UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

MOEMA DE BARROS E SILVA BOTELHO

Síntese e caracterização de materiais híbridos luminescentes obtidos via sol-gel

São Carlos
2013

MOEMA DE BARROS E SILVA BOTELHO

Síntese e caracterização de materiais híbridos luminescentes obtidos via sol-gel

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Profª. Drª. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez

Versão Original

São Carlos
2013

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 pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Botelho, Moema B. S.
Síntese e caracterização de materiais híbridos luminescentes obtidos via sol-gel / Moema de B. e S. Botelho; Andrea S. S. de Camargo. – São Carlos, 2012.
198 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

1. Materiais luminescentes. 2. Complexos organometálicos. 3. Metodologia sol-gel. 4. Espectroscopia óptica. 5. Teoria do campo ligante. I. S. S. de Camargo, Andrea. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Moema de Barros e Silva Botelho

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Ciências.
Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovado(a) em: 20/03/2013

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez

Instituição: IFSC/USP

Prof(a). Dr(a). Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

Instituição: IFSC/USP

Prof(a). Dr(a). Celso Valentim Santilli

Instituição: UNESP/Araraquara

Prof(a). Dr(a). Fernando Aparecido Sigoli

Instituição: UNICAMP

Prof(a). Dr(a). José Fabian Schneider

Instituição: IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

À Professora. Dra. Andrea S. S. de Camargo, pela proposição do tema e orientação.

Ao Professor Dr. Hellmut Eckert, pela atenção e por me receber em seu grupo de pesquisa, no Instituto de Fisico-Química, da Universidade de Muenster, Alemanha.

À Professora Luiza De Cola por me recerber em seu grupo de pesquisa, no Instituto de Física, da Universidade de Muenster, Alemanha.

Ao Professor. Dr. Rodrigo Q. Albuquerque, pela co-orientação no desenvolvimento da parte teórica e pelas sugestões sempre muito bem vindas.

Aos colegas dos grupos do Prof. H. Eckert, da Prof. Luiza De Cola e da profa. A. S. S. de Camargo, que muito contribuíram para que este trabalho fosse desenvolvido.

Ao colega de laboratório e cervejas Thiago B. de Queiroz (Caboclo), que contribuiu intensamente neste trabalho.

Aos amigos de Sanca que estavam sempre dispostos a tomar uma cerveja quando eu não aguentava mas entrar no lab. Destaco aqui a Bixete e o Novato.

Aos meu Bixinhos e a Chris que tão sempre me acompanhando de “perto”.

Ao Instituto de Física de São Carlos, instituição na qual realizei o programa de doutoramento.

À Universidade de Muenster, por prover todas as condições necessárias para que este projeto fosse concretizado.

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio incondicional. Em especial aos meus pais e minha irmã por me ajudarem em tudo que precisei.

Ao meu Amorrr, por sempre me incentivar, me ajudar, por me amar, por tá sempre comigo, por viajar bem muito pra me ver e por aceitar a coisinha que resolveu ir pra Brasília ficar com ele!

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa, sem a qual a realização do meu doutorado seria inviável.

RESUMO

Botelho, M. B. S. **Síntese e caracterização de materiais híbridos luminescentes obtidos via sol-gel**. 2013.198 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Este trabalho dedica-se ao estudo de sistemas luminescentes do tipo hóspede-hopedeiro altamente emissivos. A preparação desses materiais se deu a partir da incorporação de complexos organometálicos (Eu^{3+} e Ir^{3+}) em matrizes mesoporosas inorgânicas e orgâno-modificadas preparadas via sol-gel. Um complexo de európio foi imobilizado por impregnação úmida nos mesoporos de xerogéis e de materiais derivados da peneira molecular MCM-41, enquanto um complexo-surfactante de irídio foi inserido nos canais do MCM-41 como agente diretor da estrutura durante o processo de síntese. Previamente à incorporação dos centros emissores, as matrizes hospedeiras foram caracterizadas do ponto de vista estrutural, morfológico e óptico. As propriedades fotofísicas do material final foram investigadas e comparadas com aquelas apresentadas pelos complexos em solução. Para o complexo de európio foi realizado uma modelagem de suas propriedades ópticas através da teoria do campo ligante, empregando o modelo de recobrimento simples. Nesse tratamento, a geometria do estado fundamental foi obtida pelo método semi-empírico Sparkle/AM1 e confirmada a partir de um mapeamento criterioso dos fatores de carga. Observou-se que, para as amostras dopadas com o complexo de európio, a modificação da matriz hospedeira com grupos orgânicos só leva a melhoria das propriedades ópticas do material final quando a unidade orgânica substitui grupos silanol. Para o MCM-41 preparado com o complexo-surfactante de irídio, constatou-se que as propriedades fotofísicas do material final são muito superiores àquelas apresentadas pelo complexo em solução.

Palavras-chave: Materiais luminescentes. Complexos organometálicos. Metodologia sol-gel. Espectroscopia óptica. Teoria do campo ligante.

ABSTRACT

Botelho, M. B. S. **Synthesis and characterization of hybrid materials obtained via sol-gel**. 2013. 198 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

This work dedicates to the study of highly emissive guest-host luminescent materials prepared by the incorporation of organometallic complexes (of Eu^{3+} and Ir^{3+}) in inorganic and organically-modified mesoporous hosts, obtained via sol-gel methodology. The europium complex (tris[(4 - (4' - tert - butylbiphenyl - 4 - yl) - 2,2' - bipyridine - κ^2N,N' - 6 - carboxylato - κO)] europium(III)) was immobilized, via wet impregnation, in the mesopores of silica xerogels and of MCM-41 derived materials. The iridium surfactant-complex (bis[1 - benzyl – 4 - (2,4 - difluorophenyl) - 1H -1,2,3 - triazole](4,4' – diheptadecyl - 2,2' - bipyridine) – iridium(III)) was inserted in the channels of MCM-41 while acting as the structure driving agent (template) during the host synthesis procedure. Prior to the incorporation of the luminescent centers in the host matrices, the latter were characterized from the structural, morphological and optical points of view. The photophysical properties of the final luminescent materials were investigated and compared to those presented by the complexes in solution. Particularly, the properties of the Eu-complex were further analyzed, via ligand field theory, employing the simple overlap model. For this treatment, the geometry of the ground state was obtained by the semiempirical Sparkle/AM1 model and confirmed by mapping out the charge factors. For the Eu-complex loaded materials it was verified that the host matrix surface modification with organic groups only results in improved photophysical properties when the organic units substitute silanol groups. For the case of the MCM-41 loaded with the Ir-surfactant-complex, the photophysical properties were found to be much superior to those presented by the complex in solution.

Keywords: Luminescent materials. Organometallic complexes. Sol-Gel. Optical spectroscopy. Ligand Field theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da hidrólise, condensação e policondensação para um precursor alcóxi-silano. 26

Figura 2 - Molécula do CTAB, surfactante utilizado na síntese dos materiais porosos particulados. 29

Figura 3 - Estruturas dos materiais porosos da família MCM: a) MCM-41, que provém de um arranjo micelar 2D hexagonal; b) MCM-48, fruto de um arranjo micelar cúbico; e c) MCM-50, estrutura lamelar.[24] 30

Figura 4 - Estrutura do líquido iônico, 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato, empregado na síntese dos xerogéis. 30

Figura 5 - Mecanismo proposto para hidrólise ácida de alcóxi-silanos devido ao cátion do LI. 31

Figura 6 - Mecanismo de catálise básica da reação de condensação devido ao cátion do LI. . 31

Figura 7- Esquema de espalhamento da onda eletromagnética por dois pontos. 34

Figura 8 - Tipos de isotermas (esquerda) e *loops* de histerese (direita).[101] 38

Figura 9 - Dispersão no tempo da magnetização transversal em coordenadas de rotação (ω_0) após um pulso de 90^0. 50

Figura 10 - Diagrama de deslocamentos químicos de espécies orgânicas comuns para os núcleos ^1H e ^{13}C.[106] 53

Figura 11 - Esquema da magnetização transversal e suas componentes após a sequência de pulsos de Hahn eco: 1) Magnetização inicial; 2) após pulso de 90°(-x); 3) após um tempo de evolução t_1; 4) após um pulso de 180°(-x); 5) após o tempo de evolução t_1, com o re-foco da magnetização inicial; 6) procedimento de coleta da FID no experimento de RMN. 55

Figura 12 - Diagrama de Jablonsky com as transições possíveis e o intervalo de tempo médio em que cada uma ocorre. 60

Figura 13 - Esquema dos principais mecanismos de transferência de energia. Acima representação do modelo de Förster, abaixo modelo proposto por Dexter. Os spins dos elétrons trocados devem obedecer às regras de conservação de spin. 67

Figura 14 - (a) Desdobramento dos orbitais *d* num campo octaédrico (Δ é a diferença de energia entre os níveis *d*, devido ao campo ligante), (b) Descrição dos estados MC, MLCT e LC, S é um substituinte capaz de injetar ou retirar elétrons, levando à estabilização ou desestabilização dos níveis *d* e π preenchidos, e (c) Transições eletrônicas envolvendo os estados excitados MC, MLCT e LC (as linhas sólidas correspondem às transições radiativas e as pontilhadas às não radiativas). Figura retirada da referência [116] 70

Figura 15 - Estrutura do complexo surfactante estudado neste trabalho o cloreto de bis[1-bensil-4(2,4-difluorofenil)-1H-1,2,3-triazol](4,4'-deheptadecil-2,2'-bipiridina)-irídio(III). 71

Figura 16 - Espectros de excitação (esq.) e emissão (dir) do vidro Ba-Sr-Al-P-F-O:Eu^{3+} (1% molar) com as transições indicadas.[123] 74

Figura 17 - Diagrama dos níveis de energia do íon Eu^{3+} e do ligante com as indicações das transições de energia, transições radiativas (setas em linha sólida) e não radiativas (setas em linhas pontilhadas).[130] 76

Figura 18 - Representação do complexo de Eu^{3+} nona-coordenado desenvolvido ($[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$). 77

Figura 19 - Desdobramento dos níveis ^7F_j do Eu^{3+} para o complexo $[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$.....78

Figura 20 - Esquema do modelo de recobrimento simples para um complexo tipo ML_3.....81

Figura 21 - Ilustração do modelo de recobrimento simples mostrando a região de recobrimento entre o metal (M) e um ligante (L). 82

Figura 22 - Esquema da síntese do complexo de Eu (III) - $[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$. 87

Figura 23 - Esquema da síntese do complexo surfactante de irídio (cloreto de bis[1-bensil-4(2,4-difluorofenil)-1H-1,2,3-triazol](4,4'-deheptadecil-2,2'-bipiridina)-

irídio(III)) utilizado como molde em conjunto com o CTAB na preparação do MCM-41. 88

Figura 24 - Superfície do MCM-41 (à esquerda) e superfície do MCM-41 funcionalizado (à direita). 91

Figura 25 - Esquema da divisão das amostras Ir@MCM-41 com as respectivas técnicas de caracterização empregadas em cada parcela. 94

Figura 26 - Esquema da síntese dos sólidos luminescentes. Destacado em azul temos a estrutura do sítio emissor. 94

Figura 27 - Espectros de (a) absorção e (b) de emissão (normalizado e com comprimento de onda de excitação em 340 nm) e de excitação (normalizado, monitorado em 617 nm) para o $[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$ em solução. 100

Figura 28 - Espectro de absorção dos ligante tBu-COOH e tBu-COOEt e dos complexos nona-coordenados de gadolínio e itérbio similares ao complexo de európio estudado.[132] 101

Figura 29 - Depopulação do estado excitado monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. 102

Figura 30 - Espectro de emissão do complexo $[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$ a 77K (λ_{exc} = 340 nm). 103

Figura 31 - Geometria calculada para o estado fundamental do complexo $[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$. Por simplicidade, os hidrogênios e os substituintes fenil-tertbutil foram omitidos. 104

Figura 32 - Diagrama de energia dos níveis Stark para o complexo estudado. À esquerda encontram-se os valores experimentais obtidos a partir do espectro de emissão do complexo a 77K e à direita encontram-se os valores preditos pela TCL, aplicando-se o modelo de recobrimento simples com 1.4 e 1.82 como fatores de carga para os oxigênios e os nitrogênios, respectivamente. 106

Figura 33 - Gráfico de linhas de contorno para o complexo $[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$ relacionando sigma com o par de fatores de carga (g_1,g_2). 107

Figura 34 - Diferentes coordenações que o átomo de silício pode apresentar nas matrizes estudadas. 108

Figura 35 - Espectros de RMN – MAS (4 kHz) de ^{29}Si para as matrizes mesoporosas (a) com distribuição ordenada de poros (derivadas do MCM-41) e (b) xerogéis. ..109

Figura 36 - Espectros de RMN Hahn eco de próton. Em (a) os espectros das matrizes derivadas do MCM-41. No detalhe os deslocamentos de ^{1}H do TPS estimados pelo ChemDraw. Em (b) observamos os espectros para os xerogéis. As linhas servem como guias para os deslocamentos químicos dos prótons constituintes das moléculas dos moldes. 111

Figura 37 - Isoterma (a) e distribuição de poros (b) para as amostras derivadas do MCM-41. 112

Figura 38 - Isotermas da sorção de N_2 (esquerda) e distribuição de raio dos poros (direita) das amostras de xerogéis após a remoção do líquido iônico. 113

Figura 39 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura, MCM-41 (a) e MCM-Ph (b)..113

Figura 40 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica para as matrizes a) MCM-41, b) MCM-Ph, c) SiO_2 e d) $Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$. 114

Figura 41 - Espectro de absorção UV das amostras xerogel silicato e fenil silicato e reflectância difusa do MCM-41 e do MCM-Ph. 115

Figura 42 - Espectro de polarização cruzada (CP-MAS) $^{29}Si\{^{1}H\}$ (esquerda) e espectro de pulso simples do núcleo ^{13}C (direita) para o MCM-41 funcionalizado (MCM-CH_3). 116

Figura 43 - Espectro de excitação (esquerda) e emissão (direita) das matrizes MCM-41, MCM-Ph e MCM-CH_3 dopadas com o complexo de európio (III), $[^{t}Bu$-$COO]_3Eu$. 117

Figura 44 - Espectro de excitação (direita) e emissão (esquerda) das matrizes SiO_2 e $Ph_{0.17}SiO_{1.915}$ dopadas com o complexo de európio (III), $[^{t}Bu$-$COO]_3Eu$. 117

Figura 45 - Espectro normalizado de emissão da amostra preparada através da dispersão do complexo no sol sem a presença de líquido iônico. 119

Figura 46 - Difratogramas de raios-X do MCM-41 calcinado e não calcinado e do Ir@MCM-41. O padrão de difração de todos os sólidos Ir@MCM-41 são identicos, aqui, a título de ilustração, apresentamos o padrão da amostra obtida a partir da solução 1:800 complexo:CTAB. 121

Figura 47 - (a) Isoterma de sorção de N_2 a 77K e (b) distribuição de tamanhos de poro de uma amostra representativa de Ir@MCM-41 calcinado, preparada a partir da solução micelar complexo:CTAB - 1:1500. 122

Figura 48 - Micrografia eletrônica do Ir@MCM-41 preparado a partir da solução micelar complexo:CTAB - 1:1500. 122

Figura 49 - Espectros de RMN do núcleo ^{19}F do Ir@MCM-41 sintetizado a partir de diferentes soluções micelares. Para viabilizar a quantificação do complexo quantidades conhecidas da mistura SiO_2:$NaPO_3F$ (99:1) foram adicionadas ao rotor. 123

Figura 50 - Espectros de RMN de próton do Ir@MCM-41 preparado a partir de soluções com diferentes razões complexo surfactante:CTAB . No detalhe evidenciamos a diminuição da intensidade do pico em 3,2 ppm (atribuído ao tetra-aquilamônio) em relação à amplitude normalizada da ressonância em 1,3 ppm 124

Figura 51 - (a) Emissão e (b) excitação da solução micelar complexo:CTAB - 1:1500 (linha pontilhada) e do Ir@MCM-41 preparado a partir dessa solução (linha sólida). 125

Figura 52 - Absorções, reflectância para amostra sólida, do ligante (fenil-imidazol) e do complexo em solução de DCM, em solução micelar junto ao CTAB e confinado na matriz (Ir@MCM-41). 127

Figura 53 - Decaimento da luminescência do estado excitado do Ir@MCM-41 -1:1500 (linha sólida) e de sua solução de preparo (círculo aberto), (a) em equilíbrio com o ar e (b) na ausência de O_2. 128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - B_q^k's teóricos (em cm^{-1}) dados pelo modelo simples de recobrimento. 105

Tabela 2 - Porcentagem das contribuições de T^3, Q^3 e Q^4 no espectro de ^{29}Si (Figura 35(a)), bem como as razões Q^4/Q^3 para as matrizes derivadas do MCM-41..... 109

Tabela 3 - Razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, comprimento de onda da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, tempo de vida médio do estado excitado monitorado em 617 nm e eficiência quântica das amostras carregadas com o complexo de európio. 118

Tabela 4 - Tempos de vida e eficiências quântica (EQ) do Ir@MCM-41 das soluções de interesse. 126

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 21

2 METODOLOGIA SOL-GEL 25

3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL 33

3.1 Difração de raios-X (DRX) 33

3.2 Sorção de gás 35

3.3 Ressonância Magnética Nuclear 44

4 FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO 59

4.1 Propriedades eletrônicas dos complexos organometálicos de Ir(III) 69

4.2 Propriedades eletrônicas dos complexos organometálicos de Eu(III) 73

4.2.1 Teoria do Campo Ligante 77

5 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA 87

5.1 Preparação das amostras 87

5.2 Caracterização estrutural 94

5.3 Caracterização fotofísica 97

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 99

PARTE A: *Caracterização fotofísica do complexo* $[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu^{3+}$ *em solução e previsão dos níveis Stark.* 99

PARTE B: *Caracterização estrutural das matrizes, imobilização do complexo de* Eu^{3+} *nos mesoporos das matrizes e caracterização fotofísica do material final.* 108

PARTE C: *Caracterização das amostras obtidas via co-montagem CTAB:complexo surfactante de Ir(III)* 120

7 CONCLUSÕES 129

REFERÊNCIAS 131

ANEXO I: Níveis Stark preditos a partir dos parâmetros de campo ligantes obtidos aplicando o modelo simples de recobrimento 149

1 INTRODUÇÃO

Materiais luminescentes constituídos por uma matriz sólida incorporada com espécies emissivas altamente eficientes têm sido alvo de grande interesse científico devido à potencialidade que apresentam em aplicações ópticas, fotônicas, biológicas, sensoriais, etc.[1-5] A imobilização da espécie emissiva na matriz sólida não só aumenta a estabilidade térmica e mecânica do material luminescente, mas também pode melhorar as suas propriedades fotofísicas.[2,6-7] Efeitos de supressão da luminescência podem ser atenuados, levando à obtenção de sistemas com propriedades fotoluminescentes superiores às apresentadas pelo centro luminescente em estado sólido, solução, ou filmes puros. Diferentes matrizes podem ser utilizadas com esse propósito, as mais frequentemente empregadas são: polímeros,[8-10] argilas lamelares,[11-12] e materiais obtidos via metodologia sol-gel. A incorporação da espécie luminescente em matrizes hospedeiras obtidas através da metodologia sol-gel pode ocorrer por: processos de auto montagem de micro- e nano-partículas,[2,6,13-14] dissolução no sol e posterior condensação do material híbrido,[2,15,16] impregnação úmida em materiais mesoporosos,[17-20] ou processos de funcionalização da matriz e posterior ligação covalente do centro luminescente.[6,18,21-22]

Dentre as espécies emissoras, destacam-se os complexos organometálicos. Esses podem ser planejados para emitir em todas as regiões espectrais de interesse, (do ultravioleta UV ao infravermelho próximo) a depender da combinação ligante – metal utilizada. Em particular, destacam-se duas classes de complexos organometálicos com propriedades ópticas singulares e grande potencial para aplicação tecnológica: os complexos de íons terras rara (TR) e os complexos de irídio (III). Essas estruturas de alta coordenação possuem, em geral, dimensões maiores que 1 nm, o que dificulta sua difusão no interior de matrizes microporosas. Sendo assim, materiais mesoporosos (poros entre 2 e 50 nm) são uma alternativa interessante pra hospedar estes complexos.[23,24] Dentre as técnicas de obtenção de materiais mesoporos, a metodologia sol-gel vem se mostrado bastante promissora. A partir dela é possível obter materiais particulados, monólitos, estruturas lamelares e filmes mesoporosos.[25] Durante o desenvolvimento da pesquisa que culminou nesta tese, foi explorado o emprego tanto de monólitos quanto de materiais particulados como matrizes hospedeiras para complexos de európio e irídio.

Os complexos de íons terras rara despertam atenção devido à melhoria nas propriedades ópticas que sua formação confere ao íon emissor.[26] As transições de interesse desses íons envolvem orbitais 4f, os quais são "blindados" contra a influência do ambiente químico pelos orbitais mais externos $5s^2$ e $5p^6$. Contudo, transições intraconfiguracionais são proibidas por paridade, logo, os coeficientes de absorção dos TR são muito pequenos e suas taxas de emissão são baixas, resultando em níveis de energia com tempos de vida longos (μs - ms). Como consequência, tem-se que a excitação direta dos TR é pouco eficiente. Além disso, o íon apresenta perdas devido à rápida relaxação térmica, que pode ocorrer através da interação dos seus níveis eletrônicos com modos vibracionais do ambiente.[1,27]

Quando é realizada a complexação do íon é possível fazer uso do chamado "efeito antena", que é a excitação indireta do TR através de um cromóforo - uma molécula com alta seção de choque de absorção apta a transferir imediatamente a energia de excitação para o íon emissor.[26] Esses cromóforos são essencialmente ligantes orgânicos e a transferência de energia ocorre principalmente a partir dos estados tripletos desses ligantes, que por sua vez são excitados a partir de relaxação de seus estados singletos.[28] A escolha de um ligante cujo estado tripleto esteja apto a transferir energia para o íon emissor é fundamental para eficiência do efeito antena. Além disso, a complexação do íon faz com que esse sofra influência do campo elétrico produzido pelos elétrons dos ligantes, fenômeno chamando de efeito do campo ligante. O campo ligante leva à quebra de degenerescência dos estados eletrônicos do íon TR, sendo que a variação energética depende da força do campo ligante experimentada pelo íon. Neste trabalho, foi sintetizado um complexo de európio nona-corrdenado com alta eficiência luminescente e a previsão teórica dos desdobramentos das linhas de emissão foi utilizada para confirmar a coordenação do íon.

Complexos de európio encontram aplicação nas mais diversas áreas, por exemplo, na marcação de moléculas biológicas,[29-32] na produção de dispositivos eletroluminescentes,[33-36] como concentradores da radiação solar,[37-39] entre outras. Para melhorar o desempenho desses complexos como centros emissores, é importante controlar o espaçamento entre as moléculas do composto de modo a atenuar efeitos de auto-supressão da luminescência. Além disso, é interessante restringir a presença de grupos com altas energias de fônon (presentes na maioria dos solventes orgânicos) nas proximidades do íon. Portanto, a dispersão de complexos desse tipo em matrizes sólidas aparece como uma estratégia promissora para maximizar a dispersão molecular e controlar a presença de grupos supressores da luminescência, como moléculas de

solvente. Várias matrizes já foram utilizadas para esse propósito, tais como, polímeros,[40-44] nanotubos de carbono,[45-46] estruturas lamelares,[47] MOFs (do inglês *metal organic frameworks*),[48] zeolitas[49-51] e materiais obtidos via sol-gel, dentre os últimos destacam-se silicatos mesoporosos e materiais híbridos orgânico-inorgânico.[4-5, 52-58]

Os complexos de Ir^{3+}, por sua vez, têm recebido atenção devido ao seu potencial na construção de dispositivos eletroluminescentes como OLEDs.[59-61] e LECs,[62-68] Além disso, suas potencialidades em aplicações biomédicas[69,70] e sensoriais[71-73] também têm sido demonstradas. A característica que torna esses complexos interessantes do ponto de vista fotofísico é a possibilidade de sintonizar o comprimento de onda da emissão através da escolha apropriada do ligante[69,74-75]. Somando-se a isso, esses complexos são bons emissores tripletos, uma vez que apresentam forte interação spin-órbita e, consequentemente, uma eficiente transferência de energia singleto-tripleto. Apesar de bastante promissores, a eficiência de emissão desses complexos é fortemente comprometida por dois fatores; a interação com oxigênio molecular levando a formação de oxigênio singleto[76] e a auto-supressão da luminescência devido à proximidade entre as moléculas.

Para dispersar as moléculas do complexo, já foram utilizadas aproximações do tipo hóspede-hopedeiro em que o material hospedeiro é composto por um polímero inerte,[77-78] um líquido iônico[66,79] ou um segundo complexo com energia de *gap* maior que o hóspede.[80] Além disso, o uso de complexos que contenham ligantes volumosos (*bulky ligands*) também vêm sendo testados.[81-82] Contudo pouco se ver na literatura sobre o uso de materiais sol-gel como alternativa para a dispersão de moléculas de complexos de Ir^{3+}.[14,22,83-84]

Durante o desenvolvimento deste trabalho, preparamos e caracterizamos do ponto de vista estrutural e fotofísico sistemas híbridos constituídos de complexos organometálicos de Ir^{3+} e Eu^{3+} imobilizados nos poros de matrizes mesoporosas obtidas através da metodologia sol-gel. Diferentes estratégias foram utilizadas para imobilizar as moléculas dos complexos no interior dos mesoporos. A escolha da abordagem empregada foi realizada de acordo com as propriedades do centro emissor, tais como, carga, solubilidade, características fotofísicas, etc. No que diz respeito aos materiais contendo európio, a inserção da espécie luminescente se deu tanto por impregnação úmida quanto através da dispersão da espécie luminescente no *sol*. A incorporação do complexo foi realizada em monólitos e em materiais particulados, sendo estes puramente inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânico. O objetivo desse estudo é verificar como as características da matriz hospedeira influencia nas propriedades

luminescentes do material final. Para os materiais cujo centro emissor são complexos de irídio, tem-se que o complexo escolhido é uma molécula anfifílica capaz de formar micelas quando em solução aquosa, de modo que sistemas micelares luminescentes foram utilizados como molde na síntese de materiais particulados do tipo MCM-41. Essa estratégia tem por objetivo atenuar a difusão de oxigênio molecular no ambiente do complexo e controlar o efeito de auto-supressão da luminescência.

Para demonstrar de forma clara como foram preparados os materiais híbridos luminescentes e fornecer a base teórica necessária para a compreensão dos resultados, esta tese foi dividida em sete capítulos. Após este capítulo introdutório, há um capítulo dedicado à metodologia sol-gel, a técnica de preparação de materiais utilizada na síntese das matrizes hospedeiras. O capítulo 3 apresenta uma visão geral das técnicas de caracterização estrutural mais relevantes para este trabalho, sendo elas: difração de raios-X, ressonância magnética nuclear e sorção de gás.

Na sequência, o capítulo 4 dedica-se à fotofísica de materiais. Uma vez que as técnicas de caracterização fotofísica já estão bastante difundidas, essa seção dá ênfase às propriedades luminescentes de complexos de irídio e európio. Ainda neste capítulo, são abordados os aspectos da teoria do campo ligante que se apresentam relevantes para este trabalho. No capitulo 5 encontram-se as descrições dos procedimentos de síntese e dos experimentos de caracterização estrutural e fotofísica dos materiais estudados.

O sexto capítulo se dedica à apresentação e discussão dos resultados. Este capítulo foi dividido em três partes (A, B e C) para facilitar a compreensão. A parte A traz o estudo das propriedades fotofísicas do complexo de európio em solução, além da investigação da geometria deste complexo por meio da teoria do campo ligante. Já parte B, se dedica à caracterização dos materiais híbridos luminescentes em que o centro luminescente é o complexo estudado no item A. Por fim, em C temos o estudo dos materiais particulados mesoporosos obtidos utilizando micelas luminescentes (contendo complexos-surfactantes de irídio) como molde dos poros. O sétimo e último capítulo apresenta as conclusões deste trabalho, bem como novas perspectivas por ele geradas e caminhos para o seu desenvolvimento.

2 METODOLOGIA SOL-GEL

A síntese de materiais via sol-gel é caracterizada pela formação de redes de óxidos metálicos, obtidas a partir da polimerização, em meio aquoso, ácido ou básico, de sais ou alcóxidos do metal desejado. No início da síntese, partículas pequenas (entre 1 a 100 nm) são formadas e uma solução coloidal conhecida como sol[25] é obtida. Com a continuação da polimerização, as partículas se agrupam dando origem a uma solução viscosa formada por uma rede rígida interconectada que envolve a fase líquida (formada por solventes – produtos da reação). Essa solução viscosa recebe o nome de gel,[25] e pode ser classificada em quatro categorias: estruturas lamelares organizadas, redes poliméricas formadas por ligações covalentes, cadeias poliméricas formadas por agregação física e estruturas particuladas desordenadas.

O primeiro alcóxido metálico foi sintetizado por Ebelmen em 1846. Contudo, por aproximadamente um século não houve interesse no estudo da formação de géis a partir desses precursores. A preparação de materiais vítreos e cerâmicos empregando a síntese sol-gel ganhou força no final da década de 1960 com os estudos de Thomas e Dislich.[85,86] Contudo, a popularização da metodologia somente ocorreu após a demonstração de que monólitos poderiam ser produzidos através da secagem controlada de géis em meados da década de 1970.[87-89] A perspectiva de produção de monólitos a temperatura ambiente impulsionou o estudo dos materiais sol-gel e fez com que esses recebessem atenção da comunidade científica. Simultaneamente, o procedimento foi desenvolvido para a obtenção de micropartículas de sílica, o que resultou na obtenção das partículas esféricas de Stober[90]. Hoje, materiais sol-gel encontram aplicação nas mais diversas áreas, tais como na produção de sensores, marcadores biológicos e dispositivos eletro-ópticos, em catálise, na liberação de fármacos, entre outros.

Neste trabalho, o emprego da metodologia sol-gel se deu na síntese de sílica amorfa, portanto, ao descrevermos os processos e mecanismo da síntese, daremos enfoque aos materiais preparados a partir de alcóxi-silanos.

O processo de obtenção de materiais através da metodologia sol-gel pode ser dividido em três etapas: hidrólise, condensação (policondensação) e secagem. O controle dessas etapas

é determinante para as características do material obtido. Quando um alcóxido metálico como $Si(OR)_4$ (R-grupo alquila) entra em contato com a água, esses reagem, levando à formação de $(RO)_3Si$-OH e R-OH, a reação é conhecida como hidrólise.[91] A razão molar alcóxido:água e o pH da solução são os fatores que apresentam maior influência sobre o processo de hidrólise. Frequentemente etanol é misturado à água para retardar o processo de hidrólise e/ou aumentar a taxa de miscibilidade do alcóxido na solução.[91] As sílicas hidratadas podem interagir em uma reação de condensação formando ligações do tipo Si-O-Si. À medida que mais alcóxi-silanos são hidrolisados, ocorre a reação de policondensação que dá início à formação da rede silicato, como ilustrado na Figura 1.

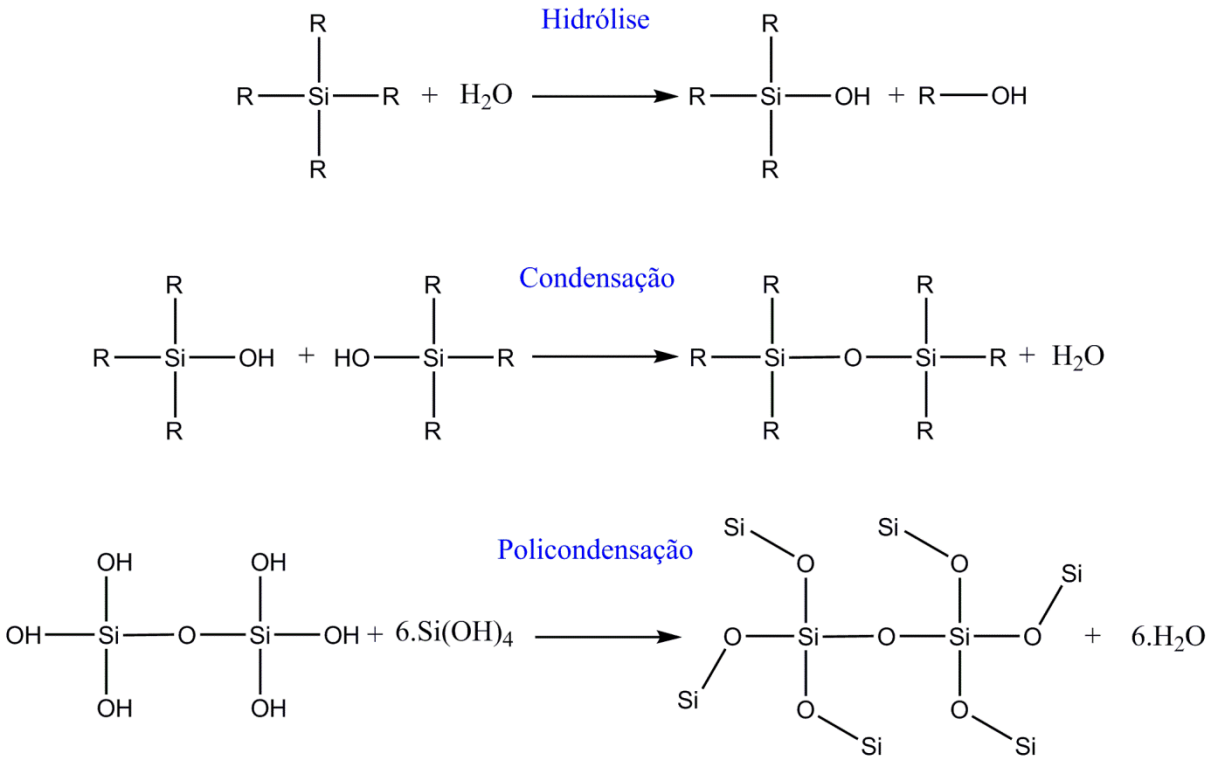


Figura 1 - Esquema da hidrólise, condensação e policondensação para um precursor alcóxi-silano.

A água e o etanol produzidos na reação sol-gel (Figura 1) encontram-se em interstícios da rede (microporos). O cuidado na remoção dessa fase líquida (secagem) é fundamental para o controle das propriedades macroestruturais do material final.[25]

Dois modelos foram propostos para o mecanismo de hidrólise dos alcóxi-silanos, um envolvendo a formação de um estado intermediário trivalente[25] e outro pentavalente[25]. Até o

momento, apenas indícios do último foram observados;[25] logo, este será utilizado para explicar as reações de catálise ácida e básica. A catálise básica ocorre através de um ataque nucleofílico do silício pelos íons hidroxil $(OH)^-$, gerando o estado intermediário pentavalente (Equação (2.1)).

$$Si(OR)_4 + OH^- + H_2O \rightarrow Si(OR)_4(OH)^- + H_2O \rightarrow Si(OR)_3(OH) + ROH + OH^- \quad (2.1)$$

Esse ataque é direcionado ao átomo de silício, pois nele se concentra a maior densidade de carga positiva. No estado intermediário, um dos ligantes alcoxil adquire maior densidade eletrônica e é descoordenado do metal, sendo neutralizado via ligação de hidrogênio com moléculas do meio.[91,92] O grupo hidroxila é menos elétron-doador que os grupos alcoxil, de modo que o processo de hidrólise faz com que o metal torne-se cada vez mais positivamente carregado. Portanto, tem-se que o processo de hidrólise se torna mais favorável à medida que cada ligante é substituído por uma hidroxila.[91] Para pH baixos tem-se que a hidrólise ocorre por associação eletrofílica do íon H_3O^+ com um dos ligantes do alcóxido (Equação (2.2)).

$$Si(OR)_4 + H^+ + H_2O \rightarrow Si(OR)_3(OHR)^+ + H_2O \rightarrow Si(OR)_3(OH) + ROH + H^+ \quad (2.2)$$

O próton é atraído pelo átomo de oxigênio presente no grupo OR. Isso causa um deslocamento da nuvem eletrônica da ligação Si-O na direção do oxigênio, aumentando a carga positiva no átomo de silício deixando-o mais eletrofílico. A molécula de água então ataca o átomo de silício e o estado intermediário é formado. [91]

Além do pH, outros fatores influenciam as taxas de hidrólise e condensação da reação sol-gel. [91]Foi determinada empiricamente a maneira em que alguns desses fatores alteram as propriedades do material obtido, por exemplo:

i) Aumentando-se a razão molar H_2O/alcoxi-silano, aumenta-se a taxa de hidrólise e ocorre a diminuição do peso molecular das unidades poliméricas intermediárias.

ii) Aumentando-se a concentração do alcoxi-silano na solução, aumenta-se o peso molecular das espécies intermediárias e o grau médio de polimerização do gel, pois ocorre diminuição da taxa de hidrólise e aumento da taxa de condensação.

iii) Aumentando-se a concentração de agentes catalíticos, há um aumento da taxa de formação do gel, mas uma diminuição do tamanho da cadeia polimérica das espécies intermediárias.

iv) Aumentando-se o tamanho molecular do álcool, diminui-se a taxa de hidrólise e condensação (impedimento estérico).

v) O uso de agentes catalíticos ácidos resulta em um gel com alto grau de polimerização e interconectividade em sua rede, enquanto o uso de agentes básicos resulta, em geral, na formação de materiais particulados.

Através da metodologia sol-gel podem ser obtidos materiais particulados (via precipitação do sol) e monólitos (através da secagem do gel). Tem-se ainda que a reação pode ocorrer após a deposição do sol sobre um substrato, levando à formação de filmes densos ou porosos. Os monólitos obtidos via sol-gel apresentam características distintas de acordo com o tratamento térmico ao qual o gel foi submetido. Eles podem ser vítreos, cerâmicos, vitrocerâmicos, xerogéis ou aerogéis, densos ou porosos. O aerogel é obtido a partir da evaporação dos solventes subprodutos da reação sol-gel em condições de temperatura e pressão supercríticas.[25] Sob essas condições a retirada do solvente não causa o colapso da rede e praticamente não há diminuição (encolhimento) do monólito.[25] O xerogel é obtido a partir da evaporação branda dos solventes. Para que a água adsorvida nos poros seja completamente removida, esse procedimento deve ocorrer entre 100 e 180 ^{o}C.[25] O processo de secagem do xerogel é acompanhado de uma redução (encolhimento) considerável do monólito. Um tratamento térmico mais rigoroso (entre 500 e 800 ^{o}C) nos xerogéis resulta na retirada de grupos orgânicos de maior peso molecular e grupos hidroxilas, o que gera o denominado gel estabilizado, ou material vítreo.[25] Vidros e cerâmicas são obtidos a partir do tratamento térmico do gel abaixo e acima, respectivamente, da temperatura de transição vítrea, enquanto a vitrocerâmica é o caso intermediário entre os materiais precedentes. O tratamento térmico a temperaturas elevadas (entre 1000 e 1500 ^{o}C) do gel provoca o colapso dos seus poros, o que resulta nos materiais densos.[25]

A síntese sol-gel pode levar à obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.[93] Quando óxido de silício é responsável pela contribuição inorgânica, o material é denomidado Ormosil (*organically modified silicates*). Segundo Mackenzie,[94] os Ormosils podem ser divididos em três tipos A, B e C. Nos do tipo A, a espécie orgânica (um corante, por exemplo) é misturado na solução sol-gel. Após a condensação da rede silicato, a espécie orgânica fica imobilizada no gel. Nos Ormosils tipo B, um gel silicato poroso é formado e posteriormente

seus poros são impregnados com a espécie orgânica de interesse. Os do tipo C são produzidos a partir de precursores alcóxido não completamente hidrolisáveis, nesse caso os sítios orgânicos encontram-se covalentemente ligados à rede inorgânica. Neste trabalho Ormosils particulados e monólitos dos tipos A, B, C e mistos B e C foram utilizados na produção de materiais híbridos luminescentes. Para obtenção dos híbridos tipo C, dois precursores alcóxidos foram utilizados: tetraetóxisilano (TEOS) e fenil-trietóxisilano (TPS). O último apresenta uma ligação Si-C não hidrolisável responsável pela natureza híbrida do material final.

Para obtenção dos Ormosils particulados do tipo B, moléculas auto-organizáveis foram utilizadas como moldes para os poros. Essa classe de materiais, conhecida como peneira molecular, foi primeiramente sintetizada por pesquisadores da *Mobil Research and Development Corporation* e recebe o nome de MCM (*Mobil Composition of Matter*).[95] Vários tipos de estruturas auto-organizadas podem ser utilizadas como molde na síntese de materiais porosos. Nós optamos pelo uso do surfactante catiônico CTAB (*hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide*) (Figura 2).

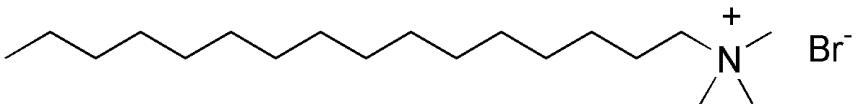


Figura 2 - Molécula do CTAB, surfactante utilizado na síntese dos materiais porosos particulados.

O CTAB, quando colocado em solução aquosa, se organiza em estruturas micelares. Essas micelas podem apresentar diferentes morfologias a depender da concentração do surfactante, da força iônica e do pH da solução.[24] Após a adição do alcóxido à solução micelar, ocorre a formação da rede silicato envolvendo as estruturas auto-organizadas. Depois da condensação da rede silicato, a micela utilizada como molde pode ser removida, deixando livre os poros do material.[24] A Figura 3 ilustra alguns dos materiais que podem ser obtidos através desse procedimento.

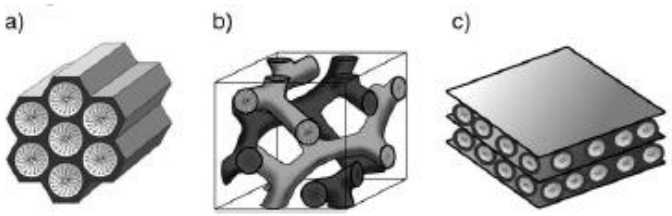


Figura 3 - Estruturas dos materiais porosos da família MCM: a) MCM-41, que provém de um arranjo micelar 2D hexagonal; b) MCM-48, fruto de um arranjo micelar cúbico; e c) MCM-50, estrutura lamelar.[24]

Neste trabalho, foram sintetizadas matrizes do tipo MCM-41 (Figura 3a). Esse material é o mais estudado entre os desenvolvidos pela *Mobil* devido à simplicidade de sua preparação. Ele é constituído por uma rede silicato amorfa com uma distribuição hexagonal de poros (grupo espacial p6m).[23] Os poros são unidimensionais, apresentam distribuição de tamanhos estreita e podem apresentar diâmetros entre 1.5 e 20 nm, a depender da rota de síntese escolhida.[23] O MCM-41 apresenta grande área superficial (> 1000 m^2/g) e tem sua superfície repleta de grupos siloxil, o que facilita a funcionalização pós-síntese do material.[23]

Para obtenção de monólitos Ormosils do tipo B, realizamos a síntese de xerogéis na presença de um líquido iônico (LI). Líquido iônico é o termo utilizado para denominar os sais que apresentam baixo ponto de fusão (< 100 ^oC).[96] A porosidade do material final se relaciona não linearmente com a razão molar LI:Si da solução sol-gel.[97-98]

Sabe-se que os LIs não só conferem porosidade aos xerogéis, mas também atuam como catalisador da reação sol-gel.[96] Neste trabalho o 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato $\left[BuMeIm^{+}BF_4^{-}\right]$(Figura 4) foi utilizado na síntese dos monólitos porosos.

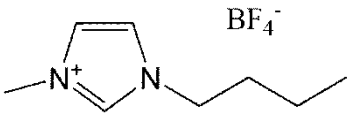


Figura 4 - Estrutura do líquido iônico, 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato, empregado na síntese dos xerogéis.

As propriedades catalíticas dos LIs podem ser atribuídas tanto aos cátions quanto aos ânions. Para o $\left[BuMeIm^{+}BF_4^{-}\right]$, tem-se que o $BuMeIm^{+}$ pode se comportar como um ácido de Bronsted, acelerando a hidrólise do precursor silicato conforme ilustra a Figura 5.

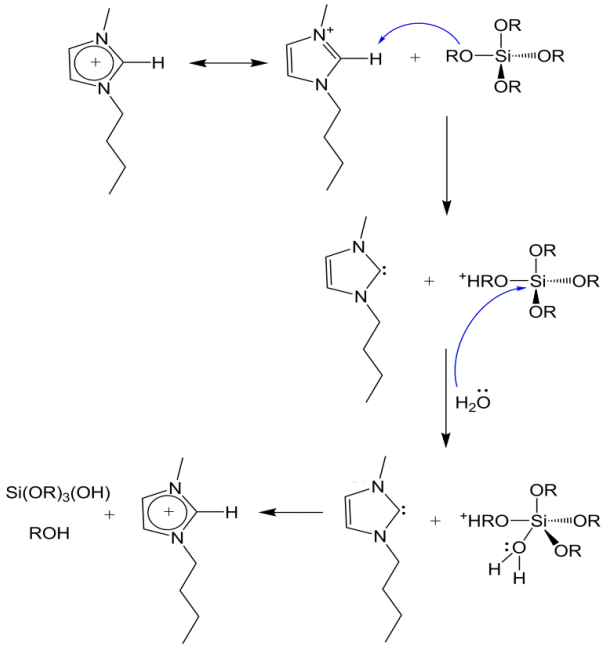


Figura 5 - Mecanismo proposto para hidrólise ácida de alcóxi-silanos devido ao cátion do LI.

Por outro lado, os ânions BF_4^- podem se comportar como bases de Lewis acelerando a reação de condensação da sílica conforme proposto na Figura 6. Além disso, ácido fluorídrico (HF) pode ser formado pela reação dos ânions BF_4^- com a água, contribuindo para a catálise ácida convencional da reação sol-gel.[96]

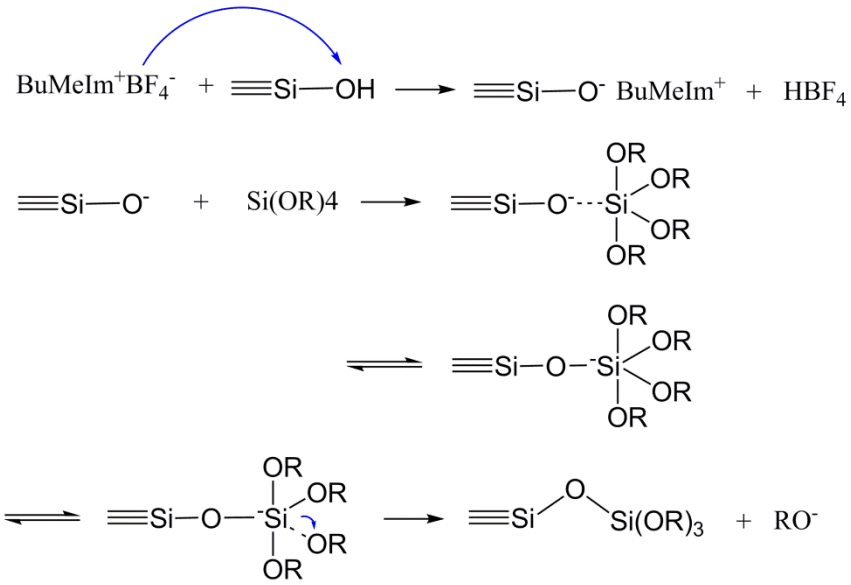


Figura 6 - Mecanismo de catálise básica da reação de condensação devido ao cátion do LI.

Para obtenção dos materiais híbridos mistos B e C, a síntese do material particulado e do monólito foi realizada na presença das moléculas moldes (CTAB e $\left[BuMeIm^{+}BF_4^{-}\right]$, respectivamente), com a utilização dos dois precursores silicato (TEOS e TPS). Maiores detalhes do processo de preparação e impregnação das matrizes podem ser encontrados no capítulo 5.

3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Esta seção se dedica à apresentação das técnicas de caracterização estrutural utilizadas no estudo das matrizes hospedeiras. Experimentos de difração de raios-X, sorção de N_2 e RMN de estado sólido foram utilizados na investigação dos materiais mesoporosos. A seguir, uma breve introdução a essas técnicas é apresentada.

3.1 Difração de raios-X (DRX)

O experimento de DRX consiste no estudo angular e de intensidades do padrão de interferência construtiva de um feixe de radiação X (unidades de Angstrom) formado após a incidência desse sobre uma amostra. O arranjo atômico da amostra pode ser interpretado como um conjunto de centros espalhadores. A condição de interferência construtiva para dois centros espalhadores, por exemplo, é ilustrada na Figura 7, assumindo uma onda espalhada por pontos nas posições O_1 e O_2, onde o detector esteja a uma distância muito grande comparada com a distância entre os centros espalhadores. A diferença de fase entre as ondas espalhadas pelos pontos em uma dada direção é dada por:

$$\alpha_{O_1O_2} = -\frac{2\pi}{\lambda}\left(\overline{CO_2} + \overline{O_2D}\right) \tag{3.1}$$

Definindo os vetores unitários S_0 na direção do feixe incidente e S na direção do feixe espalhado, temos:

$$\begin{aligned} \overline{CO_2} &= \vec{r}.\hat{S}_0 \\ \overline{O_2D} &= -\vec{r}.\hat{S} \\ \alpha_{O_1O_2} &= 2\pi\vec{r}.\left(\frac{\hat{S}-\hat{S}_0}{\lambda}\right) \end{aligned} \tag{3.2}$$

Definindo o vetor $\vec{s} = \left(\frac{\hat{S}-\hat{S}_0}{\lambda}\right)$, tem-se que o fator de fase é dado por $\alpha_{O_1O_2} = 2\pi\vec{r}.\vec{s}$.

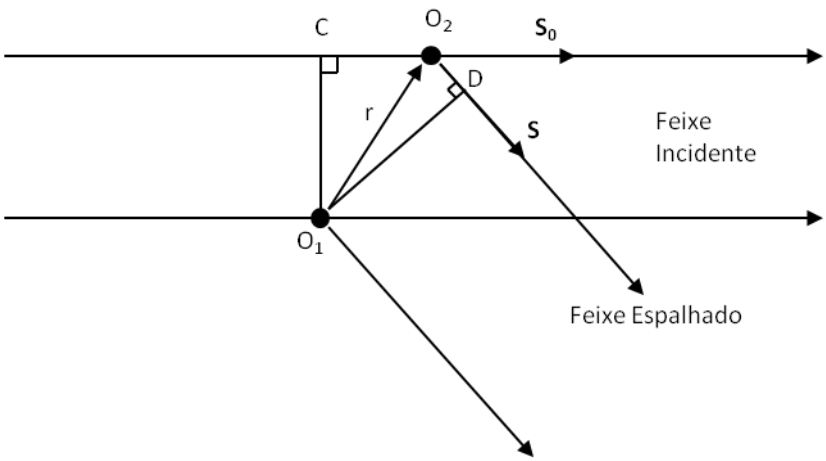


Figura 7- Esquema de espalhamento da onda eletromagnética por dois pontos.

A onda incidente e a onda espalhada podem ser escritas como:[99]

$$\begin{aligned} \varphi^{in}\left(\vec{x}\right) &= Ae^{2\pi i\nu(t-x/c)} \\ \varphi^{out}\left(\vec{x}\right) &= f_{2\theta}\frac{A}{D}\exp\left[2\pi i\upsilon\left(t-D/c\right)\right] \end{aligned} \tag{3.3}$$

onde D é a distância entre o centro espalhador e o caminho da radiação espalhada e 2θ o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado, Figura 7. Por sua vez, intensidade da onda espalhada em unidades de potência por unidade de ângulo sólido é dada por: [99]

$$\Gamma_{2\theta} = \left|f_{2\theta}\right|^2 I_0 \tag{3.4}$$

A resultante da onda espalhada, incluindo a diferença de fase calculada, pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \varphi_{scat}^{out}\left(\vec{x}\right) &= f_{2\theta}\frac{A}{D}\left\{\exp\left[2\pi i\upsilon\left(t-D/c\right)\right]+\exp\left[2\pi i\upsilon\left(t-D/c\right)+2\pi i\vec{r}.\vec{s}\right]\right\} = \\ &= f_{2\theta}\frac{A}{D}\exp\left[2\pi i\upsilon\left(t-D/c\right)\right]\left(1+\exp 2\pi i\vec{r}.\vec{s}\right) \end{aligned} \tag{3.5}$$

E o termo que agora contribui para a intensidade da onda espalhada é:

$$I = f_{2\theta}\frac{A}{D}\exp\left(1+2\pi i\vec{r}.\vec{s}\right) \tag{3.6}$$

Generalizando para o caso onde vários centros espalhadores estão presentes, a Equação (3.7) toma a forma: [99]

$$I = \frac{A}{D}\sum_{j=1}^{n}\left(f_{2\theta}\right)_j \exp\left(2\pi i\vec{r}_j.\vec{s}\right) \tag{3.7}$$

em que j varia sobre todos os pontos espalhadores. Essa é a equação básica para a descrição do fenômeno de DRX. A somatória deve ser calculada sobre a posição dos átomos constituintes do sistema. O termo $\left(f_{2\theta}\right)_j$ representa a intensidade de espalhamento que cada átomo produz devido aos seus elétrons e é chamado de fator de espalhamento. Este parâmetro é calculado para todos os átomos via modelo de Hartree ou através da aproximação Thomas-Fermi. [99] O termo $\exp\left(2\pi i\vec{r}_j.\vec{s}\right)$ determina os ângulos em que o espalhamento é construtivo e, portanto, está relacionado com a posição em ângulo dos picos de reflexões observados nos difratogramas. Para o caso de amostras amorfas, como algumas matrizes obtidas através da metodologia sol-gel, a não existência de ordem em longo alcance leva a difratogramas sem picos bem definidos.[100]

Neste trabalho a técnica de difração de raios-X foi utilizada na determinação da estrutura hexagonal de poros do MCM-41, bem como na confirmação da estrutura amorfa dos matrizes. Detalhes dos experimentos realizados podem ser encontrados na seção de caracterização estrutural inserida no capítulo de metodologia.

3.2 Sorção de gás[(1)]

Medidas de adsorção de gás são comumente utilizadas na determinação da área superficial e da distribuição de tamanhos de poros em diferentes tipos de materiais sólidos, tais como: adsorventes industriais, catalisadores, pigmentos, cerâmicas e vidros.[101] O estudo da adsorção na interface gás-sólido desempenha um papel importante na investigação da natureza e do comportamento da superfície dos sólidos.

Apesar da importância dessa técnica na caracterização da superfície dos sólidos ser reconhecida, ainda existem discussões quanto à interpretação dos dados. Infelizmente, a complexidade da maioria das superfícies torna difícil a obtenção de valores absolutos para a

---

(1) Essa seção baseia-se relatório de recomendações da IUPAC sobre medidas de adsorção física de 1985.101 SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry,** v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

área superficial e o tamanho médio dos poros. Nesta seção falaremos dos diferentes tipos de isotermas e de como estas podem fornecer informações quanto à área superficial e ao tamanho de poro do material analisado.

Antes de continuar com a descrição da técnica é importante definir como se classificam os materiais de acordo com o tamanho médio de poros que estes possam apresentar:

(a) microporosos: poros com diâmetro menor que 2 nm;
(b) mesopororos: poros com diâmetro entre 2 – 50 nm;
(c) macroporosos:poros com diâmetro maior que 50 nm.

Esta será a nomenclatura utilizada para designar os diferentes tipos de materiais porosos ao longo do texto.

Métodos de determinação da isoterma de adsorção

Os diferentes procedimentos que podem ser aplicados na determinação da quantidade de gás adsorvido são divididos em dois grupos: (a) aqueles em que a determinação é feita medindo-se a quantidade de gás removida da fase gasosa (métodos de medida de volume gasoso) e (b) aqueles que envolvem a medida direta do gás adsorvido pelo material estudado (determinação direta do aumento da massa através de métodos gravimétricos). Na prática, técnicas estáticas ou dinâmicas podem ser utilizadas na determinação da quantidade de gás adsorvido.

Na determinação volumétrica estática, uma quantidade determinada de gás é confinada em um recipiente de volume conhecido contendo o material a ser estudado. O recipiente tem sua temperatura mantida constante. À medida que a adsorção acontece, a pressão no recipiente diminui até que o equilíbrio seja atingido. A quantidade de gás adsorvido na pressão de equilíbrio é então calculada através da diferença entre a quantidade de gás fornecida e a quantidade de gás necessária para preencher o restante do recipiente (espaço morto). A isoterma de adsorção é construída ponto a ponto através da adição gradual de quantidades conhecidas de gás e o cálculo do volume adsorvido após o equilíbrio ser atingido. É importante conhecer com precisão o volume do espaço morto. Isotermas de adsorção de

nitrogênio, a temperatura de ebulição do N_2 e a pressão atmosférica, são geralmente determinadas pelo método volumétrico.

Melhoras recentes nas microbalanças despertaram o interesse nos métodos gravimétricos para determinação da isoterma de adsorção. Utilizando uma balança de adsorção, as variações de peso do material estudado devido à sorção do gás podem ser monitoradas. O procedimento gravimétrico é especialmente conveniente para medições com vapores a temperaturas próximas à temperatura ambiente.

Análise dos dados de adsorção

A quantidade de gás adsorvido pode ser expressa em qualquer unidade conveniente: moles, gramas e centímetro cúbicos são as mais utilizadas. Para facilitar a comparação entre dados de adsorção, as isotermas são representadas graficamente em termos da quantidade adsorvida (n^a) pela pressão de equilíbrio relativa (p/p^0), onde p^0 é a pressão de saturação do gás puro na temperatura do experimento.

Classificação das isotermas de adsorção

É possível dividir as isotermas de adsorção física em seis tipos, Figura 8. Na maioria dos casos, para um recobrimento de superfície pequeno (início da adsorção), a isoterma torna-se linear. Essa região de linearidade é geralmente conhecida como região de validade da lei de Henry.

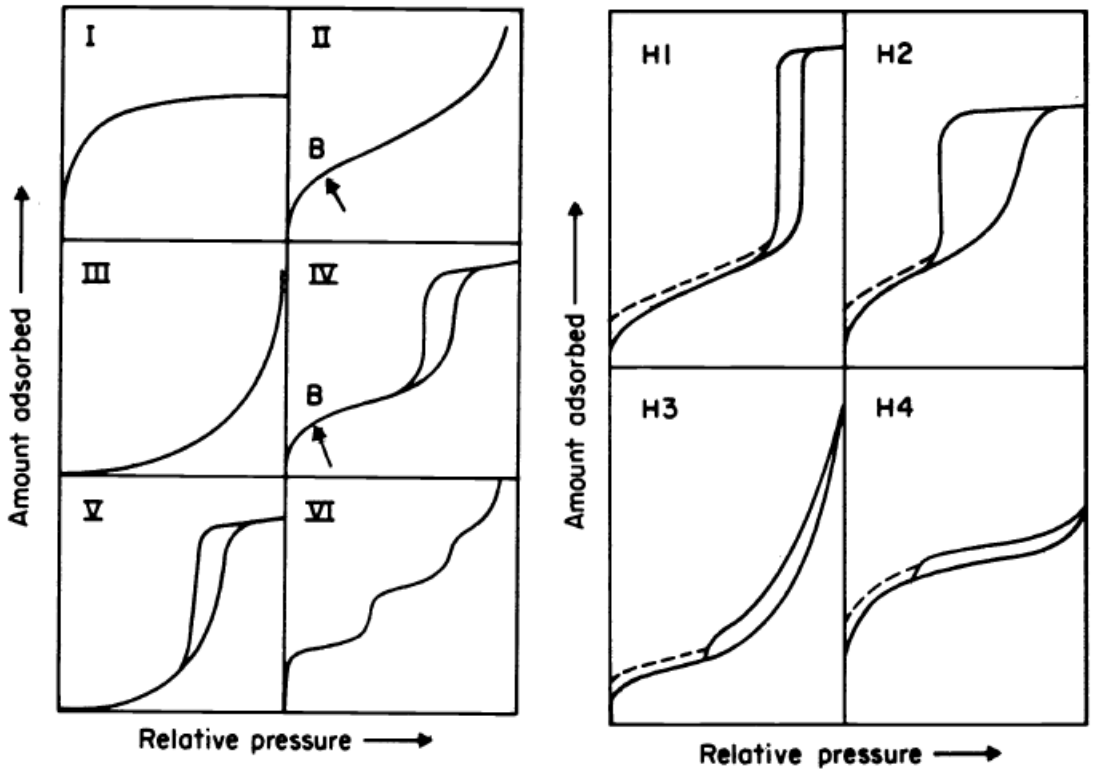


Figura 8 - Tipos de isotermas (esquerda) e *loops* de histerese (direita).[101]

As isotermas reversíveis do tipo I (também conhecidas como isotermas de Langmuir) são côncavas com relação ao eixo p/p^0 e n^a atingem um valor limite para p/p^0 tendendo a 1. Isotermas tipo I são características de materiais microporosos com pequena área superficial externa. O limite da adsorção nesse caso está mais relacionado com o volume acessível dos microporos que com a área superficial interna.

A isoterma do tipo II, também reversível, apresenta a forma normal da isoterma dada por materiais não porosos ou macroporosos. Esse tipo de isoterma representa a adsorção irrestrita monocamada-multicamada. O ponto B marca o início da região de quase linearidade na região central da isoterma e é utilizado para referenciar o estágio em que a primeira monocamada está completa e a adsorção de multicamada está para ser iniciada.

Isotermas reversíveis do tipo III são convexas com relação ao eixo p/p^0 e não apresentam um ponto B. Esse tipo de isoterma não é comum, contudo alguns sistemas como nitrogênio/polietileno a exibem, casos em que a interação entre o gás utilizado no experimento e o material analisado desempenha um papel importante.

A principal característica da isoterma do tipo IV é a histerese, a qual é associada à condensação capilar que ocorre para materiais mesoporosos. O limite de adsorção para valores altos da pressão relativa é outra característica notável desse tipo de isoterma. A parte inicial dessas isotermas (antes da histerese) é atribuída à adsorção monocamada-multicamada, uma vez que essa região apresenta as mesmas características da isoterma tipo II.

Isotermas do tipo V são raras. Podem ser relacionadas a materiais que normalmente forneceriam isotermas do tipo III, contudo a interação entre o gás e o material estudado é fraca, levando a alterações na isoterma obtida.

Materiais que apresentam isotermas do tipo VI possuem uma superfície uniforme e não porosa. A forma de cada região da isoterma depende do sistema e da temperatura no qual o experimento é realizado. A altura do platô representa a capacidade de adsorção de cada monocamada.

Histerese

Histereses são observadas na adsorção de multicamadas e normalmente podem ser relacionadas com a condensação capilar que ocorre em estruturas mesoporosas. A curva de histerese pode assumir diferentes formas. Dois tipos extremos de histerese encontram-se representados na Figura 8 por H1 e H4. Enquanto no primeiro as linhas que determinam a diferença entre os processos de adsorção e dessorção são praticamente paralelas e verticais, no segundo essas são praticamente paralelas e horizontais. As histereses do tipo H2 e H3 podem ser consideradas como intermediários desses dois extremos. Uma característica comum a todos os tipos de histereses é que o final da região de separação entre as curvas (o ponto mais baixo de fechamento da histerese) ocorre para certa pressão relativa para cada gás utilizado, sendo praticamente independente do material estudado. Por exemplo, para o nitrogênio seria seu ponto de ebulição - $p/p^0=0.42$.

Apesar dos vários fatores que caracterizam a histerese não serem ainda completamente compreendidos, a forma do *loop* de histerese pode ser relacionada à morfologia dos poros do material estudado. Empiricamente se observou que histereses do tipo H1 são frequentemente associadas a agregados de materiais porosos ou a aglomerados de esferas porosas com uma

distribuição bem definida de poros (MCM-41 por exemplo). Muito sólidos porosos (óxidos inorgânicos e vidros, por exemplo) fornecem isotermas com histerese tipo H2; de forma geral, nesses materiais a distribuição de tamanho e a forma dos poros não são bem definidas.

Loops do tipo H3, os quais não apresentam limites de adsorção para altas pressões relativas, são comumente observados em agregados de partículas discoidais com poros em formato de fendas. Por fim, *loops* tipo H4 são frequentemente associados a poros com formato de fendas estreitas, entretanto, no caso de isotermas do tipo II, histereses tipo H4 são indícios de microporosidade.

A presença de histerese para valores muito baixos da pressão relativa pode ser relacionada à existência de microporos no material estudado (preenchimento de microporos). Isso ocorre devido à dificuldade de remoção completa das moléculas do gás.

Determinação da área superficial: Aplicação do método de BET

O modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)[102] para adsorção de gás é o procedimento mais utilizado na determinação da área superficial de materiais porosos. Normalmente a equação BET é aplicada em sua forma linear:

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{(C-1)p}{n_m^a C p^0} \tag{3.8}$$

onde n^a é a quantidade de gás adsorvida a pressão relativa p/p^0 e $n^a{}_m$ é a capacidade de adsorção de uma monocamada.

De acordo com a teoria desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, *C* se relaciona com a entalpia de adsorção da primeira monocamada. Apesar do valor de *C* ser utilizado para caracterizar a forma da isoterma no intervalo de aplicação da equação de BET, ele não fornece o valor da entalpia de adsorção. *C* apenas dá indicações da magnitude da energia de interação gás-superfície.

Valores altos de *C* (aproximadamente 100) estão associados a uma curvatura acentuada na isoterma, possibilitando uma identificação visual do ponto B, que em geral

corresponde ao n^a derivado da equação, com uma pequena margem de erro. Uma vez que a identificação desse ponto só é possível para isotermas do tipo II e IV, a equação de BET só pode ser aplicada para esses dois tipos de isotermas.

A equação de BET requer uma relação linear entre $p/n^a(p^0-p)$ e p/p^0. O intervalo no qual isso acontece é restrito a uma pequena parte da isoterma, em geral para pressões relativas entre 0.05 e 0.30. Esse intervalo pode ser deslocado para valores menores nos sistemas que apresentam alta energia de interação.

O segundo estágio da aplicação do método BET é o cálculo da área superficial. Esse cálculo requer o conhecimento da área da seção transversal molecular ocupada por cada molécula do gás na monocamada. Então,

$$\begin{aligned} A_s\left(BET\right) &= n_m^a L a_m \\ a_s\left(BET\right) &= A_s(BET)/m \end{aligned} \tag{3.9}$$

onde A_s(BET) e a_s(BET) são, respectivamente, a área total e a área específica do sólido, *m* a massa de material analisada e *L* é o número de Avogadro.

O gás mais utilizado nesse tipo de experimento é o nitrogênio. Nas análises de área superficial temos, em geral, $a_m(N_2)$=0,162 nm^2 para T=77 K. Como uma diversidade de sólidos pode ser estudada por esse método, a suposição de que $a_m(N_2)$ não varia com o material leva a erros de até 20% no cálculo da área superficial.

Procedimentos empíricos de análise da isoterma

Dada a complexidade das interfaces sólido-gás e dos diferentes mecanismos que podem contribuir para adsorção, não existe uma teoria capaz de fornecer uma descrição matemática das isotermas como um todo. Na prática, dois procedimentos são utilizados nessa descrição. O primeiro envolve a aplicação de várias equações semi-empíricas para descrever cada trecho da isoterma. Já o segundo utiliza a isoterma de determinado material não poroso como padrão e tenta explicar as diferenças na forma de linha das outras isotermas em termos de três diferentes mecanismos de adsorção: adsorção monocamada-multicamada, condensação

capilar e preenchimento de microporos. Nesse estudo ambas as metodologias de análise foram utilizadas na interpretação das isotermas dos materiais mesoporosos.

Determinação da mesoporosidade: Aproximação BJH

A maioria dos sólidos que apresentam grande área superficial é porosa. A textura desses materiais é definida por detalhes da geometria dos *vazios* e dos poros. Porosidade, ε, é um conceito relacionado à textura e se refere ao espaço dos poros de um material. O *vazio* é o espaço ou interstícios entre partículas.

O volume total dos poros, V_p, é normalmente derivado da quantidade de vapor adsorvido a pressões relativas próximas da unidade, assumindo que os poros estão preenchidos com o condensado do gás utilizado.

Se um sólido não contém macroporos, a isoterma é quase horizontal para valores de pressão relativa próximos da unidade e o volume total dos poros é bem definido. Na presença de macroporos a isoterma cresce rapidamente nas proximidades de $p/p^0=1$ dificultando a obtenção do volume total de poros. O limite de adsorção pode ser identificado de maneira confiável como o volume total dos poros apenas se a temperatura da amostra é cuidadosamente controlada e a mesma não experimenta um gradiente de temperatura.

O raio hidráulico médio, r_h, de um grupo de mesoporos, é definido como:

$$r_h = \left(\frac{V}{A_s} \right)_p \tag{3.10}$$

onde, $(V/A_s)_p$ é a razão volume por área das paredes do grupo.

Se os poros têm forma bem definida, então existe uma relação simples entre o raio hidráulico e o raio médio de poro, r_p. Para poros cilíndricos, $r_p=2r_h$.

A distribuição de tamanho de poro é a distribuição do volume de poro em relação ao tamanho do mesmo. O cálculo da distribuição de tamanho de poro envolve uma grande quantidade de suposições, tais como forma do poro, mecanismo de preenchimento do poro, validade da equação de Kelvin, etc.

Cálculos do tamanho de mesoporos normalmente são realizados com o auxílio da equação de Kelvin (para superfícies côncavas) na forma:

$$\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}=-\frac{RT}{\sigma^{1g}v^1}ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \tag{3.11}$$

a qual relaciona os raios principais, r_1 e r_2, da curvatura do menisco do líquido no poro com a pressão relativa na qual a condensação ocorre. As quantidades σ^{1g} e v^1 são respectivamente a tensão superficial do líquido e o seu volume molar.

Para utilizar essa aproximação para obter o raio ou a largura de poro, faz-se necessário assumir: (1) um modelo para a forma do poro e (2) que a curvatura do menisco está diretamente relacionada com a largura do poro. Na aproximação de Barrett, Joyner and Halenda (BJH),[103] a mais frequentemente utilizada, os poros são considerados cilíndricos e o menisco semi-esférico ($r_1=r_2$).

Considerando o modelo BJH e reescrevendo a equação de Kelvin em termos do raio de kelvin, r_k ($r_1=r_2=r_k$), temos:

$$r_k=\frac{2\sigma^{1g}v^1}{RTln\left(\frac{p^0}{p}\right)} \tag{3.12}$$

Se o raio de um poro cilíndrico é r_p e a correção para espessura (t) da camada já adsorvida na parede do poro é realizada,

$$r_p=r_k+t \tag{3.13}$$

Os valores de t são normalmente obtidos a partir da isoterma de adsorção para um material não poroso com superfície similar a do sólido estudado.

Fica claro que as informações obtidas pela técnica de sorção de gás são muitas vezes imprecisas e só podem ser obtidas mediante a idealização dos poros. Contudo, esta técnica fornece informações qualitativas importantes na caracterização de sólidos. Além disso, é uma das poucas técnicas não destrutivas que permite a investigação da mesoporosidade.

3.3 Ressonância Magnética Nuclear[(2)]

Propriedades do Operador momento angular

A propriedade de spin das partículas foi demonstrada experimentalmente por Stern-Gerlach[105] e sua interpretação foi primeiramente proposta por G. Uhlenbeck e S. Goudsmit, em 1925.[106] Em 1927 Dirac demonstrou que o spin pode ser obtido da solução da equação de Schrödinger considerando termos relativísticos na energia (equação de Fermi-Dirac).[106] O spin dos núcleos é responsável pelo momento magnético intrínseco destes. O momento magnético dos núcleos pode ser relacionado ao operador momento angular total, $\hat{\vec{J}}$, por:

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma_N \hat{\vec{J}} = \gamma_N \hbar \hat{\vec{I}} \tag{3.14}$$

onde γ_N é o fator giromagnético, específico para cada núcleo, e $\hat{\vec{I}}$ é o operador adimensional análogo ao operador momento angular total $\hat{\vec{I}} = \hat{I}_x \vec{i} + \hat{I}_y \vec{j} + \hat{I}_z \vec{k}$.

Relacionando os observáveis com os auto-estados de um operador podemos escrever as equações de autovalores para $\hat{I}^2$ e $\hat{I}_z$, de modo que:

$$\left.\begin{array}{l} \hat{I}^2 \left| I, m_I \right\rangle = I\left(I+1\right)\left| I, m_I \right\rangle \\ \hat{I}_z \left| I, m_I \right\rangle = m_I \left| I, m_I \right\rangle \end{array}\right\}; \quad \begin{array}{l} I = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, 2, \tfrac{5}{2} \ldots \\ m_I \in \{-I, -I+1, \ldots, I-1, I\} \end{array} \tag{3.15}$$

onde m_I é o número quântico orientacional e I o número quântico de spin de um determinado núcleo, o qual depende da relação entre prótons e nêutrons presentes nesse. As relações de comutação entre os operadores de spin nuclear são:

$$\begin{cases} \left[\hat{I}_x, \hat{I}_y\right] = i\hat{I}_z \\ \left[\hat{I}_y, \hat{I}_z\right] = i\hat{I}_x \\ \left[\hat{I}_z, \hat{I}_x\right] = i\hat{I}_y \end{cases} \text{ e } \begin{cases} \left[\hat{I}^2, \hat{I}_x\right] = 0 \\ \left[\hat{I}^2, \hat{I}_y\right] = 0 \\ \left[\hat{I}^2, \hat{I}_z\right] = 0 \end{cases} \tag{3.16}$$

É útil definir os operadores de levantamento e abaixamento dos estados $\hat{I}_+$ e $\hat{I}_-$:

---

(2) Esta seção baseia-se no livro editado por Melinda J. Duer.104 DUER, M. J. **Solid-state NMR spectroscopy principles and applications**. Oxford: Blackwell Science Ltd., 2005.

$$\begin{aligned}\hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y \\ \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y\end{aligned} \; ; \quad \begin{aligned}\hat{I}_x &= \frac{\hat{I}_+ + \hat{I}_-}{2} \\ \hat{I}_y &= \frac{\hat{I}_+ - \hat{I}_-}{2i}\end{aligned} \tag{3.17}$$

Para os quais as seguintes relações são válidas:

$$\begin{aligned}\hat{I}_+ \left| I, m_I \right\rangle &= \left[I\left(I+1\right) - m_I\left(m_I+1\right)\right]^{1/2} \left| I, m_I + 1 \right\rangle \\ \hat{I}_- \left| I, m_I \right\rangle &= \left[I\left(I+1\right) - m_I\left(m_I-1\right)\right]^{1/2} \left| I, m_I - 1 \right\rangle\end{aligned} \tag{3.18}$$

Efeito Zeeman:

A interação entre o spin magnético de um núcleo e um campo magnético externo $\vec{B}_0$ é conhecida como interação Zeeman. O Hamiltoniano e os autovalores da energia de interação Zeeman são dados por:

$$\hat{H}_0 = -\hat{\vec{\mu}}.\vec{B}_0 = -\gamma_N \hbar B_0 \hat{I}_z \tag{3.19}$$

$$\hat{H}_0 \left| I, m_I \right\rangle = E \left| I, m_I \right\rangle = -\vec{\mu}.\vec{B}_0 \left| I, m_I \right\rangle = -\mu_z B_0 \left| I, m_I \right\rangle = -\gamma_N \hbar m_I B_0 \left| I, m_I \right\rangle \tag{3.20}$$

onde z é definido pela direção de B_0 e E é a chamada energia Zeeman. A solução da equação de Schrödinger dependente do tempo para um núcleo é dada por:

$$\left| \psi_{I,m_I}(t) \right\rangle = \left| I, m_I \right\rangle e^{-(i/\hbar)E_m t} = \left| I, m_I \right\rangle e^{i\gamma_N m_I B_0 t} \tag{3.21}$$

O valor médio das componentes do momento magnético do núcleo sob influência de um campo magnético pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}\left\langle \mu_{x,y,z} \right\rangle (t) &= \sum_{m_I', m_I} c_{m_I'}{}^* c_{m_I} \left\langle \psi_{I,m_I'}(t) \right| \mu_{x,y,z} \left| \psi_{I,m_I}(t) \right\rangle = \\ &= \sum_{m_I', m_I = -I}^{I} \gamma_N \hbar c_{m_I'}{}^* c_{m_I} \left\langle I, m_I' \right| I_{x,y,z} \left| I, m_I \right\rangle e^{(i/\hbar)(E_{m'} - E_m)t}\end{aligned} \tag{3.22}$$

onde, c_m e $c_{m'}^*$ são os coeficientes de normalização dos estados da partícula. O valor médio do momento magnético de um núcleo, sob ação de um campo $\vec{B}_0$, pode ser calculado utilizando os operadores levantamento e abaixamento, resultando em:

$$\begin{aligned}\langle\mu_x\rangle(t) &\sim \hbar\gamma_N \cos(\phi+\omega_0 t)\\ \langle\mu_y\rangle(t) &\sim -\hbar\gamma_N \sin(\phi+\omega_0 t)\\ \langle\mu_z\rangle(t) &\sim \hbar\gamma_N\end{aligned} \tag{3.23}$$

$\omega_0 = -\gamma_N B_0$ é conhecida como frequência de Larmor. O campo magnético aplicado ao núcleo remove a degenerescência dos estados Zeeman (representado pelos números quânticos m_I), criando um momento magnético estático e quantizado no eixo *z* e que precessiona no plano transversal (*x*,*y*).

Para descrever um sistema de N núcleos, é conveniente utilizar o operador densidade:

$$\hat{\rho}(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \tag{3.24}$$

sendo $|\Psi(t)\rangle$ a função total do sistema. O valor esperado de um observável $\hat{A}$ pode ser descrito em termos do operador densidade como:

$$\langle\hat{A}\rangle(t) = Tr\left(\hat{A},\hat{\rho}(t)\right) \tag{3.25}$$

A quebra de degenerescência dos estados Zeeman leva a magnetização da amostra na direção do campo aplicado. Em uma amostra com *N* núcleos não interagentes e volume *V*, sob ação de um campo magnético B_0 e na temperatura *T*, a magnetização na direção *z*, paralela ao campo magnético, no regime de altas temperaturas ($\frac{E_{m_I}}{KT} << 1$, válido em condições normais do experimento de RMN até 2 K) é dada por:

$$\begin{gathered}\langle\hat{M}_z\rangle = \frac{N}{V}\sum_{m_I=-I}^{I}\left(\frac{1+{}^{\gamma_N\hbar B_0 m_I}\!/_{KT}}{2I+1}\right)\gamma\hbar m_I = \frac{N}{V}\sum_{m_I=-I}^{I}\frac{\gamma_N{}^2\hbar^2 m_I{}^2 B_0}{(2I+1)KT}\\ \langle\hat{M}_z\rangle = \frac{N}{V}\frac{\gamma_N{}^2\hbar^2 B_0 I(I+1)}{3KT}\end{gathered} \tag{3.26}$$

que é a lei de Curie para a magnetização de um conjunto de spins não interagentes.

Um experimento simples de RMN é realizado a partir da aplicação de campo magnético intenso[(3)] e uniforme na amostra. A interação com o campo separa os níveis de energia dos spins e gera magnetização no eixo definido como z. Um pulso de radiofrequência, com frequência próxima a de Larmor, é então aplicado de modo a girar a magnetização para um eixo perpendicular à z. Enquanto precessiona, essa magnetização também decai no tempo, gerando um campo magnético variável detectado por uma espira.

[(3)] Comparado à campos magnéticos internos da amostra.

O efeito do pulso de radiofrequência

Quando um pulso eletromagnético linearmente polarizado com amplitude de campo magnético $B_1(t)$ é aplicado ao sistema, é possível separá-lo em componentes circulares de frequência igual à frequência do pulso (ω_{rf}). Uma das componentes gira no sentido da precessão da magnetização e a outra no sentido oposto. Pode-se demonstrar que somente a componente no sentido da magnetização precisa ser considerada para a descrição da influência do pulso.[104] O Hamiltoniano do sistema considerando as interações Zeeman e o pulso eletromagnético, é dado por:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_0 + \hat{\mathrm{H}}_1(t) \tag{3.27}$$

onde,

$$\hat{\mathrm{H}}_1 = -\vec{\mu}.\vec{B}_1 \cong -\gamma_N B_1\left[\hat{I}_x \cos\left(\omega_{rf}t + \phi_E\right) + \hat{I}_y \, sen\left(\omega_{rf}t + \phi_E\right)\right] \tag{3.28}$$

é dado em unidades de frequência, e sendo ω_{rf} a frequência do pulso eletromagnético, e φ_E o fator de fase da onda incidente na amostra.

O Hamiltoniano acima é dependente do tempo, o que causa complicações na determinação da evolução do sistema enquanto o pulso é aplicado. É, portanto útil escrever os operadores em um sistema de referência que precessiona com frequência ω_{rf} em torno do eixo *z*. Neste referencial temos que a dependência temporal de H_1 é removida. Os operadores Hamiltoniano e densidade no referencial girante são:

$$\hat{\tilde{\mathrm{H}}}(t) = \hat{R}_z(\varphi)^{-1}\hat{\mathrm{H}}(t)\hat{R}_z(\varphi) - \omega_{rf}I_z = \hat{R}_z(-\varphi)\hat{\mathrm{H}}(t)\hat{R}_z(\varphi) - \omega_{rf}\hat{I}_z \tag{3.29}$$

$$\hat{\tilde{\rho}}(t) = \hat{R}_z(\varphi)^{-1}\hat{\rho}(t)\hat{R}_z(\varphi) = \hat{R}_z(-\varphi)\hat{\rho}(t)\hat{R}_z(\varphi) \tag{3.30}$$

onde $\varphi = \omega_{rf}t + \varphi_{rf}$, o símbolo ~ é usado para indicar os operadores que se encontram no eixo de referência de precessão do campo e $\hat{R}_z(\varphi) = \exp\left(-i\varphi\hat{I}_z\right)$ é o operador de rotação.

O termo $\hat{\tilde{\mathrm{H}}}_0$ no novo sistema de referência pode ser escrito como:

$$\hat{\tilde{\mathrm{H}}}_0 = \omega_0\hat{R}_z(\varphi)^{-1}\hat{I}_z\hat{R}_z(\varphi) - \omega_{rf}\hat{I}_z = \left(\omega_0 - \omega_{rf}\right)\hat{I}_z = \Omega_0\hat{I}_z \tag{3.31}$$

A frequência da onda eletromagnética escolhida deve diferir por um valor muito pequeno da frequência de Larmor ω_0 (condição de ressonância). Ressalta-se que interações magnéticas internas do sistema podem mudar ligeiramente a frequência de precessão da magnetização em relação à frequência de Larmor.

No novo eixo de referência tem-se que $\hat{\mathrm{H}}_1(t)$ é dado por:

$$\hat{\tilde{\mathrm{H}}}_1(t) = \gamma_N B_1 \left[\hat{I}_x \cos(\varphi_P) + \hat{I}_y \, sen(\varphi_P) \right] \tag{3.32}$$

O ângulo φ_P é relacionado pela fase do eixo de referência e pela fase do pulso emitido. O Hamiltoniano total, no sistema de referência que rotaciona em torno de *z*, é:

$$\hat{\tilde{\mathrm{H}}} = \Omega_0 \hat{I}_z + \gamma_N B_1 \left[\hat{I}_x \cos(\varphi_P) + \hat{I}_y \, sen(\varphi_P) \right] \tag{3.33}$$

Para $\omega_{ref} \cong \omega_0$ (ou seja, $\Omega_0 \cong 0$) e $\varphi_P = 0$ o Hamiltoniano final no eixo de rotação pode ser escrito como:

$$\hat{\tilde{\mathrm{H}}} \cong \gamma_N B_1 \hat{I}_x = \omega_{nut} \hat{I}_x \tag{3.34}$$

Sendo que $\omega_{nut} = \gamma_N B_1$ é a frequência de nutação. A escolha de $\varphi_P = 0$ gera o pulso que por convenção está na direção x. O análogo serve para o pulso na direção y, com $\varphi_P = \pi/2$. Esta definição é utilizada para $\gamma_N > 0$.

Para descrever a evolução do sistema sob um pulso em x, consideremos que o sistema parte do tempo $t_0 = 0$ onde a matriz densidade se encontra em equilíbrio devido ao campo estático inicial $\vec{B}_0$ adicionado pelo campo $\vec{B}_1$ durante o intervalo de tempo $t_0 \to t_1$. A evolução do operador densidade é dada pela solução da equação de Liouville-von Neumann para Hamiltoniano independente do tempo, e pode ser escrita como:

$$\hat{\tilde{\rho}}(t_1) = \exp\left(i\hat{\tilde{\mathrm{H}}} t_1\right) \hat{\tilde{\rho}}(t_0) \exp\left(-i\hat{\tilde{\mathrm{H}}} t_1\right) \tag{3.35}$$

em que $\hat{\rho}(t_0)$ é o operador densidade no equilíbrio (análogo à lei de Curie):

$$\hat{\rho}(t_0) = \hat{\tilde{\rho}}(t_0) = \frac{1}{(2I+1)} \hat{1} + \frac{\gamma_N \hbar B_0}{(2I+1) KT} \hat{I}_z \tag{3.36}$$

A evolução do operador densidade no intervalo de tempo $t_0 \to t_1$ é dada por:

$$\hat{\tilde{\rho}}(t_1) = \frac{1}{(2I+1)}\hat{1} + \frac{\gamma_N \hbar B_0}{(2I+1)KT}\left[\hat{I}_z \cos(\omega_{nut} t_1) + \hat{I}_y sen(\omega_{nut} t_1)\right] \tag{3.37}$$

Portanto, pulsos de $\omega_{nut} t_1 = \pi/2$ e $\omega_{nut} t_1 = \pi$ geram magnetização no eixo y e –z, respectivamente. Esses pulsos são convencionados como 90º$_x$ ou $(\pi/2)_x$ e 180º$_x$ ou $(\pi)_x$

Após uma sequência de pulsos, um vetor de magnetização é criado e observa-se a evolução do sistema devido as suas interações sob ação do campo magnético B_0. A essa evolução temporal dá-se o nome de FID (do inglês *free induction decay*), ou decaimento livre da magnetização. O comportamento da magnetização após um pulso ou uma sequência de pulsos é o que representa um experimento de RMN.

A um determinado tempo τ, após t_1, considerando $\hat{\tilde{\mathrm{H}}} = \Omega_0 \hat{I}_z$, a evolução do operador densidade é dada por:

$$\hat{\tilde{\rho}}(\tau) = \exp\left(-i\hat{\tilde{\mathrm{H}}}\tau\right)\hat{\tilde{\rho}}(t_1)\exp\left(i\hat{\tilde{\mathrm{H}}}\tau\right) = \hat{R}_z(\Omega_0\tau)\hat{\tilde{\rho}}(t_1)\hat{R}_z(-\Omega_0\tau) \tag{3.38}$$

Para um experimento de pulso simples, ou seja, um único pulso de $(\pi/2)_x$ em um sistema de spin, temos que:

$$\hat{\tilde{\rho}}(\tau) = \frac{1}{(2I+1)}\hat{1} + \frac{1}{(2I+1)KT}\gamma_N \hbar B_0\left[\hat{I}_y \cos(\Omega_0\tau) - \hat{I}_x sen(\Omega_0\tau)\right] \tag{3.39}$$

Esse termo representa que a magnetização oscila com frequência Ω_0 no sistema de referência. Deve-se também levar em consideração que a magnetização gerada no sistema após os pulsos tende a restabelecer sua população de equilíbrio. O retorno da magnetização à condição de equilíbrio é influenciado por interações do sistema e é descrito pelos tempos de relaxação. Os termos de decaimento da magnetização são incluídos na equação de Bloch da magnetização. Para a magnetização transversal (plano *xy*) o tempo de relaxação é definido por T_2, chamado também de tempo de relaxação spin-spin. Considerando a não-homogeneidade do campo estático B_0, a relaxação transversal obtida é dada por T_2^*, com $1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_{n-ho}$, sendo $1/T_{n-ho}$ a contribuição devido a não homogeneidade de B_0. Para a magnetização longitudinal (ao longo do eixo z) o tempo de relaxação é comumente definido por T_1, também conhecido como tempo de relaxação spin-rede. Em sólidos, de modo geral, têm-se que

$T_2 << T_1$. O decaimento da magnetização no sistema de referência do laboratório, após um pulso de $\left(\pi/2\right)_x$, detectado numa espira, é dado por:

$$V_{espira} \sim \omega_0 \cos\left(\omega_0 \tau\right) \exp\left(-\tau / T_2^*\right) \tag{3.40}$$

que é uma função oscilatória que decai assintoticamente pela exponencial.

O decaimento da magnetização transversal pode ser avaliado como uma perda de coerência dos spins, devido a diferentes interações e flutuações de campo observadas por núcleos distintos. A difusão da magnetização transversal em um experimento de RMN por pulso simples é ilustrada na Figura 9.

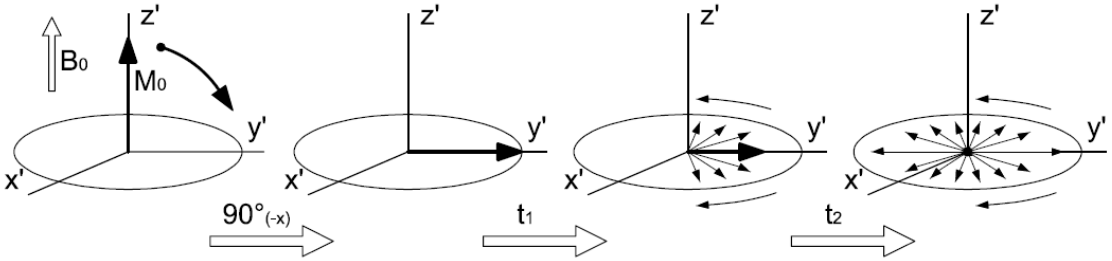


Figura 9 - Dispersão no tempo da magnetização transversal em coordenadas de rotação (ω_0) após um pulso de 90^0.

A tensão gerada na espira tem frequência muito alta (da ordem de 10^2 MHz) para os componentes eletrônicos que digitalizam o sinal, os ADC's (*Analogue-digital converters*). Para superar esse problema, o sinal é enviado para um "*mixer*" que multiplica o sinal da FID pelo de uma onda eletromagnética de frequência ω_{ref} (frequência de referência), de modo a transformar o sinal de saída em:

$$V_{FID} \sim \cos\left(\Omega \tau\right) \exp\left(-\tau / T_2^*\right) \tag{3.41}$$

com $\Omega = \omega_0 - \omega_{ref}$. Isto reduz substancialmente a frequência do sinal de saída (de MHz para kHz).

No caso de amostras que possuem *W* tipos de núcleos observados não magneticamente equivalentes, por exemplo, a expressão de FID é dada por:

$$s(\tau)_{FID} \sim \sum_{p=1}^{W} A_p \cos\left[i\left(\Omega_p \tau - \varphi_{rec} - \varphi_{dig}\right)\right] \exp\left(- \tau / T_{2,p}^{*} \right) \tag{3.42}$$

onde p corre sobre todos os átomos observados não equivalentes magneticamente, A_p é a amplitude do sinal devido a população de cada sítio atômico e φ_{rec} e φ_{dig} são fases adicionadas pelo sistema eletrônico de recepção do sinal.

A análise do FID através da Equação (3.42) é inconveniente, tanto do ponto de vista do cálculo do decaimento da amplitude do sinal quanto da determinação da frequência de evolução da magnetização. O caso se agrava para a observação de várias frequências na mesma janela de FID observável. Esse inconveniente pode ser contornado através da transformada de Fourier do FID. A parte real da transformada de Fourier da FID é conhecida como espectro de RMN e seus picos representam o deslocamento de frequência com largura dada pelo tempo de decaimento do FID.

Interações internas e seus efeitos nos espectros de RMN

Além das interações relacionadas aos campos externos ($\vec{B}_0$ e $\vec{B}_1$), em que a população inicial dos estados de spin é manipulada, interações internas devido ao ambiente químico dos átomos podem influenciar suas frequências de precessão, além de atribuir um alargamento de faixa de frequências devido a interações anisotrópicas. Como essas variações de frequência surgem de vários campos magnéticos e elétricos na vizinhança do núcleo, elas contêm valiosas informações do ponto de vista estrutural e de ligação. A consideração de interações do sistema é obtida a partir de adição de termos no Hamiltoniano. Os termos complementares são o deslocamento químico $\left(\hat{\mathrm{H}}_{CS}\right)$ e a interação dipolo-dipolo $\left(\hat{\mathrm{H}}_{IS}\right)$, seja homonuclear ou heteronuclear. Outras interações como de quadrupolo elétrico, acoplamento J e com centros paramagnéticos são irrelevantes para este trabalho, uma vez que somente observáveis de spin ½ (não possuem momento elétrico de quadrupolo) foram investigados e sem a presença de íons paramagnéticos. Além disso, nos experimentos realizados, pode-se desconsiderar acoplamento J.

Deslocamento químico

A interação de deslocamento químico é causada por um campo induzido pelos elétrons próximos do núcleo na presença de um campo magnético externo, produzindo um "campo adicional" ao aplicado. Esse campo adicional altera levemente a frequência de precessão do momento magnético do núcleo. Tipicamente o campo induzido pelos elétrons é bem pequeno quando comparado ao campo externo (10^{-4} vezes $\vec{B}_0$), porém esta variação é suficiente para ser detectada nos experimentos de RMN. O termo do Hamiltoniano devido a essa interação é dado por:

$$\hat{\mathrm{H}}_{CS} = \gamma_N \hat{\vec{I}}.\overleftrightarrow{\sigma}.\vec{B}_0 \tag{3.43}$$

onde $\overleftrightarrow{\sigma}$ é o tensor de deslocamento químico. O tensor $\overleftrightarrow{\sigma}$ pode ser separado em termos isotrópicos e anisotrópicos $\overleftrightarrow{\sigma} = \overleftrightarrow{\sigma}_{ISO} + \overleftrightarrow{\sigma}_{ANISO}$.[104] Em condições de rotação em ângulo mágico (ver próxima seção) o termo anisotrópico é negligenciável, o que torna o Hamiltoniano:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}_0 + \hat{\mathrm{H}}_{CS} = -\gamma_N B_0 \hat{I}_z (1 - \sigma_{ISO}) \tag{3.44}$$

Esse termo implica em uma alteração na frequência de precessão da magnetização devido a variações locais do campo, ou seja:

$$\begin{aligned} \upsilon &= -\gamma_N B_0 (1 - \sigma_{zz}) \\ \sigma_{ISO} &= \frac{\upsilon_0 - \upsilon_{CS}}{\upsilon_0} \end{aligned} \tag{3.45}$$

Em geral a frequência de ressonância do átomo livre (υ_0) é de difícil obtenção. Usa-se, portanto, uma referência conveniente. Desse modo, temos para uma referência:

$$\hat{\mathrm{H}} = -\gamma_N B_0 \hat{I}_z (1 - \sigma_{REF}) \tag{3.46}$$

$$\upsilon_{REF} = \upsilon_0 (1 - \sigma_{REF}) \tag{3.47}$$

Para a amostra observada:

$$\hat{\mathrm{H}} = -\gamma_N B_0 \hat{I}_z (1 - \sigma_{REF}) + \gamma_N B_0 \hat{I}_z (\sigma - \sigma_{REF}) \tag{3.48}$$

Redefinindo o fator giromagnético $\gamma'_N = (1 - \sigma_{REF})\gamma_N$, temos que o termo de desvio químico, diretamente relacionado à referência é dado por:

$$\hat{\mathrm{H}} = -\gamma'_N B_0 (1+\delta)\hat{I}_z \tag{3.49}$$

Portanto, o desvio químico pode ser escrito como:

$$\delta = \frac{\sigma - \sigma_{REF}}{1-\sigma_{REF}} \rightarrow \delta_{ppm} = \frac{(\upsilon - \upsilon_{REF})}{\upsilon_{REF}} \times 10^6 \tag{3.50}$$

Deste modo, observa-se um deslocamento de frequência específico para cada ambiente químico, que pode ser assinado por referência a ambientes similares ou pelo método *ab initio*. Esse princípio é utilizado neste trabalho para a análise dos espectros de ^{1}H, ^{29}Si e ^{13}C. Um quadro de deslocamento químico para espécies orgânicas comuns dos núcleos de ^{1}H e ^{13}C usando tetrametilsilano (TMS) como referência de frequência a 0 ppm é apresentado na Figura 10.

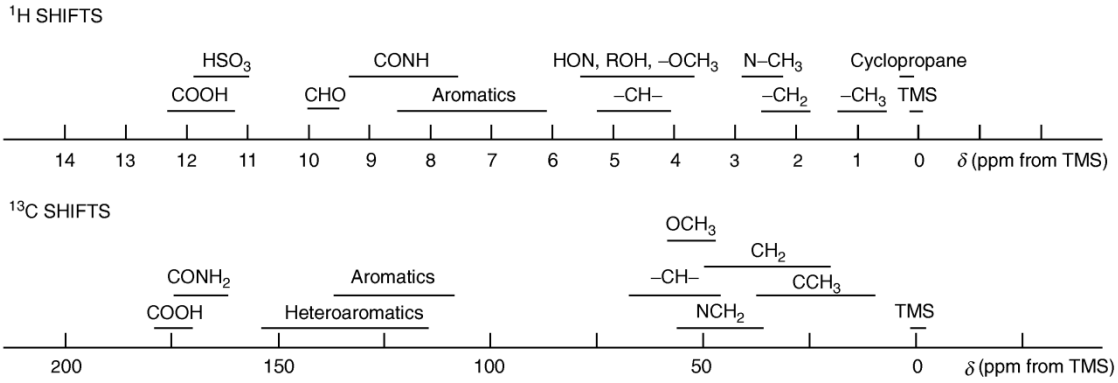


Figura 10 - Diagrama de deslocamentos químicos de espécies orgânicas comuns para os núcleos ^{1}H e ^{13}C.[106]

Interação dipolo-dipolo

O momento de dipolo de um núcleo é responsável pelo surgimento de um campo magnético que é percebido por outros núcleos próximos ao primeiro. Esta interação é conhecida como interação de dipolo-dipolo e seu operador Hamiltoniano é dado por:

$$\hat{\mathrm{H}}_{IS} = \hat{I} \cdot \tilde{D} \cdot \hat{S} \tag{3.51}$$

onde $\tilde{D}$ é o tensor de dipolo magnético,

$$D = d_{IS}\begin{bmatrix} (r^2-3x^2)/r^2 & -3xy/r^2 & -3xz/r^2 \\ -3xy/r^2 & (r^2-3y^2)/r^2 & -3yz/r^2 \\ -3xz/r^2 & -3yz/r^2 & (r^2-3z^2)/r^2 \end{bmatrix} \tag{3.52}$$

com $d_{IS} = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\gamma_I\gamma_S}{r_{IS}^3}\hbar$.

No sistema de referência do laboratório, $\hat{\mathrm{H}}_{IS}$ pode ser escrito como:

$$\hat{\mathrm{H}}_{IS} = d_{IS}(\hat{A}+\hat{B}+\hat{C}+\hat{D}+\hat{E}+\hat{F}) \tag{3.53}$$

onde:

$$\hat{A} = -(3\cos^2\theta - 1)\hat{I}_z\hat{S}_z \tag{3.54}$$

$$\hat{B} = -\tfrac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)(\hat{I}_z\hat{S}_z - \hat{I}\cdot\hat{S}) = \tfrac{1}{4}(3\cos^2\theta-1)(\hat{I}_+\hat{S}_- - \hat{I}_-\hat{S}_+) \tag{3.55}$$

$$\hat{C} = \hat{D}^* = -\tfrac{3}{2}sen\theta\cos\theta e^{-i\phi}(\hat{I}_z\hat{S}_+ + \hat{I}_+\hat{S}_z) \tag{3.56}$$

$$\hat{E} = \hat{F}^* = -\tfrac{3}{4}sen^2\theta e^{-i2\phi}\hat{I}_+\hat{S}_+ \tag{3.57}$$

sendo θ e ϕ os ângulos entre os eixos de orientação dos dipolos.

Para analisar os termos deve-se observá-los no sistema de referência girante:

$$\hat{\tilde{\mathrm{H}}}_{IS}(\tau) = \exp\left(i\omega_{0,I}t\hat{I}_z + i\omega_{0,S}t\hat{S}_z\right)\hat{\mathrm{H}}_{IS}\exp\left(-i\omega_{0,I}t\hat{I}_z - i\omega_{0,S}t\hat{S}_z\right) \tag{3.58}$$

Fazendo a transformação das coordenadas, vemos que: A se torna estacionário, B se torna oscilatório em $\omega_{0,I}-\omega_{0,S}$, C e D se tornam oscilatórios em $\omega_{0,I}$ ou $\omega_{S,I}$ e E e F se tornam oscilatórios em $\omega_{0,I}+\omega_{0,S}$. Nota-se que os termos C, D, E e F possuem frequência muito distinta da frequência de precessão da magnetização de I ou S e, considerando as medidas realizadas neste trabalho, esses termos podem ser negligenciados. Já a componente B deve ser considerada quando $\omega_{0,I}-\omega_{0,S} \ll d_{IS}$ (caso homonuclear) ou quando no caso heteronuclear, força-se $\omega_{0,I} \cong \omega_{0,S}$ (acoplamento heteronuclear). Esses termos são importantes para experimentos de polarização cruzada (acoplamento heteronuclear) utilizando-se desacoplamento ^{1}H-^{13}C na coleta da FID. Do mesmo modo, o termo de acoplamento homonuclear está relacionado à redução de resolução nos espectros de ^{1}H apresentados. Esse efeito tem maior importância para sítios de menor mobilidade de prótons em estado sólido ou em interfaces sólido/líquido.

Técnicas experimentais de RMN em sólidos

Eco de spin (Hahn echo)

O primeiro experimento com sequência de pulsos foi proposto por E. Hahn em 1950 e hoje é conhecido como Hahn eco. Ele previu corretamente que aplicando uma sequência de pulsos de 90^{o}_{y}-τ-180^{o}_{y}-τ se observaria um eco do decaimento da magnetização de um pulso simples. O objetivo do experimento era medir o tempo de relaxação spin-spin, T_2, em amostras líquidas. Hahn percebeu que através dessa sequência de pulsos seria possível excluir do experimento a não homogeneidade do campo aliada ao processo de difusão das partículas para extrair corretamente T_2.[104] As componentes da magnetização em coordenadas de referência após um experimento de Hahn eco podem ser encontradas na Figura 11. Após um pulso de 90^0, as componentes da magnetização de maior e menor frequência que ω_{ref} passam a dispersar no tempo. Essa dispersão é também devida a não homogeneidade do campo B_0. Após um tempo t_1, o pulso subseqüente (de 180^0) é aplicado e as componentes da magnetização são invertidas; passado um tempo t_1, a situação inicial ao pulso simples é retomada, ou seja, há um eco da magnetização. Porém, termos de não homogeneidade do campo magnético não são refocados. O mesmo acontece para compostos com frequência de nutação muito distintas da observada. Isso significa que componentes da sonda e do rotor tornam-se negligenciáveis no espectro resultante. Essa técnica é especialmente útil quando há presença muito intensa de prótons da sonda como sinal de fundo, uma vez que o experimento de RMN é bastante sensível na detecção de prótons.

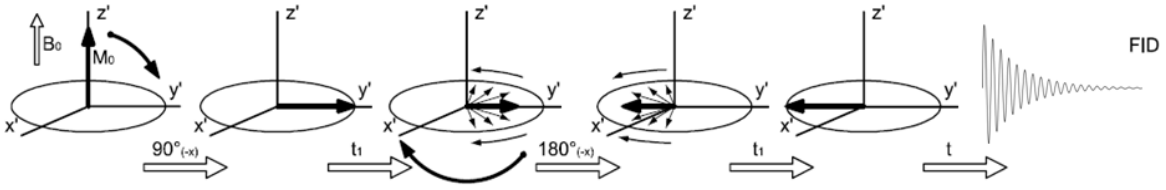


Figura 11 - Esquema da magnetização transversal e suas componentes após a sequência de pulsos de Hahn eco: 1) Magnetização inicial; 2) após pulso de 90°(-x); 3) após um tempo de evolução t_1; 4) após um pulso de 180°(-x); 5) após o tempo de evolução t_1, com o re-foco da magnetização inicial; 6) procedimento de coleta da FID no experimento de RMN.

Polarização cruzada

A ideia do experimento de polarização cruzada é transferir polarização de um sistema de spins de alta sensibilidade e baixo tempo de relaxação spin-rede (T_1), por exemplo ^{1}H e ^{19}F para um sistema de baixa sensibilidade ou longos tempos de relaxação, como ^{13}C, ^{31}P, ^{15}N, entre outros. A transferência de magnetização ocorre através do termo de "flip-flop" da interação de dipolo-dipolo B, na condição de $\omega_{0,I} \cong \omega_{0,S}$ (ou seja, $\lambda_{0,I} B_{1I} \cong \lambda_{0,S} B_{1S}$ conhecida como condição de Hartmann-Hahn).[107] Em sistemas híbridos constantemente encontra-se núcleos de baixa abundância como ^{13}C (abundância natural de 1,1%) cercado de prótons que estão acoplados uns aos outros. Para um sistema de tal complexidade, seria impossível resolver a equação de Liouville von Neumann. Porém, podemos analisar qualitativamente em um sistema de transferência de polarização.

A transferência da magnetização acontece a partir do "travamento" da magnetização dos núcleos envolvidos, que ocorre quando se impõe que ambas as espécies de spins precessionem na mesma frequência de nutação,

$$\upsilon_1(I) = \upsilon_1(S) \rightarrow \gamma_I B_1^I = \gamma_S B_1^S \tag{3.59}$$

conhecida como condição de Hartmann Hahn.[104] Nessa condição, os spins de natureza distintas se encontram no mesmo nível de energia, de modo que os termos de "*flip-flop*" do acoplamento heteronuclear dipolar no hamiltoniano (ou seja, os termos $\hat{I}_{\pm}\hat{S}_{\mp}$) passam a governar a troca orientacional dos spins e, portanto, favorecem a transferência da magnetização. Isso é realizado a partir de um pulso de $(\pi/2)$ nos spins de maior abundância, (*S*), seguido por pulsos simultâneos nos spins *I* e *S* durante um tempo de contato "térmico" de spins (da ordem de ms) e finalmente observando-se o decaimento da magnetização no canal dos spins *I*. Quando em rotação por ângulo mágico, a condição de Hartmann Hahn passa a ser modulada em:

$$\gamma_I B_1^I = \gamma_S B_1^S + n\upsilon_R \tag{3.60}$$

onde υ_R é a frequência de rotação MAS.[104] Entretanto, uma vez que as condições de MAS atenuam o acoplamento dipolar, o mesmo ocorre com os processos de transferência de magnetização, o que muitas vezes limita a frequência MAS do experimento.

Rotação em ângulo mágico (MAS)

Na descrição do deslocamento químico e da interação dipolo-dipolo, observou-se que vários termos angulares devem ser considerados. Os espectros resultantes são demasiado complexos e contém informações de várias interações, cujos efeitos são difíceis de separar. Parte dos termos anisotrópicos é suprimida via rotação da amostra em ângulo mágico (54,7º). Essa rotação introduz uma dependência temporal no Hamiltoniano.

De modo geral, as interações podem ser escritas através de um termo isotrópico, um termo anisotrópico proporcional à $\left[3\cos^2\left(\theta_{rot}\right)-1\right]$ e um termo dependente do tempo. Para $\theta_{rot.}$ = 54,7º, o termo anisotrópico anula-se, enquanto o termo dependente do tempo anula-se para $\tau_r \Delta\upsilon << 1$,[104] sendo τ_r o período de rotação da amostra em ângulo mágico e $\Delta\upsilon$ é a largura do espectro. Para condições onde $\tau_r \Delta\upsilon \geq 1$, linhas satélites aparecem nos intervalos $\upsilon_{sat} = 1/\tau_r$.

As condições de MAS suprimem as interações anisotrópicas de deslocamento químico e de dipolo-dipolo heteronuclear, porém as condição necessária de $\tau_r \Delta\upsilon << 1$ podem não ser atingidas em interações do tipo dipolo-dipolo homonuclear, acarretando em um alargamento do espectro em isótopos de alta concentração (como ^{1}H por exemplo).

4 FOTOFÍSICA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Denomina-se material luminescente toda substância capaz de emitir luz quando estimulada. A natureza desse estímulo determina o tipo da luminescência; por exemplo, tem-se fotoluminescência quando a excitação é feita através da absorção de luz, eletroluminescência é a resposta a um estímulo elétrico, quimioluminescência, por sua vez, é a emissão de luz devido a uma reação química, entre outros. Os complexos utilizados na preparação dos materiais híbridos aqui descritos apresentam tanto fotoluminescência quanto eletroluminescência, entretanto apenas as propriedades fotoluminescentes desses foram exploradas, de forma que esta seção dará ênfase a esse tipo de luminescência.

Transições eletrônicas moleculares:[(4)]

Os complexos metálicos apresentam uma estrutura eletrônica em que ligantes e metais podem contribuir para formação de estados ocupados e não ocupados. Vários processos, radiativos ou não, podem levar à transição de elétrons. O diagrama representado na Figura 12, também conhecido como diagrama de Jablonski, sumariza esses processos. Os estados descritos pela letra “S” são estados singletos, nos quais os elétrons possuem spins anti-paralelos, e aqueles descritos pela letra “T” são tripletos, nos quais os elétrons possuem spins paralelos.

Quando uma molécula absorve luz ela sai de seu estado fundamental e passa para um estado excitado. Esse processo pode ser considerado instantâneo (intervalos de tempo da ordem de femtosegundos) e ocorre sem que haja deslocamento dos núcleos envolvidos, portanto essas transições são ditas “verticais”.[110,111]

---

(4) Essa seção foi escrita baseada nos livros Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction108 TURRO, N. J., RAMAMURTHY, V., SCAIANO, J. C. **Principles of molecular photochemistry: an introduction**. Sausalito, California: University Science Books, 2009. 495. e Principles of Fluorescence Spectroscopy.109 LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 2nd. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.

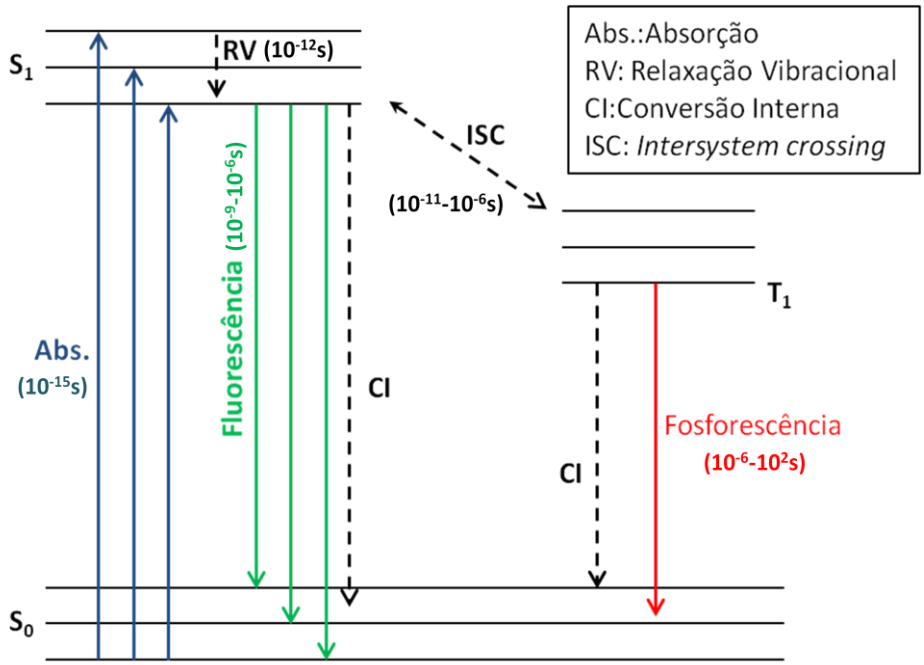


Figura 12 - Diagrama de Jablonsky com as transições possíveis e o intervalo de tempo médio em que cada uma ocorre.

Uma molécula é capaz de absorver luz quando irradiada por fótons cuja energia é equivalente a diferença de energia entre o estado fundamental, HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*), e um estado eletrônico de mais alta energia, normalmente o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Em geral, a diferença de energia entre o estado fundamental e qualquer outro estado eletrônico é grande quando comparado com a energia térmica, o que torna impossível a população de um estado de mais alta energia através de flutuações térmicas. Tem-se ainda que, dado a proximidade entre os níveis vibracionais e a rapidez com que ocorre a absorção de um fóton, logo após a absorção de luz a molécula encontra-se num estado excitado eletrônico e vibracional. Em geral, o elétron decai rapidamente para o estado vibracional de mais baixa energia dentro do estado eletrônico excitado, sendo esse processo conhecido como relaxação vibracional. Devido à rapidez do processo de relaxação, normalmente só é observada emissão a partir do estado vibracional de mais baixa energia.

O retorno da molécula ao estado fundamental pode ocorrer radiativa ou não radiativamente, e mediante transições em que há ou não mudanças na orientação de spins. Fluorescência é o processo radiativo correspondente a transições eletrônicas em que não há mudança de spin. Esse processo ocorre em intervalos de tempo que variam de nano a

microssegundos e compete com o processo não radiativo conhecido como conversão interna (CI). A conversão interna é a conversão de energia eletrônica em energia vibracional a qual, é transferida para o ambiente sob a forma de calor. A probabilidade de ocorrência de cada um dos processos depende da diferença de energia entre os estados eletrônicos envolvidos. Quanto mais energética é a transição, maior a probabilidade de ocorrência de fluorescência. À medida em que o comprimento de onda emissão vai se deslocando para o vermelho, a probabilidade de CI aumenta.

Outra possibilidade de decaimento envolve mudança de spins. Esse tipo de transição, proibida pelas regras de seleção em primeira ordem, pode ocorrer quando átomos pesados fazem parte da estrutura molecular. Esses elementos fazem com que haja uma forte interação spin-órbita, o que permite que esse tipo de transição (singleto-tripleto/tripleto-singleto) aconteça. Embora a presença de átomos pesados facilite a ocorrência de transições entre estados singletos e tripletos, ISC, (do inglês *intersystem crossing*), as taxas de decaimento radiativo tripleto-singleto (fosforescência) são muitas ordens de grandeza menor que o decaimento singleto-singleto, o que resulta em tempos de vida muito mais longos para fosforescência, chegando até centenas de segundos. Devido ao baixo coeficiente de extinção da transição do estado fundamental singleto para o estado excitado tripleto, a excitação direta singleto-tripleto é rara, ocorrendo apenas para sistemas com forte acoplamento spin-órbita. Tem-se ainda que os estados excitados singletos são mais energéticos que os tripletos, portanto, quando uma emissão é oriunda de ISC ela é deslocada para comprimentos de onda maiores (*red-shift*).

Para complexos de metais pesados, a eficiência da ISC do estado excitado singleto de mais baixa energia para o tripleto é tão alta que, em geral, não se observa fluorescência proveniente desses materiais, de modo que a emissão ocorre apenas através da transição do estado excitado tripleto para o estado fundamental singleto. É importante ressaltar que a transição ISC singleto-tripleto é sempre não radiativa, enquanto a tripleto-singleto pode ser radiativa (fosforescência) ou não (CI).

Tempo de vida e rendimento quântico:

Define-se como tempo de vida de estado excitado o tempo necessário para que a população do estado excitado de uma molécula decaia a 1/e de seu valor inicial. Dessa maneira, pode-se escrever o tempo de vida dos estados excitados como o inverso da soma das taxas de decaimento radiativo e não radiativo, Equação (4.1).

$$\tau = \frac{1}{\kappa_r + \kappa_{nr}} \tag{4.1}$$

Processos radiativos envolvem tanto fluorescência quanto fosforescência. Já processos não radiativos englobam supressão da luminescência devido a colisões, conversão interna, cruzamento intersistema e processos de transferência de energia.

Rendimento quântico da emissão, Φ, é a razão entre a quantidade de fótons emitidos e absorvidos por uma espécie luminescente. Visto que nem todos os fótons que são absorvidos geram decaimentos radiativos, o rendimento quântico da emissão pode ser expresso de acordo com a Equação (4.2).

$$\phi = \frac{\kappa_r}{\kappa_r + \kappa_{nr}} \tag{4.2}$$

Combinando as equações (4.1) e (4.2), é possível obter uma relação direta entre o tempo de vida do estado excitado e o rendimento quântico da emissão,

$$\phi = \kappa_r . \tau \tag{4.3}$$

Estados excitados

A densidade eletrônica nos complexos organometálicos, para uma determinada configuração, encontra-se distribuída entre os orbitais moleculares dos ligantes e os orbitais do metal. Dessa maneira, os estados excitados desses complexos podem ser classificados de acordo com os orbitais envolvidos na transição (HOMO-LUMO) que o originou. Baseando-se nisso, existem praticamente três tipos de estados excitados possíveis: estados oriundos de transições em que apenas os orbitais do íon metálico participam - MC (do inglês *metal centered*); estados correspondentes a transições em que apenas os orbitais do ligante estão envolvidos - LC (do inglês *ligand centered*) e aqueles em que tanto orbitais do íon quanto do ligante participam da transição - CT (do inglês *charge transfer*).

Estados excitados do tipo MC são provenientes de transições *d-d* ou *f-f* que são proibidas por paridade e, portanto, apresentam baixo coeficiente de extinção. Os estados LC são provenientes de transições π-π^* ou n-π^* dentre os orbitais de um mesmo ligante. Os estados excitados que envolvem transferência eletrônica entre os ligantes e o íon podem ser divididos em duas classes de acordo com quem recebe ou doa o elétron. Quando a transferência ocorre do metal para o ligante, *d(f)*- π^*, tem-se MLCT (do inglês *metal to ligand charge transfer*), quando a transferência ocorre do ligante para o metal, π-*d(f)*, tem-se LMCT (do inglês *ligand to metal charge transfer*). Em alguns casos é possível observar a transferência eletrônica entre orbitais de ligantes diferentes; neste caso, o estado excitado formado é conhecido como LLCT (do inglês *ligand to ligand charge transfer*).

Os estados excitados são ainda classificados quanto à multiplicidade de spin, podendo eles ser singletos (quando a transição para este estado ocorre sem mudança de spin) ou tripletos (quando a transição eletrônica envolve mudança de spin).

Regras de seleção

As regras de seleção determinam a probabilidade de uma transição ocorrer sob circunstâncias específicas. No caso de transições eletrônicas fotoinduzidas, a absorção de radiação promove a transição de um estado de mais baixa energia φ_1 para um estado de energia mais alta φ_2, ou seja, $\varphi_1 + h\nu \rightarrow \varphi_2$. Assim, conhecendo-se as funções de onda envolvidas na transição é possível calcular o elemento de matriz que descreve qualitativamente a taxa de transição $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$.

Para estimar a magnitude da taxa de transição, é importante conhecer, além das funções de onda envolvidas, o operador $P_{1\rightarrow 2}$. Esse operador representa as interações ou forças que mais eficientemente distorcem o estado inicial φ_1 e fazem com que ele se assemelhe a φ_2. Em outras palavras, $P_{1\rightarrow 2}$ representa a perturbação que faz com que os estados φ_1 e φ_2 se misturem. Em nosso caso, o operador $P_{1\rightarrow 2}$ representa a perturbação introduzida ao sistema pela componente elétrica do campo eletromagnético correspondente à radiação incidente (momento de dipolo de transição).

Na aproximação de Born-Oppenheimer podemos escrever a função de onda total de um estado φ como o produto de uma função de onda eletrônica ψ, uma função de onda vibracional χ e uma função de onda de spin σ. Dessa maneira, transições entre estados eletrônicos, vibracionais ou de spin podem ser tratadas separadamente. Nessa aproximação, o operador momento de dipolo atua somente sob o termo espacial da função de onda, ou seja, não atua sobre o spin total dos estados. Dessa maneira, transições que envolvam mudança de spin (singleto-tripleto ou tripleto-singleto) são proibidas.

Entretanto, o Hamiltoniano em questão não considera todas as interações existentes entre os elétrons e os núcleos, sendo que efeitos como acoplamentos vibracionais e acoplamento spin-órbita, por exemplo, não são descritos. O último é importante para justificar como transições eletrônicas que envolvem mudança de spin têm uma probabilidade não nula de ocorrer. Ou seja, o fenômeno da fosforescência apenas pode ser explicado quando o acoplamento spin-órbita é considerado.

É conveniente visualizar o acoplamento spin-órbita como a interação entre o momento magnético (μ_S) devido ao momento angular de spin do elétron (S) com o momento magnético (μ_L) associado ao momento angular orbital do elétron (L). A força do acoplamento magnético depende da magnitude dos momentos envolvidos (μ_S e μ_L) e da orientação espacial entre eles. O operador H_{so} representa a interação do acoplamento spin-órbita e tem a forma:

$$H_{SO} = \zeta_{SO} SL \sim \zeta_{SO} \mu_S \mu_L \tag{4.4}$$

onde ζ_{SO} é a constante de acoplamento e está relacionada com a carga nuclear efetiva que o elétron está sujeito enquanto orbita. A magnitude da constante para moléculas orgânicas contendo apenas átomos leves é, tipicamente, muito menor que energias vibracionais; entretanto, na presença de átomos pesados esse valor pode ser grande, excedendo inclusive energias vibracionais. Daí a influência de átomos pesados no ISC. No caso do irídio $\zeta = 3909\ \text{cm}^{-1}$, para o európio $\zeta = 1469\ \text{cm}^{-1}$, enquanto Fe, Ru e Os possuem valores de ζ = 431, 1042 e 3381 cm^{-1}, respectivamente.

Efeito antena e transferência de energia

Efeito antena é a utilização de um cromóforo com alta seção de choque de absorção, apto a transferir eficientemente parte da energia absorvida para uma espécie emissora. Essa transferência de energia é sempre não radiativa. A escolha de uma boa antena depende, basicamente, da concordância em energia entre os estados excitados do cromóforo e da espécie emissora.

Transferência de energia é o processo onde um cromóforo doador (D) transfere energia, em geral não radiativamente, para outro chamado aceitador (A). Quando a transferência de energia ocorre radiativamente, ou seja, o aceitador absorve a luz emitida pelo doador, tem-se o mecanismo trivial de transferência de energia. Ele ocorre, em geral, entre moléculas de uma mesma espécie luminescente que possui um deslocamento Stokes pequeno, ou seja, em que há uma grande superposição entre os espectros de emissão e absorção.

Processos não radiativos de transferência de energia requerem que as espécies envolvidas possuam estados excitados com energias diferentes e que haja superposição orbital ou espectral entre eles. Em particular, é necessário que a espécie doadora possua estados excitados mais energéticos que a aceitadora. Para que ocorra um processo eficiente de transferência energética, onde a emissão seja oriunda apenas da espécie aceitadora, é necessário que a diferença energética entre os estados excitados envolvidos (D-A) não possa ser alcançada termicamente. Transferência de energia pode ser um processo inter ou intramolecular. Além do mecanismo trivial, três outros mecanismos são conhecidos: transferência assistida por fônons, mecanismo de Förster e mecanismo de Dexter.

Mecanismo de Förster

O mecanismo de transferência de energia proposto por Förster, também conhecido como FRET (do inglês *Fluorescence Resonance Energy Transfer*), é resultado da interação dipolo-dipolo entre os grupos doadores e aceitadores, os quais devem estar em ressonância. Ele pode ser descrito como a ocorrência simultânea do decaimento, não radiativo, do estado excitado do doador e a população do estado excitado do aceitador. Esse tipo de transferência

só pode ocorrer se houver superposição dos espectros de emissão do doador e de absorção do aceitador.

A taxa de transferência de energia de Förster é dada por:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_{0,D}}\left(\frac{R_0}{r}\right)^6, \text{ onde } R_0\left(nm\right) = 0.02108\left(\frac{\kappa^2\phi_{0,D}J\left(M^{-1}cm^{-1}nm^4\right)}{n_0^4}\right)^{\frac{1}{6}} \qquad (4.5)$$

Na equação acima, *J* é a integral de superposição entre a absorção do aceitador e a emissão do doador, κ^2 é um fator espacial que descreve a orientação relativa entre os momentos de dipolo de transição das espécies envolvidas (igual a 2/3 para dipolos randomicamente orientados)[112] e $\phi_{0,D}$ e $\tau_{0,D}$ são respectivamente o rendimento quântico e o tempo de vida do estado excitado do doador na ausência do aceitador, e por fim, *r* é a distância doador-aceitador. A quantidade R_0, conhecida como raio de Förster, é a distância na qual a taxa de transferência de energia doador-aceitador é igual a taxa de desativação do estado excitado do doador. Quando $r < R_0$, a maioria das moléculas do doador terão seus estados excitados desativados através da transferência de energia, e quando $r > R_0$, a transferência de energia se torna ineficiente.

Mecanismo de Dexter

A transferência de energia seguindo o mecanismo de Dexter requer superposição de orbitais, logo, as espécies envolvidas precisam estar em contato. O mecanismo pode ser descrito como uma troca dupla de elétrons, onde ocorre a transferência de um elétron do estado excitado do doador para o estado excitado do aceitador simultaneamente à transferência de um elétron do estado fundamental do aceitador para o estado fundamental do doador.

A taxa de transferência de energia de Dexter é dada pela Equação (4.6).

$$K_{en} \propto K.J.exp\left(-\frac{2r}{L}\right) \qquad (4.6)$$

Onde *r* é a distância D-A (dada pela soma de seus raios de van der Waals), *J* é a integral de superposição dos orbitais normalizada e *K* está relacionado com as interações entre os orbitais

envolvidos. Para que esse mecanismo ocorra, é necessário que haja a conservação do spin total do par D-A.

Visto que exige o conhecimento da superposição dos orbitais, calcular a taxa de transferência de energia pelo método de Dexter pode ser difícil. Por outro lado, o cálculo da superposição espectral requerida no método de Förster pode ser obtido a partir dos dados espectrais experimentais do sistema. A Figura 13 representa esquematicamente como ocorre o processo de transferência de energia segundo os mecanismos de Förster e Dexter.

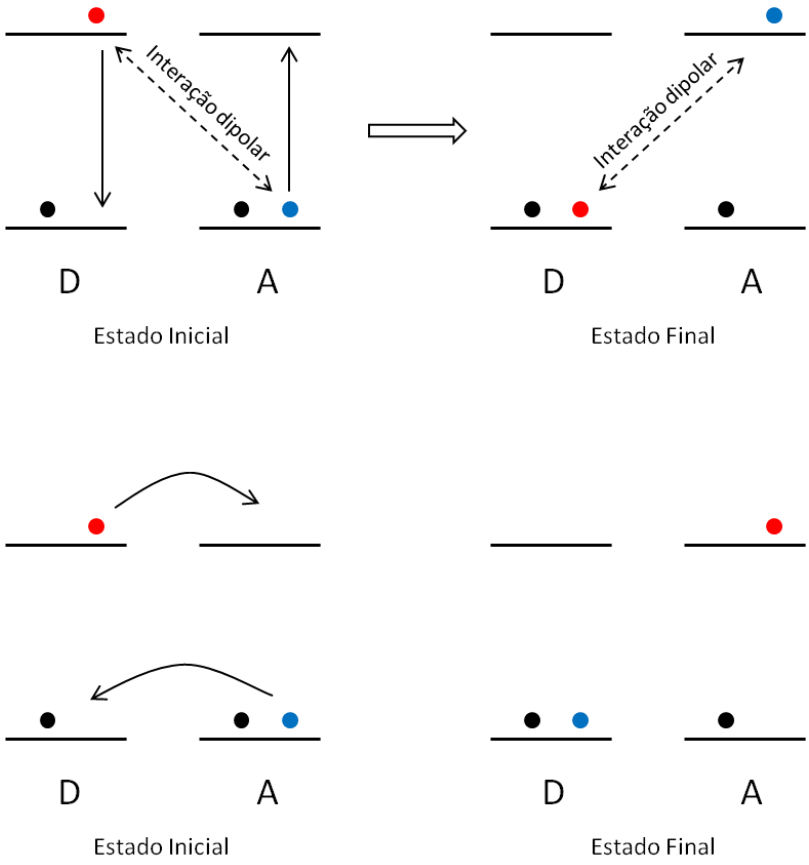


Figura 13 - Esquema dos principais mecanismos de transferência de energia. Acima representação do modelo de Förster, abaixo modelo proposto por Dexter. Os spins dos elétrons trocados devem obedecer às regras de conservação de spin.

Para maioria dos complexos organometálicos, ambos os processos de transferência de energia podem ocorrer, e nem sempre é possível fazer a distinção entre eles. Em alguns casos é possível que ambos ocorram simultaneamente.

Supressão da luminescência

Supressão da luminescência é a diminuição da quantidade de fótons emitidos por uma espécie luminescente. Essa pode ocorrer devido a processos de transferência de energia, transferência de elétrons, transferência de prótons, ou devido a uma reação química.

A aniquilação da luminescência devido a processos de transferência de energia pode ser de dois tipos: dinâmica ou estática. Ambos os tipos requerem contato entre a espécie luminescente e a supressora, porém a aniquilação da luminescência ocorre sem mudanças permanentes nas moléculas envolvidas.

Mantendo fixa a concentração de moléculas luminescentes e variando a concentração das aniquiladoras, é possível determinar quantos tipos de supressão estão ocorrendo. Caso a intensidade da emissão decaia linearmente com a concentração de moléculas supressoras, apenas um tipo de supressão está ocorrendo; entretanto, baseando-se apenas nessa relação não é possível determinar qual.

Supressão estática ocorre quando a molécula supressora interage com a luminescente formando um complexo não radiativo, diminuindo assim o número de moléculas capazes de emitir. Dessa maneira, quando esse tipo de supressão ocorre, não há variações na taxa de decaimento radiativo do sistema.

Quando a supressão da luminescência ocorre devido a colisões, tem-se a aniquilação dinâmica. Neste caso, observa-se uma variação no tempo de vida do estado excitado que muda de acordo com a taxa de difusão das moléculas.

O método mais simples de determinação do tipo de supressão de luminescência é a observação do tempo de vida do estado excitado. Entretanto, é possível diferenciar também analisando as alterações na intensidade da emissão com a variação da temperatura do sistema. Sabe-se que a taxa de difusão das moléculas varia com a temperatura, de modo que apenas sistemas que apresentam supressão dinâmica da luminescência tem a intensidade da emissão alterada em função da temperatura.

4.1 Propriedades eletrônicas dos complexos organometálicos de Ir(III)

Por apresentar eletroluminescência, complexos de Ir(III) são de grande interesse na produção de dispositivos eletroluminescentes tais como, OLEDs. e LECs, [59-68,82,113-114]. Além disso, sua potencialidade em aplicações biomédicas [69] e sensoriais [71,73] também já foi demonstrada. Esses complexos são interessantes para aplicações ópticas, pois através da escolha apropriada dos ligantes é possível sintonizar o comprimento de onda da emissão. [69,74-75]. Além disso, eles apresentam forte acoplamento spin-órbita, o que resulta em uma eficiente transferência de energia singleto-tripleto, possibilitando a obtenção de emissores tripletos de alto rendimento quântico.

O íon Ir^{+3} apresenta configuração $5d^6$ e é coordenado por seus ligantes em uma simetria octaédrica. O campo ligante na simetria octaédrica separa energeticamente os orbitais *d*, resultando em um orbital e_g duplamente degenerado, com energia mais alta, e outro orbital t_{2g} triplamente degenerado, com energia mais baixa. Se a separação energética entre os orbitais é grande o suficiente, os seis elétrons do íon ocupam apenas os três orbitais t_{2g} (configuração de baixo spin),[115] Figura 14a.

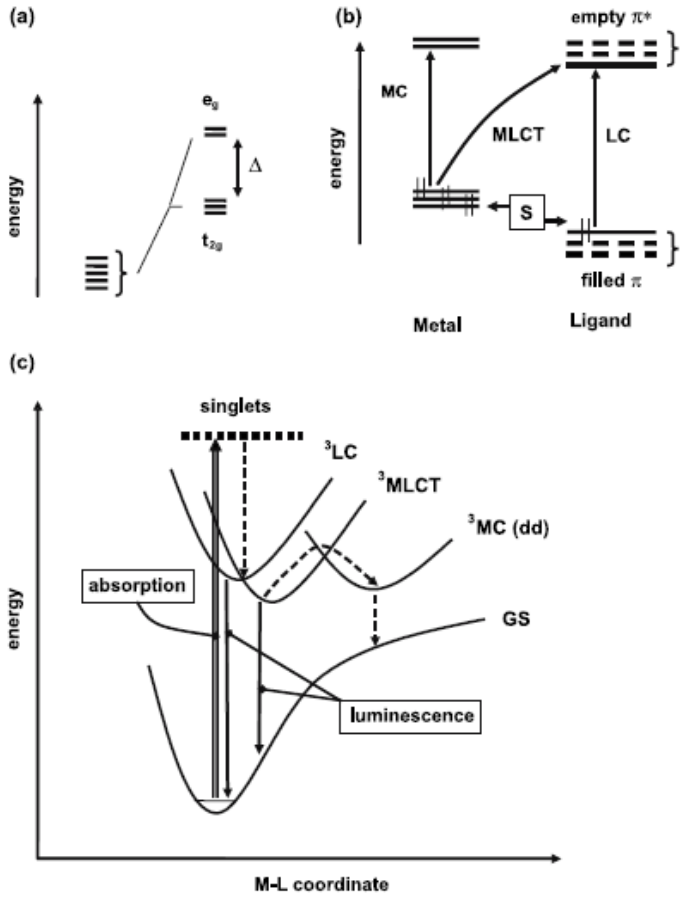


Figura 14 - (a) Desdobramento dos orbitais *d* num campo octaédrico (Δ é a diferença de energia entre os níveis *d*, devido ao campo ligante), (b) Descrição dos estados MC, MLCT e LC, S é um substituinte capaz de injetar ou retirar elétrons, levando à estabilização ou desestabilização dos níveis *d* e π preenchidos, e (c) Transições eletrônicas envolvendo os estados excitados MC, MLCT e LC (as linhas sólidas correspondem às transições radiativas e as pontilhadas às não radiativas). Figura retirada da referência [116]

As transições *d-d* são proibidas pelas regras de seleção e, portanto, possuem baixas constantes radiativas. Além disso, os orbitais e_g são anti-ligantes, o que faz que o estado excitado da transição *d-d* seja instável. Visto que o íon Ir^{3+} tem uma grande extensão espacial (quando comparado a outros íons, tal como Fe^{2+}), seus orbitais *d* podem apresentar grandes separações de energia (a depender da força do campo ligante), de modo que a formação de estados excitados localizados no metal (MC), em geral, não são termicamente acessíveis. Ligantes ciclometalantes apresentam campos ligantes fortes, o que faz com que a separação entre os orbitais *d* seja grande. Consequentemente, as transições não-radiativas MC são menos prováveis, o que aumenta a eficiência quântica desse tipo de complexo.

A adição de grupos substituintes, “S”, aos ligantes afeta a doação-σ na ligação C-Ir, Figura 14b. Esses grupos auxiliares podem retirar ou injetar elétrons dos níveis preenchidos tanto do metal quando do ligante levando, à estabilização ou desestabilização destes. Esse efeito se reflete nas propriedades fotofísicas do complexo. No caso do complexo estudado neste trabalho (Figura 15), flúor foi adicionado aos ligantes, como grupo retirador de elétrons, com o intuito de estabilizar o HOMO para obter um complexo emissor em mais altas energias (no azul).

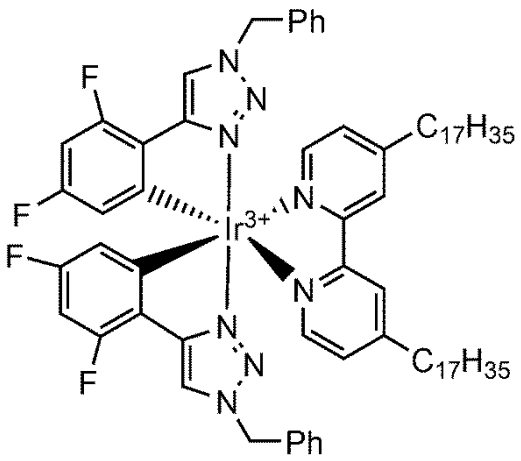


Figura 15 - Estrutura do complexo surfactante estudado neste trabalho o cloreto de bis[1-bensil-4(2,4-difluorofenil)-1H-1,2,3-triazol](4,4’-deheptadecil-2,2’-bipiridina)-irídio(III).

A configuração atômica do Ir^{3+} faz com que complexos deste íon sejam altamente emissivos, o que os torna interessantes para diversas aplicações, por exemplo na fabricação de dispositivos eletro-ópticos (OLEDs. e LECs[59-68,82,113,114]) e na marcação de moléculas biológicas. A emissão desses complexos, em geral, é proveniente de estados excitados do tipo MLCT, portanto a densidade eletrônica está localizada nos orbitais-*d* do metal no estado fundamental e é transferida para os orbitais π* dos ligantes no estado excitado. Conforme dito anteriormente, a presença do íon pesado resulta em um forte acoplamento spin-órbita, que por sua vez facilita a transição de elétrons do estado singleto para o tripleto (ou tripleto-singleto). Para muitos complexos de irídio (III) a diferença energética entre os níveis tripleto MLCT e o tripleto LC é pequena; nesses casos pode-se ter luminescência proveniente do decaimento desses dois estados.[117,118] Algumas características fotofísicas ajudam a identificar a natureza do estado excitado, como por exemplo: (i) o perfil do espectro de fosforescência, o qual é estruturado para emissões ^{3}LC e alargado e desestruturado para as emissões ^{3}MLCT; e (ii) o

efeito rigidocrômico, baseado no fato de que estados CT são deslocados para mais altas energias quando tem seus graus de liberdade restritos, enquanto os níveis LC não são afetados .[116] Além disso, a transição do estado fundamental para o estado excitado MLCT, em geral, envolve mudança no momento de dipolo do complexo, o que faz com que as bandas de absorção e emissão dependam da polaridade, efeito conhecido como solvatocromismo [116].

O complexo estudado neste trabalho foi planejado para emitir no azul, pois a obtenção de emissores eficientes nessa cor ainda permanece um desafio.[68,119] Emissores no azul são frequentemente obtidos pela associação de ligantes fenil-piridina (C^N) e seus derivados com ligantes bi-piridina (N^N). Nessa situação, o ligante do tipo C^N, por ter carácter aniônico (doador σ), possui grande parte da densidade eletrônica do HOMO, enquanto o ligante neutro, N^N, que apresenta o orbital antiligante (π*) de menor energia, contém a densidade eletrônica do LUMO.[116,119] Para deslocar a emissão para comprimentos de onda mais curtos é necessário aumentar o gap de energia entre o HOMO e o LUMO. Isso pode ser realizado, conforme dito anteriormente, através da inserção de grupos retiradores de elétrons nos ligantes que participam do HOMO. Contudo a substituição da piridina do ligante C^N por grupos que possuam maior potencial de redução como azoles[62] ou carbenos[68] também leva ao aumento da diferença de energia HOMO-LUMO. Portanto optamos pela utilização do ligante fenil-triazol como doador sigma, como pode ser observado na Figura 15.

Complexos de Ir(III) são extremamente sensíveis a efeitos de supressão da luminescência. Os principais fenômenos que podem afetar negativamente a eficiência da emissão desses compostos são agregação molecular e desativação do estado excitado devido a interação com moléculas de oxigênio. Ambos os fenômenos são devidos a processos de transferência de energia.[116]

Foi demonstrado por Kawamura e colaboradores[120] que a dinâmica da auto-supressão da luminescência para complexos de Ir(III) dispersos em matrizes sólidas (poliméricas) obedece majoritariamente ao mecanismo de Förster, ou seja, a taxa de transferência de energia e por conseguinte a taxa de atenuação da luminescência cai com r^6, sendo r a distância entre as moléculas envolvidas. Já para soluções dos complexos, ambos os mecanismos de transferência (Förster e Dexter) de energia ocorrem.

A supressão da luminescência via formação de oxigênio singleto, $^1O_2$, é devida à transferência de energia complexo-oxigênio.[76] Esse processo é proporcional à concentração e à taxa de difusão das moléculas de O_2 no ambiente do complexo. A eficiência da transferência

de energia e por consequência da formação de $^1O_2$ varia de 25 a 100%, a depender das propriedades eletrônicas do ligante. A presença de oxigênio reduz drasticamente o tempo de vida e a eficiência quântica dos complexos e esse fato é muitas vezes explorado na utilização desses compostos como sensores de oxigênio [72-73]

Por fim temos um caso especial de supressão da luminescência que ocorre somente quando o complexo encontra-se confinado em uma matriz sólida. Trata-se da atenuação da luminescência por difusão de éxcitons, também conhecida como aniquilação tripleto-tripleto. Quando o estado excitado tripleto da espécie luminescente é mais energético ou apresenta energia comparável à do estado tripleto da matriz, ou de determinados sítios desta, pode haver migração do estado excitado que se reflete no decaimento não exponencial do tempo de vida do sistema [116].

4.2 Propriedades eletrônicas dos complexos organometálicos de Eu(III)

Complexos de európio (III) são conhecidos por exibir as linhas de emissão estreitas, características do íon Eu^{3+}, aliadas a altas seções de choque de absorção dos ligantes orgânicos.[121,122] Fazendo uso do efeito antena, os ligantes podem absorver a energia e transferi-la eficientemente para o íon emissor. Nesta seção abordaremos as propriedades das transições eletrônicas do íon európio (III) quando este se encontra sob a influência de um campo ligante.

Propriedades das transições do Eu^{3+}

Os níveis de energia calculados dos estados do Európio trivalente foram obtidos por G. H. Dieke[123] para o cristal $LaCl_3$:Eu e são utilizados como referência para assinatura das transições eletrônicas desse íon. Na Figura 16 temos os espectros de excitação e emissão do vidro Sr-Ba-Al-P-O-F dopado com európio apenas para ilustração das transições deste íon. As transições são definidas com auxílio dos níveis de energia apresentados por G. H. Dieke.[123] O espectro de emissão apresenta três transições entre 580 e 620 nm. Estas são as transições mais

importantes para aplicações práticas e caracterização do Eu^{3+}. A primeira transição, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, é não degenerada e, portanto, não apresenta componentes de desdobramento de banda, de modo que a presença de transições adicionais nesta região é indicação de íons em diferentes ambientes químicos em uma mesma amostra. Além disso, a frequência dessa transição é associada à covalência das ligações que o íon participa, denominado parâmetro nefelauxético, de modo que quanto maior é a energia dessa transição maior é o número de coordenação.[124] A segunda transição, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, em torno de 600 nm, ocorre via mecanismos de dipolo magnético, e por isso apresenta parâmetros de intensidades praticamente indiferentes a mudanças de ambiente químico.[125] A terceira, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em torno de 617 nm, por outro lado, é conhecida como transição hiper-sensível, e sua intensidade está relacionada a parâmetros de covalência dos ligantes ou a força do campo cristalino. Usa-se frequentemente a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência, de modo que comparativamente a maior razão de intensidade $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ está associada a campos ligantes mais fortes.[125]

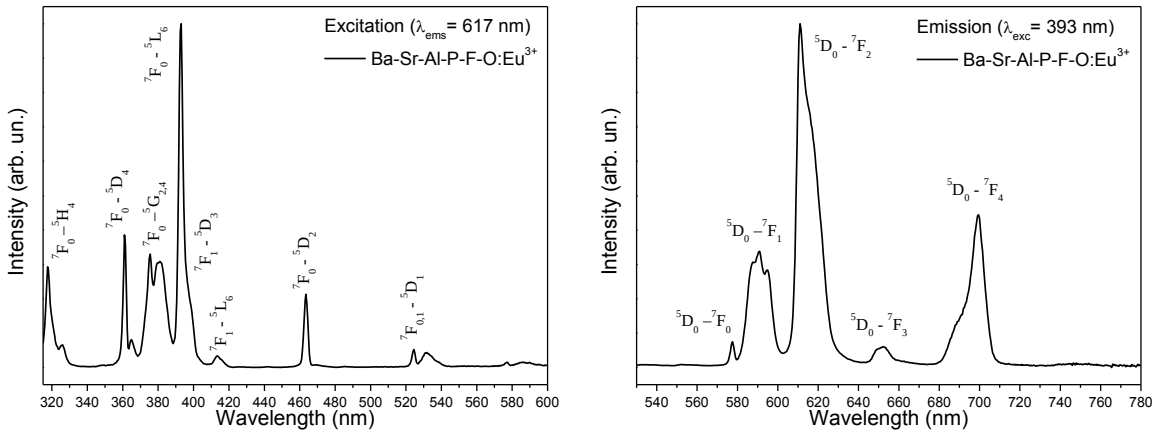


Figura 16 - Espectros de excitação (esq.) e emissão (dir) do vidro Ba-Sr-Al-P-F-O:Eu^{3+} (1% molar) com as transições indicadas.[123]

As transições *f-f* são proibidas pelas regras de seleção na aproximação de dipolo elétrico. Devido a essa proibição, a seção de choque de absorção dos terras rara é pequena quando comparada com metais de transição e cromóforos orgânicos. Contudo, fazendo uso do efeito antena, é possível fazer a excitação indireta do íon através da utilização de ligantes orgânicos,[126] cujas seções de choque de absorção são da ordem de 10^4 vezes maior que do íon. O íon Eu^{3+} possui 12 sítios de coordenação, entretanto, a coordenação completa do íon por ligantes orgânicos não é possível devido ao impedimento estérico, de forma que os sítios não ocupados podem ser coordenados por moléculas de solventes.[127] A escolha dos ligantes é feita

de modo que estes proporcionem ao íon um ambiente rígido e protegido contra grupos supressores da luminescência, minimizando as perdas devido a decaimentos não radiativos.

O decaimento não radiativo do estado excitado do európio (III) ocorre principalmente devido ao acoplamento vibracional (relaxação multifônica), especialmente com osciladores de frequência mais alta, tais como grupos O-H, N-H e C-H, comumente presentes em moléculas de solventes.[1]

Ainda não existe um consenso sobre o mecanismo de transferência de energia ligante-Eu^{3+}. Dados experimentais indicam que a transferência de energia ocorre dos estados excitados tripletos dos ligantes para os orbitais *f* do íon,[28] entretanto a transferência direta entre estados excitados singletos dos ligantes para os orbitais do íon também é possível.[128] A presença do metal pesado induz o decaimento não radiativo do estado excitado singleto do ligante para o tripleto. Ocorre então, a transferência de energia do estado excitado tripleto do ligante para o íon. A diferença de energia entre o estado excitado tripleto do ligante e o estado excitado do íon deve ser maior que 2000 cm^{-1}.[129] Dessa maneira, tem-se uma população eficiente do estado excitado do íon, minimizando a ocorrência do retorno da energia para o ligante devido a flutuações térmicas. A descrição da dinâmica do processo de transferência de energia para esses complexos em geral envolve tanto mecanismo de Förster quanto de Dexter.

Na Figura 17, um esquema representa a transferência de energia típica de sistemas ligante-íon em que o efeito antena é predominante. O estado singleto excitado do ligante decai para o estado tripleto devido ao forte acoplamento spin-órbita provocado pela presença do metal (núcleo pesado) próximo do ligante. O estado tripleto do ligante tem tempo de vida longo (da ordem de microsegundos), o que o torna um bom doador aos estados $^5D_1$ e $^5D_0$ do íon Eu^{3+}. A eficiência de emissão do complexo depende das taxas de decaimento singleto-tripleto do ligante, da taxa de decaimento não radiativo do estado tripleto, das taxas de transferência do estado tripleto para os estados excitados do íon, bem como das taxas de transferência reversa do íon para o ligante e, finalmente, das taxas de transição radiativa $^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_N$.

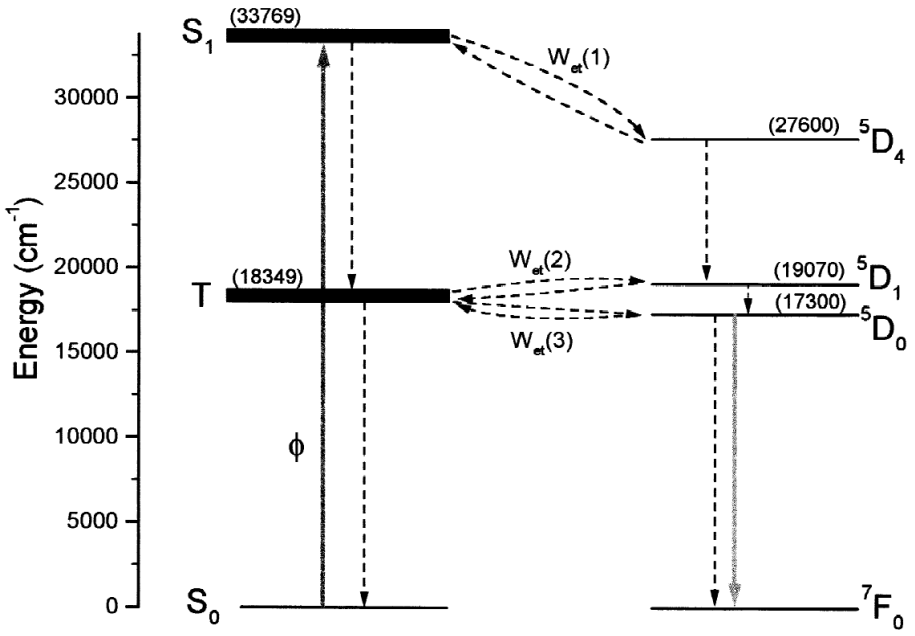


Figura 17 - Diagrama dos níveis de energia do íon Eu^{3+} e do ligante com as indicações das transições de energia, transições radiativas (setas em linha sólida) e não radiativas (setas em linhas pontilhadas).[130]

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foi sintetizado e caracterizado um complexo de európio, neutro, nona-coordenado com ligantes tridentados do tipo bi-piridina carboxilato (Figura 18). Esse complexo foi planejado para apresentar alto rendimento quântico, pois dado o seu alto número de coordenação, é esperado que não haja moléculas de solvente coordenando o íon de modo a minimizar a perda de energia via relaxação multifônica. Compostos similares foram explorados por M. Mehlstäubl e colaboradores.[131-132] Contudo, o complexo de európio por eles sintetizado não apresenta o grupo fenil-terc-butil, substituinte responsável pela solubilidade do complexo em solventes orgânicos. A solubilidade do complexo é extremamente importante para a utilização do mesmo na confecção de dispositivos. Complexos de európio alta coordenação vêm sendo fortemente estudados,[133-135] nesse campo merecem destaques os trabalhos desenvolvidos por Bünzli e colaboradores que frequentemente apresentam complexos novos de alta coordenação e com alta eficiência de emissão.[136-138]

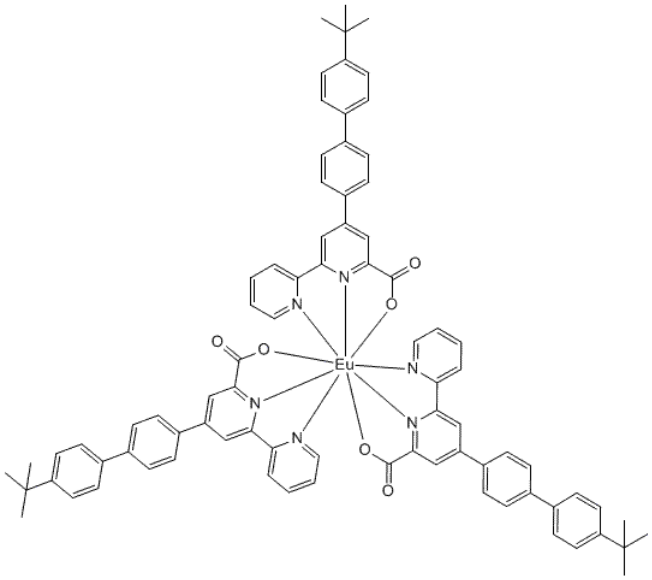


Figura 18 - Representação do complexo de Eu^{3+} nona-coordenado desenvolvido ($[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$).

4.2.1 Teoria do Campo Ligante

Neste trabalho realizamos um tratamento teórico de previsão dos níveis Stark do complexo $[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$ visando investigar a estrutura de tal composto, uma vez que não foi possível a obtenção de monocristais do mesmo e, por coseguinte, a resolção de sua estrutura através de experimentos de espalhamento (raio-X ou nêutrons). Para tal, fizemos uso da teoria do campo ligante (TCL) e aplicamos o modelo de recobrimento simples (MRS). A seguir, serão discutidos os aspectos téoricos da TCL.

A teoria do campo ligante[139] explica como o campo elétrico produzido pelos átomos ligantes é capaz de perturbar os níveis eletrônicos do íon central, fazendo com que esses se desdobrem. No caso de terras raras, os multipletos $^{2S+1}L_J$ provenientes da interação spin-órbita podem ser desdobrados em até 2J+1 estados, dependendo da simetria ao redor do íon central, da natureza dos ligantes e da distância metal-ligante. Essa quebra de degenerescência dos níveis de energia devido à ação de um campo elétrico é conhecida como efeito Stark. Os níveis de energias originados desse efeito são chamados de níveis Stark. A Figura 19 traz um exemplo da quebra de degenerescência para o íon Eu^{3+}.

Para compreender a teoria do campo ligante é interessante observar alguns aspectos da teoria do campo cristalino (TCC).

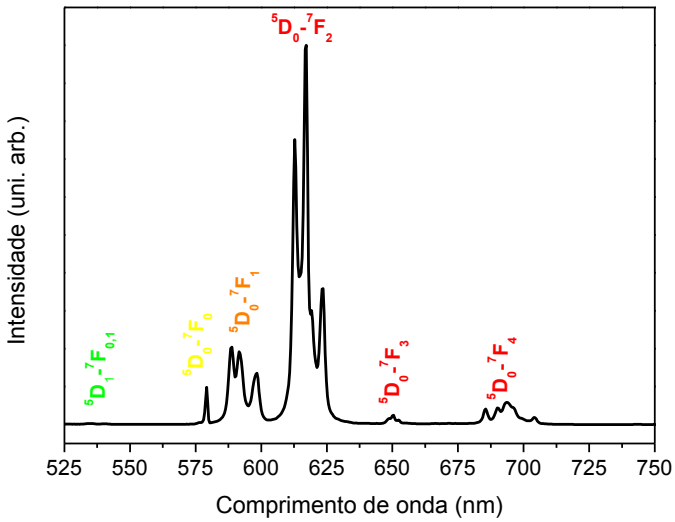


Figura 19 - Desdobramento dos níveis ^7F_j do Eu^{3+} para o complexo $[^tBu\text{-}COO]_3Eu$.

O Hamiltoniano de campo cristalino, responsável pelo desdobramento dos níveis $^{2S+1}L_J$, é dado por:

$$H_{CC} = e\sum_i V\left(\vec{r}_i\right) \tag{4.7}$$

onde e é a carga do elétron, $V\left(\vec{r}_i\right)$ é o potencial sentido pelos elétrons do íon central e $\vec{r}_i$ é a posição do *i-ésimo* elétron, assumindo o íon central como o centro do sistema de coordenadas. O potencial $V\left(\vec{r}_i\right)$ pode ser escrito de acordo com a Equação (4.8), onde Z_j é a carga do ligante L em unidades de carga elementar e $\overrightarrow{R_j}$ determina a posição do ligante.

$$V\left(\vec{r}_i\right) = \sum_j \frac{-Z_j e}{\left|\overrightarrow{R_j} - \vec{r}_i\right|} \tag{4.8}$$

O termo $\frac{1}{\left|\overrightarrow{R_j} - \vec{r}_i\right|}$ da Eq.(4.8) pode ser expandido através do teorema da adição para os harmônicos esféricos:

$$\frac{1}{\left|\overrightarrow{R_j}-\overrightarrow{r_i}\right|}=\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{q=-k}^{k}\left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}Y_q^{k*}\left(\Omega_j\right)Y_q^k\left(\Omega_i\right) \tag{4.9}$$

onde $r_<$ e $r_>$ são respectivamente a menor e a maior diferença entre R_j e r_i e Y_q^k´s são harmônicos esféricos. Como nesse modelo as cargas pontuais encontram-se localizadas sobre os ligantes e a parte radial da função de onda dos elétrons de valência do íon central sofre uma atenuação rápida com o aumento da distância, é plausível assumir que $R_j = r_>$ e $r_i = r_<$. Podemos então reescrever (4.9):

$$\frac{1}{\left|\overrightarrow{R_j}-\overrightarrow{r_i}\right|}=\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{q=-k}^{k}\left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2}\frac{r_i^k}{R_j^{k+1}}Y_q^{k*}\left(\Omega_j\right)C_q^k\left(\Omega_i\right) \tag{4.10}$$

$C_q^k\left(\Omega_i\right)$ é o operador tensorial de Racah e pode ser escrito como:

$$C_q^k\left(\Omega_i\right)=\left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2}Y_q^k\left(\Omega_i\right) \tag{4.11}$$

Desse modo, o potencial do campo cristalino pode ser escrito como:

$$V\left(\overrightarrow{r_i}\right)=\sum_{k,q}\sum_{j}eZ_j\left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2}\frac{r_i^k}{R_j^{k+1}}Y_q^{k*}\left(\Omega_j\right)C_q^k\left(\Omega_i\right) \tag{4.12}$$

Portanto, o Hamiltoniano de campo cristalino é dado por:

$$H_{CC}=\sum_{k,q}\sum_{j}e^2Z_j\left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2}\frac{r_i^k}{R_j^{k+1}}Y_q^{k*}\left(\Omega_j\right)C_q^k\left(\Omega_i\right) \tag{4.13}$$

Para obter os desdobramentos devidos à influência do campo cristalino, é necessário calcular o determinante da matriz cujos elementos são dados por $\langle\Psi|H_{CC}|\Psi'\rangle$, onde os Ψ são autofunções do íon livre (na ausência do campo elétrico produzido pelos ligantes). A base das autofunções é construída de acordo com o sistema de acoplamento adotado.

A escolha mais adequada do acoplamento depende da intensidade da interação spin-órbita (S-O). As autofunções dadas pelo acoplamento de Russell-Saunders, por exemplo, é uma boa aproximação quando a interação spin-órbita é fraca.

Quando os elétrons de valência do íon central, como no caso do Eu^{3+}, são equivalentes, o termo r^k pode sair do elemento de matriz $\langle\Psi|H_{CC}|\Psi'\rangle$, juntamente com a parte radial das funções de onda, podendo ser substituído pelo valor esperado de r^k.[140]

Pode-se então escrever o Hamiltoniano de campo cristalino na forma reduzida:

$$H_{CC} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k \left(\Omega_i\right) \tag{4.14}$$

Na equação acima, os B_q^k's são os parâmetros de campo cristalino e, de acordo com o modelo de cargas pontuais, são dados por:

$$B_q^k = \left\langle r^k \right\rangle \sum_j Z_j e^2 \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} \frac{Y_q^{k*}\left(\Omega_j\right)}{R_j^{k+1}} \tag{4.15}$$

Os parâmetros de campo cristalino guardam informações sobre o ambiente químico do íon central, visto que o somatório da Equação (4.15) depende apenas das coordenadas e do fator *Z* dos ligantes.

A teoria do campo ligante (TCL) pode ser vista como uma extensão da TCC. Os elétrons do íon central sofrem influência do campo elétrico gerado pela distribuição de carga ao redor do íon assim como na TCC, contudo, na TCL, considera-se a existência da ligação química metal-ligante. O Hamiltoniano de campo ligante tem a mesma forma do Hamiltoniano de campo cristalino (Eq. (4.14)), entretanto, nesse caso os B_q^k's são chamados de parâmetros de campo ligante e dados por:

$$B_q^k = \left\langle r^k \right\rangle A_q^k \tag{4.16}$$

Na expressão (4.16) o termo A_q^k carrega a dependência do B_q^k com o ambiente químico, ou seja, com os ligantes. A descrição de A_q^k varia de acordo com o modelo de campo ligante aplicado.

A TCL faz uso tanto da interação eletrostática metal-ligante quanto da sobreposição dos orbitais de valência do metal e dos ligantes para explicar a influência do campo ligante. A importância da superposição entre os orbitais depende do modelo de campo ligante empregado.

Existem vários modelos de campo ligante e o mais comum deles é o PCEM, análogo ao TCC, pois considera os ligantes como cargas pontuais. Há ainda o modelo de recobrimento angular, AOM, que faz um tratamento através da teoria do orbital molecular para o sistema metal-ligante[141] e o modelo de cargas efetivas, ECM, que é similar aos PCEM, porém não considera as cargas posicionadas sobre os ligantes.[142]

O modelo que aplicamos para descrever o complexo de európio (III) estudado neste trabalho foi o de recobrimento simples, portanto a próxima seção é dedicada à descrição do mesmo.

Modelo de Recobrimento Simples (MRS)

Desenvolvido por O. Malta[140,143] em 1982, o modelo de recobrimento simples simula o campo ligante para os orbitais 4f dos íons terra rara através dos seguintes postulados:

i) *O potencial sentido pelos elétrons 4f, devido à presença dos ligantes, é produzido por cargas uniformemente distribuídas em regiões pequenas localizadas próximas a meia distância entre o íon central e cada um dos ligantes.*

ii) *A carga total em cada região é* $ge\rho$*, sendo* ρ *o módulo da integral de recobrimento entre os orbitais 4f do íon e os orbitais de valência dos átomos ligantes e* g *é o fator de carga, que pode assumir valores entre zero e a valência do átomo ligante.*

A Figura 20 ilustra o modelo de recobrimento simples.

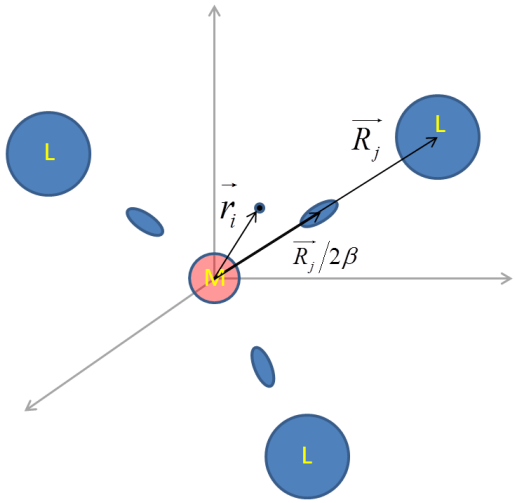


Figura 20 - Esquema do modelo de recobrimento simples para um complexo tipo ML_3.

O fator de carga tem o papel de representar o ambiente químico do íon central, enquanto a integral de recobrimento demonstra a existência de ligação química. A integral de recobrimento para um ligante qualquer *j* varia com a distância R_j através da relação:

$$\rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^n \tag{4.17}$$

sendo R_0 a menor das distâncias metal-ligante no complexo e ρ_0 o valor de ρ_j quando $R_j = R_0$, Figura 21. O expoente *n* pode ser assumido como 3.5 para lantanídeos.[144]

Uma vez que o baricentro da região de recobrimento pode não se encontrar exatamente em R/2, o fator β é utilizado para introduzir pequenos deslocamentos (Δ) na posição das cargas, Figura 21.

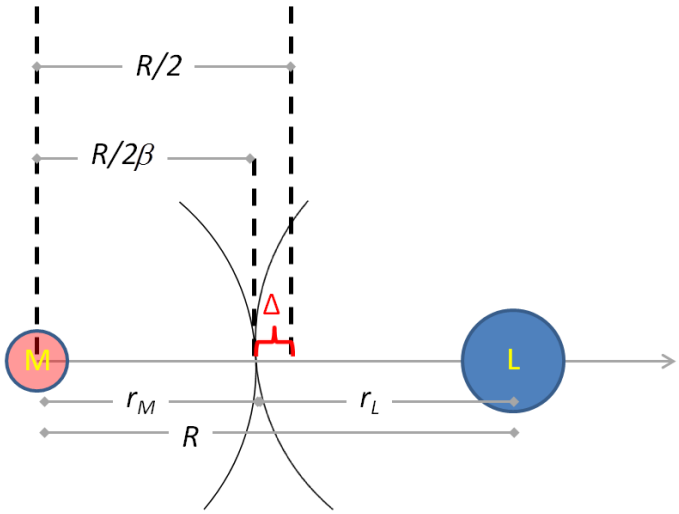


Figura 21 - Ilustração do modelo de recobrimento simples mostrando a região de recobrimento entre o metal (M) e um ligante (L).

É fácil ver, através da Figura 21, que $\frac{R}{2\beta} = r_M$ e $r_L - r_M = 2\left(\frac{R}{2} - \frac{R}{2\beta}\right)$, logo o fator β pode ser escrito como: $\beta = \frac{1}{1 - \frac{(r_L - r_M)}{R}}$, onde r_M e r_L são os raios que limitam as densidades eletrônicas do metal e do ligante, respectivamente.

O deslocamento Δ pode ser escrito como: $\Delta = \frac{R}{2} - \frac{R}{2\beta} = \frac{1}{2}\left(r_L - r_M\right)$. Reescrevendo β em função de Δ, temos: $\beta = \frac{1}{1 - \frac{2\Delta}{R}}$. Por outro lado, sabe-se que $\Delta = \left\langle \phi_{4f} \middle| x \middle| \phi_L \right\rangle \cong \frac{1}{2}\rho R$,[145] sendo ϕ_L a combinação linear dos orbitais de valência do ligante. Portanto, o fator β pode ser escrito como:

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \tag{4.18}$$

O sinal positivo é utilizado para átomos ligantes cujo raio é menor que o raio do íon central, enquanto o sinal negativo é empregado para átomos de raio maior que o raio do íon central.

O Hamiltoniano de campo ligante no modelo de recobrimento simples pode ser escrito como:

$$H_{CL} = \sum_{i,j} \frac{g_j e^2 \rho_j}{\left| \vec{r}_i - \left(\frac{\vec{R}_j}{2\beta_j} \right) \right|} \tag{4.19}$$

Reescrevendo H_{CL} utilizando o teorema da soma dos harmônicos esféricos, assumindo $r_<$ e $r_>$ por r_i e $R_j / 2\beta$, respectivamente, temos:

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} \sum_j e^2 g_j \rho_j \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \frac{r_i^k}{\left(\frac{R_j}{2\beta_j} \right)^{k+1}} Y_q^{k*}\left(\Omega_j\right) C_q^k\left(\Omega_i\right) \tag{4.20}$$

De maneira análoga ao tratamento dado para H_{CC}, podemos escrever: $H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k\left(\Omega_i\right)$, onde os parâmetros de campo ligante são dados por:

$$B_q^k = e^2 \left\langle r^k \right\rangle \sum_j g_j \rho_j \left(2\beta_j\right)^{k+1} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \frac{Y_q^{k*}\left(\Omega_j\right)}{R_j^{k+1}} \tag{4.21}$$

Uma vez obtidos os B_q^k´s para um determinado composto, é possível calcular os desdobramentos introduzidos pela ação do campo elétrico. A seguir, veremos como calcular as energias dos níveis Stark.

Níveis Stark

Conforme dito anteriormente, as energias dos níveis Stark podem ser obtidas através da solução do determinante secular para o Hamiltoniano de campo ligante. O elemento de matriz da interação, utilizando a base autofunções dada pelo acoplamento de Russel-Saunders, pode ser escrito como:

$$\langle \tau SLJM | H_{CL} | \tau' S' L' J' M' \rangle \tag{4.22}$$

A parte radial das funções de onda pode ser retirada do elemento de matriz da Eq. (4.22) na forma de integrais radiais do tipo $\langle r^k \rangle$. Pode-se resolver a parte angular exatamente utilizando o artifício dos operadores tensoriais irredutíveis.[146] Reescrevendo (4.22), temos:

$$\langle \tau SLJM | H_{CL} | \tau' S' L' J' M' \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \langle \tau SLJM | \sum_i C_q^k(i) | \tau' S' L' J' M' \rangle \tag{4.23}$$

Decompondo o lado direito da Eq. (4.23) em função do operador tensorial unitário U_q^k, obtém-se:

$$\langle \tau SLJM | \sum_i C_q^k(i) | \tau' S' L' J' M' \rangle = \langle \tau SLJM | U_q^k | \tau' S' L' J' M' \rangle * \langle l \| C^k \| l' \rangle \tag{4.24}$$

Sabendo que o operador tensorial unitário apenas conecta estados com o mesmo *S* e aplicando o teorema de Wigner-Eckart,[147] temos que:

$$\langle \tau SLJM | U_q^k | \tau' S' L' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M \end{pmatrix} \langle \tau SLJ \| U^k \| \tau' SL' J' \rangle \tag{4.25}$$

O fator multiplicativo, similar a uma matriz, que aparece na Eq. (4.25) é um símbolo 3-j[147] que está associado ao acoplamento entre dois momentos angulares. As condições para que esse símbolo seja diferente de zero são –M+q+M'=0 e a triângularidade entre os valores *J,k e J'*. A condição de triângularidade exige que qualquer um dos três valores (*J,k,J'*) seja maior ou igual ao módulo da diferença e menor que a soma dos restantes.

O outro elemento de matriz que compõe o lado direito da Eq. (4.24) carrega a dependência com o momento angular orbital. Por também ser um elemento de matriz reduzido pode ser calculado utilizando o símbolo 3-j.

$$\langle l \| C^k \| l' \rangle = (-1)^l \left[(2l+1) \cdot (2l'+1) \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.26}$$

Para que o símbolo 3-j seja não nulo, a condição de triângularidade entre l, k, l' deve ser obedecida de modo que *k* deve está contido no intervalo $l + l' \geq k \geq |l - l'|$. Os elétrons de valência dos Íons terras raras possuem sempre $l = 3$, logo $6 \geq k \geq 0$. Além disso, pelas propriedades do símbolo 3-j, tem-se que da permutação entre a primeira e a terceira coluna aparece o fator multiplicativo $(-1)^{l+k+l'}$. No caso do símbolo da Equação (4.26), essa propriedade faz com que $l + k + l'$ apenas possa assumir valores pares. Desse modo temos que os valores de *k* ficam limitados a $k = 0, 2, 4, 6$. Para *k=0,* o único valor de *q* permitido é zero, caso em que o produto $Y_0^0 \cdot C_0^0$ independe das coordenadas angulares (θ e ϕ). Portanto, o termo com *k=0* apenas desloca os níveis de energia sem produzir quebra de degenerescência e não será considerado na somatória da Equação (4.23).

Nem sempre para um dado *k* todos os valores de *q* são permitidos. Dependendo da simetria da distribuição de carga envolvendo o íon central, alguns elementos de matriz podem ser nulos. Por exemplo, em um composto de simetria octaédrica, para *k=2,* nenhum valor de *q* leva elementos de matriz não nulos; para *k=4,* apenas *q=0, q=-4 e q=+4* contribuem e o mesmo ocorre para *k=6.* De forma que o Hamiltoniano de campo ligante se resume a:

$$H_{CL} = \sum_j \left[B_0^4 C_0^4 + B_0^6 C_0^6 + B_4^4 \left(C_4^4 + C_{-4}^4 \right) + iB_4^{4'} \left(C_4^4 - C_{-4}^4 \right) + B_4^6 \left(C_4^6 + C_{-4}^6 \right) + iB_4^{6'} \left(C_4^6 - C_{-4}^6 \right) \right] \quad (4.27)$$

Na Equação (4.27) B_q^k e $B_q^{k'}$ são respectivamente a parte real e a parte imaginária dos parâmetros de campo cristalino não nulos. Além disso, os B_{-q}^k foram escritos em função dos B_q^k e o índice *j* que se refere ao íon central foi omitido $\left[C_q^k = C_q^k \left(\Omega_j \right) \right]$.

Os aspectos teóricos descritos aqui são a base para os cálculos aplicados na investigação dos níveis Stark para o complexo $[^t\text{Bu-COO}]_3\text{Eu}$.

5 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

5.1 Preparação das amostras

5.1.1 Síntese do complexo de Európio [^{t}Bu-COO]$_3$Eu

A síntese dos ligantes foi realizada via acoplamento Suzuki do etil 4-(4-bromofenil)-6-(piridin-2-il)piridine-2-carboxilato com ácido 4-tert-butilfenilboronico, ambos adquiridos da Fluka, resultando no ^{t}Bu-COOEt. O éster obtido passou por uma reação de saponificação com hidróxido de lítio em água e THF (tetrahidrofurano) e posterior acidificação, o ácido resultante, ^{t}Bu-COOH, foi complexado com Eu (III) através da adição lenta de $EuCl_3.6\ H_2O$ (em água e THF), Figura 22. O complexo foi obtido puro após recristalização utilizando CH_3CN/CH_2Cl_2, com um rendimento de 90%. O material final, [^{t}Bu-COO]$_3$Eu bem como os intermediários, foram caracterizados por análise elementar (C, O e N) e espectroscopia de massa de alta resolução. RMN de estado líquido foi utilizada apenas na caracterização dos intermediários devido ao paramagnetismo do Eu(III).

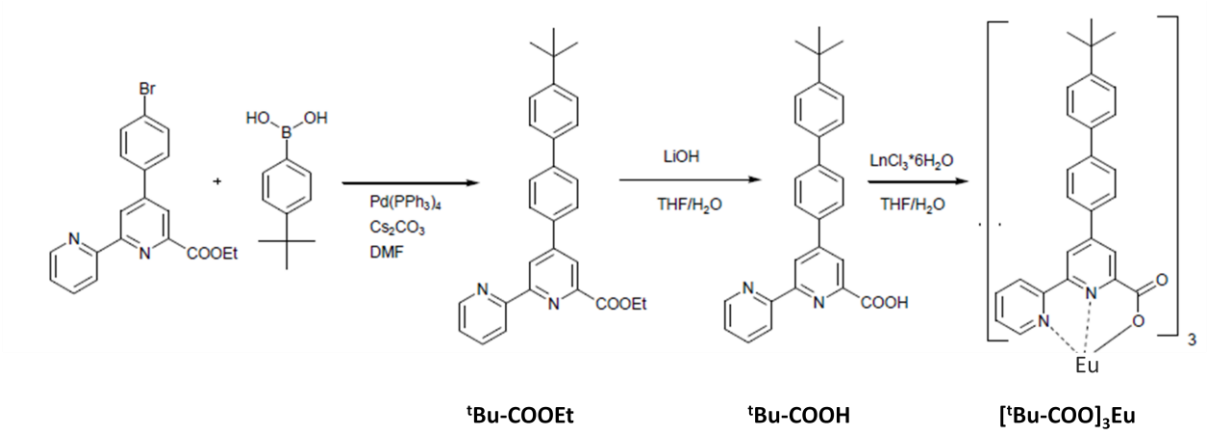


Figura 22 - Esquema da síntese do complexo de Eu (III) - [^{t}Bu-COO]$_3$Eu.

Após a síntese, as propriedades ópticas do complexo foram estudadas em solução de DCM. Medidas de emissão, excitação, tempo de vida do estado excitado e rendimento quântico foram realizadas.

Esse complexo foi sintetizado por mim com auxílio da pós-doutoranda Maria Dolorez Mendes Galvez do grupo da Prof. Luiza De Cola na Universidade de Münster, durante o período em que estive nesta instituição.

5.1.2 Síntese do complexo surfactante de Irídio

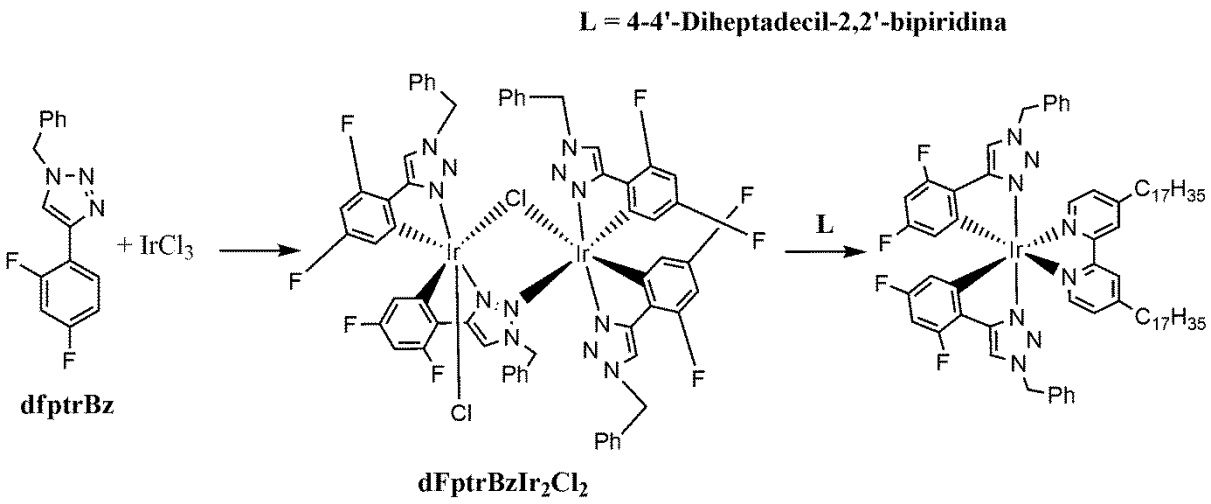


Figura 23 - Esquema da síntese do complexo surfactante de irídio (cloreto de bis[1-bensil-4(2,4-difluorofenil)-1H-1,2,3-triazol](4,4'-deheptadecil-2,2'-bipiridina)-irídio(III)) utilizado como molde em conjunto com o CTAB na preparação do MCM-41.

A síntese do ligante bipiridina (4-4'-Diheptadecil-2,2'-bipiridina - **L**) foi executada conforme a descrição de D. K. Ellison.[148] Já para sintetizar o 1-benzil-4-(2,4-difluorofenil)-1H-1,2,3-triazole (**dfptrBz**), uma mistura de brometo de benzila (2 g), azide de sódio (0.94 g), 2,4-difluoro-fenilacetileno (2 g) e CuI (0.025 g) em 15 mL de água foi aquecida a 65 °C por 17 horas. Após o resfriamento da mistura, 10mL de água foram adicionados. O precipitado branco formado foi então filtrado e lavado com 20 mL de ácido clorídrico (0.125 M), 20mL de água e 20 mL de hexano. O produto foi purificado por cromatografia em sílica gel e hexano/AcOEt (10:1) como eluente levando a formação de 3.8 g do material purificado.

Para obtenção do [**dFptrBzIr$_2$Cl$_2$**], uma mistura de 1 g de **dfptrBz**, 590 mg de $IrCl_3H_2O$ em 16 mL de 2-etoxietanol/água (3:1 em volume) foi refluxada por 20 h. Após o retorno da reação a temperatura ambiente, 5 mL de água foram adicionados. O sólido amarelo pálido resultante foi filtrado e lavado com 10 mL de água e 60 mL de etoxietanol. O produto foi suspenso em diclorometano (10 mL) e 100 mL de etoxietano foi adicionado. O material foi então filtrado e o sólido resultante foi seco em atmosfera ambiente.

A preparação do complexo desejado foi realizada através da mistura de 78 mg do dímero [**dFptrBzIr$_2$Cl$_2$**] e 66 mg de 4-4'-Diheptadecil-2,2'-bipiridina. A mistura foi refluxada em 6 mL de metoxietanol por 12 h em atmosfera de nitrogênio. A solução foi então evaporada e o sólido purificado via coluna de cromatografia de sílica usando uma mistrura de diclorometano e metanol e recristalizado em diclorometano/pentano originando 105 mg do cloreto de bis[1-bensil-4(2,4-difluorofenil)-1H-1,2,3-triazol](4,4'-deheptadecil-2,2'-bipiridina)-irídio(III). Para confirmar a obtenção dos ligantes desejados medidas de análise química e RMN dos núcleos ^{19}F e ^{1}H foram feitas, para o complexo experimentos espectroscopia de massa e análise química foram executados. Uma representação esquemática do processo de síntese pode ser encontrada na Figura 23.

A síntese desse complexo foi realizada pelo colaborador Jesus Miguel Fernandez-Hernandez da universidade de Münster (WWU Münster) na Alemanha.

5.1.3 Síntese MCM-41 e seus derivados

A sílica ordenada mesoporosa foi preparada dissolvendo-se 750 mg de brometo de hexadecil-trimetil-amônio (CTAB) (Sigma-Aldrich >98%) em 15 ml de água bi-destilada. Após a completa dissolução do CTAB, 22 ml de etanol foi adicionado à mistura levando a formação de micelas que são utilizadas como moldes para construção dos poros.[23] Amônia (32 wt% em água, MERK) foi utilizada para ajustar o pH para 11 em seguida, 1.46 ml de tetraetoxisilano (TEOS – ABCR, 99%) foi adicionado. A mistura foi agitada por 3 h a 500 rpm, após esse período, a velocidade de rotação foi alterada para 300 rpm e a agitação continuou por mais 12 h. O produto foi filtrado e lavado 3 vezes com 50 ml de água e três vezes com 50 ml de metanol. Para síntese da matriz híbrida (MCM-Ph), o mesmo procedimento foi utilizado, contudo uma mistura, 1:1 em mol, entre TEOS e um segundo

precursor silicato, trietoxifenilsilano (TPS – 99.9% Sigma Aldrich), foi utilizada, a razão Si:CTAB foi mantida.

Duas metodologias foram utilizadas na remoção do surfactante dos poros do MCM-41. Parte do material sintetizado teve o molde removido por calcinação (em atmosfera ambiente por 5 h a 550 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 1 °C/min) enquanto o restante passou por um processo de extração via sohxlet (48h em metanol). Apenas o segundo processo foi utilizado na remoção do surfactante das amostras fenil-silicato. Medidas de RMN de próton foram realizadas antes e depois da remoção do CTAB para confirmar a eficiência do processo de extração. Adicionalmente, experimentos de RMN de silício foram realizados para verificar como a adição do segundo precursor influencia a formação da rede silicato. A parcela calcinada do MCM-41 foi utilizada na preparação de matrizes híbridas através da funcionalização pós-síntese, conforme será mostrado a seguir.

MCM-41 organicamente modificado com grupos CH_3 (MCM- CH_3) foi obtido através da funcionalização pós-síntese. Nesse caso temos que a síntese da matriz híbrida ocorre em duas etapas, primeiro o MCM-41 é sintetizado, de acordo com a rota descrita acima, depois ele passa por um processo de funcionalização de sua superfície, tanto externa quanto interna (interior dos mesoporos). Para a modificação da superfície três gramas de MCM-41 calcinado é inserido num balão *doble-neck* durante 1 h sob atmosfera de argônio e seguido de 3h sob vácuo a uma temperatura de 120°C. Espera-se até que o sistema entre em equilíbrio térmico com o ambiente, e então são adicionados 100 ml de ciclohexano e 20 ml de hexametildisilano (HMDSA). A mistura é agitada a temperatura ambiente por 1h e é colocada sob refluxo por 17h. O produto é então filtrado, lavado com 150 ml de etanol, 150 ml de ciclohexano e 50 ml de acetona e por fim colocado em estufa a 80°C por 12 h. A Figura 24 apresenta um esquema de como a funcionalização modifica a superfície do MCM-41. Experimentos de RMN em $^{13}C\{^{1}H\}$ e $^{29}Si\{^{1}H\}$ sob rotação em ângulo mágico (10kHz) utilizando a técnica de polarização cruzada são realizados como experimento de controle da funcionalização.

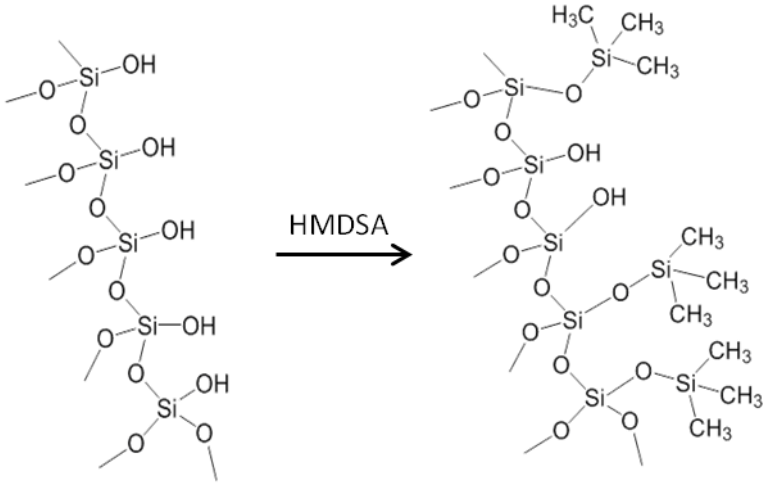


Figura 24 - Superfície do MCM-41 (à esquerda) e superfície do MCM-41 funcionalizado (à direita).

A rota de síntese empregada na síntese do MCM-41 foi proposta por F. Rodriguez-Reinoso[23] e leva a formação de partículas mesoporosas ordenadas com morfologia esférica.[23] Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram geradas a fim de observar se essa característica é mantida após a adição do segundo precursor.

5.1.4 Síntese dos Xerogéis

A síntese do xerogel inorgânico foi feita através da metodologia sol-gel assistida por um líquido iônico. Uma solução de água e etanol na presença do líquido iônico (tetraflutorborato de 1-butil-3metil-imidazol – 99.9% Sigma Aldrich), tendo TEOS como precursor silicato foi preparada. Um segundo precursor silicato (TPS) foi utilizado na síntese das matrizes híbridas. O líquido iônico além de agente catalítico do processo sol-gel, atua como formador dos mesoporos.[97,985] Em uma preparação típica da matriz inorgânica (SiO_2), 5.9 ml de água destilada, 6.3 ml de etanol, 24.7 ml de TEOS e 2.2 ml de HCl 0.1 N são misturados, após 10 min de agitação (400 rpm) 5.4 ml de liquido iônico (LI) é adicionado. A razão molar entre o líquido iônico e o precursor silicato foi de 1:4 ($n_{LI}/n_{Si} = 0,25$) A mistura é agitada por mais 15 min e é depositada em placas de Petri, onde são deixadas por aproximadamente 24 h até a formação do gel. O gel permanece em condições ambientes por uma semana e depois é submetido a tratamento térmico (dois dias 50 °C seguidos de dois dias

a 80 °C e por fim dois dias a 120 °C). Para remover o líquido iônico, liberando os poros, a matriz passa por um processo de extração em Sohxlet (2 dias, tendo acetonitrila como solvente). Um novo tratamento térmico é realizado para retirar a acetonitrila utilizada no processo de extração – 200 °C por dois dias. A preparação das amostras fenil modificadas ($Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$) foi realizada de forma análoga, entretanto juntamente ao TEOS foi colocado 6.4 ml de TPS e em conjunto com o ácido clorídrico 1.24 g de ácido benzóico foi adicionado. A adição do ácido benzóico se faz necessária aumentar a miscibilidade do TPS na solução aquosa. Nesse caso a quantidade de líquido iônico utilizado foi alterada para manter a razão $n_{LI}/n_{Si} = 0.25$. Foi preparada também uma amostra de controle ($Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$-c), seguindo a mesma rota, porém sem a adição do líquido iônico, visando estudar os efeitos do líquido iônico no processo de síntese.

A razão $n_{LI}/n_{Si} = 0.25$ foi escolhida para propiciar a obtenção de matrizes mesoporosas com diâmetro médio de poros menores que 5 nm.[98] Dessa maneira tem-se que dificilmente mais de uma molécula do complexo se encontra dentro de um mesmo poro atenuando assim efeitos de supressão da luminescência devido à agregação.

5.1.5 Impregnação úmida

Para a inserção do complexo de Európio, 300 mg da matriz a ser carregada (MCM-41, MCM-Ph, MCM-CH_3 SiO_2 e $Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$) foi disperso por 48 h em 10 ml de solução 10^{-4} M da espécie luminescente em diclorometano (DCM) no caso das matrizes derivadas do MCM-41 e acetonitrila (ACN) para os xerogéis. Após a inserção, o material resultante foi lavado abundantemente com DCM ou ACN, de acordo com solvente utilizado na impregnação, o suficiente para obtenção de uma solução de lavagem limpa, ou seja, sem indicativos da presença do complexo. As amostras foram secas a 50, 80 e 110 °C (permanecendo durante um dia em cada temperatura) e então caracterizadas segundo suas propriedades fotofísicas.

5.1.6 Dispersão no sol

A influência da adição de líquidos iônicos na condutividade das camadas ativas de dispositivos eletroluminescentes vem sendo investigada.[149] Visando estudar a interação do LI com o centro radiativo dispersamos o complexo de európio $[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$ no sol durante a síntese do xerogel inorgânico obtido com e sem a adição de LI. Para cada amostra a razão molar Complexo:Si oferecida no sol foi de 10^{-4}. Dessa maneira obtemos duas amostras: SiO_2@Eu, preparada sem adição do LI, e SiO_2-IL@Eu, preparada na presença do LI.

5.1.7 Co-montagem CTAB:complexo surfactante de Ir(III)

Os sólidos luminescentes obtidos através da co-montagem entre o CTAB e o complexo surfactante de Irídio(III), Ir@MCM-41, foram preparados a partir de uma mistura, em 15 mL de água bidestilada, de 750 mg de brometo de hexametil-trimetilamônia (CTAB, Sigma-Aldrich ≥98%) com diferentes quantidades da espécie luminescente. A razão complexo:CTAB foi variada entre 1:100 a 1:1500. Após a completa dissolução dos surfactantes, 22 mL de etanol foi adicionado à mistura, o pH foi então ajustado para 11 através da adição de NH_3 (32% em água, Merck) e 1,46 mL de tetraetil-ortosilicato (TEOS, ABCR 99%) foi adicionado. A mistura foi agitada por 3 h a 500 rpm seguido de 12 h a 300 rpm. O produto foi então filtrado e lavado 3 vezes com 50 mL de água e 3 vezes com 50 mL de metanol. O sólido resultante, um pó branco, foi levado à estufa a 120 °C por 20 h. O material final foi então divido em três partes, conforme ilustra a Figura 25. Uma das partes foi calcinada a atmosfera ambiente por 5 h a 550 °C com taxas de aquecimento e resfriamento de 1 °C/min, outra foi dispersa em PMMA para medidas de rendimento quântico enquanto a restante não passou por nenhum tipo de tratamento.

Calcinada:	Não Calcinada:
• Experimentos de sorção de gás • Difração de Raio-X em baixos ângulos	• Difração de Raio-X em baixos ângulos • Experimentos de RMN de ^{19}F e ^{13}C • Fotoluminescência (PL) estacionária • PL resolvida no tempo
Não Calcinada disperso em PMMA • Rendimento quântico	

Figura 25 - Esquema da divisão das amostras Ir@MCM-41 com as respectivas técnicas de caracterização empregadas em cada parcela.

Na Figura 26 encontra-se o processo de síntese do material luminescente.

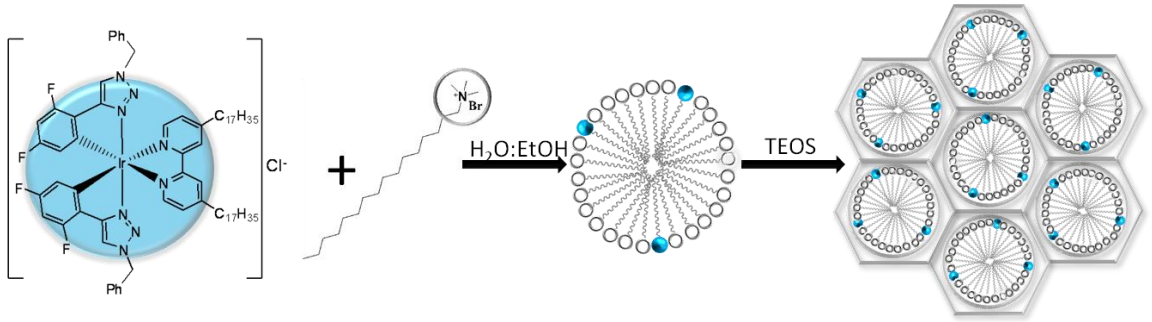


Figura 26 - Esquema da síntese dos sólidos luminescentes. Destacado em azul temos a estrutura do sítio emissor.

É importante frisar que o complexo surfactante de irídio empregado foi preparado pelo nosso colaborador Dr. Jesus Miguel Fernandez-Hernandez do grupo da Prof. Luisa De Cola na Universidade de Münster, Alemanha. A rota de síntese do complexo (Figura 15) pode ser encontrada na referência.[2]

5.2 Caracterização estrutural

Juntamente aos procedimentos empregados na caracterização estrutural dos sistemas estudados esta seção também descreverá a metodologia empregada nas medidas de análise térmica e termogravimétrica e na obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

RMN de estado sólido, DRX e Sorção de gás:

Três técnicas foram aplicadas na caracterização estrutural das amostras sólidas:i) difração de raios-X em baixo ângulos, ii) sorção de gás e iii) RMN de alta resolução em sólidos. A primeira delas foi aplicada apenas para a peneira molecular MCM-41 para confirmar a formação da estrutura hexagonal com sistema regular de poros unidimensionais, típica dessa matriz. O experimento foi realizado na geometria de Bragg-Brentano em um difratômetro Stoe STADI P Teta/Teta usando radiação Cu K_α. As medidas foram realizadas no modo de reflexão com passos de 0,02° em 2θ e tempos de exposição de 8 s por passo.

As isotermas de adsorção e desorção foram coletadas em um sistema Micromeritics modelo ASAP 2010. As medidas foram realizadas na porção das amostras calcinadas, as quais foram previamente submetidas a vácuo durante 24 h a uma temperatura de 393 K. A análise das curvas foi feita através da aplicação do algoritmo de BET no intervalo de $0 \leq P/P_0 \leq 0{,}2$ e os tamanhos de poro foram estimados com base no método BJH. Tendo sido N_2 utilizado como adsorbante, as isotermas foram coletadas a 77 K.

Para investigar a estrutura das matrizes experimentos de RMN de estado sólido dos núcleos ^{29}Si e ^{1}H foram realizados para todas as matrizes. Espectros de pulso simples de ^{29}Si foram adquiridos a 59.6 MHz com frequência de rotação de 4 kHz em um espectrômetro Brucker CXP-300 equipado com uma sonda MAS-NMR de 7 mm. A duração do pulso aplicado foi de 6 µs, o que corresponde a um pulso de $\pi/2$, o tempo de espera para recuperação da magnetização foi de 40 s. A técnica de Hahn eco sincronizado foi utilizada no estudo de ^{1}H com o intuito de minimizar distorções da linha de base. Para isso um espectrômetro Bruker DSX-500 dotado de uma sonda MAS-NMR de 4 mm foi utilizado. Os parâmetros de aquisição foram: pulso de 2.0 µs de duração ($\pi/2$) e tempo de recuperação 5 s. Para ambos os núcleos, tetrametilsilano (TMS) líquido foi usado como referência para os deslocamentos químicos. Adicionalmente, experimentos de RMN em $^{13}C\{^{1}H\}$ e $^{29}Si\{^{1}H\}$ sob rotação em ângulo mágico (10kHz) utilizando a técnica de polarização cruzada foram realizados para amostra MCM-CH_3. A técnica de ressonância magnética nuclear em sólidos sob rotação em ângulo mágico é conhecida pela sua capacidade em distinguir ambientes químicos em que se encontram os núcleos observados. Além disso, experimentos em condições de transferência de magnetização (polarização cruzada) permitem que estados de

alta população e curto tempo de relaxação (neste caso, prótons) possam transferir sua magnetização, através do acoplamento dipolar, a núcleos de menor sensibilidade, como silício e carbono. Assim, experimentos com melhor relação sinal/ruído podem ser realizados. Para tais medidas, foi utilizado um espectrômetro Bruker DSX 500 com tempo de contato de transferência de magnetização $^{1}H \rightarrow ^{29}Si$, ^{13}C de 5 ms. Mais uma vez TMS foi utilizado como referência.

Foram ainda realizados, para as amostras Ir@MCM-41, experimentos de RMN de estado sólido dos núcleos ^{1}H e ^{19}F com intuito de quantificar o número de moléculas encapsuladas do complexo. As medidas foram feitas em um espectrômetro Bruker DSX 500 acoplado a uma sonda MAS-NMR de 2,5 mm operando a 25 kHz. Os pulsos de excitação foram realizados com ângulos de 30° e duração de 0,6 μs para o próton e 90° e 0,9 μs para o flúor e o tempo de relaxação foi de 5 s para ambos os núcleos. Como referência externa do deslocamento químico dos prótons foi utilizado tetrametilsilano (TMS) a 0 ppm. Para o flúor, utilizou-se como referência externa a 0 ppm o $CFCl_3$ e como referência interna o AlF_3.

As medidas de RMN supramencionadas foram realizadas na universidade de Münster em colaboração com o MSc. Thiago Branquinho de Queiroz.

Análise térmica (DTA-TG) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

As medidas de análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA-TG) foram feitas com cadinho e referência de alumina (Al_2O_3) em analisador térmico Netzsch STA 409 C/CD. Antes do início do experimento as amostras foram mantidas a uma temperatura de 100 °C por 2h. Para realização da medida quantidades iguais da amostra e da referência (~ 40 mg) são aquecidas até 800 ºC a uma taxa de 10 ºC/min em atmosfera ambiente. A referência não apresenta qualquer perda de massa ou transição que produza fluxo de calor. A perda de massa das amostras é medida por uma balança acoplada aos cadinhos. A diferença de calor absorvida ou emitida é medida a partir da tensão gerada em termopares acoplados aos cadinhos.

Para verificar a morfologia das partículas de MCM-41, MCM-Ph e Ir@MCM-41 imagens de microscopia eletrônica de varredura foram coletadas em um microscópio Zeiss modelo Evo MA10 operando a 10 kV. As amostras foram previamente cobertas com uma camada de material condutor (ouro) através da técnica de sputtering (pulverização catódica).

5.3 Caracterização fotofísica

Para a caracterização fotofísica tanto das soluções precursoras quanto dos materiais finais foram feitas medidas de fotoluminescência em estado estacionário e com resolução temporal. Para tal foi utilizado um espectrômetro SPEX Fluorolog 3 (Jobin-Yvon). A fonte de excitação para as medidas estacionárias foi uma lâmpada de xenônio 450 W. No caso dos experimentos resolvidos no tempo, um Nano-LED (296 nm, FWHM < 1 ns) foi utilizado como fonte de excitação para as amostras contendo complexo de Ir(III) e a luminescência foi coletada no modo de contagem de fótons individuais correlacionada ao tempo (TCSPC – *time correlated single photon counting*). Para as amostras baseadas no complexo de Eu(III) uma lâmpada de flash foi utilizada como fonte de excitação para as medidas de tempo de vida do estado excitado. Os espectros de emissão foram corrigidos pela reposta espectral do detector e dos monocromadores e pelo perfil de intensidade da lâmpada. Os espectros de absorção foram obtidos utilizando um espectrômetro Carry 500 UV-Vis-NIR. Eles foram corrigidos pela linha de base e pela absorção do solvente. Medidas de reflectância foram executadas utilizando o mesmo espectrômetro. Experimentos de rendimento quântico foram realizados utilizando uma esfera integradora equipada com uma lâmpada CW de xenônio (150 W) e um detector multicanal. O rendimento quântico das amostras sólidas foi obtido para dispersões dos sólidos em PMMA (polimetil-metacrilato, ACROS Organics). Tais dispersões foram preparadas na razão 1:100, em massa, de Ir@MCM-41:PMMA. As misturas foram suspensas em 5 mL de acetona e agitadas a 300 rpm a 70 °C por 3 min, em seguida as suspensões foram levadas ao forno (50 °C) por aproximadamente 12 h para a remoção do solvente.

5.4 Considerações teóricas

A geometria do estado fundamental foi obtida usando o modelo Sparkle/AM1[150] implementado no programa MOPAC 2009. Os critérios utilizados no cálculo foram 0.01 $kcal.mol^{-1}.Å^{-1}$ para a norma do gradiente e 1x10-10 $kcal.mol^{-1}$ para a convergência do campo auto-consistente (SCF – *self consistent field*) garantindo que a geometria otimizada corresponde ao mínimo de energia. As coordenadas otimizadas foram utilizadas na obtenção

dos parâmetros de campo ligante, $B_q^k's$, através da aplicação do modelo simples de recobrimento. O cálculo dos parâmetros de campo ligante foi realizado utilizando um programa desenvolvido em Matlab. Os $B_q^k's$ foram então substituídos no Hamiltoniano de campo ligante fornecendo assim os níveis Stark do complexo. Para a diagonalização do Hamiltoniano de campo ligante e consequentemente a obtenção dos níveis Stark foi utilizado o programa Grominet.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi dividido em três partes (A, B e C) para facilitar a compreensão. A parte A traz o estudo das propriedades fotofísicas do complexo de európio em solução, além da investigação da geometria do estado fundamental desse complexo por meio da teoria do campo ligante. A parte B, se dedica à caracterização dos materiais híbridos luminescentes em que o centro luminescente é o complexo estudado no item A. Em B se encontra ainda os resultados da caracterização estrutural, morfológica e fotofísica das matrizes hospedeiras. Por fim, em C temos o estudo dos materiais particulados mesoporosos obtidos utilizando micelas luminescentes (contendo complexos-surfactantes de irídio) como molde dos mesoporos.

PARTE A: *Caracterização fotofísica do complexo [^{t}Bu-COO]$_3$Eu^{3+} em solução e previsão dos níveis Stark.*

A.1.Caracterização fotofísica do complexo [^{t}Bu-COO]$_3$Eu^{3+}

O complexo em solução de diclorometano (DCM) não apresenta absorção considerável na região visível do espectro eletromagnético (Figura 27a). As bandas de absorção abaixo de 400 nm podem ser atribuídas a transições do tipo π-π* centradas no ligante.[131] Comparando a absortividade molar do ligante ^{t}Bu-COOH[132] (Figura 28) e do complexo ([^{t}Bu-COO]$_3$Eu) para um comprimento de onda fixo, observa-se que os valores obtidos para o último são aproximadamente três vezes os encontrados para o primeiro, confirmando a estequiometria de 3 ligantes para cada íon európio na solução do complexo.

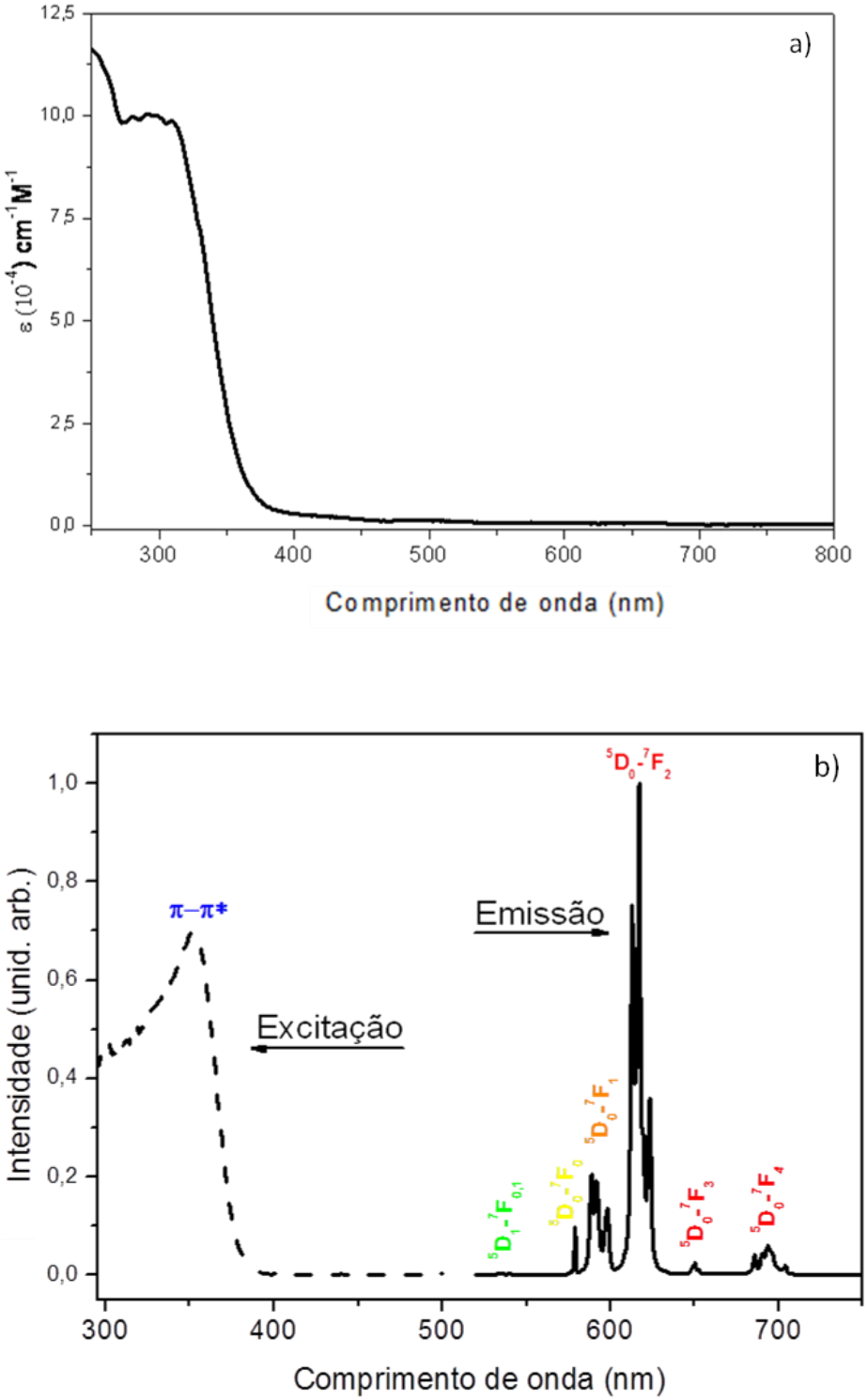


Figura 27 - Espectros de (a) absorção e (b) de emissão (normalizado e com comprimento de onda de excitação em 340 nm) e de excitação (normalizado, monitorado em 617 nm) para o [^{t}Bu-COO]$_3$Eu em solução.

O espectro de excitação do complexo em solução de DCM, monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (617 nm) do íon europium (III), apresenta uma banda larga com máximo em 350 nm, Figura 27b. Esse pico é deslocado para o vermelho em relação ao máximo observado no espectro de absorção (Figura 27a), mostrando que os níveis eletrônicos excitados de menor energia do ligante contribuem majoritariamente para a população dos estados excitados do íon. A ausência das linhas referentes às transições intraconfiguracionais-$4f^6$ do európio no espectro de excitação indica que os íons são excitados preferencialmente pela transferência de energia ligante-íon (efeito antena). As linhas características do európio (III) podem ser observadas no espectro de emissão do complexo em solução quando excitado em 340 nm. Não foi detectada emissão proveniente do ligante, o que demonstra a eficiência do efeito antena para esse composto. Mesmo quando o experimento é realizado a baixa temperatura (77K - Figura 30), apenas é observada luminescência originada das transições entre os níveis 4f do metal, o que sugere que não ocorre transferência reversa de energia do íon para os ligantes.[132] A transição entre os níveis não degenerados $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ aparece como uma linha estreita no espectro de emissão, indicando que o complexo existe como uma espécie única em solução.[124] Além disso a presença dessa transição no espectro de emissão indica que a simetria ao redor do íon central é baixa (tipo C_s, C_n ou C_{nv}).[151] Outra evidência espectroscópica da baixa simetria do complexo é a alta intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.[151,152]

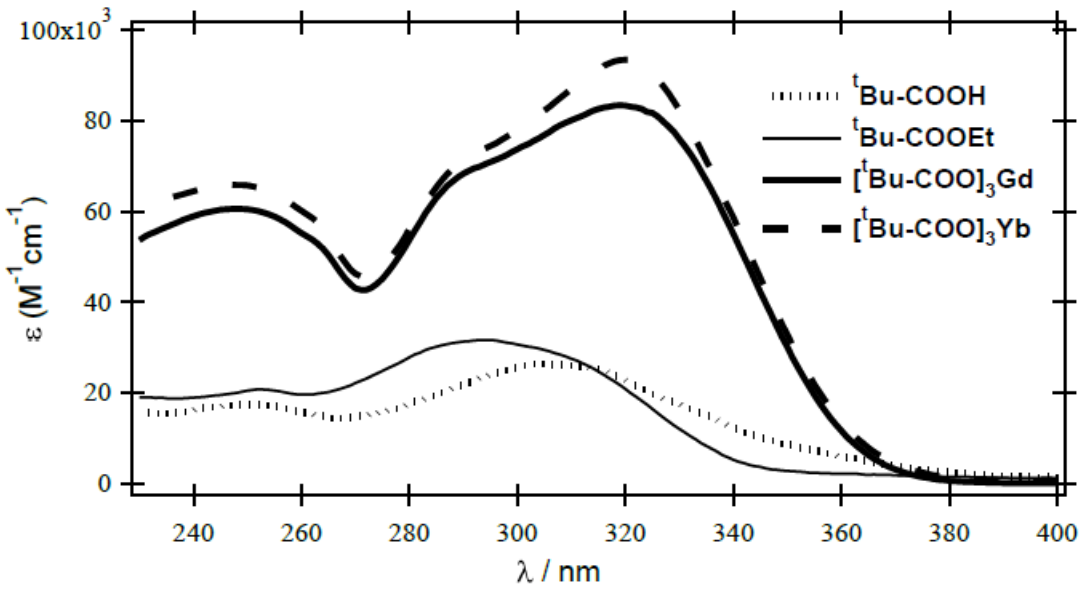


Figura 28 - Espectro de absorção dos ligante tBu-COOH e tBu-COOEt e dos complexos nona-coordenados de gadolínio e itérbio similares ao complexo de európio estudado.[132]

Tempo de vida do estado excitado longo (1.8 ms) e alto rendimento quântico (85%) foram medidos para o complexo em solução, corroborando o alto número de coordenação e a eficiência do efeito antena, Figura 29. Vale ressaltar que o valor do rendimento quântico para o complexo encontra-se entre os maiores já reportados para complexos de Eu^{3+}.[52,75,131,133-138,153,154] O decaimento exponencial do tempo de vida é mais um indicativo de que o complexo existe como uma espécie única em solução.

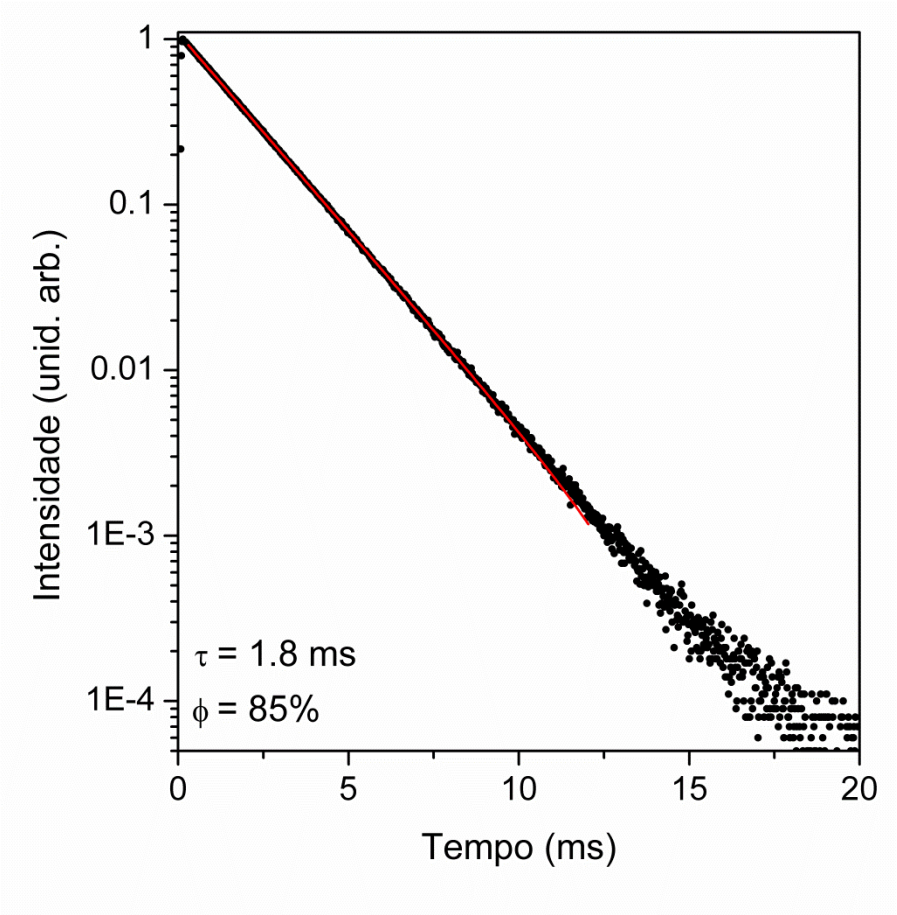


Figura 29 - Depopulação do estado excitado monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Conforme determinado por Marita Mehlstäubl,[132] o estado tripleto do ligante ($^3\pi$-π)[(5)], obtido a partir da transição 0-0, encontra-se em 21505 cm^{-1} e, portanto, acima do nível emissor do íon Eu^{3+} (17500 cm^{-1}).[151] Para minimizar a transferência reversa da energia, a diferença de energia entre o nível doador e o aceitador deve ser superior a 3500 cm^{-1}.[26] No complexo estudado esse valor é de 4005 cm^{-1}. Isso se reflete no alto rendimento quântico encontrado.

---

(5) A determinação dos níveis de energia dos ligantes foi realizada através do estudo das propriedades fotoluminescentes do complexo $[^tBu\text{-}COO]_3Gd$.

A.2.Previsão dos níveis Stark

O complexo sintetizado foi também caracterizado do ponto de vista teórico, aplicando-se a teoria do campo ligante (TCL) com a ajuda do modelo de recobrimento simples (para maiores informações sobre o modelo vide capítulo 4). Esse modelo pode ser utilizado para calcular os chamados parâmetros de campo ligante, B_q^k's, a partir dos quais os níveis Stark podem ser diretamente computados. Sendo os B_q^k's fortemente dependentes da simetria e da magnitude das cargas que circundam o íon central (átomos ligantes), o cálculo desses parâmetros permite a predição dos níveis Stark e a comparação desses valores com os encontrados experimentalmente pode ser usada para determinar a geometria e simetria do complexo sem a necessidade da realização experimentos de difração de raios-X. Para o complexo estudado, não foi possível a obtenção de monocristais para a determinação da estrutura via experimentos de raios-X, o que tornou o estudo via TCL valioso.

Para obtenção dos níveis Stark experimentais foi coletado o espectro de emissão do $[^t$Bu-COO$]_3$Eu a 77K, Figura 30. Esse apresenta as transições eletrônicas entre o nível não degenerado $^5D_0$ (M_J=0) e os estados degenerados ^7F_j (M_J=-J, -J+1, ..., J-1, J). A partir desse espectro foram calculados os níveis Stark experimentais usados na comparação com os valores previstos por TCL.

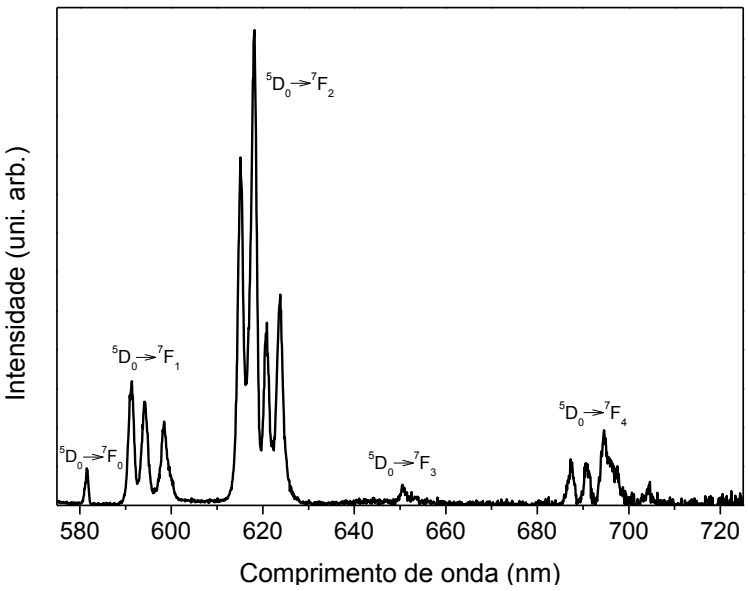


Figura 30 - Espectro de emissão do complexo $[^t$Bu-COO$]_3$Eu a 77K (λ_{exc} = 340 nm).

As coordenadas dos átomos ligantes foram obtidas a partir da estrutura otimizada do complexo, a qual foi calculada utilizando o modelo semi-empírico sparkle, implementado ao programa MOPAC 2009. Frequências vibracionais positivas foram encontradas, confirmando a confiabilidade da estrutura. A geometria otimizada do estado fundamental pode ser vista na Figura 31.

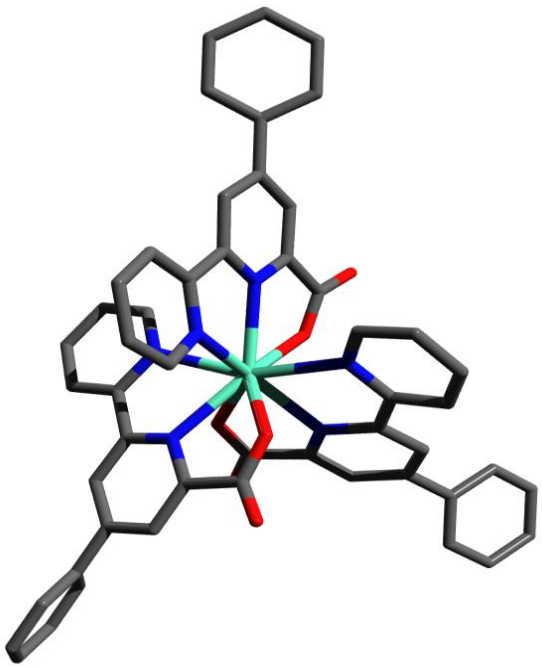


Figura 31 - Geometria calculada para o estado fundamental do complexo [^{t}Bu-COO]$_3$Eu. Por simplicidade, os hidrogênios e os substituintes fenil-tertbutil foram omitidos.

Os valores dos fatores de carga, *g*, utilizados na Equação (4.21) foram 1.4 e 1.82 para os oxigênios dos grupos carboxil e para os nitrogênios dos ligantes bipiridina, respectivamente. Para esse conjunto de fatores de carga, os parâmetros de campo ligante calculados podem ser encontrados na Tabela 1.

Observa-se na **Tabela 1** que o complexo apresenta valores altos de B_q^k's o que leva à uma grande força do campo ligante (N_v maior de 10^4), isso se deve ao alto número de coordenação do [^{t}Bu-COO]$_3$Eu.

Tabela 1 - B_q^k 's teóricos (em cm^{-1}) dados pelo modelo simples de recobrimento.

B_q^k 's	Real	Imaginário
B_0^2	-157.61	-
B_1^2	-287.27	70.85
B_2^2	80.43	217.83
B_0^4	240.75	-
B_1^4	-224.96	-60.33
B_2^4	101.27	105.52
B_3^4	82.21	163.63
B_4^4	93.6157	347.46
B_0^6	239.91	-
B_1^6	-0.1	-4.66
B_2^6	-114.96	-11.03
B_3^6	202.03	37.19
B_4^6	-158.24	194.80
B_5^6	272.95	-92.90
B_6^6	51.94	212.40

Os níveis Stark previstos a partir dos parâmetros de campo ligante listados na Tabela 1 são comparados aos obtidos experimentalmente (ver **Figura 32**). Para estimar o grau de concordância entre os valores teóricos e experimentais da energia dos níveis Stark foi utilizada a Equação (6.1). O valor de sigma encontrado para essa combinação de fatores de carga foi de 1.95%

$$\sigma = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{E_i^{Exp} - E_i^{Teo}}{E_i^{Exp}} \right)^2 \right]^{1/2} *100\% \qquad (6.1)$$

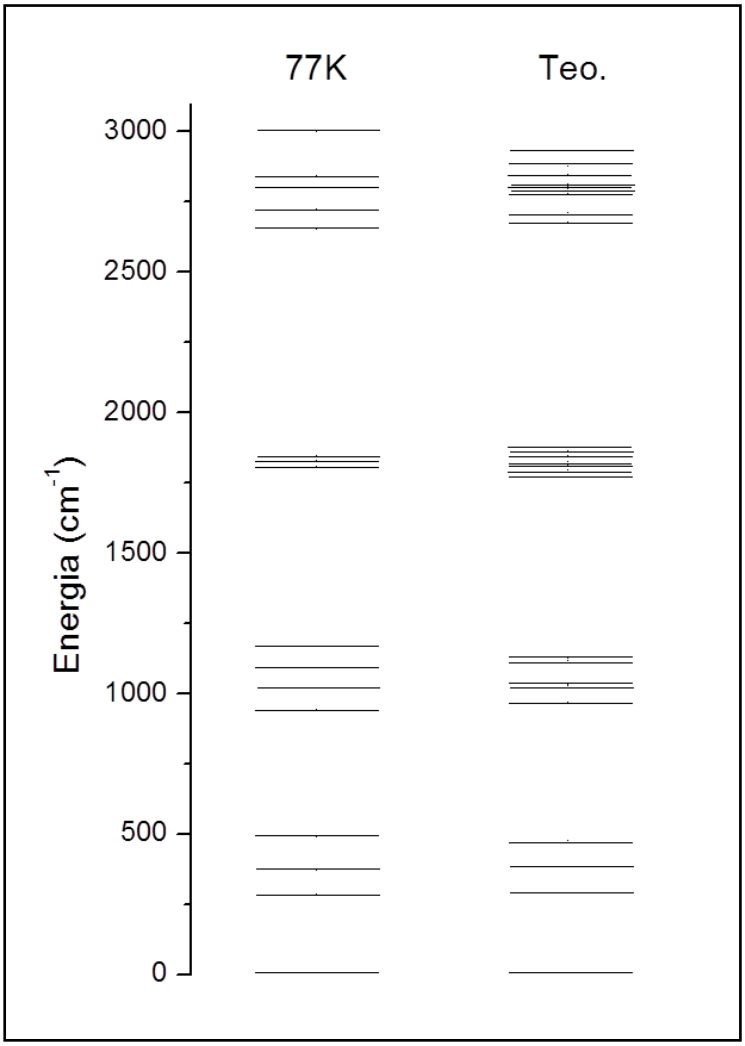


Figura 32 - Diagrama de energia dos níveis Stark para o complexo estudado. À esquerda encontram-se os valores experimentais obtidos a partir do espectro de emissão do complexo a 77K e à direita encontram-se os valores preditos pela TCL, aplicando-se o modelo de recobrimento simples com 1.4 e 1.82 como fatores de carga para os oxigênios e os nitrogênios, respectivamente.

A transferibilidade dos valores de *g* foi estudada através do mapeamento de todas as combinações de *g's* no intervalo de 0.4 a 2.0 (com passo de 0.2). Os parâmetros de campo ligante foram calculados aplicando-se o modelo de recobrimento simples para cada par ($g_1=g_{oxigênio}$, $g_2=g_{nitrogênio}$). A partir dos B_q^k's foram calculados os níveis Stark e os valores obtidos foram comparados aos experimentais através do cálculo de sigma. As tabelas com os valores dos níveis Stark preditos para cada par de fatores de carga podem ser encontradas no Anexo I. A partir dos valores de sigma calculados foi possível montar um gráfico de linhas de contorno que nos permite analisar as regiões de maior concordância entre os valores teóricos e os experimentais, Figura 33. A partir da Figura 33 é possível observar que o par de fatores de

carga (g_1=1.4 e g_2=1.82) utilizados para descrever os níveis Stark do complexo encontra-se dentro de uma região ótima.

Usando fatores de carga sugeridos na literatura (g_1=1.0 e g_2=1.82),[155] o valor de sigma obtido é de 3.7%, que é baixo o suficiente quando comparado com os valores comumente reportados para complexos de európio.[155] O ponto destacado na Figura 33 faz referência à região onde se encontra a combinação de *g*'s sugerida na literatura. O baixo valor de sigma encontrado para o par de fatores de carga normalmente utilizado para oxigênios e nitrogênios em ambiente químico similares ao do complexo estudado confirma que a geometria utilizada como entrada para o cálculo dos parâmetros de campo ligante em muito se aproxima daquela exibida pelo complexo, podendo ser considerada como a estrutura real do complexo.

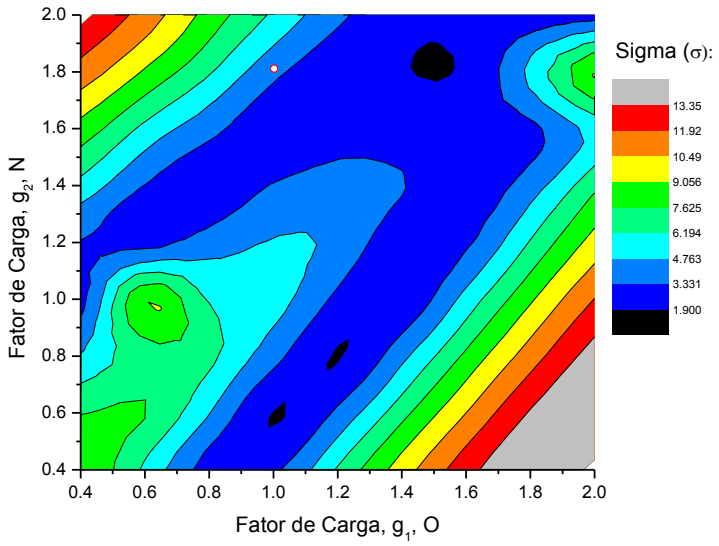


Figura 33 - Gráfico de linhas de contorno para o complexo [^{t}Bu-COO]$_3$Eu relacionando sigma com o par de fatores de carga (g_1,g_2).

PARTE B: *Caracterização estrutural das matrizes, imobilização do complexo de Eu^{3+} nos mesoporos das matrizes e caracterização fotofísica do material final.*

B.1.Caracterização das matrizes

Conforme dito anteriormente, a estrutura de todas as matrizes foi estudada através de RMN de estado sólido dos núcleos ^{1}H e ^{29}Si. Através da investigação desses núcleos foi possível confirmar a natureza híbrida das matrizes, identificar a presença do grupo orgânico desejado e verificar a remoção das moléculas moldes dos mesoporos. Adicionalmente, o estudo via RMN dos xerogéis permitiu constatar a ação catalítica do líquido iônico na formação da rede sílica.

Antes de discutir os resultados das medidas de ressonância magnética do núcleo ^{29}Si, é importante fazer a distinção entre os sítios de coordenação que o silício pode apresentar e que são relevantes para este trabalho. Na Figura 34 estão descritas as diferentes situações que o átomo de silício pode ser encontrado nas matrizes estudadas e a nomenclatura dada a cada uma delas. Cada unidade de coordenação está associada a um deslocamento químico e, tomando como referência o TPS (0 ppm), temos que: a unidade Q^4 encontra-se em -110 ppm, Q^3 em -100 ppm, Q^2 em -90 ppm e Q^1 em -80 ppm ,enquanto T^3 se apresenta em -70 ppm, T^2 em -60 ppm e T^1 em -50 ppm.[104,111,156,157]

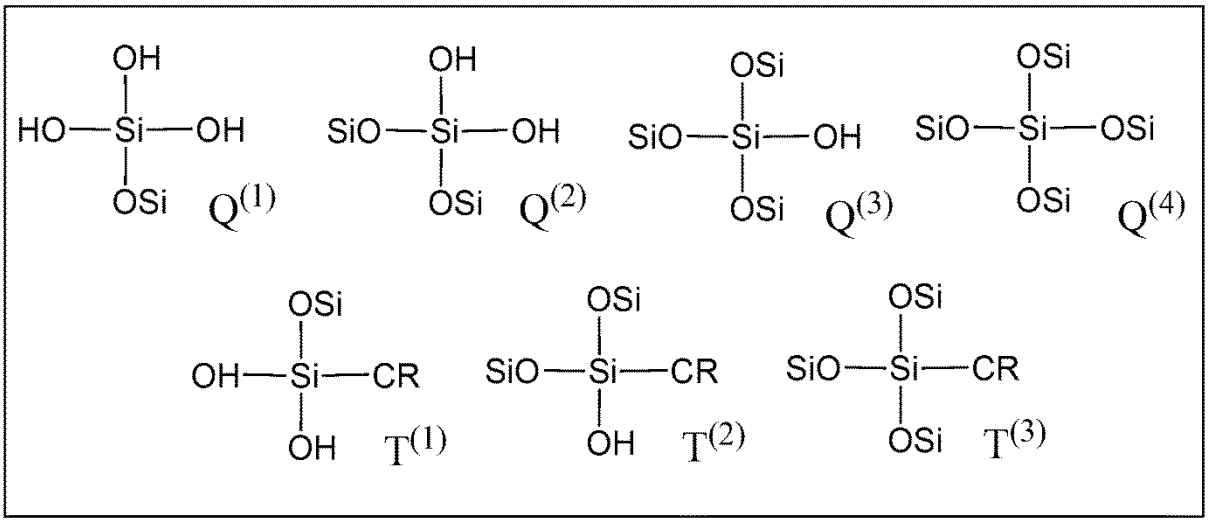


Figura 34 - Diferentes coordenações que o átomo de silício pode apresentar nas matrizes estudadas.

Evidências da ligação silício-carbono nas amostras preparadas com o segundo precursor podem ser vistas no espectro de pulso simples do núcleo ^{29}Si, Figura 35**.** Além dos picos característicos das matrizes silicato puro, Q^4 e Q^3,[23] um pico adicional em -70 ppm faz-se presente nos espectro das matrizes preparadas com TEOS e TPS. Esse pico é atribuído ao grupo $[Si\text{-}O]_3\text{-}Si\text{-}C$, conhecido como T^3. A existência deste pico comprova a natureza híbrida das matrizes preparadas com o segundo precursor silicato.

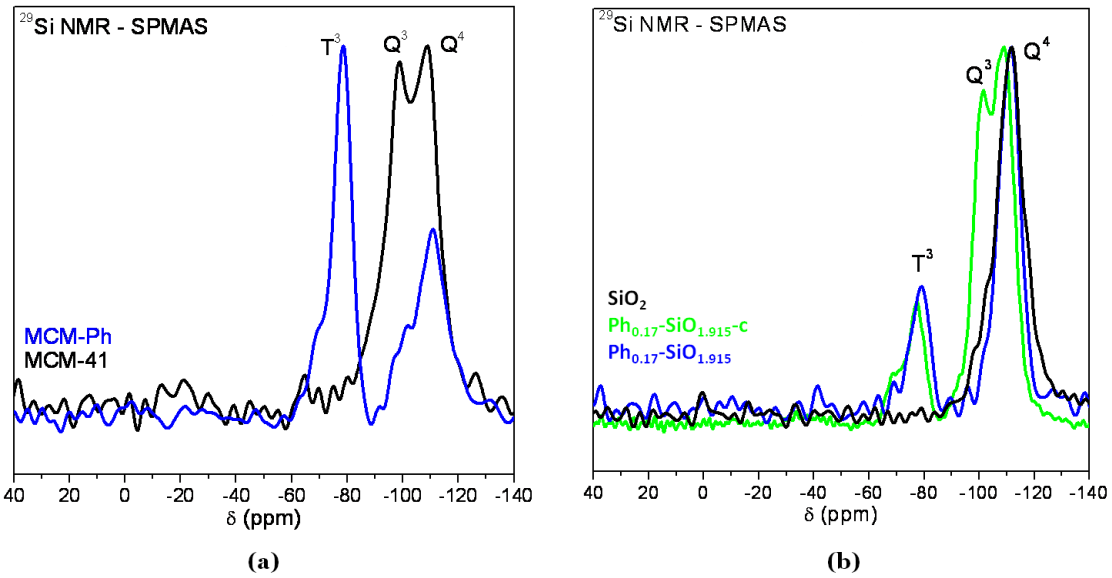


Figura 35 - Espectros de RMN – MAS (4 kHz) de ^{29}Si para as matrizes mesoporosas (a) com distribuição ordenada de poros (derivadas do MCM-41) e (b) xerogéis.

Sabe-se que para o MCM-41 e seus derivados as unidades Q^4 estão majoritariamente relacionadas com os formadores da rede, enquanto as Q^3 podem ser associadas aos grupos silanóis presentes na superfície. Analisando a razão entre as áreas desses picos para essa família de matrizes (Tabela 2), é fácil ver que a razão Q^4/Q^3 é muito maior para a matriz híbrida quando comparada à matriz inorgânica; isso mostra que as unidades Q^3 foram substituídas por unidades T^3, indicando que os grupos orgânicos se localizam preferencialmente na superfície da matriz híbrida.

Tabela 2 - Porcentagem das contribuições de T^3, Q^3 e Q^4 no espectro de ^{29}Si (Figura 35(a)), bem como as razões Q^4/Q^3 para as matrizes derivadas do MCM-41

Amostra	**T^3+T^2**	**Q^3**	**Q^4**	**Q^4/Q^3**
MCM-41	-	40%	60%	1.5
MCM-Ph	53%	6%	41%	6.8

No caso dos xerogéis, além da presença do grupo T^3, confirmando a natureza híbrida da matriz preparada com TPS, é importante observar a variação na intensidade do pico correspondente as unidades Q^3 com a adição do líquido iônico (LI) no processo de síntese da matriz. A supressão da contribuição de Q^3 nos espectros de SiO_2 e $Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915,}$ quando comparado ao espectro de $Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$-c, demonstra o papel catalítico do líquido iônico na formação da rede dos xerogéis.[98] É interessante observar também que no espectro da amostra $Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$ a contribuição dos picos T^3 e T^2 correspondem a aproximadamente 20% da área total do espectro (soma sobre todos os picos), o que condiz com a proporção TEOS:TPS utilizada na síntese da matriz híbrida.

Para confirmar que os grupos orgânicos presentes nas matrizes preparadas com segundo precursor silicato são anéis aromáticos, bem como para atestar a eficiência da extração das moléculas usadas como molde, experimentos de RMN de estado sólido de próton usando a técnica de Hahn eco foram realizados. No espectro das amostras ordenadas, antes da extração das moléculas molde, são observados os deslocamentos químicos típicos do CTAB (0.8, 1.3 e 3.2 ppm).[158] Para a amostra organicamente modificada, existe ainda um pico adicional largo centrado em 7 ppm, Figura 36(a)**.** Analisando os deslocamentos químicos estimados para o TPS (obtido através do software ChemDraw), pode-se atribuir esse pico adicional aos hidrogênios presentes nos anéis aromáticos. Após a remoção do surfactante, os picos associados às moléculas do molde são suprimidos, permanecendo apenas o sinal dos prótons aromáticos e um pico em 3.3 ppm, o qual não era observado antes devido a sua baixa intensidade e que pode ser associado aos prótons presentes nos grupos silanóis. A ausência de picos atribuídos ao CTAB nas amostras extraídas confirma a eficiência do processo de remoção do molde.

Observando os espectros apresentados na Figura 36(b), nota-se que os sinais dos prótons do anel benzênico e do imidazol se sobrepõem. Entretanto, é possível identificar a presença do grupo fenil na estrutura da matriz $Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$. O pico em 4 ppm que aparece apenas no espectro da amostra de controle, $Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$-c, é atribuído a precursores silicatos que não foram completamente hidrolisados.[4] A ausência desse pico nas matrizes preparadas com LI ratifica a sua ação catalítica na formação da rede silicato.

Apesar do rigoroso processo de extração (via Sohxlet) ao qual os xerogéis foram submetidos, traços do líquido iônico ainda podem ser encontrados no espectro de RMN de

próton dessas amostras (Figura 36(b)). Atribuímos a impossibilidade da remoção completa do LI à existência de microporos não acessíveis nas matrizes.

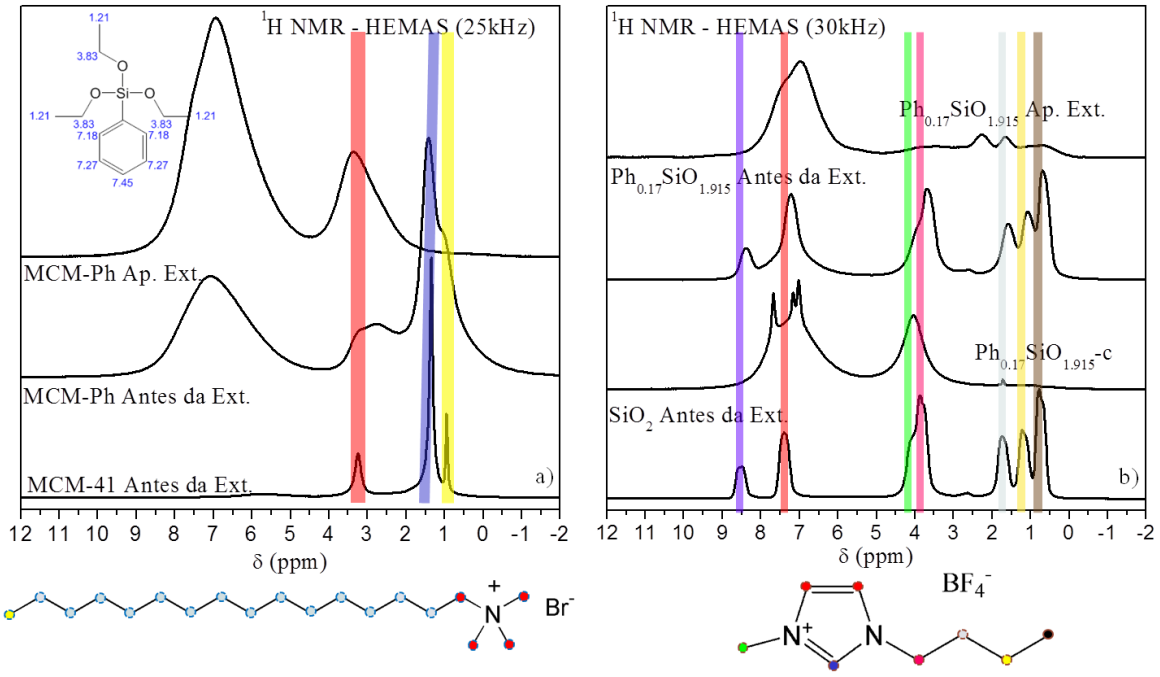


Figura 36 - Espectros de RMN Hahn eco de próton. Em (a) os espectros das matrizes derivadas do MCM-41. No detalhe os deslocamentos de ^{1}H do TPS estimados pelo ChemDraw. Em (b) observamos os espectros para os xerogéis. As linhas servem como guias para os deslocamentos químicos dos prótons constituintes das moléculas dos moldes.

Para demonstrar a periodicidade e a porosidade das matrizes derivadas do MCM-41, experimentos de difração de raio-X de baixo ângulo (SAXs) e sorção de nitrogênio foram realizados. Os difratogramas de raio-X (não mostrados aqui) para todas as matrizes apresentaram três picos, que podem ser atribuídos aos planos [100], [110] e [200] característicos da rede hexagonal.[23] Esse resultado confirma a ordenação da distribuição de poros típica do MCM-41. A análise das isotermas de sorção de nitrogênio mostrou que a adição do segundo precursor na síntese do MCM-41 leva a uma considerável redução tanto da área superficial quanto do diâmetro médio de poro (de 2.8 nm – MCM-41 para aproximadamente 2.1 nm – MCM-Ph), Figura 37. De modo que o material híbrido obtido não deve ser classificado como mesoporoso, e sim como microporoso. Entretanto, o diâmetro médio de poro da amostra MCM-Ph ainda é suficiente para permitir que ocorra difusão das moléculas do complexo de Eu^{3+} (~1.8 nm) nos poros da matriz.

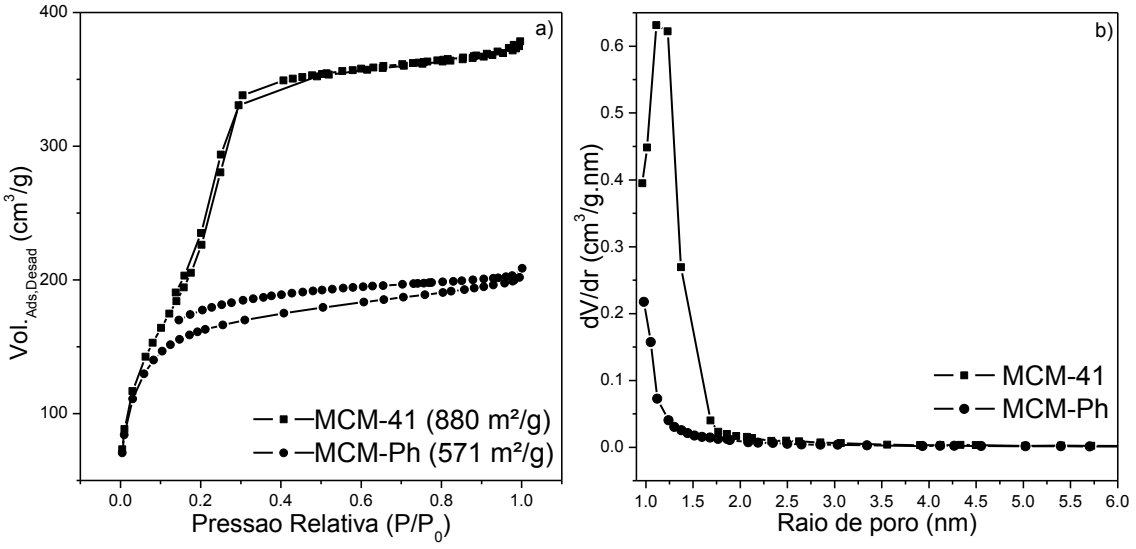


Figura 37 - Isoterma (a) e distribuição de poros (b) para as amostras derivadas do MCM-41.

Os xerogéis também foram submetidos a experimentos de sorção de nitrogênio e difração de raios-X. A Figura 38 apresenta as isotermas e as distribuições de poros nessas matrizes. Conforme esperado para esses sólidos, isotermas do tipo IV com *loops* de histerese H2 foram observados, indicando que o material é mesoporoso e possui poros com formatos não definidos. Grande área superficial e poros largos foram obtidos para as amostras preparadas com líquido iônico, enquanto a amostra de controle ($Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$-c) não apresentou porosidade na região de mesoporos (2 – 50 nm de diâmetro), confirmando que o líquido iônico é o responsável pela mesoporosidade nessa família de matrizes. Os valores médios de poro nas amostras preparadas com líquido iônico foram de 4.4 nm para ambas as matrizes. Medidas de DRX confirmaram a estrutura amorfa do material sem apresentar indícios de subfases cristalinas.

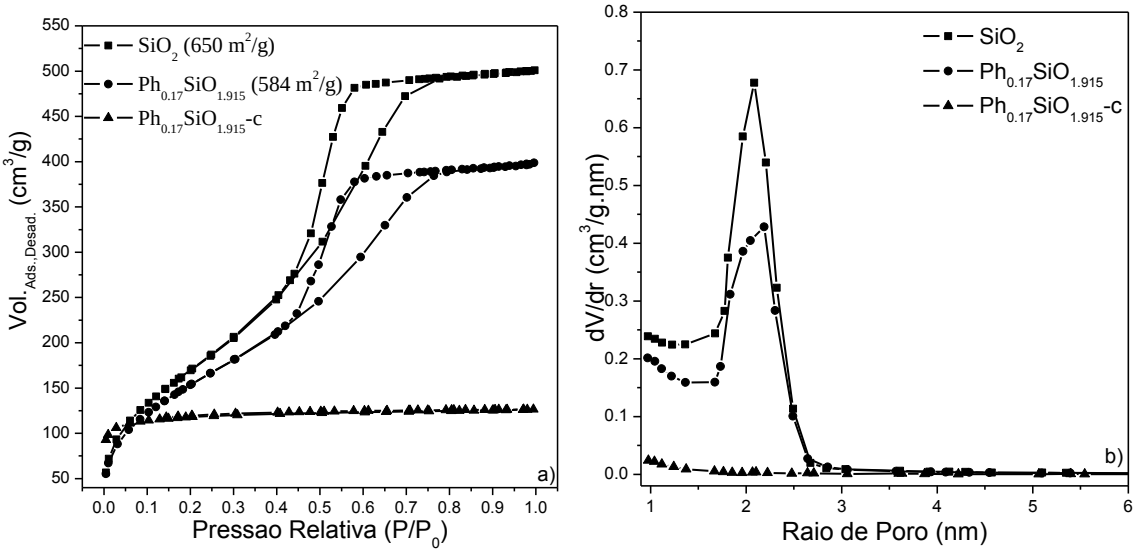
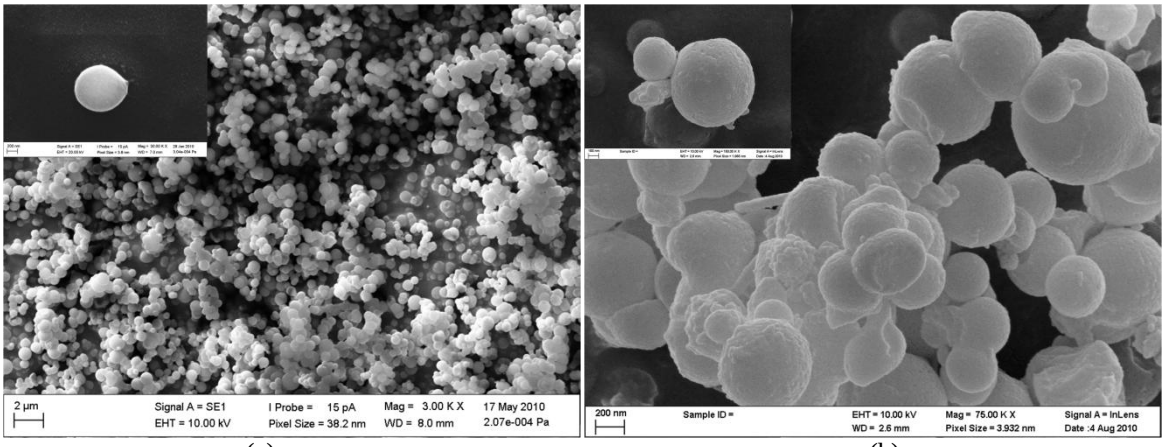


Figura 38 - Isotermas da sorção de N_2 (esquerda) e distribuição de raio dos poros (direita) das amostras de xerogéis após a remoção do líquido iônico.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras MCM-41 e MCM-Ph (Figura 39) demonstram como a adição de grupos orgânicos modifica a superfície do material. Esse resultado corrobora a indicação dada pelo aumento da razão Q^4/Q^3 no espectro de RMN de ^{29}Si de que os grupos orgânicos se encontram na superfície da matriz.



(a) (b)

Figura 39 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura, MCM-41 (a) e MCM-Ph (b).

Para garantir que o tratamento térmico aplicado não leva à degradação das amostras, experimentos de análise térmica diferencial e termogravimétrica foram realizados. A

Figura **40** mostra que as matrizes inorgânicas (a e c), até a temperatura de 800 °C, não apresentam perda de massa considerável. Para as amostras organicamente modificadas (b e d), é possível monitorar a perda de massa devido à degradação do grupo orgânico a partir de 470 e 525 °C nas matrizes MCM-Ph e $Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$, respectivamente. A amostra $Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$ apresenta maior estabilidade térmica, pois seus anéis aromáticos são envolvidos pela rede silicato, enquanto na matriz MCM-Ph esses grupos se encontram preferencialmente na superfície do material. Já que o tratamento térmico empregado na preparação das amostras não excedeu a temperatura de 120 °C, concluí-se que esse não leva à degradação das matrizes híbridas.

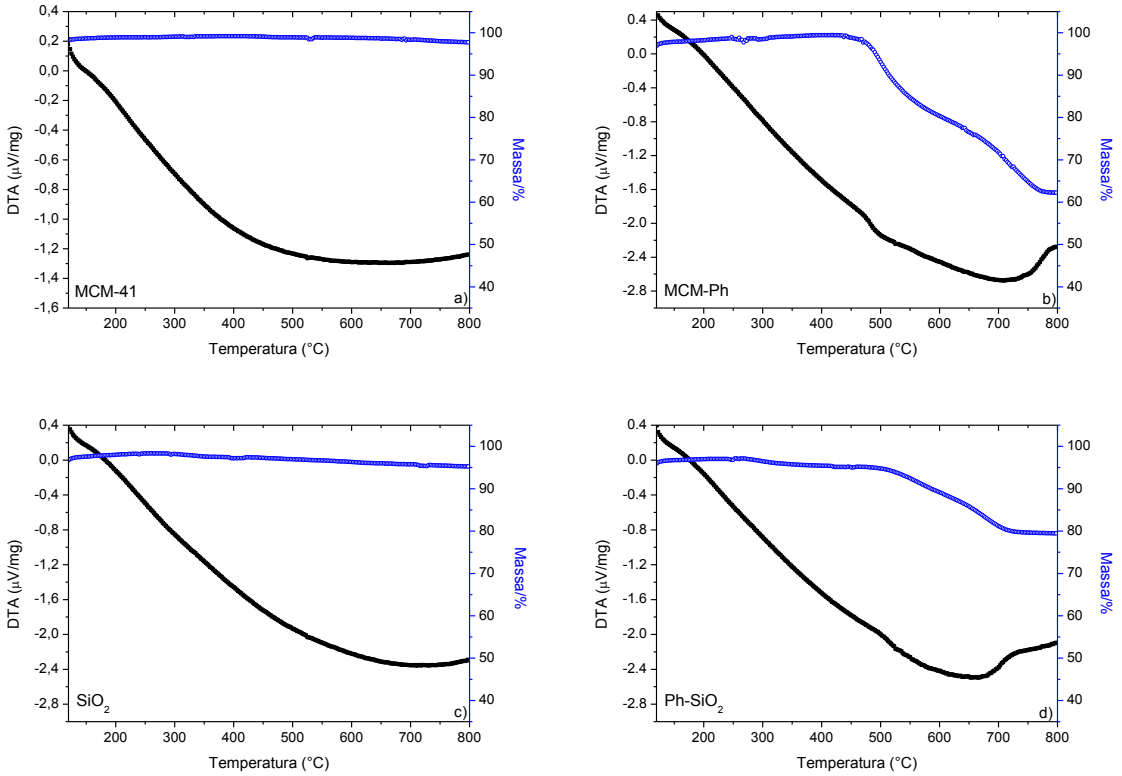


Figura 40 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica para as matrizes a) MCM-41, b) MCM-Ph, c) SiO_2 e d) $Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$.

Uma vez que as matrizes foram sintetizadas com a finalidade de abrigar espécies luminescentes, é importante que essas sejam caracterizadas quanto as suas propriedades fotofísicas. A Figura 41 traz os espectros de absorção dos xerogéis e de reflectância difusa do MCM-41 e seu derivado. As matrizes inorgânicas apresentaram uma ampla faixa de transmissão que vai do infravermelho próximo até o ultravioleta em torno de 230 nm,

enquanto que para as amostras híbridas essa faixa é mais estreita (até 280 nm) devido à absorção dos grupos orgânicos. Apesar da baixa absorção das matrizes para comprimentos de onda maiores que 280 nm, quando excitadas em 340 nm (comprimento de onda utilizado para excitar o complexo [^{t}Bu-COO]$_3$Eu) elas apresentam uma larga banda de emissão que vai de 360 a 600 nm).[159] Contudo, essa emissão é pouco intensa e normalmente não aparece no espectro de emissão das amostras após a inserção de espécies luminescentes.

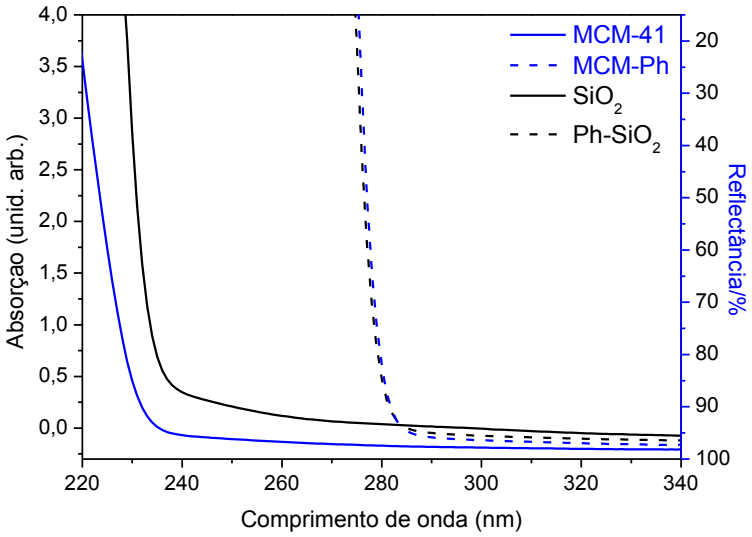


Figura 41 - Espectro de absorção UV das amostras xerogel silicato e fenil silicato e reflectância difusa do MCM-41 e do MCM-Ph.

Após ser caracterizado do ponto de vista estrutural e fotofísico, parte do MCM-41 sintetizado passou por um processo de funcionalização pós-síntese, onde grupos hidroxilas presentes na superfície foram substituídos por grupos CH_3. O procedimento de funcionalização da superfície encontra-se descrito no capítulo 5. O material resultante (MCM-CH_3) foi investigado por meio de RMN de estado sólido e experimentos de sorção de gás. A análise das isotermas revelou uma pequena redução do diâmetro médio de poro (2.3 nm) em relação ao MCM-41; contudo, as dimensões dos canais ainda são suficientes para hospedar moléculas do complexo. Resultados de RMN de estado sólido confirmaram a eficiência da funcionalização. O espectro de polarização cruzada ^{29}Si{^{1}H}, Figura 42, apresenta além dos picos comuns ao MCM-41, Q^3 e Q^4, um pico adicional em 10.5 ppm, atribuído ao sítio Si-O-Si-[CH_3]$_3$. Já o espectro de pulso simples do núcleo ^{13}C exibiu um pico único centrado em 0 ppm referente ao carbono do grupo metila.

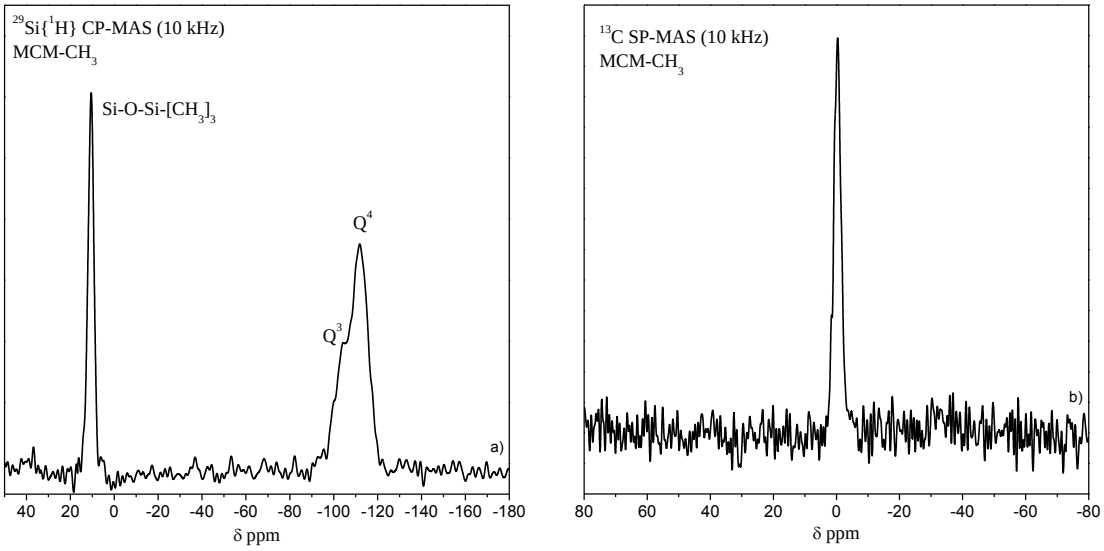


Figura 42 - Espectro de polarização cruzada (CP-MAS) $^{29}Si\{^{1}H\}$ (esquerda) e espectro de pulso simples do núcleo ^{13}C (direita) para o MCM-41 funcionalizado ($MCM\text{-}CH_3$).

B.2. Imobilização do complexo

Amostras obtidas via impregnação úmida

Visando a obtenção de um material híbrido luminescente que combine as propriedades ópticas dos íons európio (III) com a estabilidade térmica e mecânica das matrizes sólidas, o processo de impregnação úmida foi realizado para o complexo $[^{t}Bu\text{-}COO]_3Eu$ nas matrizes MCM-41, MCM-Ph, $MCM\text{-}CH_3$, SiO_2 e $Ph_{0.17}\text{-}SiO_{1.915}$. As Figura 43Figura 44 trazem os espectros de excitação e emissão dos materiais após a incorporação do complexo. Em todas as amostras é observado um deslocamento do máximo de excitação para menores comprimentos de onda em relação ao complexo em solução. Esse deslocamento para o azul é observado para vários sistemas onde complexos de európio são imobilizados em matrizes sólidas[7,160-162] e pode ser interpretado em termos da variação de ambiente químico que os ligantes experimentam (*hypsochromic effect*).

O espectro de emissão das matrizes carregadas com a espécie luminescente apresentou um alargamento das linhas de emissão características do Eu^{3+}. Esse alargamento é devido à interação entre os ligantes que coordenam o íon e a superfície das matrizes, o que faz com que haja pequenas variações nos comprimentos de ligação ligante-íon alterando levemente o campo ligante experimentado pelo Eu^{3+}. Como a interação ligante-matriz não é uniforme para

todas as moléculas do complexo, ocorre um alargamento das linhas de emissão. Esse efeito é ainda mais pronunciado nas amostras obtidas a partir do MCM-41 e seus derivados, que apresentam tamanho médio de poros menor e, consequentemente, uma maior influência da matriz sobre os ligantes.[7] As diferenças estruturais entre as moléculas do complexo refletem no decaimento multiexponencial do estado excitado, Tabela 3.

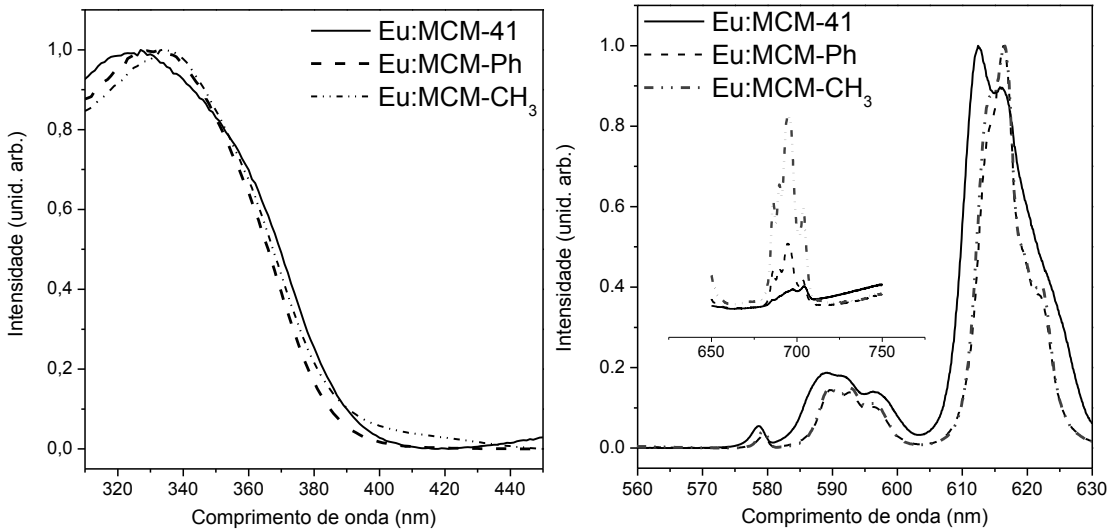


Figura 43 - Espectro de excitação (esquerda) e emissão (direita) das matrizes MCM-41, MCM-Ph e MCM-CH_3 dopadas com o complexo de európio (III), $[^tBu\text{-}COO]_3Eu$.

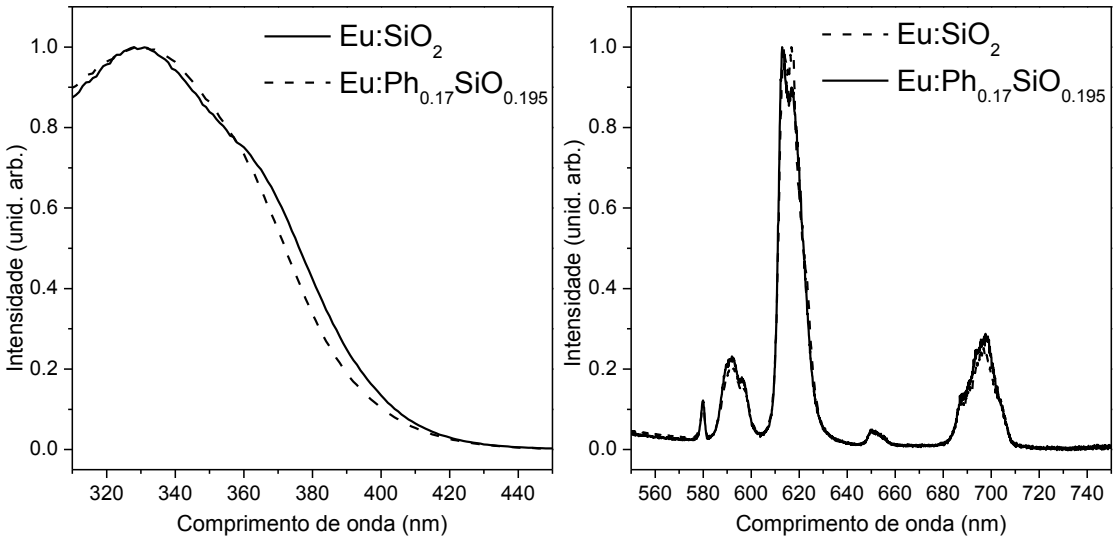


Figura 44 - Espectro de excitação (direita) e emissão (esquerda) das matrizes SiO_2 e $Ph_{0.17}SiO_{1.915}$ dopadas com o complexo de európio (III), $[^tBu\text{-}COO]_3Eu$.

Ao ser incorporado nas matrizes, a simetria do complexo é modificada, conforme indica a alteração da razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; contudo, essas modificações na simetria podem ser consideradas pequenas uma vez que apenas deslocamentos pequenos no comprimento de onda da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ são observados, Tabela 3. O valor da razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ obtido para as matrizes híbridas é superior ao encontrado para as amostras baseadas nas respectivas matrizes inorgânicas (Tabela 3). Isso indica que a presença de unidades orgânicas na matriz é responsável por uma maior assimetria do campo ligante.[163]

Tabela 3 - Razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, comprimento de onda da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, tempo de vida médio do estado excitado monitorado em 617 nm e eficiência quântica das amostras carregadas com o complexo de európio.

Amostra	**$I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$**	**$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (λ-nm)**	**$<\tau>$ (ms) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$**	**Fator de Correlação**	**E.Q. Φ**
Eu:MCM-41	5.3	578.6	1.0	0.872	-
Eu:MCM-Ph	6.9	579.5	1.2	0.907	-
Eu:MCM-CH_3	6.7	579.4	1.2	0.999	-
Eu: SiO_2	4.3	579.9	2.0	0.968	22%
Eu:$Ph_{0.17}$-$SiO_{1.915}$	5.0	579.9	1.8	0.991	20%

Experimentos de tempo de vida do estado excitado demonstraram a influência da presença de grupos hidroxilas nas matrizes sobre as propriedades fotofísicas do material final. Todos os sistemas apresentaram decaimento multiexponencial conforme esperado dado o alargamento das linhas de emissão. Os valores médios do tempo de vida podem ser encontrados na Tabela 3. Nas amostras baseadas no MCM-41 e seus derivados, a presença de grupos orgânicos na matriz leva ao aumento do tempo de vida médio do estado excitado (de 1 para 1.2 ms). Sabe-se que o MCM-41 possui sua superfície repleta de grupos hidroxilas e que ambos os processos de preparação de matrizes híbridas baseadas nesse material levam à diminuição da quantidade desses grupos supressores da luminescência do íon európio (III). Portanto, não é surpreendente que a incorporação do complexo nas matrizes híbridas originem materiais com propriedades ópticas superiores.

Como os xerogéis são preparados com líquido iônico, o número de grupos hidroxilas presentes nas matrizes é muito pequeno, conforme demonstrado por experimentos de RMN de estado sólido. Nesse caso a inserção de grupos orgânicos leva à obtenção de matrizes com energias de fônon mais altas que a da matriz inorgânica e consequentemente com maior

probabilidade de desativação do estado excitado do Eu^{3+} via relaxação multifônica. Isso se reflete no tempo de vida mais longo e na eficiência quântica mais alta obtidos para o complexo incorporado na matriz xerogel inorgânica.

Dispersão no sol

As amostras inorgânicas preparadas tanto na presença quanto na ausência de LI apresentaram resultados similares. É possível observar uma grande contribuição da matriz e de resíduos orgânicos no espectro de emissão desses materiais, Figura 45. Sabe-se que matrizes silicato apresentam baixa intensidade de emissão[159] e o fato do sinal da emissão do complexo ser comparável ao da matriz demonstra a ineficiência óptica do sistema. Essa baixa intensidade de emissão pode ser atribuída à grande quantidade de grupos supressores da luminescência do complexo LI e resíduos orgânicos do processo sol-gel presentes no material final. A rápida desativação dos estados excitados se confirma através de medidas do tempo de vida da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que, para ambos os materiais (preparados com ou sem LI), é bem mais curto (~0.4 ms quando excitado em 340 nm) que o das amostras obtidas via impregnação úmida (~2.0 ms). Isso demonstra que a luminescência do complexo está sendo fortemente suprimida.

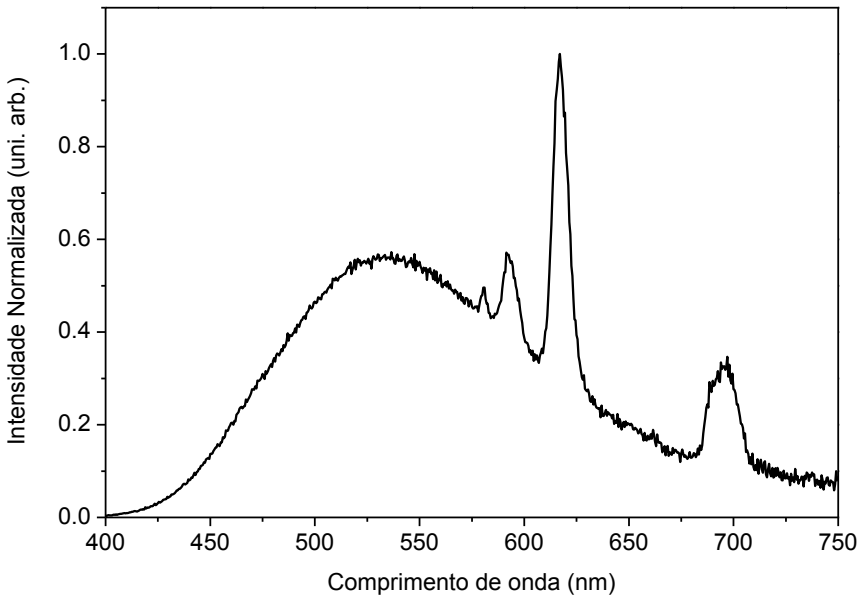


Figura 45 - Espectro normalizado de emissão da amostra preparada através da dispersão do complexo no sol sem a presença de líquido iônico.

PARTE C: *Caracterização das amostras obtidas via co-montagem CTAB:complexo surfactante de Ir(III)*

Existem poucos relatos na literatura sobre complexo surfactantes de Ir(III). Entre os trabalhos mais relevantes destaca-se o de Guerrero-Martinez *et al.*,[11] no qual são relatadas a síntese, a formação de micelas e as propriedades ópticas do cloreto de *bis[2-(2,4-difluorofenil)piridina](4,4'-diheptadecil-2,2'bipiridina)-Ir(III)* em solução acima e abaixo da concentração micelar crítica (CMC). Recentemente, Mauro *et al.*[164] reportaram a síntese e a formação de micelas de surfactantes contendo Ir(III). Contudo neste caso o centro emissor, é neutro e compõe parte da região hidrofóbica da molécula anfifílica.

O complexo utilizado nesse estudo, o cloreto de *bis[1-bensil-4(2,4-difluorofenil)-1H-1,2,3-triazol](4,4'-deheptadecil-2,2'-bipiridina)-irídio(III),* é derivado do cloreto de N,N-Trans- *bis[1-bensil-4(2,4-difluorofenil)-1H-1,2,3-triazol](2,2'-bipiridina)-irídio(III)* (N^N-*trans*) [119]. Ao discutir a natureza dos níveis de energia envolvidos nas transições eletrônicas do metalo-surfactante em solução e do Ir@MCM-41 tomaremos como base a análise realizada via teoria do funcional de densidade (DFT- *Density Functional Theory*) do N^N-*trans*.[119]

Para caracterizar o sistema do ponto de vista estrutural e morfológico foram realizados experimentos de difração de raio-x, sorção de gás e RMN de estado sólido. Cada uma dessas técnicas foi utilizada com um objetivo específico. Para confirmar o caráter periódico dos materiais finais, amostras não calcinadas contendo o complexo surfactante e CTAB, ou somente CTAB, e uma amostra de MCM-41 convencional (calcinado) foram analisadas por difração de raios-X de baixo ângulo. Os difratogramas (Figura 46), de todas as amostras, apresentaram três picos atribuídos aos planos [100], [110] e [200] característicos da rede hexagonal do MCM-41. Dos padrões de difração calculamos o valor de "*d*" (distância entre os planos cristalinos) tendo obtido 3.76 e 3.67 nm para as amostras com e sem complexo respectivamente, e 3.54 nm para o MCM-41 convencional (calcinado). A partir destes números foi calculada a distância entre os centros dos poros encontrando 4.34 e 4.25 nm para as amostras com e sem complexo e 4.08 nm para o MCM-41. Uma vez que o processo de calcinação leva a um aumento na condensação da rede silicato era esperado que tantos a distância entre os eixos cristalinos quanto à distância entre os centros dos poros fossem menores para a amostra de MCM-41 calcinado.

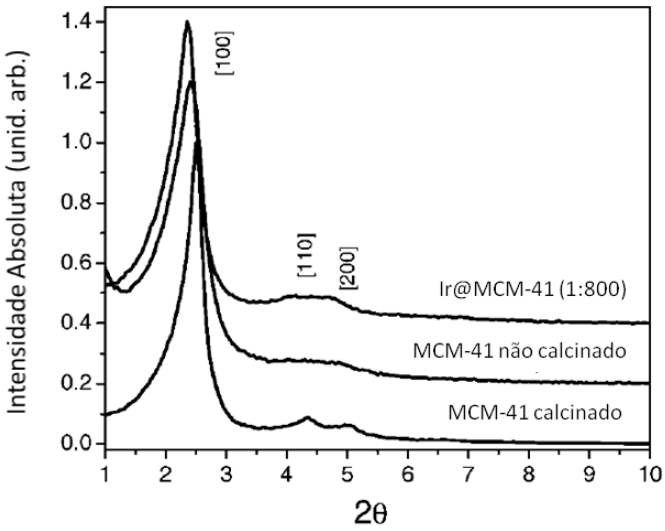


Figura 46 - Difratogramas de raios-X do MCM-41 calcinado e não calcinado e do Ir@MCM-41. O padrão de difração de todos os sólidos Ir@MCM-41 são identicos, aqui, a título de ilustração, apresentamos o padrão da amostra obtida a partir da solução 1:800 complexo:CTAB.

Para verificar a mesoporosidade das amostras Ir@MCM-41, experimentos de sorção de N_2 foram realizados na parcela calcinada das amostras (ver metodologia – preparação das amostras Ir@MCM-41). Isotermas do tipo IV, características do MCM-41,[23] foram observadas para todas as amostras. Na Figura 47 podem ser visualizadas as curvas representativas de sorção e dessorção para a amostra preparada a partir da solução micelar 1:800. O diâmetro médio de poro calculado pelo método BJH e a área superficial média calculada pela equação de BET (em sua forma linear) foram de 2.30 nm e 1150 m^2/g, respectivamente. Atribuímos a obtenção de valores aparentemente pequenos para o diâmetro de poros a erros intrínsecos do método BJH. Apesar de amplamente empregado na estimativa de tamanhos de poros em materiais mesoporosos, o algoritmo BJH muitas vezes fornece valores subestimados, e o erro é ainda maior para isotermas que não apresentam histerese, como no caso do MCM-41. [165-166]. Assumindo que o valor do diâmetro de poro fornecido pelo método BJH esteja correto, temos então que as paredes da matriz tem espessura de 2 nm. A morfologia esférica das partículas do material luminescente pode ser observada através de microscopia eletrônica de varredura (Figura 48). Apesar da agregação das partículas é possível inferir que o tamanho médio das partículas é de aproximadamente 800 nm.

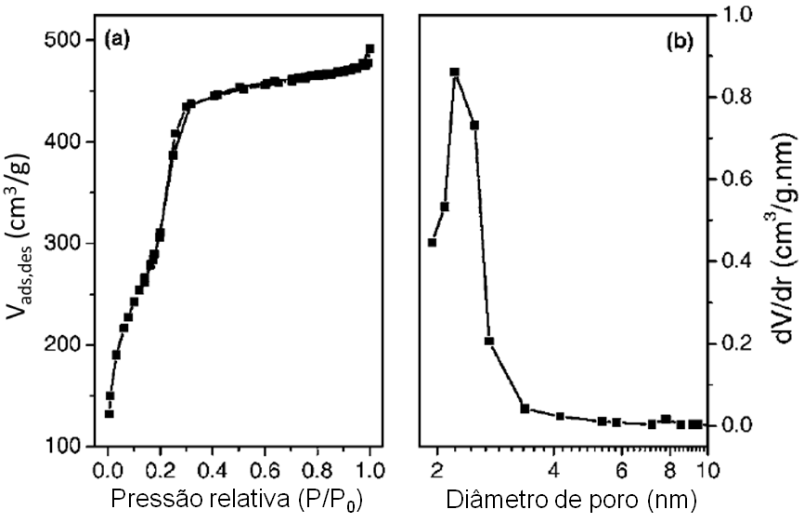


Figura 47 - (a) Isoterma de sorção de N_2 a 77K e (b) distribuição de tamanhos de poro de uma amostra representativa de Ir@MCM-41 calcinado, preparada a partir da solução micelar complexo:CTAB - 1:1500.

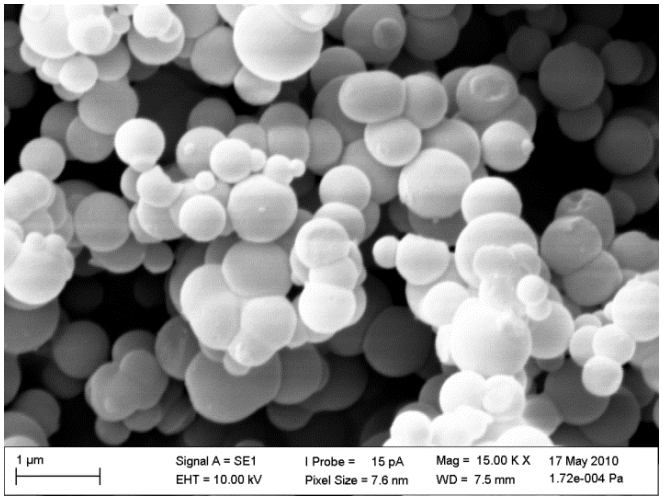


Figura 48 - Micrografia eletrônica do Ir@MCM-41 preparado a partir da solução micelar complexo:CTAB - 1:1500.

Para complementar a caracterização do sistema, medidas de RMN de pulso simples em ângulo mágico dos núcleos ^{19}F e ^{1}H foram realizadas para determinar as razões complexo:Si e complexo:CTAB no material final. Os espectros de ^{19}F podem ser visto na Figura 49. O pico largo centrado em -110 ppm refere-se ao complexo e está de acordo com o encontrado para o mesmo em solução de DCM (Figura 49), demonstrando que não houve degradação durante o processo de síntese do Ir@MCM-41. A concentração de complexo no material foi determinada comparando o sinal de flúor do Ir@MCM-41 com o da referência

interna constituída por uma mistura 1:99 em mol de Na_2PO_3F e sílica. O deslocamento químico da referência com base no $CFCl_3$ é de -75 ppm, Figura 49. Os valores encontrados para razão molar complexo/Si para as amostras obtidas a partir de soluções micelares complexo:CTAB 1:100 e 1:1500 são $6x10^{-4}$ e $1.5x10^{-4}$, respectivamente. Comparando esse resultado com o calculado pela estequiometria da síntese ($3.45x10^{-3}$ e $2.2x10^{-4}$) é fácil verificar que nem toda a espécie luminescente fornecida à solução precursora é encasulada no interior dos poros de matriz.

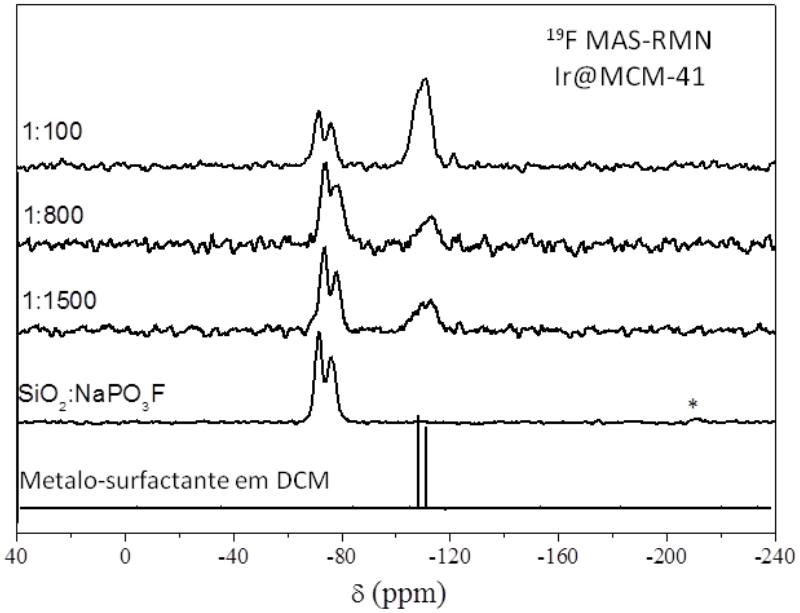


Figura 49 - Espectros de RMN do núcleo ^{19}F do Ir@MCM-41 sintetizado a partir de diferentes soluções micelares. Para viabilizar a quantificação do complexo quantidades conhecidas da mistura SiO_2:$NaPO_3F$ (99:1) foram adicionadas ao rotor.

Na Figura 50 podem ser vistos os espectros de RMN de próton tanto das amostras Ir@MCM-41 quanto do MCM-41 convencional preparado apenas com CTAB. Devido à mobilidade das cadeias alifáticas dos surfactantes, o sinal obtido possui boa resolução facilitando a atribuição dos picos. Os espetros são dominados por três picos centrados em 0.8, 1.3, e 3.2 ppm. Na amostra preparada apenas com CTAB como agente diretor da estrutura, esses três sinais podem ser associados a: os três prótons presentes no grupo metil terminal da cadeia alifática, os hidrogênios dos grupos metilenos, com exceção do α-metileno (28 prótons) e os grupos alquilas diretamente ligados ao nitrogênio (11 prótons), respectivamente.[158] A relação entre as áreas dos picos medida experimentalmente não está de acordo com o esperado. Nós atribuímos esse efeito a diferenças na mobilidade das moléculas,

de modo que a rotação em ângulo mágico não seja capaz de eliminar completamente o acoplamento dipolar homonuclear ^{1}H-^{1}H. Com base nos dados experimentais, temos que quando comparado ao sinal da cadeia alifática a intensidade do pico em 3.2 ppm foi atenuado por um fator 1.16. Considerando o fator de calibração (1.16), é possível obter a razão metalo-surfactante/CTAB ([MS]/[CTAB]) nas amostras Ir@MCM-41 analisando a razão entre as áreas. Ambos os surfactantes contribuem para os picos em 0.8 e 1.3 ppm entretanto, apenas o CTAB é responsável pelo sinal em 3.2 ppm, e portanto apresenta menor intensidade em relativa nas amostras preparadas com ambos os surfactantes (detalhe Figura 50). Podemos então calcular a razão [MS]/[CTAB] de acordo com a seguinte relação:

$$R = A(1.3ppm)/A(3.2ppm) = 28*([CTAB]+2*[MS])/11*[CTAB]$$

$$\text{ou ainda, } R = (28/11)+(56/11)*([MS]/[CTAB])$$

Integrando as áreas e aplicando o fator de correção as seguintes razões foram obtidas: 1:5, 1:11 e 1:14 para as amostras preparadas com soluções micelares com razão 1:100, 1:800 e 1:1500, respectivamente. Esses resultados indicam que o CTAB é preferencialmente removido durante o processo de lavagem das amostras enquanto uma quantidade razoável de complexo permanece encapsulada nos poros.

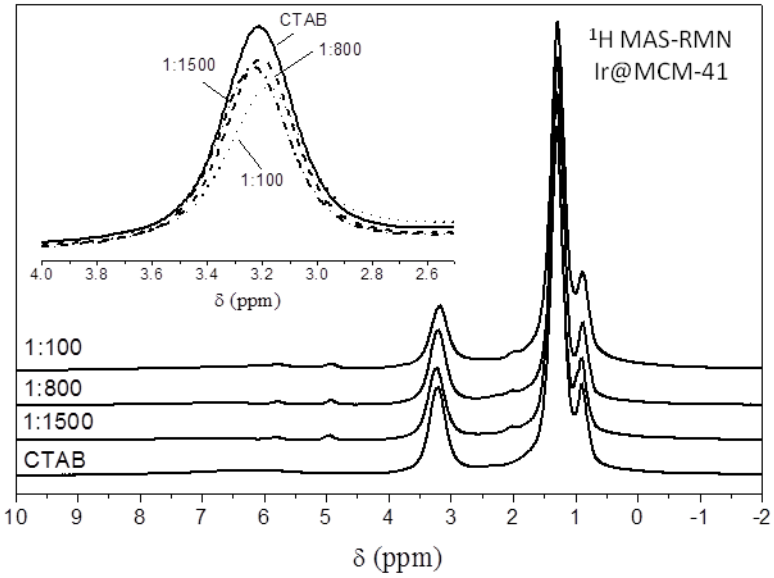


Figura 50 - Espectros de RMN de próton do Ir@MCM-41 preparado a partir de soluções com diferentes razões complexo surfactante:CTAB . No detalhe evidenciamos a diminuição da intensidade do pico em 3,2 ppm (atribuído ao tetra-aquilamônio) em relação à amplitude normalizada da ressonância em 1,3 ppm

As características fotofísicas complexo surfactante de Ir(III) em solução H_2O/EtOH e em soluções micelares com CTAB, estão sumarizadas na Tabela 4. Os valores encontrados são comparáveis aos reportados por Guerrero-Martinez *et al.* [11]. Como previsto, as soluções deaeradas apresentaram tempos de vida mais longos e rendimentos quânticos superiores as soluções em equilíbrio com o ar. Isso se deve a restrição de oxigênio (um conhecido supressor da luminescência de complexos de irídio) nos poros da matriz hospedeira.

Os espectros de emissão e excitação do complexo tanto em solução micelar quanto confinado nos poros da matriz MCM-41 podem ser vistos na Figura 51. A banda de emissão alargada em torno de 500 nm, é atribuída principalmente a transições do tipo ^{3}MLCT, envolvendo o ligante bipiridina, e a transições $^3\pi$-π^* de altas energias. A emissão característica do MCM-41[159] demonstrou ser desprezível quando comparada com a alta intensidade da emissão do complexo. Comparada à emissão do complexo em solução, a emissão do Ir@MCM-41 apresentou um deslocamento para o azul e uma maior estruturação da banda. Sabe-se que alguns complexos de Ir(III) apresentam rigidocromismo quando encapsulados. [167, 168] Além disso, espectros de complexos em solução a 77 K apresentam um deslocamento para mais altas energias devido ao caráter MLCT da transição.[62] Dessa maneira podemos entender a variação observada na emissão como indícios do confinamento do complexo no interior dos poros da matriz. Outro indicativo da imobilização é o aumento do tempo de vida do estado excitado, Tabela 4.

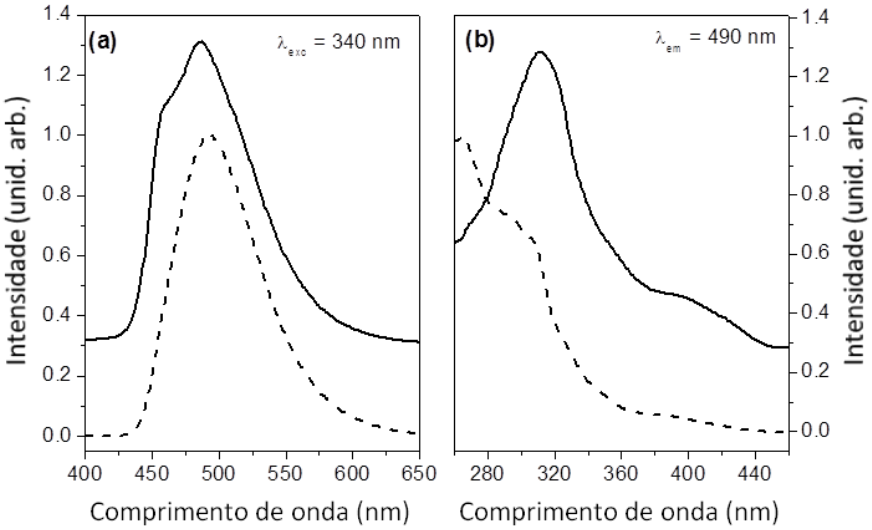


Figura 51 - (a) Emissão e (b) excitação da solução micelar complexo:CTAB - 1:1500 (linha pontilhada) e do Ir@MCM-41 preparado a partir dessa solução (linha sólida).

Tabela 4 - Tempos de vida e eficiências quântica (EQ) do Ir@MCM-41 das soluções de interesse.

Amostra	τ (μs)[a]	τ (μs)[b]	EQ[a]	EQ[b]
Sol. Comp. em H2O/EtOH	0,29	1,43	19	85
Sol. Micelar CS:CTAB				
1:800	0,32	1,40	21	42
1:1500	0,29	1,30	22	43
Ir@MCM-41				
1:100	0,61(65%) 2,14(35%)	0,94(53%) 2.78(47%)	45*	Não determinado
1:800	0,73(64%) 2,11(36%)	1,23(48%) 3,55(52%)	32*	Não determinado
1:1500	0,74(65%) 2,15(35%)	1,37(46%) 4,20(54%)	29*	Não determinado

*[a]Em equilíbrio com o ar, [b]Deaeradas, *Valores não confiáveis devido a absorção da matriz.*

Para compreender a natureza das transições é interessante observar os espectros de absorção do ligante (fenil-triazol), e do complexo em diferente ambientes (Figura 52) e comparar com o espectro de excitação. O espectro de excitação do sólido apresenta uma banda intensa entre 280-340 nm a qual é atribuída a transições LC permitidas por spin ($^1\pi$-π^*). A banda menos intensa e menos energética (360-420 nm) está associada à transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) permitida por spin. Também pode ser que haja para essa banda, a contribuição de transições do tipo MLCT proibidas por spin, uma vez que a presença do irídio aumenta o acoplamento spin-órbita fazendo com que tais transições tenham probabilidade não nula de ocorrência.[169,59] Os espectros de emissão e excitação de todas as amostras sólidas, Ir@MCM-41, são similares, ou seja, independem da razão complexo:CTAB na solução precursora. A atenuação da banda de mais alta energia (comprimentos de onda menores que 280 nm) provavelmente está relacionada à difusão de éxcitons na matriz (vide aspectos teóricos).

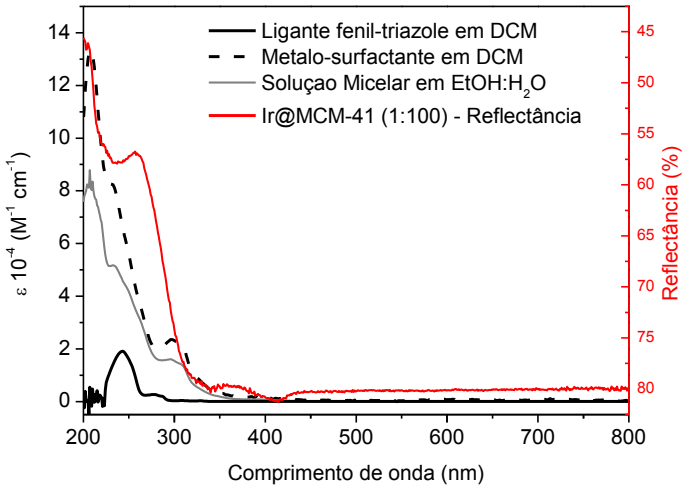


Figura 52 - Absorções, reflectância para amostra sólida, do ligante (fenil-imidazol) e do complexo em solução de DCM, em solução micelar junto ao CTAB e confinado na matriz (Ir@MCM-41).

Na Tabela 4, encontram-se os valores de tempo de vida e rendimento quântico do estado excitado medidos para os sólidos e para as soluções micelares associadas, tanto em equilíbrio com o ar, quanto na ausência de oxigênio. Enquanto os perfis de decaimentos das soluções podem ser ajustados por funções mono-exponenciais, os dos sólidos apresentam duas componentes, Figura 53. Para as amostras Ir@MCM-41 equilibradas com o ar, ambas as componentes do decaimento são mais longas que o valor encontrado para a componente da respectiva solução micelar, levando a aumentos no tempo de vida médio de até uma ordem de grandeza. Os rendimentos quânticos dos sólidos em equilíbrio com o ar também se mostraram superiores quando comparados às soluções. Neste caso é importante chamar atenção para o fato de que apesar da emissão do MCM-41 ser insignificante quando comparada a do complexo o mesmo não pode ser dito de sua absorção. Isso se reflete nas medidas de rendimento quântico levando a valores subestimados para a eficiência quântica do Ir@MCM-41. As melhorias nas propriedades luminescentes observadas após o confinamento podem ser atribuídas a maior rigidez do complexo e/ou menor difusão de oxigênio dentro dos poros.

Conforme esperado, resultados ainda melhores foram observados para as amostras evacuadas. É possível observar para essas amostras uma correlação entre a concentração e o tempo de vida. As amostras menos concentradas apresentam tempos de vida médio mais longos. Esse fenômeno pode ser um indicativo da formação de agregados com o aumento da

concentração. Para investigar essa possibilidade o experimento foi realizado variando-se a intensidade da fonte de excitação. Entretanto não foram observadas variações no perfil do decaimento nem no tempo de vida médio com a variação da intensidade da fonte de excitação para nenhuma das amostras.

Mesmo na presença de oxigênio, os tempos de vida das amostras sólidas são mais longos do que os das respectivas soluções, indicando a importância que a restrição de movimento tem nas propriedades fotofísicas do complexo. É interessante notar que os tempos de vida do Ir@MCM-41 são consideravelmente mais longos que os reportados por Aiello *et al.* [14] que estudaram a incorporação do complexo neutro *fac*-Ir(fenil-piridina)$_3$ nos canais da sílica mesoporosa através de co-montagem. Em contraste com a estratégia que utilizamos, onde o complexo é parte da estrutura micelar, no trabalho desenvolvido por Aiello *et al.* [14] a espécie luminescentes está localizada no interior da micela e portanto, a dispersão desta na matriz não é eficiente levando a agregação das moléculas do complexo, e prejudicando as propriedades ópticas do sistema.

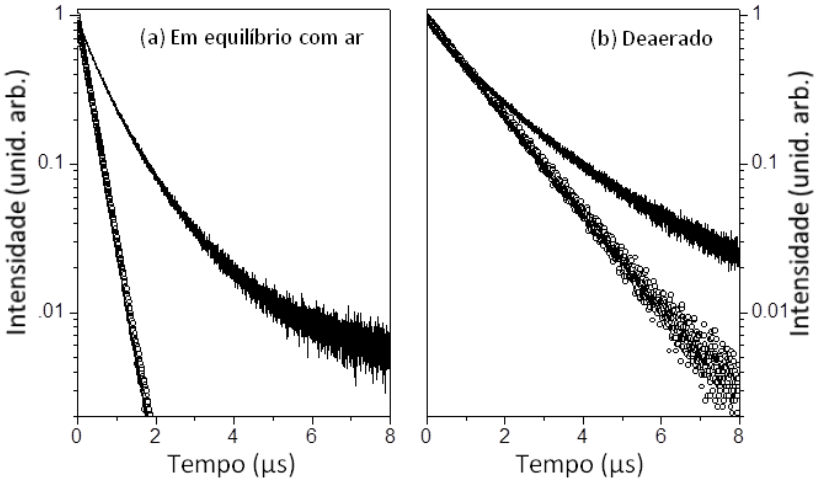


Figura 53 - Decaimento da luminescência do estado excitado do Ir@MCM-41 -1:1500 (linha sólida) e de sua solução de preparo (círculo aberto), (a) em equilíbrio com o ar e (b) na ausência de O_2.

7 CONCLUSÕES

Apresentamos a síntese e a caracterização espectroscópica do complexo $[^{t}BuCOO]_3Eu^{3+}$, nunca antes descrito na literatura. O complexo apresenta rendimento quântico de 85%, valor que se encontra entre os maiores já reportados para esse tipo de material luminescente. Para caracterizar o novo complexo do ponto de vista estrutural, estudos via teoria do campo ligante, com aplicação do modelo de recobrimento simples, foram realizados. Através da comparação entre os níveis Stark teóricos e experimentais foi possível confirmar a geometria do estado fundamental do complexo. Além disso, a investigação através do modelo de recobrimento simples permitiu uma discussão sobre a transferibilidade dos fatores de carga. Utilizando valores sugeridos na literatura para átomos ligantes em condições similares, resultados satisfatórios foram encontrados na predição dos níveis Stark, o que leva à confirmação da confiabilidade do modelo de recobrimento simples.

O comportamento do complexo $[^{t}BuCOO]_3Eu^{3+}$ quando encapsulado em diferentes matrizes mesoporosas inorgânicas e híbridas orgânico-inorgânico também foi estudado. Para isso, primeiramente foram sintetizados e caracterizados, do ponto de vista estrutural, morfológico e óptico, xerogéis e derivados do MCM-41. Xerogéis inorgânicos e fenil modificados foram preparados através de uma rota de síntese assistida por um líquido iônico. O líquido iônico é responsável pela mesoporosidade do material, além de atuar como catalisador na reação de condensação. Materiais do tipo MCM-41 puramente inorgânico, fenil modificado e metil modificados também foram preparados para hospedar moléculas do complexo. As matrizes foram estudas via RMN de estado sólido, experimentos de sorção de gás, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica. Através desses estudos foi possível confirmar a natureza híbrida das matrizes e a existência de poros capazes de hospedar as moléculas do complexo. Para as amostras híbridas derivadas do MCM-41, foi possível observar a presença preferencial dos grupos orgânicos na superfície e a morfologia esférica das partículas. Os estudos possibilitaram ainda a comprovação da ação catalítica e de formação dos mesoporos do líquido iônico quando presente no processo de síntese dos xerogéis.

A incorporação do complexo mostrou que, para matrizes derivadas do MCM-41, a remoção de grupos hidroxilas da superfície tem um papel fundamental na melhoria das propriedades espectroscópicas do material final. No caso das matrizes xerogéis, preparadas com líquido iônico, dada a pequena quantidade de grupos OH na estrutura, a adição de grupos orgânicos leva ao aumento da energia de fônons, o que implica no aumento da perda de energia via acoplamento vibracional. Os resultados mostram que a adição de grupos orgânicos nas matrizes somente melhoram as propriedades ópticas do material final quando atuam substituindo grupos supressores da luminescência do complexo (hidroxilas). Essa constatação é importante no design de novos sistemas luminescentes hóspede-hospedeiro baseados na emissão do íon Eu^{3+}, o que inclui o desenvolvimento de OLED's, LEC's, dispositivos que planejamos explorar futuramente.

Apresentamos também a síntese e caracterização estrutural e fotofísica de um novo material luminescente altamente eficiente, baseado na imobilização de um complexo surfactante de Ir(III) altamente emissor nos mesoporos da peneira molecular MCM-41. Essa estratégia demonstrou ser mais eficiente na dispersão dos centros emissores de luz que as previamente descritas na literatura, levando à produção de materiais com tempos de vida do estado excitado mais longos e com altos rendimentos quânticos. Determinamos a concentração de complexo no Ir@MCM-41 através de RMN de estado sólido, uma técnica ainda pouco explorada para essa finalidade, mas que se demonstrou promissora. É importante frisar que a quantificação da espécie luminescente é de grande importância no estudo e controle dos efeitos de agregação.

A estratégia experimental utilizada neste trabalho pode ser explorada na produção de materiais emissores em outras regiões do espectro através da troca do metalo-surfactante. Pode-se ainda expandir o conceito para obtenção de filmes mesoestruturados luminescentes, como pretendemos explorar futuramente.

REFERÊNCIAS

1 ZAITOUN, M. A.; AL-TARAWNEH, S. Effect of varying lanthanide local coordination sphere on luminescence properties illustrated by selected inorganic and organic rare earth complexes synthesized in sol-gel host glasses. **Journal of Luminescence,** v. 131, n. 8, p. 1795-1801, 2011.

2 BOTELHO, M. D. E. S. et al. Iridium(III)-surfactant complex immobilized in mesoporous silica via templated synthesis: a new route to optical materials. **Journal of Materials Chemistry,** v. 21, n. 24, p. 8829-8834, 2011.

3 LOCHHEAD, M. J.; BRAY, K. L. Spectroscopic characterization of doped sol-gel silica-gels and glasses - evidence of inner-sphere complexation of europium(III). **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 170, n. 2, p. 143-154, 1994.

4 BRUNO, S. M. et al. MCM-41 derivatised with pyridyl groups and its use as a support for luminescent europium(III) complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 24, p. 3786-3795, 2008. DOI:10.1002/ejic.200800367.

5 BRUNO, S. M. et al. Synthesis, characterisation and luminescence properties of MCM-41 impregnated with an Eu(3+) beta-diketonate complex. **Microporous and Mesoporous Materials,** v. 113, n. 1-3, p. 453-462, 2008.

6 XU, Q. et al. Encapsulation and luminescent property of tetrakis (1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifuoracetate) europium N-hexadecyl pyridinium in modied Si-MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials,** v. 38, p. 351-358, 2000.

7 XU, Q. H. et al. Incorporation of rare-earth complex Eu(TTA)(4)C5H5NC16H33 into surface-modified Si-MCM-41 and its photophysical properties. **Chemistry of Materials,** v. 14, n. 2, p. 549-555, 2002.

8 KING, S. M. et al. The use of substituted iridium complexes in doped polymer electrophosphorescent devices: The influence of triplet transfer and other factors on enhancing device performance. **Advanced Functional Materials,** v. 16, n. 8, p. 1043-1050, 2006.

9 TSUTSUMI, N.; SHINOBU, M. All organic DFB laser enhanced by intermediate high refractive index polymer layer. **Applied Physics B -** lasers and optics, v. 105, n. 4, p. 839-845, 2011.

10 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. New York: Academic Press, 1982.

11 GUERRERO-MARTINEZ, A. et al. Tuning emission properties of iridium and ruthenium metallosurfactants in micellar systems. **Inorganic Chemistry,** v. 47, n. 20, p. 9131-9133, 2008.

12 IHLEIN, G. et al. Ordered porous materials as media for the organization of matter on the nanoscale. **Applied Organometallic Chemistry,** v. 12, n. 5, p. 305-314, 1998.

13 CHO, E. B.; VOLKOV, D. O.; SOKOLOV, I. Ultrabright fluorescent silica mesoporous silica nanoparticles: control of particle size and dye loading. **Advanced Functional Materials,** v. 21, n. 16, p. 3129-3135, 2011.

14 AIELLO, D. et al. Self-incorporation of a luminescent neutral iridium(III) complex in different mesoporous micelle-templated silicas. **New Journal of Chemistry,** v. 35, n. 1, p. 141-148, 2011.

15 AMOS, K. E. et al. A systematic study of the formation of mesostructured silica using surfactant ruthenium complexes in high- and low-concentration regimes. **Journal of Materials Chemistry,** v. 18, n. 43, p. 5282-5292, 2008.

16 ANEDDA, A. et al. Formation of fluorescent aggregates in Rhodamine 6G doped silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 353, n. 5-7, p. 481-485, 2007.

17 JERVIS, H. B. et al. Templating mesoporous silicates on surfactant ruthenium complexes: a direct approach to heterogeneous catalysts. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2031-2032, 1999. DOI: 10.1039/A906087A.

18 LEI, B. F. et al. Synthesis, characterization, and oxygen sensing properties of functionalized mesoporous SBA-15 and MCM-41 with a covalently linked Ruthenium(II) complex. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 111, n. 30, p. 11291-11301, 2007.

19 INAGAKI, S. et al. Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks. **Journal of the American Chemical Society,** v. 121, n. 41, p. 9611-9614, 1999.

20 LI, R. H. et al. Fluorescent AlPO(4) gels and glasses doped with Rhodamine 6G: Preparation, structural and optical characterization. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 356, n. 41-42, p. 2089-2096, 2010.

21 WAKI, M. et al. Periodic mesoporous organosilica derivatives bearing a high density of metal complexes on pore surfaces. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 50, n. 49, p. 11667-11671, 2011.

22 MORI, K. et al. Photoinduced aerobic oxidation driven by phosphorescence Ir(III) complex anchored to mesoporous silica. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 115, n. 43, p. 21358-21362, 2011.

23 MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials,** v. 125, n. 3, p. 170-223, 2009.

24 HOFFMANN, F. et al. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 45, n. 20, p. 3216-3251, 2006.

25 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews,** v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

26 STEEMERS, F. J. et al. New sensitizer-modified calix[4]arenes enabling near-Uv excitation of complexed luminescent lanthanide ions. **Journal of the American Chemical Society,** v. 117, n. 37, p. 9408-9414, 1995.

27 REISFELD, R. et al. Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in sol-gel glasses. **Optical Materials,** v. 24, n. 1-2, p. 1-13, 2003.

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

29 MIZUKAMI, S. et al. Covalent protein labeling with a lanthanide complex and its application to photoluminescence lifetime-based multicolor bioimaging. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 50, n. 37, p. 8750-8752, 2011.

30 LI, J. et al. Design of a room-temperature phosphorescence-based molecular beacon for highly sensitive Detection of nucleic acids in biological fluids. **Analytical Chemistry,** v. 83, n. 4, p. 1356-1362, 2011.

31 SAHA, A. K. et al. Time-resolved fluorescence of a new europium chelate complex - demonstration of highly sensitive detection of protein and DNA samples. **Journal of the American Chemical Society,** v. 115, n. 23, p. 11032-11033, 1993.

32 WABAIDUR, S. M.; ALOTHMAN, Z. A.; NAUSHAD, M. Determination of dopamine in pharmaceutical formulation using enhanced luminescence from europium complex. **Spectrochimica Acta Part A** - molecular and biomolecular spectroscopy**,** v. 93, p. 331-334, 2012.

33 KIDO, J.; NAGAI, K.; OKAMOTO, Y. Organic electroluminescent devices using lanthanide complexes. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 192, n. 1-2, p. 30-33, 1993.

34 KIDO, J. et al. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter. **Applied Physics Letters,** v. 65, n. 17, p. 2124-2126, 1994.

35 LIANG, C. J. et al. Improved performance of electroluminescent devices based on an europium complex. **Applied Physics Letters,** v. 76, n. 1, p. 67-69, 2000.

36 KUSRINI, E. et al. Structural, optical and electrical properties of europium picrate tetraethylene glycol complex as emissive material for OLED. **Journal of Luminescence,** v. 132, n. 1, p. 91-99, 2012.

37 MARCHIONNA, S. et al. Photovoltaic quantum efficiency enhancement by light harvesting of organo-lanthanide complexes. **Journal of Luminescence,** v. 118, n. 2, p. 325-329, 2006.

38 LE DONNE, A. et al. Encapsulating Eu3+ complex doped layers to improve Si-based solar cell efficiency. **Progress in Photovoltaics** - research and applications**,** v. 17, n. 8, p. 519-525, 2009.

39 GRAFFION, J. et al. Modulating the photoluminescence of bridged silsesquioxanes incorporating Eu3+-complexed n,n '-diureido-2,2 '-bipyridine isomers: application for luminescent solar concentrators. **Chemistry of Materials,** v. 23, n. 21, p. 4773-4782, 2011.

40 GIBELLI, E. B. et al. Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu3+-β-diketonate crown ether complex. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: chemistry**,** v. 251, p. 154-159, 2013.

41 YAKIMANSKII, A. V. et al. Luminescence of Ln3+ lanthanide complexes in polymer matrices. **Polymer Science Series A,** v. 54, n. 12, p. 921-941, 2012.

42 WANG, H. et al. Improved photoluminescence properties of europium complex/polyacrylonitrile composite fibers prepared by electrospinning. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 488, n. 1, p. 414-419, 2009.

43 KAI, J.; PARRA, D. F.; BRITO, H. F. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu3+-beta-diketonate complex doped into poly-beta-hydroxybutyrate (PHB) in film form. **Journal of Materials Chemistry,** v. 18, n. 38, p. 4549-4554, 2008.

44 WADA, A. et al. Modification of the luminescence spectra of chloro(tetrapyridylcyclotetramine)europium complexes by fine tuning of the Eu-Cl distance with outer-sphere counterions in the solid state, in a polymer matrix and in solution. **Chemical Communications**, n. 14, p. 1671-1673, 2008.

45 DIVYA, V.; REDDY, M. L. P. Visible-light excited red emitting luminescent nanocomposites derived from Eu3+-phenathrene-based fluorinated [small beta]-diketonate

complexes and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry C,** v. 1, n. 1, p. 160-170, 2013.

46 WU, H. X. et al. Coating multi-walled carbon nanotubes with rare-earth complexes by an in situ synthetic method. **Nanotechnology,** v. 19, n. 34, p. 345701, 2008.

47 MA, Y. et al. Microstructure, luminescence, and stability of a europium complex covalently bonded to an attapulgite Clay. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 113, n. 43, p. 14139-14145, 2009.

48 RIETER, W. J.; TAYLOR, K. M. L.; LIN, W. B. Surface modification and functionalization of nanoscale metal-organic frameworks for controlled release and luminescence sensing. **Journal of the American Chemical Society,** v. 129, n. 32, p. 9852-+, 2007.

49 DING, Y. X. et al. Photostable and efficient red-emitters based on zeolite L crystals. **Journal of Materials Chemistry,** v. 21, n. 38, p. 14755-14759, 2011.

50 LI, H. et al. Surface modification and functionalization of microporous hybrid material for luminescence sensing. **Chemistry,** v. 16, n. 7, p. 2125-2130, 2010.

51 WANG, Y. et al. Thermally stable luminescent lanthanide complexes in zeolite L. **Microporous and Mesoporous Materials,** v. 121, n. 1–3, p. 1-6, 2009.

52 DIVYA, V. et al. Highly efficient visible light sensitized red emission from europium tris[1-(4-biphenoyl)-3-(2-fluoroyl)propanedione](1,10-phenanthroline) complex grafted on silica nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry,** v. 20, n. 25, p. 5220-5227, 2010.

53 WANG, H. P. et al. Novel europium complexes covalently bonded to MCM-41 and SBA-15: spatial confinement effects on photoluminescence behavior. **Dalton Transactions,** v. 39, n. 32, p. 7485-7492, 2010.

54 WANG, Y. H. et al. Improved photoluminescence properties of a novel europium(III) complex covalently grafted to organically modified silicates. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 349, n. 2, p. 505-511, 2010.

55 LI, Y.; YAN, B. Photophysical properties of lanthanide hybrids covalently bonded to functionalized MCM-41 by modified aromatic carboxylic acids. **Journal of Fluorescence,** v. 19, n. 2, p. 191-201, 2009.

56 LI, Y.; YAN, B.; YANG, H. Construction, characterization, and photoluminescence of mesoporous hybrids containing europium(III) complexes covalently bonded to SBA-15 directly functionalized by modiried beta-diketone. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 112, n. 10, p. 3959-3968, 2008.

57 GUO, X. M. et al. Incorporation of luminescent lanthanide complex inside the channels of organically modified mesoporous silica via template-ion exchange method. **New Journal of Chemistry,** v. 29, n. 10, p. 1351-1358, 2005.

58 GU, Y.-J.; YAN, B.; LI, Y.-Y. Ternary europium mesoporous polymeric hybrid materials Eu(β-diketonate)3pvpd-SBA-15(16): host–guest construction, characterization and photoluminescence. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 190, n. 1, p. 36-44, 2012.

59 ORSELLI, E. et al. Blue-emitting iridium complexes with substituted 1,2,4-triazole ligands: Synthesis, photophysics, and devices. **Inorganic Chemistry,** v. 46, n. 26, p. 11082-11093, 2007.

60 ADACHI, C. et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. **Journal of Applied Physics,** v. 90, n. 10, p. 5048-5051, 2001.

61 GONG, X. et al. Red electrophosphorescence from polymer doped with iridium complex. **Applied Physics Letters,** v. 81, n. 20, p. 3711-3713, 2002.

62 TAMAYO, A. B. et al. Cationic bis-cyclometalated iridium(III) diimine complexes and their use in efficient blue, green, and red electroluminescent devices. **Inorganic Chemistry,** v. 44, n. 24, p. 8723-8732, 2005.

63 COSTA, R. D. et al. A Deep-red-emitting perylenediimide-iridium-complex dyad: following the photophysical deactivation pathways. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 113, n. 44, p. 19292-19297, 2009.

64 COSTA, R. D. et al. Efficient deep-red light-emitting electrochemical cells based on a perylenediimide-iridium-complex dyad. **Chemical Communications**, n. 26, p. 3886-3888, 2009. **DOI:** 10.1039/B905367K.

65 SLINKER, J. D. et al. Efficient yellow electroluminescence from a single layer of a cyclometalated iridium complex. **Journal of the American Chemical Society,** v. 126, n. 9, p. 2763-2767, 2004.

66 SLINKER, J. D. et al. Green electroluminescence from an ionic iridium complex. **Applied Physics Letters,** v. 86, n. 17, 2005.

67 MYDLAK, M. et al. Positively charged Iridium(III) triazole derivatives as blue emitters for light-emitting electrochemical cells. **Advanced Functional Materials,** v. 20, n. 11, p. 1812-1820, 2010.

68 YANG, C. H. et al. Iridium metal complexes containing N-heterocyclic carbene ligands for blue-light-emitting electrochemical cells. **Inorganic Chemistry,** v. 49, n. 21, p. 9891-9901, 2010.

69 LO, K. K. W. et al. New luminescent cyclometalated iridium(III) diimine complexes as biological labeling reagents. **Inorganic Chemistry,** v. 42, n. 21, p. 6886-6897, 2003.

70 CONSTABLE, E. C. et al. Structural characterisation of rac-bis(2,2 '-bipyridine) (2,5-dipyridylpyrazine)ruthenium(II) hexafluorophosphate; a key building block for metallodendrimers. **Inorganic Chemistry Communications,** v. 4, n. 12, p. 749-752, 2001.

71 DEROSA, M. C. et al. Iridium luminophore complexes for unimolecular oxygen sensors. **Journal of the American Chemical Society,** v. 126, n. 24, p. 7619-7626, 2004.

72 GAO, R. M. et al. Bis-cyclometalated Ir(III) complexes as efficient singlet oxygen sensitizers. **Journal of the American Chemical Society,** v. 124, n. 50, p. 14828-14829, 2002.

73 DI MARCO, G. et al. Luminescent mononuclear and dinuclear iridium(III) cyclometalated complexes immobilized in a polymeric matrix as solid-state oxygen sensors. **Analytical Chemistry,** v. 70, n. 23, p. 5019-5023, 1998.

74 NAZEERUDDIN, M. K. et al. Highly phosphorescence iridium complexes and their application in organic light-emitting devices. **Journal of the American Chemical Society,** v. 125, n. 29, p. 8790-8797, 2003.

75 COPPO, P.; PLUMMER, E. A.; DE COLA, L. Tuning iridium(III) phenylpyridine complexes in the "almost blue" region. **Chemical Communications**, n. 15, p. 1774-1775, 2004. **DOI:** 10.1039/B406851C.

76 SCHWEITZER, C.; SCHMIDT, R. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen. **Chemical Reviews,** v. 103, n. 5, p. 1685-1757, 2003.

77 RUDMANN, H.; RUBNER, M. F. Single layer light-emitting devices with high efficiency and long lifetime based on tris(2,2 ' bipyridyl) ruthenium(II) hexafluorophosphate. **Journal of Applied Physics,** v. 90, n. 9, p. 4338-4345, 2001.

78 RUDMANN, H.; SHIMADA, S.; RUBNER, M. F. Solid-state light-emitting devices based on the tris-chelated ruthenium(II) complex. 4. High-efficiency light-emitting devices based on derivatives of the tris(2,2 '-bipyridyl) ruthenium(II) complex. **Journal of the American Chemical Society,** v. 124, n. 17, p. 4918-4921, 2002.

79 SU, H. C. et al. Highly efficient orange and green solid-state light-emitting electrochemical cells based on cationic Ir-III complexes with enhanced steric hindrance. **Advanced Functional Materials,** v. 17, n. 6, p. 1019-1027, 2007.

80 SU, H. C. et al. Efficient solid-state host-guest light-emitting electrochemical cells based on cationic transition metal complexes. **Applied Physics Letters,** v. 89, n. 26, 2006.

81 BERNHARD, S. et al. Electroluminescence in ruthenium(II) complexes. **Journal of the American Chemical Society,** v. 124, n. 45, p. 13624-13628, 2002.

82 BOLINK, H. J. et al. Stable single-layer light-emitting electrochemical cell using 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline-bis(2-phenylpyridine) iridium(III) hexafluorophosphate. **Journal of the American Chemical Society,** v. 128, n. 46, p. 14786-14787, 2006.

83 DE QUEIROZ, T. B. et al. New luminescent host–guest system based on an Iridium(III) complex: design, synthesis, and theoretical–experimental spectroscopic characterization. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 117, n. 6, p. 2966-2975, 2013.

84 YANG, C. H.; YANG, S. H.; HSU, C. S. Solution-processable phosphorescent to organic light-emitting diodes based on chromophoric amphiphile/silica nanocomposite. **Nanotechnology,** v. 20, n. 31, 2009.

85 DISLICH, H. Preparation of multicomponent oxide glasses by polycondensation. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 10, n. 11, p. 825-&, 1971.

86 DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 10, n. 6, p. 363-&, 1971.

87 YOLDAS, B. E. Alumina gels that form porous transparent Al2O3. **Journal of Materials Science,** v. 10, n. 11, p. 1856-1860, 1975.

88 YOLDAS, B. E. Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds. **Journal of Materials Science,** v. 12, n. 6, p. 1203-1208, 1977.

89 YAMANE, M.; ASO, S.; SAKAINO, T. Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass. **Journal of Materials Science,** v. 13, n. 4, p. 865-870, 1978.

90 MACLACHLAN, M. J. et al. Mesostructured metal germanium sulfides. **Journal of the American Chemical Society,** v. 121, n. 51, p. 12005-12017, 1999.

91 MELDE, B. J. et al. Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks. **Chemistry of Materials,** v. 11, n. 11, p. 3302-3308, 1999.

92 MINOOFAR, P. N.; DUNN, B. S.; ZINK, J. I. Multiply doped nanostructured silicate sol-gel thin films: Spatial segregation of dopants, energy transfer, and distance measurements. **Journal of the American Chemical Society,** v. 127, n. 8, p. 2656-2665, 2005.

93 MACKENZIE, J. D.; BESCHER, E. P. Structures, properties and potential applications of Ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology,** v. 13, n. 1-3, p. 371-377, 1998.

94 MACKENZIE, J. D. Structures and properties of ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology,** v. 2, p. 81-86, 1994.

95 KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature,** v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992.

96 KAROUT, A.; PIERRE, A. C. Silica gelation catalysis by ionic liquids. **Catalysis Communications,** v. 10, n. 4, p. 359-361, 2009.

97 ZHANG, J. et al. Room temperature ionic liquids as templates in the synthesis of mesoporous silica via a sol-gel method. **Microporous and Mesoporous Materials,** v. 119, n. 1-3, p. 97-103, 2009.

98 KAROUT, A.; PIERRE, A. C. Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 353, n. 30-31, p. 2900-2909, 2007.

99 WOOLFSON, M. M. **An introduction to X-ray crystallography.** Canbridge: Cambridge University Press, 1970. cap. 2.

100 SURYANARAYANA, C. A. N. **X-ray diffraction:** a pratical aproache. New York: Plenum Press, 1998.

101 SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry,** v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

102 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society,** v. 60, p. 309-319, 1938.

103 BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances .1. computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society,** v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

104 DUER, M. J. **Solid-state NMR spectroscopy principles and applications**. Oxford: Blackwell Science Ltd., 2005.

105 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance**. Berlin: Springer, 1990. cap. 2.

106 LEVITT, M. H. **Spin dynamics**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. cap. 4.

107 HARTMANN, S. R.; HAHN, E. L. Nuclear double resonance in rotating frame. **Physical Review,** v. 128, n. 5, p. 2042-&, 1962.

108 TURRO, N. J.; RAMAMURTHY, V.; SCAIANO, J. C. **Principles of molecular photochemistry:** an introduction. Sausalito, California: University Science Books, 2009. 495 p.

109 LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.

110 FRANCK, J. Elementary processes of photochemical reactions. **Transactions of the Faraday Society,** v. 21, p. 536-542, 1926.

111 CONDON, E. U. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. **Physical Review,** v. 32, n. 6, p. 0858-0872, 1928.

112 DALE, R. E.; EISINGER, J.; BLUMBERG, W. E. The orientation factor in intramolecular energy transfer. **Biophysical Journal,** v. 26, p. 161-194, 1979.

113 CHEN, F. C.; YANG, Y.; PEI, Q. Phosphorescent light-emitting electrochemical cell. **Applied Physics Letters,** v. 81, n. 22, p. 4278-4280, 2002.

114 COSTA, R. D. et al. Archetype cationic iridium complexes and their use in solid-state light-emitting electrochemical cells. **Advanced Functional Materials,** v. 19, n. 21, p. 3456-3463, 2009.

115 COSTA, R. D. et al. Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 51, n. 33, p. 8178-8211, 2012.

116 FLAMIGNI, L. et al. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Iridium. **Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds Ii,** v. 281, p. 143-203, 2007.

117 TSUBOYAMA, A. et al. Homoleptic cyclometalated iridium complexes with highly efficient red phosphorescence and application to organic light-emitting diode. **Journal of the American Chemical Society,** v. 125, n. 42, p. 12971-12979, 2003.

118 LI, J. et al. Synthetic control of excited-state properties in cyclometalated Ir(III) complexes using ancillary ligands. **Inorganic Chemistry,** v. 44, n. 6, p. 1713-1727, 2005.

119 FERNANDEZ-HERNANDEZ, J. M. et al. Control of the mutual arrangement of cyclometalated ligands in cationic iridium(III) complexes. synthesis, spectroscopy, and electroluminescence of the different isomers. **Journal of the American Chemical Society,** v. 133, n. 27, p. 10543-10558, 2011.

120 KAWAMURA, Y. et al. Intermolecular interaction and a concentration-quenching mechanism of phosphorescent Ir(III) complexes in a solid film. **Physical Review Letters,** v. 96, n. 1, 2006.

121 CARLOS, L. D. et al. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. **Advanced Materials,** v. 21, n. 5, p. 509-534, 2009.

122 ARMELAO, L. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 254, n. 5-6, p. 487-505, 2010.

123 DIEKE, G. H. **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**. 13 ed. New York: Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1968.

124 FREY, S. T.; HORROCKS, W. D. On correlating the frequency of the F-7(0)-]D-5(0) transition in Eu(3+) complexes with the sum of nephelauxetic parameters for all of the coordinating atoms. **Inorganica Chimica Acta,** v. 229, n. 1-2, p. 383-390, 1995.

125 MALTA, O. L.; FAUCHER, M.; CARO, P. Transições 4f-4f hipersensitivas a mudanças no meio **Revista Brasileira de Física,** v. 11, n. 1, 1981.

126 CALZAFERRI, G. et al. Host-guest antenna materials. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 42, n. 32, p. 3732-3758, 2003.

127 BUNZLI, J. C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews,** v. 34, n. 12, p. 1048-1077, 2005.

128 YANG, C. et al. A highly luminescent europium complex showing visible-light-sensitized red emission: Direct observation of the singlet pathway. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 43, n. 38, p. 5010-5013, 2004.

129 WOODS, M.; SHERRY, A. D. Synthesis and luminescence studies of aryl substituted tetraamide complexes of europium(III): A new approach to pH responsive luminescent europium probes. **Inorganic Chemistry,** v. 42, n. 14, p. 4401-4408, 2003.

130 MALTA, O. L. et al. Experimental and theoretical study of ligand field, 4f-4f intensities and emission quantum yield in the compound Eu(bpyO(2))(4)(ClO4)(3). **Journal of Alloys and Compounds,** v. 323, p. 654-660, 2001.

131 KOTTAS, G. S. et al. Highly luminescent, neutral, nine-coordinate lanthanide(III) complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 22, p. 3465-3468, 2007. DOI: 10.1002/ejic.200700514.

132 MEHLSTÄUBL, M. **Synthesis and photophysics of near-infrared emitters based on metal complexes**. 2008. 211p. (Doktorgrades). Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Muenster, 2008.

133 MOOIBROEK, T. J. et al. Efficient, stable, tunable, and easy to synthesize, handle and recycle luminescent materials: [H2NMe2](3)[Ln(III)(2,6-dipicolinolate)(3)] (Ln = Eu, Tb, or its solid solutions). **Dalton Transactions,** v. 39, n. 28, p. 6483-6487, 2010.

134 MIYATA, K. et al. Remarkable luminescence properties of lanthanide complexes with asymmetric dodecahedron structures. **Chemistry**-a european journal, v. 17, n. 2, p. 521-528, 2011.

135 ANDREIADIS, E. S. et al. Self-assembly of highly luminescent lanthanide complexes promoted by pyridine-tetrazolate ligands. **Dalton Transactions,** v. 41, n. 4, p. 1268-1277, 2012.

136 SHAVALEEV, N. M. et al. Highly luminescent homoleptic europium chelates. **Inorganic Chemistry,** v. 48, n. 13, p. 5611-5613, 2009.

137 SHAVALEEV, N. M. et al. Designing simple tridentate ligands for highly luminescent europium complexes. **Chemistry**-a european journal**,** v. 15, n. 41, p. 10790-10802, 2009.

138 BUNZLI, J. C. G. et al. Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 254, n. 21-22, p. 2623-2633, 2010.

139 SCHLÄFER, H. L. A. G. **Basic principles of ligand field theory**. London: Wiley-Interscience, 1969.

140 MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the Yoc1 - Eu-3+system - a simple overlap model. **Chemical Physics Letters,** v. 88, n. 3, p. 353-356, 1982.

141 JORGENSEN, C. K.; PAPPALARDO, R.; SCHMIDTKE, H. H. Do ligand field parameters in lanthanides represent weak covalent bonding. **Journal of Chemical Physics,** v. 39, n. 6, p. 1422-&, 1963.

142 MORRISON, C. A. **Lectures on crystal field theory HDL-SR-82-2 report**. 1982

143 MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. **Chemical Physics Letters,** v. 87, n. 1, p. 27-29, 1982.

144 JORGENSEN, C. K. **Modern aspects of ligand field theory**. Amsterdam: North-Holland, 1971.

145 BARNETT, G. P.; PIRESCOS, M. C.; FERREIRA, R. Overlap population and homopolar dipole. **Chemical Physics Letters,** v. 25, n. 3, p. 351-353, 1974.

146 JUDD, B. R. **Operator techniques in atomic spectroscopy**. New York: Mc Graw-Hill, 1963.

147 SILVER, B. L. **Irreducible tensor methods:** an introduction for chemists. New York: Academic Press, 1976.

148 ELLISON, D. K.; IWAMOTO, R. T. Synthesis of unsymmetrical 4,4'-dialkyl-2,2'-bipyridines. **Tetrahedron Letters,** v. 24, n. 1, p. 31-32, 1983.

149 SLINKER, J. D. et al. Electroluminescent devices from ionic transition metal complexes. **Journal of Materials Chemistry,** v. 17, n. 29, p. 2976-2988, 2007.

150 FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). **Inorganic Chemistry,** v. 44, n. 9, p. 3299-3310, 2005.

151 SOUZA, A. P. et al. Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids. **Journal of Luminescence,** v. 130, n. 1, p. 181-189, 2010.

152 FERREIRA, R. A. S. et al. A theoretical interpretation of the abnormal D-5(0)-> F-7(4) intensity based on the Eu3+ local coordination in the Na-9[EuW10O36] center dot 14H(2)O polyoxometalate. **Journal of Luminescence,** v. 121, n. 2, p. 561-567, 2006.

153 CARLOS, L. D. et al. Highly luminescent europium(III) complexes with naphtoiltrifluoroacetone and dimethyl sulphoxide. **Molecular Physics,** v. 101, n. 7, p. 1037-1045, 2003.

154 DIVYA, V.; FREIRE, R. O.; REDDY, M. L. P. Tuning of the excitation wavelength from UV to visible region in Eu3+-beta-diketonate complexes: Comparison of theoretical and experimental photophysical properties. **Dalton Transactions,** v. 40, n. 13, p. 3257-3268, 2011.

155 ALBUQUERQUE, R. Q. et al. On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds. **Chemical Physics Letters,** v. 331, n. 5-6, p. 519-525, 2000.

156 SIMONUTTI, R. et al. Nanoporous silica grown in organic media: absorption and NMR characterization. **Chemistry of Materials,** v. 14, n. 8, p. 3377-3381, 2002.

157 BRUCH, M. D.; FATUNMBI, H. O. Nuclear magnetic resonance analysis of silica gel surfaces modified with mixed, amine-containing ligands. **Journal of Chromatography A,** v. 1021, n. 1-2, p. 61-70, 2003.

158 KREKE, P. J.; MAGID, L. J.; GEE, J. C. H-1 and C-13 NMR studies of mixed counterion, cetyltrimethylammonium bromide cetyltrimethylammonium dichlorobenzoate, surfactant solutions: The intercalation of aromatic counterions. **Langmuir,** v. 12, n. 3, p. 699-705, 1996.

159 GIMON-KINSEL, M. E.; GROOTHUIS, K.; BALKUS, K. J. Photoluminescent properties of MCM-41 molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials,** v. 20, n. 1-3, p. 67-76, 1998.

160 CAO, Q. Y. et al. Novel luminescent europium(III) complexes covalently bonded to bis(phosphino)amine oxide functionalized MCM-41. **Inorganic Chemistry Communications,** v. 12, n. 1, p. 48-51, 2009.

161 FU, L. S.; ZHANG, H. J.; BOUTINAUD, P. Preparation, characterization and luminescent properties of MCM-41 type materials impregnated with rare earth complex. **Journal of Materials Science & Technology,** v. 17, n. 3, p. 293-298, 2001.

162 JIA, M. J.; SEIFERT, A.; THIEL, W. R. Mesoporous MCM-41 materials modified with oxodiperoxo molybdenum complexes: efficient catalysts for the epoxidation of cyclooctene. **Chemistry of Materials,** v. 15, n. 11, p. 2174-2180, 2003.

163 GUODONG, Q.; MINQUAN, W.; MANG, W. In situ synthesis and fluorescence characterization of 2,2'-dipyridyl-Eu(III) complex in silica xerogel prepared by sol-gel process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**-chemistry, v. 107, p. 121-124, 1997.

164 MAURO, M. et al. Aggregation induced colour change for phosphorescent iridium(III) complex-based anionic surfactants. **Dalton Transactions,** v. 40, n. 45, p. 12106-12116, 2011.

165 RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms. **Colloids and Surfaces A**-physicochemical and engineering aspects**,** v. 187, p. 11-21, 2001.

166 MORISHIGE, K.; SHIKIMI, M. Adsorption hysteresis and pore critical temperature in a single cylindrical pore. **Journal of Chemical Physics,** v. 108, n. 18, p. 7821-7824, 1998.

167 ZANARINI, S. et al. Iridium doped silica-PEG nanoparticles: enabling electrochemiluminescence of neutral complexes in aqueous media. **Journal of the American Chemical Society,** v. 131, n. 40, p. 14208-+, 2009.

168 KIM, O. H. et al. Excellent photostability of phosphorescent nanoparticles and their application as a color converter in light emitting diodes. **Acs Nano,** v. 4, n. 6, p. 3397-3405, 2010.

169 LAFOLET, F. et al. Iridium complexes containing p-phenylene units. The influence of the conjugation on the excited state properties. **Journal of Materials Chemistry,** v. 15, n. 27-28, p. 2820-2828, 2005.

ANEXO I: Níveis Stark preditos a partir dos parâmetros de campo ligantes obtidos aplicando o modelo simples de recobrimento

Fatores de carga utilizados, ***0.40 e 2.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 13.33%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	159.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	376.6 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	613.3 cm^{-1}
$^7F_2$		917.3 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	923.5 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1074.2 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1129.7 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1234.6 cm^{-1}
$^7F_3$		1725.0 cm^{-1}
		1734.3 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1771.4 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1832.0 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1889.0 cm^{-1}
		1912.7 cm^{-1}
		1926.6 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2669.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2718.6 cm^{-1}
		2764.8 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2792.7 cm^{-1}
		2817.8 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2847.1 cm^{-1}
		2854.5 cm^{-1}
		2871.9 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2902.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.60 e 2.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 11.36%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	181.0 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	377.8 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	590.5 cm^{-1}
$^7F_2$		927.6 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	941.6 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1068.7 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1133.4 cm^{-1}

	1167.00 cm^{-1}	1208.0 cm^{-1}
$^7F_3$		1740.6 cm^{-1}
		1750.3 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1776.7 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1834.5 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1874.5 cm^{-1}
		1904.7 cm^{-1}
		1909.4 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2679.4 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2718.2 cm^{-1}
		2771.1 cm^{-1}
		2785.9 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2818.3 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2838.5 cm^{-1}
		2852.5 cm^{-1}
		2867.5 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2908.3 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.80 e 2.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 8.47%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	204.8 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	380.9 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	563.7 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	936.3 cm^{-1}
		965.5 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1061.5 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1133.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1182.3 cm^{-1}
$^7F_3$		1753.5 cm^{-1}
		1765.5 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1779.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1838.9 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1859.2 cm^{-1}
		1892.3 cm^{-1}
		1901.8 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2686.4 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2711.5 cm^{-1}
		2778.9 cm^{-1}
		2782.0 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2815.8 cm^{-1}
		2831.8 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2852.3 cm^{-1}
		2865.6 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2915.5 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.00 e 2.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.97%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	229.2 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	382.2 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	538.0 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	943.5 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	988.2 cm^{-1}
		1055.0 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1132.4 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1160.4 cm^{-1}
$^7F_3$		1761.0 cm^{-1}
		1775.4 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1785.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1841.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1848.1 cm^{-1}
		1881.4 cm^{-1}
		1897.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2690.0 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2703.0 cm^{-1}
		2778.8 cm^{-1}
		2787.3 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2810.0 cm^{-1}
		2827.3 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2852.4 cm^{-1}
		2866.8 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2923.9 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.20 e 2.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.68%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	252.1 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	388.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	508.5 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	954.9 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1013.5 cm^{-1}
		1042.0 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1127.2 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1141.9 cm^{-1}
$^7F_3$		1763.4 cm^{-1}
		1783.2 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1801.4 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1831.2 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1849.5 cm^{-1}
		1871.3 cm^{-1}
		1891.0 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2683.3 cm^{-1}

	2724.00 cm^{-1}	2700.2 cm^{-1}
		2778.2 cm^{-1}
		2794.1 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2804.4 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2823.2 cm^{-1}
		2852.7 cm^{-1}
		2871.9 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2931.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.40 e 2.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.216%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	272.1 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	388.4 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	488.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	961.9 cm^{-1}
		1029.4 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1031.8 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1122.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1134.5 cm^{-1}
$^7F_3$		1762.5 cm^{-1}
		1788.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1814.7 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1820.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1852.7 cm^{-1}
		1866.5 cm^{-1}
		1885.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2672.4 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2701.2 cm^{-1}
		2776.7 cm^{-1}
		2799.2 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2800.5 cm^{-1}
		2818.5 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2853.0 cm^{-1}
		2879.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2939.3 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.60 e 2.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.06%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	287.1 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	377.8 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	484.3 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	962.7 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1025.7 cm^{-1}
		1030.7 cm^{-1}

	1093.00 cm^{-1}	1126.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1134.5 cm^{-1}
$^7F_3$		1761.5 cm^{-1}
		1790.0 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1808.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1828.4 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1851.3 cm^{-1}
		1868.7 cm^{-1}
		1882.2 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2663.2 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2701.0 cm^{-1}
		2775.5 cm^{-1}
		2796.2 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2804.0 cm^{-1}
		2812.8 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2853.4 cm^{-1}
		2887.0 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2946.2 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.80 e 2.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.02%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	295.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	357.6 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	496.1 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	952.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1016.6 cm^{-1}
		1028.2 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1130.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1152.1 cm^{-1}
$^7F_3$		1760.2 cm^{-1}
		1784.5 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1799.2 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1838.1 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1849.2 cm^{-1}
		1879.0 cm^{-1}
		1880.9 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2651.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2702.3 cm^{-1}
		2771.0 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2791.5 cm^{-1}
		2808.1 cm^{-1}
		2812.2 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2851.6 cm^{-1}
		2897.4 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2953.6 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***2.00 e 2.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.58%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	291.8 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	338.4 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	519.1 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	934.7 cm^{-1}
		995.7 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1037.9 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1132.7 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1178.4 cm^{-1}
$^7F_3$		1758.4 cm^{-1}
		1771.1 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1791.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1842.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1852.9 cm^{-1}
		1882.6 cm^{-1}
		1891.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2643.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2702.7 cm^{-1}
		2767.1 cm^{-1}
		2787.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2805.4 cm^{-1}
		2816.3 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2850.6 cm^{-1}
		2906.7 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2959.7 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.40 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 11.36)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	178.8 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	376.0 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	594.5 cm^{-1}
$^7F_2$		930.1 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	934.6 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1070.8 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1130.5 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1213.6 cm^{-1}
$^7F_3$		1738.3 cm^{-1}
		1747.3 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1783.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1831.4 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1878.3 cm^{-1}
		1902.5 cm^{-1}
		1909.6 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2686.3 cm^{-1}

	2724.00 cm^{-1}	2727.8 cm^{-1}
		2767.4 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2790.8 cm^{-1}
		2817.4 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2839.8 cm^{-1}
		2850.6 cm^{-1}
		2864.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2895.2 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.60 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 8.88%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	203.0 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	378.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	567.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	939.0 cm^{-1}
		957.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1064.5 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1131.4 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1186.8 cm^{-1}
$^7F_3$		1752.7 cm^{-1}
		1763.3 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1786.5 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1834.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1863.3 cm^{-1}
		1891.6 cm^{-1}
		1898.8 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2694.7 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2724.6 cm^{-1}
		2774.4 cm^{-1}
		2785.7 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2816.7 cm^{-1}
		2832.0 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2849.4 cm^{-1}
		2860.5 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2901.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.80 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 6.37%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	228.0 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	382.6 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	538.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	948.8 cm^{-1}
		982.4 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1056.5 cm^{-1}

	1093.00 cm^{-1}	1129.5 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1161.8 cm^{-1}
$^7F_3$		1763.9 cm^{-1}
		1777.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1788.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1839.0 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1849.5 cm^{-1}
		1879.0 cm^{-1}
		1893.4 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2700.0
	2724.00 cm^{-1}	2716.3
		2781.5
		2784.3
	2802.00 cm^{-1}	2812.6
		2827.0
	2842.00 cm^{-1}	2848.9
		2859.9
	3002.00 cm^{-1}	2908.7

Fatores de carga utilizados, ***0.85 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.94%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	234.2 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	383.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	531.3 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	951.4 cm^{-1}
		988.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1054.4 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1128.8 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1156.1 cm^{-1}
$^7F_3$		1765.9 cm^{-1}
		1780.5 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1790.4 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1839.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1846.6 cm^{-1}
		1876.3 cm^{-1}
		1892.1 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2700.5
	2724.00 cm^{-1}	2714.2
		2781.8
		2785.5
	2802.00 cm^{-1}	2811.2
		2826.1
	2842.00 cm^{-1}	2848.8
		2860.4
	3002.00 cm^{-1}	2910.6

Fatores de carga utilizados, ***0.90 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.16%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	240.4 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	384.8 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	524.0 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	953.9 cm^{-1}
		995.0 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1052.0 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1127.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1150.7 cm^{-1}
$^7F_3$		1767.5 cm^{-1}
		1782.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1792.5 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1839.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1844.5 cm^{-1}
		1873.7 cm^{-1}
		1890.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2700.6
	2724.00 cm^{-1}	2712.3
		2781.8
		2787.3
	2802.00 cm^{-1}	2809.8
		2825.1
	2842.00 cm^{-1}	2848.8
		2861.2
	3002.00 cm^{-1}	2912.6

Fatores de carga utilizados, ***1.00 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.70%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	252.4 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	387.0 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	509.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	958.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1007.1 cm^{-1}
		1047.0 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1125.6 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1141.0 cm^{-1}
$^7F_3$		1769.3 cm^{-1}
		1786.1 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1798.4 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1835.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1844.7 cm^{-1}
		1869.2 cm^{-1}

		1887.8 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2698.5 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2710.3 cm^{-1}
		2781.4 cm^{-1}
		2790.8 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2806.9 cm^{-1}
		2823.1 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2848.9 cm^{-1}
		2863.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2916.6 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.20 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.22%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	274.4 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	389.2 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	485.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	967.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1027.3 cm^{-1}
		1036.4 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1119.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1129.5 cm^{-1}
$^7F_3$		1769.6 cm^{-1}
		1791.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1811.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1824.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1848.5 cm^{-1}
		1862.7 cm^{-1}
		1882.2 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2688.6 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2710.3 cm^{-1}
		2780.2 cm^{-1}
		2797.3 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2801.6 cm^{-1}
		2818.5 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2848.8 cm^{-1}
		2869.7 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2924.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.40 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 1.95%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	291.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	382.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	475.0 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	970.8 cm^{-1}

	1020.00 cm^{-1}	1027.9 cm^{-1}
		1034.7 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1119.1 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1127.0 cm^{-1}
$^7F_3$		1768.4 cm^{-1}
		1794.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1813.5 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1824.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1849.4 cm^{-1}
		1863.2 cm^{-1}
		1877.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2677.6 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2710.9 cm^{-1}
		2778.3 cm^{-1}
		2797.1 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2803.2 cm^{-1}
		2813.9 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2848.3 cm^{-1}
		2878.2 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2932.0 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.60 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 1.97%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	301.9 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	364.4 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	482.9 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	964.1 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1024.2 cm^{-1}
		1028.6 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1123.5 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1139.1 cm^{-1}
$^7F_3$		1767.2 cm^{-1}
		1791.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1803.6 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1834.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1847.0 cm^{-1}
		1871.6 cm^{-1}
		1875.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2667.6 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2710.9 cm^{-1}
		2775.3 cm^{-1}
		2793.3 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2807.7 cm^{-1}
		2810.7 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2847.3 cm^{-1}
		2887.6 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2939.2 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.80 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.21%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	300.8 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	344.3 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	404.1 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	947.5 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1005.2 cm^{-1}
		1036.9 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1125.6 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1164.2 cm^{-1}
$^7F_3$		1765.7 cm^{-1}
		1780.1 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1796.1 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1840.0 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1849.4 cm^{-1}
		1876.5 cm^{-1}
		1883.4 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2659.1 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2710.7 cm^{-1}
		2771.4 cm^{-1}
		2789.2 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2806.2 cm^{-1}
		2814.0 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2846.2 cm^{-1}
		2897.0 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2945.6 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***2.00 e 1.82*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 9.30%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	381.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	335.3 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	532.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	925.9 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	981.7 cm^{-1}
		1050.2 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1129.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1192.6 cm^{-1}
$^7F_3$		1759.5 cm^{-1}
		1763.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1791.0 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1843.2 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1856.6 cm^{-1}
		1881.1 cm^{-1}

		1886.0 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2652.2 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2710.7 cm^{-1}
		2767.1 cm^{-1}
		2784.0 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2803.9 cm^{-1}
		2818.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2845.6 cm^{-1}
		2906.1 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2951.3 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.40 e 1.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 8.52%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	205.8 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	376.9 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	566.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	944.2 cm^{-1}
		954.0 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1066.3 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1127.8 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1187.2 cm^{-1}
$^7F_3$		1753.8 cm^{-1}
		1762.9 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1795.6 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1830.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1865.6 cm^{-1}
		1887.6 cm^{-1}
		1895.0 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2704.4 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2737.9 cm^{-1}
		2772.2 cm^{-1}
		2789.6 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2816.4 cm^{-1}
		2831.7 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2846.7 cm^{-1}
		2854.0 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2886.2 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.60 e 1.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.79%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	231.8 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	380.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	536.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	954.9 cm^{-1}

		978.3 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1059.3 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1125.7 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1161.1 cm^{-1}
$^7F_3$		1766.6 cm^{-1}
		1778.5 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1795.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1834.9 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1851.5 cm^{-1}
		1875.5 cm^{-1}
		1888.4 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2712.1 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2731.3 cm^{-1}
		2779.2 cm^{-1}
		2786.9 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2813.8 cm^{-1}
		2825.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2845.2 cm^{-1}
		2852.7 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2892.9 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.80 e 1.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.81%%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	253.2 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	393.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	502.3 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	968.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1006.6 cm^{-1}
		1047.6 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1121.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1135.0 cm^{-1}
$^7F_3$		1777.4 cm^{-1}
		1792.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1800.0 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1836.3 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1840.0 cm^{-1}
		1863.2 cm^{-1}
		1881.9 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2713.5 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2721.8 cm^{-1}
		2784.8 cm^{-1}
		2787.8 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2809.3 cm^{-1}
		2822.9 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2844.9 cm^{-1}
		2854.4 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2900.1 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.00 e 1.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.25%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	280.9 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	388.9 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	479.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	974.9 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1025.9 cm^{-1}
		1040.4 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1115.2 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1122.9 cm^{-1}
$^7F_3$		1777.4 cm^{-1}
		1796.2 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1810.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1827.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1843.9 cm^{-1}
		1858.2 cm^{-1}
		1877.0 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2705.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2721.9 cm^{-1}
		2784.0 cm^{-1}
		2795.3 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2803.3 cm^{-1}
		2817.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2843.8 cm^{-1}
		2859.8 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2907.9 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.20 e 1.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.72%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	299.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	384.8 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	464.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	980.4 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1031.2 cm^{-1}
		1037.0 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1112.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1117.8 cm^{-1}
$^7F_3$		1776.8 cm^{-1}
		1799.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1817.3 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1822.7 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1846.0 cm^{-1}
		1856.6 cm^{-1}

		1872.3 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2695.6 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2722.2 cm^{-1}
		2782.0 cm^{-1}
		2798.6 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2801.5 cm^{-1}
		2813.3 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2843.5 cm^{-1}
		2867.8 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2915.1 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.40 e 1.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.50%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	311.0 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	367.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	470.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	974.9 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1029.3 cm^{-1}
		1030.9 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1115.8 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1128.4 cm^{-1}
$^7F_3$		1775.4 cm^{-1}
		1797.8 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1807.0 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1832.5 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1844.3 cm^{-1}
		1865.0 cm^{-1}
		1869.4 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2684.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2721.8 cm^{-1}
		2779.6 cm^{-1}
		2794.7 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2806.7 cm^{-1}
		2809.9 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2841.9 cm^{-1}
		2877.5 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2923.0 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.60 e 1.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.80%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	309.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	348.1 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	491.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	958.9 cm^{-1}

	1020.00 cm^{-1}	1012.0 cm^{-1}
		1044.1 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1112.8 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1151.7 cm^{-1}
$^7F_3$		1773.8 cm^{-1}
		1788.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1800.6 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1836.9 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1844.3 cm^{-1}
		1872.3 cm^{-1}
		1874.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2681.6 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2721.5 cm^{-1}
		2772.8 cm^{-1}
		2790.9 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2805.5 cm^{-1}
		2812.7 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2845.5 cm^{-1}
		2883.5 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2925.9 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.80 e 1.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.89%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	287.9 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	341.0 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	520.4 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	937.1 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	988.4 cm^{-1}
		1051.7 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1121.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1181.1 cm^{-1}
$^7F_3$		1767.1 cm^{-1}
		1771.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1795.0 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1840.5 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1853.9 cm^{-1}
		1874.0 cm^{-1}
		1889.1 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2668.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2720.1 cm^{-1}
		2771.1 cm^{-1}
		2784.8 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2804.6 cm^{-1}
		2817.1 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2840.4 cm^{-1}
		2896.5 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2935.7 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***2.00 e 1.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.21%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	256.9 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	339.5 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	552.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	912.9 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	963.8 cm^{-1}
		1067.0 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1126.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1209.5 cm^{-1}
$^7F_3$		1747.8 cm^{-1}
		1757.0 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1795.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1846.4 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1861.3 cm^{-1}
		1881.3 cm^{-1}
		1901.2 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2663.4 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2719.9 cm^{-1}
		2766.6 cm^{-1}
		2777.9 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2802.2 cm^{-1}
		2821.7 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2841.7 cm^{-1}
		2905.2 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2941.0 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.40 e 1.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.78%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	232.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	379.6 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	537.2 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	960.3 cm^{-1}
		973.0 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1061.3 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1122.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1162.8 cm^{-1}
$^7F_3$		1767.7 cm^{-1}
		1777.2 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1803.2 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1831.0 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1854.4 cm^{-1}
		1873.3 cm^{-1}
		1884.3 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2721.3 cm^{-1}

	2724.00 cm^{-1}	2745.1 cm^{-1}
		2745.6 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2790.2 cm^{-1}
		2814.5 cm^{-1}
		2825.1 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2842.1 cm^{-1}
		2847.6 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2878.2 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.60 e 1.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.28%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	259.1 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	383.3 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	507.0 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	972.9 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	994.3 cm^{-1}
		1054.8 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1114.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1142.4 cm^{-1}
$^7F_3$		1778.8 cm^{-1}
		1791.2 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1804.4 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1832.3 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1843.0 cm^{-1}
		1862.2 cm^{-1}
		1879.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2726.2 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2739.4 cm^{-1}
		2780.2 cm^{-1}
		2787.2 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2810.7 cm^{-1}
		2822.2 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2841.5 cm^{-1}
		2848.2 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2883.0 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.80 e 1.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.33%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	284.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	387.3 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	477.5 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	980.7 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1020.1 cm^{-1}
		1043.8 cm^{-1}

	1093.00 cm^{-1}	1114.8 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1120.4 cm^{-1}
$^7F_3$		1782.9 cm^{-1}
		1799.5 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1808.6 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1832.4 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1839.8 cm^{-1}
		1855.0 cm^{-1}
		1872.8 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2717.9 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2731.7 cm^{-1}
		2788.7 cm^{-1}
		2795.6 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2801.9 cm^{-1}
		2814.5 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2842.5 cm^{-1}
		2851.9 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2895.3 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.00 e 1.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.42%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	305.4 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	387.1 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	456.9 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	988.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1035.3 cm^{-1}
		1038.5 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1105.7 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1111.6 cm^{-1}
$^7F_3$		1783.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1803.2 cm^{-1}
		1820.4 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1821.4 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1843.1 cm^{-1}
		1851.6 cm^{-1}
		1867.4 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2711.6 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2732.6 cm^{-1}
		2786.1 cm^{-1}
		2799.1 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2800.9 cm^{-1}
		2812.9 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2838.6 cm^{-1}
		2858.0 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2899.9 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.20 e 1.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.88%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	318.7 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	372.6 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	458.1 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	985.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1032.1 cm^{-1}
		1035.7 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1108.7 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1117.0 cm^{-1}
$^7F_3$		1782.5 cm^{-1}
		1803.1 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1811.0 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1830.1 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1842.0 cm^{-1}
		1858.2 cm^{-1}
		1864.0 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2701.2 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2731.8 cm^{-1}
		2783.6 cm^{-1}
		2796.3 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2805.1 cm^{-1}
		2809.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2837.1 cm^{-1}
		2867.4 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2907.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.40 e 1.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.49%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	317.7 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	348.1 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	483.5 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	967.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1015.1 cm^{-1}
		1041.6 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1111.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1143.4 cm^{-1}
$^7F_3$		1779.5 cm^{-1}
		1792.9 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1801.2 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1836.0 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1844.6 cm^{-1}
		1865.9 cm^{-1}
		1870.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2692.1 cm^{-1}

	2724.00 cm^{-1}	2730.5 cm^{-1}
		2779.8 cm^{-1}
		2791.9 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2806.6 cm^{-1}
		2810.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2836.1 cm^{-1}
		2877.1 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2914.5 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.60 e 1.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.36%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	296.0 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	346.6 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	506.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	949.6 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	996.5 cm^{-1}
		1052.2 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1113.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1168.3 cm^{-1}
$^7F_3$		1774.8 cm^{-1}
		1779.8 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1798.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1837.7 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1850.9 cm^{-1}
		1860.3 cm^{-1}
		1881.9 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	26984.5 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2729.0cm^{-1}
		2775.0cm^{-1}
		2786.4cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2805.3cm^{-1}
		2815.7cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2835.9cm^{-1}
		2886.9cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2921.0cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.80 e 1.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 4.07%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	264.3 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	345.6 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	539.3 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	925.6 cm^{-1}
		972.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1067.0 cm^{-1}

	1093.00 cm^{-1}	1118.1 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1196.5 cm^{-1}
$^7F_3$		1756.8 cm^{-1}
		1765.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1799.4 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1843.4 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1858.2 cm^{-1}
		1873.9 cm^{-1}
		1893.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2678.5 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2728.0 cm^{-1}
		2770.2 cm^{-1}
		2779.3 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2802.4 cm^{-1}
		2820.5 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2837.8 cm^{-1}
		2895.9 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2926.7 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***2.00 e 1.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 7.32%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	231.3 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	344.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	573.4 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	900.0 cm^{-1}
		948.0 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1082.7 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1125.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1223.5 cm^{-1}
$^7F_3$		1733.7 cm^{-1}
		1746.9 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1804.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1852.2 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1865.3 cm^{-1}
		1883.4 cm^{-1}
		1904.6 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2674.1 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2727.9 cm^{-1}
		2765.6 cm^{-1}
		2770.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2798.3 cm^{-1}
		2825.4 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2841.5 cm^{-1}
		2904.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2931.5 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.40 e 1.20*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.26%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	260.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	380.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	508.1 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	975.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	991.1 cm^{-1}
		1058.2 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1114.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1140.2cm^{-1}
$^7F_3$		1779.7 cm^{-1}
		1789.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1808.3 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1831.1 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1845.9 cm^{-1}
		1861.2 cm^{-1}
		1874.9 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2736.2 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2751.5 cm^{-1}
		2781.0cm^{-1}
		2791.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2811.9 cm^{-1}
		2819.7 cm^{-1}
		2837.3 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2840.2 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2869.9 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.60 e 1.20*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.50%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	287.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	385.4 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	476.4 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	986.9 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1016.6 cm^{-1}
		1050.1 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1108.5 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1117.4 cm^{-1}
$^7F_3$		1788.3 cm^{-1}
		1802.2 cm^{-1}

	1807.00 cm^{-1}	1808.7 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1834.8 cm^{-1}
		1835.3 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1852.6 cm^{-1}
		1868.9 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2737.4 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2744.0 cm^{-1}
		2788.9 cm^{-1}
		2791.7 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2807.3 cm^{-1}
		2816.7 cm^{-1}
		2835.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2841.6 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2876.8 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.80 e 1.20*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 4.03%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	310.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	387.9 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	450.9 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	995.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1037.2 cm^{-1}
		1040.7 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1100.8 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1105.0 cm^{-1}
$^7F_3$		1790.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1806.6 cm^{-1}
		1818.5 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1825.6 cm^{-1}
		1839.5 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1847.5 cm^{-1}
		1863.1 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2728.1 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2743.1 cm^{-1}
		2789.5 cm^{-1}
		2797.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2802.7 cm^{-1}
		2812.5 cm^{-1}
		2834.1 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2847.7 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2884.1 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.00 e 1.20*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 4.89%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.

$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	326.1 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	377.2 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	446.0 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	996.6 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1034.7 cm^{-1}
		1040.6 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1101.5 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1106.1 cm^{-1}
$^7F_3$		1789.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1807.6 cm^{-1}
		1815.2 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1828.0 cm^{-1}
		1839.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1851.7 cm^{-1}
		1858.9 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2717.6 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2742.1 cm^{-1}
		2787.4 cm^{-1}
		2797.9 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2803.6 cm^{-1}
		2809.3 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2832.5 cm^{-1}
		2857.1 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2891.7 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.20 e 1.20*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 4.41%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	327.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	357.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	464.2 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	983.0 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1025.6 cm^{-1}
		1040.8 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1102.2 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1128.1 cm^{-1}
$^7F_3$		1788.0 cm^{-1}
		1800.8 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1807.1 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1833.0 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1841.3 cm^{-1}
		1858.1 cm^{-1}
		1863.0 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2708.3 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2740.3 cm^{-1}
		2783.6 cm^{-1}
		2793.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2807.1 cm^{-1}

		2809.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2831.2 cm^{-1}
		2867.2 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2899.1 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.40 e 1.20*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.40%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	304.2 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	352.2 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	492.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	962.0 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1004.0 cm^{-1}
		1052.9 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1104.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1155.5 cm^{-1}
$^7F_3$		1782.3 cm^{-1}
		1787.3 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1802.5 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1835.2 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1848.2 cm^{-1}
		1860.8 cm^{-1}
		1875.1 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2700.2 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2738.2 cm^{-1}
		2778.6 cm^{-1}
		2788.0 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2805.5 cm^{-1}
		2814.5 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2831.5 cm^{-1}
		2877.1 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2906.1 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.60 e 1.20*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.03%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	271.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	351.8 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	526.0 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	938.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	980.3 cm^{-1}
		1067.3 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1109.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1183.7 cm^{-1}
$^7F_3$		1773.5 cm^{-1}
		1765.2 cm^{-1}

	1807.00 cm^{-1}	1803.0 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1840.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1855.4 cm^{-1}
		1866.8 cm^{-1}
		1886.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2693.7 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2736.4 cm^{-1}
		2773.6 cm^{-1}
		2781.1 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2802.3 cm^{-1}
		2819.7 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2834.2 cm^{-1}
		2886.6 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2912.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.80 e 1.20*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 6.31%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	237.9 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	350.9 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	560.5 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	912.9 cm^{-1}
		956.3 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1082.5 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1117.2 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1210.8 cm^{-1}
$^7F_3$		1743.3 cm^{-1}
		1755.4 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1808.2 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1849.3 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1862.3 cm^{-1}
		1875.6 cm^{-1}
		1897.3 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2688.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2735.4 cm^{-1}
		2768.7 cm^{-1}
		2772.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2797.5 cm^{-1}
		2825.1 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2838.8 cm^{-1}
		2895.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2917.8 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***2.00 e 1.20*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 9.62%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.

$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	205.4 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	349.9 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	594.2 cm^{-1}
$^7F_2$		886.9 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	934.0 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1096.6 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1129.4 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1232.8 cm^{-1}
$^7F_3$		1718.7 cm^{-1}
		1734.3 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1815.9 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1860.1 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1868.8 cm^{-1}
		1886.4 cm^{-1}
		1906.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2685.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2735.7 cm^{-1}
		2761.5 cm^{-1}
		2765.3 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2793.3 cm^{-1}
		2830.1 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2844.0 cm^{-1}
		2902.1 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2921.8 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.40 e 1.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.63%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	289.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	382.9 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	476.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	992.6 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1010.5 cm^{-1}
		1054.5 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1104.2 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1117.9 cm^{-1}
$^7F_3$		1791.3 cm^{-1}
		1801.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1812.1 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1831.0 cm^{-1}
		1838.7 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1850.9 cm^{-1}
		1865.1 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2749.7 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2757.4 cm^{-1}
		2787.2 cm^{-1}
		2793.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2809.0 cm^{-1}

		2815.8 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2831.7 cm^{-1}
		2834.2 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2861.5 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.60 e 1.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 9.45%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	383.1 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	387.1 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	447.0 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	1002.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1034.4 cm^{-1}
		1045.5 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1097.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1099.3 cm^{-1}
$^7F_3$		1796.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1809.7 cm^{-1}
		1816.7 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1829.4 cm^{-1}
		1835.2 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1844.6 cm^{-1}
		1858.9 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2744.5 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2753.7 cm^{-1}
		2792.4 cm^{-1}
		2795.8 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2804.4 cm^{-1}
		2812.4 cm^{-1}
		2830.0 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2838.1 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2868.5 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.80 e 1.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.88%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	333.3 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	381.3 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	434.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	1006.9 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1037.8 cm^{-1}
		1044.5 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1094.2 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1096.1 cm^{-1}
$^7F_3$		1796.5 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1811.4 cm^{-1}

		1819.4 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1826.4 cm^{-1}
		1837.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1845.7 cm^{-1}
		1854.1 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2734.1 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2752.8 cm^{-1}
		2791.1 cm^{-1}
		2799.6 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2802.4 cm^{-1}
		2809.0 cm^{-1}
		2828.1 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2846.9 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2876.0 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.00 e 1.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.51%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	336.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	362.2 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	450.5 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	995.1 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1031.9 cm^{-1}
		1042.3 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1094.4 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1115.7 cm^{-1}
$^7F_3$		1794.9 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1806.8 cm^{-1}
		1810.5 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1831.2 cm^{-1}
		1838.7 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1852.5 cm^{-1}
		1856.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2724.3 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2750.4 cm^{-1}
		2787.2 cm^{-1}
		2795.1 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2806.8 cm^{-1}
		2808.5 cm^{-1}
		2826.5 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2857.0 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2883.5 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.20 e 1.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.99%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.

$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	312.2 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	357.8 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	479.3 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	974.3 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1011.3 cm^{-1}
		1054.1 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1096.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1142.9 cm^{-1}
$^7F_3$		1789.3 cm^{-1}
		1794.1 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1806.0 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1832.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1845.6 cm^{-1}
		1854.5 cm^{-1}
		1868.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2715.9 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2747.6 cm^{-1}
		2782.1 cm^{-1}
		2789.8 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2805.5 cm^{-1}
		2813.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2827.3 cm^{-1}
		2867.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2891.0 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.40 e 1.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.06%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	278.7 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	357.8 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	512.9 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	950.6 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	998.0 cm^{-1}
		1068.0 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1101.8 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1171.0 cm^{-1}
$^7F_3$		1773.2 cm^{-1}
		1780.8 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1806.6 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1837.9 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1852.6 cm^{-1}
		1860.1 cm^{-1}
		1880.0 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2708.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2744.8 cm^{-1}
		2776.5 cm^{-1}
		2783.0 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2801.5 cm^{-1}

		2819.0 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2830.8 cm^{-1}
		2876.9 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2897.8 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.60 e 1.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.31%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	244.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	357.0 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	547.9 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	925.5 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	964.2 cm^{-1}
		1082.3 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1109.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1198.2 cm^{-1}
$^7F_3$		1752.3 cm^{-1}
		1763.2 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1811.5 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1846.2 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1859.1 cm^{-1}
		1868.3 cm^{-1}
		1890.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2702.7 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2742.6 cm^{-1}
		2771.0 cm^{-1}
		2775.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2795.8 cm^{-1}
		2825.2 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2836.3 cm^{-1}
		2886.5 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2904.3 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.80 e 1.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 8.84%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	211.4 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	355.6 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	582.3 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	899.1 cm^{-1}
		941.7 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1095.4 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1120.1 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1223.1 cm^{-1}
$^7F_3$		1728.5 cm^{-1}
		1742.3 cm^{-1}

	1807.00 cm^{-1}	1819.0 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1857.1 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1866.2 cm^{-1}
		1878.8 cm^{-1}
		1899.4 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2699.3 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2742.3 cm^{-1}
		2762.6 cm^{-1}
		2767.6 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2790.4 cm^{-1}
		2831.3 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2842.3 cm^{-1}
		2894.5 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2909.0 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***2.00 e 1.00*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 11.96%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	181.1 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	354.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	613.4 cm^{-1}
$^7F_2$		871.1 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	923.4 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1105.8 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1134.6 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1244.4 cm^{-1}
$^7F_3$		1702.2 cm^{-1}
		1718.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1828.6 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1867.1 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1875.6 cm^{-1}
		1891.5 cm^{-1}
		1907.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2696.5 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2742.7 cm^{-1}
		2751.0 cm^{-1}
		2760.9 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2786.5 cm^{-1}
		2837.4 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2848.5 cm^{-1}
		2902.6 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2913.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.40 e 0.80*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 4.86%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.

$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	318.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	385.2 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	445.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	1009.3 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1029.7 cm^{-1}
		1050.7 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1092.6 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1097.0 cm^{-1}
$^7F_3$		1801.5 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1811.8 cm^{-1}
		1816.1 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1831.1 cm^{-1}
		1832.7 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1842.5 cm^{-1}
		1855.0 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2760.1 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2764.5 cm^{-1}
		2793.3 cm^{-1}
		2795.7 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2806.0 cm^{-1}
		2812.0 cm^{-1}
		2825.8 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2829.1 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2852.9 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.60 e 0.80*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 6.81%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	340.2 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	384.6 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	424.5 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	1016.6 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1041.9 cm^{-1}
		1046.8 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1086.5 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1087.9 cm^{-1}
$^7F_3$	1807.00 cm^{-1}	1803.2 cm^{-1}
		1814.7 cm^{-1}
		1822.7 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1825.5 cm^{-1}
		1835.7 cm^{-1}
		1840.1 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1849.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2750.5 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2763.5 cm^{-1}
		2794.5 cm^{-1}
		2800.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2802.1 cm^{-1}

		2808.6 cm^{-1}
		2823.7 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2836.6 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2860.2 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.80 e 0.80*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 6.63%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	345.8 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	366.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	436.9 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	1007.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1037.6 cm^{-1}
		1043.8 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1087.2 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1103.7 cm^{-1}
$^7F_3$		1801.5 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1811.9 cm^{-1}
		1813.9 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1829.8 cm^{-1}
		1836.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1846.9 cm^{-1}
		1850.6 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2739.7 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2760.6 cm^{-1}
		2790.7 cm^{-1}
		2796.7 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2806.7 cm^{-1}
		2807.9 cm^{-1}
		2821.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2847.2 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2868.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.00 e 0.80*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.88%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	320.0 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	363.5 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	465.9 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	986.5 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1017.9 cm^{-1}
		1055.7 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1088.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1130.4 cm^{-1}
$^7F_3$		1796.1 cm^{-1}
		1800.4 cm^{-1}

	1807.00 cm^{-1}	1809.7 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1830.8 cm^{-1}
		1843.2 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1848.8 cm^{-1}
		1862.3 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2731.5 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2757.1 cm^{-1}
		2785.2 cm^{-1}
		2791.7 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2804.9 cm^{-1}
		2812.8 cm^{-1}
		2823.2 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2857.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2875.8 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.20 e 0.80*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 1.69%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	285.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	363.7 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	500.0 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	962.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	995.3 cm^{-1}
		1069.0 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1093.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1158.5 cm^{-1}
$^7F_3$		1780.5 cm^{-1}
		1787.4 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1810.1 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1835.3 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1849.7 cm^{-1}
		1854.2 cm^{-1}
		1873.6 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2724.0 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2753.6 cm^{-1}
		2779.3 cm^{-1}
		2785.3 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2800.4 cm^{-1}
		2818.7 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2827.8 cm^{-1}
		2867.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2883.2 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.40 e 0.80*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 4.40%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.

$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	250.9 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	362.9 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	535.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	937.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	971.8 cm^{-1}
		1082.1 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1101.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1185.7 cm^{-1}
$^7F_3$		1760.9 cm^{-1}
		1770.4 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1814.7 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1843.3 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1856.1 cm^{-1}
		1862.1 cm^{-1}
		1883.8 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2717.9 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2750.8 cm^{-1}
		2772.9 cm^{-1}
		2777.6 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2794.2 cm^{-1}
		2825.2 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2833.9 cm^{-1}
		2876.7 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2889.9 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.60 e 0.80*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 7.96%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	217.4 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	361.4 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	570.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	911.9 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	949.3 cm^{-1}
		1093.4 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1114.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1211.0 cm^{-1}
$^7F_3$		1738.2 cm^{-1}
		1750.2 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1821.7 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1853.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1863.1 cm^{-1}
		1871.5 cm^{-1}
		1892.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2713.2 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2749.3 cm^{-1}
		2764.0 cm^{-1}
		2770.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2788.4 cm^{-1}

		2831.9 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2840.6 cm^{-1}
		2885.5 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2895.8 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.80 e 0.80*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 11.22%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	186.2 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	360.0 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	602.9 cm^{-1}
$^7F_2$		884.5 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	930.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1102.2 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1129.7 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1232.9 cm^{-1}
$^7F_3$		1713.1 cm^{-1}
		1727.4 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1830.7 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1864.5 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1871.5 cm^{-1}
		1883.3 cm^{-1}
		1900.8 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2709.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2748.4 cm^{-1}
		2752.6 cm^{-1}
		2763.2 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2784.7 cm^{-1}
		2838.3 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2847.5 cm^{-1}
		2893.9 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2900.8 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***2.00 e 0.80*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 14.01%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	159.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	360.5 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	629.2 cm^{-1}
$^7F_2$		854.5 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	918.9 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1109.1 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1147.1 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1249.8 cm^{-1}
$^7F_3$		1686.0 cm^{-1}
		1702.2 cm^{-1}

	1807.00 cm^{-1}	1841.3 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1869.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1885.0 cm^{-1}
		1897.2 cm^{-1}
		1910.1 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2706.9 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2738.8 cm^{-1}
		2747.0 cm^{-1}
		2757.3 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2784.0 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2843.4 cm^{-1}
		2854.2 cm^{-1}
		2902.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2905.5 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.40 e 0.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 7.58%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	346.2 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	386.0 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	417.2 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	1025.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1046.1 cm^{-1}
		1047.4 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1080.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1081.0 cm^{-1}
$^7F_3$	1807.00 cm^{-1}	1809.4 cm^{-1}
		1817.7 cm^{-1}
		1822.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1827.6 cm^{-1}
		1832.6 cm^{-1}
		1836.1 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1845.2 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2766.6 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2774.1 cm^{-1}
		2797.4 cm^{-1}
		2799.7 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2803.5 cm^{-1}
		2808.1 cm^{-1}
		2819.4 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2826.2 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2844.3 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.60 e 0.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 7.82%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.

$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	355.0 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	370.9 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	423.3 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	1019.5 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1043.2 cm^{-1}
		1046.6 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1078.9 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1091.4 cm^{-1}
$^7F_3$	1807.00 cm^{-1}	1808.5 cm^{-1}
		1816.6 cm^{-1}
		1816.9 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1828.9 cm^{-1}
		1834.2 cm^{-1}
		1841.7 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1844.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2756.0 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2771.5 cm^{-1}
		2794.6 cm^{-1}
		2799.0 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2805.0 cm^{-1}
		2807.8 cm^{-1}
		2817.7 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2836.9 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2851.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.80 e 0.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 4.86%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	327.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	369.1 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	452.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	998.6 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1024.1 cm^{-1}
		1057.7 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1081.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1118.2 cm^{-1}
$^7F_3$		1802.4 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1806.0 cm^{-1}
		1813.3 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1829.0 cm^{-1}
		1840.9 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1843.4 cm^{-1}
		1856.4 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2747.2 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2766.9 cm^{-1}
		2788.3 cm^{-1}
		2793.9 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2804.2 cm^{-1}

		2812.3 cm^{-1}
		2819.5 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2847.2 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2860.6 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.00 e 0.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 1.72%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	292.3 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	369.4 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	487.6 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	974.7 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1002.0 cm^{-1}
		1070.1 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1086.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1146.3 cm^{-1}
$^7F_3$		1787.4 cm^{-1}
		1793.4 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1813.9 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1832.9 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1846.1 cm^{-1}
		1849.9 cm^{-1}
		1867.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2739.1 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2762.4 cm^{-1}
		2781.7 cm^{-1}
		2787.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2798.7 cm^{-1}
		2818.6 cm^{-1}
		2825.0 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2857.6 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2868.7 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.20 e 0.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.62%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	257.1 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	368.5 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	523.7 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	949.8 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	979.0 cm^{-1}
		1081.3 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1095.8 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1173.7 cm^{-1}
$^7F_3$		1768.8 cm^{-1}
		1776.8 cm^{-1}

	1807.00 cm^{-1}	1817.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1840.1 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1852.3 cm^{-1}
		1857.4 cm^{-1}
		1877.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2732.6 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2758.8 cm^{-1}
		2774.8 cm^{-1}
		2780.3 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2792.2 cm^{-1}
		2825.7 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2831.9 cm^{-1}
		2867.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2876.2 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.40 e 0.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 7.14%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	223.2 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	366.8 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	559.3 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	924.1 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	956.5 cm^{-1}
		1090.0 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1109.6 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1199.1 cm^{-1}
$^7F_3$		1747.3 cm^{-1}
		1757.4 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1824.2 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1850.0 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1860.0 cm^{-1}
		1865.5 cm^{-1}
		1886.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2727.2 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2756.3 cm^{-1}
		2765.5 cm^{-1}
		2773.1 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2786.3 cm^{-1}
		2832.7 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2839.3 cm^{-1}
		2876.4 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2882.7 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.60 e 0.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 10.48%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.

$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	191.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	365.3 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	592.5 cm^{-1}
$^7F_2$		897.3 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	937.0 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1097.6 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1126.0 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1221.6 cm^{-1}
$^7F_3$		1723.4 cm^{-1}
		1735.6 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1832.5 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1860.9 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1867.7 cm^{-1}
		1876.4 cm^{-1}
		1894.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2722.9 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2752.9 cm^{-1}
		2755.7 cm^{-1}
		2765.0 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2783.2 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2839.2 cm^{-1}
		2846.9 cm^{-1}
		2885.0 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2888.5 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.80 e 0.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 13.50%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	163.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	365.0 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	620.7 cm^{-1}
$^7F_2$		869.1 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	924.5 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1103.8 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1142.7 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1239.2 cm^{-1}
$^7F_3$		1692.9 cm^{-1}
		1706.3 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1843.5 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1865.7 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1881.2 cm^{-1}
		1894.7 cm^{-1}
		1906.9 cm^{-1}
$^7F_4$		2621.3 cm^{-1}
		2639.4 cm^{-1}
	2652.00 cm^{-1}	2648.8 cm^{-1}
		2665.4 cm^{-1}
		2689.6 cm^{-1}

	2724.00 cm^{-1}	2740.9 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2752.2 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2789.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2792.7 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***2.00 e 0.60*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 15.55%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	142.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	368.2 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	638.6 cm^{-1}
$^7F_2$		835.7 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	923.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1109.4 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1160.2 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1251.0 cm^{-1}
$^7F_3$		1670.2 cm^{-1}
		1684.5 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1853.1 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1868.2 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1889.2 cm^{-1}
		1908.2 cm^{-1}
		1917.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2712.4 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2728.7 cm^{-1}
		2740.2 cm^{-1}
		2762.2 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2785.4 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2847.7 cm^{-1}
		2861.0 cm^{-1}
		2897.9 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2904.1 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.40 e 0.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 9.02%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	364.3 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	375.1 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	409.8 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	1031.6 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1048.0 cm^{-1}
		1049.4 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1071.2 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1079.4 cm^{-1}
$^7F_3$	1807.00 cm^{-1}	1814.6 cm^{-1}
		1820.5 cm^{-1}

		1820.9 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1828.0 cm^{-1}
		1831.7 cm^{-1}
		1836.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1838.5 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2772.4 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2782.1 cm^{-1}
		2797.7 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2800.5 cm^{-1}
		2805.0 cm^{-1}
		2806.4 cm^{-1}
		2813.0 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2825.8 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2836.3 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.60 e 0.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 5.87%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	334.5 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	374.6cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	440.3 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	1010.3 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1029.5 cm^{-1}
		1060.1 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1073.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1106.3 cm^{-1}
$^7F_3$	1807.00 cm^{-1}	1808.1 cm^{-1}
		1810.8 cm^{-1}
		1816.9 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1827.4 cm^{-1}
		1837.7 cm^{-1}
		1839.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1850.7 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2762.7 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2776.8 cm^{-1}
		2791.1 cm^{-1}
		2795.9 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2802.8 cm^{-1}
		2811.8 cm^{-1}
		2816.1 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2837.0 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2845.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***0.80 e 0.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 2.64%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.

$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	298.7 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	374.8 cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	475.9 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	986.0 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1008.1 cm^{-1}
		1070.7 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1080.1 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1134.5 cm^{-1}
$^7F_3$		1793.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1798.3 cm^{-1}
		1817.6 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1830.5 cm^{-1}
		1841.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1847.4 cm^{-1}
		1862.1 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2754.2 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2771.3 cm^{-1}
		2784.1 cm^{-1}
		2789.7 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2796.7 cm^{-1}
		2818.6 cm^{-1}
		2822.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2847.7 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2854.3 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.00 e 0.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 3.04%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	263.2 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	373.6cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	512.4 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	961.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	985.6 cm^{-1}
		1078.4 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1092.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1161.9 cm^{-1}
$^7F_3$		1776.1 cm^{-1}
		1782.4 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1821.0 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1836.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1848.3 cm^{-1}
		1854.6 cm^{-1}
		1872.1 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2747.1 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2766.7 cm^{-1}
		2776.6 cm^{-1}
		2782.6 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2789.9 cm^{-1}

		2826.1 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2830.2 cm^{-1}
		2857.8 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2862.6 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.20 e 0.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 6.39%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	228.8 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	371.9cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	548.4 cm^{-1}
$^7F_2$	943.54 cm^{-1}	936.0 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	963.5 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1085.3 cm^{-1}
		1107.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1187.6 cm^{-1}
$^7F_3$		1755.8 cm^{-1}
		1764.0 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1826.5 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1845.6 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1856.9 cm^{-1}
		1860.6 cm^{-1}
		1880.9 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2741.0 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2763.1 cm^{-1}
		2767.2 cm^{-1}
		2774.8 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2784.5 cm^{-1}
		2833.4 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2838.3 cm^{-1}
		2867.0 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2869.9 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.40 e 0.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 9.79%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	196.6 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	370.2cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	582.4 cm^{-1}
$^7F_2$		909.6 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	943.7 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1092.3 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1123.4 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1210.6 cm^{-1}
$^7F_3$		1733.0 cm^{-1}
		1743.1 cm^{-1}

	1807.00 cm^{-1}	1833.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1855.7 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1865.0 cm^{-1}
		1871.4 cm^{-1}
		1889.2 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2735.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2754.9 cm^{-1}
		2760.9 cm^{-1}
		2766.6 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2782.3 cm^{-1}
		2840.0 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2846.8 cm^{-1}
		2874.9 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2877.5 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.60 e 0.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 12.80%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	168.0 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	369.6cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	611.9 cm^{-1}
$^7F_2$		881.5 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	929.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1099.1 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1140.2 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1229.7 cm^{-1}
$^7F_3$		1708.2 cm^{-1}
		1719.8 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1842.8 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1863.8 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1871.6 cm^{-1}
		1886.2 cm^{-1}
		1898.8 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2729.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2743.5 cm^{-1}
		2751.7 cm^{-1}
		2764.6 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2782.6 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2845.1 cm^{-1}
		2855.0 cm^{-1}
		2881.1 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2886.4 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***1.80 e 0.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 15.15%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.

$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	145.1 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	371.6cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	632.7 cm^{-1}
$^7F_2$		850.2 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	925.2 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1104.6 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1156.4 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1242.9 cm^{-1}
$^7F_3$		1681.9 cm^{-1}
		1693.9 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1853.2 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1865.4 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1879.9 cm^{-1}
		1904.2 cm^{-1}
		1912.4 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2718.8 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2732.7 cm^{-1}
		2743.2 cm^{-1}
		2766.5 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2785.0 cm^{-1}
	2842.00 cm^{-1}	2848.2 cm^{-1}
		2862.0 cm^{-1}
		2887.3 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2896.3 cm^{-1}

Fatores de carga utilizados, ***2.00 e 0.40*** para os oxigênios e nitrogênios, respectivamente. (Sigma = 16.34%)

^7F_j	Exp. (77K)	Teo.
$^7F_1$	286.68 cm^{-1}	131.9 cm^{-1}
	371.22 cm^{-1}	378.7cm^{-1}
	491.28 cm^{-1}	638.7 cm^{-1}
$^7F_2$		813.8 cm^{-1}
	943.54 cm^{-1}	939.3 cm^{-1}
	1020.00 cm^{-1}	1107.9 cm^{-1}
	1093.00 cm^{-1}	1170.3 cm^{-1}
	1167.00 cm^{-1}	1248.3 cm^{-1}
$^7F_3$		1654.9 cm^{-1}
		1665.7 cm^{-1}
	1807.00 cm^{-1}	1860.2 cm^{-1}
	1829.00 cm^{-1}	1865.5 cm^{-1}
	1846.00 cm^{-1}	1888.6 cm^{-1}
		1925.4 cm^{-1}
		1931.1 cm^{-1}
$^7F_4$	2652.00 cm^{-1}	2703.0 cm^{-1}
	2724.00 cm^{-1}	2718.5 cm^{-1}
		2741.6 cm^{-1}
		2770.1 cm^{-1}
	2802.00 cm^{-1}	2789.2 cm^{-1}

	2842.00 cm^{-1}	2849.2 cm^{-1}
		2866.4 cm^{-1}
		2895.0 cm^{-1}
	3002.00 cm^{-1}	2907.0 cm^{-1}