram muito pouco e podem ser considerados similares. Entretanto, as temperaturas de formação dos óxidos apresentaram variações mais significativas e contendo valores maiores do que o obtido para a matriz [Bi(HPyr)], corroborando o aumento da estabilização dos compostos por meio da maior força de ligação entre $O-TR^{3+}$. Portanto, o intervalo de temperatura para a ocorrência da decomposição completa do ligante foi de ~72 °C, porém, para os compostos $[Bi_{0,95}Eu_{0,05}(HPyr)]$, $[Bi_{0,95}Tb_{0,05}(HPyr)]$, $[Bi_{0,95}Dy_{0,044}Eu_{0,006}(HPyr)]$ e $[Bi_{0,95}Dy_{0,02}Sm_{0,03}(HPyr)]$, os valores da temperatura final de decomposição e do intervalo de temperatura (ΔT) são um pouco maiores. Nestes casos, foi possível observar uma quebra no

fim do evento de decomposição (~ 500 °C), possivelmente devido a ocorrência de erros experimentais [8], uma vez que as medidas foram realizadas em períodos distintos.

Tabela 3.3 Temperatura inicial de decomposição do ligante (T_i), temperatura de formação dos óxidos (T_f) e intervalo de temperatura do processo de decomposição dos materiais (ΔT).

Material	T_i / °C	T_f / °C	ΔT / °C
[Bi(HPyr)]	395	465	70
[Bi _{0,95} Sm _{0,05} (HPyr)]	397	469	72
[Bi _{0,95} Eu _{0,05} (HPyr)]	396	538	142
[Bi _{0,95} Tb _{0,05} (HPyr)]	397	496	99
[Bi _{0,95} Dy _{0,05} (HPyr)]	398	468	70
[Bi _{0,95} Tb _{0,04} Eu _{0,01} (HPyr)]	397	469	72
[Bi _{0,95} Dy _{0,044} Eu _{0,006} (HPyr)]	397	522	125
[Bi _{0,95} Tb _{0,01} Sm _{0,04} (HPyr)]	397	470	73
[Bi _{0,95} Dy _{0,02} Sm _{0,03} (HPyr)]	395	505	110

Por fim, a perda de massa observada ao longo do processo de decomposição térmica da matriz [Bi(HPyr)] e dos sistemas mono e duplamente dopados [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] e [Bi_{0,95}TR'_xTR''_(0,05-x)(HPyr)] confirma a estequiometria de uma molécula de ligante para cada íon metálico, também sugerida pela análise elementar, além de evidenciar a considerável estabilidade térmica desta *rede de coordenação* em comparação com compostos de coordenação.

3.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho consiste na investigação da interação das radiações eletromagnéticas que se estendem da região visível (~ 800 nm) até o início da região de energia de micro-ondas ($\sim 0,1$ mm) nos materiais. Deste modo, a radiação no infravermelho é subdividida em três regiões, que são chamadas de

infravermelho: a) próximo, com energia entre 12500 e 4000 cm^{-1} , b) médio, entre 4000 e 650 cm^{-1} e c) distante, de 650 a 100 cm^{-1} [9].

A faixa de energia do infravermelho é extremamente útil para o estudo dos tipos e geometrias de ligações químicas e modos vibracionais, indicando os grupos funcionais presentes nos compostos. A energia fornecida ao sistema não permite o rompimento de ligações, mas pode ser absorvida por meio da ressonância com a transição vibracional da ligação ou da estrutura molecular do material [10]. Entretanto, vale ressaltar que nem todos os modos vibracionais das ligações e grupos funcionais possuem atividade no infravermelho, uma vez que somente as vibrações que resultem em variação no momento de dipolo elétrico das ligações são observadas. Os modos vibracionais ativos na absorção no infravermelho são principalmente aqueles oriundos das ligações entre átomos diferentes, além da vibração antissimétrica e deformações angulares entre grupos de átomos iguais [11], [12].

Desta forma, em se tratando de vibração das moléculas, as ligações químicas são comparadas a sistemas massa-mola, de modo a estudar suas interações com base na *lei de Hooke* que estabelece que a força da “mola” F é igual a $-k.\Delta x$, sendo k a constante de elasticidade da mola e Δx o seu deslocamento em relação à posição de equilíbrio. Portanto, por meio desta aproximação, pode-se inferir que a frequência de vibração (ν) das ligações químicas depende da massa dos átomos e de sua força de ligação. Deste modo, a frequência de absorção (ν) de uma ligação química entre dois átomos A e B, com massas m_A e m_B , é calculada por meio da expressão $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, sendo k a constante de força e μ a massa reduzida da mola, que é igual a $(m_A.m_B)/(m_A+m_B)$ [11]. Portanto, as ligações químicas entre átomos leves absorvem radiação no infravermelho com frequências mais altas, como observado para os estiramentos das ligações O-H ($\sim 2500\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$), enquanto ligações entre átomos pesados como no caso da

coordenação dos átomos de oxigênio aos íons metálicos O-M possuem baixa frequência de estiramento, normalmente abaixo de 400 cm^{-1} [11].

A desprotonação do grupo carboxila (COOH) presente em vários ligantes multidentados utilizados para a síntese da *materiais metal-orgânicos* (MMOs), como indicado no Capítulo 1, leva a formação do grupo carboxilato (COO^-). Isto ocorre com o ligante H_4Pyr na síntese da *rede de coordenação* de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$, no qual três dos quatro grupos carboxila são desprotonados durante a reação hidrotérmica, formando a unidade orgânica de ligação HPyr^{3-} . Vale ressaltar que os quatro ácidos carboxílicos do ligante H_4Pyr possuem valores de pK_a de aproximadamente 1,92; 2,87; 4,49 e 5,64 [13].

Ambas as ligações C-O do grupo carboxilato são estabilizadas por ressonância devido à distribuição homogênea da carga negativa, passando a ter mesmo comprimento de ligação. Desta forma, quando considerado isoladamente, este ânion carboxilato apresenta simetria C_{2v} que é alterada ao se coordenar a um íon metálico, modificando as frequências de vibração dessas ligações C-O. Os ânions carboxilatos podem se coordenar aos íons metálicos de vários modos, possibilitando a formação de MMOs com vasta gama de estruturas e geometrias de coordenação [14], [15].

Na Figura 3.2 são esquematizados os modos de coordenação comumente observados para os MMOs construídos com ligantes que contêm o grupo funcional carboxilato, sendo nomeados genericamente de modo monodentado (1), quelato (2), ponte bidentada (3) e ponte monoatômica (4).

A coordenação do tipo monodentada (Figura 3.2a) se baseia na ligação de apenas um átomo de oxigênio a um íon metálico, mantendo livre o segundo átomo de O, de modo a modificar o comprimento e frequência de vibração das duas ligações C-O. A ligação dos dois átomos de oxigênio do grupo carboxilato a um único íon metálico (Figura 3.2b) é conhecido como tipo quelato e leva a uma modificação similar das frequências de vibração e comprimento

para as duas ligações C-O, em relação ao grupo COO^- não coordenado. O mesmo comportamento é observado para o tipo de coordenação ponte bidentada com íons metálicos do mesmo elemento (Figura 3.2c, d, e), sendo que este modo se baseia na ligação de cada átomo de oxigênio do ânion COO^- a cada íon metálico individualmente.

Figura 3.2. Modos de coordenação habituais para os íons carboxilatos: monodentado (a); quelato (b); ponte bidentada nas conformações *syn-syn* (c), *syn-anti* (d) e *anti-anti* (e); ponte monoatômica (f), ponte monoatômica com ponte adicional (g) e ponte-quelato (h) [14]–[17].

As frequências e comprimentos de ligação C-O em modo de ponte bidentada também podem sofrer influência da conformação das ligações O-M, uma vez que podem assumir a forma *syn-syn* (Figura 3.2c), *syn-anti* (Figura 3.2d) e *anti-anti* (Figura 3.2e). Outro modo de coordenação observado para o ânion COO^- é a ponte monoatômica na qual um único átomo de oxigênio se liga a dois íons metálicos (Figura 3.2f), além de outros modos oriundos da combinação dos tipos já mencionados, como por exemplo a ponte monoatômica com ponte adicional e a ponte-quelato (Figura 3.2g, h, respectivamente) [14]–[17].

Os espectros de absorção no infravermelho do ligante H₄Pyr, da matriz [Bi(HPyr)] e dos materiais mono e duplamente dopados com íons TR³⁺ - [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] e [Bi_{0,95}TR'_xTR''_(0,05-x)(HPyr)] estão ilustrados na Figura 3.3. Estes espectros permitiram investigar a presença e as frequências de vibração dos grupos funcionais carboxila (COOH) e carboxilato (COO⁻), confirmar o caráter anidro dos materiais, bem como conhecer a vibração da rede de coordenação como um todo. Neste trabalho, esta técnica também possibilitará avaliar o efeito da dopagem nas frequências vibracionais em comparação à matriz.

Na Tabela 3.4 são apresentados os valores das bandas de absorção atribuídas para alguns modos vibracionais do ligante H₄Pyr, do sal sódico Na₄Pyr, da matriz [Bi(HPyr)] e dos compostos mono e duplamente dopados com íons TR³⁺ - [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] e [Bi_{0,95}TR'_xTR''_(0,05-x)(HPyr)] preparados em reatores de 20 mL.

As bandas de absorção do ligante H₄Pyr (livre) observadas em ~1696 e ~1665 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de estiramento das ligações C=O (ν_{C=O}) devido as interações de hidrogênio intermolecular e intramolecular, respectivamente. A interação intramolecular causa uma maior redução no valor de ν_{C=O} em comparação à intermolecular. Ambos os tipos de interação de hidrogênio apresentam papel relevante na diminuição da frequência ν_{C=O} uma vez que em ácidos monoméricos esta banda de absorção aparece em ~1760 cm⁻¹ [10], [18].

Além dessas bandas de absorção, o ligante H₄Pyr apresenta também absorções em ~1410 e ~1303 cm⁻¹ atribuídas à combinação do estiramento da ligação C-O (ν_{C-O}) com a deformação no plano das ligações C-O-H (δ_{C-O-H}). Enquanto que as bandas referentes ao estiramento da ligação C=C em anéis aromáticos (ν_{C=C}) são observadas em ~1603, 1510 e 1446 cm⁻¹, além de bandas atribuídas ao ν_{C-O} quando o grupo COOH forma dímeros (~1244 cm⁻¹) ou monômeros (~1114 cm⁻¹) [10], [18]–[20].

Na região entre 1280 a 950 cm^{-1} são observadas bandas de absorção referentes as vibrações de deformação no plano das ligações $=\text{C-H}$ ($\delta_{=\text{C-H}}$), enquanto as deformações fora do plano aparecem entre 930 e 705 cm^{-1} [19].

Figura. 3.3. Espectros de absorção no infravermelho dos materiais mono e duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{0,05-x}(\text{HPyr})]$, preparados em reatores de 20 ml, da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$, do sal sódico Na_4Pyr e do ligante livre H_4Pyr .

Tabela. 3.4. Frequências de absorção em cm^{-1} nos espectros de infravermelho dos materiais mono e duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_{\text{x}}\text{TR}''_{(0,05-\text{x})}(\text{HPyr})]$, preparados em reatores de 20 ml, da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ e do ligante puro H_4Pyr .

Amostra	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$ (COOH)	ν_{as} (COO^-)	ν_{s} (COO^-)	$\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$)	$\nu_{\text{C=C}}$ (Ar.)	$\nu_{\text{C-O}}$ (COOH)	$\delta_{\text{=C-H}}$ (fora do plano)	$\delta_{\text{=C-H}}$ (no plano)
H_4Pyr	3519, 3381, 3104, 3056, 2793, 2652, 2502	1696, 1665	-	-	-	1446, 1510, 1603	1114, 1244, 1303, 1410	815, 800, 750, 723	957, 1065, 1153, 1275
Na_4Pyr	3432	-	1592	1386	206	1550, 1489	-	926, 868, 825	1133
$[\text{Bi}(\text{HPyr})]$	2800	1663	1513	1362	151	1442, 1610	1240	704, 805, 872, 900, 928	997, 1132, 1144, 1175
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$	2787	1662	1515	1360	155	1443, 1610	1242	705, 805, 872, 899, 927	996, 1134, 1144, 1176
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$	2798	1662	1513	1359	154	1442, 1610	1242	706, 805, 873, 899, 928	997, 1134, 1143, 1176
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})]$	2788	1662	1514	1359	155	1443, 1610	1242	705, 805, 872, 898, 928	995, 1132, 1144, 1175
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}(\text{HPyr})]$	2786	1662	1515	1360	155	1443, 1609	1241	707, 805, 873, 899, 928	995, 1133, 1144, 1175
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,04}\text{Eu}_{0,01}(\text{HPyr})]$	2782	1662	1514	1359	155	1441, 1609	1241	705, 805, 872, 899, 927	996, 1133, 1145, 1176
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,01}\text{Sm}_{0,04}(\text{HPyr})]$	2790	1663	1513	1360	153	1444, 1608	1242	706, 805, 873, 899, 927	996, 1133, 1144, 1175
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,02}\text{Sm}_{0,03}(\text{HPyr})]$	2798	1660	1512	1362	150	1443, 1611	1242	704, 805, 872, 899, 926	996, 1134, 1146, 1176
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,044}\text{Eu}_{0,006}(\text{HPyr})]$	2783	1660	1514	1361	153	1440, 1610	1242	705, 806, 873, 898, 928	996, 1135, 1142, 1179

O espectro de absorção da matriz [Bi(HPyr)] apresentou uma banda em $\sim 1663\text{ cm}^{-1}$, também observada no espectro do ligante, atribuída à vibração de estiramento $\nu_{\text{C=O}}$ do grupo COOH sob forte interação de hidrogênio intramolecular. Já a banda de absorção larga de baixa intensidade na região de $3100\text{ a }2400\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento da ligação O-H ($\nu_{\text{O-H}}$) da carboxila [19]. Além do mais, uma banda em $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ é observada, sendo atribuída à frequência de estiramento da ligação C-O ($\nu_{\text{C-O}}$) do COOH realizando interação de hidrogênio. Estas bandas de absorção (Figura 3.3) confirmam que a parte orgânica de *rede de coordenação* não se encontra completamente desprotonada, como sugere a fórmula molecular [Bi(HPyr)], onde o ligante tem três grupos carboxilatos e um grupo carboxila nesta estrutura cristalina.

A Figura 3.3 mostra a ausência da banda de absorção de alta intensidade centrada em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, atribuída à frequência de estiramento da ligação O-H ($\nu_{\text{O-H}}$) da molécula de H_2O , sugerindo o caráter anidro da matriz [Bi(HPyr)]. Este resultado corrobora com os dados de análise elementar e da TG, confirmando que a matriz se encontra na forma anidra. Esta característica torna a *rede de coordenação* [Bi(HPyr)] interessante para a incorporação de íons ativadores (TR^{3+}), a fim de obter materiais com alta intensidade luminescente. Considerando que estes sistemas não contêm moléculas de H_2O , que podem atuar como eficientes supressores da luminescência por meio de osciladores O-H.

Além das bandas de absorção do grupo carboxila, também são observadas para a matriz [Bi(HPyr)] as bandas características da absorção dos grupos carboxilatos, como aquelas atribuídas ao seu estiramento antissimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) em ~ 1513 e 1487 cm^{-1} , bem como aquelas atribuídas ao seu estiramento simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) em ~ 1362 e 1327 cm^{-1} (Figura 3.3 e Tabela 3.4). O valor da diferença entre as frequências de estiramento antissimétrico e simétrico do grupo COO^- ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) dos materiais são utilizados para estimar seus modos de coordenação aos íons metálicos, por meio da comparação do $\Delta\nu$ dos compostos em relação ao

valor obtido para o padrão de sal sódico (Na_4Pyr). A comparação dos valores de $\Delta\nu$ dos sistemas e do sal sódico permite sugerir os seguintes modos de coordenação dos grupos COO^- [14]:

- *Monodentado*: observado quando $\Delta\nu_{\text{compostos}} > \Delta\nu_{\text{sal sódico}}$, sendo que o material apresenta aumento nos valores da frequência de estiramento antissimétrico (ν_{asCOO^-}) e diminuição do estiramento simétrico (ν_{sCOO^-}) comparados aqueles do sal sódico;
- *Quelato*: observado quando $\Delta\nu_{\text{compostos}} < \Delta\nu_{\text{sal sódico}}$, devido à diminuição da frequência de estiramento antissimétrico (ν_{asCOO^-}) e aumento do estiramento simétrico (ν_{sCOO^-}), mostrando comportamento inverso da coordenação monodentada;
- *Ponte bidentada*: observado quando $\Delta\nu_{\text{compostos}} \cong \Delta\nu_{\text{sal sódico}}$, uma vez que os valores de $\Delta\nu$ das frequências de estiramento antissimétrico (ν_{asCOO^-}) e simétrico (ν_{sCOO^-}) apresentam comportamento semelhante à coordenação do sal sódico.

O espectro de absorção de infravermelho para o padrão de Na_4Pyr é apresentado na Figura 3.3, permitindo obter os valores de 1592 e 1386 cm^{-1} atribuídos às frequências de ν_{as} e ν_{s} dos grupos COO^- , respectivamente. Portanto, o valor de $\Delta\nu = 206 \text{ cm}^{-1}$ é tomado como referência para indicar o principal modo de coordenação do grupo carboxilato do ânion HPyr aos íons metálicos. Deste modo, como observado na Tabela 3.4, a matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ apresentou valores de $\Delta\nu$ em torno de 151 e 160 cm^{-1} , sendo ambos consideravelmente menores em relação à $\Delta\nu$ do padrão de Na_4Pyr . Este resultado indica a coordenação preferencial dos grupos COO^- pelo modo quelato, porém com duas frequências de vibração ligeiramente diferentes, o que pode sugerir a ocorrência de modos de coordenação do tipo quelato puro (Figura 3.2b) e ponte-quelato (Figura 3.2h), como será confirmada pela difração de raios X e estrutura dos materiais.

Além das principais frequências já mencionadas, uma grande quantidade de bandas de absorção de difícil atribuição, devido ao surgimento de modos mistos de vibração e sobretons,

também podem ser observadas em energias na faixa de 1500 a 600 cm^{-1} [21], [22]. Enquanto em regiões de vibração com baixas frequências, menores que 500 cm^{-1} , também são esperadas bandas de absorção de difícil atribuição relacionadas às ligações metal-ligante, devido às elevadas massas dos íons utilizados [11].

Como pode ser observado na Figura 3.3, os perfis dos espectros de absorção dos materiais mono dopados com íons (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) e duplamente dopados ($\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$) são idênticos ao espectro da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$. Esta semelhança deve-se ao fato da baixa concentração de dopagem dos íons TR^{3+} (inferior a 5,0 mol%), bem como a semelhança de carga, raio e número de coordenação entre os íons Bi^{3+} e TR^{3+} , o que permite uma eficiente incorporação dos dopantes sem degradação da estrutura ou separação de fase [23]–[25]. A semelhança dos valores das frequências de vibração e dos modos de coordenação dos compostos dopados pode ser comprovada por meio da Tabela 3.4, onde as bandas de absorção variam poucos cm^{-1} em relação às bandas da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$, assim como os valores de $\Delta\nu$, que sugere a coordenação preferencial dos grupos COO^- pelo modo quelato (puro e ponte-quelato).

3.4. Difratometria de raios X e refinamento de Le Bail

As estruturas cristalinas apresentam arranjo atômico definido que se repete periodicamente e tridimensionalmente ao longo do espaço. Este arranjo é conhecido como célula unitária, que ao ser agrupada, dá origem à rede cristalina dos materiais. As células unitárias podem ser descritas por meio das grandezas que constituem os parâmetros de rede: comprimentos das arestas a , b e c dos três eixos x , y e z das células unitárias e os ângulos alfa (α) entre as distâncias c e b , beta (β) entre a e c , além do gama (γ) entre a e b , que juntos fornecem o valor do volume da célula [26]. Os sistemas cristalinos podem ser classificados, de acordo com as características geométricas e dimensões dos seus parâmetros de rede a , b , c , α ,

β e γ , em sete tipos: *triclínico*, *monoclínico*, *ortorrômico*, *cúbico*, *tetragonal*, *trigonal* e *hexagonal*.

As radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda na faixa de 0,02 a 100 Å são conhecidas como raios X e possuem mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico, de modo que a interação desta radiação com a matéria ordenada permite investigar a estrutura cristalina por meio do processo de difração, conhecendo os valores das distâncias e ângulos interatômicos, comprimentos de ligações, além dos planos cristalinos [27].

Na difração de raios X, esta radiação é espalhada em todas as direções ao incidir sobre um átomo, de modo a gerar uma interferência construtiva dos raios X espalhados pelos vários átomos do material, fornecendo os picos de difração. A periodicidade dos átomos em uma rede cristalina aumenta a ocorrência de interferências construtivas e pode ser visualizada como um conjunto de planos cristalográficos indexados por meio dos *índices de Miller* (*hkl*) [28], [29].

Na técnica de difração de raios X, uma placa metálica, normalmente de Cu ou Mo, é bombardeada com um feixe de elétrons de alta energia ~35 keV que “expulsa” os elétrons da camada mais interna K dos átomos da placa, levando a uma cascata dos elétrons da camada L para preencher a vacância formada. Este decaimento da camada L para a camada K libera energia na forma de raios X característicos do elemento bombardeado, que são emitidos em fase e direcionados à amostra a ser analisada [30].

Os feixes de raios X monocromáticos e paralelos incidem com um ângulo θ sobre os planos de átomos com distância d_{hkl} em uma rede cristalina (Figura 3.4), sendo difratados de modo a gerar interferência construtiva ou destrutiva. Para que a interferência entre as ondas de raios X seja construtiva é necessário que a *Lei de Bragg* ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$) seja obedecida, de modo que os feixes percorram múltiplos inteiros (n , ordem de difração) do comprimento de onda da radiação incidente (λ), o que é atendido quando os feixes incidente e difratado percorrem a mesma distância de $d_{hkl} \sin \theta$, correspondendo a $\lambda/2$.

Portanto, a variação do ângulo de incidência dos raios X sobre uma mostra no intervalo de 0 a 90° permite: i) obter todos os ângulos que satisfazem as condições de difração, ii) calcular os valores das distâncias interplanares, por meio do comprimento de onda incidente relativo ao elemento utilizado na fonte de geração de raios X, iii) obter os ângulos máximos de Bragg e iv) obter a simetria e distâncias interatômicas que determinam a célula unitária [31].

Figura. 3.4. Difração de raios X por átomos localizados em planos paralelos, sendo θ o ângulo incidente e difratado da radiação em relação aos planos atômicos e d_{hkl} a distância interplanar.

Comparar a posição dos picos de difração em 2θ e as intensidades relativas dos difratogramas das amostras com aquelas reportadas em bases de dados possibilita identificar a estrutura, pureza de fase, cristalinidade e isomorfismo dos materiais obtidos. A difração de raios X utilizando o método do pó é uma ferramenta muito utilizada para a análise de materiais policristalinos, pois permite que vários cristais pequenos e orientados aleatoriamente sejam incididos por raios X, de modo que apenas os planos cristalinos posicionados adequadamente em relação ao feixe incidente difratem-no para o detector.

Para a análise quantitativa dos difratogramas de raios X de pó dos materiais policristalinos pode-se utilizar o método de refinamento computacional de Le Bail. Este método permite obter os parâmetros da estrutura cristalina dos compostos por meio da comparação dos padrões de

difração registrados experimentalmente com um padrão calculado a partir de um modelo estrutural já conhecido e obtido por difração de raios X de monocristal. Portanto, este refinamento estrutural não pode ser realizado em materiais que possuam estrutura cristalina desconhecida ou que não tenham nas bases de dados cristalográficos compostos com arranjos estruturais comparáveis aos preparados. O refinamento de Le Bail faz parte dos métodos de decomposição de padrões de pó pelo método dos mínimos quadrados, que permitem extrair a melhor estimativa das intensidades dos picos de *Bragg*, bem como refinar os parâmetros da célula unitária, a linha base, largura e perfil dos picos de modo simples e rápido, a partir de um difratograma de pó completo. A maior vantagem deste método se deve à aplicação de restrição do tamanho da célula unitária para a extração das intensidades dos picos, não necessitando refinar cada posição de pico como um parâmetro individual de mínimos quadrados, como ocorria em métodos anteriores, tornando as matrizes de cálculos para cada ciclo de refinamento mais simples. Além do mais, o *método de Le Bail* é bem-sucedido para o refinamento de difratogramas com picos sobrepostos pois leva em conta as intensidades dos picos individuais que contribuem para a formação do pico resultante. Além disso, este método foi derivado do *método de Rietveld* e é facilmente codificado e integrado aos softwares de análise *Rietveld*, porém, não necessitando das coordenadas atômicas para o cálculo das intensidades e geração do padrão de difração calculado a ser comparado, como neste último método [32].

Assim como no *método de Rietveld*, a qualidade da convergência entre o padrão calculado e o experimental no refinamento de *Le Bail* é analisada por meio de índices como R_{wp} , R_{exp} , R_p e GoF [33]–[36]. O índice R_{wp} (*weighted-profile R-factor*) é aplicado a fim de avaliar a qualidade do refinamento por meio do cálculo da diferença percentual da intensidade calculada e observada, sendo definido a partir da Equação 3.1, onde y_i^{obs} e y_i^{calc} se referem às intensidades observada e calculada no i -ésimo ponto do difratograma, respectivamente, enquanto w_i é o peso estatístico. O valor de y_i^{obs} é obtido a partir de dados coletados no

difratograma de raios X, enquanto y_i^{calc} é calculado levando em consideração parâmetros como a rugosidade da superfície da amostra, o fator de absorção e de estrutura, o perfil e assimetria do pico de difração, a polarização da radiação, a orientação preferencial, a contribuição da radiação de fundo *etc* [33].

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (3.1)$$

O índice R_{exp} (*expected R-factor*) representa o valor esperado para R_{wp} no caso de um modelo ideal, onde $w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$ assume o valor igual a um. Este índice é representado pela Equação 3.2, sendo que N representa o número de pontos coletados, que na maioria dos refinamentos, é muito superior ao número de parâmetros P e restrições C selecionadas, fazendo com que a expressão $(N - P + C)$ seja dominada pelo primeiro termo.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (3.2)$$

O fator de qualidade do ajuste GoF (*goodness of fit*) pode ser calculado por meio da razão entre os índices R_{wp} e R_{exp} (Equação 3.3), de modo que este valor tende a um quando R_{wp} se aproxima do valor estatisticamente esperado (R_{exp}). Entretanto, o valor de GoF pode ser superestimado quando R_{exp} é alto, devido a uma boa coleta de dados, bem como pode ser subestimado nos casos de valores baixos de R_{exp} . Portanto, a concordância entre os dados experimentais e calculados deve ser avaliada visualmente nos difratogramas.

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.3)$$

Por fim, o índice R_p (*profile R-factor*) mostrado na Equação 3.4 também ajuda a avaliar a qualidade do refinamento por meio do cálculo da diferença percentual da intensidade calculada e experimental ponto a ponto.

$$R_p = \frac{\sum |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum y_i^{obs}} \quad (3.4)$$

Desta forma, a técnica de difração de raios X pelo método do pó foi utilizada para caracterizar a matriz [Bi(HPyr)], os materiais mono dopados [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] e duplamente dopados [Bi_{0,95}TR'_xTR''_{0,05-x}(HPyr)] produzidos pelo método hidrotérmico convencional e de “*alto rendimento*”. Estes dados permitem confirmar a pureza de fase dos materiais e a manutenção estrutural da *rede de coordenação* com as dopagens com íons TR³⁺.

O estudo destes materiais ocorreu por meio da comparação da posição dos picos de difração dos difratogramas obtidos pelo método de difração de raio X convencional e, também, utilizando o método de “*alto rendimento*”. Além do mais, o refinamento dos padrões de difração de raios X de alta resolução dos materiais preparados em maior escala (reatores de 20 mL) por meio do método de *Le Bail* possibilitou quantificar a convergência dos dados experimentais com a estrutura da matriz [Bi(HPyr)] obtida por difração de raios X de monocristal e reportada por Feyand *et. al.* [1]. O refinamento estrutural forneceu informações relevantes em relação aos parâmetros de rede (*a*, *b*, *c*, α , β e γ), volume da célula unitária, sistema cristalino e grupo espacial da matriz e dos materiais dopados.

Os difratogramas de raios X de alta resolução registrados em difratômetro convencional com porta amostra rotativo, dos materiais produzidos em reatores hidrotérmicos de 20 mL, são apresentados na Figura 3.5.

A comparação da posição dos ângulos 2 θ , bem como a relação de intensidade, entre os picos de difração dos materiais apresentados, permite confirmar que os compostos mono dopados [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] com íons Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺ possuem a mesma estrutura cristalina e grau de cristalinidade da matriz [Bi(HPyr)]. Estes dados não evidenciaram influências significativas dos dopantes na segregação de fase e degradação estrutural da rede do material utilizado como matriz hospedeira. Um comportamento semelhante foi observado para os quatro materiais preparados em maior escala, como referências para os sistemas

duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{0,05-x}(\text{HPyr})]$: $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,04}\text{Eu}_{0,01}(\text{HPyr})]$, $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,02}\text{Sm}_{0,03}(\text{HPyr})]$, $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,044}\text{Eu}_{0,006}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,02}\text{Sm}_{0,03}(\text{HPyr})]$.

Figura 3.5. Difrátogramas de raios X da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ e dos materiais mono e duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{0,05-x}(\text{HPyr})]$ medidos com radiação de $\text{CuK}\alpha_1$ (1,5406 Å) a 295 K.

Desta forma, pode-se inferir que os íons TR^{3+} dopantes substituem os íons Bi^{3+} em seu sítio C_1 , sem que haja maiores distorções na rede cristalina e na simetria local, o que se torna possível graças à semelhança de carga 3+, número de coordenação (NC: 9), e valores do raio

iônico destes íons [r_{ion} : 1,240 (Bi^{3+}); 1,132 (Sm^{3+}); 1,120 (Eu^{3+}); 1,095 (Tb^{3+}) e 1,083 Å (Dy^{3+}) para o número de coordenação (CN): 9] [37], além da baixa concentração de dopagem de 5,0 mol% para todos os sistemas.

A dopagem da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ é favorecida, uma vez que a variação do valor do raio iônico do íons Bi^{3+} em relação aos íons dopantes Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} é de 8,7; 9,7; 11,7 e 12,7%, respectivamente, respeitando a *Lei de Vegard* que estabelece que para haver a completa substituição de um íon por outro em uma matriz é necessário que a diferença de raio entre estes íons seja inferior a 15% [38], [39]. Portanto, por esta série de fatores e devido à ausência de deslocamento entre os picos de difração, mesmo após a dopagem dos materiais, pode-se afirmar por meio da técnica de difração de raios X que não foi detectada segregação de fase e distorções na rede cristalina em função da influência dos íons TR^{3+} . A semelhança dos perfis espectrais de absorção no infravermelho (Figura 3.3) dos materiais é corroborados com estes dados de raios X.

Os difratogramas de raios X de alta resolução apresentados na Figura 3.5 foram analisados quantitativamente por meio do *método de refinamento de Le Bail*, que permitiu comparar estes difratogramas experimentais com os dados calculados por Feyand *et. al.* [1], utilizando o software *Topas Academic* v. 6.0 [40]. Na Figura 3.6 são apresentadas as comparações entre os difratogramas experimentais (linhas pretas) e teóricos (linhas vermelhas), além da diferença entre ambos os dados (linhas azuis), obtidos pelo *refinamento de Le Bail*, o que permitiu observar uma boa convergência entre estes dados experimentais e teóricos.

Os valores dos parâmetros (a , b , c , α , β e γ) e volume da célula unitária também foram obtidos por meio do *refinamento de Le Bail* para a matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ e para os materiais mono e duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{0,05-x}(\text{HPyr})]$, assim como o sistema cristalino, grupo espacial e índices de qualidade dos refinamentos (Tabela 3.6).

Figura. 3.6. Refinamento pelo método de Le Bail da matriz $[Bi(HPyr)]$ e dos compostos mono e duplamente dopados com íons TR^{3+} - $[Bi_{0,95}TR'_{0,05}(HPyr)]$ e $[Bi_{0,95}TR'_xTR''_{0,05-x}(HPyr)]$ apresentando em preto os difratogramas de raios X experimentais, em vermelho os difratogramas calculados e em azul a diferença entre ambos. As posições permitidas dos picos de Bragg são mostradas como traços verticais.

Tabela 3.6. Parâmetros da célula unitária (a , b , c , α , β , γ), volume, sistema cristalino, grupo espacial, índices R_{wp} , R_p , R_{exp} e GoF , obtidos pelo refinamento LeBail, a partir dos difratogramas dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$, $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{0,05-x}(\text{HPyr})]$ e da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ (Figura 3.6). As quantidades de dopantes são mostradas em mol%.

	[Bi(HPyr)]	Eu ³⁺ (5,0)	Tb ³⁺ (5,0)	Dy ³⁺ (5,0)	Sm ³⁺ (5,0)	Tb ³⁺ (4,0) Eu ³⁺ (1,0)	Tb ³⁺ (2,0) Sm ³⁺ (3,0)	Dy ³⁺ (2,0) Sm ³⁺ (3,0)	Dy ³⁺ (4,4) Eu ³⁺ (0,6)
$R_{wp} / \%$	5,10	5,63	4,14	5,97	5,68	4,63	5,05	5,87	5,37
$R_p / \%$	3,79	4,30	3,05	4,47	4,29	3,46	3,74	4,16	3,96
$R_{exp} / \%$	2,35	2,06	1,40	1,97	2,26	1,48	1,88	1,82	1,90
GoF	2,17	2,73	2,95	3,02	2,51	3,13	2,68	3,23	2,83
$a / \text{\AA}$	7,27(1)	7,27(1)	7,27(1)	7,26(8)	7,27(1)	7,27(0)	7,26(9)	7,26(9)	7,26(7)
$b / \text{\AA}$	8,16(4)	8,16(1)	8,15(8)	8,15(6)	8,15(9)	8,15(8)	8,15(7)	8,15(7)	8,15(6)
$c / \text{\AA}$	8,64(4)	8,65(4)	8,65(3)	8,65(1)	8,65(2)	8,65(3)	8,65(2)	8,65(2)	8,65(1)
$\alpha / ^\circ$	66,21(1)	66,16(5)	66,17(1)	66,17(6)	66,16(4)	66,17(2)	66,16(6)	66,16(4)	66,17(2)
$\beta / ^\circ$	86,58(8)	86,54(3)	86,54(5)	86,54(8)	86,54(2)	86,54(6)	86,54(4)	86,54(1)	86,54(5)
$\gamma / ^\circ$	84,52(2)	84,48(8)	84,48(8)	84,48(6)	84,48(5)	84,48(8)	84,48(8)	84,48(3)	84,48(6)
$V / \text{\AA}^3$	467,3(2)	467,4(1)	467,2(0)	466,8(9)	467,1(9)	467,2(1)	466,9(9)	466,9(7)	466,8(4)
Sist. Crist.	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo Esp.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$

A qualidade desses refinamentos é confirmada pelos valores dos índices de R_{wp} , R_{exp} , R_p e GoF que indicam uma boa correlação entre os dados experimentais e teóricos. O índice GoF variou entre 2,17 e 3,15 sugerindo uma boa aproximação do valor de R_{wp} (de 4,14 a 5,87%) ao valor estatisticamente esperado de R_{exp} (entre 1,40 e 2,35%). Além do mais, a pequena variação do índice R_p , de 3,05 a 4,30 mostra uma diferença entre dados teóricos e experimentais semelhante para os compostos investigados. Todos os materiais refinados mantiveram a estrutura cristalina triclinica com grupo espacial $P\bar{1}$, assim como valores idênticos para o comprimento das arestas (a : $\sim 7,3$ Å; b : $\sim 8,2$ Å e c : $\sim 8,7$ Å) e ângulos (α : $66,2^\circ$; β : $86,5^\circ$ e γ : $84,5^\circ$) da célula unitária, resultando em um volume de ~ 467 Å³ para esta célula, como pode ser observado na Tabela 3.6.

Estes resultados confirmam a conservação estrutural da *rede de coordenação* quando os íons Bi^{3+} são substituídos pelos íons TR^{3+} dopantes em seu sítio de simetria original, ressaltando a vantagem da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ para a incorporação de íons terras raras. Para obter a representação da célula unitária do material (Figura 3.7a), por meio do *software* Diamond [41], que indicou a distribuição espacial e ligação dos átomos de Bi, O, C e H, foi utilizado os dados cristalográficos obtidos pela difração de raios X de monocristal para a matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ [1]. Estas informações estruturais permitiram observar a ligação entre os poliedros de Bi formados pelos nove átomos de oxigênio dos ligantes HPyr^{3-} que constituem a primeira esfera de coordenação dos íons Bi^{3+} . A conexão destes poliedros de BiO_9 ocasiona a formação de *clusters* inorgânicos que se estendem em uma dimensão ao longo do eixo b , distanciados de $\sim 7,8307$ ou $8,1587$ Å pelas moléculas dos ligantes HPyr^{3-} , uma vez que estas cadeias não são lineares e apresentam ângulo de $\sim 152,21^\circ$ entre os íons Bi^{3+} .

A representação estrutural mostrada na Figura 3.7b confirma os modos de coordenação do ligante HPyr^{3-} aos íons Bi^{3+} , também corroborando com os dados de absorção na região do infravermelho apresentados no item 3.3. Pode-se observar que uma única molécula de HPyr^{3-}

se coordena a seis íons Bi^{3+} por meio de um grupo carboxila (COOH) e três grupos carboxilatos (COO^-), confirmando a desprotonação incompleta do ligante H_4Pyr durante o processo de síntese dos materiais.

Figura. 3.7. Representação da estrutura cristalina de célula unitária triclinica da *rede de coordenação* da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ (a), dos modos de coordenação dos ligantes HPyr^{3-} aos íons Bi^{3+} (b) e do ambiente de coordenação do íon Bi^{3+} , indicando os átomos de Bi vizinhos e os símbolos dos átomos de O e C (c). As estruturas foram geradas a partir dos dados cristalográficos da referência [1] utilizando o *software* Diamond [41].

Dois grupos carboxilatos se coordenam individualmente por ponte-quelato a dois íons Bi^{3+} , enquanto o terceiro grupo COO^- se liga a um único íon Bi^{3+} de modo quelato puro. Por sua vez, o grupo COOH do ligante se coordena a um íon Bi^{3+} de modo monodentado, apesar do segundo oxigênio da carboxila também estar coordenado ao átomo de hidrogênio, assumindo a forma de uma ponte bidentada com conformação *syn-syn*, que devido à grande diferença de massa entre os átomos de Bi e H, leva a um caráter monodentado de vibração (Figura 3.2). Portanto, os modos de coordenação observados para os dados cristalográficos da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ concordam com os modos sugeridos pela comparação das frequências vibracionais

ν_{as} e ν_s dos grupos COO^- que indicaram a predominância do modo quelato com frequências ligeiramente diferentes, sugerindo os modos quelato puro e ponte-quelato.

O fragmento da estrutura da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ apresenta três íons Bi^{3+} adjacentes em um *cluster* inorgânico, cinco grupos carboxilatos e um grupo carboxila cujos oxigênios formam a esfera de coordenação completa do íon Bi^{3+} central (Figura 3.7c). Portanto, nesta representação é possível confirmar um ambiente químico nona coordenado e de que forma os grupos carboxilatos estão ligados a dois átomos de Bi vizinhos, estruturalmente idênticos, a fim de formar o *cluster* inorgânico.

O sítio de simetria do íon Bi^{3+} é formado por uma ligação monodentada com um átomo de oxigênio simbolizado como O5, presente no carbono C26 do grupo carboxila, com uma distância de ligação Bi1-O5 de $\sim 2,59 \text{ \AA}$ (Tabela 3.7). O átomo C15 de um grupo carboxilato forma uma ligação do tipo quelato com o íon Bi^{3+} a partir dos átomos O2 e O7 com distâncias de ligação de $\sim 2,57$ e $2,43 \text{ \AA}$, respectivamente.

Tabela. 3.7. Distâncias interatômicas entre os átomos de bismuto e oxigênio medidas a partir dos dados cristalográficos da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ [1], utilizando o *software* Diamond [41].

Átomos	Distâncias Interatômicas / $\text{\AA}$
Bi1-Bi1 (d1)	4,175(1)
Bi1-Bi1 (d2)	4,2351(9)
Bi1-O1 (d1)	2,4612(6)
Bi1-O1 (d2)	2,5622(8)
Bi1-O2	2,5694(8)
Bi1-O4	2,4826(8)
Bi1-O5	2,5934(11)
Bi1-O6 (d1)	2,4040(5)
Bi1-O6 (d2)	2,5735(10)
Bi1-O7	2,4257(11)
Bi1-O12	2,5442(9)

Os quatro grupos carboxilatos restantes se coordenam ao íon central de modo ponte-quelato, sendo representados como C1 e C19 por dois desses grupos serem estruturalmente iguais. A coordenação “frontal” do grupo carboxilato do carbono C1 leva a formação das ligações Bi1-O1(d2) e Bi1-O4 com comprimentos de $\sim 2,56$ e $2,48$ Å, respectivamente, enquanto a coordenação “lateral” forma a ligação Bi1-O1(d1) de $\sim 2,46$ Å. O mesmo comportamento é observado para o grupo carboxilato do C19, no qual a coordenação “frontal” gera as ligações Bi1-O6(d2) e Bi1-O12 com comprimentos de $\sim 2,57$ e $2,54$ Å, respectivamente, enquanto a “lateral” forma a ligação Bi1-O6(d1) de $\sim 2,40$ Å (Tabela 3.7).

Desta forma, observa-se que os pares de átomos O1 e O6 são os responsáveis pela formação e estabilização das cadeias de poliedros BiO₉, uma vez que se coordenam simultaneamente, de modo “frontal” e “lateral”, aos dois íons Bi³⁺ adjacentes, resultando em uma angulação de $\sim 152,21^\circ$ entre estes íons. A distância entre os dois íons Bi³⁺ separados pelos átomos O1 corresponde a $\sim 4,24$ Å (d2), enquanto a distância Bi1-Bi1 entre átomos O6 foi de $\sim 4,18$ Å (d1), de modo que estes valores podem ser considerados como a distância mínima entre os íons TR³⁺ dopantes nos materiais [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] e [Bi_{0,95}TR'_xTR''_(0,05-x)(HPyr)]. Entretanto, a probabilidade de que estes íons estejam situados em sítios de simetria adjacentes é pequena devido à baixa concentração de dopantes adicionados aos materiais, de forma que as transferências de energia entre os próprios íons TR³⁺ e a supressão de luminescência por concentração sejam minimizadas.

A formação da matriz [Bi(HPyr)] e dos materiais mono e duplamente dopados [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] e [Bi_{0,95}TR'_xTR''_{0,05-x}(HPyr)] requer cuidados para evitar uma reação incompleta na qual as fases de [Bi₂(O)(Pyr)(H₂O)] e do polimorfo intermediário de [Bi(HPyr)] permaneçam, gerando compostos impuros. Deste modo, as condições de síntese foram otimizadas para favorecer a formação do produto final, evitando que as dopagens afetassem as conversões das outras fases. Portanto, confirmar a pureza de fase de todos os materiais

preparados é de fundamental importância, sendo que a difração de raios X de “*alto rendimento*” foi uma ferramenta primordial para esta tarefa, devido a sua agilidade e praticidade. Os padrões de difração teóricos do composto de $[\text{Bi}_2(\text{O})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})]$ e dos polimorfos de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ são apresentados na Figura 3.9 e permitiram avaliar a pureza de fase dos materiais de modo comparativo uma vez que os picos de difração mais intensos das fases indesejadas se localizam em $\sim 9,5^\circ$ de ângulo 2θ , enquanto a matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ tem o primeiro pico em $\sim 11^\circ$.

Figura 3.9. Padrões de difração de pó teóricos do composto de $[\text{Bi}_2(\text{O})(\text{Pyr})(\text{H}_2\text{O})]$ (linha azul), da fase intermediária de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ (linha vermelha) e fase final de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ (linha preta) [1].

Os difratogramas de raios X de “*alto rendimento*” das baterias de amostras duplamente dopadas $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (Figura 3.10) mostram a ausência de picos de difração em torno dos ângulos 2θ inferiores a 11° , confirmando que as condições de síntese aplicadas foram eficientes para a formação de compostos puros, mantendo a estrutura da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$. Vale ressaltar que picos de orientação preferencial e variações nas intensidades relativas podem ser observadas devido ao modo de deposição dos cristais no porta amostra de “*alto rendimento*”, porém estes artefatos desaparecem quando os difratogramas dos materiais são registrados em porta amostras rotativos.

Figura 3.10. Difractogramas de raios X de pó dos sistemas duplamente dopados com íons TR³⁺: a) Tb³⁺:Eu³⁺, b) Tb³⁺:Sm³⁺, c) Dy³⁺:Eu³⁺ e d) Dy³⁺:Sm³⁺.

3.5. Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios X

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são obtidas por meio da interação de um feixe de elétrons, gerados termoionicamente ou por emissão de campo, com o composto estudado. O feixe de elétrons é acelerado por uma diferença de potencial (0,3 a 30 keV), percorrendo uma coluna que é mantida sob alto vácuo, de modo a remover as partículas de ar para impedir sua interação com o feixe. A trajetória e foco do feixe de elétrons é ajustada por meio de bobinas eletromagnéticas que atuam como lentes condensadoras ou objetivas.

A colisão dos elétrons com a superfície da amostra gera diferentes tipos de sinais detectáveis, sendo os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados os mais utilizados para a formação das imagens. O primeiro é gerado pela interação dos elétrons com os átomos de camadas mais superficiais do material, havendo perda de energia, enquanto o segundo é formado pela interação com átomos mais internos, não sofrendo perda de energia, apenas variação de momento, além de possuir menor poder de resolução que os elétrons secundários. Os diferentes tipos de elétrons gerados são captados por detectores localizados lateralmente sobre a amostra e permitem a varredura de cada ponto de uma região. Vale ressaltar que a qualidade e resolução das imagens nesta técnica são determinadas pela magnitude da interação com o volume da amostra e não pelo tamanho da sonda eletrônica [42]–[44].

O acoplamento de um detector de energia dispersiva de raios X na câmara de vácuo do microscópio permite determinar os elementos e a composição dos materiais por meio da detecção dos raios X característicos. Esta energia é formada pela excitação dos elétrons mais externos dos elementos da amostra, devido à sua interação com o feixe. O retorno dos elétrons excitados para o estado fundamental ocasiona a liberação de energia que é característica de cada elemento e ocorre na região de raios X. Esta técnica acoplada ao microscópio de varredura é conhecida como espectroscopia de *energia dispersiva de raios X* (EDX) [45].

A micrografia da matriz [Bi(HPyr)] apresentada na Figura 3.11a indicou a presença de partículas com morfologia de prisma, contendo superfícies lisas, baixa porosidade e com tamanhos variados, desde partículas menores que 5 μm a partículas maiores que 20 μm . Esta variação de tamanho do material sugere que o processo de crescimento acontece ao longo de toda a síntese, fazendo com que o crescimento dos cristais ocorram durante diferentes intervalos de tempo e resultem em partículas com dimensões variadas ao longo do processo de obtenção. Vale ressaltar que o lento processo de cristalização permitido pelo método hidrotérmico facilita o controle morfológico e o crescimento das partículas do material.

As micrografias dos materiais mono dopados com íons TR^{3+} - $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ (Figura 3.11b-e) ou duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (Figura 3.11f-i) apresentaram morfologia e distribuição de tamanhos semelhantes quando comparadas à matriz. Este resultado indica que a dopagem *in-situ* do composto de [Bi(HPyr)] com concentrações de 5,0 mol% de íons TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) e suas misturas ($\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$) não ocasiona segregação de fase e conserva as características das partículas da matriz, uma vez que estes íons TR^{3+} são incorporados à rede do material no mesmo sítio de coordenação do íon Bi^{3+} .

A análise de EDX foi realizada para os materiais de [Bi(HPyr)] dopados com íons TR^{3+} a fim de investigar as suas composições atômicas. Os espectros de EDX (Figura 3.12) e os valores das concentrações elementares medidas em porcentagem atômica (Tabela 3.8) confirmaram a presença dos elementos dopantes e indicaram desvios sistemáticos, de modo que as quantidades de íons TR^{3+} estão acima dos valores esperados, assim como as razões TR/Bi. Entretanto, deve-se ressaltar que a técnica de EDX possui limitações para a quantificação de concentrações muito baixas de elementos, uma vez que o sinal pouco intenso de raios X característicos podem estar próximos ao limite do detector e com baixo sinal/ruído, superestimando os valores experimentais com as flutuações de sinal do equipamento.

Figura 3.11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da matriz e dos compostos dopados com íons TR^{3+} : a) $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$, b) $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$, c) $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$, d) $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}(\text{HPyr})]$, e) $[\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})]$, f) $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,04}\text{Eu}_{0,01}(\text{HPyr})]$, g) $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,01}\text{Sm}_{0,04}(\text{HPyr})]$, h) $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,04}\text{Eu}_{0,01}(\text{HPyr})]$ e i) $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,02}\text{Sm}_{0,03}(\text{HPyr})]$.

Figura 3.12. Espectros de EDX da matriz e dos materiais mono e duplamente dopados com íons TR^{3+} : a) matriz não dopada, b) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{HPyr})]$, c) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}(\text{HPyr})]$ d) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}(\text{HPyr})]$, e) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}(\text{HPyr})]$, f) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.02}\text{Sm}_{0.03}(\text{HPyr})]$, g) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Tb}_{0.01}\text{Sm}_{0.04}(\text{HPyr})]$, h) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Tb}_{0.04}\text{Eu}_{0.01}(\text{HPyr})]$, i) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.047}\text{Eu}_{0.003}(\text{HPyr})]$, j) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.044}\text{Eu}_{0.006}(\text{HPyr})]$, k) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Tb}_{0.022}\text{Eu}_{0.028}(\text{HPyr})]$ and l) $[\text{Bi}_{0.95}\text{Tb}_{0.025}\text{Sm}_{0.025}(\text{HPyr})]$.

Tabela 3.8. Porcentagem atômica dos íons Bi^{3+} e TR^{3+} obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) dos materiais mono e duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{0,05-x}(\text{HPyr})]$. As quantidades de dopantes são mostradas em mol%, entre parênteses.

Compostos	Bi at. %		TR' at. %		TR'' at. %		Razão TR'/Bi		Razão TR''/Bi		Razão TR'/TR''	
	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$	91,80	95,00	8,20	5,00	-	-	0,089	0,053	-	-	-	-
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$	94,25	95,00	5,75	5,00	-	-	0,061	0,053	-	-	-	-
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}(\text{HPyr})]$	93,33	95,00	6,67	5,00	-	-	0,071	0,053	-	-	-	-
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})]$	94,14	95,00	5,86	5,00	-	-	0,062	0,053	-	-	-	-
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,02}\text{Sm}_{0,03}(\text{HPyr})]$	91,95	95,00	3,42	2,00	4,63	3,00	0,037	0,021	0,050	0,032	0,739	0,667
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,01}\text{Sm}_{0,04}(\text{HPyr})]$	91,09	95,00	3,07	1,00	5,91	4,00	0,034	0,011	0,065	0,042	0,519	0,250
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,04}\text{Eu}_{0,01}(\text{HPyr})]$	96,30	95,00	2,34	4,00	1,32	1,00	0,024	0,042	0,014	0,011	1,773	4,000
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,047}\text{Eu}_{0,003}(\text{HPyr})]$	92,36	95,00	5,01	4,70	2,64	0,30	0,054	0,049	0,029	0,003	1,900	15,667
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,044}\text{Eu}_{0,006}(\text{HPyr})]$	91,74	95,00	4,60	4,40	3,66	0,60	0,050	0,046	0,040	0,006	1,257	7,333
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,022}\text{Eu}_{0,028}(\text{HPyr})]$	89,93	95,00	4,51	2,20	5,56	2,80	0,050	0,023	0,062	0,029	0,811	0,786
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,025}\text{Sm}_{0,025}(\text{HPyr})]$	90,76	95,00	4,22	2,50	5,02	2,50	0,046	0,026	0,055	0,026	0,841	1,000

A limitação do EDX para baixas concentrações atômicas pode ser claramente observada nos valores das razões TR'/TR'' para os materiais com dopagens inferiores a 1,0 mol% (Tabela 3.8), de modo que os valores experimentais foram consideravelmente discrepantes dos teóricos para os compostos $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,04}\text{Eu}_{0,01}(\text{HPyr})]$, $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,01}\text{Sm}_{0,04}(\text{HPyr})]$, $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,047}\text{Eu}_{0,003}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,044}\text{Eu}_{0,006}(\text{HPyr})]$. Enquanto que para os valores das razões TR'/TR'' experimentais e teóricos foram próximos para os compostos $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,02}\text{Sm}_{0,03}(\text{HPyr})]$, $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,022}\text{Eu}_{0,028}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,025}\text{Sm}_{0,025}(\text{HPyr})]$.

Referências

- [1] M. Feyand, M. Köppen, G. Friedrichs, N. Stock, "Bismuth Tri- and Tetraarylcarboxylates: Crystal Structures, In Situ X-ray Diffraction, Intermediates and Luminescence," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 37, pp. 12537–12546, 2013.
- [2] R. C. Mackenzie, "Nomenclature in thermal analysis, PART IV," *Thermochim. Acta*, vol. 28, no. 28, pp. 1–6, 1979.
- [3] J. Sorensen, O. T. Rouquerol, *Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry*. Springer, 2003.
- [4] T. Aii, S. Otake, "Study on thermal decomposition of polymers by evolved gas analysis using photoionization mass spectrometry (EGA-PIMS)," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 91, no. 2, pp. 419–426, 2008.
- [5] Q. Wu, N. Pan, K. Deng, D. Pan, "Thermogravimetry–mass spectrometry on the pyrolysis process of Lyocell fibers with and without catalyst," *Carbohydr. Polym.*, vol. 72, no. 2, pp. 222–228, 2008.
- [6] P. J. Haines, *Thermal Methods of Analysis: principles, applications and problems*. Blackie Academic & Professional, 1995.
- [7] W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*. John Wiley & Sons, 1986.
- [8] M. Ionashiro, *Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial*. 2004.
- [9] C. N. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. New York, 1963.
- [10] R. Silverstein, F. Webster, D. J. Kiemle, "Infrared Spectrometry," in *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7. ed., Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, pp. 71–143, 2005.
- [11] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part B*. John Wiley & Sons, 2008.
- [12] W. D. Perkins, "Fourier transform-infrared spectroscopy: Part I. Instrumentation," *J. Chem. Educ.*, vol. 63, no. 1, p. A5, 1986.
- [13] J. Cerar, Č. Podlipnik, "Relationships between aqueous acidities of benzene polycarboxylic acids and computed surface-electrostatic potentials and charges," *Acta Chim. Slov.*, vol. 55, no. 4, pp. 999–1008, 2008.
- [14] G. B. Deacon, R. J. Phillips, "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, pp. 227–250, 1980.
- [15] P. Kopel, J. Kameníček, V. Petříček, A. Kurečka, B. Kalinska, J. Mrozinski, "Syntheses and study on nickel and copper complexes with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid. Crystal and molecular structure of $[\text{Cu}_3(\text{mdpta})_3(\text{btc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$," *Polyhedron*, vol. 26, no. 3, pp. 535–542, 2007.
- [16] R. Janicki, A. Mondry, P. Starynowicz, "Carboxylates of rare earth elements," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 340, pp. 98–133, 2017.
- [17] J.-X. Chen, S.-X. Liu, E.-Q. Gao, "Syntheses, structures and fluorescence of three novel 3D coordination polymers $[\text{Cd}_3(\text{TMA})_2(\text{H-PRZ})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_2\text{Na}_2(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ and $[\text{Cd}_2\text{Co}(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TMA=trimesic acid, PRZ=piperazine)," *Polyhedron*, vol. 23, no. 11, pp. 1877–1888, Jul. 2004.
- [18] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2004.
- [19] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to spectroscopy*, 3. ed. Thomson Learning, 2001.
- [20] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. John Wiley & Sons, 2001.
- [21] J. Perles, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, "Rare-earths as catalytic centres in organo-inorganic polymeric frameworks," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 2683–2689, 2004.
- [22] G. Cui, J. Li, R. Zhang, X. Bu, "Hydrothermal synthesis, crystal structures and luminescent properties of two new Ln(III)–succinate (Ln = Eu, Tb) complexes exhibiting three dimensional networks," *J. Mol. Struct.*, vol. 740, pp. 187–191, 2005.
- [23] A. Thirumurugan, J.-C. Tan, A. K. Cheetham, "Heterometallic Inorganic–Organic Frameworks of Sodium–Bismuth Benzenedicarboxylates," *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, no. 4, pp. 1736–1741, 2010.

- [24] A. Thirumurugan, W. Li, A. K. Cheetham, "Bismuth 2,6-pyridinedicarboxylates: Assembly of molecular units into coordination polymers, CO₂ sorption and photoluminescence," *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 14, pp. 4126–4134, 2012.
- [25] A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, "Anionic Metal-Organic Frameworks of Bismuth Benzenedicarboxylates: Synthesis, Structure and Ligand-Sensitized Photoluminescence," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2010, no. 24, pp. 3823–3828, 2010.
- [26] C. W. Garland, J. W. Nibler, D. P. Shoemaker, *Experiments in Physical Chemistry*. McGraw-Hill Higher Education, 2008.
- [27] Y. Waseda, E. S. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography - Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [28] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of x-ray diffraction*, 3. ed. New York: Prentice Hall, 2001.
- [29] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1974.
- [30] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company INC, 1978.
- [31] D. Shoemaker, C. Garland, J. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*. New York: McGraw Hill Co., 1996.
- [32] A. Le Bail, "Whole powder pattern decomposition methods and applications : A retrospection," *Powder Diffr.*, vol. 20, no. 4, pp. 316–326, 2005.
- [33] R. A. Young, *The rietveld method*. Nova Iorque: Oxford University Press, 1995.
- [34] L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *J. Appl. Cryst.*, vol. 32, pp. 36–50, 1999.
- [35] B. H. Toby, "R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?," *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, 2006.
- [36] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, p. 1969, 1969.
- [37] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. A32, pp. 751–767, 1976.
- [38] U. Mizutani, *Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases*, 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [39] V. L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 5, no. 1, pp. 17–26, 1921.
- [40] A. Coelho, "Topas Academic," Brisbane, Australia, 2016.
- [41] H. Putz, K. Brandenburg, "Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization." Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2004.
- [42] I. M. Watt, *The principles and practice of electron microscopy*, 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [43] L. Reimer, *Scanning electron microscopy*, 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- [44] H. S. Slayter, E. M.; Slayter, *Light and electron microscopy*, 1. ed. Nova York: Cambridge University Press, 1992.
- [45] C. B. Williams, D. B.; Carter, *Transmission electron microscopy*, 2. ed. Nova Iorque: Springer, 2009.

Capítulo 4

Espectroscopia eletrônica dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$

- 4.1. Espectros de reflectância difusa dos materiais
 - 4.2. Fotoluminescência da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$
 - 4.3. Fotoluminescência dos materiais mono dopados com íons TR^{3+}
 - 4.4. Fotoluminescência dos materiais duplamente dopados
 - 4.5. Diagrama de transferência de energia dos materiais
 - 4.6. Coordenadas de cores (x, y) e temperatura de cor correlata (CCT)
- Referências

4. Espectroscopia eletrônica dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$

Neste capítulo será abordado o estudo da espectroscopia eletrônica baseado nas técnicas de reflectância difusa e de fotoluminescência da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ e dos materiais mono e duplamente dopados com íons TR^{3+} , $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$. A investigação das propriedades fotoluminescentes da matriz permitirá estimar a posição dos estados excitados do material não dopado e compará-los com a posição dos níveis de energia dos íons TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}). Portanto, por meio do diagrama de energia será possível sugerir os processos de transferência de energia e sensibilização. O material mono dopado $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ possibilitará, através das propriedades espectroscópicas características do íon Eu^{3+} , o estudo do ambiente de coordenação dos dopantes pelo cálculo dos parâmetros de intensidades experimentais Ω_λ (λ : 2 e 4), das taxas de decaimento radiativo e não radiativo (A_{rad} e A_{nrad}) e rendimento quântico intrínseco do íon Eu^{3+} na matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$. Nos sistemas duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (TR' : Tb^{3+} ou Dy^{3+} ; TR'' : Sm^{3+} ou Eu^{3+}) serão investigadas as sintonizações de cores de emissão por meio da variação da concentração relativa dos pares de íons ativadores. A potencial aplicação dos sistemas contendo íons Dy^{3+} como dispositivos emissores de luz branca de fase única será investigada através das coordenadas de cores e temperatura de cor correlata (*CCT*).

4.1. Espectros de reflectância difusa dos materiais

As propriedades espectroscópicas de absorção da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ e dos materiais mono dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ (TR : Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) foram investigadas por meio da obtenção dos espectros de reflectância difusa que forneceram informações a respeito das estruturas eletrônicas destes compostos na forma sólida na temperatura ambiente.

Os espectros de reflectância difusa do ligante $\text{H}_4(\text{Pyr})$ e da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ foram registrados no intervalo de 220 a 780 nm (Figura 4.1) e permitiram confirmar a cor branca

destes compostos uma vez que não absorvem radiação na região visível do espectro, refletindo mais de 90 % da energia nesta região. O ligante isolado $H_4(Pyr)$ utilizado como precursor para a síntese dos materiais luminescentes possui forte absorção de energia abaixo de ~ 320 nm, onde ocorre uma abrupta diminuição da reflectância do ligante, chegando a menos de 10 %. A absorção intensa do $H_4(Pyr)$ na região UV é atribuída às transições $S_0 \rightarrow S_n$ oriundas das ligações π conjugadas do anel aromático do ligante orgânico (Figura 4.1, linha preta) [1], [2]. A matriz $[Bi(HPyr)]$ apresenta uma banda de absorção de alta intensidade na região UV (Figura 4.1, linha vermelha), mais larga e iniciada em menor energia (~ 400 nm) em comparação ao ligante isolado.

Figura 4.1. Espectros de reflectância difusa da matriz $[Bi(HPyr)]$ (linha vermelha) e do ligante isolado H_4Pyr (linha preta).

Além do mais, a banda larga de absorção da matriz $[Bi(HPyr)]$ também pode estar sobreposta as bandas atribuídas à absorção de estados excitados referentes ao íon Bi^{3+} , como o estado 3P_1 do íon isolado (transição $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$) ou o estado de transferência de elétron intervalente reversível dos *clusters* de Bi^{3+} ($Bi^{3+}/Bi^{3+} \rightarrow Bi^{2+}/Bi^{4+}$) [3]. Portanto, a banda larga

e intensa de absorção na faixa espectral de 220 a 400 nm sugere que esta matriz de bismuto é muito eficiente na captação de energia UV.

O espectro de reflectância difusa da matriz [Bi(HPyr)] mono dopada com íons Eu^{3+} , $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ foi registrado no intervalo de 220 a 1020 nm (Figura 4.2) indicando que este composto reflete a maior parte da radiação na região visível e do infravermelho próximo, confirmando a sua coloração branca. A Figura 4.2 apresenta uma banda de absorção larga na região de 220 a 400 nm, similar àquela observada para a matriz não dopada de [Bi(HPyr)] (Figura 4.1, linha vermelha).

Figura 4.2. Espectro de reflectância difusa da matriz mono dopada com íons Eu^{3+} $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$. Espectro inserido indica as bandas de absorção das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} .

Além do mais, com a ampliação da região espectral de 380 a 560 nm é possível observar as bandas de absorção finas e de baixa intensidade atribuídas às transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} (Figura 4.2). Isto confirma o baixo coeficiente de absorptividade molar das transições

$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (393 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (416 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (464 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (525 nm) e $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (535 nm) do íon Eu^{3+} , devido à baixa seção de choque do íon ativador [4].

O espectro de reflectância difusa do material mono dopado com íons Tb^{3+} , $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$ foi registrado no intervalo de 220 a 1020 nm (Figura 4.3) indicando um perfil de absorção similar ao composto $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.2). O material contendo íon Tb^{3+} também reflete a maior parte da radiação na região visível e do IV próximo, além de apresentar a banda larga de absorção na faixa de 220 a 400 nm, referente à matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$. Entretanto, neste material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$, as bandas de absorção atribuídas às transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} não são observadas.

Figura 4.3. Espectro de reflectância difusa da matriz mono dopada com íons Tb^{3+} $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$.

O espectro de reflectância difusa do material mono dopado com íons Dy^{3+} , $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}(\text{HPyr})]$ foi registrado no intervalo de 220 a 1400 nm (Figura 4.4) e apresentou a banda larga de absorção dominando boa parte da região UV, atribuída aos estados excitado da

matriz [Bi(HPyr)]. Além do mais, bandas de absorção são observadas na região do infravermelho do espectro, sendo atribuídas às transições intraconfiguracionais do íon Dy^{3+} : ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$ (756 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ (807 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ (908 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2} + {}^6\text{H}_{7/2}$ (1105 nm) e ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{H}_{9/2}$ (1290 nm). A ampliação da região espectral de 400 a 500 nm, permite observar também as bandas de absorção de baixa intensidade do íon Dy^{3+} , próxima a região visível, indicando a baixa absorção nesta faixa de energia, resultando na coloração branca do composto (Figura 4.4): ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ (426 nm), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (452 nm) e ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ (474 nm) [5], [6].

Figura 4.4. Espectro de reflectância difusa da matriz mono dopada com íons Dy^{3+} [$\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}(\text{HPyr})$]. Espectro inserido indica as bandas de absorção das transições intraconfiguracionais do íon Dy^{3+} .

O espectro de reflectância difusa da matriz de Bi^{3+} mono dopada com íons Sm^{3+} , [$\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}(\text{HPyr})$] registrado no intervalo de 220 a 1400 nm (Figura 4.5), assim como nos compostos já analisados, permitiu observar a banda larga de absorção na região UV, semelhante à matriz [Bi(HPyr)]. As bandas de absorção apresentadas na região do infravermelho podem

ser atribuídas às transições $4f^5-4f^5$ do íon Sm^{3+} : ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$ (952 nm), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$ (1092 nm) e ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ (1254 nm). Enquanto que o espectro de reflectância inserido na Figura 4.5, ampliando a região de 380 a 520 nm, permite observar também as bandas pouco intensas do íon Sm^{3+} na região UV-Vis, na qual este composto reflete a maior parte da energia, conferindo sua cor branca: ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ (403 nm), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ (417 nm), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$ (440 nm), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (463 nm), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (477 nm) [7]–[11].

Figura 4.5. Espectro de reflectância difusa da matriz mono dopada com íons Sm^{3+} [$\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})$]. Espectro inserido indica as bandas de absorção das transições intraconfiguracionais do íon Sm^{3+} .

4.2. Fotoluminescência da matriz [$\text{Bi}(\text{HPyr})$]

A matriz [$\text{Bi}(\text{HPyr})$] não dopada também apresenta o fenômeno da fotoluminescência uma vez que possui em sua estrutura cristalina espécies que podem ter seus níveis eletrônicos excitados pela absorção de fótons, emitindo energia radiativa. Como apresentado no Capítulo 1, isto pode ser observado tanto no íon Bi^{3+} quanto na unidade orgânica de construção HPyr^{3-} ,

uma vez que os ligantes orgânicos contendo múltiplas ligações conjugadas como anéis aromáticos apresentam bandas de emissão na região espectral UV-Vis, devido às transições $\pi^* \rightarrow n$ ou $\pi^* \rightarrow \pi$ [1], [2].

O espectro de excitação no estado sólido da matriz [Bi(HPyr)] foi registrado na faixa de 250 a 450 nm em temperatura ambiente com lâmpada contínua, monitorando a emissão em 525 nm (Figura 4.7, linha azul). O espectro mostrou a sobreposição de várias bandas de absorção em comprimento de onda inferior a ~400 nm, região na qual estão presentes as bandas referentes às transições de absorção dos estados singletos excitados (S_n) do ligantes orgânicos contendo grupos aromáticos, como a unidade inorgânica de construção HPyr^{3-} . Nesta mesma região espectral do UV também são observadas as bandas de absorção referentes às transições $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ (banda A) e IVCT dos íons individuais e *clusters* de Bi^{3+} , respectivamente [3], [12], [13].

Figura 4.7. Espectros de excitação (linha azul, λ_{Emi} : 525 nm) e emissão (linha vermelha, λ_{Exc} : 360 nm) no estado sólido da matriz [Bi(HPyr)], registrados a 295 K. A fotografia inserida indica a cor de emissão verde azulada do material, sob radiação UV.

O espectro de emissão no estado sólido da matriz [Bi(HPyr)] foi registrado na faixa de 380 a 700 nm a 295 K com lâmpada contínua, monitorando a excitação em 360 nm e apresentando duas bandas largas centradas em ~415 e 525 nm (Figura 4.7, linha vermelha). A atribuição das bandas de emissão da matriz [Bi(HPyr)] foi realizada com o auxílio das curvas de decaimento e tempos de vida dos estados excitados das transições. A banda de emissão da matriz [Bi(HPyr)] centrada em ~415 nm teve a curva de decaimento registrada monitorando λ_{Exc} : 335 nm e λ_{Emi} : 415 nm a 295 K (Figura 4.8), sendo melhor ajustada por uma função biexponencial que forneceu os valores dos tempos de vida de τ_1 : 0,35 ns e τ_2 : 0,7 ns, mantendo uma razão de amplitude de $A_2/A_1 \sim 3,0$. Estes valores de tempos de vida estão condizentes com aqueles esperados para os processos de fluorescência oriundos do decaimento do estado S_1 dos ligantes orgânicos, uma vez que resulta em transições eletrônicas permitidas por spin ($S_n \rightarrow S_0$), portanto, apresentando tempo de decaimento curto, da ordem de ns a μs [14], [15].

Figura 4.8. Ajuste biexponencial da curva de decaimento de fluorescência da matriz [Bi(HPyr)], em comparação com a reflectância do aparato, monitorando λ_{Exc} : 335 nm e λ_{Emi} : 415 nm, em 295 K.

Em contrapartida, a banda de emissão da matriz [Bi(HPyr)] em ~ 525 nm é atribuída à transferência intervalente (IVCT) dos *clusters* de Bi^{3+} (Figura 4.7, linha vermelha), sendo que a curva de decaimento registrada λ_{Exc} : 325 nm e λ_{Emi} : 530 nm a 295 K (Figura 4.9), forneceu um valor de tempo de vida de 2,64 ms, a partir de um ajuste monoexponencial. Deste modo, é possível afirmar que a matriz [Bi(HPyr)] exibe emissão competitiva entre a fluorescência do ligante HPyr^{3-} ($S_1 \rightarrow S_0$) e a transferência intervalente (IVCT) dos *clusters* de Bi^{3+} ($\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$) quando o material em temperatura ambiente é exposto a uma radiação UV contínua, resultando em uma cor de emissão verde azulada (Figura 4.7, fotografia inserida).

Figura 4.9. Ajuste monoexponencial da curva de decaimento de luminescência da matriz [Bi(HPyr)], monitorando λ_{Exc} : 325 nm e λ_{Emi} : 530 nm, em 295 K.

As medidas de luminescência resolvida no tempo foram realizadas a fim de separar as contribuições das bandas de fluorescência do ligante HPyr^{3-} e transferência de elétron intervalente (IVCT) dos *clusters* de Bi^{3+} da matriz [Bi(HPyr)]. Desta forma, no espectro de emissão da matriz [Bi(HPyr)] registrado em modo de fluorescência a 295 K (Figura 4.10, linha

azul), de maneira que a radiação emitida é detectada em intervalos de tempo menores que 0,1 ms, foi possível observar o desaparecimento da banda de emissão em ~ 525 nm, mantendo apenas a banda em ~ 415 nm. Também é possível observar no espectro de fluorescência (Figura 4.10, linha azul) uma banda de emissão de baixa intensidade em ~ 360 nm, atribuída à transição interconfiguracional $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ do íon Bi^{3+} (banda A), que geralmente possui tempo de decaimento da ordem de ns a μs , semelhante à fluorescência dos ligantes orgânicos [16], [17]. A baixa intensidade de emissão da banda A do íon Bi^{3+} se deve a sua supressão causada pela transferência de elétron intervalente (IVCT) dos *clusters* de Bi^{3+} , uma vez que o nível excitado 3P_1 fornece a energia necessária para a deslocalização eletrônica que leva a esta transferência [3], [18].

Figura 4.10. Espectros de fluorescência (linha azul), de IVCT (linha preta) a temperatura ambiente, 295 K e de emissão a baixa temperatura, 77 K (linha verde) no estado sólido da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$, λ_{Exc} : 325 nm.

Por outro lado, o espectro de emissão resolvido no tempo aplicando um atraso de 0,1 ms para a detecção da luminescência da matriz [Bi(HPyr)] (Figura 4.10, linha preta), indicou o desaparecimento da banda em ~415 nm, restando apenas a banda em ~525 nm, atribuída à transição de IVCT dos *clusters* de Bi^{3+} . Este dado possibilita estimar a energia de transferência de elétron ($\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$), bem como a posição do nível $^2\text{P}_{1/2}$ do íon Bi^{2+} .

A fim de investigar o efeito da temperatura na emissão da matriz [Bi(HPyr)], foi registrado na faixa de 380 a 770 nm o espectro de emissão à 77 K (Figura 4.10, linha verde), que permitiu observar o surgimento de uma banda larga centrada em ~445 nm, exatamente entre as bandas da fluorescência do ligante e de IVCT do *cluster* de Bi^{3+} . A banda de emissão observada em baixa temperatura para a matriz [Bi(HPyr)] é corroborada pela banda de fosforescência do ligante Pyr^{4-} (transição $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$) reportada por Freslon *et. al.* [19] para o composto de $[\text{Gd}_4(\text{Pyr})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, registrado a 77 K (Figura 4.11).

Figura 4.11. Espectro de emissão monitorando em λ_{Exc} : 308 nm a 77 K, do composto de $[\text{Gd}_4(\text{Pyr})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, obtido a partir da referência [19].

Entretanto, vale ressaltar que devido às estruturas diferentes desses compostos contendo íons Bi^{3+} e Gd^{3+} , a banda de fosforescência da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ possui sua intensidade máxima em maior energia, sugerindo uma maior aproximação das moléculas de HPyr^{3-} e sobreposição interligantes dos orbitais π dos anéis aromáticos nesta rede cristalina. A banda de emissão na forma de ombro, centrada em ~ 525 nm da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.10, linha verde) reforça também a presença da banda de IVCT mesmo registrada em baixa temperatura.

Como apresentado no item 1.2.1, o estado tripleto T_1 desempenha um papel relevante na sensibilização dos íons TR^{3+} , uma vez que estando em posição energética superior e compatível aos níveis emissores dos íons ativadores, transfere energia eficientemente por meio do *efeito antena*, sendo este mecanismo mais concordante com os resultados experimentais. A atuação do estado T_1 neste processo de sensibilização é favorecida pela ocorrência do “efeito do íon pesado”, manifestado pela coordenação dos ligantes com íons TR^{3+} , bem como íons paramagnéticos como o Gd^{3+} , que induzem o aumento do cruzamento intersistemas (CIS , $S_1 \rightarrow T_1$) e mistura dos estados singletos e tripletos excitados, por meio do acoplamento spin-órbita [20], [21]. Portanto, a coordenação dos ligantes com íons TR^{3+} favorece a efetiva população do estado T_1 e a transferência de energia intramolecular ligante – metal [22], [23]. Desta forma, a determinação da posição do estado T_1 é importante para a investigação dos processos de sensibilização dos íons TR^{3+} , entretanto, a fosforescência dos ligantes normalmente é completamente suprimida em temperatura ambiente por processos não radiativos que despovam o estado T_1 [24]. Assim sendo, a obtenção da banda de fosforescência do material requer o registro do espectro de emissão em baixa temperatura (77 K), permitindo a determinação experimental da posição do estado T_1 do ligante.

A fim de investigar os processos de sensibilização dos íons TR^{3+} dopantes pela matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$, a energia dos estados excitados T_1 e de IVCT (${}^2P_{1/2} - \text{Bi}^{2+}$) foram obtidos experimentalmente por meio da posição dos baricentros das bandas de fosforescência do ligante

HPyr³⁻ ($T_1 \rightarrow S_0$) e de transferência de elétrons dos *clusters* de Bi³⁺ [$^2P_{1/2} (Bi^{2+}) \rightarrow ^1S_0 (Bi^{3+})$] (Figura 4.10, linha verde e preta), fornecendo os valores de ~ 20660 e 18200 cm^{-1} , respectivamente. Enquanto que a energia do primeiro estado excitado S_1 foi determinada pela borda das bandas de absorção e excitação da matriz [Bi(HPyr)] (Figuras 4.1 e 4.7), fornecendo um valor de $\sim 25640 \text{ cm}^{-1}$.

Vale ressaltar que no caso dos compostos luminescentes em que os íons TR^{3+} ativadores fazem parte da matriz e seus níveis de energia emissores estão abaixo do estado T_1 , não é possível observar a banda de fosforescência do ligante, impedindo a determinação da energia deste estado. Nestes casos é utilizado o artifício de substituir os íons TR^{3+} ativadores pelo íon Gd^{3+} , que devido ao grande intervalo de energia de $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ entre o nível fundamental $^8S_{7/2}$ e excitado $^6P_{7/2}$ [25], que normalmente não é sensibilizado pelo estado T_1 dos ligantes que decaem radiativamente fosforescendo, favorecido pelos efeitos do íon pesado e paramagnético e, também, apresentam ambientes químico semelhantes.

4.3. Fotoluminescência dos materiais mono dopados com íons TR^{3+}

Nesta parte do trabalho serão investigadas as propriedades fotoluminescentes dos materiais mono dopados com íons TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}), $[Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)]$, por meio dos espectros de excitação e emissão no estado sólido a 295 K, além de discutir as características das transições intraconfiguracionais de cada íon dopante e avaliar a eficiência da transferência de energia da matriz para o íon TR^{3+} .

As propriedades intrínsecas do íon Eu^{3+} serão utilizadas para estudar o ambiente de coordenação dos íons dopantes por meio dos parâmetros de intensidades experimentais Ω_λ (λ : 2 and 4), além de determinar as taxas de decaimento radiativo e não radiativo (A_{rad} e A_{nr}), o número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} (q_{H_2O}) e o rendimento quântico intrínseco do íon Eu^{3+} na matriz [Bi(HPyr)].

4.3.1. Matriz [Bi(HPyr)] mono dopada com íons Eu^{3+}

Dentre os íons terras raras trivalentes, o íon Eu^{3+} apresenta propriedades luminescentes ímpares que o torna uma sonda espectroscópica eficiente. Isto se deve principalmente à sua estrutura de níveis de energia no qual o principal nível emissor $^5\text{D}_0$ não é degenerado, facilitando a interpretação dos dados espectrais, uma vez que os desdobramentos observados nas bandas de emissão atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ são oriundas apenas dos estados $^7\text{F}_J$ [4], [24], [26].

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J : 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6) apresentam características distintas por serem governadas por diferentes mecanismos, misturas de configurações e regras de seleção, valendo destacar as peculiaridades que tornam a espectroscopia dos íons Eu^{3+} tão rica para a investigação sobre o sítio de simetria deste íon na estrutura dos materiais [26]. As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J : 0, 3, 5 e 6) são proibidas pelas regras de seleção de dipolo elétrico forçado e dipolo magnético, porém, a relaxação da primeira regra devido ao efeito de misturas dos J 's possibilita a observação destas bandas nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} com intensidades muito baixas. Entretanto, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J : 5 e 6) dificilmente são registradas nos espectros dos compostos de coordenação.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ envolve dois níveis de energia não degenerados, partindo do estado emissor $^5\text{D}_0$ para o estado fundamental $^7\text{F}_0$, resultando em apenas uma banda de baixa intensidade quando o material apresenta um único sítio de simetria principalmente na simetria C_s , C_n e C_{nv} . Portanto, a presença de mais de uma banda atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é um indício que o íon Eu^{3+} se localiza em dois ambientes químicos distintos ou que o composto possui algum tipo de contaminação com isômeros ou outras amostras de Eu^{3+} . Entretanto, a existência de apenas uma banda da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ não garante que o material tenha um único sítio, devido ao não aparecimento desta banda em sítios com simetria diferente de C_s , C_n e C_{nv} [27].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por dipolo magnético e sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico no qual o íon Eu^{3+} está inserido, sendo utilizada como uma referência interna para o cálculo dos coeficientes de emissão espontânea e parâmetros de intensidades experimentais [20]. Por outro lado, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, governada pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, é hipersensível ao sítio de simetria do íon Eu^{3+} , podendo apresentar intensidade muito alta em ambientes distorcidos ou não ser observada em ambientes químicos com centro de inversão. Desta forma, a banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é a principal responsável pela cor vermelha de emissão característica de compostos contendo íons Eu^{3+} . Já a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ também é permitida por mecanismo de dipolo elétrico forçado, tendo um caráter sensível [24]. Desta forma, o estudo espectroscópico da matriz [Bi(HPyr)] mono dopada com íons Eu^{3+} traz informações valiosas a respeito das características do sítio de simetria que este íon será incorporado, podendo atuar como sondas para os outros íons TR^{3+} em ambiente químico semelhante.

O espectro de excitação do material $[Bi_{0,95}Eu_{0,05}(HPyr)]$ no estado sólido a 295 K (Figura 4.12, linha azul) foi registrado na região de 300 a 550 nm, monitorando a emissão na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em ~ 614 nm. A banda larga de excitação na faixa de 300 a 400 nm é semelhante àquela obtida para a matriz [Bi(HPyr)] na qual se sobrepõe as transições de absorção do estado S_1 do ligante HPyr³⁻, além do estado 3P_1 do íon Bi^{3+} isolado e IVCT dos *clusters* de Bi^{3+} . O espectro de excitação do material $[Bi_{0,95}Eu_{0,05}(HPyr)]$ apresenta bandas finas de absorção com baixa intensidade atribuídas as transições interconfiguracionais $4f^6$ características do íon Eu^{3+} (em cm^{-1}): $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (25348), $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (24067), $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (21552), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (19066) e $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (18727) [4], [28] (Figura 4.12, linha azul). A presença da banda de absorção de baixa intensidade atribuída à transição $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ evidencia a população térmica do nível 7F_1 do íon Eu^{3+} que tem pequena diferença de energia em relação ao nível fundamental 7F_0 (~ 380 cm^{-1}) [4]. A diferença de intensidade entre as bandas de absorção atribuídas à matriz

[Bi(HPyr)] e ao íon Eu^{3+} permite sugerir a eficiente sensibilização deste íon dopante, uma vez que a absorção de energia dos estados excitados da matriz é muito maior do que a absorção efetuada pelos níveis excitados do íon Eu^{3+} . Portanto, o ligante HPyr^{3-} e o íon Bi^{3+} atuam como espécies sensibilizadoras importantes, indicando a eficiente transferência de energia da matriz para o íon dopante ativador.

Figura 4.12. Espectros de excitação (linha azul, λ_{Emi} : 614 nm) e emissão (linha vermelha, λ_{Exc} : 350 nm) no estado sólido do material monodopado de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$, registrados a 295 K. A fotografia inserida indica a cor de emissão vermelha do material, sob radiação UV.

O espectro de emissão do material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ no estado sólido a 295 K (Figura 4.12, linha vermelha) foi registrado na região de 380 a 750 nm, monitorando a excitação na banda de absorção da matriz em ~ 350 nm. Somente as bandas de emissão atribuídas às transições intraconfiguracionais (em cm^{-1}) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (17265), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (16891), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (16287), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (15396) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (14399) características do íon Eu^{3+} são observadas,

sendo que a presença da banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ sugere a localização do íon Eu^{3+} em uma simetria local C_n , C_{nv} ou C_s [4], [27], ressaltando que o íon Bi^{3+} se localiza em sítio C_1 .

Por outro lado, as bandas largas de emissão da matriz centradas em ~ 415 e 525 nm (Figura 4.7) não são observadas, confirmando também um eficiente processo de transferência de energia intermolecular da matriz para o íon Eu^{3+} . Isto se deve pelo fato dos estados S_1 e T_1 do ligante HPyr^{3-} , além do 3P_1 e IVCT dos íons Bi^{3+} transferirem energia não radiativamente para os níveis excitados do íon dopante ativador. A predominância da intensidade de emissão da banda em ~ 614 nm, relativa à transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, apresenta maior contribuição da cor de emissão vermelha monocromática, como ilustrado na fotografia inserida na Figura 4.12.

Os parâmetros de intensidades experimentais Ω_λ (λ : 2, 4 e 6), ou parâmetros de Judd-Ofelt, foram determinados para o material luminescente $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ se baseando nos valores das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J : 2 e 4) do íon Eu^{3+} , observadas no espectro de emissão a 295 K (Figura 4.12) [29]. De modo geral, as intensidades de emissão ($I_{0 \rightarrow J}$) das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J : 0 - 6) do íon Eu^{3+} são expressas pela Equação 4.1:

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar \omega_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \quad (4.1)$$

onde $A_{0 \rightarrow J}$ representa o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, $\omega_{0 \rightarrow J}$ é a frequência angular da transição, N_0 é a população do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} e $\hbar$ corresponde à constante de Planck reduzida [24], [30], [31].

Os valores de $A_{0 \rightarrow J}$ podem ser determinados experimentalmente a partir do espectro de emissão dos íons Eu^{3+} no material a ser analisado, utilizando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência interna, uma vez que é permitida por dipolo magnético e praticamente insensível ao ambiente químico [20]. Os coeficientes $A_{0 \rightarrow J}$ são calculados utilizando a Equação 4.2:

$$A_{0 \rightarrow J} = \left(\frac{\sigma_{0 \rightarrow J}}{\sigma_{0 \rightarrow 1}} \right) \left(\frac{S_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow J}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad (4.2)$$

levando em conta os valores em cm^{-1} dos baricentros ($\sigma_{0 \rightarrow J}$) e das integrais ($S_{0 \rightarrow J}$) das bandas de emissão referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J : 2, 4 e 6) [32]. Devido a banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sofrer pouca variação, o coeficiente $A_{0 \rightarrow 1}$ tem valor igual a $0.31 \times 10^{-11} n^3 (\sigma_{0 \rightarrow 1})^3$, que corresponde a $\sim 50 \text{ s}^{-1}$ [24], considerando o índice de refração (n) igual a 1,5 típico de complexos de Eu^{3+} . Os parâmetros de intensidades Ω_λ podem ser determinados utilizando os valores dos coeficientes de emissão espontânea ($A_{0 \rightarrow \lambda}$), a partir da expressão:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow \lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (4.3)$$

onde e representa a carga elementar do elétron, ω é a frequência angular da transição, $\hbar$ é a constante de Planck reduzida, χ é o fator de correção de Lorentz dado por $n(n^2 + 2)^2/9$ e $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ é o elemento de matriz reduzida, tendo valores de 0,0032 e 0,0023 para λ : 2 e 4, respectivamente [32]. Neste trabalho, o parâmetro Ω_6 não pode ser calculado devido a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não ter sido observada no espectro de emissão do $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$, valendo ressaltar que esta transição não é facilmente detectável para a maioria dos compostos.

O parâmetro de intensidade experimental Ω_2 é mais influenciado por pequenas mudanças angulares na primeira esfera de coordenação ao redor do íon Eu^{3+} [33], [34], tendendo a zero quando este íon se localiza em um sítio simetria próximo a um centro de inversão, devido à contribuição do caráter hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

O valor do parâmetro Ω_2 corresponde $5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ sugerindo que íon Eu^{3+} se localiza em um ambiente químico com sítio de simetria que não apresenta centro de inversão. Porém, este resultado mostra um baixo caráter hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, o que indica uma esfera de coordenação pouco distorcida comparada a compostos carboxilatos ou dicetonatos de íons Eu^{3+} , cujos valores de Ω_2 são consideravelmente maiores (Tabela 4.1). O material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ tem valor de Ω_2 muito baixo, sendo pouco

maior do que compostos nos quais o íon Eu^{3+} se localiza em um ambiente químico que tende a uma condição de centro de inversão, como no caso dos compostos $[\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{TMA})]$ [35] e $[\text{Eu}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ [36].

Os parâmetros de intensidades Ω_4 e Ω_6 são mais sensíveis as distâncias entre os íons Eu^{3+} e os ligantes doadores, fornecendo informação sobre o grau de covalência das ligações [33], [34]. O valor do parâmetro Ω_4 calculado para o material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ corresponde a $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ que também é considerado baixo em comparação a compostos de carboxilato ou dicetonatos de európio (Tabela 4.1). Este resultado indica que as ligações químicas entre o íon Eu^{3+} e os átomos de oxigênio do ligante HPyr^{3-} apresentam menor caráter covalente neste sistema.

Tabela 4.1. Valores dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 do material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e de compostos de carboxilatos e dicetonatos com íons Eu^{3+} reportados na literatura.

Materiais	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	Referências
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$	5	1	-
$[\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{TMA})]^{(a)}$	2	1	[35]
$[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$	11	10	[37]
$[\text{Eu}(\text{TLA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{(b)}$	10	9	[37]
$[\text{Eu}(\text{EMA})(\text{H}_2\text{O})_2]^{(c)}$	14	10	[37]
$[\text{Eu}(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^{(d)}$	33	5	[31]
$[\text{Eu}(\text{NTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})^{(e)}$	4	8	[36]
$[\text{Eu}_2(\text{OXA})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})^{(f)}$	13	10	[38]
$[\text{Eu}_2(\text{DOD})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{(g)}$	9	10	[38]

^(a) $\text{H}_3(\text{TMA})$: ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico; ^(b) $\text{H}_3(\text{TLA})$: ácido benzeno-1,2,4-tricarboxílico; ^(c) $\text{H}_3(\text{EMA})$: ácido benzeno-1,2,3-tricarboxílico; ^(d) TTA : tenoiltrifluoroacetato; ^(e) $\text{H}_3(\text{NTA})$: ácido nitriloacético; ^(f) $\text{H}_2(\text{OXA})$: ácido oxálico; ^(g) $\text{H}_2(\text{DOD})$: ácido dodecanóico.

O rendimento quântico intrínseco ($Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$), também conhecido como eficiência quântica de emissão, é determinado por meio da excitação dos materiais investigados diretamente nos níveis

excitados dos íons Eu^{3+} [39], sendo diferenciado em relação ao rendimento quântico de emissão (Q_{Ln}^L) cujo valor é obtido por meio da excitação nos estados do ligante.

O valor do rendimento quântico intrínseco do íon Eu^{3+} (Q_{Eu}^{Eu}) foi obtido por meio da Equação 4.4:

$$Q_{Eu}^{Eu} = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (4.4)$$

que relaciona os processos de decaimento radiativo ($A_{\text{rad}} = \sum_{J=1,2,4} A_{0 \rightarrow J}$) e total ($A_{\text{tot}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$). A taxa radiativa A_{rad} é adquirida pela soma dos valores dos coeficientes $A_{0 \rightarrow J}$ calculados por meio da Equação 4.2, enquanto a taxa total A_{tot} é obtida pelo inverso do tempo de vida de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} (τ_{Eu}) [40]. O valor da taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}) é fornecido pela diferença entre A_{tot} e A_{rad} , sendo afetado por fatores como a retrotransferência de energia do íon Eu^{3+} para o ligante, as vibrações da matriz e o acoplamento com os osciladores como grupos N-H, C-H e O-H [20], [41].

Para o cálculo do rendimento quântico intrínseco do íon Eu^{3+} (Q_{Eu}^{Eu}) foi obtida a curva de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} para o material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$, por meio do monitoramento direto nos níveis excitados deste íon ativador dopante (Figura 4.13). Desta forma, o material foi excitado na banda fina em ~ 464 nm, atribuída à transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ do íon Eu^{3+} , pelo fato de não estar sobreposta a nenhuma banda de absorção da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$, enquanto a emissão foi monitorada na banda mais intensa em ~ 614 nm, atribuída à transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

O ajuste monoexponencial da curva de decaimento do material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ forneceu um valor de 1,240 ms de tempo de vida para o estado $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} (τ_{Eu}), resultando em valores de 807 s^{-1} para a taxa total (A_{tot}), 235 s^{-1} para a taxa radiativa (A_{rad}) e 572 s^{-1} para a taxa não radiativa (A_{nrad}). Deste modo, o balanço destas taxas de decaimento indica um rendimento quântico intrínseco (Q_{Eu}^{Eu}) de 29 % para o íon Eu^{3+} como dopante na matriz

[Bi(HPyr)]. Este resultado indica que o material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ possui maior eficiência de emissão em relação a compostos similares formados por íons Eu^{3+} e ligantes carboxilatos aromáticos (Tabela 4.2).

Figura 4.13. Ajuste monoexponencial da curva de decaimento de luminescência do material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$, monitorando λ_{Exc} : 464 nm e λ_{Emi} : 614 nm, em 295 K.

De modo geral, é observado na literatura que os compostos de coordenação contendo o íon Eu^{3+} e ligantes carboxilatos são hidratados, o que suprime a luminescência do material devido à ativação das vias de decaimento não radiativos envolvendo os osciladores O-H das moléculas de água. Por outro lado, a utilização da matriz [Bi(HPyr)] é vantajosa para a incorporação dos íons Eu^{3+} devido ao seu caráter anidro, o que permitiu aumentar de modo significativo o valor de $Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$, quando comparado aos compostos de $[\text{Eu}_4(\text{Pyr})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [42] e $[\text{Eu}_4(\text{Pyr})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$ [19] que contêm o mesmo ligante ácido piromelítico, variando o número de moléculas de água (Tabela 4.2).

A influência do número de moléculas de H_2O nas propriedades luminescentes do íon TR^{3+} pode ser confirmada levando em conta estes materiais nos quais a redução de dez moléculas

coordenadas e vinte adsorvidas de H₂O permitiu um aumento de 11 para 18% no valor de Q_{Eu}^{Eu} , enquanto que no material anidro [Bi_{0,95}Eu_{0,05}(HPyr)] esse valor atinge 29%.

Tabela 4.2. Valores de rendimento quântico intrínseco (Q_{Eu}^{Eu}) e tempos de vida de decaimento do estado emissor ⁵D₀ dos íons Eu³⁺ para o material [Bi_{0,95}Eu_{0,05}(HPyr)] e compostos reportados na literatura.

Materiais	$Q_{Eu}^{Eu} / \%$	τ / ms	Referências
[Bi _{0,95} Eu _{0,05} (HPyr)]	29	1,240	-
[Eu ₄ (Pyr) ₃ (H ₂ O) ₂]	18	0,520	[42]
[Eu ₄ (Pyr) ₃ (H ₂ O) ₁₂]·20(H ₂ O)	11	0,280	[19]
[Eu(cpbOH)(H ₂ O) ₂]·(cpb) ^(a)	7	0,220	[43]
[Eu ₂ (ip) ₃ (H ₂ O) ₉]·6(H ₂ O) ^(b)	11	0,120	[44]
[Eu ₂ (aip) ₃ (H ₂ O) ₁₀]·(aip)·4(H ₂ O) ^(c)	9	0,170	[44]
[Eu ₂ (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] ^(d)	17	0,400	[45]
[Gd _{1,9} Eu _{0,1} (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄]	20	0,460	[45]
[Gd _{1,75} Eu _{0,25} (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄]	20	0,470	[45]
[Gd _{1,5} Eu _{0,5} (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄]	22	0,480	[45]
[GdEu(bdc) ₃ (H ₂ O) ₄]	23	0,470	[45]
[Gd _{0,5} Eu _{1,5} (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄]	21	0,450	[45]
[Gd _{0,25} Eu _{1,75} (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄]	21	0,450	[45]
[Eu _{0,5} Tb _{1,5} (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄]	20	0,470	[45]
[EuTb(bdc) ₃ (H ₂ O) ₄]	19	0,460	[45]
[Eu _{1,5} Tb _{0,5} (bdc) ₃ (H ₂ O) ₄]	19	0,460	[45]
[Eu ₂ (oba) ₃ (H ₂ O) ₆]·3(H ₂ O) ^(e)	13	0,310	[46]
[Eu ₄ (oba) ₆ (H ₂ O) ₁₁]·(H ₂ O)	12	0,280	[46]
[Eu ₂ (hip) ₂ (H ₂ O) ₁₀]·(hip)·4(H ₂ O) ^(f)	1	0,160	[47]
[EuTb(hip) ₂ (H ₂ O) ₁₀]·(hip)·4(H ₂ O)	1	0,170	[47]

^(a)Hcpb: ácido 4-carboxifenilborônico; ^(b)H₂(ip): ácido isoftálico ou ácido benzeno-1,3-dicarboxílico; ^(c)H₂(aip): ácido 5-amino-isoftálico; ^(d)H₂(bdc): ácido tereftálico ou ácido benzeno-1,4-dicarboxílico; ^(e)H₂(oba): ácido 4,4'-oxybis-benzóico; ^(f)H₂(hip): ácido 5-hidroxi-isoftálico.

Além do grau de hidratação que foi primordial para o aumento da luminescência do material, também deve ser levado em conta a baixa concentração do íon dopante na rede da matriz [Bi(HPyr)], o que favorece a menor contribuição da supressão da luminescência por

concentração. Vale lembrar que o mecanismo de relaxação cruzada (*cross relaxation*) depende do inverso da distância entre os íons e, portanto, com o aumento da concentração este mecanismo se torna mais provável de ocorrer suprimindo a luminescência [48]. Assim sendo, o caráter anidro e a dispersão dos íons Eu^{3+} na matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ justificam o valor alto de $Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$ em comparação aos polímeros de coordenação com íons Eu^{3+} .

Os valores dos tempos de vida dos níveis emissores dos íons Eu^{3+} (τ_{Eu}) também permitem estimar o grau de hidratação ($q_{\text{H}_2\text{O}}$) que corresponde ao número de moléculas de H_2O presentes na primeira esfera de coordenação deste íon [4], [49]. Deste modo, o valor de $q_{\text{H}_2\text{O}}$ foi estimado por meio da Equação 4.5 que normalmente fornece valores fracionados e com erros de $\pm 0,5$ moléculas de H_2O por íon [4], [41].

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = 1,05 \left(\frac{1}{\tau_{\text{Eu}}} \right) - 0,70 \quad (4.5)$$

Utilizando o valor de 1,240 ms do tempo de vida para o estado $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} (τ_{Eu}) foi possível obter um valor de $q_{\text{H}_2\text{O}}$ igual a 0,14, confirmando o caráter anidro do material. Vale ressaltar que os desvios superestimados providos por esta equação são justificados pela inclusão no cálculo de outras vibrações além dos grupos O-H que despopulam o estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} por meio do acoplamento vibrônico [50].

Por fim, a capacidade do íon Bi^{3+} atuar como um sensibilizador para os íons TR^{3+} , juntamente com o ligante HPyr^{3-} , além do caráter anidro da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$, favorecem a emissão do material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$. Consequentemente, este dispositivo molecular emissor de luz vermelha pode atuar como marcador óptico.

4.3.2. Matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ mono dopada com íons Tb^{3+}

O íon Tb^{3+} ($4f^8$) possui os mesmos níveis Stark do íon Eu^{3+} ($4f^6$), porém invertidos, de modo a apresentar o nível $^7\text{F}_6$ como estado fundamental e o nível $^5\text{D}_4$ como emissor com alta degenerescência 13 e 9 de acordo com a regra de $2J+1$, respectivamente. Esta característica espectroscópica acarreta em bandas de emissão e absorção com maior número de linhas,

dificultando uma análise detalhada das transições dos espectros em comparação com os compostos de Eu^{3+} [51]. Além disso, o íon Tb^{3+} não possui uma transição que possa ser utilizada como referência interna, assim como a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ no caso do íon Eu^{3+} , o que limita a investigação fotoluminescente dos compostos de térbio como sondas luminescentes.

Os espectros eletrônicos de emissão do íon Tb^{3+} apresentam as bandas oriundas das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J: 6, 5, 4, 3, 2, 1 e 0), sendo geralmente a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ a mais intensa e responsável pela cor verde característica dos compostos de térbio. As transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J: 1 e 0) apresentam fraca intensidade de emissão, enquanto a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ tem intensidade média. O nível emissor $^5\text{D}_4$ ($\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$) do íon térbio possui maior energia em relação ao nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} ($\sim 17270 \text{ cm}^{-1}$) [26].

O espectro de excitação do material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$ no estado sólido a 295 K (Figura 4.14, linha azul) foi registrado na região de 300 a 500 nm, monitorando a emissão na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em $\sim 544 \text{ nm}$. A banda de absorção em $\sim 488 \text{ nm}$ atribuída à transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} apresenta baixíssima intensidade comparada à banda larga de excitação na faixa de 300 a 400 da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ atribuídas as transições de absorção do estado S_1 do ligante HPyr^{3-} , do estado $^3\text{P}_1$ do íon Bi^{3+} isolado e IVCT dos *clusters* de Bi^{3+} . A diferença de intensidade entre as bandas de excitação da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ e do íon Tb^{3+} é consideravelmente maior do que a diferença entre as bandas da matriz e do íon Eu^{3+} no material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.14, linha azul). Este resultado sugere que o composto contendo Tb^{3+} é mais eficiente do que aquele com o Eu^{3+} .

O espectro de emissão do material de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$ no estado sólido a 295 K (Figura 4.14, linha vermelha) foi registrado na região de 380 a 750 nm, sob excitação na banda de absorção da matriz em $\sim 350 \text{ nm}$. A Figura 4.14 (linha vermelha) exhibe apenas as bandas de emissão características do íon Tb^{3+} atribuídas às transições (em cm^{-1}) $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (20408), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (18382), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (17094), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (16103), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (15420), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (14970)

e $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ (14738). Por outro lado, não são observadas as bandas largas de emissão oriundas da matriz, o que confirma a eficiência do processo de transferência de energia intermolecular da matriz para o íon Tb^{3+} . A intensidade dominante da banda em ~ 544 nm, relativa à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, resulta em um material com cor de emissão verde monocromática, como indicado na fotografia inserida na Figura 4.14.

Figura 4.14. Espectros de excitação (linha azul, λ_{Emi} : 544 nm) e emissão (linha vermelha, λ_{Exc} : 350 nm) no estado sólido do material monodopado de $[Bi_{0.95}Tb_{0.05}(HPyr)]$, registrados a 295 K. O Espectro de emissão inserido amplifica a região de 630 a 700 nm, indicando as transições f-f do íon Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_{2,1,0}$). A fotografia inserida indica a cor de emissão verde do material, sob radiação UV.

4.3.3. Matriz $[Bi(HPyr)]$ mono dopada com íons Dy^{3+}

O íon Dy^{3+} possui configuração eletrônica ímpar $4f^9$, que resulta em um número quântico J semi-inteiro, conhecido como íons de Kramer, os quais apresentam níveis de energia duplamente degenerados em qualquer perturbação do campo ligante, de modo que seus níveis se desdobram em no máximo $J+1/2$ componentes Stark para qualquer simetria exceto a cúbica

[52]. Os compostos de Dy^{3+} apresentam bandas de emissão principalmente na região azul (~ 480 nm) e amarela (~ 572 nm) do espectro visível relativas às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{1/2}$ (J: 15 e 13), respectivamente. A transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ é insensível ao ambiente químico e governada por dipolo magnético, enquanto a transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ é hipersensível e dominada pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado. Desta forma, os materiais de Dy^{3+} apresentam emissão que varia entre a mistura de cor azul e amarela dependendo do sítio de simetria que este íon se localiza, sendo que em um ambiente químico com maior caráter centrossimétrico, a transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ possui menor intensidade, destacando a cor azul de emissão [6]. Além do mais, o nível emissor $^4\text{F}_{9/2}$ do íon Dy^{3+} ($\sim 20830 \text{ cm}^{-1}$) possui energia próxima ao nível emissor $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} ($\sim 20430 \text{ cm}^{-1}$), sendo sensibilizados de modo semelhante pelos ligantes ou matrizes [53]–[56].

O espectro de excitação do material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}(\text{HPyr})]$ registrado na região de 300 a 500 nm a 295 K (Figura 4.15, linha azul), monitorando a emissão na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ em ~ 572 nm. As bandas de absorção atribuídas às transições $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ (23419 cm^{-1}), $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (22124 cm^{-1}) e $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (21053 cm^{-1}) do íon Dy^{3+} apresentam baixa intensidade. Enquanto, a banda larga de absorção na faixa de 300 a 400 nm apresenta perfil semelhante àquelas obtida para os compostos de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ mono dopados com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , indicando a contribuição dos estados excitados S_1 do ligante HPyr^{3-} , $^3\text{P}_1$ do íon Bi^{3+} isolado e IVCT dos *clusters* de Bi^{3+} . Assim como nos materiais mono dopados com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , a absorção de energia pela matriz se mostrou muito mais eficiente comparada ao íon Dy^{3+} , indicando o favorecimento do processo de sensibilização, no qual a emissão do dopante ativador ocorre primordialmente pela excitação no ligante HPyr^{3-} e no íon metálico Bi^{3+} .

O espectro de emissão do material de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}(\text{HPyr})]$ foi registrado na região de 400 a 800 nm a 295 K, sob excitação na banda de absorção da matriz em ~ 350 nm (Figura 4.15, linha vermelha). A emissão do material confirma a eficiente transferência de energia da matriz

para o íon Dy^{3+} devido à presença somente das bandas de emissão atribuídas às transições (em cm^{-1}) $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (21978), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (20833), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (17483), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (15175), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2} + ^6\text{H}_{9/2}$ (13333) características do íon Dy^{3+} . Em contrapartida, as bandas largas de emissão da matriz também não são observadas, ressaltando a eficiência do processo de transferência de energia, assim como para os sistemas mono dopados com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Figura 4.15. Espectros de excitação (linha azul, λ_{Emi} : 572 nm) e emissão (linha vermelha, λ_{Exc} : 350 nm) no estado sólido do material monodopado de $[\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}(\text{HPyr})]$, registrados a 295 K. O Espectro de emissão inserido amplifica as transições f-f do íon Dy^{3+} ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ e $^6\text{F}_{11/2} + ^6\text{H}_{9/2}$) na região de 600 a 800 nm. A fotografia inserida indica a cor de emissão azul esverdeada do material, sob radiação UV.

A intensidade dominante das bandas em ~480 e 572 nm, relativas às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (J: 15 e 13) do íon Dy^{3+} , respectivamente, resulta em um material com cor de emissão azul esverdeada, como indicado na fotografia inserida na Figura 4.15. Deste modo, como a banda da transição hipersensível $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ possui intensidade relativamente baixa e comparável

com a intensidade da banda da transição pouco sensível $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, pode-se afirmar que o íon Dy^{3+} se localiza em um ambiente químico pouco distorcido [6].

4.3.4. Matriz [Bi(HPyr)] mono dopada com íons Sm^{3+}

O íon Sm^{3+} apresenta configuração com número ímpar de elétrons ($4f^5$), sendo também um íon de Kramer, apresentando níveis duplamente degenerados [57], [58]. Os compostos de Sm^{3+} são conhecidos por exibirem emissão alaranjada sob radiação UV, devido às bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ (J: 5, 7, 9 e 11). As transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ (J: 5 e 7) possuem alto caráter de dipolo magnético, sendo que a primeira é dominada por este mecanismo, porém tendo também contribuições significativas dos mecanismos de dipolo elétrico forçado [7], [58]. A transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ é hipersensível ao ambiente químico do íon Sm^{3+} , permitida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado e proibida por dipolo magnético, sendo geralmente a transição que origina a banda mais intensa dos espectros de emissão dos compostos de samário. Já a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ é dominada por dipolo elétrico forçado [20], [59].

O espectro de excitação do material $[Bi_{0,95}Sm_{0,05}(HPyr)]$ foi registrado na região de 300 a 525 nm a 295 K (Figura 4.16, linha azul), monitorando a emissão na transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ em ~595 nm. As bandas de absorção de menor intensidade são atribuídas às transições interconfiguracionais (em cm^{-1}) $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$ (24777), $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ (23923), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$ (22727), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (21580), $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (20921) e $^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ (20408) do íon Sm^{3+} . As bandas largas de absorção na faixa de 300 a 400 nm possui o mesmo perfil do todos os materiais mono dopados, porém a relação de intensidade de absorção entre a matriz e o íon Sm^{3+} sugere um processo de sensibilização menos eficiente comparado aos materiais com íons Tb^{3+} e Dy^{3+} , uma vez que é possível realizar a excitação diretamente nos níveis do íon Sm^{3+} .

O espectro de emissão do material $[Bi_{0,95}Sm_{0,05}(HPyr)]$ foi registrado na região de 400 a 750 nm a 295 K (Figura 4.16, linha vermelha) sob excitação na banda de absorção da matriz

em ~ 350 nm. O espectro de emissão do material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})]$ exibe as bandas atribuídas às transições (em cm^{-1}) $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ (17794), $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (16750), $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (15552) e $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (14205) características do íon Sm^{3+} . Diferente da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ mono dopada com os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , o espectro de emissão do material de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})]$ também permite observar uma banda larga de baixa intensidade centrada em ~ 525 nm atribuída à transferência de elétron intervalente (IVCT, $\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$) dos *clusters* de Bi^{3+} . Deste modo, a transferência de energia da matriz para o íon Sm^{3+} é menos eficiente para este composto, favorecendo os processos de retrotransferência e população do estado de IVCT. As intensidades resultantes das bandas do íon Sm^{3+} sobrepostas à banda de IVCT dos *clusters* de Bi^{3+} leva a um material com cor de emissão laranja, como indicado na fotografia inserida na Figura 4.16.

Figura 4.16. Espectros de excitação (linha azul, λ_{Emi} : 595 nm) e emissão (linha vermelha, λ_{Exc} : 350 nm) no estado sólido do material monodopado de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})]$, registrados a 295 K. A fotografia inserida indica a cor de emissão laranja do material, sob radiação UV.

4.4. Fotoluminescência dos materiais duplamente dopados

Nesta parte do trabalho serão investigadas as propriedades fotoluminescentes dos materiais duplamente dopados com íons TR': Tb^{3+} ou Dy^{3+} e TR'': Sm^{3+} ou Eu^{3+} , $[Bi_{0,95}TR'_xTR''_{(0,05-x)}(HPyr)]$, sendo x: 0,05 – 0, por meio dos espectros de excitação e emissão no estado sólido em temperatura ambiente (295 K). A sintonização de cores de emissão dos materiais serão investigadas com base na variação de concentração dos íons dopantes, mantendo-os separados na rede cristalina da matriz $[Bi(HPyr)]$ a fim de minimizar as transferências de energia e relaxações cruzadas entre íons TR' e TR''. Este estudo é relevante para o desenvolvimento de novos materiais luminescentes, possibilitando produzir diferentes sintonização de cores de emissão que possam ser ajustadas levando em consideração apenas as razões relativas entre os íons e as posições de seus níveis de energia em relação aos estados da matriz sensibilizadora.

4.4.1. Materiais duplamente dopados com íons $Tb^{3+}:Eu^{3+}$

As propriedades luminescentes do sistema $[Bi_{0,95}Tb_xEu_{(0,05-x)}(HPyr)]$ foram investigadas por meio dos espectros de excitação e emissão dos materiais duplamente dopados com diferentes concentrações de íons Tb^{3+} e Eu^{3+} (x: 0,00; 0,003; 0,005;...; 0,047; 0,05). Os espectros de excitação foram registrados a 295K na região de 260 a 500 nm, monitorando a emissão mais intensa dos materiais (Figura 4.17). Quando os espectros de excitação dos materiais $[Bi_{0,95}Tb_xEu_{(0,05-x)}(HPyr)]$ (x: 0,05; 0,047 e 0,045, Figura 4.17) são monitorados na emissão na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) do íon Tb^{3+} , é observada uma banda de absorção de baixa intensidade atribuída a transições $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$.

Por outro lado, os espectros de excitação dos compostos $[Bi_{0,95}Tb_xEu_{(0,05-x)}(HPyr)]$ (x: 0,042 - 0,0) monitorados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm) do íon Eu^{3+} exibem as bandas finas de absorção atribuídas às transições $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$.

Figura 4.17. Espectros de excitação (λ_{Emi} : 544 ou 614 nm – emissão mais intensa dos íons Tb³⁺ ou Eu³⁺, respectivamente) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de [Bi_{0,95}Tb_xEu_(0,05-x)](HPyr)] (x: 0,00 – 0,05), registrados a 295 K.

A diferença de intensidade das bandas de absorção relativas às transições 4f-4f dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} indicam que neste sistema a sensibilização do íon Tb^{3+} é mais eficiente. Além disso, este resultado sugere que os níveis excitados do íon Tb^{3+} não transferem energia de modo significativo na emissão do íon Eu^{3+} e vice-versa, uma vez que no espectro de excitação monitorando a emissão de um determinado íon, não se observa as transições de absorção do outro dopante.

Os espectros de excitação do sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.17) apresentaram bandas largas abaixo de ~ 400 nm, com perfis semelhantes para todos os materiais e para a matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ mono dopada com íons Eu^{3+} (Figura 4.12, linha azul) ou Tb^{3+} (Figura 4.14, linha azul). Estas bandas de absorção são atribuídas às transições de absorção dos estados S_n do ligante HPyr^{3-} ($S_0 \rightarrow S_n$), do estado 3P_1 do íon Bi^{3+} isolado ($^1S_0 \rightarrow ^3P_1$) e do estado IVCT dos *clusters* de Bi^{3+} [$\text{Bi}^{3+}(^1S_0)/\text{Bi}^{3+}(^1S_0) \rightarrow \text{Bi}^{2+}(^2P_{1/2})/\text{Bi}^{4+}(^2S_{1/2})$].

Os espectros de emissão do sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.18) registrados a 295 K na região de 450 a 750 nm, sob excitação na matriz em 350 nm mostram bandas finas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$ do íon Tb^{3+} e $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ do íon Eu^{3+} , com mesmos perfis de emissão dos compostos mono dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ (Figuras 4.14 e 4.12, linha vermelha).

Nos espectros de emissão normalizados dos materiais de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ amplificados na região espectral de 530 a 635 nm (Figura 4.19), onde se localizam as bandas de emissão mais intensas desses íons dopantes (Tb^{3+} : 544 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e Eu^{3+} : 614 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) é possível confirmar que a emissão ocorre pela simples justaposição das bandas finas de cada um dos íons dopantes.

De forma geral, a Figura 4.19 mostra que o aumento gradual da concentração do íon Eu^{3+} (x: 0,00 - 0,05) em relação ao íon Tb^{3+} exibe um aumento gradativo das intensidades das bandas de emissão vermelha relativo às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ do íon Eu^{3+} .

Figura 4.18. Espectros de emissão (direita, λ_{Exc} : 350 nm) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de [Bi_{0,95}Tb_xEu_(0,05-x)](HPyr)] (x : 0,00 – 0,05), registrados a 295 K.

Por outro lado, quando se aumenta a concentração do íon Tb^{3+} (x : 0,00 - 0,05) ao íon Eu^{3+} observa-se a emissão majoritária de cor verde oriundas das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ (Tb^{3+}). Este efeito indicam a possibilidade de sintonização de cores da luminescência entre a emissão verde e vermelha dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$, respectivamente, considerando apenas as concentrações de cada íon ativador. As tendências de variação das intensidades das bandas de emissão dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} podem ser confirmadas pelas intensidades integrais relativas $[I_{\text{TR}}/(I_{\text{Tb}} + I_{\text{Eu}})]$, TR: Tb ou Eu] em função da composição dos materiais em termos das frações molares dos íons TR^{3+} dopantes (Figura 4.20).

Figura 4.19. Espectros de emissão (λ_{Exc} : 350 nm, a 295 K) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,00 – 0,05), amplificados na região de 530 a 635 nm e normalizados em relação aos respectivos picos de emissão mais intensos.

A razão de dopagem de íons Eu^{3+} (1,0 mol%): Tb^{3+} (4,0 mol%) resulta em emissão mais intensa das bandas de emissão atribuídas ao íon Eu^{3+} , indicando um maior aumento da contribuição das bandas do Eu^{3+} do que do Tb^{3+} (Figura 4.20). Este resultado pode estar associado à estrutura dos níveis de energia dos íons dopantes em relação aos estados

sensibilizadores da matriz (S_1 , T_1 e IVCT), de modo a favorecer a população do nível 5D_0 do íon Eu^{3+} , em detrimento do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} .

Figura 4.20. Razões de intensidades integradas relativas $I_{\text{TR (Tb ou Eu)}} / (I_{\text{Tb}} + I_{\text{Eu}})$ entre as bandas de emissão dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} em diferentes concentrações de dopagem (0,0 – 5,0 mol%) dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,00 – 0,05).

Uma outra possibilidade seria a transferência de energia entre os próprios íons $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [60]–[62] que diminuiria a emissão do íon Tb^{3+} e a intensificação da emissão de Eu^{3+} , o que dificultaria a sintonização da luminescência pela variação de concentração devido ao favorecimento de apenas um íon emissor. Entretanto, a transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ neste sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ não é eficiente uma vez que mesmo nos materiais com quantidades muito pequenas de íons Tb^{3+} (x : 0,003; 0,005 e 0,007), as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$ deste dopante ainda são observadas (Figura 4.20), considerando que em compostos onde estes processos são operativos, os estados excitados do íon Tb^{3+} são completamente despovoados nestas condições de concentração. A fim de otimizar o ajuste das cores de emissão e minimizar as transferências e perdas de energia que não contribuem para a emissão simultânea dos

múltiplos ativadores é necessário utilizar estratégias para distanciar os íons no sentido de evitar a transferência de energia entre $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Portanto, neste trabalho, a vantagem de dopar a matriz anidra de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ com pequenas concentrações relativas de íons Tb^{3+} e Eu^{3+} permitiu manter estes dopantes distantes o suficiente para minimizar tanto as transferências de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ quanto a supressão de luminescência por concentração. Desta forma, ambos os íons ativadores permanecem emitindo suas cores características, de modo que a emissão resultante possa ser sintonizadas pela variação das razões molares desses íons, como pode ser observado diferentes cores de emissão ilustradas nas fotografias dos compostos de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ sob irradiação de luz UV (Figura 4.21).

Figura 4.21. Fotografias dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,05 – 0,00) sob radiação UV.

O ajuste de cor pela concentração dos dopantes possibilitou, como previsto, a obtenção de materiais com luminescência de diferentes tonalidades de cor verde, amarela, laranja e vermelha, sendo vantajosos para a produção de vasta gama de marcadores ópticos e dispositivos moleculares conversores de luz.

4.4.2. Materiais duplamente dopados com íons $\text{Tb}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$

As propriedades espectroscópicas do sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ foram investigadas por meio dos espectros de excitação e emissão dos materiais duplamente dopados com diferentes concentrações de íons Tb^{3+} e Sm^{3+} (x : 0,00; 0,005; 0,010;...; 0,047; 0,05). Os espectros de excitação foram registrados na região de 260 a 550 nm (Figura 4.22), monitorando a emissão mais intensa, que na maioria dos materiais foi na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544 nm) do íon Tb^{3+} , permitindo observar a banda de absorção da transição de $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) com intensidade muito baixa. Já os compostos com x : 0,0 e 0,005 foram monitorados na transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (595 nm) do íon Sm^{3+} e permite observar as bandas de absorção das transições $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2-5/2}$, $^4\text{I}_{13/2-11/2}$ (Sm^{3+}).

Vale ressaltar que apesar da banda de absorção da transição de $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} possuir intensidade muito baixa, no caso dos compostos duplamente dopados com íons $\text{Tb}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$, esta banda é um pouco mais intensa em comparação ao material mono dopado $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$, indicando que a sensibilização do íon Tb^{3+} é um pouco inferior quando o íon Sm^{3+} está presente na matriz.

Além do mais, os espectros de excitação do sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ sugerem que os níveis excitados do íon Tb^{3+} não possuem influência significativa na emissão do íon Sm^{3+} , uma vez que as bandas de absorção do íon térbio não são observadas ao monitorar a emissão do íon samário e vice-versa (Figura 4.22).

Figura 4.22. Espectros de excitação (λ_{Emi} : 544 ou 595 nm – emissão mais intensa dos íons Tb^{3+} ou Sm^{3+} , respectivamente) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,00 – 0,05), registrados a 295 K.

As bandas largas de absorção localizadas abaixo de ~ 400 nm estão sobrepostas e apresentam perfis semelhantes em todos os materiais, sendo atribuídas às transições de absorção dos estados S_n do ligante HPyr^{3-} ($S_0 \rightarrow S_n$), do estado 3P_1 do íon Bi^{3+} isolado ($^1S_0 \rightarrow ^3P_1$) e do estado IVCT dos *clusters* de Bi^{3+} [$\text{Bi}^{3+}(^1S_0)/\text{Bi}^{3+}(^1S_0) \rightarrow \text{Bi}^{2+}(^2P_{1/2})/\text{Bi}^{4+}(^2S_{1/2})$].

Os espectros de emissão do sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.23) foram registrados na região de 450 a 750 nm, sob excitação na matriz em 350 nm, apresentando as bandas finas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$ do íon Tb^{3+} e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2-11/2}$ do íon Sm^{3+} , exibindo os mesmos perfis de emissão dos compostos mono dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})]$.

De modo geral, os espectros de emissão normalizados dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ amplificados na região de 530 a 635 nm (Figura 4.24), na qual se localizam as bandas mais intensas desses íons dopantes (Tb^{3+} : 544 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e Sm^{3+} : 595 nm, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$), indicaram que a emissão ocorre pela simples combinação das bandas finas de cada um dos íons ativadores.

Na Figura 4.24 observa-se o aumento gradual das bandas de emissão do íon Sm^{3+} , em função da variação da concentração de dopagem (x : 0,00 - 0,05), ao contrário do observado para o íon Tb^{3+} . Este efeito da variação das bandas de emissão em função da razão molar de dopagem indica a possibilidade de sintonização de cores da luminescência entre a emissão verde e laranja dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})]$, respectivamente.

Esta tendência de variação das bandas dos íons Tb^{3+} e Sm^{3+} foram confirmadas pelas intensidades integrais relativas $[I_{\text{TR}}/(I_{\text{Tb}} + I_{\text{Sm}})]$, TR: Tb ou Sm] em função da composição dos materiais em termos das frações molares dos íons TR^{3+} dopantes (Figura 4.25).

Figura 4.23. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{Exc}}: 350 \text{ nm}$) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ ($x: 0,00 - 0,05$), registrados a 295 K.

Como as bandas de emissão do íon Sm^{3+} são mais alargadas em comparação as bandas do íon Tb^{3+} , as intensidades integrais relativas calculadas com base nas áreas das bandas de emissão indicam uma inversão das intensidades pela adição equimolar dos dopantes, de modo que a área das bandas de samário é similar à de térbio no material com adição de 2,0 mol% (Sm^{3+}):3,0 mol% (Tb^{3+}), no composto $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.25).

Figura 4.24. Espectros de emissão (λ_{Exc} : 350 nm, a 295 K) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,00 – 0,05), amplificados na região de 535 a 630 nm e normalizados em relação aos respectivos picos de emissão mais intensos.

A transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ [61] não atua de modo operativo neste sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ uma vez que as bandas de emissão do íon Tb^{3+} são observadas com intensidade considerável em todos os compostos, mesmo quando a emissão do íon Sm^{3+} é dominante, sugerindo que o nível emissor $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) permanece populado e decaindo radiativamente para o nível fundamental $^7\text{F}_j$.

Figura 4.25. Razões de intensidades integrais relativas $I_{\text{TR}(\text{Tb ou Sm})} / (I_{\text{Tb}} + I_{\text{Sm}})$ entre as bandas de emissão dos íons Tb^{3+} e Sm^{3+} em diferentes concentrações de dopagem (0,0 – 5,0 mol%) dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,00 – 0,05).

Desta forma, ambos os íons ativadores permanecem emitindo suas cores características, de modo que a emissão resultante possa ser sintonizadas pela variação das razões molares desses íons, como ilustrado nas fotografias dos compostos de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ sob irradiação de luz UV (Figura 4.26). A sintonização de cores de emissão pela concentração dos íons dopantes permitiu a obtenção de materiais com luminescência de diferentes tonalidades de cor verde, amarela e laranja, sendo vantajosos para a produção de vasta gama de marcadores ópticos e dispositivos moleculares conversores de luz.

Figura 4.26. Fotografias dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,05 – 0,00) sob radiação UV.

4.4.3. Materiais duplamente dopados com íons $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$

As propriedades fotoluminescentes do sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ foram investigadas por meio dos espectros de excitação e emissão dos materiais duplamente dopados com diferentes concentrações de íons Dy^{3+} e Eu^{3+} (x : 0,036; 0,037; 0,038;...; 0,049; 0,0495; 0,05). Os espectros de excitação foram registrados na região de 260 a 500 nm, monitorando a emissão mais intensa dos materiais (Figura 4.27).

Figura 4.27. Espectros de excitação (λ_{Emi} : 572 ou 614 nm – emissão mais intensa dos íons Dy³⁺ ou Eu³⁺, respectivamente) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de [Bi_{0,95}Dy_xEu_(0,05-x)](HPyr)] (x: 0,036 – 0,050), registrados a 295 K.

Os espectros de excitação dos compostos $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,044 - 0,05), monitorados na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (572 nm) do íon Dy^{3+} , apresentaram as bandas de absorção das transições $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ (Dy^{3+}) com intensidade muito baixa, reforçando a eficiente sensibilização matriz $\rightarrow \text{Dy}^{3+}$ (Figura 4.27). Enquanto os espectros de excitação dos compostos $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,036 - 0,043) obtidos monitorando na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (614 nm) do íon Eu^{3+} , exibiram as bandas finas de absorção atribuídas às transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ do íon európio. Isto sugere que sob excitação no íon Dy^{3+} os espectros de emissão do íon Eu^{3+} não sofrem nenhuma influência (e vice-versa). Esta característica óptica indica que para obter a sintonização de cor com a contribuição dos dois íons é necessário que a excitação seja realizada na banda larga da matriz abaixo de ~ 400 nm, atribuída ao ligante HPyr^{3-} ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_n$), ao íon Bi^{3+} isolado ($^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$) e ao *clusters* de Bi^{3+} [$\text{Bi}^{3+}(^1\text{S}_0)/\text{Bi}^{3+}(^1\text{S}_0) \rightarrow \text{Bi}^{2+}(^2\text{P}_{1/2})/\text{Bi}^{4+}(^2\text{S}_{1/2})$].

Os espectros de emissão do sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.28) registrados na região de 450 a 750 nm, sob excitação na matriz em 350 nm, exibe as bandas finas das transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2-11/2}$ do íon Dy^{3+} e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ do íon Eu^{3+} .

Os espectros de emissão normalizados dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ amplificados na faixa de 560 a 635 nm (Figura 4.29) também indicam a combinação das bandas finas atribuídas às transições de cada íon dopante.

As tendências de variação das bandas dos íons Dy^{3+} e Eu^{3+} podem ser confirmadas pelas intensidades integrais relativas $[I_{\text{TR}}/(I_{\text{Dy}} + I_{\text{Eu}})]$, TR: Dy ou Eu] em função da composição dos materiais em termos das frações molares dos íons TR^{3+} dopantes (Figura 4.30). O aumento gradual da intensidade das bandas de emissão do íon Dy^{3+} é diretamente proporcional à concentração de dopagem (x : 0,036 - 0,05) dominada pela transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (Dy^{3+}), assim como para o caso do íon Eu^{3+} , cuja emissão é dominada pela transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}).

Figura 4.28. Espectros de emissão (λ_{Exc} : 350 nm) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}](\text{HPyr})$ (x : 0,036 – 0,050), registrados a 295 K.

Figura 4.29. Espectros de emissão (λ_{Exc} : 350 nm, a 295 K) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0.95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0.05-x)}](\text{HPyr})$ (x : 0,00 – 0,05), amplificados na região de 560 a 630 nm e normalizados em relação aos respectivos picos de emissão mais intensos.

Figura 4.30. Razões de intensidade $I_{\text{TR (Dy ou Eu)}} / (I_{\text{Dy}} + I_{\text{Eu}})$ entre as bandas de emissão dos íons Dy^{3+} e Eu^{3+} em diferentes concentrações de dopagem (0,0 – 5,0 mol%) dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0.95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0.05-x)}](\text{HPyr})$ (x : 0,00 – 0,05).

As intensidades integrais relativas dos compostos $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ indicam um domínio das bandas de emissão oriundas das transições do íon Dy^{3+} , levando a uma emissão resultante de cor branca. Assim como nos outros sistemas, ambos os íons ativadores permanecem emitindo suas cores características, de modo que a emissão resultante possa ser sintonizada pela variação das razões molares desses íons, como ilustrado nas fotografias da Figura 4.31. O ajuste de cor pela concentração dos dopantes favoreceu a obtenção de materiais com emissão de cor branca e com várias tonalidades, sendo aplicáveis com marcadores ópticos e dispositivos moleculares conversores de luz branca de fase única.

Figura 4.31. Fotografias dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,050 – 0,036) sob radiação UV.

4.4.4. Materiais duplamente dopados com íons $\text{Dy}^{3+}:\text{Sm}^{3+}$

As propriedades fotoluminescentes do sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ foi investigada por meio dos espectros de excitação e emissão dos materiais duplamente dopados com diferentes concentrações de íons Dy^{3+} e Sm^{3+} (x : 0,00; 0,003; 0,005;...; 0,045; 0,047; 0,05). Os espectros de excitação (Figura 4.32) foram monitorados na transição do íon Dy^{3+} ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, 572 nm) ou do íon Sm^{3+} (transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, 595 nm). Quando os espectros de excitação dos materiais são monitorados no íon Dy^{3+} , são observadas bandas de absorção de intensidades muito baixas oriundas das transições $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$. Enquanto que os espectros monitorados no íon Sm^{3+} exibem bandas de absorção com maior intensidade atribuídas às transições $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2-5/2}$, $^4\text{I}_{13/2-11/2}$. Este resultado sugere uma maior sensibilização para o íon Dy^{3+} nesta matriz. Em todos estes compostos, as bandas largas de absorção da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ são observadas abaixo de ~ 400 nm com o mesmo perfil, semelhantes aos sistemas já mostrados.

Os espectros de emissão do sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.33) sob excitação em 350 nm apresentam as bandas atribuídas às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2-11/2}$ do íon Dy^{3+} e $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2-11/2}$ do íon Sm^{3+} . Os espectros de emissão normalizados dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ amplificados na região espectral de 550 a 620 nm (Figura 4.34) confirmam a inversão das intensidades das bandas de emissão dos dopantes em função de suas concentrações, sendo dominadas pela banda em 572 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, Dy^{3+}), exceto para as concentrações x : 0,005; 0,003 e 0,0 que são dominadas pela banda em 595 nm de Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$). O favorecimento do aumento das bandas de emissão do íon Dy^{3+} em relação ao íon Sm^{3+} pode ser confirmado pelas intensidades relativas $[I_{\text{TR}}/(I_{\text{Dy}} + I_{\text{Sm}})]$, TR: Dy ou Sm] em função das frações molares dos íons TR^{3+} dopantes (Figura 4.35), no qual as áreas das bandas de emissão do íon disprósio passa a ser maior do que as áreas das bandas de samário pela adição de 1,5 mol% de Dy^{3+} :3,5 mol% de Sm^{3+} .

Figura 4.32. Espectros de excitação (esquerda, λ_{Emi} : 572 ou 595 nm – emissão mais intensa dos íons Dy^{3+} ou Sm^{3+} , respectivamente) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,00 – 0,05), registrados a 295 K.

Figura 4.33. Espectros de emissão (direita, $\lambda_{\text{Exc}}: 350 \text{ nm}$) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ ($x: 0,00 - 0,05$), registrados a 295 K.

Figura 4.34. Espectros de emissão (λ_{Exc} : 350 nm, a 295 K) no estado sólido dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}](\text{HPyr})$ (x : 0,00 – 0,05), amplificados na região de 550 a 620 nm e normalizados em relação aos respectivos picos de emissão mais intensos.

Figura 4.35. Razões de intensidades integrais relativas $I_{\text{TR (Dy ou Sm)}} / (I_{\text{Dy}} + I_{\text{Sm}})$ entre as bandas de emissão dos íons Dy^{3+} e Sm^{3+} em diferentes concentrações de dopagem (0,0 – 5,0 mol%) dos materiais duplamente dopados de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}](\text{HPyr})$ (x : 0,00 – 0,05).

Os íons ativadores dos compostos de $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ emitem simultaneamente suas cores características em todas as concentrações, permitindo sintonizar as cores de emissão pela variação de suas razões molares (Figura 4.36). Este ajuste de cor pela concentração dos dopantes possibilitou a obtenção de materiais com luminescência de cor azul-esverdeada, branca e laranja com diferentes tonalidades, podendo ser aplicados como marcadores ópticos e dispositivos moleculares conversores de luz.

Figura 4.36. Fotografias dos materiais $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (x : 0,05 – 0,00) sob radiação UV.

4.5. Diagrama de transferência de energia dos materiais

O tempo de vida de decaimento dos estados excitados dos materiais luminescentes (τ_i) é definido como o tempo médio para a diminuição da população inicial do nível emissor a partir de uma transição espontânea de um nível inicial excitado E_i , com população N_i , para um nível final de menor energia E_f . A variação de N_i (dN_i) em um intervalo de tempo dt pode ser expressa pela equação 4.6, na qual A_{tot} representa a taxa de decaimento total de emissão do material [63].

$$\frac{dN_i}{dt} = -A_{tot} N_i \quad (4.6)$$

Integrando a equação 4.6 para o intervalo de tempo de 0 a t é possível obter a expressão 4.7 que considera o valor de N_i no instante inicial ($t = 0$) e N_i no instante final t . O valor de A_{tot} equivale ao inverso de τ_i , de modo que este corresponda ao tempo necessário para diminuir o valor de $N_i(0)$ para $1/e$.

$$N_i(t) = N_i(0)e^{-A_{tot}t} \quad (4.7)$$

Assumindo que a densidade populacional N_i é proporcional à intensidade de emissão (I_i), pode-se obter a equação 4.8 que fornece os valores de τ_i experimentalmente, por meio do ajuste exponencial das curvas de decaimento de emissão dos materiais [64].

$$I_i(t) = I_i(0)e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (4.8)$$

As curvas de decaimento dos níveis emissores dos íons TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) nos materiais mono dopados $[Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)]$ (Figura 4.37) e duplamente dopados $[Bi_{0,95}TR'_xTR''_{(0,05-x)}(HPyr)]$ (Figura 4.38) preparados em maior escala (reatores de 20 mL) foram registradas a 295 K, com $\lambda_{exc.}$: 325 nm e monitorando a banda de emissão atribuída às transições dos íons TR^{3+} : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Eu^{3+} : 614 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Tb^{3+} : 544 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (Dy^{3+} : 572 nm), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (Sm^{3+} : 597 nm). Estas curvas de decaimento de luminescência foram plotadas por meio da determinação das intensidades de emissão de cada íon dopante

variando o tempo de atraso de detecção em ms. Além disso, para todos os materiais investigados foi possível ajustar as curvas de decaimento a funções exponenciais de primeira ordem, o que sugere a emissão de um estado excitado pertencente a um íon TR^{3+} em um único sítio de simetria.

Figura 4.37. Ajuste monoexponencial das curvas de decaimento a 295 K dos materiais mono dopados com íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$, indicando λ_{Emi} e os valores de τ .

O ajuste monoexponencial da curva de decaimento do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} determinado para o material mono dopado $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.37, linha vermelha) forneceu um valor de tempo de vida de 1,170 ms, que é consideravelmente alto quando comparado com compostos de coordenação com o íon Eu^{3+} [20]. Isso se deve ao caráter anidro da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ que reduz a supressão da luminescência e a despopulação do estado excitado por vias de decaimento não radiativos, como já discutido no item 4.3.1. Vale ressaltar que a maioria dos complexos de Eu^{3+} possui tempos de vida menores que um devido à presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação.

Figura 4.38. Ajuste monoexponencial das curvas de decaimento a 295 K dos sistemas duplamente dopados [Bi_{0,95}TR'_xTR''_(0,05-x)(HPyr)], monitorando a emissão máxima de cada íon dopante (Tb³⁺: 544 nm, Eu³⁺: 614 nm, Dy³⁺: 572 nm e Sm³⁺: 597 nm).

O ajuste monoexponencial da curva de decaimento do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} no material mono dopado $[Bi_{0,95}Tb_{0,05}(HPyr)]$ (Figura 4.37, linha verde) apresentou valor de tempo de vida de 1,310 ms, maior em comparação aquele obtido para o íon Eu^{3+} no material $[Bi_{0,95}Eu_{0,05}(HPyr)]$. Esta diferença nos valores do tempo de vida pode ser justificada pelo maior *gap* de energia ΔE ($^5D_4 - ^7F_0$) de $\sim 14700\text{ cm}^{-1}$ do íon Tb^{3+} em relação ao ΔE ($^5D_0 - ^7F_6$) de $\sim 12100\text{ cm}^{-1}$ do íon Eu^{3+} , uma vez que o tempo de decaimento do estado excitado é inversamente proporcional ao ΔE entre o nível emissor e fundamental do íon metálico.

As curvas de decaimento dos níveis emissores $^4F_{9/2}$ e $^4G_{5/2}$ dos íons Dy^{3+} e Sm^{3+} , respectivamente, nos materiais $[Bi_{0,95}Dy_{0,05}(HPyr)]$ (Figura 4.37, linha azul) e $[Bi_{0,95}Sm_{0,05}(HPyr)]$ (Figura 4.37, linha laranja) apresentaram valores próximos de tempo de vida da ordem de 0,100 e 0,110 ms, que tem uma ordem de magnitude menor em comparação aos tempos de vida dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} . Estes valores concordam com os menores *gaps* de energia ΔE ($^4F_{9/2} - ^6F_{1/2}$) de $\sim 7220\text{ cm}^{-1}$ do íon Dy^{3+} e ΔE ($^4G_{5/2} - ^6H_{11/2}$) $\sim 7230\text{ cm}^{-1}$ do íon Sm^{3+} , que leva a uma despopulação mais rápida destes níveis emissores.

Os quatros compostos duplamente dopados $[Bi_{0,95}Tb_{0,04}Eu_{0,01}(HPyr)]$, $[Bi_{0,95}Tb_{0,01}Sm_{0,04}(HPyr)]$, $[Bi_{0,95}Dy_{0,044}Eu_{0,006}(HPyr)]$ e $[Bi_{0,95}Dy_{0,02}Sm_{0,03}(HPyr)]$ preparados em maior quantidade por meio do método hidrotérmico convencional (reatores de 20 mL) foram escolhidos como representativos para os sistemas duplamente dopados $[Bi_{0,95}TR'_xTR''_{(0,05-x)}(HPyr)]$. Nesta parte foi investigado o comportamento da variação dos tempos de vida de um íon dopante na presença de um segundo íon ativador, sendo comparados com os dos respectivos materiais mono dopados. Para cada composto duplamente dopado foram registradas duas curvas de decaimento, sendo uma para cada íon TR^{3+} dopante de interesse (Figura 4.38).

Na Tabela 4.3 o tempo de vida do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} no material duplamente dopado $[Bi_{0,95}Tb_{0,04}Eu_{0,01}(HPyr)]$ equivale a 1,285 ms, sofrendo uma pequena redução em

comparação ao valor de 1,310 ms obtido para o material mono dopado $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$. Quando se leva em consideração o íon Eu^{3+} , o valor de tempo de vida do nível emissor $^5\text{D}_0$ corresponde a 1,181 ms, um pouco maior em relação aquele obtido para o material mono dopado $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ (τ_{Eu} : 1,167 ms).

Tabela 4.3. Valores dos tempos de vida dos sistemas mono dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ obtidos por um ajuste de primeira ordem das curvas de decaimento dos estados excitados dos íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} .

Materiais	τ_{Eu} / ms	τ_{Tb} / ms	τ_{Sm} / ms	τ_{Dy} / ms
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$	1,167			
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{HPyr})]$		1,310		
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})]$			0,110	
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}(\text{HPyr})]$				0,102
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,04}\text{Eu}_{0,01}(\text{HPyr})]$	1,181	1,285		
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,01}\text{Sm}_{0,04}(\text{HPyr})]$		1,135	0,113	
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,044}\text{Eu}_{0,006}(\text{HPyr})]$	1,038			0,102
$[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,02}\text{Sm}_{0,03}(\text{HPyr})]$			0,110	0,102

A pequena variação dos tempos de vida dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} no composto $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,04}\text{Eu}_{0,01}(\text{HPyr})]$ comparado aos respectivos materiais mono dopados sugere um processo de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ muito pouco significativo como discutido no item 4.4.1. Este mesmo comportamento espectroscópico também é observado para o valores dos tempos de vida dos íons Tb^{3+} e Sm^{3+} no material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_{0,01}\text{Sm}_{0,04}(\text{HPyr})]$ em relação aos compostos mono dopados, uma vez que τ_{Tb} diminui de 1,310 para 1,135 ms, enquanto τ_{Sm} aumenta de 0,110 para 0,113 ms, sugerindo a pequena influência da transferência de energia entre os íons $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ (Tabela 4.3).

Entretanto, é preciso levar em conta que os valores dos tempos de vida dos estados excitados também podem ser afetados pela concentração dos dopantes, em razão da supressão

de luminescência por concentração (*quenching concentration*) ou da migração de energia entre íons próximos, as quais podem alterar a população e despopulação dos níveis emissores [65]. A migração de energia entre os estados excitados dos íons Eu^{3+} , favorecida pelo aumento da concentração deste íon de modo a manter o nível emissor $^5\text{D}_0$ populado por mais tempo, pode justificar a pequena variação nos valores dos tempos de vida do íon Eu^{3+} de 1,038 ms no composto $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,044}\text{Eu}_{0,006}(\text{HPyr})]$ para 1,167 ms no $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$, enquanto que τ_{Dy} (0,101 ms) permanece constante (Tabela 4.3).

Por outro lado, os valores dos tempos de vida dos íons Dy^{3+} (0,110 ms) e Sm^{3+} (0,102 ms) no material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,02}\text{Sm}_{0,03}(\text{HPyr})]$ não variaram em relação aos compostos $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}(\text{HPyr})]$. Este resultado indica que neste sistema a diferença de concentração entre os materiais não influenciou o tempo de vida dos estados excitados e não ocorre transferência de energia entre os íons dopantes.

Em geral, os resultados obtidos indicam que os valores dos tempos de vida dos estados excitados dos íons TR^{3+} para os materiais duplamente dopados não são muito diferentes em comparação aos compostos mono dopados. Isto indica que a transferência de energia entre os dois diferentes íons ativadores é ineficiente (Tabela 4.3), ressaltando que a dopagem dos íons TR^{3+} na matriz favorece o afastamento dos íons ativadores, minimizando as perdas de energia e facilitando a sintonização de cores pela concentração de dopantes. Vale destacar que a emissão dos materiais nestes sistemas são governadas pela sensibilização individual de cada íon emissor pelos estados excitados da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.39).

A determinação da energia dos estados excitados do singleto S_1 , do tripleto T_1 do ligante HPyr^{3-} e da transferência de elétrons intervalente reversível (IVCT) dos *clusters* de Bi^{3+} permite posicioná-los em relação aos níveis de energia dos íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , de modo a construir o diagrama parcial esquemático dos níveis de energia para os sistemas de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ dopados com íons TR^{3+} (Figura 4.39). Como apresentado no item 4.2, os estados T_1 e de IVCT

($^2P_{1/2}$ - Bi^{2+}) foram estimados experimentalmente por meio da posição dos baricentros das bandas de fosforescência do ligante HPyr^{3-} ($T_1 \rightarrow S_0$) e de transferência de elétrons reversível dos *clusters* de Bi^{3+} [$^2S_{1/2}(\text{Bi}^{4+})/^2P_{1/2}(\text{Bi}^{2+}) \rightarrow ^1S_0(\text{Bi}^{3+})/^1S_0(\text{Bi}^{3+})$], fornecendo os valores de ~ 20660 e 18200 cm^{-1} , respectivamente. Enquanto o estado S_1 foi determinado pela borda das bandas de absorção e excitação da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$, fornecendo um valor de $\sim 25640 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 4.39. Diagrama parcial esquemático dos níveis de energia dos materiais de $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ dopados com íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , apresentando as transições envolvidas nos processos de transferência e retrotransferência de energia dos estados S_1 (HPyr^{3-}), T_1 (HPyr^{3-}) e $IVCT$ (*clusters* de Bi^{3+}) (setas pontilhadas na cor azul, verde e preto, respectivamente), decaimentos não radiativos (setas pontilhadas amarelas), bem como os decaimentos radiativos dos íons TR^{3+} dopantes (setas coloridas sólidas)

Portanto, o diagrama parcial de energia esquemático mostrado na Figura 4.39 indica que o primeiro estado excitado S_1 do ligante HPyr^{3-} (Figura 4.39, retângulo azul) pode popular os estados excitados de mais alta energia dos íons TR^{3+} , próximos a $\sim 25600 \text{ cm}^{-1}$, decaindo não radiativamente aos níveis emissores.

Entretanto, o processo de sensibilização mais favorável para os íons TR^{3+} está associado ao primeiro estado excitado T_1 do ligante HPyr^{3-} (Figura 4.39, retângulo verde), que é populado pelo cruzamento intersistema a partir do estado S_1 (Figura 4.39, seta pontilhada amarela), devido a sua energia em $\sim 20660 \text{ cm}^{-1}$ estar mais próxima aos níveis emissores dos íons TR^{3+} , em especial dos níveis $^5\text{D}_4$ ($\sim 20500 \text{ cm}^{-1}$) e $^4\text{F}_{9/2}$ ($\sim 21060 \text{ cm}^{-1}$) dos íons Tb^{3+} e Dy^{3+} , respectivamente.

O estado IVCT dos *clusters* de Bi^{3+} (Figura 4.39, retângulo preto) está sobreposto ao estado T_1 do HPyr^{3-} possibilitando a transferência de energia entre si, bem como o decaimento não radiativo populando este estado IVCT emissor de mais baixa energia. Vale mencionar que o estado S_1 também pode ter influência na população deste estado IVCT, transferindo energia do mesmo modo que para o estado T_1 (Figura 4.39, seta pontilhada amarela). O estado IVCT pode também atuar na sensibilização dos íons TR^{3+} , porém, assim como os estados T_1 e S_1 , pode agir como um supressor da luminescência dos dopantes por meio da retro-transferência de energia (Figura 4.39, setas pontilhadas coloridas em direção aos estados excitados da matriz). Isto ocorre nos casos em que estes estados se encontram abaixo, muito próximo ou em ressonância com os níveis emissores dos íons TR^{3+} .

A sensibilização do íon Eu^{3+} incorporado no $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ é dominada via transferência de energia T_1 (20660 cm^{-1}) $\rightarrow$ $^5\text{D}_1$ (19030 cm^{-1}) $\rightarrow$ $^5\text{D}_0$ (17294 cm^{-1}) [66]–[68]. Além do mais o estado IVCT (18200 cm^{-1}) também possui grande influência neste processo, principalmente populando o nível $^5\text{D}_0$.

De modo geral, a sensibilização dos íons TR^{3+} nestes sistemas dopados se mostrou muito eficiente como apresentado nos espectros de emissão ao longo deste capítulo, uma vez que as bandas largas de fluorescência, fosforescência e IVCT da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ (Figura 4.7) não são observadas devido aos processos de transferência de energia que populam os níveis emissores dos íons dopantes. Somente no caso do sistema dopado com íons Sm^{3+} a

sensibilização foi menos eficiente e o processo de retrotransferência foi observado, sugerido pela presença da banda larga em 525 nm (IVCT), porém com intensidade mais baixa em comparação com as bandas atribuídas às transições do íon Sm^{3+} (Figura 4.16).

4.6. Coordenadas de cores (x, y) e temperatura de cor correlata (CCT)

As cores de emissão na região visível do espectro eletromagnético são reproduzidas por meio da combinação de três componentes monocromáticas (azul, verde e vermelho) representadas por um colorímetro padrão como o adotado pela comissão Internacional de l'Eclairage (CIE). Isto possibilita caracterizar e avaliar a cor resultante emitida pelos materiais através de um diagrama tridimensional contendo os vetores cartesianos $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$. Estes vetores são obtidos a partir da simulação da resposta fotônica do olho humano às cores vermelha $x(\lambda)$, verde $y(\lambda)$ e azul $z(\lambda)$ (Figura 4.40) [69].

Figura 4.40 Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

Os vetores $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ são definidos por meio das relações 4.9, onde X , Y e Z são calculados por meio das integrais dos espectros de emissão em toda região visível (equações 4.10, onde $\phi(\lambda)$ corresponde à curva de emissão) [70], [71].

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z}; z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (4.9)$$

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda); Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda); Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (4.10)$$

Normalmente, apenas os valores de x e y são utilizados para caracterizar a cor de emissão dos materiais já que o valor de z é determinado a partir dos outros, uma vez que a soma desses valores equivale a um. Portanto, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional no plano xy , definido como diagrama de cromaticidade padrão CIE, que representa todas as cores do espectro visível, sendo que a maior pureza de emissão se localiza nos vértices desse diagrama.

As coordenadas de cores (x , y) dos materiais [Bi(HPyr)], [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] (TR: Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺) e [Bi_{0,95}TR'_xTR''_(0,05-x)(HPyr)] (TR': Tb³⁺ ou Dy³⁺; TR'': Sm³⁺ ou Eu³⁺) foram determinadas por meio dos seus espectros de emissão utilizando o programa computacional *SpectraLux 2.0* [72].

O espectro de emissão da matriz [Bi(HPyr)] obtido sob excitação com lâmpada contínua (Figura 4.7, linha vermelha) forneceu os valores das coordenadas de cores x : 0,251 e y : 0,391 correspondentes a uma emissão resultante entre a cor azul e verde, se localizando praticamente no centro do diagrama de cromaticidade CIE (Figura 4.41). Este resultando concorda com a composição da cor azul de emissão da banda de fluorescência (x : 0,186 e y : 0,083) e da cor verde gerada pelo processo de IVCT (x : 0,321 e y : 0,603).

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores das coordenadas de cores (x , y) determinadas para os compostos do sistema [Bi_{0,95}Tb_xEu_(0,05-x)(HPyr)] por meio dos espectros de emissão

mostrados na Figura 4.18, bem como para o sistema $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$, a partir dos espectros da Figura 4.23.

Figura 4.41. Coordenadas de cores (x , y) e diagrama de cromaticidade CIE apresentando a cor de emissão da fluorescência, da IVCT e a cor resultante sob luz contínua da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$.

Além da determinação das coordenadas de cores (x , y) para os materiais luminescentes dopados com íon Dy^{3+} , também foram obtidos os valores da temperatura de cor correlata (CCT) que se baseia em um método gráfico que correlaciona a cor de emissores brancos com a cor assumida para um emissor de corpo negro. O valor de CCT pode ser obtido por meio de uma função polinomial de terceira ordem fornecida por McCamy (equação 4.11) [73], requerendo apenas as coordenadas de cores (x , y) dos compostos emissores brancos, uma vez que n corresponde a $(x - x_e)/(y - y_e)$, sendo x_e e y_e os pontos do epicentro de convergência no diagrama de cromaticidade, com valores de 0,332 e 0,186, respectivamente.

$$CCT = -437n^3 + 3601n^2 - 6861n + 5514 \quad (4.11)$$

Os valores de *CCT* fornecidos por esta equação 4.11 apresentam desvios pouco significativos e são muito úteis para o desenvolvimento e comparação das características de iluminadores brancos [60], [74].

Tabela 4.4. Coordenadas de cores (x , y) dos sistemas $[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (TR'' : Sm^{3+} ou Eu^{3+}).

$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$			$[\text{Bi}_{0,95}\text{Tb}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$		
x:	Coordenadas de cor		x:	Coordenadas de cor	
	x	y		x	y
0,050	0,249	0,579	0,050	0,246	0,578
0,047	0,341	0,524	0,047	0,267	0,568
0,045	0,371	0,507	0,045	0,263	0,570
0,042	0,430	0,473	0,040	0,302	0,552
0,040	0,447	0,460	0,035	0,326	0,539
0,037	0,475	0,446	0,030	0,345	0,529
0,035	0,471	0,447	0,025	0,375	0,512
0,032	0,518	0,420	0,020	0,397	0,503
0,027	0,555	0,399	0,015	0,419	0,478
0,022	0,574	0,387	0,010	0,456	0,459
0,020	0,567	0,391	0,005	0,486	0,451
0,017	0,605	0,369	0,000	0,542	0,418
0,010	0,617	0,361			
0,007	0,633	0,353			
0,005	0,632	0,348			
0,003	0,613	0,339			
0,000	0,649	0,340			

Desta forma, a partir dos espectros de emissão mostrados nas Figuras 4.28 e 4.33 (direita) foram determinados os valores das coordenadas de cores (x , y) dos compostos dos sistemas $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ e $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$, respectivamente, que permitiram calcular por meio da equação 4.11 os valores de *CCT* mostrados na Tabela 4.5.

Os valores das coordenadas de cores (x , y) determinados para os sistemas $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (TR' : Tb^{3+} ou Dy^{3+} ; TR'' : Sm^{3+} ou Eu^{3+}) (Tabelas 4.4 e 4.5)

permitiram construir os diagramas de cromaticidade CIE apresentados na Figura 4.42, que confirmam o caráter *multicolor* da luminescência sintonizável destes sistemas na região visível em função da variação da concentração de dopagem dos dois íons TR^{3+} , como já ilustrado nas fotografias dos compostos sob radiação UV (Figuras 4.21, 4.26, 4.31 e 4.36).

Tabela 4.5. Coordenadas de cores (x , y) e temperaturas de cor correlata (CCT) dos sistemas $[\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{TR}^{3+}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (TR^{3+} : Sm^{3+} ou Eu^{3+}).

[$\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Eu}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})$]				[$\text{Bi}_{0,95}\text{Dy}_x\text{Sm}_{(0,05-x)}(\text{HPyr})$]			
x:	Coordenadas de cores		CCT / K	x:	Coordenadas de cores		CCT / K
	x	y			x	y	
0,0500	0,291	0,351	7456	0,050	0,291	0,351	7456
0,0495	0,299	0,350	7066	0,047	0,30	0,353	6940
0,0490	0,304	0,348	6834	0,045	0,306	0,356	6661
0,0485	0,310	0,348	6524	0,042	0,312	0,357	6363
0,0480	0,315	0,348	6291	0,040	0,318	0,360	6075
0,0475	0,318	0,347	6153	0,035	0,327	0,361	5731
0,0470	0,328	0,348	5674	0,030	0,346	0,346	4929
0,0465	0,324	0,346	5883	0,025	0,376	0,376	4120
0,0460	0,328	0,348	5669	0,020	0,376	0,375	4113
0,0455	0,331	0,349	5547	0,015	0,398	0,379	3579
0,0450	0,338	0,348	5263	0,010	0,422	0,385	3110
0,0445	0,340	0,344	5174	0,005	0,468	0,398	2484
0,0440	0,350	0,348	4801	0,003	0,458	0,398	2625
0,0435	0,350	0,351	4812	0,000	0,542	0,418	1929
0,0430	0,359	0,346	4453				
0,0420	0,384	0,347	3653				
0,0410	0,399	0,346	3239				
0,0400	0,402	0,347	3193				
0,0390	0,414	0,346	2892				
0,0380	0,426	0,347	2647				
0,0360	0,433	0,346	2518				

Vale ressaltar que a sintonização gradual das cores de emissão para os sistemas ocorre com a ausência de transferências de energia entre os íons dopantes ($TR' \rightarrow TR''$). Os valores de *CCT* obtidos para os materiais dopados com íons Dy^{3+} (Tabela 4.5) indicaram emissão de cores brancas com tonalidades variadas que englobam uma grande faixa de temperatura de 7456 até 1929 K, evidenciando a possível aplicação destes compostos para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz branca de fase única com diversas tonalidades.

Figura 4.42. Diagramas de cromaticidade CIE apresentando a sintonização de cores de emissão dos sistemas $[Bi_{0,95}TR'_xEu_{(0,05-x)}(HPyr)]$ (em cima) e $[Bi_{0,95}TR'_xSm_{(0,05-x)}(HPyr)]$ (em baixo), sendo TR' : Tb^{3+} ou Dy^{3+} .

De modo geral, todos os materiais luminescentes preparados apresentaram considerável intensidade e variadas cores de emissão, tornando-os promissores para o estudo e produção de marcadores ópticos e dispositivos moleculares conversores de luz (Figura 4.43).

Figura 4.43. Resumo das propriedades de sintonização de cores de emissão dos sistemas duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (TR' : Tb^{3+} e Dy^{3+} ; TR'' : Sm^{3+} e Eu^{3+}), sendo x : 0,00 - 0,05, além das fotografias dos compostos sob $\lambda_{\text{Exc.}}$: 360 nm.

Referências

- [1] J. Weiss, "Fluorescence of organic molecules," *Nature*, vol. 152, no. 3850, pp. 176–178, 1943.
- [2] T. Itoh, "Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 8, pp. 4541–4568, 2012.
- [3] R. H. P. Awater, P. Dorenbos, "The Bi³⁺ 6s and 6p electron binding energies in relation to the chemical environment of inorganic compounds," *J. Lumin.*, vol. 184, pp. 221–231, 2017.
- [4] K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, 2015.
- [5] H. Guo, L. Liu, Y. Wang, C. Hou, W. Li, M. Lu, K. Zou, B. Peng, "Host dependence of spectroscopic properties of Dy³⁺-doped and Dy³⁺, Tm³⁺-codoped Ge-Ga-S-CdI₂ chalcogenide glasses," *Opt. Express*, vol. 17, no. 17, pp. 15350–15358, 2009.
- [6] U. Caldino, A. Lira, A. N. Meza-Rocha, E. Pasquini, S. Pelli, A. Speghini, M. Bettinelli, G. C. Righini, "White light generation in Dy³⁺- and Ce³⁺/Dy³⁺-doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses," *J. Lumin.*, vol. 167, pp. 327–332, 2015.
- [7] N. S. Hussain, V. Aruna, S. Buddhudu, "Absorption and photoluminescence spectra of Sm³⁺:TeO₂-B₂O₃-P₂O₅-Li₂O glass," *Mater. Res. Bull.*, vol. 35, no. 5, pp. 703–709, 2000.
- [8] S. Q. Mawlood, M. M. Ameen, M. R. Sahar, Z. A. S. Mahraz, K. F. Ahmed, "Spectroscopic properties of Sm³⁺ doped sodium-tellurite glasses: Judd-Ofelt analysis," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 69, pp. 318–327, 2017.
- [9] S. Mohan, S. Kaur, D. P. Singh, P. Kaur, "Structural and luminescence properties of samarium doped lead alumino borate glasses," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 73, pp. 223–233, 2017.
- [10] M. Jayasimhadri, E.-J. Cho, K.-W. Jang, H. S. Lee, S. Il Kim, "Spectroscopic properties and Judd-Ofelt analysis of Sm³⁺ doped lead-germanate-tellurite glasses," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 17, pp. 175101–175107, 2008.
- [11] B. J. Chen, L. F. Shen, E. Y. B. Pun, H. Lin, "Sm³⁺-doped germanate glass channel waveguide as light source for minimally invasive photodynamic therapy surgery," *Opt. Express*, vol. 20, no. 2, pp. 879–889, 2012.
- [12] A. C. Wibowo, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, "Structural Diversity of Metal-Organic Materials Containing Bismuth(III) and Pyridine-2,5-Dicarboxylate," *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 10, pp. 4449–4457, 2011.
- [13] X.-P. Zhang, D.-G. Wang, Y. Su, H.-R. Tian, J.-J. Lin, Y.-L. Feng, J.-W. Cheng, "Luminescent 2D bismuth-cadmium-organic frameworks with tunable and white light emission by doping different lanthanide ions," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 29, pp. 10384–10387, 2013.
- [14] J. B. Birks, D. J. Dyson, "The Relations Between the Fluorescence and Absorption Properties of Organic Molecules," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 275, no. 1360, pp. 135–148, 1963.
- [15] M. Y. Berezin, S. Achilefu, "Fluorescence Lifetime Measurements and Biological Imaging," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 5, pp. 2641–2684, 2010.
- [16] W. Xu, M. Peng, Z. Ma, G. Dong, J. Qiu, "A new study on bismuth doped oxide glasses," *Opt. Express*, vol. 20, no. 14, pp. 15692–15702, 2012.
- [17] M. de Jong, A. Meijerink, R. A. Gordon, Z. Barandiarán, L. Seijo, "Is Bi²⁺ Responsible for the Red-Orange Emission of Bismuth-Doped SrB₄O₇?" *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 18, pp. 9696–9705, 2014.
- [18] X. Wang, P. Boutinaud, L. Li, J. Cao, P. Xiong, X. Li, H. Luo, M. Peng, "Novel persistent and tribo-luminescence from bismuth ion pairs doped strontium gallate," *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 38, pp. 10367–10375, 2018.
- [19] S. Freslon, Y. Luo, C. Daiguebonne, G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, "Brightness and Color Tuning in a Series of Lanthanide-Based Coordination Polymers with Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic Acid as a Ligand," *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 2, pp. 794–802, 2016.
- [20] H. F. Brito, O. M. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio, "Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates," in *The chemistry of metal enolates.*, 1 ed., J. Zabicky, Ed. England: John Wiley & Sons, 2009, pp. 131–184.
- [21] S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka, "The Paramagnetic Metal Effect on the Ligand Localized S₁-

- T₁ Intersystem Crossing in the Rare-Earth-Metal Complexes with Methyl Salicylate,” *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 26, pp. 5649–5654, 1985.
- [22] J.-C. G. Bünzli, “On the design of highly luminescent lanthanide complexes,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 293–294, pp. 19–47, 2015.
- [23] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, “Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 123, pp. 201–228, 1993.
- [24] G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de M. Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr., *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*, vol. 196, no. 1, 2000.
- [25] H. F. Brito, G. K. Liu, “Crystal field influence on the ⁸S_{7/2} ground state splitting of Bk⁴⁺ in CeF₄,” *J. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 9, pp. 4334–4341, 2000.
- [26] G. R. Bünzli, J. -C. G.; Choppin, *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [27] P. A. Tanner, “Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 12, p. 5090, 2013.
- [28] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, “A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single,” *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 7, pp. 3443–3457, 1989.
- [29] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [30] H. F. Brito, O. L. Malta, J. F. S. Menezes, “Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide,” *J. Alloys Compd.*, vol. 303–304, pp. 336–339, 2000.
- [31] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. e Silva, S. Alves, F. S. Farias, A. V. M. de Andrade, “Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model,” *J. Lumin.*, vol. 75, no. 3, pp. 255–268, 1997.
- [32] E. E. S. Teotonio, G. M. Fett, H. F. Brito, W. M. Faustino, G. F. de Sá, M. C. F. C. Felinto, R. H. A. Santos, “Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior,” *J. Lumin.*, vol. 128, pp. 190–198, 2008.
- [33] R. T. Moura, A. N. Carneiro Neto, R. L. Longo, O. L. Malta, “On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability,” *J. Lumin.*, vol. 170, pp. 420–430, 2016.
- [34] A. Shyichuk, R. T. Moura, A. N. C. Neto, M. Runowski, M. S. Zarad, A. Szczeszak, S. Lis, O. L. Malta, “Effects of Dopant Addition on Lattice and Luminescence Intensity Parameters of Eu(III)-Doped Lanthanum Orthovanadate,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 50, pp. 28497–28508, 2016.
- [35] I. G. N. Silva, D. Mustafa, B. Andreoli, M. C. F. C. Felinto, O. L. Malta, H. F. Brito, “Highly luminescent Eu³⁺-doped benzenetricarboxylate based materials,” *J. Lumin.*, vol. 170, pp. 364–368, 2016.
- [36] I. G. N. Silva, H. F. Brito, E. R. Souza, D. Mustafa, M. C. F. C. Felinto, L. D. Carlos, O. L. Malta, “Red (Eu³⁺), Green (Tb³⁺) and Ultraviolet (Gd³⁺) Emitting Nitrilotriacetate Complexes Prepared by One-step Synthesis,” *Zeitschrift für Naturforsch. B*, vol. 69b, pp. 231–238, 2013.
- [37] E. R. Souza, I. G. N. Silva, E. E. S. Teotonio, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito, “Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds,” *J. Lumin.*, vol. 130, no. 2, pp. 283–291, 2010.
- [38] I. P. de Assunção, “O efeito odd-even dos ligantes dicarboxilatos de cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos complexos de terras raras,” Universidade de São Paulo, 2017.
- [39] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, “Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds,” in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, pp. 339–398, 2013.
- [40] L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, “Full-Color Phosphors from Europium(III)-Based Organosilicates,” *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 594–598, 2000.
- [41] P. P. Barthelemy, G. R. Choppin, “Luminescence study of complexation of europium and dicarboxylic acids,” *Inorg. Chem.*, vol. 28, no. 17, pp. 3354–3357, 1989.
- [42] M. G. Lahoud, R. C. G. Frem, L. F. Marques, G. Arroyos, P. Brandão, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, “A novel near monochromatic red emissive europium(III) metal-organic framework

- based on 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate: From synthesis to photoluminescence studies,” *J. Solid State Chem.*, vol. 253, pp. 176–183, 2017.
- [43] X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, L. Le Pollès, G. Calvez, K. Bernot, X. Yi, G. Huang, O. Guillou, “A Family of Lanthanide-Based Coordination Polymers with Boronic Acid as Ligand,” *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 5534–5546, 2015.
- [44] S. Freslon, Y. Luo, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, V. Michel, X. Fan, “Influence of Photoinduced Electron Transfer on Lanthanide-Based Coordination Polymer Luminescence: A Comparison between Two Pseudoisorecticular Molecular Networks,” *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 2, pp. 1217–1228, 2014.
- [45] V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne, S. Freslon, G. Calvez, K. Bernot, L. Le Pollès, S. E. Ashbrook, M. R. Mitchell, J. Bünzli, S. V. Eliseeva, O. Guillou, “Color and Brightness Tuning in Heteronuclear Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2013, no. 20, pp. 3464–3476, 2013.
- [46] Y. Luo, Y. Zheng, G. Calvez, S. Freslon, K. Bernot, C. Daiguebonne, T. Roisnel, O. Guillou, “Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new lanthanide-containing coordination polymers involving 4,4'-oxy-bis-benzoate as ligand,” *CrystEngComm*, vol. 15, no. 4, pp. 706–720, 2013.
- [47] X. Fan, S. Freslon, C. Daiguebonne, G. Calvez, L. Le Pollès, K. Bernot, O. Guillou, “Heteronuclear lanthanide-based coordination polymers exhibiting tunable multiple emission spectra,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 28, pp. 5510–5525, 2014.
- [48] V. A. J. Martinez, “Conversão ascendente de energia em vidros fluoroindatos dopados com túlio,” Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- [49] W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, “Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 14, no. 12, pp. 384–392, 1981.
- [50] R. E. Whan, G. A. Crosby, “Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 8, no. 1–6, pp. 315–327, 1962.
- [51] F. S. Richardson, “Terbium (III) and Europium (III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems,” *Chem. Rev.*, vol. 82, no. 5, pp. 541–552, 1982.
- [52] J. Hölsä, R.-J. Lamminmäki, P. Porcher, P. Derén, W. Stręk, “Optical properties of the Dy³⁺ ion in DyOCl,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 54, no. 13, pp. 2189–2195, 1998.
- [53] Z. Li, L. Zhou, J. Yu, H. Zhang, R. Deng, Z. Peng, Z.-Y. Guo, “Synthesis, Structure, Photoluminescence, and Electroluminescence Properties of a New Dysprosium Complex,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 5, pp. 2295–2300, 2007.
- [54] M. Qi, G. Liu, “Synthesis and photoelectronic properties on a series of lanthanide dysprosium(III) complexes with acetylacetonate and meso-tetraalkyltetraabenzoporphyrin,” *Solid State Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 287–294, 2004.
- [55] Z. Hong, W. L. Li, D. Zhao, C. Liang, X. Liu, J. Peng, D. Zhao, “White light emission from OEL devices based on organic dysprosium-complex,” *Synth. Met.*, vol. 111–112, pp. 43–45, 2000.
- [56] I. G. N. Silva, J. Kai, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito, “White emission phosphors based on Dy³⁺-doped into anhydrous rare-earth benzenetricarboxylate complexes,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 35, no. 5, pp. 978–982, 2013.
- [57] P. S. May, D. H. Metcalf, F. S. Richardson, R. C. Carter, C. E. Miller, R. A. Palmer, “Measurement and analysis of excited-state decay kinetics and chiroptical activity in the transitions of Sm³⁺ in trigonal Na₃[Sm(C₄H₄O₅)₃]·2NaClO₄·6H₂O,” *J. Lumin.*, vol. 51, no. 5, pp. 249–268, 1992.
- [58] J. F. Martel, S. Jandl, B. Viana, D. Vivien, “Crystal-field study of Sm³⁺ ions in Sm₂O₃, Sm³⁺:Gd₂O₃ and Sm³⁺:Y₂O₃,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 9, pp. 1455–1463, 2000.
- [59] H. F. Brito, O. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio, J. F. S. Menezes, C. F. B. Silva, C. S. Tomiyama, C. A. A. Carvalho, “Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands,” *J. Alloys Compd.*, vol. 344, no. 1–2, pp. 293–297, 2002.
- [60] H. P. Barbosa, I. G. N. Silva, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio, O. L. Malta, H. F. Brito, “Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doping in CaWO₄ matrix,” *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 820–827, 2017.

- [61] I. G. N. Silva, C. S. Cunha, A. F. Morais, H. F. Brito, D. Mustafa, "Eu³⁺ or Sm³⁺-Doped terbium-trimesic acid MOFs: Highly efficient energy transfer anhydrous luminophors," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 84, pp. 123–129, Oct. 2018.
- [62] M. O. Rodrigues, J. D. L. Dutra, L. A. O. Nunes, G. F. de Sá, W. M. de Azevedo, P. Silva, F. A. A. Paz, R. O. Freire, S. A. Júnior, "Tb³⁺→Eu³⁺ Energy Transfer in Mixed-Lanthanide-Organic Frameworks," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 37, pp. 19951–19957, 2012.
- [63] J. T. Yardley, *Introduction to molecular energy transfer*. New York: Academic Press, 1980.
- [64] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1983.
- [65] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, "Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 24, p. 9232, 2013.
- [66] J. D. L. Dutra, I. F. Gimenez, N. B. da C. Junior, R. O. Freire, "Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes: A factorial study," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 217, no. 2–3, pp. 389–394, 2011.
- [67] J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, "Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 21–22, pp. 2623–2633, 2010.
- [68] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, "Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 189–227, 2010.
- [69] Y. A. Ono, *Electroluminescent Displays*. Singapore: World Scientific, 1995.
- [70] K. M. M. Krishna Prasad, S. Raheem, P. Vijayalekshmi, C. Kamala Sastri, "Basic aspects and applications of tristimulus colorimetry," *Talanta*, vol. 43, no. 8, pp. 1187–1206, 1996.
- [71] Y.-H. Tseng, B.-S. Chiou, C.-C. Peng, L. Ozawa, "Spectral properties of Eu³⁺-activated yttrium oxysulfide red phosphor," *Thin Solid Films*, vol. 330, no. 2, pp. 173–177, Sep. 1998.
- [72] F. S. Santa-Crus, P.A.; Teles, "Spectra Lux Software v.2.0." Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
- [73] C. S. McCamy, "Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates," *Color Res. Appl.*, vol. 17, no. 2, pp. 142–144, 1992.
- [74] S. Som, P. Mitra, V. Kumar, V. Kumar, J. J. Terblans, H. C. Swart, S. K. Sharma, "The energy transfer phenomena and colour tunability in Y₂O₂S:Eu³⁺/Dy³⁺ micro-fibers for white emission in solid state lighting applications," *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 26, pp. 9860–9871, 2014.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

5.1. Conclusão

A matriz [Bi(HPyr)] (*rede de coordenação*) mono e duplamente dopada *in-situ* com íons TR^{3+} : Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} foi preparada com sucesso pelo método hidrotérmico de “*alto rendimento*” com aquecimento resistivo, fornecendo uma série de materiais com menor consumo de energia e reagentes precursores.

Os dados de análise elementar indicaram a razão molar metal:ligante (M:L) de 1:1 entre o íon Bi^{3+} e o ligante HPyr^{3-} , corroborando os dados de análise térmica que confirmou o caráter anidro e a estequiometria dos materiais. Além disso, os perfis das curvas de TG dos compostos indicaram a manutenção da estabilidade térmica mesmo após a dopagem.

Os espectros de absorção na região do infravermelho indicaram que os materiais mono e duplamente dopados possuem frequências de vibração idênticas à matriz [Bi(HPyr)]. A banda atribuída à frequência $\nu_{\text{C=O}}$ do grupo COOH ($\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$), confirmou a desprotonação incompleta dos grupos ácidos do ligante precursor H_4Pyr na formação dos materiais. Os valores de $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{asCOO}^-} - \nu_{\text{sCOO}^-}$) em relação ao padrão Na_4Pyr indicaram a coordenação preferencial dos grupos COO^- pelo modo quelato (puro e ponte-quelato).

O refinamento de *Le Bail* dos difratogramas de raios X de alta resolução dos materiais indicou boa convergência entre os dados experimentais e teóricos, bem como mostrou valores próximos para os parâmetros da célula unitária dos sistemas dopados em comparação à matriz. Este resultado indicou que a dopagem *in-situ* não ocasionou segregação de fases e que a substituição dos íons Bi^{3+} pelos íons TR^{3+} é eficiente. A técnica de DRX de “*alto rendimento*” pelo método do pó confirmou a cristalinidade e pureza de fase das séries de amostras dos sistemas duplamente dopados $[\text{Bi}_{0,95}\text{TR}'_x\text{TR}''_{(0,05-x)}(\text{HPyr})]$ (TR' : Tb^{3+} ou Dy^{3+} ; TR'' : Sm^{3+} ou Eu^{3+}).

As imagens de MEV dos materiais indicaram morfologia de prisma com grande distribuição de tamanho das partículas, enquanto os dados de EDX indicaram uma proporção

coerente entre os íons dopantes, apesar dos valores superestimados para as composições atômicas.

Os espectros de reflectância difusa da matriz [Bi(HPyr)] e dos materiais dopados [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] exibiram a sobreposição de bandas largas de absorção na região UV (220 - 400 nm) atribuídas as transições $S_0 \rightarrow S_n$ do ligante HPyr³⁻, a transição $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ do íon isolado e IVCT dos *clusters* de Bi³⁺ [Bi³⁺(¹S₀)/Bi³⁺(¹S₀) $\rightarrow$ Bi²⁺(²P_{1/2})/Bi⁴⁺(²S_{1/2})]. As bandas de absorção finas e pouco intensas na região visível e de infravermelho, atribuídas às transições 4f-4f dos dopantes confirmam a baixa seção de choque de absorção dos íons TR³⁺.

O estudo fotoluminescente da matriz [Bi(HPyr)] a 295 K mostrou duas bandas largas centradas em ~415 e 525 nm, atribuídas a fluorescência do ligante HPyr³⁻ ($S_1 \rightarrow S_0$) e transferência de elétrons intervalente IVCT dos *clusters* de Bi³⁺ [Bi²⁺(²P_{1/2})/Bi⁴⁺(²S_{1/2}) $\rightarrow$ Bi³⁺(¹S₀)/Bi³⁺(¹S₀)], respectivamente. Enquanto que a emissão da matriz a 77 K apresenta uma banda larga centrada em ~445 nm, atribuída à fosforescência do ligante HPyr³⁻ ($T_1 \rightarrow S_0$).

A emissão dos materiais mono dopados [Bi_{0,95}TR_{0,05}(HPyr)] (TR: Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺) apresentam apenas as bandas finas 4f-4f dos íons dopantes, confirmando a eficiente sensibilização [Bi(HPyr)] $\rightarrow$ TR³⁺, tanto do ligante HPyr³⁻ quanto dos íons Bi³⁺ que possuem papel relevante neste processo.

Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 do íon Eu³⁺ para o material mono dopado [Bi_{0,95}Eu_{0,05}(HPyr)] indicaram uma esfera de coordenação não centrossimétrica e pouco distorcida, além de ligações químicas Eu³⁺-O_{ligante} com menor caráter covalente comparado a outros compostos de Eu³⁺. O rendimento quântico intrínseco do material ($Q_{Eu}^{Eu} = 29\%$) é superior aos polímeros de coordenação reportados na literatura, devido ao caráter anidro dos compostos de [Bi(HPyr)] dopados com íons Eu³⁺ e do distanciamento desses íons ativadores.

Os materiais duplamente dopados [Bi_{0,95}TR'_xTR''_(0,05-x)(HPyr)] (TR': Tb³⁺ ou Dy³⁺; TR'': Sm³⁺ ou Eu³⁺) com variadas concentrações de íons ativadores resultou na combinação das

bandas finas de emissão dos íons TR^{3+} , permitindo diferentes sintonizações das cores de emissão. Os sistemas duplamente dopados com íons Dy^{3+} apresentaram emissão branca com várias temperaturas de cor correlatas (CCT : 7456 a 2625 K).

O diagrama parcial dos níveis de energia destes sistemas dopados, permitiu sugerir os processos de transferência de energia e a contribuição dos estados da matriz para a sensibilização dos íons TR^{3+} ativadores. Os valores dos tempos de vida dos níveis emissores dos íons TR^{3+} variaram pouco entre os materiais mono e duplamente dopados, indicando que a transferência de energia $\text{TR}' \rightarrow \text{TR}''$ é ineficiente nestes sistemas.

A dopagem da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$ com íons TR^{3+} forneceu materiais com alta intensidade de emissão de diversas cores. Dentre as vantagens de utilizar esta matriz, cabe destacar: i) o seu caráter anidro; ii) similaridade de carga, raio e número de coordenação dos íons Bi^{3+} e TR^{3+} ; iii) sensibilização dos íons ativadores tanto pelo ligante HPyr^{3-} , quanto pelo íon Bi^{3+} ; iv) possibilidade de utilizar baixas concentrações de dopagem, reduzindo o *quenching* de concentração e transferências de energia entre íons TR^{3+} ; v) baixa toxicidade do íon Bi^{3+} e do ligante H_4Pyr ; vi) menor valor de mercado do precursor de Bi^{3+} em comparação aos precursores de íons TR^{3+} , reduzindo o custo de produção dos compostos. Portanto, estes materiais luminescentes são promissores para o estudo e desenvolvimento de dispositivos moleculares emissores de luz com variadas cores de emissão.

5.2. Perspectivas

- Investigar a concentração máxima de dopagem que ocasiona a supressão da luminescência via relaxação cruzada;
- Utilizar as técnicas de HAADF-STEM e EDX-STEM para determinar a posição e a distância exata dos íons TR^{3+} dopantes na estrutura cristalina da matriz $[\text{Bi}(\text{HPyr})]$;
- Determinar o índice de refração real do material $[\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{HPyr})]$ para calcular o rendimento quântico intrínseco do íon Eu^{3+} ;
- Determinar o rendimento quântico absoluto dos materiais luminescentes (Q_{TR}^L);
- Utilizar modelos teóricos como o SPARKLE e cálculos semi-empíricos para calcular os níveis de energia teóricos da matriz, os mecanismos de transferência de energia, rendimento quântico de emissão, bem como os parâmetros de intensidade teóricos (Ω_λ);
- Calcular o Índice de Reprodução de Cores (Color Rendering Index - CRI) para os emissores brancos;
- Investigar a aplicação dos materiais como dispositivos emissores de luz branca (white light-emitting devices - WLEDs) de fase única com variadas CCT s;

Anexo

Súmula Curricular

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: César dos Santos Cunha

Local e Data de nascimento: São Paulo, SP – 29 de março de 1989

2. EDUCAÇÃO

Ano	Atividade	Instituição
1995 – 2006	Ensino Fundamental e Médio	Colégio Nossa Senhora dos Remédios (CNSR), Osasco - SP
2008 – 2012	Licenciatura em Química	Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Química, Ribeirão Preto - SP
2013	Doutorado em Química	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química, São Paulo - SP
2015	Missão científica (2 meses)	Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Química, Brasília - DF
2017	Estágio no exterior (11 meses)	Universidade de Kiel (CAU), Instituto de Química Inorgânica, Kiel, Alemanha

3. OCUPAÇÃO

Ano	Atividade	Instituição
2009 – 2012	Iniciação científica (bolsista CNPq)	Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Química, Ribeirão Preto - SP
2013 – 2018	Doutorado direto (bolsista FAPESP)	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química
2013	Monitoria (1º Semestre)	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química, QFL-2142

4. PUBLICAÇÕES E PRÊMIOS

4.1. Artigos Completos em Periódicos

- 4.1.1. **Cunha, C. S.**; Köppen, M.; Terraschke, H.; Friedrichs, G.; Malta, O. L.; Stock, N.; Brito, H. F. Luminescence tuning and single-phase white light emitters based on rare earth ions doped into a bismuth coordination network. *J. Mater. Chem. C*, v. 6, n. 46, p. 12668-12678, 2018.
- 4.1.2. Neumann, T.; Jess, I.; **Cunha, C. S.**; Terraschke, H.; Näther, C. Cd(II) and Zn(II) thiocyanate coordination compounds with 3-ethylpyridine: synthesis, crystal structures and properties. *Zeitschrift für Naturforschung B*, v. 73, n. 2, p. 115-123, 2018.
- 4.1.3. Rhauderwiek, T.; **Cunha, C. S.**; Terraschke, H.; Stock, N. Bismuth Coordination Polymers with 2,4,6-Pyridine Tricarboxylic Acid – High-Throughput Investigations, Crystal Structures and Luminescence Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2018, n. 27, p. 3232-3240, 2018.
- 4.1.4. Neumann, T.; Jess, I.; **Cunha, C. S.**; Terraschke, H.; Näther, C. Luminescent Zn(NCS)₂ and Cd(NCS)₂ coordination compounds with pyridine derivatives: Synthesis, structures and physical properties. *Inorganica Chimica Acta*, v. 478, p. 15-24, 2018.
- 4.1.5. Silva, I. G. N.; **Cunha, C. S.**; Morais, A. F.; Brito, H. F.; Mustafa, D. Eu³⁺ or Sm³⁺-Doped terbium-trimesic acid MOFs: Highly efficient energy transfer anhydrous luminophors. *Optical Materials*, v. 84, p. 123-129, 2018.
- 4.1.6. Arana, L. R.; Lindenberg, P.; Said, H.; Radke, M.; Heidenreich, N.; **Cunha, C. S.**; Leubner, S.; Terraschke, H. Monitoring the mechanism of formation of [Ce(1,10-phenanthroline)₂(NO₃)₃] by luminescence analysis of 5d-4f electronic transitions. *RSC Advances*, v. 7, n. 83, p. 52794-52800, 2017.
- 4.1.7. Neumann, T.; **Cunha, C. S.**; Terraschke, H.; Germann, L. S.; Dinnebier, R. E.; Jess, I.; Näther, C. Synthesis, Structures, and Physical Properties of Thiocyanate Coordination Compounds with 3-Hydroxymethylpyridine. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 643, n. 21 p. 1497-1507, 2017.
- 4.1.8. Neumann, T.; Germann, L. S.; Moudrakovski, I.; Dinnebier, R. E.; **Cunha, C. S.**; Terraschke, H.; Näther, C. Synthesis, Crystal Structures, and Properties of (NCS) - 3-aminomethylpyridine Coordination Compounds (= Cd, Zn). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 643, n. 23, p. 1904-1912, 2017.

- 4.1.9. **Cunha, C. S.**; Ferrari, J. L.; Ribeiro, S. J. L.; Ferrari, M.; Gonçalves, R. R. Tailoring the Structure and Luminescence of Nanostructured Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Activated Hafnia-Based Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 98, n. 10 p. 3136 - 3144, 2015.
- 4.1.10. **Cunha, C. S.**; Ferrari, J. L.; Oliveira, D. C.; Maia, L. J. Q.; Gomes, A. S. L.; Ribeiro, S. J. L.; Gonçalves, R. R. NIR luminescent $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ nanostructured planar and channel waveguides: Optical and structural properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 136, n. 1, p. 120-129, 2012.

4.2. Prêmios

- 4.2.1. **Cunha, C. S.**; Brito, H. F. Luminescence tuning behavior by adjusting the Eu^{3+} doping concentrations into Zn-MOF prepared by hydrothermal method assisted by microwave. *Best Poster Award during the XVIII BMIC – Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7th Brazilian Meeting on Rare Earths*, 2016.
- 4.2.2. **Cunha C. S.** *Prêmio Lavoisier*, Conselho Regional de Química – IV Região, 2013
- 4.2.3. **Cunha C. S.**; Ferrari, J. L.; Gonçalves, R. R. Materiais fotônicos vitrocerâmicos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopados com íon Yb^{3+} e Er^{3+} . *Menção Honrosa no 19º Simpósio Internacional de Iniciação Científica*, Pró-reitoria de pesquisa da USP, 2011.