Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Apostila do curso:

Métodos Experimentais Avançados em Física da Matéria Condensada

- 4300410 –

(Bloco 1)

Prof. Dr. Danilo Mustafa - IFUSP
Dr. Ivan Guide Nunes da Silva - IFUSP
Dr. Alysson Ferreira Morais - IFUSP
Dr. Cássio Cardoso Santos Pedroso - IQUSP

São Paulo
2019

I - Síntese, caracterização estrutural e efeito *Meissner* do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

1. Introdução

A supercondutividade é uma propriedade física que certos materiais apresentam quando são esfriados a temperaturas extremamente baixas, podendo conduzir corrente elétrica com resistência praticamente nula. Esse fenômeno foi descoberto em 8 de abril de 1911 pelo físico holandês Heike Kammerlingh Onnes (Leiden, Holanda), o qual observou que a resistência elétrica de uma amostra de Hg desaparecia completamente em temperaturas inferiores a 4 K. Em 1913, Onnes era agraciado com o Prêmio Nobel de Física. O termo *supercondutor* vem sendo usado para denotar todos os materiais que, abaixo de certa temperatura perdem a resistência à passagem de corrente elétrica, além de apresentar outras propriedades. Além desse efeito de condutividade perfeita, outra manifestação característica de um supercondutor é o chamado *Efeito Meissner* que consiste na expulsão do fluxo magnético de dentro do material [1,2].

Em um supercondutor, a temperatura na qual a resistência cai abruptamente para zero, é chamada de temperatura crítica (T_c). Além da resistência ser zero abaixo da temperatura T_c, os supercondutores tornam-se perfeitamente diamagnéticos, isto é, todo os elétrons estão emparelhados e como consequência há a expulsão de todo o campo magnético do interior do supercondutor (*efeito de Meissner* observado pela primeira vez em 1933). Esse efeito pode ser forte o suficiente para fazer levitar um ímã sobre o supercondutor, se o ímã não for muito grande e pesado (fenômeno que ocorre entre o material cerâmico e um ímã em baixíssimas temperaturas ~77K, Figura 1a).

Quase metade dos elementos metálicos da tabela periódica apresentam a propriedade da supercondutividade. Elementos puros como Pb, Sn, Al e Nb se tornam supercondutores em baixíssima temperatura, próxima ou um pouco acima do ponto de ebulição do He (~4 K). Além disso, um número muito grande de ligas metálicas e compostos intermetálicos também apresentam esta propriedade. No entanto, a supercondutividade não é exclusiva de sistemas metálicos convencionais. O grande destaque dos materiais supercondutores são aqueles constituídos de cupratos (materiais que possuem em sua composição complexos de cobre aniônicos) que apresentam altas temperaturas críticas. Estes materiais são compostos óxidos com estruturas cristalinas complexas com pronunciada anisotropia planar. Por exemplo, o supercondutor mais conhecido $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ tem uma temperatura crítica alta (T_c = 92 K).

Atualmente, existem centenas de compostos que também exibem supercondutividade, mas por vários anos cientistas pensavam que um material com uma T_c acima de 25 K nunca poderia ser

obtido. Talvez por isso não seja surpresa que em 1986, os cientistas J. G. Bednorz e K. A. Muller anunciaram a descoberta de um novo supercondutor La-Sr-Cu-O, com T_c = 35 K, gerando uma grande comoção no meio acadêmico. Durante vários meses frenéticos, pesquisadores de todo o mundo tentaram preparar um material cerâmico com propriedades supercondutoras em temperaturas acima do nitrogênio líquido (77 K). A Figura 1b ilustra a evolução do recorde de T_c desde 1911 até 2008. Em 1987 [3], a descoberta de supercondutores $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ com T_c maior que a temperatura do nitrogênio líquido foi uma descoberta com alto impacto nesta área, pois, esse tipo de refrigeração é muito mais barato de ser obtido e manuseado do que o hélio líquido. A diferença de custo do He líquido é muito grande (R$ 40 / litro) comparado com o N_2 líquido (R$ 4 / litro). Em 1993, foi descoberto o supercondutor com mais alta temperatura crítica até a presente data, o $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$, que possui T_c = 133 K [4,5]. Porém, materiais que apresentam o fenômeno da supercondutividade surgem a cada dia com T_c cada vez mais altas [6].

2. Objetivos

- Preparar o supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ a partir dos reagentes precursores: óxidos de ítrio (Y_2O_3), peróxido de bário (BaO_2) e óxido de cobre (CuO).
- Preparar o supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ pelo **método de síntese no estado sólido assistida por micro-ondas** (~25 minutos).
- Caracterizar o material supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ por meio da técnica de Difração de raios X - pelo método do pó e observar o *Efeito Meissner* (levitação de um ímã pequeno).

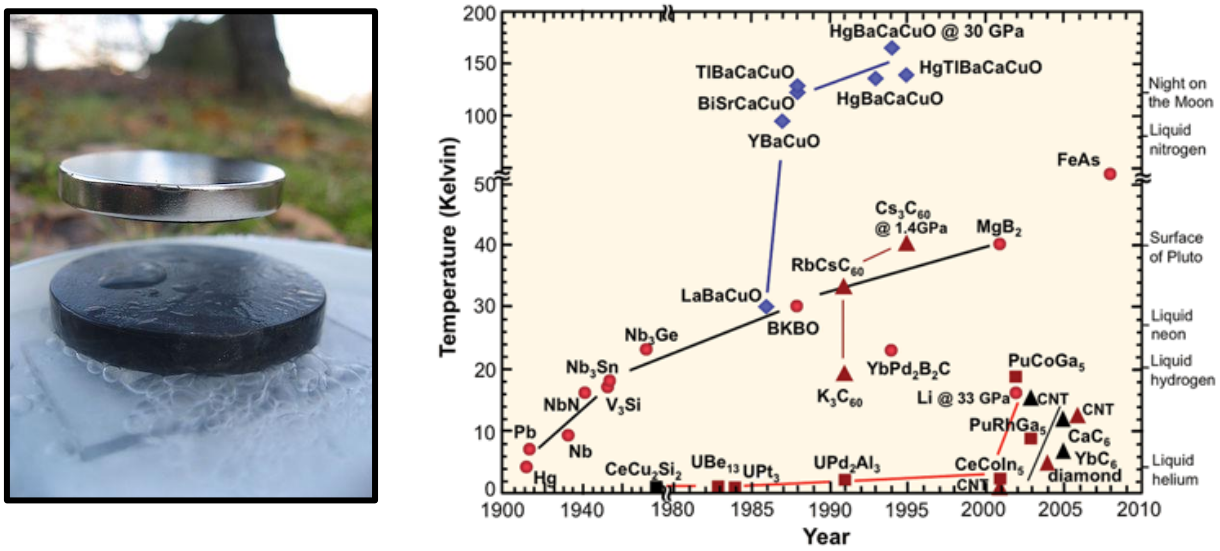

Figura 1. **a)** Pequeno ímã flutuando sobre uma pastilha do supercondutor cerâmico $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, a baixa temperatura (77 K), devido ao *Efeito Meissner*; **b)** Evolução da temperatura crítica dos supercondutores desde 1911 até 2008. As linhas horizontais indicam as temperaturas dos líquidos refrigerantes hélio e nitrogênio necessários para atingir baixas temperaturas.

O teor de oxigênio no material supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ pode variar em uma faixa de seis a sete átomos de oxigênio por célula unitária (Figura 2a). Quando existem sete átomos de oxigênio por célula unitária, os sítios de oxigênio estão completamente preenchidos e ordenados estruturalmente para formar as cadeias CuO_2. Em temperaturas altas os átomos de oxigênio restantes tornam-se igualmente (e aleatoriamente) distribuídos entre seus dois sítios de CuO_2 (Figura 2b) [8]. Deve-se ressaltar que o composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ na fase tetragonal é favorecido em ambientes com baixa pressão de O_2. Portanto, o resfriamento do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ é feito lentamente (por exemplo, 1 °C/min), em fluxo de $O_{2(g)}$ ou ar, até a temperatura de 600 °C para assegurar que a transição estrutural tetragonal para ortorrômbica, que ocorre em torno de 700 °C, seja completa. Este método minimiza a presença da fase tetragonal que suprime o fenômeno da supercondutividade.

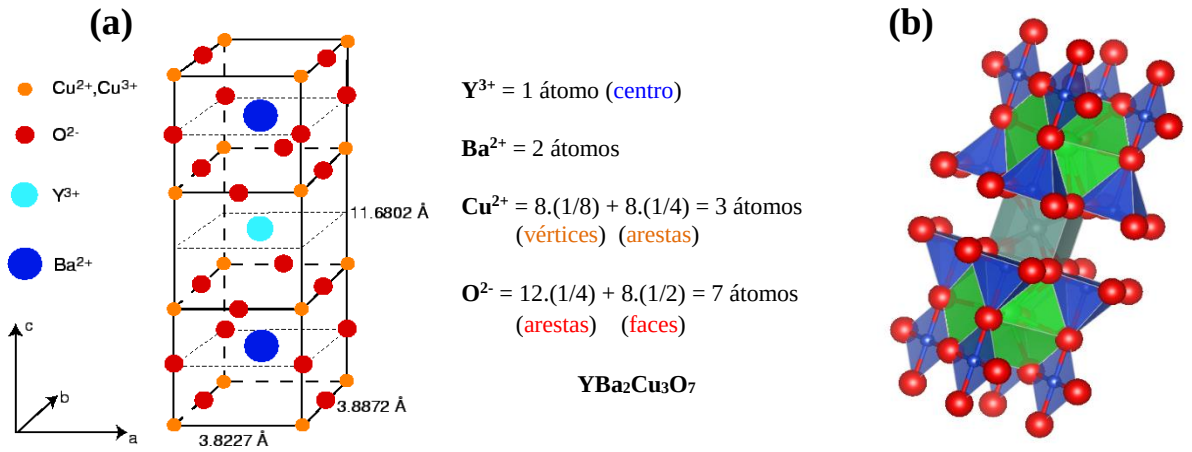

Figura 2. **a)** Célula unitária idealizada e; **b)** estrutura com os poliedros do supercondutor ortorrômbico $YBa_2Cu_3O_7$.

3. Parte experimental

Na preparação e caracterização do material supercondutor cerâmico $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ serão abordados os seguintes conceitos: balanceamento de reação química, uso de balança analítica, síntese de estado sólido, sistemas não estequiométricos, estruturas cristalinas, levitação (*Efeito Meissner*) e manipulação à baixa temperatura (nitrogênio líquido: 77 K $\cong$ -196 °C).

Neste experimento serão utilizados os seguintes compostos precursores: óxido de ítrio (Y_2O_3), peróxido de bário (BaO_2) e óxido de cobre (CuO). A análise estrutural do material será realizada em um difratômetro de raios X (método do pó) e para observação do *Efeito Meissner* serão utilizados um pastilhador e uma prensa (para compactar o supercondutor), nitrogênio líquido para redução da temperatura (77 K), frasco *dewar*, ímã de neodímio cilíndrico, placa de Petri, isopor e pinças de plástico.

3.1. Método cerâmico ou reação de estado-sólido.

Primeiro deve-se pesar o óxido de ítrio (Y_2O_3), peróxido de bário (BaO_2) e óxido de cobre (CuO) em uma proporção estequiométrica para obtenção de 1,0 g do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Depois, os óxidos precursores são colocados no almofariz e triturados até obter uma mistura mais homogênea possível. Antes do tratamento térmico, a mistura deve ser transferida para o pastilhador (figura 3) e prensada a uma pressão de ~ 6000 $kgf \cdot cm^{-2}$ durante 5 minutos.

Figura 3. Prensa hidráulica utilizada para fazer a pastilha da mistura dos precursores do material supercondutor.

A seguir, a pastilha é colocada em um forno tubular como mostrado na figura 4 e mantida sob uma atmosfera de oxigênio durante todo o tratamento. O aquecimento do material é realizado seguindo a taxa de aquecimento e resfriamento: iniciando à temperatura ambiente (~25 °C) até 800 °C é utilizada uma taxa de 10 °C/ min. A seguir, 2 °C/min até 950 °C. A pastilha é mantida a essa temperatura por 24h antes de iniciar o processo de resfriamento. De 950 °C até 350 °C é utilizada uma taxa de resfriamento muito lenta, 0,4 °C/min. A partir de 350 °C até novamente a temperatura ambiente, tanto o forno quanto o fluxo de oxigênio podem ser desligados e o restante do resfriamento se dá pela própria dinâmica do forno. Esse procedimento é muito importante para formar a fase supercondutora desejada.

Caso o material resultante não apresente o efeito *Meissner*, deve-se macerar a pastilha e repetir o procedimento anterior.

Figura 4. Forno tubular utilizado na síntese do supercondutor YBa2Cu3O7-x.

3.2. Caracterização

3.2.1. Difração de raios X

Exatamente como a luz visível, os raios X são ondas eletromagnéticas, compreendendo a faixa do espectro com comprimentos de onda entre 0.01 nm e 10 nm. Quando duas ou mais ondas eletromagnéticas interferem, um padrão de interferência é formado como o resultado da soma das duas ondas.

Quando um feixe de raios X incide em uma amostra, como esquematizado na Figura 5, os elétrons presentes no material espalham essas ondas eletromagnéticas por todas as direções. A soma dessas ondas espalhadas produz um padrão de interferência que pode ser observado utilizando um detector de ondas eletromagnéticas. No caso da luz visível, esse detector poderia ser, por exemplo, o olho humano. Já no caso dos raios X, é necessário utilizar um detector de raios X.

O padrão de interferência, também chamado de padrão de difração, detectado em um experimento de difração de raios X traz muitas informações sobre a disposição dos átomos na amostra analisada. Para cada tipo de arranjo cristalográfico, um tipo de padrão de interferência é detectado. Para cada tipo de informação desejada, um tipo de experimento deve ser realizado.

Diversas geometrias foram desenvolvidas para possibilitar a obtenção do maior número de informações possíveis sobre o arranjo cristalográfico das amostras utilizando difração de raios X. Na Figura 5**Figura** está esquematizado um arranjo experimental conhecido como $\theta - 2\theta$ (teta, dois teta) e também chamada de geometria de Bragg-Brentano. Nessa geometria, os ângulos de incidência e de detecção são mantidos iguais. As distâncias do tubo de produção de raios X (X-Ray Tube) e do detector até a amostra são mantidas fixas, enquanto o ângulo θ é variado.

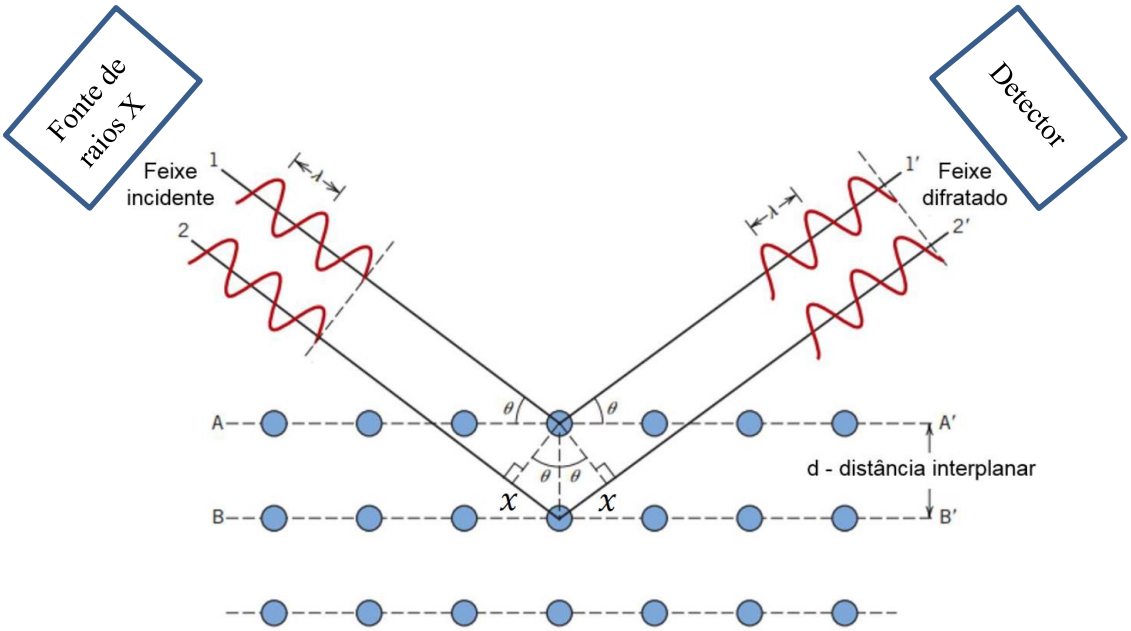

Figura 5. Esquema de um experimento de difração de raios X na geometria de Bragg-Brentano na qual a fonte e o detector de raios X de deslocam simetricamente. Os planos atômicos da amostra espalhando os feixes de raios X, que, na condição de Bragg, interferem construtivamente.

Na geometria $\theta - 2\theta$, a intensidade do feixe na posição do detector é resultado da interferência entre os feixes espalhados pela a amostra. Em uma situação simplificada em que cada átomo da amostra está separado por uma distância d um do outro (Figura 5), é possível entender o padrão de intensidade que será medido no detector. Seguindo o esquema mostrado na Figura 5, observa-se que feixes espalhados por átomos separados por uma distância vertical d emergem da amostra com uma diferença de caminho ótico $\Delta x = 2d \sin\theta$. Interferência construtiva desses feixes será observada quando Δx for um número inteiro de comprimentos de onda (λ), levando à equação que é conhecida como equação de Bragg:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Ângulos que satisfazem essa equação para algum n são ditos satisfazer a condição de Bragg e são muito importantes para a interpretação de padrões de interferência em experimentos de difração de raios X. Com esses ângulos é possível determinar a distância entre os planos atômicos equivalentes do material que está sendo analisado.

3.2.3. Efeito Meissner

A partilha deve ser retirada do forno e após resfriada, transferida para uma placa de Petri. O sistema deve ser colocado sobre um isopor, com o intuito de evitar a rápida evaporação de N_2 líquido. Posteriormente, o $N_{2(l)}$ é adicionado na placa de Petri em uma quantidade necessária para cobrir o supercondutor (Cuidado ao manusear N_2 líquido!). Por fim, coloque o ímã com auxílio de uma pinça de plástico sobre o supercondutor e observe o *Efeito Meissner* (Levitação do ímã, Figura 1a).

Referências

[1] P.S. Branício, Introdução à Supercondutividade, suas aplicações e a mini-revolução provocada pela redescoberta do MgB_2: Uma abordagem didática. *Rev. Bras. Ens. Fis*., **23**, 381 (2001).

[2] F. S. Rocha, H.A. Fraquelli, Roteiro para a experiência de levitação de um imã repelido por um supercondutor no Ensino de Física. *Rev. Bras. Ens. Fis*., **26**, 11 (2004).

[3] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett*. 58, 908.

[4] F. Ostermann, P. Pureur, Supercondutividade: temas atuais de física. Sociedade Brasileira de Física (SBF), Editora Livraria da Física, São Paulo (2005).

[5] B. D. Fahlman, Superconductor Synthesis – An Improvement. *J. Chem. Educ*. **78**, 1882 (2001).

[6] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. Balakirev, D. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, M. I. Eremets, *Nature* **569**, 528 (2019).

[7] A. N. Rouver, Determinação da influência do contorno de grão na medida de difusividade térmica em cerâmicas supercondutoras $Y\ Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Dissertação de Mestrado – UFSE (2013).

[8] J. M. Carvalho, Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce^{3+} para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido. 2015, 220f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

II - Síntese, caracterização e estudo da espectroscopia de complexos benzenotricaboxilatos de Európio e Térbio

1. Introdução

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os metais terras raras (TR) compreendem os elementos da série do lantânio (La a Lu), incluindo-se o escândio (Sc) e ítrio (Y), enquanto que o termo lantanídeos (Ln) é reservado aos elementos do cério (Ce) ao lutécio (Lu) [1]. Os elementos TR^{3+} possuem características muito semelhantes, embora pequenas diferenças possam ser verificadas. Entre elas, destaca-se o efeito conhecido como "contração lantanídica". Esse efeito consiste na diminuição do raio iônico à medida que o número atômico dentro da série aumenta. Desde o raio iônico do íon La^{3+} (1,16 Å) até o do Lu^{3+} (0,98 Å), há uma redução de ≈ 16 %, o que é explicado pela blindagem imperfeita exercida sobre os elétrons da subcamada 4f. Essa variação de tamanho resulta numa pequena diferença nas propriedades físico-químicas, permitindo a subclassificação desses elementos [1].

Compostos contendo íons TR^{3+} vêm desempenhando funções importantes em diversas áreas do conhecimento. Atualmente, as pesquisas envolvendo estes íons estão voltadas para o desenvolvimento das seguintes áreas: *i)* novos luminóforos para iluminação; *ii*) dispositivos eletroluminescentes de alta eficiência; *iii*) agente de contraste para ressonância magnética nuclear de imagem; *iv*) sonda luminescente para biomoléculas, *v)* marcadores para proteínas e aminoácidos e *vi*) sensores emissores de luz em fluoroimunoensaios [2]. Muitas dessas aplicações devem-se à propriedade de alguns compostos de coordenação contendo íons TR^{3+} apresentarem altas intensidades luminescentes quando excitados na região do UV-Vis e, portanto, atuando como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL).

Nos elementos lantanídeos (ex.: $[Xe]4f^N6s^2$ ou $[Xe]4f^N5d^16s^2$), os elétrons 4f encontram-se mais internos do que os elétrons 5d e 6s [3]. À medida que os elétrons de valência são removidos a partir dos átomos neutros, os orbitais envolvidos são estabilizados, ao passo que os orbitais 4f são significantemente os mais afetados. Na forma TR^{3+} os orbitais 5s e 5p estão mais externos do que os orbitais 4f resultando na configuração $[Xe]4f^N$, onde N varia de 1 – 14 (Ce^{3+} – Lu^{3+}) (Figura 6). Dessa forma, os elétrons 4f são blindados pelas subcamadas orbitais 5s e 5p mais externos, sofrendo pequena influência do ambiente químico ao seu redor. Devido a essa menor influência as transições intraconfiguracionais entre os níveis de energia 4f possuem caráter atômico (transições extremamente finas) e pequeno desdobramento do campo ligante, facilitando a interpretação dos dados experimentais a partir de seus espectros de absorção e emissão, e gerando cores de elevada pureza [1].

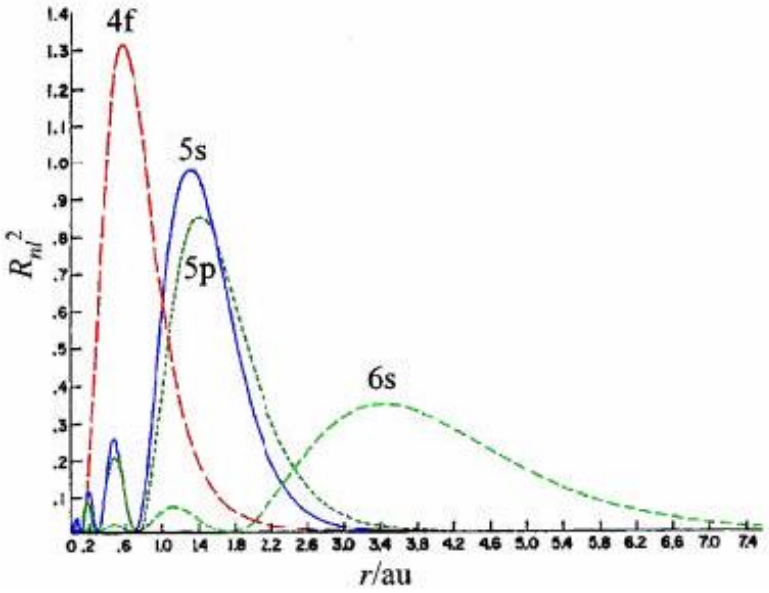

Figura 6. Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5p e 6s do Gd [6].

Apesar do potencial dos TR^{3+}, esses íons apresentam baixos valores de coeficientes de absortividade molar (~1,0 mol L^{-1} cm^{-1}) devido à sérias restrições na absorção de luz. Nesse caso, seus espectros de emissão e absorção exibem fraca intensidade e sua utilização em aplicações fotoluminescentes depende crucialmente da sua imersão em uma matriz altamente absorvedora ou associação com outras moléculas (ligantes) capazes de absorver energia eletromagnética e transferi-la aos íons terras raras.

Em seu estado trivalente TR^{3+}, os Lantanídeos assumem a configuração eletrônica $[Xe]4f^n$, com *n* varia de 0 (La^{3+}) até 14 (Lu^{3+})[4]. A tabela 1 mostra as configurações eletrônicas para o restante desses elementos.

Considerando os *n* elétrons da subcamada 4f, os TR^{3+} apresentam um número $\frac{14!}{n!(14-n)!}$ de configurações eletrônicas possíveis, associadas às diferentes formas de seus elétrons ocuparem os quatorze orbitais 4f disponíveis[1]. A fim de classificar essas configurações, precisamos considera as seguintes grandezas: o momento angular orbital L, o spin total S e o momento angular total J da configuração. De maneira que cada configuração pode agora ser representada por:

$$^{2S+1}L_J$$

Essa descrição da configuração eletrônica dos elétrons é conhecida como notação espectroscópica.

Tabela 1. Configurações eletrônicas e raio atômico dos elementos terras raras.

Elemento	Configuração do elemento TR*	Configuração do elemento TR^{3+*}	Raio iônico (pm)
La	$[Xe]5d^16s^2$	$[Xe]4f^0$	116,0
Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	$[Xe]4f^1$	114,3
Pr	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^2$	112,6
Nd	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^3$	110,9
Pm	$[Xe]4f^56s^2$	$[Xe]4f^4$	109,3
Sm	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$	107,9
Eu	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^6$	106,6
Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^7$	105,3
Tb	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^8$	104,0
Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^9$	102,7
Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	101,5
Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	100,4
Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	99,4
Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	98,5
Lu	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^{14}$	97,7

* $[Xe] = [Kr]4d^{10}5s^25p^6$

Porém, em elementos químicos que possuem mais de um elétron, há a necessidade de considerarmos a interações entre todos os seus elétrons. Neste caso, para cada spin S e momento angular orbital L estão associadas possibilidades de momento angular total J variando de $|L - S|$ até $|L + S|$. Adicionalmente, quando o íon terra rara encontra-se em uma matriz, um efeito adicional deve ser levado em consideração. Esse efeito, conhecido como efeito do campo ligante, é capaz de desdobrar os níveis de energia em subníveis. Os efeitos descritos acima podem ser observados no esquema da Figura 7[5].

Quando íons são inseridos em uma matriz, seja uma molécula, um sólido ou vidro, sofrem uma interação devida ao campo eletromagnético dos diversos átomos do ambiente que os rodeia. O Hamiltoniano total do sistema é, portanto, corrigido pelo potencial deste campo cristalino:

$$H = H_F + V_{CF}$$

Se o campo cristalino quebra alguma simetria no espaço, há a mistura entre níveis do orbital 4f e estados de energia mais excitados e paridade oposta, relaxando as regras de seleção de Laporte

de forma a permitir transições por dipolo elétrico. A degenerescência em J é quebrada, gerando 2J+1 desdobramentos em energia conhecidos como níveis de Stark. As sucessivas correções em energia para os lantanídeos estão ilustradas no diagrama da Figura 7[6, 7].

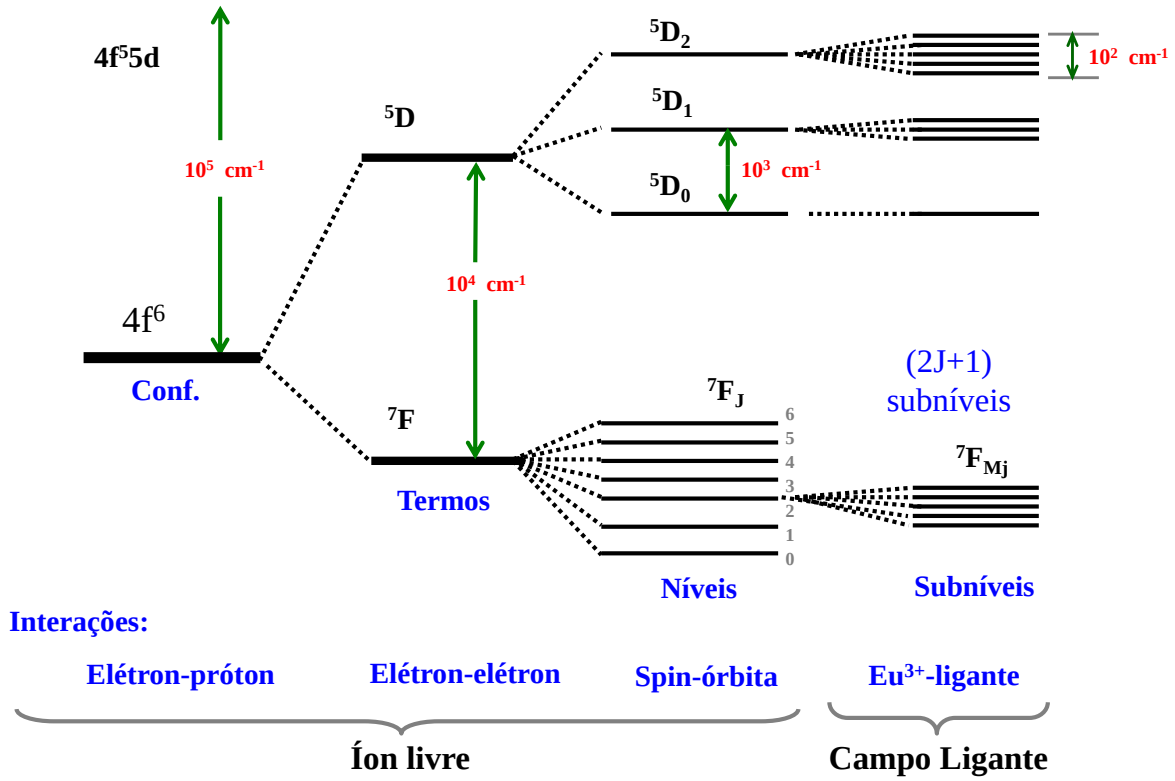

Figura 7. Esquema ilustrativo do diagrama parcial dos níveis de energia do íon terra rara Eu^{3+}.

Apesar dos inúmeros níveis eletrônicos apresentados no diagrama da Figura 7, as transições radiativas entre esses níveis são todas proibidas por dipolo elétrico. Para os elétrons 4f, como trata-se de elétrons dentro de um mesmo orbital, um estado inicial e final terá sempre funções de onda de mesma paridade.

Para um elemento TR^{3+} com *n* elétrons em seu orbital 4f, a paridade (*P*) de uma configuração eletrônica $^{2S+1}L_J$ será dada por:

$$P = (-1)^{nl}$$

Podendo assumir os valores: $P = 1$ (função de onda par) e $P = -1$ (função de onda ímpar).

Como consequência, para um mesmo elemento TR^{3+} (*n* fixo) todas as configurações eletrônicas possíveis possuem a mesma paridade, o que torna as transições entre os níveis 4f proibidas por dipolo elétrico[7].

Por outro lado, mesmo proibidas por dipolo elétrico, algumas transições eletrônicas podem ser observadas devido ao acoplamento das órbitas eletrônicas com o momento de dipolo magnético. Apesar de aparentes, essas transições são responsáveis apenas por linhas de emissão de intensidade bastante reduzida se comparada àquelas originadas por dipolo elétrico.

No estudo de espectroscopia de terras raras, as regras de seleção para as transições eletrônicas são fundamentais para a interpretação dos seus espectros de emissão. Por exemplo, para transições induzidas por dipolo magnético, devem ser satisfeitas as condições [5]:

(i) $\Delta J = 0, \pm 1$. Exceção: a transição $J = 0 \rightarrow J = 0$ não é permitida;

(ii) $\Delta M_J = 0, \pm 1$;

(iii) $\Delta P = 0$ (transições sem mudança de paridade).

Como já mencionado, as transições eletrônicas induzidas por dipolo magnético não são muito expressivas. Isso se deve ao seu baixo coeficiente de absorção ótica. É por esse motivo que a busca por aplicações luminescentes baseadas nesses íons está, na maioria das vezes, ligada ao sucesso em associar esses íons à outras moléculas (ligantes). Essa relação entre o centro emissor (TR^{3+}) e a molécula ligante deve ser tal que a energia eletromagnética incidente seja absorvida pelo ligante e transferida não radiativamente ao íon, constituindo o fenômeno conhecido como efeito antena[5].

Primeiramente, para que uma molécula seja candidata para servir como antena, ela deve apresentar algumas propriedades: boa absorção de energia eletromagnética (moléculas que apresentam anéis aromáticos são muito utilizadas), tenha afinidade química com o íon de maneira que seja adsorvida em suas proximidades e por fim, a existência de níveis ressonantes entre a molécula e o centro emissor TR^{3+}. A Figura 8 mostra um esquema representando a transferência de energia durante o efeito antena pelo qual a energia absorvida pela molécula antena pode ser transferida eficientemente para os íons.

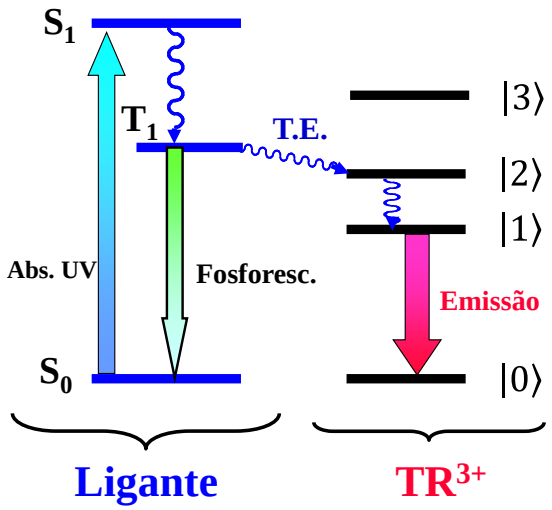

Figura 8. Esquema simplificado do mecanismo de transferência de energia TR^{3+}-ligante mais comum nos compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} [8, 9]. A excitação do ligante entre os estados singletos S_0 e S_1 ocorre, com a posterior relaxação para o estado tripleto T_1, que transfere para um nível ressonante do terra rara.

No caso dos ligantes, suas transições eletrônicas internas são permitidas por dipolo elétrico, aumentando muito seu coeficiente de absortividade comparados com os TR^{3+}[10-15].

Com a absorção de energia, ocorre a ocupação dos estados singletos mais excitados do ligante. A seguir, dois fenômenos podem ocorre: a transferência de energia para os íons diretamente destes estados singletos ou, a partir de um estado tripleto intermediário menos excitado. No segundo caso, a de-excitação para estados singletos não é permitida (T_1 - $S = 1$, $L = 0$ e S_0 - $S = 0$, $L = 0$, mesmo momento angular), o que torna somente possível a ocorrência de decaimentos não-radiativos. É devido a esse mecanismo que as transições entre o ligante e o TR^{3+} apresentam probabilidades elevadas, dado o aparecimento de níveis ressonantes intermolecular. Portanto, essa transferência de energia não radiativa para o centro emissor se torna muito mais provável, suprimido as limitações impostas a transições 4f dos íons terras raras.

Dentre os materiais luminescentes baseados em TR^{3+}, os mais estudados são os que contêm os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} (que emitem luz vermelha e verde respectivamente), por apresentarem maior intensidade luminescente, devido às estruturas dos seus níveis de energia. Deve-se considerar também que existem outros íons TR^{3+} que podem emitir em outras regiões espectrais, tais como: Sm^{3+} (laranja), Dy^{3+} (amarelo), Tm^{3+} (azul) além Yb^{3+}, Nd^{3+} e Er^{3+} (no infravermelho próximo)[16].

Nesses materiais, Observa-se que seu principal estado emissor $^5D_0$ é não-degenerado, consequentemente, os picos de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (onde J: 0 - 6) desdobram-se no máximo em (2J+1)-componentes, conferindo um caráter de sonda espectroscópica local. Esse fenômeno pode ser utilizado para se obter informações sobre a simetria ao redor do íon metálico, que pode servir de complemento, juntamente com outras técnicas, como a difração de raios X, para sua determinação estrutural [1]. Além disso, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por dipolo magnético, tornando-a insensível ao ambiente químico, o que torna possível os cálculos dos parâmetros de intensidade experimental (Ω_λ) e da eficiência quântica (η) do nível emissor $^5D_0$.

Como mencionado, os íons TR^{3+} possuem baixo coeficiente de absortividade molar devido as transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f apresentarem proibições (regra de Laporte) e, consequentemente, apresentam baixas intensidades nos processos de absorção e emissão. Portanto, no sentido de projetar dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs), faz-se necessária a preparação de compostos de coordenação. A partir da interação entre ligantes capazes de absorver energia no ultravioleta e transferi-la para o nível emissor do íon TR, observa-se emissão luminescente, ocorrendo tanto o processo de absorção quanto o de emissão, de forma eficiente. Nesse sentido, várias espécies de ligantes podem ser utilizados, tais como: β-dicetonatos, carboxilatos, aminas, amidas etc. [17].

No caso do ligante TMA (ácido trimésico ou 1,3,5 ácido benzenotricarboxílico), no seu estado desprotonado (remoção de prótons de um ácido de Brønsted – Lowry em uma reação ácido-base), forma-se o ânion tricarboxilato, em que os átomos de oxigênio apresentam ligações coordenadas com o íon metálico central. Levando em conta que íons TR^{3+} atuam como ácidos duros, a ligação destes íons com os grupos carboxilato é favorecida, pois estes apresentam razoável densidade de carga negativa. Os valores pKas do ligante TMA são 3,12, 3,89 e 4,70 (Figura 9) [17].

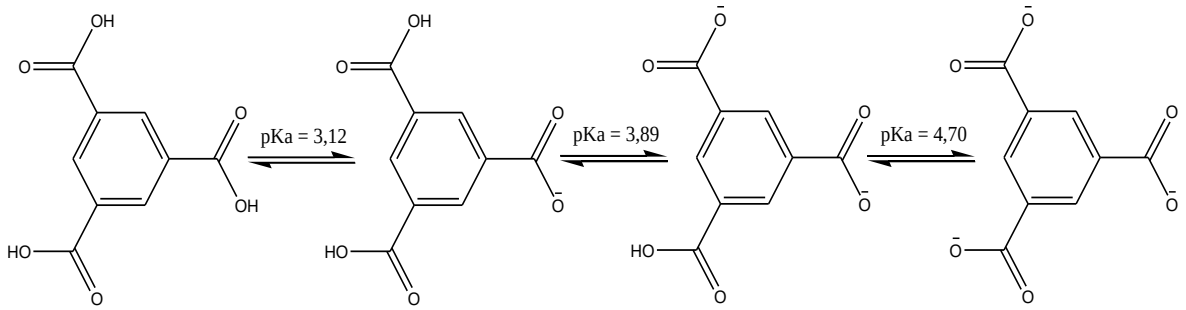

Figura 9. Diferentes formas de protonação assumidas pelo ligante TMA.

As ligações duplas ressonantes (aromáticas) do ligante TMA conferem um caráter de excelente absorvedor de energia na região do ultravioleta. A interação entre íons TR^{3+} e moléculas contendo oxigênio são favorecidas, proporcionando a formação de complexos de elevada estabilidade química, mas ao mesmo tempo gerando problemas. As moléculas de água são conhecidas supressoras de luminescência e tendem a ocupar a primeira esfera de coordenação em complexos. Utilizaremos uma artimanha química/estrutural (modificação dos raios iônicos) para a obtenção de material anidro apenas modificando o íon TR^{3+} utilizado.

2. Objetivos

- Preparar os complexos luminescentes [Eu(TMA)·6(H_2O)] e [Tb(TMA)] a partir de solução aquosa de TMA^{3-} e cloretos de Terras Raras.
- Realizar a caracterização química dos complexos (análise elementar e termogravimetria), estrutural (difratomeria de raios X) e luminescente (espectroscopia de excitação e emissão).
- Correlacionar as propriedades eletrônicas e estruturais com as propriedades luminescentes e entender a importância dos íons Terras Raras em aplicações científicas e tecnológicas.

3. Preparação dos Complexos

A solução contendo o ligante desprotonado (TMA^{3-}) será fornecida e foi produzida com a utilização de hidróxido de Sódio, pH aproximadamente 6. Para síntese medir duas alíquotas de 25 mL (33 mM) da solução aquosa do ligante, utilizar uma proveta graduada. Colocar cada solução em um Becker de 50 mL e aquecer em chapa de aquecimento até a fervura.

Enquanto aguarda o início da fervura pesar 0,30 g de $EuCl_3 \cdot 6(H_2O)$ e 0,31g de $TbCl_3 \cdot 6(H_2O)$, os sais devem ser dissolvidos em aproximadamente 10 mL de água. A solução de contendo os íons terra raras será gotejada sobre a solução de ligante já em ebulição e sob agitação, a precipitação ocorrerá instantaneamente. O sistema será mantido em ponto de ebulição por aproximadamente 20 minutos. Após esse período o material formado será centrifugado, em tubo Falcon de 50 mL, para a separação das fases líquida e sólida e secada em estufa por 24 horas a 60 °C.

4. Caracterização

4.1. Análise Elementar CHN

Análise elementar é uma técnica capaz de quantificar os elementos Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio em uma amostra. Seus princípios básicos estão ilustrados na Figura 10 [18].

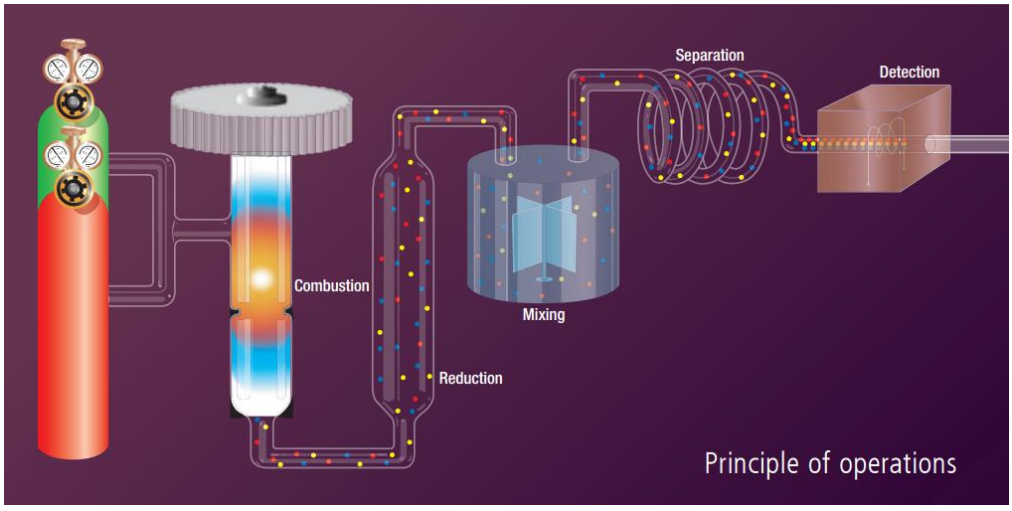

Figura 10. Princípios básicos de operação da técnica de análise elementar (CHN) [18].

Na técnica de análise elementar, a amostra passa por uma etapa de combustão a temperaturas em torno de 1000°C em atmosfera de oxigênio (O_2) puro. Os gases produzidos durante essa queima são guiados a uma câmara de oxidação e redução, onde sua reação com O_2 produz dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e nitrogênio (N_2), dentre outros gases. Após uma etapa de filtragem de resíduos e homogeneização, os gases são separados por espécie e a

concentração de cada um deles é separadamente inferida por medidas de condutividade térmica [19].

4.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Na análise termogravimétrica, ou termogravimetria, a amostra é disposta em uma balança dentro de um forno sob atmosfera controlada, como mostrado na Figura 11. Enquanto a temperatura do forno é elevada, a massa da amostra é monitorada em função da temperatura e do tempo.

A velocidade de aquecimento pode ser ajustada, sendo 5 °C/min ou 10 °C/min alguns valores típicos. A temperatura do forno é comumente elevada desde a temperatura ambiente até cerca de 900 °C. Durante esse processo, reações químicas de queima e hidrólise ocorrem nas amostras, liberando gases que carregam seu conteúdo de carbono, água, nitrogênio etc. Esses eventos de perda de massa podem então fornece um modelo para a composição química do material analisado e também dão informação sobre sua estabilidade térmica.

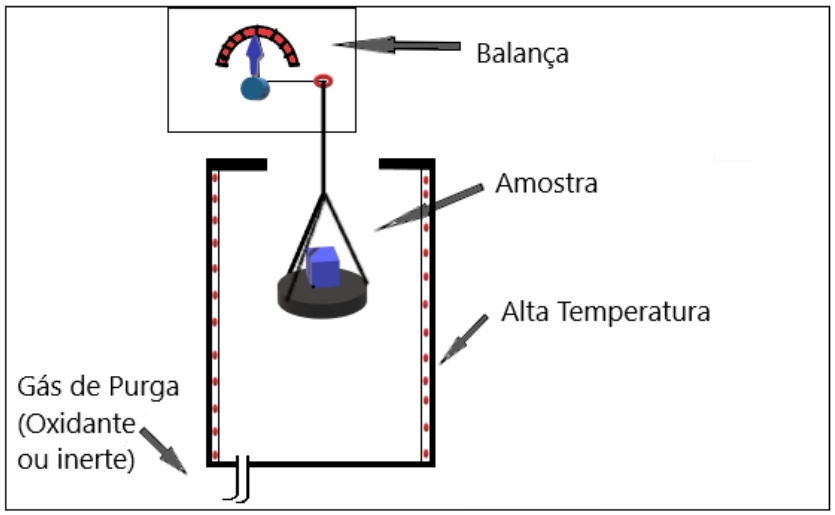

Figura 11. Esquema experimental para análise termogravimétrica.

4.2. Fotoluminescência

Em um experimento de fotoluminescência, uma amostra é irradiada por uma fonte de luz de comprimento de onda característico. A absorção desse comprimento de onda pelo material gera transições eletrônicas cujas recombinações são capazes de originar fótons de diferentes energias. Dessa forma, informações importantes sobre a estrutura eletrônica do material podem ser obtidas monitorando a emissão dos compostos.

Esses experimentos fornecem espectros de excitação e emissão do material. No espectro de excitação o comprimento de onda de excitação é variado, enquanto um comprimento de onda de emissão especifico é selecionado. No espectro de emissão a amostra é excitada com radiação

monocromática de comprimento de onda fixo e varia-se o comprimento de onda de emissão (Figura 12).

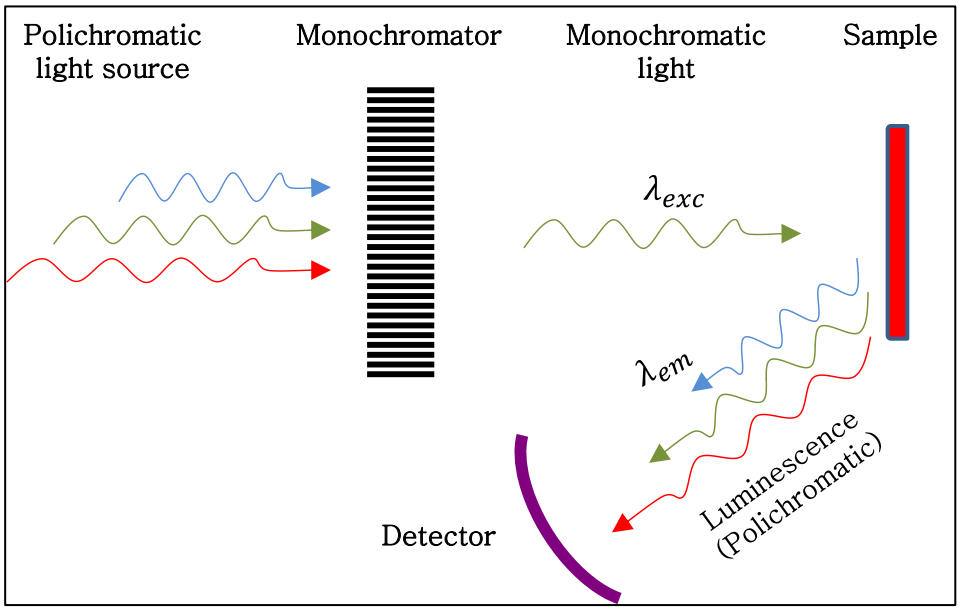

Figura 12. Esquema de um experimento de fotoluminescência [20, 21].

O estudo de fotoluminescência dos complexos TR(TMA) será feito com base nos espectros de excitação e emissão registrados a temperatura ambiente (300 K). Geralmente, nesse tipo de experimento é utilizada uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. O fluorímetro consiste de um monocromador de excitação, onde será selecionado o comprimento de onda da luz incidente para excitação da amostra, um compartimento onde ficará o porta amostra e um duplo monocromador de emissão onde é selecionada a faixa espectral que será registrado que fornecerá os dados espectrais de emissão (Figura 13).

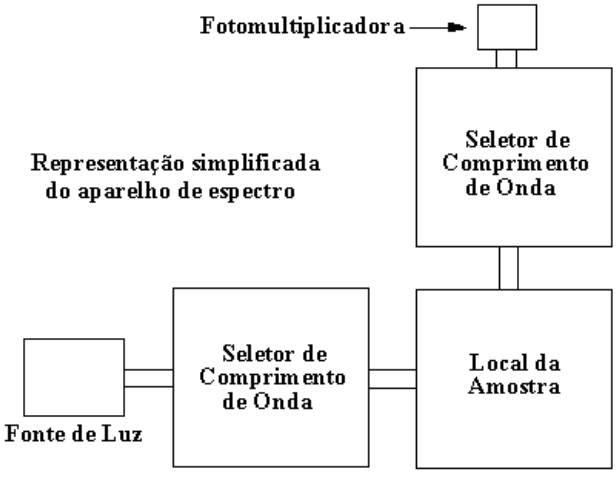

Figura 13. Demonstração esquemática do equipamento de espectroscopia de luminescência.

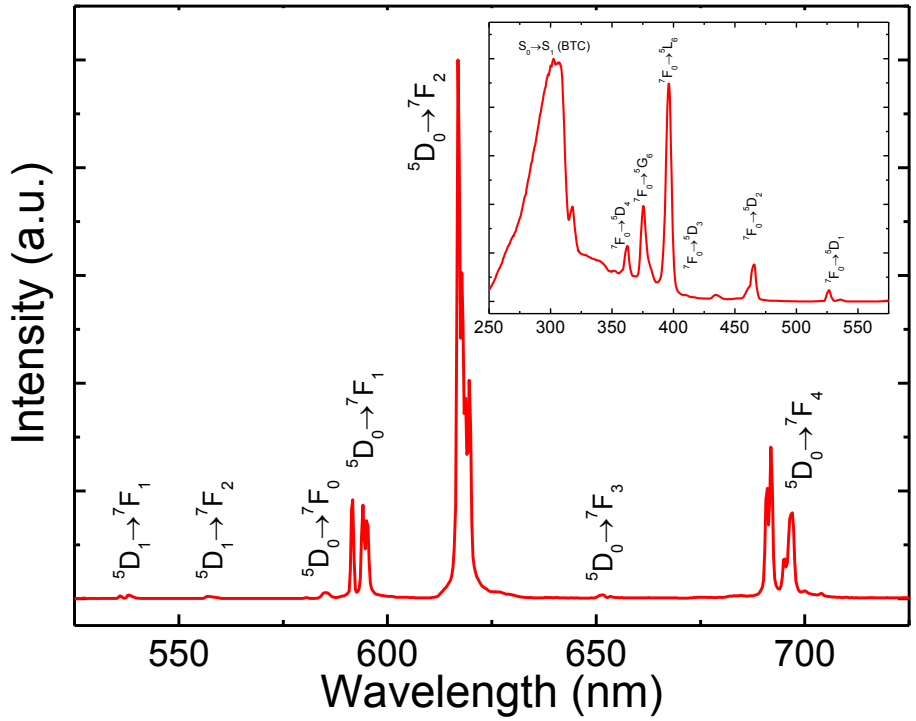

Figura 14. Exemplo de um espectro de emissão do complexo [Eu(BTC)·6(H_2O)] mostrando as transições características do Eu^{3+}. O *inset* mostra o espectro de excitação para o mesmo composto.

Os compostos contendo o íon Eu^{3+} ([Xe]$4f^6$) e Tb^{3+} ([Xe]$4f^8$) têm sido extensivamente estudados por apresentarem luminescência próxima da monocromaticidade de corres vermelha e verde, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 14, o espectro dos compostos de Eu^{3+} apresentam, principalmente, bandas oriundas das transições intraconfiguracionais Eu^{3+}-$^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (onde J = 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6) e Tb^{3+}-$^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (onde J = 6, 5, 4, 3, 2, 1 e 0), as transições Eu^{3+}-$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e Tb^{3+}-$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ apresentam normalmente intensidades muito altas, sendo as responsáveis pelas respectivas corres de emissão.

4.3. Coordenadas de cores

Outro parâmetro importante na avaliação dos fósforos é a cor resultante emitida pelo sistema. A comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) adotou um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. As coordenadas x, y, e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \qquad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \qquad \text{e} \qquad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

onde X, Y e Z são calculados pela integração sob a curva do espectro de emissão em toda a região do espectro visível. Desde que a soma dos valores de x, y e z é igual a um, o mapa de cor pode ser

expresso como uma projeção bidimensional no plano xy, uma vez que z pode ser determinado facilmente a partir de x e y[22]. Com base nos dados espectrais dos materiais foram calculadas as coordenadas de cores usando as equações anteriores, e as cores resultantes de emissão para os complexos [Eu(t-Aco)·$(H_2O)_3$] e [Tb(t-Aco)·$(H_2O)_3$] foram, respectivamente, (0,657; 0,300) e (0,338; 0,564) (Figura 15).

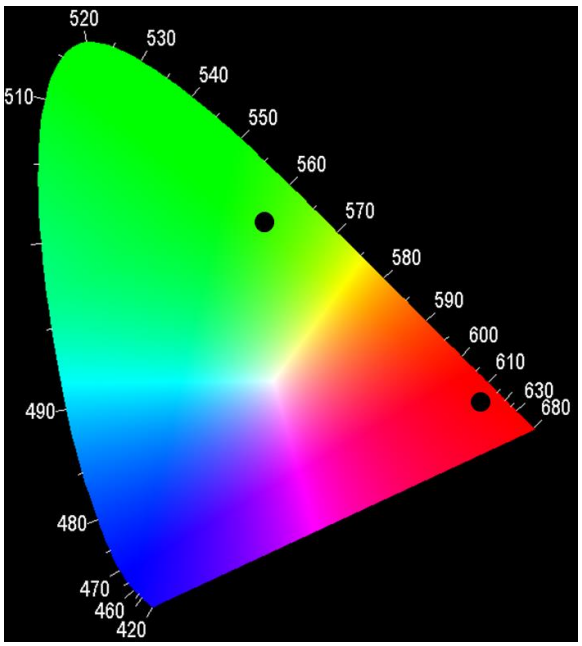

Figura 15. Diagrama de cores CIE para os complexos [Eu(t-Aco)·$(H_2O)_3$] e [Tb(t-Aco)·$(H_2O)_3$].

Referências

[1] H.F. Brito, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, E.E.S. Teotonio, Luminescence phenomena involving metal enolates, PATAI'S Chem. Funct. Groups, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2010, p. 1210,

[2] G. Blasse, B.C. Grabmeier, Luminescent Materials, Springer Verlag, Berlin, 1994.

[3] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3443–3457.

[4] E.R. Souza, I.G.N. Silva, E.E.S.S. Teotonio, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, *J. Lumin.* 130 (2010) 283–291.

[5] K. Binnemans. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1–45. (2015).

[6] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3443–3457.

[7] B.R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, Princeton University Press, Princeton, NJ, USA, 1998. pp. 214–216.

[8] G. Crosby, *Molecular Cryst. and Liquid Cryst.*. 1, 37 (1966).

[9] G. Buono-Core, H. Li and B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev*. 99, 55 (1990).

[10] G. Crosby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1, 57 (1966).

[11] G. Crosby, R. Whan, and R. Alire, *J. Chem. Phys.* 34, 743 (1961).

[12] M. Bhaumik and M. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* 69, 275 (1965).

[13] R. Whan and G. Crosby, *J. Mol. Spectrosc.* 8, 315 (1962).

[14] F. G. e Silva and O. Malta, *J. Phys Chem A* 106, 1670 (2002).

[15] M. Kleinerman, *J. Chem. Phys.* 51, 2370 (1969).

[16] I.G.N. Silva, C.S. Cunha, A.F. Morais, H.F. Brito, D. Mustafa, *Opt. Mater*. 84 (2018) 123–129.

[17] I.G.N. Silva, D. Mustafa, B. Andreoli, M.C.F.C. Felinto, O.L. Malta, H.F. Brito, *J. Lumin*. 170 (2016) 364–368.

[18] PerkinElmer. 2400 Series II CHNS/O Elemental Analysis Award-Winning Results. Waltham, MA, USA: Perkin Elmer. (n.d.) Retrieved October 18, 2016, from http://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/BRO_2400_SeriesII_CHNSO_Elemental_Analysis.pdf.

[19] Michael Thompson (Ed.). CHNS Elemental Analysers - AMC Technical Briefs. Royal Society of Chemistry. (2008) Retrieved from http://www.rsc.org/images/CHNS-elemental-analysers-technical-brief-29_tcm18-214833.pdf.

[20] D. C. Harris. Quantitative Chemical Analysis (9th ed.). New York: MacMillan Learning. (2016) Retrieved from http://www.macmillanlearning.com/Catalog/product/quantitativechemicalanalysis-ninthedition-harris.

[21] Photoluminescence Spectroscopy and its Applications. (n.d.) Retrieved October 23, 2016, fromhttp://archive.cnx.org/contents/81bb0311-98ee-4cfc-b3c8 0eab6aeace37@2/photoluminescence-spectroscopy-and-itsapplications#id1169006525324.

[22] P.A. Santa-Cruz; F.S. Teles, *SpectraLux Software v.2.0 Beta, Ponto Quântico Nanodispositivos*, RENAMI (2003).