

**Paulo Alexandre Mira Mourão**

**“FOTOLUMINESCÊNCIA DE REDES POLIMÉRICAS  
MODIFICADAS POR SAIS DE EURÓPIO”**

Dissertação apresentada à Universidade  
de Évora para a obtenção do grau de  
Mestre em Física.

**Évora**

**1998**

**Paulo Alexandre Mira Mourão**

**“FOTOLUMINESCÊNCIA DE REDES POLIMÉRICAS  
MODIFICADAS POR SAIS DE EURÓPIO”**

Dissertação apresentada à Universidade  
de Évora para a obtenção do grau de  
Mestre em Física.

**Évora**  
**1998**

92 185

“Despois de procelosa tempestade,  
Nocturna sombra e sibilante vento,  
Traz a manhã serena claridade,  
Esperança de porto e salvamento;  
Aparta o Sol a negra escuridade,  
Removendo o temor ao pensamento:...”

*Luis de Camões*

## AGRADECIMENTOS

O trabalho aqui apresentado só foi possível de realizar devido ao esforço conjunto de algumas pessoas e instituições às quais passo a agradecer.

O primeiro agradecimento vai para o meu orientador Professor Luiz António Ferreira Martins Dias Carlos, do departamento de Física da Universidade de Aveiro, pela confiança, apoio e incentivo constantes ao longo desta etapa da minha vida, assim como pelo interesse que em mim conseguiu despertar, relativamente aos assuntos abordados neste trabalho. Ainda o meu agradecimento especial, por todo o esforço desenvolvido no intuito da obtenção de condições, para a realização dos trabalhos experimentais nos laboratórios do departamento de Física da Universidade de Aveiro, imprescindíveis a esta dissertação, assim como pelo estímulo e encorajamento, à participação e elaboração de um artigo, e comunicações apresentadas nos congressos em que participei.

Ao meu orientador Professor José Manuel Pereira Carmelo, do Departamento de Física da Universidade de Évora, expresso a minha gratidão por acreditar nas minhas capacidades para realizar esta tarefa, e por isso ter proposto a minha candidatura a uma bolsa de mestrado da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, JNICT, a qual foi concedida, assim como, por todo o acompanhamento prestado no intuito do aprofundamento dos meus conhecimentos na área da física do estado sólido.

Não posso deixar de referir todo o apoio e encorajamento desde a primeira hora, disponibilizados por ambos, aquando da interrupção da minha bolsa de mestrado, para a aceitação da minha colocação como docente, numa primeira fase na Universidade dos Açores, posteriormente na Universidade da Beira Interior e finalmente na Universidade de Évora (onde me encontro actualmente), no sentido de ultrapassar todas as adversidades que daí advieram para o eficaz prosseguimento deste trabalho.

Agradeço também à Professora V. de Zea Bermudez, da Secção de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, pela síntese das redes híbridas



orgânicas/inorgânicas modificadas por triflato de európio, assim como, ao Professor G. Vicentini, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Brasil, por ter disponibilizado os complexos de picratos de európio.

Quero ainda referir todo o apoio prestado pela Dr. R. A. Sá Ferreira, bolsista do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, na realização e obtenção de muitos dos resultados experimentais de luminescência.

Agradeço à JNICT, pela concessão da bolsa de mestrado, PRAXIS XXI - BM - 6953 - 95, assim como às referidas instituições universitárias, por terem criado todas as condições necessárias à prossecução e conclusão deste trabalho.

O meu muito obrigado à minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão Fortunato por todo o carinho, paciência e incentivo ao longo desta fase da minha vida.

Por fim:

“Obrigado Lisete, por nunca teres deixado de acreditar em mim, e teres estado sempre a meu lado, mesmo quando nada o exigia. Mais haverá a partilhar no futuro”.

---

## ÍNDICE

### CAPÍTULO I

<b>1.1 Electrólitos poliméricos</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Estrutura e objectivos deste trabalho</b>	<b>3</b>

### CAPÍTULO II

<b>2.1 Introdução</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Polímero de base</b>	<b>8</b>
<b>2.3 Mecanismos de formação dos complexos POE-Sal</b>	<b>9</b>
<b>2.4 Complexos polímero-sal</b>	<b>14</b>
<b>2.5 Morfologia e estrutura</b>	<b>16</b>
<b>2.5.1 Regiões amorfas/cristalinas</b>	<b>20</b>
<b>2.6 A condutividade nestes materiais</b>	<b>22</b>
<b>2.6.1 Interpretação da condutividade</b>	<b>24</b>

### CAPÍTULO III

<b>3.1 Preparação de electrólitos poliméricos</b>	<b>29</b>
<b>3.1.1 Ormolytes de Triflato de Európio</b>	<b>29</b>
<b>3.1.1.1 Generalidades sobre o processo sol-gel</b>	<b>29</b>
<b>3.1.2 Electrólitos poliméricos POE-Eu(pic)<sub>3</sub>(TDTD)<sub>1,5</sub></b>	<b>37</b>

### CAPÍTULO IV

<b>4.1 Introdução</b>	<b>41</b>
<b>4.2 Estrutura electrónica e níveis de energia dos lantanídeos</b>	<b>41</b>
<b>4.2.1 Determinação dos termos de uma configuração</b>	<b>42</b>

---

4.2.2 Ordenação dos estados num diagrama de níveis de energia e regras de Hund	44
4.3 Transições intra $4f^N$	45
4.4 Procedimento experimental	47
4.4.1 Luminescência	47
4.5 Análise	51
4.5.1 Rede híbrida	51
4.5.1.1 Espectro de excitação	51
4.5.1.2 Espectro de emissão	52
4.5.2 Rede híbrida modificada por triflato de európio	57
4.5.2.1 Espectro de excitação	57
4.5.2.2 Espectro de emissão	64
4.5.2.2.1 Correlação entre a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e a carga total dos ligandos e o número máximo de coordenação	75
4.5.2.2.2 Emissão em função do comprimento de onda de excitação	77
4.5.3 Electrólitos poliméricos modificados por complexos de picratos de európio	80
4.5.3.1 Espectro de excitação	80
4.5.3.2 Espectro de emissão	82
4.5.3.2.1 Emissão em função do comprimento de onda de excitação	84
4.6 Conclusões	86

## CAPÍTULO V

5.1 Conclusão final	89
---------------------	----

---

**ANEXO I**

<b>AI.1 Instrumentação</b>	<b>94</b>
<b>AI.1.1 Fontes de radiação</b>	<b>94</b>
<b>AI.1.2 Monocromador</b>	<b>96</b>
<b>AI.1.3 Sistemas refrigeradores (criogénicos)</b>	<b>99</b>
<b>AI.1.4 Sistemas produtores de vácuo (bombas de vácuo)</b>	<b>100</b>
<b>AI.1.4.1 Bombas rotativas</b>	<b>100</b>
<b>AI.1.4.2 Bombas difusoras</b>	<b>102</b>
<b>AI.1.5 Termopar</b>	<b>103</b>
<b>AI.1.6 Instrumentos de Resolução Espectral</b>	<b>104</b>
<b>AI.1.7 Detectores</b>	<b>107</b>
<b>AI.1.8 Fotomultiplicadores</b>	<b>107</b>

**ANEXO II**

<b>AII.1 Introdução</b>	<b>113</b>
<b>AII.2 Cálculo</b>	<b>115</b>
<b>Referências bibliográficas</b>	<b>129</b>

**1.1 Electrólitos poliméricos**

**1.2 Estrutura e objectivos deste trabalho**

## 1.1 Electrólitos poliméricos

Nos últimos anos, os complexos condutores baseados em polímeros de elevado peso molecular como o poli(óxido de etileno), POE, e o poli(óxido de propileno), POP, e sais metálicos (inicialmente envolvendo sobretudo cátions monovalentes alcalinos), foram alvo de intensa investigação [1], como resultado das suas aplicações práticas, que vão desde baterias de alta densidade energética, sensores, a dispositivos de estado sólido electrocrómicos e fotoelectroquímicos [1,2]. Esta nova classe de condutores iónicos, baseia-se no movimento de iões no seio da matriz polimérica, como resultado da dissociação parcial do sal na macromolécula, a qual actua como solvente. Note-se que, o POE apresenta uma elevada capacidade de dissolução da maior parte dos sais que envolvam, metais alcalinos, terras-raras e metais de transição (especialmente no estado de oxidação +2) [1,3,4], funcionando como uma estrutura macromolecular “aberta”, que actua como um ligando polidentado que contem preferencialmente unidades oxietilénicas do tipo  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ , com espaçamento entre átomos adequado a uma óptima coordenação catiónica.

Já na década de noventa, complexos polímero-sal envolvendo estruturas macromoleculares de POE e POP, nas quais se incorporaram cátions lantanídeos trivalentes despertaram a atenção dos investigadores [5-10]. Além do seu potencial tecnológico, estes materiais constituem, mediante a análise da sua luminescência, um meio de caracterização das suas estruturas locais ião-cadeia polimérica. Em concreto, as energias observadas do POE-EuBr<sub>3</sub> foram utilizadas na determinação da distância média  $\text{Eu}^{3+}$ -primeiros ligantes [6,8], do grupo de simetria local [6,8], assim como do número e tipo de primeiros vizinhos do európio [10].

No caso dos materiais envolvendo POE e sais com iões lantanídeos trivalentes, surgem dois aspectos limitativos à sua utilização, em consequência das propriedades características do sal: i) uma forte tendência para cristalizar, o que reduz a sua qualidade óptica, ii) um elevado carácter higroscópico que aumenta as desexcitações não radiativas via osciladores OH, o que obriga ao seu manuseamento numa atmosfera inerte.

No intuito de ultrapassar estas limitações e, simultaneamente, melhorar a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas de electrólitos poliméricos baseados em POE, foram desenvolvidas, nos últimos anos, duas vias de intervenção molecular ao nível da síntese: a) a

incorporação no POE de sais de íons lantanídeos quimicamente mais complexos em que o catião se encontra no interior de uma “caixa” orgânica (como, por exemplo, os criptatos, quelatos ou picratos); b) a preparação de redes híbridas orgânicas/inorgânicas.

No primeiro caso, para além da possibilidade de obtenção de estruturas supramoleculares estáveis com potenciais aplicações em dispositivos luminescentes [11], evita-se a deterioração dos filmes devido à contaminação com o vapor de água atmosférico observando-se, simultaneamente, uma melhoria substancial da eficiência da luminescência do íon lantanídeo em virtude do denominado efeito antena [12]. (Absorção da radiação ultravioleta incidente por parte dos ligandos orgânicos e subsequente transferência intramolecular para o centro luminescente com elevada eficiência.)

Por outro lado, a escolha da via sol-gel [13] para desenvolver novas redes híbridas orgânicas/inorgânicas permite, para além de fazer uso da grande versatilidade da química do silício resultante da estabilidade das ligações Si-O e Si-C (ver capítulo III), obter materiais luminescentes multi-emissores de luz que combinam a emissão de banda larga do esqueleto de silício com as riscas estreitas características dos lantanídeos. É ainda de destacar a grande melhoria da estabilidade térmica destes materiais quando comparados com os seus similares baseados apenas em POE.

## 1.2 Estrutura e objectivos deste trabalho

Este trabalho, teve como objectivo a análise laboratorial de um conjunto de novos materiais, e subsequente caracterização a nível de propriedades luminescentes. Em consonância com a análise realizada, e com todo o conhecimento disponibilizado ao nível estrutural e de propriedades químicas desses mesmos materiais, tentou-se relacionar toda a informação retirada dos espectros de luminescência com a coordenação local do catião európio na matriz polimérica, assim como com a restante estrutura do complexo polímero-sal.

Sempre que possível, tentou-se estabelecer ligações entre a informação extraída da análise dos dois tipos de materiais investigados, a rede híbrida modificada por triflato de európio e os electrólitos poliméricos modificados por complexos de picratos de európio. Nos dois materiais utilizou-se o íon európio, uma vez que, é um dos íons terra rara mais investigados em consequência das suas aptidões do ponto de vista tecnológico, e

simultaneamente, porque apresenta uma estrutura energética propícia à investigação da vizinhança do ião na rede polimérica, devido à existência de um largo hiato de energia entre o último nível do septeto fundamental e o primeiro nível do primeiro quinteto excitado.

A utilização do processo sol-gel na síntese do primeiro tipo de materiais, vêm no seguimento do conhecimento de que o mesmo, foi utilizado na síntese de polímeros luminescentes, baseados em híbridos orgânicos/inorgânicos, designados por Ormosils (**organically modified silicates**) ou Ormolytes (**organically modified electrolytes**), dos quais já são conhecidos os resultados de luminescência de um conjunto de ormosils dopados com európio trivalente [14-18]. O novo sistema ormosils abordado neste trabalho, foi dopado com triflato de európio,  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ , e revelou-se fortemente luminescente [14,15]. A escolha recaiu sobre o anião triflato, devido à sua conhecida estabilidade térmica e electroquímica, à sua fraca coordenação iónica e diminuta tendência para formar pares iónicos, e ainda porque, os seus modos de vibração interna são facilmente detectáveis na espectroscopia óptica de infravermelho e na espectroscopia de Raman, enquanto que, a rede de sílica fornece uma boa resistência mecânica e excelente estabilidade térmica.

Estes híbridos, baseiam-se numa rede de sílica à qual se ligam mediante pontes de ureia,  $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{NH}-$ , as cadeias oligopolioxiétilénicas, advindo daí a designação de ureasils ou **ureiasilicatos** [19]. Estes materiais obtêm-se na forma de monolitos amorfos, transparentes, termicamente estáveis acima dos 523 K e exibem uma condutividade iónica da ordem dos  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  a 303 K, sendo luminescentes em multi-comprimento de onda (emissores de luz branca), como resultado da combinação das linhas estreitas amarelo-avermelhadas do európio, com a larga emissão azul-esverdeada da sílica [14,15].

Refira-se que os ureasils, devido à sua estrutura base de sílica, são por si só, fortemente luminescentes [14-16]. No entanto, apesar dos trabalhos baseados em redes de sílica em que se incorporaram centros luminescentes como iões lantanídeos e corantes orgânicos, pouca atenção tem sido dada às propriedades luminescentes do gel (sendo basicamente considerado como inerte do ponto de vista óptico), não obstante a sua relevância tecnológica [13,20-22].

Nesta linha de pesquisa de novos materiais e de optimização destas e de outras propriedades, surgiram os electrólitos poliméricos modificados por sais complexos de picratos európio, abordados também neste trabalho, os quais se destacam por ser fracamente



higroscópicos, em resultado do ião metálico se encontrar inserido numa estrutura orgânica, a qual diminui a coordenação do catião a moléculas de água [11].

No intuito de uma melhor compreensão da fotoluminescência da rede não dopada, foi de máxima importância o recurso a todo o trabalho de investigação votado ao entendimento e exploração das propriedades de emissão de luz visível do silício poroso [23-28], assim como, a muito do labor já realizado na área dos materiais emissores de luz baseados em silício, com propriedades semelhantes às do silício poroso, tal como os organopolisilenos [28,29] e os compostos derivados do siloxeno [26-28], área esta em que, de entre os principais objectivos de investigação, ressaltam o estabelecimento do mecanismo que rege a fotoluminescência e o desenvolvimento de dispositivos (exemplo: indicadores, painéis) ópticos, emissores de luz.

Este trabalho é composto por cinco capítulos e dois anexos, cujo conteúdo se descreve seguidamente.

No segundo capítulo, faz-se uma descrição do polímero de base utilizado nestes materiais, POE, e dos mecanismos subjacentes à formação dos complexos POE-sal, nomeadamente do ponto de vista termodinâmico das reacções envolvidas. Ainda neste capítulo, faz-se uma análise dos tipos de sais que mais facilmente formam complexos com o poli(óxido de etileno) e simultaneamente os aniões e catiões mais comuns. Além disto, descreve-se a estrutura e a morfologia destes materiais, regiões cristalinas (esferulites) e amorfas, e ainda as propriedades destes novos materiais, com especial incidência sobre a condutividade.

O capítulo III, é composto pela descrição da síntese dos materiais abordados, dando-se especial atenção à técnica sol-gel, devido à sua importância na síntese da maior parte dos materiais analisados.

No quarto capítulo, faz-se a descrição da luminescência do ião európio e do procedimento experimental utilizado na obtenção dos espectros de emissão e excitação. Em relação ao ião európio, caracterizam-se os espectros de luminescência deste ião em matrizes poliméricas, os níveis de energia dos lantanídeos em geral e as transições características do európio. Faz-se ainda a análise e explicação, de um procedimento utilizado na determinação

dos termos de uma configuração, e exemplifica-se mediante o cálculo dos estados possíveis da configuração  $f^3$  (ver anexo II).

Numa terceira parte deste capítulo, apresentam-se os resultados de fotoluminescência, nos modos de emissão e excitação, da rede híbrida, da rede híbrida modificada por triflato de európio e ainda de electrólitos poliméricos modificados por complexos de picratos de európio. Esta parte envolve a análise e caracterização do comportamento da rede híbrida nos dois modos referidos, e em função do comprimento de onda de excitação. No caso da rede híbrida já modificada, analisou-se a sua luminescência em função da concentração do sal e da temperatura. Além disto, identificaram-se os níveis de energia do ião európio envolvidos nas transições observadas nos modos de excitação e emissão, calculando-se as suas energias, respectivos centros de gravidade e intensidades relativas. A variação destes resultados com a concentração do sal, com a quantidade de água presente nas amostras, com o comprimento de onda de excitação e de emissão, são também aspectos discutidos.

Em relação aos electrólitos poliméricos modificados por complexos de picratos de európio, faz-se uma análise nos mesmos moldes embora mais restrita, uma vez que o número de amostras analisadas foi bastante inferior.

No último capítulo, apresentam-se as conclusões gerais deste trabalho e simultaneamente antevêem-se alguns percursos a fazer no futuro.

Relativamente aos anexos, o primeiro é composto pela descrição geral de toda a instrumentação envolvida em análises deste tipo, desde fontes de radiação a detectores, passando por sistemas de refrigeração, instrumentos de resolução espectral, etc, enquanto que no segundo, se faz a determinação dos estados possíveis da configuração  $f^3$ .

**2.1 Introdução****2.2 Polímero de base****2.3 Mecanismos de formação dos complexos POE-Sal****2.4 Complexos polímero-sal****2.5 Morfologia e estrutura****2.5.1 Regiões amorfas/cristalinas****2.6 A condutividade nestes materiais****2.6.1 Interpretação da condutividade**

## 2.1 Introdução

Neste primeiro capítulo, procura-se explicar, de forma sucinta, aspectos relacionados com o polímero de base utilizado nos materiais estudados (rede híbrida, rede híbrida modificada por triflato de európio e electrólitos poliméricos modificados por complexos de picratos de európio), os mecanismos de formação de complexos polímero-sal, aspectos de morfologia e estrutura e algumas das suas propriedades, com especial incidência sobre as propriedades de transporte iónico.

## 2.2 Polímero de base

O polímero de base utilizado foi o poli(óxido de etileno), POE, com uma massa molecular da ordem de  $10^6$  g/mol [30-34], cuja estrutura resulta da repetição de unidades monoméricas do tipo  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ , e que se apresenta no estado sólido semicristalino <sup>1</sup>.

Resultados de espectroscopia de infravermelho (I.V.) e de Raman, permitiram estudar a orientação relativa dos grupos  $\text{CH}_2$  ao longo da cadeia polimérica. A análise por raios-X em fibras de POE orientadas, permitiu, por outro lado, caracterizar a estrutura deste homopolímero como sendo do tipo helicoidal estendida, com uma unidade que se repete (com uma extensão de 19,3 Å), constituída por sete monómeros do tipo  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ , dispostos segundo dois enrolamentos helicoidais sucessivos, de acordo com uma sequência de conformações *quasi-trans* (CC-OC), *trans* (CO-CC) e *gauche* (OC-CO) <sup>2</sup> [4]. É esta estrutura helicoidal, resultante do enrolamento da conformação em ziguezague planar, a responsável pela elevada estabilidade deste polímero, assim como, pela sua capacidade em adoptar uma configuração semelhante a um ligando do tipo éter-coroa. A maleabilidade desta cadeia e a separação entre átomos de oxigénio, separação esta que apresenta papel determinante na solubilidade de sais no seu seio, contribuem, também, para a configuração apresentada.

---

<sup>1</sup> O grau de cristalinidade varia entre 70 a 85% [35].

<sup>2</sup> As conformações de uma molécula, são os diferentes arranjos espaciais dos átomos ou grupos, resultantes da rotação em torno da ligação [36]. Estas conformações podem ser vistas como estereoisómeros, e cada uma corresponde a um valor de energia diferente. As denominações *trans* e *gauche* correspondem, respectivamente, a ângulos de torção (rotação interna) em torno dos 180° e 60° [36,37].

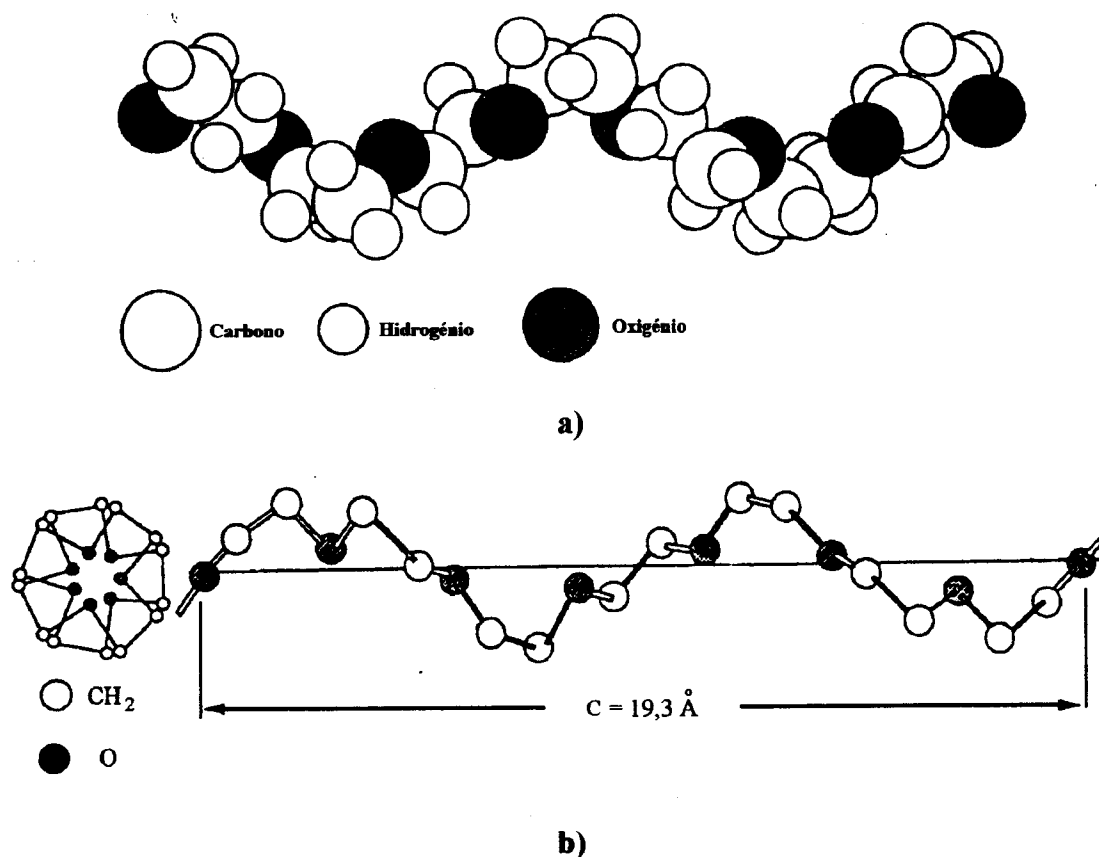


Figura 2.1 - Estrutura cristalina do poli(óxido de etileno): a) constituintes de uma célula unitária, adaptado de [38]; b) efeito de ligando de coroa, adaptado de [39].

O POE com elevada massa molecular é altamente cristalino acima dos 333 K, apresenta uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ <sup>3</sup>, em torno dos 213 K e uma temperatura de fusão,  $T_f$ , em torno dos 338 K. Após a fusão, o POE perde a sua ordem estrutural de longo alcance.

### 2.3 Mecanismos de formação dos complexos POE-Sal

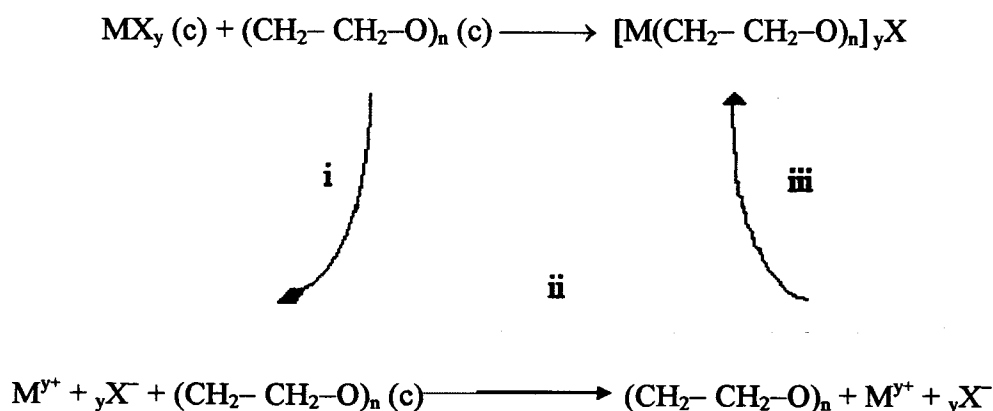
Os complexos polímero-sal baseados em POE foram os primeiros electrólitos poliméricos “livres de solvente”, a serem sintetizados [35,42], tendo surgido no início da década de setenta as primeiras referências envolvendo sais de Na e de K, com valores de

<sup>3</sup> Temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , é a temperatura à qual ocorre a mudança de elastómero ou sólido flexível para formas vítreas [40], ou, temperatura ou gama de temperaturas, abaixo da qual um polímero amorfo está no estado vítreo, e acima da qual se comporta como elastómero [41]. É uma propriedade do polímero, e abaixo da mesma propriedades físicas como densidade, viscosidade, difusão e condução tornam-se menos sensíveis à temperatura.

condutividade assinaláveis (da ordem de  $10^{-5}$  S/cm para T em torno dos 320 K). Estes valores, levaram Armand *et al.*, em 1978, a sugerir a utilização destes materiais em baterias de estado sólido [43].

A síntese destes complexos passa pela preparação de uma solução não aquosa de polímero e sal não hidratados, com o objectivo de obter uma mistura homogénea destes dois componentes. Por vezes, nesta etapa é necessário utilizar um solvente adequado à optimização do processo de homogeneização, o qual (normalmente um líquido volátil) é posteriormente removido por um processo de aquecimento sob vácuo. Quando se opta por esta forma de síntese, é conveniente fazê-lo numa atmosfera de Árgon, visando, assim, evitar a contaminação por água e pequenas moléculas existentes no ar, as quais influenciariam posteriormente as propriedades de transporte iónico.

As etapas fundamentais na formação de um electrólito polimérico podem, esquematicamente, indicar-se como:



**Figura 2.2** - Etapas fundamentais na formação de um complexo envolvendo um sal,  $\text{MX}_y$  (em que M representa o catião e X o anião), e um polímero,  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$ , adaptado de [39].

- (i) destruição da estrutura cristalina do sal.
- (ii) destruição da estrutura cristalina do polímero.
- (iii) solvatação dos constituintes do sal pelo polímero, conduzindo à formação de um complexo ião-polímero.

O processo de síntese destes complexos pode ser analisado segundo várias perspectivas, destacando-se de entre elas, a interpretação do ponto de vista termodinâmico. Assim, a formação do complexo polímero-sal implica que o segundo se dissolva no seio de um solvente. Tal dissolução, se ocorrer a temperatura,  $T$ , e pressão,  $P$ , constantes, terá obrigatoriamente de ser acompanhada por uma diminuição da energia livre de Gibbs do sistema,  $\Delta G$ . Além desta condição, é necessário contabilizar as variações de entalpia e de entropia em todo o processo, devido à dependência da primeira relativamente a estas,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Logo, em termos termodinâmicos, a síntese do electrólito polimérico vai ser sempre função do balanço entre a variação global de entalpia e de entropia.

Em termos de variação de entropia,  $\Delta S$ , é preciso ter em conta as contribuições resultantes da passagem a um estado mais desordenado por parte dos iões, à medida que deixam a estrutura cristalina e passam para o polímero, e uma outra resultante do endurecimento das cadeias poliméricas devido à coordenação em torno dos iões. A primeira origina uma variação de entropia positiva,  $\Delta S_{\text{sal}}$ , e a segunda uma variação negativa,  $\Delta S_{\text{polímero}}$ . Do balanço entre estas duas contribuições surge uma variação global,  $\Delta S$ , que tanto pode ser negativa como positiva.

Aquando da dissolução do sal no polímero deve estabelecer-se uma variação global de entropia negativa ( $\Delta S < 0$ ), i.e., em termos de variação global de entropia, a destruição da estrutura cristalina do sal e do polímero, a ruptura das ligações químicas intramoleculares deste último, e o posterior rearranjo estrutural dos constituintes pelo meio, irão traduzir-se num balanço entrópico favorável à formação do electrólito polimérico.

No caso da variação de entalpia,  $\Delta H$ , se a reacção global é exotérmica, consegue-se uma variação de entalpia favorável ao processo de formação do electrólito polimérico. Para a variação de entalpia contribuem vários factores, tais como: a energia de rede do sal ( $\Delta H_{\text{sal}} > 0$ ); a necessidade de criação no polímero de locais propícios ao estabelecimento da ligação sal-polímero ( $\Delta H_{\text{polímero}} < 0$ ); a solvatação catiónica com a formação de ligações entre os catiões e os oxigénios da cadeia polimérica (em posição análoga à ocupada no caso dos éteres, C–O–C) ( $\Delta H_{\text{sal-polímero}} < 0$ ); e as interacções electrostáticas entre os iões dissolvidos ( $\Delta H_{\text{iões}} < 0$ ).

Assim, a formação do complexo polímero-sal rege-se essencialmente pela contribuição de  $\Delta H$ , uma vez que, se o sal se dissolve no seio do polímero, isso significa que as interacções exotérmicas ião-polímero compensam a elevada energia de rede.

Nesta discussão importa ainda considerar que:

a) - a criação de locais de coordenação favorável no polímero vai ser função da interacção entre grupos das cadeias poliméricas.

b) - a energia de rede do sal varia enormemente de sal para sal (iões com carga elevada e pequenos raios iónicos, implicam energias de rede elevadas).

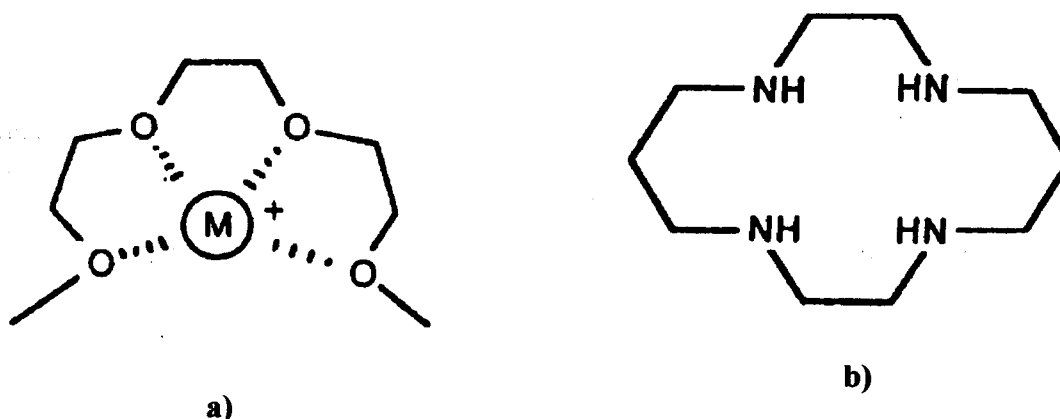
c) - é de esperar que a energia de rede do sal tenha maior peso que  $\Delta H_{\text{polímero}}$ .

Outro aspecto importante é que, a dissolução dos aniões no seio dos electrólitos poliméricos é muito mais fraca que a dos catiões, ao invés do que se verifica em solventes com ligações de hidrogénio <sup>4</sup>, em que ambos se dissolvem de forma idêntica. Logo, a estabilidade dos aniões no polímero deve-se, predominantemente, à atracção electrostática exercida pelos catiões e não à interacção com as cadeias poliméricas. Então, será a força da ligação coordenada entre os grupos terminais dipolares negativos das cadeias poliméricas e os catiões do sal, que vai reger a entalpia de solvatação do sal no polímero. Outra hipótese, é a formação de uma ligação coordenada, como resultado da partilha parcial de um par de electrões num átomo de coordenação do polímero. Por sua vez, as interacções catião-anião, ( $\Delta H_{\text{iões}}$ ), podem atingir valores de tal ordem, que conduzam à formação de pares iónicos ou agregados iónicos. Nesta linha de raciocínio, a dissolução pode ser analisada como um processo em que algumas interacções electrostáticas entre iões no sal cristalino se resumem a interacções catião-polímero. Assim, a condição necessária para que tal se verifique, será a existência de átomos nas cadeias poliméricas capazes de coordenar catiões. Em concreto, é necessário que a cadeia envolva o catião, mas também que os átomos de coordenação estejam acessíveis ao mesmo, de modo que, estes aspectos conjugados, traduzam uma diminuição das perdas de entropia aquando da coordenação. No caso do POE são os oxigénios que desempenham esse papel porque formam ligações coordenadas fortes e, além disso, o espaço existente entre eles na unidade estrutural, é o adequado a uma excelente solvatação. Quando estas condições estão reunidas, diz-se que existe uma disposição estrutural perfeita do catião, uma vez que o seu raio iónico é praticamente igual ao raio da “cavidade” onde se vai alojar. Trata-se de um mecanismo de solvatação semelhante ao que ocorre nos éteres-coroa e criptatos (compostos que apresentam um anel estrutural formado por átomos de oxigénio e azoto).

---

<sup>4</sup> Presentes em solventes protónicos.





**Figura 2.3** - Exemplo de estruturas cíclicas envolvendo: a) átomos de oxigênio; b) átomos de azoto, “cyclams”; adaptado de [4].

Em síntese, os factores principais na dissolução são, a energia de rede do sal e a solvatação dos catiões pelas cadeias poliméricas. Esta interpretação simplificada da solvatação permitiu a compreensão do fenómeno, enquanto os sais utilizados no complexo POE-sal eram de metais alcalinos. Quando se avançou para a utilização de sais alcalino-terrosos e iões de metais de transição, foi necessário recorrer a interpretações bem mais fundamentadas <sup>5</sup>. É neste contexto que se recorre à teoria de bases e ácidos duros/moles, HSAB («Hard and Soft Acids and Bases»)[44]:

- bases duras, por exemplo: éteres, aminas com átomos dadores de elevada electronegatividade mas baixa polarizabilidade.
- bases moles, por exemplo: tioéteres (atraem fracamente os electrões e são altamente polarizáveis).
- ácidos duros, por exemplo: catiões de pequena dimensão, em cuja camada de valência não existem pares de electrões por partilhar e normalmente com baixa polarizabilidade.
- ácidos moles, como por exemplo: catiões grandes, polarizáveis e com pares de electrões não partilhados.

<sup>5</sup> Teoria envolvendo forças ião-solvente.

Os complexos mais estáveis resultam, normalmente, da junção de ácidos duros com bases do mesmo tipo, ou então, de ácidos moles com bases moles. Neste contexto, o POE é catalogado como molécula polibásica dura.

A dissolução de sais iónicos, é um processo relativamente eficiente no caso do POE, como resultado: da presença de uma elevada percentagem de átomos dadores de electrões, da sua conformação estrutural em hélice, da sua baixa  $T_g$ <sup>6</sup> e da sua propensão ao estabelecimento de interacções oxigénio-catião. Tal eficiência, é por vezes comparável à da água [4].

## 2.4 Complexos polímero-sal

Os polímeros em que o monómero é o óxido de etileno,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ , são os que apresentam maiores ganhos quando utilizados na preparação de electrólitos poliméricos, uma vez que apresentam uma elevada capacidade de dissolução, relativamente a vários sais, e os electrólitos obtidos apresentam elevados valores de condutividade. No caso do POE, para temperaturas inferiores a 343 K, a condutividade dos electrólitos diminui significativamente, como consequência da cristalização e, conseqüente alteração morfológica do material. Assim, um dos objectivos é conseguir que estes electrólitos poliméricos mantenham maioritariamente características de material amorfo, num longo intervalo de temperaturas.

A representação usual dos complexos polímero-sal é  $\text{PAB}_n\text{MX}$ , representando PAB o polímero, em que P significa poli (de poliéter) e AB a unidade monomérica, enquanto o sal, se representa por MX, sendo M o catião e X o anião, correspondendo o índice n, à razão entre o número de átomos de oxigénio do polímero e o número de catiões do sal.

Uma das características destes complexos POE-sal é que, consoante os valores de temperatura e composição, assim surgem fases cristalinas (com estequiometria bem definida) e fases amorfas. À partida, sais com aniões poliatómicos monovalentes favorecem a formação de complexos polímero-sal, exemplo:  $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ , relativamente a LiF. Se, além disso, esses sais monovalentes apresentarem energias de rede baixas, a dissolução sai ainda mais favorecida. Entre os aniões poliatómicos monovalentes mais comuns temos:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SCN}^-$ . No entanto, sais com aniões monoatómicos, desde que sejam grandes e polarizáveis, também apresentam relativa solubilidade.

<sup>6</sup> Implica grande flexibilidade das cadeias do polímero.

No caso dos catiões divalentes, os que mais facilmente se dissolvem são os catiões “duros”, i.e., fracamente polarizáveis, por exemplo:  $Mg^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$ , daí que sais, como  $MgCl_2$  e  $MgBr_2$ , se dissolvam como resultado da forte solvatação do catião, que compensa a desvantagem da associação com os iões  $Cl^-$  e  $Br^-$ . A capacidade do POE em dissolver sais compostos por catiões divalentes e aniões monovalentes, foi demonstrada para soluções POE-sal formadas com  $HgCl_2$  e  $CdCl_2$  por Blumberg e colaboradores [45]. James e seus colaboradores [45], referiram também que o poli(óxido de fenileno) e outros poliéteres, formam soluções de sais de Zn, Co, Fe e Cu.

Envolvendo catiões trivalentes, temos como exemplos de complexos POE-sal, aqueles que envolvem o  $EuBr_3$ ,  $Eu(ClO_4)_3$ ,  $La(ClO_4)_3$  e o  $Nd(CF_3SO_3)_3$ . Apesar destes sais apresentarem uma energia de rede superior aos dos correspondentes sais com catiões monovalentes, o facto da força da interacção polímero-catião ser também superior, permite equilibrar a existência de uma energia de rede superior.

Ainda no caso dos catiões monovalentes, estudos de Ressonância Magnética Nuclear, RMN, e calorimetria diferencial de varrimento, DSC («Differential Scanning Calorimetry»)[35], mostram que os catiões monovalentes pequenos, como o  $Li^+$  e o  $Na^+$ , formam complexos cristalinos de estequiometria 3:1 com o POE; enquanto que, no caso do potássio e do ião amónio surge uma estequiometria 4:1, todos eles com  $T_f$  entre 423 - 473 K. Por sua vez os aniões simétricos maiores (exemplo:  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $C_6F_{13}SO_3^-$ ,  $C_8F_{17}SO_3^-$ ), formam complexos cristalinos envolvendo o POE e o catião  $Li^+$  com estequiometria 6:1, além da relação 3:1 [46], apresentando os de estequiometria 6:1,  $T_f$  entre os 333 e 338 K. No entanto, os iodetos com os catiões potássio e amónio formam elastómeros amorfos <sup>7</sup>.

Além destes, formam complexos amorfos também com o POE, sais divalentes como o  $NiBr_2$  (embora estudos de Linford *et al.* [47] indiquem uma fase organizada quando da utilização de  $ZnBr_2$ ), e alcalino-terrosos, assim como iões alcalinos maiores,  $Rb^+$  e  $Cs^+$ . No entanto, já foi observada a formação de um complexo cristalino esferulítico de POE com  $AgNO_3$ .

<sup>7</sup> Embora estejam nos limites, no que diz respeito às energias de rede, para que tal não ocorresse.

Na tabela seguinte, surgem alguns dos exemplos apresentados de sais solúveis e insolúveis em POE.

**Tabela 2.1 - Sais solúveis e não solúveis em POE, adaptado de [35,48].**

Catião	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	
Aniões				Cs <sup>+</sup>				Cu <sup>2+</sup>				Ni <sup>2+</sup>				Sn <sup>2+</sup>	
F <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl <sup>-</sup>	+	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+
Br <sup>-</sup>	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
I <sup>-</sup>	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+
SCN <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+	+	+
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AsP <sub>6</sub> <sup>-</sup>	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Catião	V <sup>2+/3+</sup>	Cr <sup>2+/3+</sup>	Fe <sup>2+/3+</sup>	Al <sup>3+</sup> / Ga <sup>3+</sup> / In <sup>3+</sup>	Hf <sup>3+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Ta <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup> / Ce <sup>3+</sup> / Pr <sup>3+</sup> / Nd <sup>3+</sup> / Sm <sup>3+</sup> / Eu <sup>3+</sup> / Gd <sup>3+</sup>	Pt <sup>4+</sup>	W <sup>5+</sup> / Nb <sup>5+</sup>
Aniões				Ir <sup>3+</sup> / In <sup>3+</sup>				Bi <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup> / Dy <sup>3+</sup> / Ho <sup>3+</sup> / Er <sup>3+</sup> / Tm <sup>3+</sup> / Yb <sup>3+</sup> / Lu <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Mo <sup>5+</sup>
Cl <sup>-</sup>	+/+	+/+	+/+	+	+	+	+	+	+	+	+
Br <sup>-</sup>	+/+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
I <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
SCN <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

**Legenda:** (+) significa sal solúvel, (-) significa sal não solúvel, (i) inclui o catião Eu<sup>2+</sup>.

Analisando a tabela anterior parece haver uma tendência clara para que o número de sais solúveis em POE, seja consideravelmente superior à medida que se caminha dos catiões trivalentes para os catiões monovalentes.

## 2.5 Morfologia e estrutura

Só a utilização integrada de várias técnicas experimentais possibilitou o avanço no conhecimento estrutural e morfológico dos complexos polímero-sal baseados em POE. Essas

técnicas podem ser classificadas em estruturais, térmicas, espectroscópicas e electroquímicas [45,49-51].

Entre as técnicas estruturais, podemos começar por destacar a microscopia electrónica e óptica, no estudo da morfologia e da macroestrutura, enquanto para a estrutura à escala atómica se utilizam técnicas de difracção. Os resultados da microscopia electrónica nos modos de varrimento e transmissão, não só individualmente, mas também, quando cruzados com as informações provenientes da microscopia óptica com luz polarizada (útil na análise das regiões amorfas e cristalinas dos electrólitos), revelam-se de grande importância.

Enquanto a microscopia óptica e a microscopia electrónica de elevada energia permitem a análise da macroestrutura, as técnicas de pequeno comprimento de onda analisam as configurações das cadeias poliméricas e os arranjos geométricos das ligações ião-polímero. Neste campo podemos ainda incluir os métodos de difracção que utilizam raios-X, electrões e neutrões e as medidas de espectroscopia envolvendo a técnica de estrutura fina de absorção de raios-X (EXAFS, «Extended X-ray Absorption Fine Structure»).

No domínio das técnicas de análise térmica, podemos referir a calorimetria diferencial de varrimento (DSC, «Differential Scanning Calorimetry»), a análise térmica diferencial (DTA, «Differential Thermal Analysis»), a análise termomecânica (TMA, «Thermal Mechanical Analysis»), a análise mecânica dinâmica (DMA, «Dynamic Mechanical Analysis») e a análise termogravimétrica (TGA, «Thermogravimetric Analysis»). Estas técnicas revelam-se de máxima importância no estudo da condutividade, da temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão, assim como do conteúdo de água e de solvente (utilizado na síntese) existente nestes materiais.

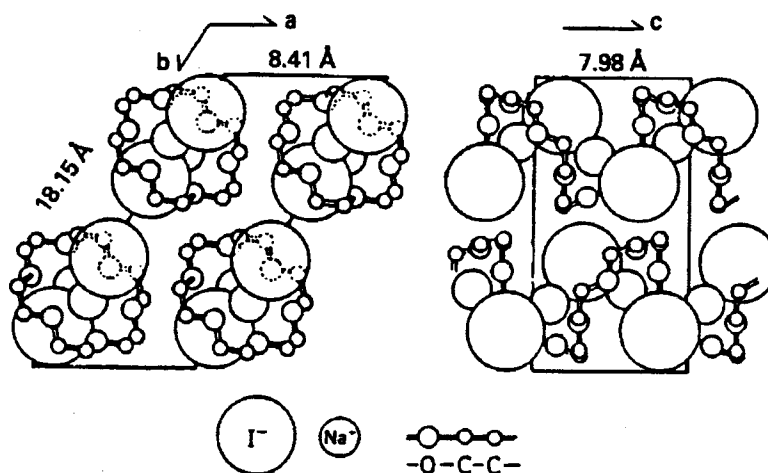
Nas técnicas espectroscópicas, temos a espectroscopia do visível e I.V., usadas na determinação da água existente nos materiais, assim como no estudo das ligações metal-ligando. Há também que referir a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), assim como, a espectroscopia electrónica de ressonância de spin. A espectroscopia de Raman também se revelou importante para a compreensão do contacto catião-anião nos complexos amorfos e/ou cristalinos.

De entre as técnicas electroquímicas destacam-se a voltametria cíclica, e os métodos AC e DC no estudo da condutividade e dos números de transferência.

Os trabalhos experimentais nesta área [48], mostram que o aspecto morfológico dos electrólitos poliméricos, varia entre o de um material amorfo e o de um material predominantemente cristalino, em função entre outros de parâmetros como a temperatura e composição. A regulação do efeito da temperatura e da composição, no aspecto morfológico, apresenta-se normalmente na forma de um diagrama de fases [48], cuja elaboração exige o emprego complementar de técnicas já referidas, como: DTA, DSC, RMN e raios-X [46,48].

Entre os primeiros sistemas, mais estudados envolvendo o POE, temos o POE:NaI (Chatani e Okamura, 1987 [38]), e o POE:NaSCN (Chatani, Fujii, Takayanagi e Honma, 1990 [38]). Mais recentemente, Bruce *et al.*, determinou a estrutura cristalina dos sistemas POE<sub>3</sub>:LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, POE<sub>4</sub>:KSCN, POE<sub>4</sub>:NH<sub>4</sub>SCN e POE<sub>4</sub>:RbSCN [38].

Em relação ao POE:NaI estabeleceu-se [38] a estrutura cristalina desse complexo, de relação 3:1, com base na determinação das posições dos aniões iodetos, verificando que os iões sódio estavam localizados no interior das hélices do POE.



**Figura 2.4** - Estrutura cristalina do complexo (POE)<sub>3</sub>:NaI, adaptado de [38].

No caso do complexo POE:NaI, figura 2.4, constata-se que cada íon sódio é coordenado por 3 oxigénios a distâncias entre 0,224 a 0,261 nm e dois íões iodeto a distâncias entre 0,295 e 0,316 nm. A distância mais curta entre Na-O, corresponde à maior aproximação

observada nos cristais, em que o número de coordenação é 4 ou 6. As distâncias Na-I são mais curtas que o valor normal de coordenação 6, e o menor valor não está longe do apresentado pela molécula NaI na fase gasosa (0,271 nm). A reduzida distância catião-anião é sinónimo de fortes interacções interiónicas. Resulta também ser provável que, nas fases amorfas de maior concentração existam estruturas residuais de curto alcance, nas quais os grupos iónicos podem desempenhar um papel importante.

Inicialmente, as investigações de Hibma [52] permitiram estabelecer a relação estequiométrica no complexo POE-KSCN como de 4:1, apresentando o POE uma estrutura helicoidal irregular na qual os catiões não são envolvidos por grupos intramoleculares de oxigénios (semelhantes aos existentes no éter), mas antes estabilizados através de interacções com átomos de oxigénio de mais de uma cadeia polimérica, o que não se veio a confirmar. Assim, os resultados das medições com raios-X que possibilitaram a obtenção da estrutura cristalina dos complexos: POE<sub>3</sub>:NaClO<sub>4</sub>, POE<sub>3</sub>:LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, POE<sub>4</sub>:KSCN, POE<sub>4</sub>:NH<sub>4</sub>SCN e POE<sub>4</sub>:RbSCN [38], permitiram também concluir que todos os iões com tamanhos compreendidos entre o Li<sup>+</sup> e Rb<sup>+</sup>, se dispunham no interior das estruturas helicoidais do POE, contrariamente ao suposto (iões maiores que o Na<sup>+</sup>, ficariam na parte externa da hélice). Relativamente aos complexos com sais de metais alcalinos, utilizando o mesmo método determinaram-se as dimensões das células unitárias, embora a estrutura completa tenha sido difícil de estabelecer em virtude da baixa simetria exibida.

Relacionado ainda com os aspectos morfológicos e estruturais, temos o facto de que, polímeros hospedeiros de elevada massa molecular, originam normalmente estruturas organizadas em lamelas ou fibras com cadeias dobradas, surgindo então regiões cristalinas, esferulites, envolvidas por material amorfo. Em consequência, a morfologia destes complexos polímero-sal é extremamente complicada, contribuindo para isso a composição do electrólito, as características do método de preparação, a taxa de evaporação de solvente, a temperatura e a história térmica entre outros factores [53].

A presença de impurezas aquando do processo de cristalização assim como o efeito da água residual são também factores a ter em conta, uma vez que por exemplo as impurezas podem funcionar como centros de nucleação ou de plastificação. Wright [47], analisou esta formação de macrodomínios orientados nos complexos de POE envolvendo sais de sódio.

Wright, observou também em complexos com POE e com os sais  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{NaI}$  e  $\text{NaSCN}$ , efeitos na ordenação morfológica idênticos, como resultado da variação da polaridade do solvente e tratamento térmico.

A influência das impurezas e outras espécies estranhas ao polímero e ao sal, manifesta-se claramente quando se comparam os valores de condutividade e estabilidade, de complexos baseados em POE preparado segundo processos de elevada pureza (valores superiores de condutividade) e POE comercial (Fauteux et al [44]).

Na abordagem deste tema os diagramas de fase <sup>8</sup> revelam-se de elevada utilidade, uma vez que ao representarem as características dos electrólitos poliméricos em função da temperatura, permitem identificar nos mesmos as regiões de estabilidade das diferentes fases.

Outro resultado interessante obtido por Wright, foi o da comprovação de que as entropias de fusão dos complexos cristalinos POE, não são significativamente maiores que as do POE isolado, o que pode ser interpretado como prova de existência de alguma ordem nos materiais fundidos e/ou que os cristais são desorganizados a temperaturas próximas da sua  $T_f$ , podendo por isso existir como mesofase. Os trabalhos de Wright e Lee; e de Tunstall et al [44], utilizando a espectroscopia de RMN revelam também um acréscimo de movimento molecular do polímero acima da  $T_f$  do complexo, no caso de (POE- $\text{NaI}$  e POE- $\text{NaSCN}$ ) e (POE- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ).

### 2.5.1 Regiões amorfas/cristalinas

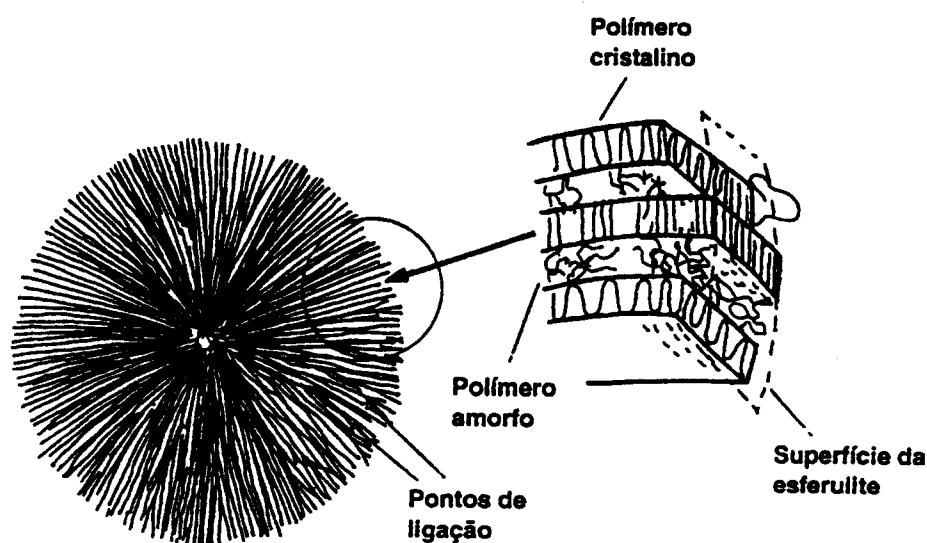
A extensão e distribuição dos componentes do electrólito polimérico, assim como o tipo e intensidade das interacções entre esses componentes determinam o comportamento do electrólito. Dessas interacções destacam-se as que ocorrem entre as cadeias do polímero, pelo papel que têm na sua cristalinidade [34,54,55]. No polímero de base por nós utilizado, POE, essas interacções conduzem à formação de *esferulites*, por vezes de dimensões consideráveis que apresentam um comportamento meta-estável e que vão interferir na transmissibilidade de algumas das propriedades ao longo do material. Estas estruturas esferulíticas resultam do

---

<sup>8</sup> Ou antes pseudo-diagramas de fase, porque a precisão dos mesmos é inferior aos das substâncias inorgânicas simples. A menor precisão deve-se a que as mudanças de fase podem ser morosas, devido à lenta difusão das cadeias poliméricas.



crescimento radial de lamelas, e têm por base o alinhamento das cadeias poliméricas, as quais emergem perpendicularmente ao raio de crescimento, figura 2.5.



**Figura 2.5** - Representação esquemática da estrutura de uma esferulite num polímero tipo POE, adaptado de [48].

Como o seu nome indica, estas esferulites apresentam forma esférica, a qual resulta da combinação da ramificação das lamelas e do entrelaçamento entre elas [30,56]. A sua dimensão é função da frequência de repetição desta combinação, e da proximidade de outros núcleos de cristalização.

Os electrólitos poliméricos, mesmo quando predominantemente cristalinos apresentam regiões amorfas, localizadas no espaço entre lamelas e no espaço envolvente às esferulites, as quais são designadas, respectivamente, por fase *intracristalina* e *intercristalina*. A fase amorfa intracristalina predomina a temperaturas inferiores à de fusão do material e resulta de condicionantes de ordem cinética na cristalização do POE. A sua disposição, é função das descontinuidades da estrutura cristalina e heterogeneidade da matriz polimérica, e a sua extensão resultado, entre outros, das condições de preparação e antecedentes históricos dos materiais.

Como a maioria dos resultados experimentais, indicam que a condução ocorre predominantemente nas regiões amorfas, onde existem espécies químicas com carga e capacidade de mobilidade, tenta-se limitar ao máximo a formação de regiões cristalinas ao

longo do electrólito polimérico, a qual é favorecida pela simplicidade da estrutura cristalina, que conduz preferencialmente a um alinhamento das cadeias poliméricas.

As regiões amorfas intercristalinas, são compostas pelos constituintes do sal dissolvidos no polímero não cristalino, sendo a sua extensão função da temperatura, da concentração do sal e da sua solubilidade no POE.

## 2.6 A condutividade nestes materiais

As medidas de condutividade iniciais, forneciam apenas informação sob o transporte total de carga, mas ao avançar-se para as medidas de condutividade molar vs. concentração de sal, detectou-se que no caso de sais univalentes em poliéteres e para concentrações baixas ( $\ll 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>), os iões livres dominavam, sendo gradualmente substituídos por pares de iões quando se elevava a concentração de sal acima de  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>. Esses pares de iões são móveis tal como indica a larga gama de linearidade das experiências de polarização por DC. Para concentrações mais elevadas (superiores a  $10^{-1}$  mol/dm<sup>3</sup>), surgem iões triplos que progressivamente substituem os pares de iões.

O transporte iónico nos complexos envolvendo o POE começou a ser analisado a partir de 1978, quando num encontro na Universidade de St. Andrews o Prof. M.B. Armand, destacou a sua importância como um meio capaz de dissolver sais, dando origem a uma nova classe de condutores iónicos. Na mesma altura Wright e colaboradores [57,58], obtêm valores de condutividade iónica apreciáveis ( $10^{-5}$  S/cm para uma temperatura de 320 K) para sistemas POE-MSCN, em que M era Na, K e NH<sub>4</sub>. Estes dados, tornaram o POE um dos meios de solvatação mais favorecido para estudos de condutividade iónica em electrólitos poliméricos sólidos compreendendo complexos polímero-sal de metais alcalinos, devido à sua capacidade de coordenação de catiões do sal (o que conduz à formação de soluções homogéneas).

Os sistemas POE-sal mais estudados neste domínio são os que envolvem o Li<sup>+</sup>, uma vez que apresentam valores de condutividade iónica da ordem dos  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  S/cm para temperaturas da ordem dos 373 K, caindo no entanto para valores de  $10^{-6}$  a  $10^{-8}$  S/cm à temperatura ambiente. A condutividade de sais de pequenos aniões polarizantes, tal como LiCl ou LiBr, é muito pequena, atingindo a valores de  $10^{-5}$  S/cm, apenas para temperaturas superiores às referidas.

No caso dos iões trivalentes, surgem valores de condutividade em torno dos  $10^{-10}$  S/cm à temperatura ambiente e  $10^{-8}$  S/cm para temperaturas em torno dos 373 K, isto sempre para valores elevados de concentração de sal ( $n < 10$ ). Quando a concentração do sal diminui, a condutividade eleva-se para valores da ordem dos  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  S/cm para temperaturas a variar entre os 353 e 373 K ( $n = 60$  a 50, 23 e 16).

A maior desvantagem destes sistemas, resulta do POE tender a cristalizar ou formar complexos cristalinos quando cadeias longas são utilizadas, obtendo-se valores aceitáveis de condutividade iónica apenas para temperatura acima da  $T_f$ .

Um dos novos tipos de electrólitos poliméricos recentemente referidos e mais interessantes é o dos condutores protónicos. Sabe-se que os poliéteres, como o POE, são rapidamente degradados por soluções aquosas de ácidos fortes. Contudo, Armand *et al.* [44] mostrou que complexos anidros da forma  $\text{POE}(\text{H}_3\text{PO}_4)_x$  eram estáveis e exibiam boa condutividade à temperatura ambiente ( $4 \times 10^{-5}$  S/cm).

Uma ultima nota, vai para os materiais organosilicatos modificados, designados por *aminosils*<sup>9</sup>, os quais apresentam uma boa estabilidade térmica no ar acima dos 453 K e valores de condutividade à temperatura ambiente superiores a  $1 \times 10^{-5}$  S/cm, tendo sido produzidos por Charbouillot *et al.* [59] usando o processo sol-gel.

Como foi referido, muitos dos complexos polímero-sal baseados no POE podem ser obtidos em fases cristalinas ou amorfas, dependendo disso de vários factores muitos deles já identificados mas não completamente percebidos. Por isso, um electrólito polimérico pode ser idealizado como um meio em que coexistem regiões com elevada organização estrutural, resultado da interacção ião-polímero, polímero-polímero e/ou ainda ião-ião, com regiões de menor organização estrutural, as zonas amorfas.

A identificação das espécies responsáveis pelo transporte de carga, assim como a compreensão de todo o mecanismo subjacente revela-se de extrema complexidade. No entanto, todo o trabalho realizado nas últimas duas décadas permitiu já estabelecer algumas bases nesta área. Assim, a condutividade iónica total, expressa-se como o somatório que engloba todas as espécies químicas de carga ( $i$ ), móveis, quer por acção de um potencial

---

<sup>9</sup> Conjunto de condutores protónicos de estado sólido designados por Aminosils, de fórmula geral:  $\text{SiO}_{3/2}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2-(\text{HX})_x$ , com  $0 < x < 0,5$  [59].

eléctrico ou químico. Este somatório tem em conta a mobilidade das espécies móveis,  $\mu_i$ , o seu número,  $n_i$ , e carga,  $z_i$ :

$$\sigma_{total} = \sum_i \mu_i n_i z_i \quad (2.1)$$

Nos sistemas onde coexistem regiões cristalinas e amorfas, a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear e outros resultados experimentais apontam no sentido de que o transporte iónico ocorre predominantemente na fase amorfa, logo o transporte de carga pode ser analisado apenas como o movimento de iões ou agregados de iões, somente ao longo dessa fase. A forma como a condutividade depende do tipo de sal e da sua concentração é bastante complexa, estando ainda por perceber de forma clara todo o mecanismo subjacente, resumindo-se o entendimento actual (com base em resultados experimentais) praticamente ao modo como a condutividade total varia com a composição e a temperatura.

### 2.6.1 Interpretação da condutividade

Existem essencialmente dois modelos para explicar a forma como a condutividade, num dado electrólito polimérico, varia com a temperatura. No caso de um material predominantemente amorfo utiliza-se a teoria do volume livre, sendo a condutividade expressa pela equação de Vogel-Taman-Fucher, equação VTF,:

$$\sigma = BT^{-1/2} \exp\left(\frac{-E_a}{R(T - T_0)}\right) \quad (2.2)$$

em que  $B$  é um coeficiente pré-exponencial,  $T$  é a temperatura absoluta,  $E_a$  é a energia de activação,  $R$  é uma constante e  $T_0$  é a temperatura de referência <sup>10</sup>.

No caso de electrólitos poliméricos com uma forte componente cristalina à temperatura ambiente, observa-se que a condutividade varia de forma brusca quando a temperatura se aproxima dos valores da  $T_f$  do polímero puro. Se representarmos o logaritmo da condutividade

<sup>10</sup> Posteriormente identificada como  $T_g$ , temperatura ideal de transição vítrea.

em função do inverso da temperatura, observa-se uma variação linear, qualificada como comportamento segundo Arrhenius, do tipo:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

em que além das constantes já conhecidas, surge a condutividade limite,  $\sigma_0$ .

A morfologia do electrólito polimérico é outro factor de máxima importância na condutividade.

Os estudos experimentais mostram que as curvas  $\sigma(T)$ , para a maioria dos electrólitos poliméricos, apresentam um dos cinco padrões (os três primeiros são os mais comuns) de comportamento que se seguem:

- a) comportamento VTF.
- b) comportamento de Arrhenius, para baixas temperaturas e comportamento VTF para alta T.
- c) comportamento de Arrhenius, mas com duas energias de activação diferentes,  $E_a$  (mais elevada) próxima de  $T_g$  e  $E_a$  (menor) para T mais elevadas.
- d) comportamento VTF para T ligeiramente superior a  $T_g$ , mas comportamento de Arrhenius para T elevadas.
- e) comportamento muito desigual do de Arrhenius ou VTF, para todas as temperaturas.

A aplicação destes dois modelos, que relacionam a condutividade com a temperatura, conduz a dois tipos de explicação do mecanismo de transporte de carga nos electrólitos poliméricos [60,61]. Na primeira, as cadeias laterais ou segmentos do polímero desempenham o papel fundamental no transporte, o que deixa adivinhar que seja o movimento coordenado dos iões ligados à cadeia polimérica o responsável por esse fenómeno. Segundo a outra, o polímero é visto como um ambiente com diferentes posições de coordenação, o que permite ao catião e ao anião ocuparem várias posições de complexação durante o seu movimento pela matriz polimérica. Muitos dos resultados experimentais (por exemplo quando a quantidade de sal é elevada), não são possíveis de explicar com interpretações tão simples, o que leva a supor

que o mecanismo real de transporte de carga esteja muito próximo de uma união entre os dois modelos anteriores.

A representação da condutividade dos complexos POE com sais metálicos, em função da temperatura ilustra claramente a superior condutividade da fase amorfa.

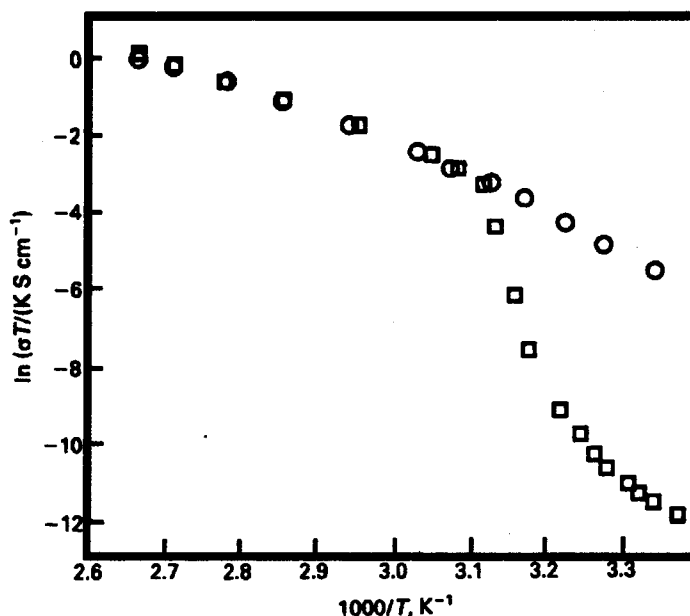
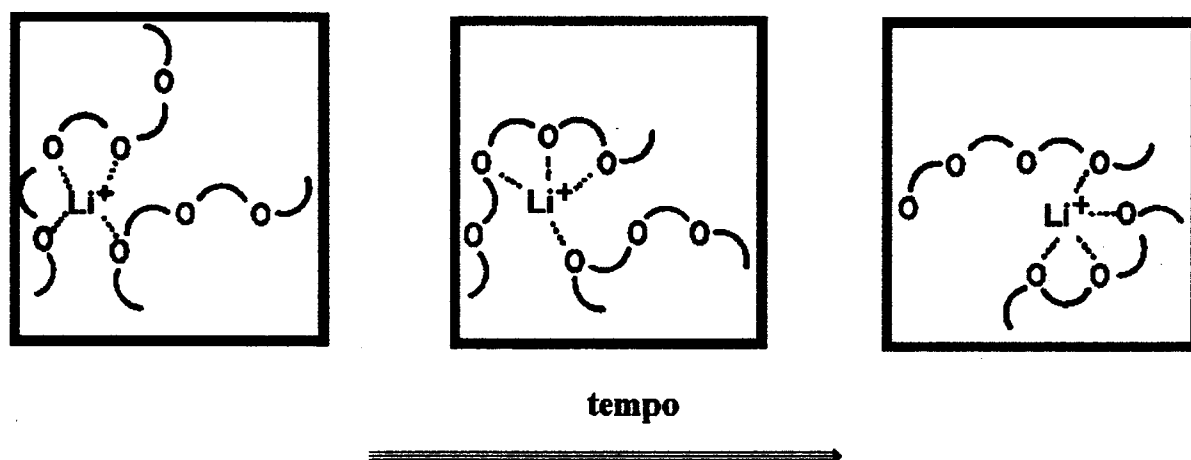


Figura 2.6 - Condutividade vs. Temperatura para a fase amorfa (O) e fase cristalina (□) do POE:NH<sub>4</sub>SCN, adaptado de [38].

Ainda em relação à equação VTF, a mesma pode ser derivada do pressuposto de que os iões são transportados, pelo movimento semialeatório de pequenos segmentos de polímero. Tipicamente os movimentos do polímero que prevalecem acima da  $T_g$ , são o movimento torcional («crank-shaft torsional motion») em torno das ligações C–C e C–O. O início do movimento segmentado ocorre na vizinhança da  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) aumentando à medida que T se torna superior a  $T_g$ . Tudo isto, vem confirmar o facto dos complexos cristalinos, invariavelmente exibirem menor condutividade do que os complexos amorfos acima da sua  $T_g$ , região na qual os segmentos do polímero estão em rápido movimento. Em consequência a pesquisa e desenvolvimento começa a centrar-se no domínio dos materiais amorfos com baixas  $T_g$ .

Tudo indica que os movimentos segmentados promovem o movimento iónico, tendo por base a formação e quebra da esfera de coordenação do ião de solvatação, surgindo assim espaço (*volume livre*) no qual o ião se pode difundir sob a influência do campo eléctrico.



**Figura 2.7** - Ilustração do movimento dum ião num polímero, adaptado de [62].

Assim, para que um electrólito polimérico sólido, possua catiões móveis é necessário estabelecer um balanço relativamente à ligação catião-polímero, de modo que, seja suficientemente forte para promover a dissolução do sal mas suficientemente fraca para permitir a mobilidade do catião. Um exemplo em que isto se verifica é do  $\text{POE:Hg}(\text{ClO}_4)_2$ . À luz desta interpretação os electrólitos poliméricos podem ser considerados como fluídos extremamente viscosos em que o movimento do solvente polimérico permite o transporte dos iões.

A existência de espécies de baixa massa molecular, como a água e moléculas de solvente, afecta também a condutividade no electrólito polimérico, tanto no sentido do seu aumento como da sua diminuição, dependendo do sistema. O facto das propriedades de transporte iónico serem influenciadas pela contaminação por água e pequenas moléculas dos solventes, conduziu à descoberta de que a introdução de pequenas moléculas polares em electrólitos poliméricos poderia levar a um melhoramento significativo da condutividade (Abraham e Alamgir, 1990) [38].

Outro aspecto, importante no estudo do mecanismo de transporte iónico é o da concentração do electrólito, uma vez que é ponto assente que a associação iónica, está intimamente ligada ao transporte de matéria e carga (movimento de iões ou agregados de iões) nos electrólitos poliméricos [63].

### **3.1 Preparação de electrólitos poliméricos**

#### **3.1.1 Ormolytes de Triflato de Európio**

##### **3.1.1.1 Generalidades sobre o processo sol-gel**

#### **3.1.2 Electrólitos poliméricos POE-Eu(pic)<sub>3</sub>(TDTD)<sub>1,5</sub>**



### 3.1 Preparação de electrólitos poliméricos

Neste capítulo faz-se a descrição do processo de síntese dos materiais abordados no presente trabalho, assim como a caracterização dos mesmos.

Na primeira parte, descreve-se o processo de síntese de materiais pela via sol-gel, técnica utilizada na obtenção dos “ORMOLYTES” de triflato de európio (do inglês, ORganically MOdified electroLYTES). Nesta descrição, incluiu-se, também a definição de alguns conceitos, a caracterização das várias etapas que compõem este processo, assim como aplicações específicas, algumas das suas vantagens e desvantagens [64-67]. Em seguida, particulariza-se esta técnica para os condutores iónicos organosilicatados, “ormolytes”.

Na segunda parte, descreve-se também a técnica de vazamento de soluções polímero-sal («solvent casting»), utilizada na preparação dos electrólitos poliméricos modificados por complexos de picrato de európio.

#### 3.1.1 Ormolytes de Triflato de Európio

##### 3.1.1.1 Generalidades sobre o processo sol-gel

O interesse pelo processo sol-gel surge no meado do século XIX, associado ao intuito de produção de cerâmicas inorgânicas e vidros [68,69], ao qual estão ligados os estudos pioneiros em géis de sílica de Ebelman e Graham's [70].

Antes de avançar nesta descrição, importa reter alguns conceitos [64,71,72]:

- *Sol* é uma dispersão de partículas coloidais num líquido.
- *Coloides*, são partículas sólidas com diâmetro entre 1 e 100 nm.
- *Gel* é uma rede rígida entrelaçada, com poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas com comprimento médio superior a um micrómetro, o qual pode ser visto como uma molécula contínua que ocupa todo o volume anteriormente ocupado pelo sol. O gel tem por isso duas componentes, o solvente líquido, e uma rede tridimensional, inclusa no seio do primeiro. O solvente, que é maioritário, é retido pela rede, a qual impede que ele flua, i.e., as fases sólida e líquida do gel interpenetram-se de modo que o líquido evita o colapso da rede

sólida, a qual por sua vez evita a fuga do líquido. Deste modo, o gel resultante da agregação das partículas coloidais <sup>11</sup> comporta-se como um sólido elástico, plástico, mole e fácil de deformar.

A designação de gel pode subdividir-se em quatro categorias [70]:

- i) estruturas lamelares bem ordenadas.
- ii) redes poliméricas covalentes completamente desordenadas.
- iii) redes poliméricas formadas mediante agregação física, predominantemente desordenadas.
- iv) estruturas desordenadas particulares.

Após uma aplicação inicial da via sol-gel na produção de vidros e materiais cerâmicos, observou-se, nos últimos anos, uma utilização progressiva desta técnica na síntese de novos materiais com propriedades únicas e aplicações promissoras a nível estrutural, eléctrico, óptico e optoelectrónico, como por exemplo: a síntese de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos e materiais ópticos [67,73-76]. O interesse crescente neste processo, reflectiu-se no elevado número de conferências internacionais organizadas, nomeadamente a partir da década de oitenta <sup>12</sup>, assim como o estabelecimento de alguns programas no domínio da ciência do processo sol-gel <sup>13</sup>. Este movimento estabeleceu uma base científica para uma nova era de produção de novos materiais no domínio das cerâmicas, dos vidros e dos materiais compósitos.

Uma das grandes vantagens do processo sol-gel, é a obtenção de materiais de elevada pureza e homogeneidade, só possíveis de alcançar nalguns casos mediante esta técnica, assim como as baixas temperaturas associadas a este processo químico de síntese. Mas o grande objectivo desta técnica, passa por controlar as superfícies e interfaces dos materiais nas últimas fases do seu processamento. Outros objectivos a atingir são, a criação de gradientes controláveis de composição nas superfícies e propriedades físicas específicas, por exemplo, através da combinação de materiais orgânicos e inorgânicos

Com o desenvolvimento de técnicas analíticas e de cálculo à escala nanométrica, o entendimento dos processos químicos de hidrólise, policondensação, maturação, desidratação

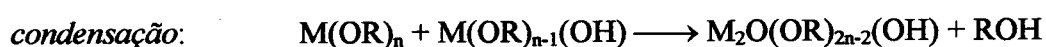
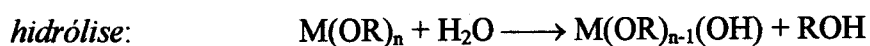
<sup>11</sup> A agregação tem por base as interacções electrostáticas, forças de van der Waals e outras ligações químicas.

<sup>12</sup> Exemplos: *International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels; Ultrastructure Conferences* em 1983, 1985, 1987 e 1989 (suportadas pelo *Directorate of Chemical and Atmospheric Sciences of the Air Force Office of Scientific Research, AFOSR*); e os encontros anuais de química (1984, 1986, 1988) intitulados *Better Ceramics Through Chemistry* organizados pela *Materials Research Society*.

e densificação dos materiais (etapas da via sol-gel) aumentou substancialmente. Entre essas técnicas, temos a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), a espectroscopia de Raman, a espectroscopia fotoelectrónica de raio-X (XPS, «X-ray photoelectron spectroscopy»), e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC, «Differential Scanning Calorimetry») [77-79].

Podemos dividir o processo sol-gel que permite obter monolitos <sup>14</sup> [71] à pressão ambiente, em sete etapas [70,80,81]:

1) *mistura*: esta etapa é composta pelos processos de *hidrólise* e de *condensação*, os quais ocorrem em simultâneo, desde que a reacção de hidrólise se tenha iniciado. Estes processos conduzirão à formação de uma suspensão coloidal (por mistura mecânica de partículas coloidais em água, cujo valor de pH não permite precipitação). Estas reacções iniciam-se com a hidrólise, por adição de água, do precursor alcóxido líquido metálico ou não metálico, exemplo:  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , com  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ . A reacção de hidrólise conduz à formação de espécies hidroxiladas, as quais irão participar nas reacções de condensação (*policondensação*), originando polímeros intermediários, designados por oxopolímeros, ou, quando na presença de um excesso de água, óxidos hidratados. As reacções de hidrólise e condensação dos alcóxidos metálicos representam-se pelas equações:



Os alcóxidos metálicos são os precursores mais utilizados na síntese sol-gel dos óxidos de metais de transição.

2) *moldagem*: consiste em vaziar o sol (líquido de baixa viscosidade) num molde, que deve ser construído com material que evite a aderência ao mesmo.

---

<sup>13</sup> Como exemplo a AFOSR, estabeleceu uma base financeira, para suporte de programas sobre o processo sol-gel, em várias universidades.

<sup>14</sup> Quando a menor dimensão do gel é superior a alguns milímetros, o objecto designa-se por monolito.

3) *gelificação*: nesta fase, as partículas coloidais e as ligações de sílica formadas aquando da *condensação*, interligam-se dando origem a uma rede tridimensional sólida, como resultado do aumento de viscosidade. Associado a esta etapa temos o *ponto de gelificação* ou *tempo de gelificação*<sup>15</sup>, que pode ser entendido como o momento em que as partículas do sol crescem e colidem, ocorrendo condensação e formação de macropartículas passando então o sol a gel (capaz de suportar tensões elasticamente).

4) *maduração (envelhecimento)*: o material resultante da gelificação é mantido durante um dado período de tempo, horas ou dias, completamente imerso em líquido (o mesmo que preenchia os poros), de modo que a policondensação continue e, simultaneamente, se dê a reprecipitação do gel, diminuindo assim, a porosidade e aumentando a resistência do gel (reduzindo-se assim a possibilidade de fractura aquando da *secagem*). Nesta fase, o gel vê alteradas a maioria das suas propriedades físicas (tamanho de poros, ligação entre poros, área de superfície).

5) *secagem*: consiste em retirar o líquido dos poros que compõem a rede. Nesta fase formam-se elevadas tensões capilares no caso dos poros serem pequenos (< 20 nm), que podem provocar a fractura do gel e a sua perda irremediável, se não forem utilizados surfactantes, ou for feita a eliminação dos poros muito pequenos (por evaporação hipercrítica)<sup>16</sup>, ou ainda, o controle do tamanho de poros através do controle da *hidrólise e condensação*.

6) *desidratação (estabilização química)*: A remoção das ligações Si – OH superficiais da rede de poros conduz à formação de um sólido ultraporoso estável. Este gel de sílica apresentando porosidade interligada, é opticamente transparente e tem suficiente resistência para ser utilizado como componente óptico quando impregnado com polímeros opticamente activos, por exemplo.

7) *densificação (recozimento)*: submetendo o gel poroso a elevadas temperaturas, os poros são eliminados e a densidade atinge valores equivalentes ao do quartzo e sílica fundidos.

---

<sup>15</sup> É de difícil determinação analítica, porque a passagem do sol, de fluido viscoso a gel elástico, é gradual.

<sup>16</sup> Obtém-se um aerogel de baixa densidade que é um excelente isolador térmico quando colocado entre placas de vidro em vácuo.

A temperatura à qual ocorre a densificação depende fortemente, da rede dos poros, da ligação entre estes e da área de superfície.

A estrutura do gel fica estabelecida quando se atinge o ponto de gelificação, o que significa que a maturação, a secagem, a estabilização e a densificação, como etapas subsequentes, vão estar dependentes da referida estrutura. Como é a hidrólise em conjunto com a condensação que determinam a estrutura do gel, torna-se fundamental compreender os mecanismos destas reacções e a sua inter-relação. Em primeiro lugar importa reter que, as reacções de hidrólise e de condensação (incluindo a policondensação) ocorrem em simultâneo e que em cada momento deste processo existem várias espécies presentes em solução. Outras variáveis com importância são, a temperatura, a pressão, o tipo e a concentração do electrólito, o tipo de solvente e de precursor. Sabe-se ainda que a presença de iões  $H_3O^+$  e  $OH^-$  aumentam respectivamente a taxa da reacção de hidrólise e condensação. Sabe-se também, que uma hidrólise lenta e uma condensação rápida, favorecem a formação de polímeros lineares, e, por outro lado, o inverso conduz à formação de polímeros ramificados e de maiores dimensões <sup>17</sup>.

Esquemáticamente, a via sol-gel pode ser representada por:

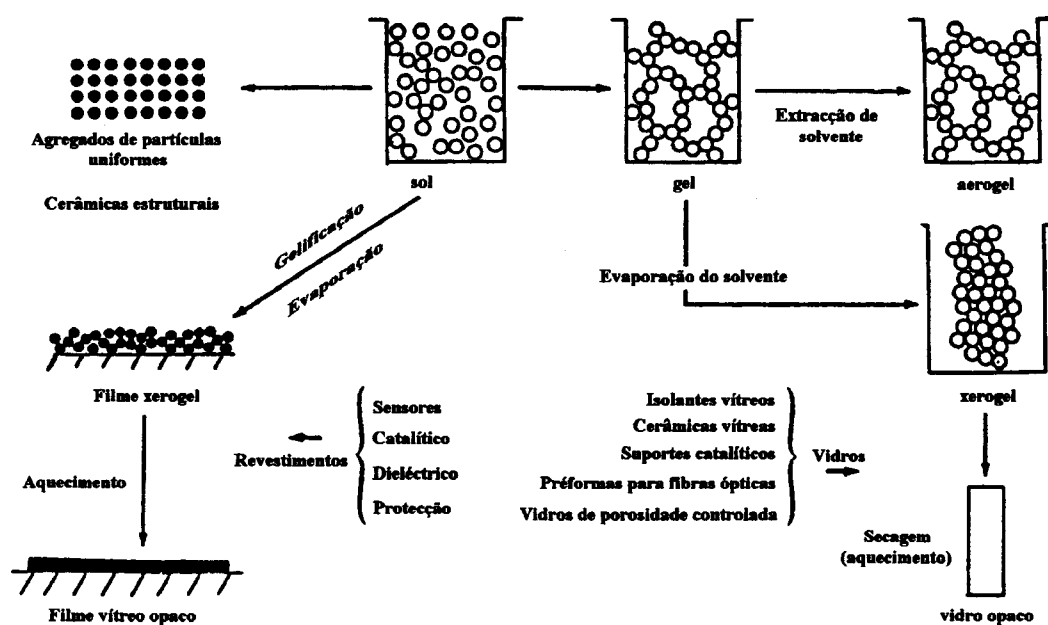


Figura 3.1 - Representação esquemática do processo sol-gel, com algumas referências particulares aos vidros e às cerâmicas [68].

<sup>17</sup> Neste ponto é visível a forte ligação entre a área dos polímeros e a via sol-gel.

A dificuldade em obter estruturas estáveis de grandes dimensões, como se pode ver, restringiu o trabalho feito ao nível da investigação e descrição das propriedades térmicas, mecânicas e ópticas dos monolitos derivados dos géis.

Este processo de síntese, reveste-se ainda de singular importância pelo enorme conjunto de aplicações tecnológicas que permite no domínio específico da electroquímica: construção de cátodos, produção de materiais electrocrómicos e a síntese de electrólitos [64-66,75,82]. Em particular, podemos destacar a síntese do NASICON<sup>18</sup> [82] e de condutores iónicos organosilicatados (ormolytes), sendo o primeiro aplicado em microsensores de camada fina e os segundos aplicados em pilhas de combustível e em baterias de estado sólido.

As desvantagens da síntese sol-gel prendem-se essencialmente com o elevado custo dos precursores, a grande contracção dos materiais nas etapas de gelificação e secagem do gel, a remoção de resíduos das várias reacções (grupos hidróxilo e orgânicos), entre outros. No entanto, quando aplicada a electrólitos poliméricos a via sol-gel tem como grandes vantagens:

- precursores de elevada reactividade, pureza e homogeneidade;
- possibilidade de controle das propriedades micro e macroestruturais;
- existência de uma rede de sílica que proporciona um carácter amorfo, assim como uma boa resistência mecânica e estabilidade térmica;
- a temperaturas moderadas ser possível ligar grupos orgânicos ao esqueleto inorgânico (exemplo: rede híbrida ureasils 2000, U(2000));
- a possibilidade de sintetizar monolitos transparentes de espessura variável.

Em síntese, a grande meta da via sol-gel é controlar a estrutura do material ao nível nanométrico desde os primeiros passos de todo o processamento, o que foi atingido em grande parte no caso da produção de monolitos, pó de sílica pura e fibras [83]. Foi também possível, através do processamento químico de baixa temperatura sol-gel, aperfeiçoar propriedades através do controle de estrutura, pureza e homogeneidade, com enormes vantagens do ponto de vista financeiro. Ao nível da compreensão dos mecanismos de reacção molecular, termodinâmico e cinético, do processo sol-gel existe ainda muito trabalho a fazer, assim como

---

<sup>18</sup> Materiais condutores iónicos baseados em iões sódio, com fórmula geral:  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ).

relativamente às interligações entre as sete fases da via sol-gel, devendo-se isto, fundamentalmente, à reduzida escala das estruturas envolvidas.

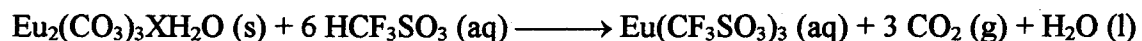
Neste trabalho, o sistema tipo ormolyte analisado foi o ureasils. São obtidos sob a forma de filmes monolíticos, transparentes (opticamente homogêneos e levemente amarelados), condutores, luminescentes, não porosos e duros (após secagem). Além disto, o seu carácter amorfo foi demonstrado por difracção de raios-X [14]. Em termos de polímero hospedeiro, este ormolyte é análogo aos *ormolytes de grupo sulfamoilo livre* [84], i.e, um polímero condutor protónico básico, que contém um grupo sulfonamida (-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) presente num composto livre, no caso concreto, a sulfamida (NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), sendo o polímero hospedeiro neste caso os ormolytes (RNHSO<sub>2</sub><sup>-</sup>).

Os ureasils caracterizam-se por possuir cadeias curtas de POE, com elevado poder solvatante, ligadas à rede de sílica mediante pontes de ureia. Esta ligação entre o precursor alcóxisilano e a cadeia oligopolioxiétilénica é resultado da reacção entre a diamina e o isocianato.

Esquemáticamente, a reacção de síntese dos ureasils pode ser descrita por três fases:

**1ª fase** – Síntese do triflato de európio, Eu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

(faz-se reagir carbonato de európio, Eu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>XH<sub>2</sub>O, com ácido trifluorometanossulfónico, HCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)



**2ª fase** – Síntese do precursor do ormolyte, ureiapropiltriétoxisilano (UPTES)

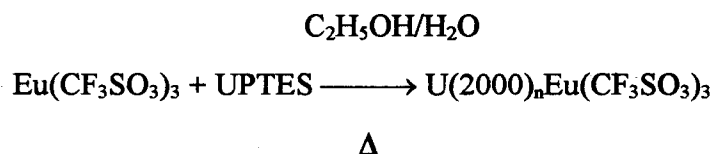
(há reacção entre os grupos amino terminais da diamina, Jeffamines ® ED 2000 (à qual se adicionou inicialmente tetrahydrofurano, THF) com o isocianatopropiltriétoxisilano, ICPTES)

THF



**3ª fase** – Síntese dos ureasils modificados por triflato de európio

(faz-se reagir o triflato de európio,  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ , com o precursor UPTES (previamente dissolvido numa mistura de etanol e água). Posteriormente a solução resultante é mantida num molde e submetida a uma elevação de temperatura)



Como as amostras sintetizadas se podem enquadrar na classe dos complexos polímero-sal livre, utilizou-se a nomenclatura universal dos complexos electrólitos baseados em POE, i.e.,  $\text{POE}_n\text{MX}$ :



U (indica a presença de ligações ureia); y (indica indirectamente o comprimento das cadeias oligopolioxi etilénicas, no nosso caso 40.5); LaX (fórmula química do sal lantanídeo); n (razão O/La).

**Tabela 3.1** - Conjunto de amostras de ormolytes de triflato de európio sintetizadas pela via sol-gel, e respectiva razão precursor:etanol:água.

Designação da amostra	Razão Precursor:etanol:água
$\text{U}(2000)_{30}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{37}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{40}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES: 4EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{50}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES: 4EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{55}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{60}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{70}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{80}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{90}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{92}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{184}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:1,5 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{40}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:3,0 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{40}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:6,0 $\text{H}_2\text{O}$
$\text{U}(2000)_{40}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1 ICPTES:4 EtOH:12 $\text{H}_2\text{O}$



### 3.1.2 Eletrólitos poliméricos POE-Eu(pic)<sub>3</sub>(TDTD)<sub>1,5</sub>

Estes materiais foram preparados pela técnica de vazamento de soluções polímero-sal<sup>19</sup> [85-90]. É uma técnica que se traduz basicamente na dissolução de quantidades previamente estabelecidas de polímero e de sal em solventes apropriados (normalmente acetonitrilo e etanol, respectivamente). Posteriormente as etapas mais significativas desta técnica são, a obtenção de uma única solução, proveniente da mistura das soluções do polímero e do sal e, conseqüente, evaporação e secagem da solução final de modo a obter um filme polímero-sal o mais homogêneo possível. Por fim, procede-se ao aquecimento dos filmes em vácuo para remover o solvente residual. Uma vez que, como a maioria dos polímeros eletrólitos são semicristalinos, a formação de cristais é fortemente afectada, pela natureza do solvente, pela taxa de remoção de solvente e por traços de solvente residual (o qual pode actuar como centro de nucleação ou como plastificante), entre outros.

Na síntese do POE-Eu(pic)<sub>3</sub>(TDTD)<sub>1,5</sub>, utilizou-se como polímero base, o poli(óxido de etileno) (peso molecular aproximadamente igual a  $5 \times 10^6$ ) e como solvente, o acetonitrilo (preparados pela *Aldrich Chemical Company Ltd.*), tendo sido a solução final sujeita a agitação lenta por um período de 24 horas. Enquanto o sal Eu(pic)<sub>3</sub>(TDTD)<sub>1,5</sub><sup>20</sup>, que foi preparado pelo grupo do Prof. G. Vincentini, no *Instituto de Química da Universidade de São Paulo*, Brasil, foi dissolvido em etanol (*Aga*).

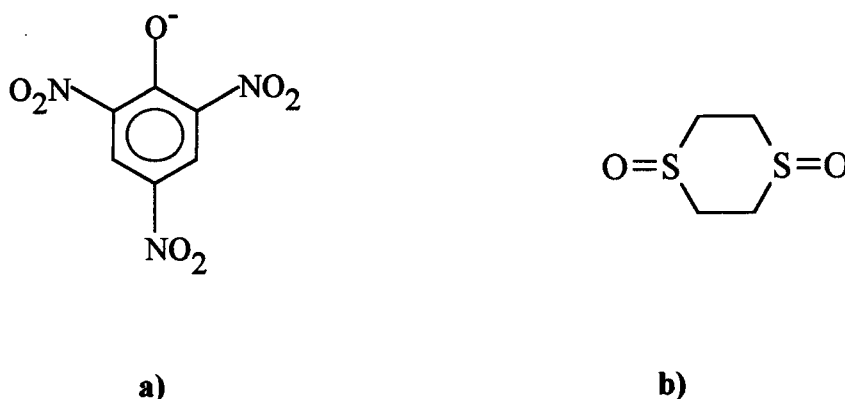


Figura 3.2 a), b) - Estruturas moleculares do picrato e TDTD, respectivamente.

<sup>19</sup> "Solvent Casting".

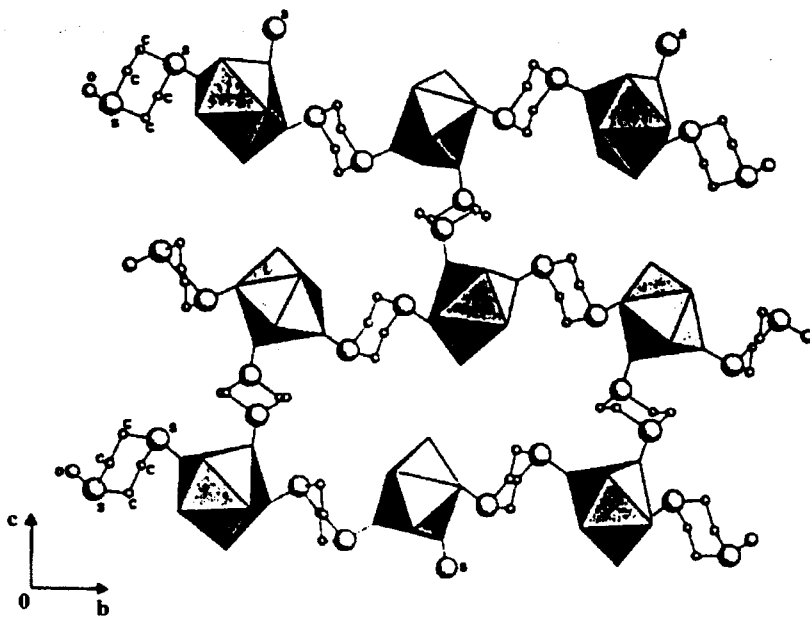
<sup>20</sup> Complexo de picrato de európio(III) com *trans*-1,4-ditolano-1,4-dióxido (TDTD)

Em relação ao sal, o seu processo de preparação consistiu na reacção do picrato de európio hidratado com excesso de ligando TDTD à temperatura ambiente em meio aquoso, tendo o ligando sido preparado pelo método de Bell e Bennett [91]. Todo este processo conduziu à obtenção de cristais de cor amarela, os quais foram posteriormente lavados com água e secos ao ar [92]. Após a dissolução do sal em etanol, procedeu-se à mistura dessa solução com a do POE em acetonitrilo. Seguidamente, a solução final foi deitada num molde, iniciando-se de imediato a remoção dos solventes, a qual prosseguiu mediante a secagem em vácuo dos filmes obtidos, com o intuito também de remover a água presente nesses filmes. Os filmes obtidos, foram então armazenados durante vários dias numa caixa-de-luvas, numa atmosfera inerte e seca.

Estes filmes de POE-Eu(pic)<sub>3</sub>(TDTD)<sub>1,5</sub>, apresentam uma razão európio:oxigénio aproximadamente de 1:32. Estes compostos destacam-se essencialmente pelo facto de não serem higroscópicos (tendência para absorção de água do ar), ao contrário da maior parte dos electrólitos poliméricos (altamente higroscópicos) modificados por sais lantanídeos e ainda pelas suas propriedades luminescentes.

Esta ausência de carácter higroscópico está ligada ao facto de, estruturalmente, o ião lantanídeo estar encapsulado numa estrutura tridimensional tipo “caixa” orgânica [93], o que provoca uma diminuição na possibilidade de coordenação do catião às moléculas de água e, em consequência, a redução da emissão associada às desexcitações não radiativas via osciladores do grupo O–H, o que leva a que a luminescência do ião európio aumente de intensidade [66]. Assim, o ião Eu<sup>3+</sup> encontra-se nano-coordenado com um poliedro do tipo prisma trigonal “tricapped” (célula cristalina do tipo monoclinico), resultante de ligações a três unidades bidentadas do picrato (distância média de ligação Eu<sup>3+</sup> – O – NO ≅ 2,676 Å; Eu<sup>3+</sup> – O<sub>fenóxi</sub> ≅ 2,309 Å) e três átomos de oxigénio, cada um pertencente a um dos três ligandos TDTD (distância média Eu<sup>3+</sup> – O<sub>TDTD</sub> ≅ 2,360 Å), os quais formam pontes com três unidades Eu(pic)<sub>3</sub> adjacentes [11,92].

A análise de raios-X, indica que o sal é um polímero tridimensional, o que resulta de cada metade do ligando TDTD ser partilhada pelos centros metálicos adjacentes formando tais polímeros.



**Figura 3.3** - Arranjo polimérico para a estrutura do complexo de Eu (visto ao longo do eixo a), [92].

## **4.1 Introdução**

## **4.2 Estrutura electrónica e níveis de energia dos lantanídeos**

### **4.2.1 Determinação dos termos de uma configuração**

### **4.2.2 Ordenação dos estados num diagrama de níveis de energia e regras de Hund**

## **4.3 Transições intra $4f^N$**

## **4.4 Procedimento experimental**

### **4.4.1 Luminescência**

## **4.5 Análise**

### **4.5.1 Rede híbrida**

#### **4.5.1.1 Espectro de excitação**

#### **4.5.1.2 Espectro de emissão**

### **4.5.2 Rede híbrida modificada por triflato de európio**

#### **4.5.2.1 Espectro de excitação**

#### **4.5.2.2 Espectro de emissão**

##### **4.5.2.2.1 Correlação entre a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e a carga total dos ligandos e o número máximo de coordenação**

##### **4.5.2.2.2 Emissão em função do comprimento de onda de excitação**

### **4.5.3 Electrólitos poliméricos modificados por complexos de picratos de európio**

#### **4.5.3.1 Espectro de excitação**

#### **4.5.3.2 Espectro de emissão**

##### **4.5.3.2.1 Emissão em função do comprimento de onda de excitação**

## **4.6 Conclusões**

## 4.1 Introdução

Neste capítulo faz-se a análise da luminescência dos materiais envolvidos neste trabalho, redes híbridas orgânicas/inorgânicas modificadas por triflato de európio e electrólitos poliméricos baseados em complexos de picratos de európio. Os espectros de excitação e de emissão destes materiais permitiram identificar as transições do ião európio nestes compostos, calcular as energias dessas transições, as suas intensidades relativas, as energias das componentes de Stark e os correspondentes centros de gravidade.

No início deste capítulo, abordam-se ainda aspectos como a luminescência do ião európio, incluindo o estudo dos seus níveis de energia, a determinação dos termos de uma configuração, a ordenação de estados em diagramas de níveis de energia e o estudo das transições intra  $4f^N$  ( $N$  representa o número de electrões na camada), os quais são necessários à interpretação dos resultados obtidos.

## 4.2 Estrutura electrónica e níveis de energia dos lantanídeos

A estrutura electrónica dos lantanídeos caracteriza-se por apresentar um preenchimento progressivo da configuração  $4f^N$ , à medida que se avança do Cério ( $N=1$ ) para o Lutécio ( $N=14$ ). A configuração electrónica base destes elementos é a do xénon, com mais três electrões distribuídos pelos níveis  $5d$  e  $6s$  ( $5d^1 6s^2$ ). Quando progredimos neste grupo, no sentido do aumento do número atómico ( $Z$ ), os electrões distribuem-se pelas orbitais  $4f 5d 6s$  de forma a obter a máxima estabilidade.

Preferencialmente estes iões apresentam estados de valência +3 (remoção de dois electrões  $s$  do nível 6 e um  $f$  do nível 4) embora, nalguns casos, também se possam observar estados de valência +2 e +4 (apresentando estes dois últimos menor estabilidade, excepto quando possuem uma configuração  $f^0$ ,  $f^7$  e  $f^{14}$ ), tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Representação dos estados de valência mais frequentes nos iões terra-raras.

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+2					*	*								*
+3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
+4	*							*						

Os espectros de emissão e excitação nos iões lantanídeos trivalentes são maioritariamente constituídos por transições entre níveis da configuração  $4f^N$  ( $N = 6$  no caso do ião  $\text{Eu}^{3+}$ ), o que os torna extremamente complexos. Os espectros apresentam, em geral, um elevado número de linhas como resultado do grande número de estados quânticos que podem existir numa orbital  $f$  [94-96]). Para temperaturas baixas esses espectros caracterizam-se por apresentar riscas muito estreitas e bem definidas, o que os torna bastante semelhantes aos espectros atómicos (átomos e moléculas livres). Essas riscas são o resultado do desdobramento dos níveis de energia da configuração  $4f^N$ , provocado pelo campo electrostático da rede envolvente (interacção de campo-local). A explicação para as riscas observadas serem muito estreitas ( $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  nm) está no facto das transições ocorrerem predominantemente entre estados quase-atómicos (da orbital  $4f$ ). Este comportamento quase-atómico resulta dos electrões  $4f$  (camada altamente localizada) constituírem uma camada interior, o que leva a que os mesmos sofram uma blindagem por parte dos electrões mais externos (electrões  $5s$  e  $5p$ ). Assim, quando as transições são compostas por um conjunto de riscas, normalmente apresentam desdobramentos em termos de energia na ordem da centena de  $\text{cm}^{-1}$ , sendo por isso possível relacionar estes grupos de riscas com as riscas características do ião livre lantanídeo trivalente (logo, a interacção de campo-local pode ser vista como uma perturbação dos níveis de energia atómicos da orbital  $4f$ ). Este efeito de blindagem explica o fraco desdobramento sofrido por esses níveis, quando o ião está incorporado numa rede cristalina, e, conseqüentemente, o facto da sua energia ser próxima da energia destes mesmos níveis no caso do ião livre.

#### 4.2.1 Determinação dos termos de uma configuração

Em termos de energia, um estado electrónico é caracterizado pelos números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$ , e representado por  $(nl)^N$ . Segundo esta representação pode-se afirmar que estados com o mesmo valor de  $n$  apresentam igual energia (pertencem à mesma camada), enquanto que estados com valores iguais de  $n$  e de  $l$  têm energias idênticas (pertencem à mesma subcamada), uma vez que a dependência da energia relativamente a  $m_l$  e  $m_s$  é pouco significativa.

De acordo com o tipo de interacção que predomina (extremamente dependente do valor de  $Z$ ), assim se aplica determinado tipo de acoplamento. Destacam-se o acoplamento de Russell-Saunders e o acoplamento  $j$ - $j$  como casos extremos. Aplicando-se o primeiro quando as interacções electrostáticas entre os electrões se sobrepõem às interacções entre o spin do electrão e o seu movimento orbital, e o segundo, quando as interacções spin-órbita são mais fortes que a interacção Coulombiana. Uma forma de determinar os termos <sup>21</sup> de uma dada configuração, passa por aplicar o acoplamento de Russell-Saunders (R-S) ou acoplamento  $LS$ , que na pratica se resume a um simples modelo de cálculo vectorial, em que primeiro se calcula o momento angular orbital total ( $L = \sum_i l_i$ ) do átomo e o momento total de spin ( $S = \sum_i s_i$ ), e em seguida o momento angular total ( $J = L+S$ ) da configuração.

No entanto, quando temos um conjunto de electrões equivalentes  $[(nl)^N]$  nem todos os termos determinados por este método vectorial são permitidos, uma vez que se torna necessário atender ao princípio de exclusão de Pauli <sup>22</sup>. Para eliminar este problema pode-se estabelecer um procedimento (ver anexo II) [97] em que as lacunas do “método vectorial” são ultrapassadas, uma vez que apenas intervêm as combinações de valores  $m_l$  e  $m_s$  permitidas pelo princípio de exclusão de Pauli. Assim, o número de estados de uma dada configuração é determinado pelo conjunto de combinações possíveis de formar a partir dos números quânticos  $m_l$  e  $m_s$ , que respeitem o referido princípio. Foi este o método utilizado na determinação dos vários estados possíveis para a configuração  $f^3$  (ver anexo II), mais concretamente 364 na totalidade. Note-se que o método foi aplicado à configuração  $f^3$  e não à  $f^6$  (característica do ião  $\text{Eu}^{3+}$ ) uma vez que o número de combinações possíveis para esta configuração é extremamente elevado (3003).

Esta questão complica-se quando  $l > 1$  e  $2 < N < 4l$ , uma vez que podem surgir dois ou mais termos com os mesmos valores de  $L$  e  $S$  (logo indistinguíveis). Nestas situações é necessário recorrer a mais números quânticos, de modo a que a distinção desses termos se torne possível.

O acoplamento característico dos lantanídeos é do tipo “intermédio”, i.e., um acoplamento em que a interacção Coulombiana e a interacção spin-órbita são da mesma ordem

<sup>21</sup> Os estados de uma configuração com o mesmo valor de  $L$  e  $S$  constituem um termo.

<sup>22</sup> É necessário ter em conta os valores de  $m_l$  e  $m_s$ .

de grandeza (note-se que estamos a utilizar a teoria de campo médio, segundo a qual cada electrão se move sob a acção de um campo eléctrico atractivo produzido pelo núcleo e de um campo eléctrico repulsivo produzidos pelos restantes electrões, em conjunto com o princípio de exclusão de Pauli <sup>23</sup> [98]).

A denominação dos diferentes estados é feita com base na notação de Russell-Saunders, na qual os números quânticos que caracterizam cada estado surgem na forma  $^{2S+1}L_J$ . A interpretação deste termo, terá que ter em conta que J representa o momento angular total resultante ( $J = L+S, L+S-1, \dots |L-S|$ ; quando  $L \geq S$ , ocorre um desdobramento e  $J = 2S+1$ ), enquanto  $2S+1$  se designa por multiplicidade de spin. Por último, L pode tomar valores 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9..., os quais correspondem à notação S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, ..., respectivamente.

No caso concreto da configuração  $f^3$ , o número de termos de energia ou multipletos totaliza dezassete (o número que surge abaixo de cada multipletto, indica o conjunto de termos idênticos caracterizados pelos mesmos valores de L e S):



os quais, por sua vez, originam um número total de estados igual a 364, valor ao qual se chega por aplicação da expressão <sup>24</sup> [99]:

$$\binom{A_\ell}{N} = \frac{A_\ell!}{N!(A_\ell - N)!} \quad \text{com} \quad A_\ell = 2(2\ell+1) \quad (4.1)$$

#### 4.2.2 Ordenação dos estados num diagrama de níveis de energia e regras de Hund

Estritamente ligado ao acoplamento R-S, estão as regras de Hund. Surgiram empiricamente e estabelecem que:

<sup>23</sup> O físico Wolfgang Pauli (1900-1958) estabeleceu o princípio de exclusão de seu nome para tentar explicar as regularidades no comportamento físico e químico dos elementos químicos. O qual, quando enquadrado na teoria de campo médio se define como: “não pode haver dois electrões num átomo com o mesmo conjunto de números quânticos” ou, “a função de onda total de um sistema de electrões, deverá ser antisimétrica”. O segundo enunciado mais recente, foi estabelecido quando se verificou que a antisimetria implica a validade do princípio referido.

<sup>24</sup> Para explicação da expressão ver anexo II.



i) para uma dada configuração, de todo o universo de termos LS com um dado valor de L, o que apresenta menor energia é aquele que tem maior valor de S.

ii) de todos os termos com a mesma multiplicidade (mesmo S), aquele que apresenta maior valor de L, tem menor energia.

iii) a ordenação dos níveis que constituem o multipletto de cada termo, será feita tendo em conta que aquele que apresenta menor valor de J, terá também menor energia, desde que a subcamada esteja menos de semipreenchida, sendo, no entanto, esta ordem invertida, quando a camada está mais de semipreenchida.

Quando a configuração em análise tem uma única subcamada por preencher ou uma subcamada mais um electrão *s*, podem-se aplicar as regras de Hund. Por exemplo, o termo de menor energia de uma configuração  $f^N$  ou  $f^N s$  é o termo que tem máximo valor de S e que simultaneamente apresente maior valor de L.

### 4.3 Transições intra $4f^N$

No caso do ião  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ) o diagrama de níveis de energia é:

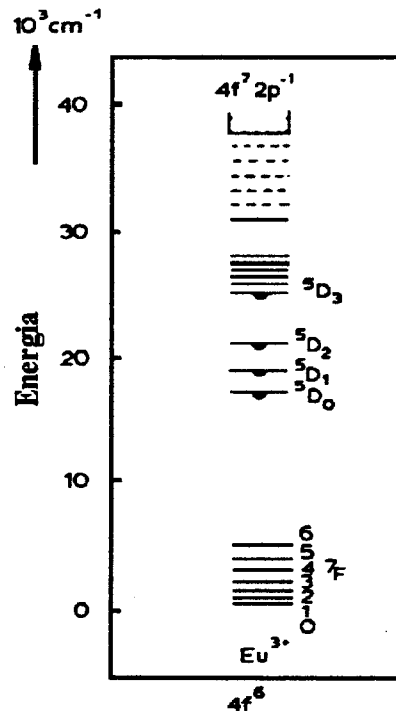


Figura 4.1 - Diagrama de níveis de energia do ião  $\text{Eu}^{3+}$ , adaptado de [100].

As transições entre níveis da configuração  $4f^N$ , transições intra- $4f^N$ , desempenham papel fundamental na luminescência dos iões lantanídeos. A maioria das transições observadas são do tipo dipolar-eléctrico, embora ocorram também do tipo dipolar-magnético. Assim, sabendo que as transições mais comumente observadas no caso do  $\text{Eu}^{3+}$  ocorrem entre os termos  ${}^5\text{D}$  e  ${}^7\text{F}$  e que transições dipolar-eléctricas entre níveis  $4f$  são proibidas, pela regra de selecção de Laporte, e porque o momento total de spin varia, de 2 para 3, põe-se a questão: “Porque são observáveis?”.

As proibições de spin e de paridade, são parcialmente violadas. A primeira delas não é obedecida porque, os estados  ${}^7\text{F}$  não podem ser descritos como estados constituídos por seis spin paralelos (correspondentes aos electrões da configuração  $4f^6$ ), uma vez que o acoplamento de spin-órbita conduz a uma certa sobreposição (“mistura”) entre os estados  ${}^7\text{F}$  e  ${}^5\text{D}$  (ambos resultantes da configuração  $4f^N$ ), com estados de outras configurações de paridade oposta (nomeadamente da configuração  $4f^{N-1} 5d$ ). A segunda, pode ser cancelada em virtude da sobreposição da configuração  $4f^6$  com um estado com diferente paridade <sup>25</sup>, como consequência da incorporação do ião numa rede cristalina (verificando-se interacção entre os termos ímpares do campo-cristalino, os que mudam de sinal aquando de uma transformação de inversão relativamente ao ião).

No caso do ião ocupar um centro de simetria na rede cristalina, não existirão os termos ímpares necessários ao “levantamento” da referida proibição. Logo, só são possíveis transições dipolar-magnéticas que obedecem às regras de selecção  $\Delta J = 0, \pm 1$ , com  $J = 0 \rightarrow J = 0$  proibida [101]. Neste caso, a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  será mais intensa do que as transições dipolar-eléctricas.

Quando o ião  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa um local cristalográfico que não coincide com um centro de simetria, as transições dipolo-eléctrico passam também a ser possíveis (designando-se por transições dipolo-eléctrico forçadas) aplicando-se as regras de selecção  $\Delta J \leq 6$  (quando para o nível inicial ou final  $J = 0$ , então  $\Delta J = 2, 4, 6$ ) [101]. Exemplo: se o estado inicial da emissão é o nível  ${}^5\text{D}_0$  ( $J = 0$ ), podemos ter como transições dipolares-eléctricas as  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4,6}$ , e como transição dipolar-magnética  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , enquanto as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,3,5}$  vão ser muito fracas [102].

<sup>25</sup> Note-se que o produto de duas funções tem paridade par, se as mesmas tiverem igual paridade, ou paridade ímpar, se tiverem paridade oposta.

Para ter uma ideia de “quanto são” proibidas as transições intra- $4f^N$ , podemos dizer que o tempo de vida do estado  $^5D_0$  é cerca de  $10^{-3}$  s, aproximadamente  $10^5$  vezes mais que o tempo de vida de um estado luminescente (via uma transição dipolar-eléctrica permitida) [101].

#### 4.4 Procedimento experimental

Os espectros de luminescência das amostras  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$  e  $POE_{32}Eu(pic)_3TDTD_{1,5}$  foram obtidos, nos modos de excitação e emissão, com uma resolução de 0,05 nm e no intervalo de temperatura entre os 12-13 K e a temperatura ambiente.

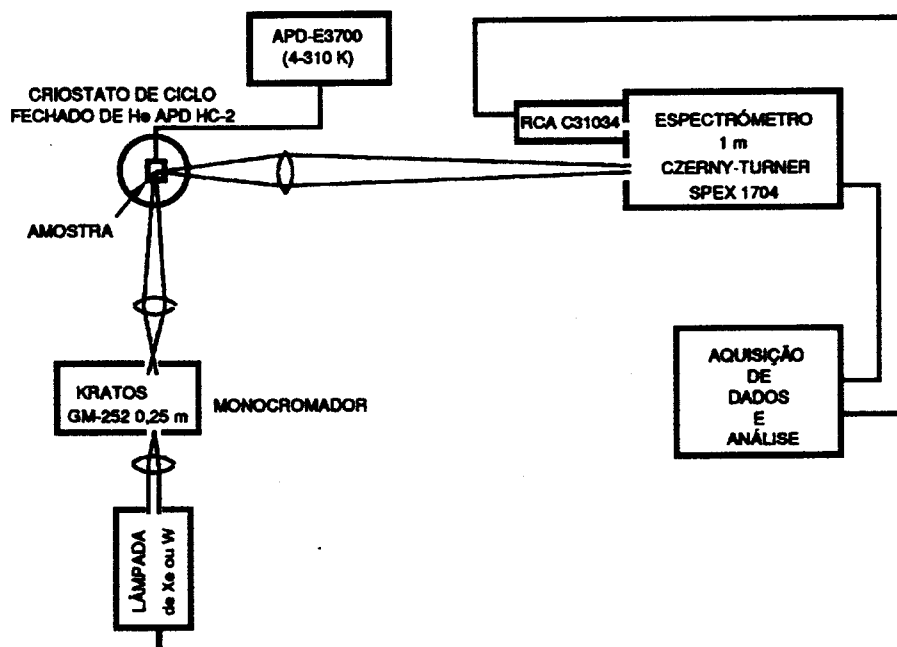
No modo de excitação, a amostra é excitada ao longo de uma dada gama de comprimentos de onda, e a emissão é observada para um determinado comprimento de onda fixo, correspondente à transição mais intensa (detectada no modo de emissão). Na espectroscopia de emissão, a amostra é excitada segundo um comprimento de onda fixo, o qual corresponde, normalmente, à transição mais intensa observada no modo de excitação, sendo, por sua vez, a emissão analisada numa dada gama de comprimentos de onda [103-105].

##### 4.4.1 Luminescência

No caso da espectroscopia de luminescência, utilizou-se uma montagem experimental, cujos componentes principais foram:

- lâmpada de arco de xénon (associada a uma fonte de tensão KRATOS modelo LH151N/1S)
- lâmpada de tungsténio
- monocromador 0,25 m, modelo KRATOS GM-252
- criostato de ciclo fechado de He, modelo APD Cryogenics HC2
- bombas de vácuo tipo difusora e rotativa, da *Edwards*
- termopar de Cromel-Au (0,07% Fe), associado a um controlador de temperatura modelo APD-E 3700
- resistência de aquecimento
- espectrómetro 1m, tipo Czerny-Turner, modelo SPEX 1704
- fotomultiplicador modelo RCA C31034

A disposição destes componentes no laboratório respeitou aproximadamente o seguinte esquema:



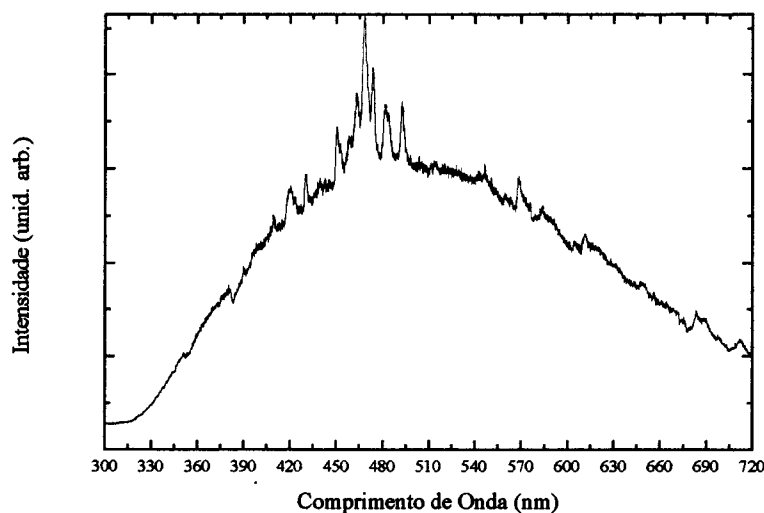
**Figura 4.2** - Configuração dos dispositivos experimentais utilizados na espectroscopia de luminescência, [88].

De seguida apresentamos mais alguns aspectos técnicos do material utilizado, assim como algumas considerações relativas ao seu funcionamento [106]. A lâmpada contínua de arco de xénon tem uma potência de 1000 W, permitindo abarcar toda a região espectral entre os 650 e os 800 nm<sup>26</sup>, assegurando assim, que toda a região espectral entre o U.V. e o I.V. seja compreendida na análise. O funcionamento desta lâmpada baseia-se na passagem de corrente, provocada por uma intensa descarga em arco, entre dois eléctrodos imersos numa atmosfera de xénon, sujeita a elevada pressão (várias atmosferas). A energia eléctrica vai provocar a excitação dos átomos e iões de xénon que ao regressarem a níveis energéticos inferiores emitem continuamente radiação.

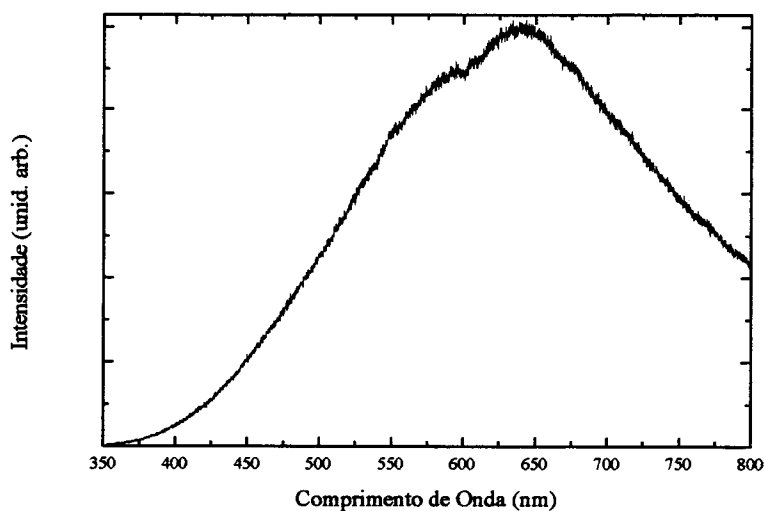
No caso da luminescência de excitação, e em particular para as amostras modificadas por triflato de európio, utilizou-se também uma lâmpada de tungsténio para evitar a

<sup>26</sup> Tradicionalmente, as medidas em fluorescência utilizavam a região espectral entre os 200 e os 600 nm; no entanto, foi necessário ultrapassar essas barreiras, nomeadamente o seu limite superior, quando se visou melhorar a análise quantitativa e qualitativa relativamente a novos materiais, com potenciais aplicações na optoelectrónica, investigação farmacêutica, processos fotoquímicos, etc.

sobreposição de algumas riscas do xénon com linhas de excitação do európio (nomeadamente entre os 450 e os 600 nm).



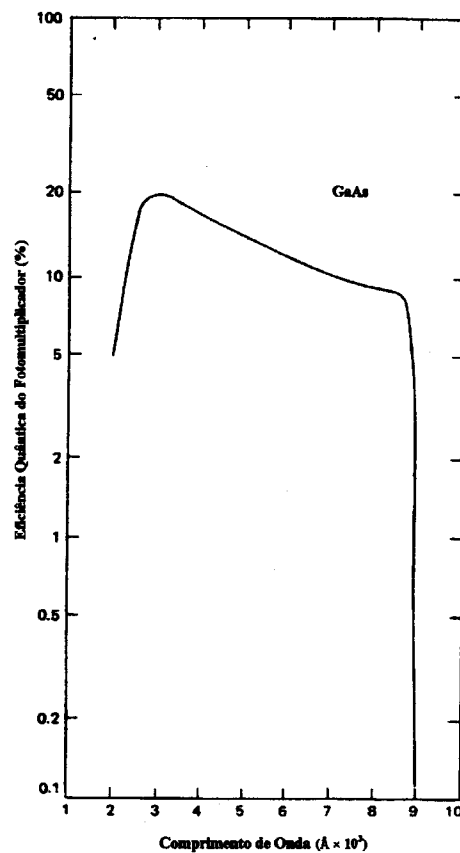
**Figura 4.3** - Espectro da lâmpada de Xénon utilizada.



**Figura 4.4** - Espectro da lâmpada de Tungsténio utilizada.

O monocromador apresenta uma rede de difracção de 1180 estrias/mm, com dispersão recíproca linear de primeira ordem igual a 0,33 nm/mm, para um comprimento de onda igual a 240 nm, podendo ser utilizado numa gama de comprimentos de onda que vai dos 180 aos

800 nm. As bombas de vácuo permitiram obter valores em torno dos  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  Torr (alto vácuo) no criostato. A resistência de aquecimento apresenta uma resolução da ordem do 0,1 K, permitindo, por sua vez, que o controlador APD-E 3700 funcionasse numa gama de temperatura entre os 4 e os 310 K. O espectrómetro utilizado funciona numa gama de comprimentos de onda entre os 175 e os 900 nm, possuindo uma rede de 1200 estrias/mm, com dispersão recíproca linear de 1ª ordem igual a 0,8 nm/mm para um comprimento de onda igual a 500 nm, valor este que corresponde ao comprimento de onda de “*blaze*” desta rede (ver anexo I). O fotomultiplicador utilizado apresenta uma gama espectral de resposta entre os 200 e os 930 nm, embora apenas entre os 300 e os 850 nm apresente uma eficiência quântica praticamente constante, figura 4.5, [107,108].



**Figura 4.5** - Eficiência quântica do cátodo (GaAs) do fotomultiplicador em função do comprimento de onda, adaptado de [107].

As suas características técnicas são: um ruído de fundo da ordem dos 35 cps <sup>27</sup> para uma temperatura de 253 K, uma resposta típica do cátodo de 630  $\mu\text{A}/\text{Im}$ , 70 mA/W para um comprimento de onda igual a 860 nm e valores mínimos da ordem dos 4 mm $\times$ 10 mm para a pequena área (projectada) do fotocátodo. Trata-se de um fotomultiplicador constituído por um fotocátodo de arsenieto de gálio, uma janela de sílica fundida (transparente à radiação U.V.) e uma estrutura de dínodo do tipo linear de cobre - berílio.

## 4.5 Análise

### 4.5.1 Rede híbrida

#### 4.5.1.1 Espectro de excitação

O espectro de excitação da rede híbrida orgânica/inorgânica, U(2000), caracteriza-se por apresentar uma banda larga, entre os 315 e os 480 nm (2,58 e 3,94 eV), com dois máximos (“picos”) em torno dos 371 e 398 nm (3,12 e 3,34 eV). O primeiro pico apresenta uma intensidade relativa de cerca de 0,83, e a largura a meia altura desta banda é aproximadamente de 83 nm (0,69 eV).

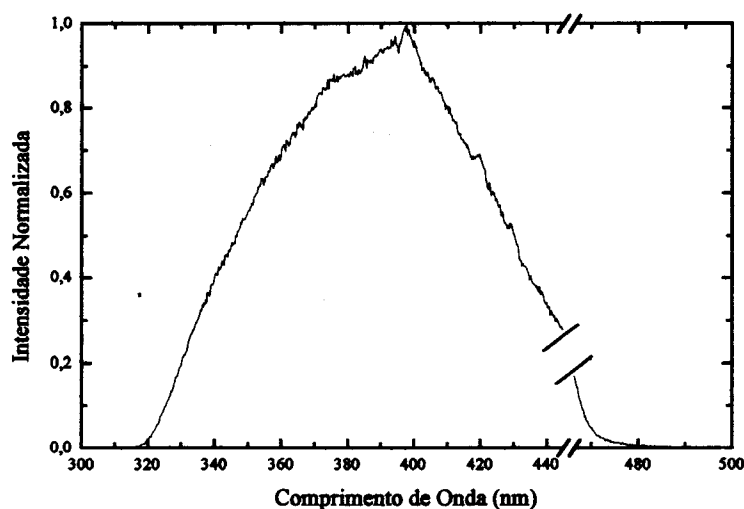


Figura 4.6 - Espectro de excitação a 14 K da amostra U(2000) ( $\lambda_{\text{emiss.}} = 462 \text{ nm}$ ). O espectro foi interrompido entre os 450 e os 470 nm, para evitar a sobreposição com o comprimento de onda de emissão.

<sup>27</sup> n.º de impulsos por segundo (contagem), cps «counts per second».

#### 4.5.1.2 Espectro de emissão

A emissão da rede U(2000), caracteriza-se por uma banda bastante larga, cerca de 0,57 eV, para o caso de um comprimento de onda de excitação de 400 nm (máximo da banda observada no espectro de excitação), e ainda pelo facto da mesma apresentar uma forma gaussiana (figura 4.7). Esta elevada largura (a meia altura) da banda, é indicador da presença de fortes heterogeneidades nos materiais.

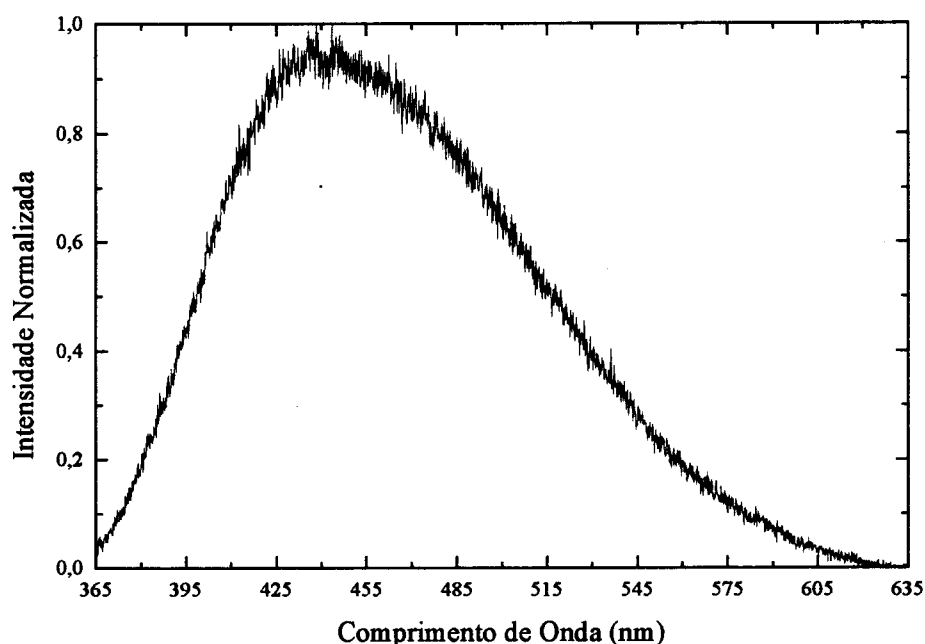
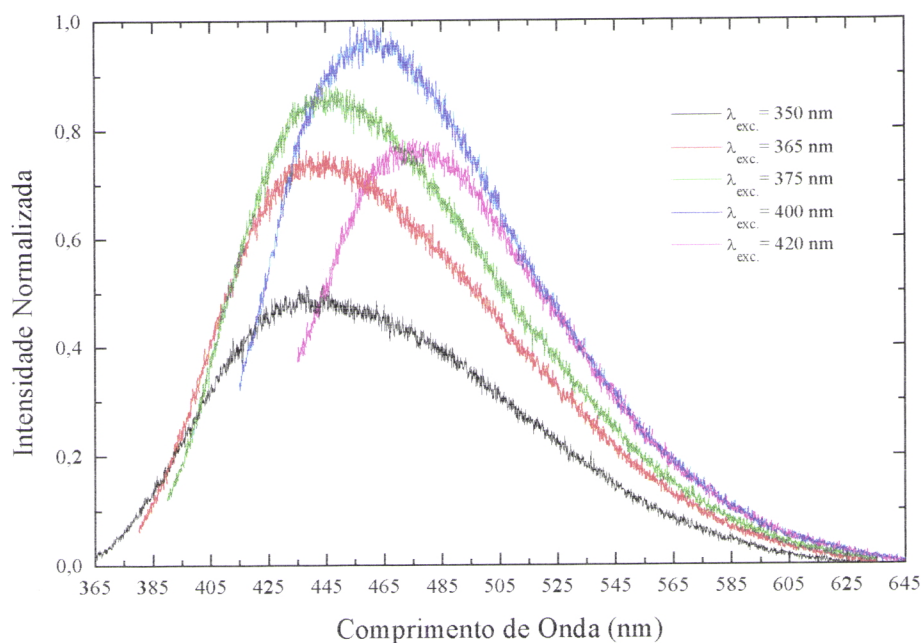


Figura 4.7 - Espectro de emissão a 14 K da amostra U(2000) ( $\lambda_{exc.} = 350$  nm).

É conhecido que os materiais baseados em silício, tal como o silício poroso [24-27,109], o organopolisileno [28,29], compostos derivados do siloxeno [26-28], géis de sílica [21] e o TEOS (tetraetoxisilano) [22] (um precursor muito utilizado no processo sol-gel), emitem luz numa grande gama de energias (desde o ultravioleta ao infravermelho). A energia de emissão pode relacionar-se com a dimensão do esqueleto de silício [28] e, geralmente, uma emissão na zona do azul está associada a ambientes locais de silício ricos em oxigénio [24,25].



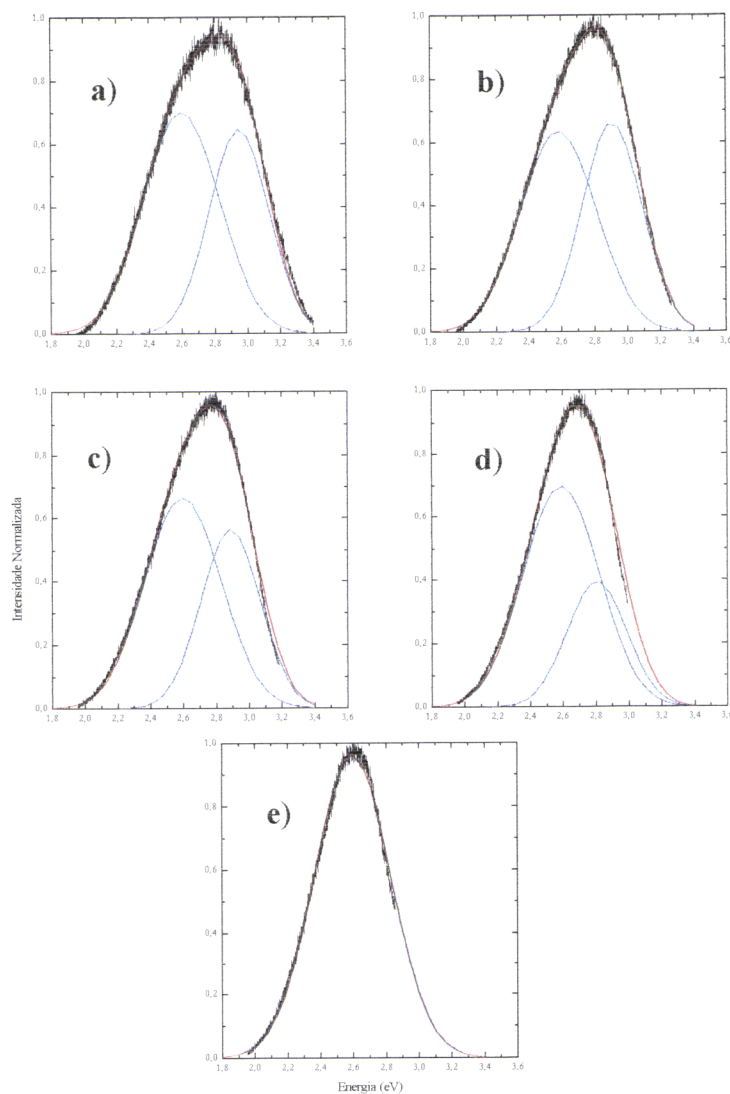
Quando se analisou a emissão em função da energia de excitação (figura 4.8), observou-se que a banda larga se deslocou para comprimentos de onda superiores (mais baixas energias), à medida que o comprimento de onda de excitação aumentou de 350 para 420 nm.



**Figura 4.8** - Espectros de emissão a 14 K da amostra U(2000) para diferentes comprimentos de onda de excitação.

A desconvolução destes espectros, mostra que a banda de emissão é resultado da sobreposição de duas curvas gaussianas, uma delas com centro em torno dos 2,6 eV, banda azul, e outra centrada aproximadamente no intervalo 2,8-2,9 eV, banda violeta (figura 4.9).

Quando se aumenta a energia de excitação, ocorre um deslocamento progressivo da posição da banda de emissão para maiores energias, manifestando a banda violeta este comportamento de forma muito mais pronunciada que a banda azul.



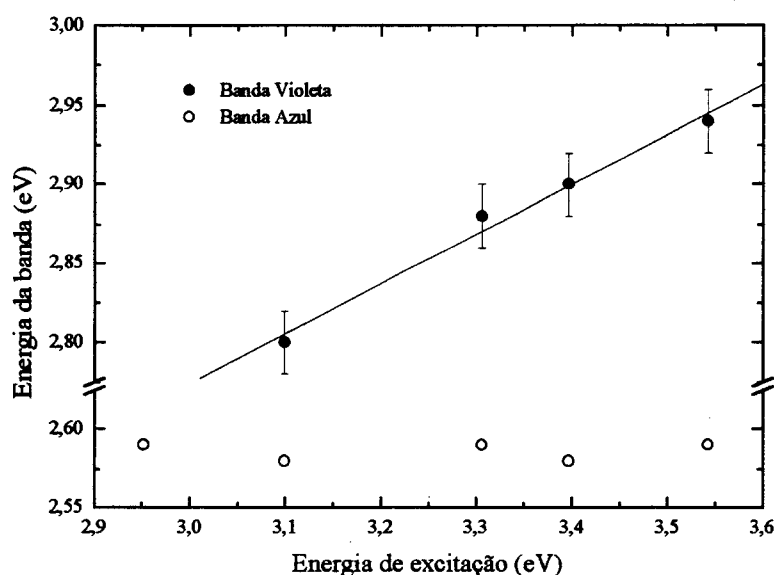
**Figura 4.9** - Ajuste do espectro de emissão a 14 K da amostra U(2000) para diferentes comprimentos de onda de excitação: **a)**  $\lambda_{\text{exc.}} = 350$  nm; **b)**  $\lambda_{\text{exc.}} = 365$  nm; **c)**  $\lambda_{\text{exc.}} = 375$  nm; **d)**  $\lambda_{\text{exc.}} = 400$  nm; **e)**  $\lambda_{\text{exc.}} = 420$  nm.

Na tabela seguinte apresenta-se a energia de cada uma das bandas, assim como as respectivas larguras (a meia altura) e área integrada. No caso do comprimento de onda de excitação igual a 420 nm, o melhor ajuste passa apenas por uma curva gaussiana, uma vez que para energias iguais ou inferiores a esta, já não é possível excitar a banda violeta, mas apenas a banda azul. Note-se que, no processo de ajuste considerou-se a largura das bandas constante já que esta é determinada essencialmente pela interacção electrão-fonão, que, em geral, é independente da energia de excitação [110].

**Tabela 4.2** - Dados relativos ao ajuste da emissão da amostra U(2000) a 14 K para diferentes comprimentos de onda de excitação (350, 365, 375, 400 e 420 nm) (u.a. unidades arbitrárias).

Excitação		Banda Azul			Banda Violeta		
$\lambda$ (nm)	E (eV)	Energia (eV)	Largura a 1/2 altura (eV)	Área (eV . u.a.)	Energia (eV)	Largura a 1/2 altura (eV)	Área (eV . u.a.)
350	3,54	2,59	0,461	0,41	2,94	0,363	0,30
365	3,40	2,58	0,461	0,37	2,90	0,363	0,30
375	3,31	2,59	0,461	0,39	2,88	0,363	0,26
400	3,10	2,58	0,461	0,40	2,80	0,363	0,18
420	2,95	2,59	0,461	0,56			

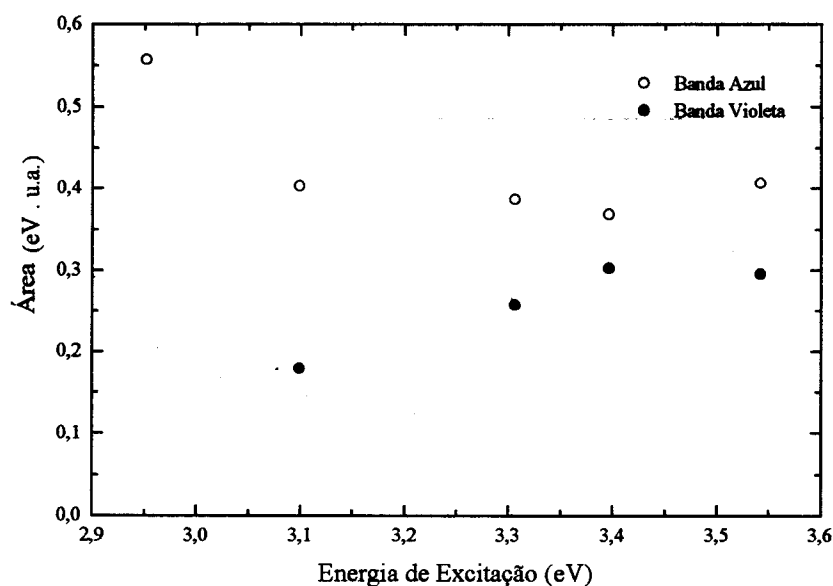
Na figura 4.10, representam-se as energias da banda azul e da banda violeta em função da energia de excitação. Observa-se distintamente um deslocamento acentuado (e linear) da posição da banda violeta para maiores energias com o aumento da energia de excitação, enquanto que a banda azul tem um comportamento praticamente constante (2,58-2,59 eV).



**Figura 4.10** - Representação da energia das bandas azul e violeta em função da energia de excitação (eV). A recta (a preto) representa o ajuste linear da energia da banda violeta à energia de excitação.

Esta variação pode ser explicada atendendo ao facto da rede híbrida apresentar o máximo de intensidade no modo de excitação em torno dos 398 nm, o qual é responsável essencialmente pela luminescência na região azul, enquanto a emissão na região violeta é da responsabilidade essencialmente do outro máximo que se observa para menores comprimentos

de onda (cerca de 371 nm), o qual, no caso da nossa rede, é menos intenso. Assim, a banda larga de emissão da rede U(2000) é essencialmente da responsabilidade da banda azul, como mostra a representação da área integrada de cada uma das gaussianas em função da energia de excitação (eV), figura 4.11.



**Figura 4.11** - Representação da área (eV . u.a.) integrada das curvas de Gauss (banda azul e banda violeta) em função da energia de excitação (eV).

Como foi afirmado anteriormente, sabe-se que para materiais baseados em silício, existem fortes evidências de que uma emissão azul está associada a ambientes locais com oxigênio [24,25]. Assim, em particular no caso dos UREASILs, poderemos inferir que estará associada às unidades Si-O da sua estrutura inorgânica.

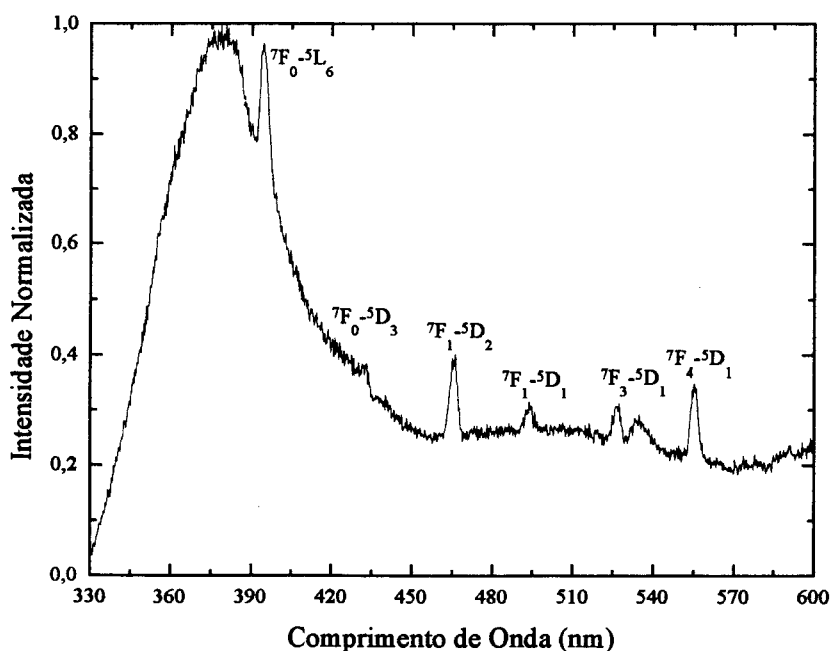
É também conhecido que os hiatos de energia para materiais baseados em silício são função da dimensão das suas unidades estruturais, de tal modo que, um aumento dessa dimensão, corresponde a uma diminuição do hiato dos valores de energia, devido à extensão das ligações conjugadas sigma ao longo da rede [22,24,25]. As energias observadas para as bandas azul e violeta (2,6 e 2,8-2,9 eV respectivamente), indicam que a estrutura inorgânica dos ureasils é essencialmente uma estrutura de sílica bidimensional. Esta estrutura local planar para a componente inorgânica dos ureasils, está de acordo com o sugerido para um outro tipo

de ormolytes denominadas ormosils [59,111]. A componente de emissão azul pode relacionar-se com domínios Si-O que apresentam maior grau de organização, enquanto as regiões Si-O mais desordenadas estarão ligadas predominantemente à componente violeta. A banda azul estará associada a domínios Si-O não alterados pelas cadeias orgânicas, enquanto a banda violeta pode relacionar-se com estruturas Si-O menos ordenadas como resultado da coordenação do polímero ao esqueleto de sílica [112].

#### 4.5.2 Rede híbrida modificada por triflato de európio

##### 4.5.2.1 Espectro de excitação

O espectro de excitação da rede U(2000) modificada por triflato de európio, caracteriza-se por apresentar uma banda larga entre os 340 e os 420 nm, correspondentes aos estados de transferência de carga ião-ligantes (ETC) [113,114], e um conjunto de riscas resultantes das transições entre os estados  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^5D_3$ ;  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_{1,2}$ ,  ${}^7F_3 \rightarrow {}^5D_1$ ,  ${}^7F_4 \rightarrow {}^5D_1$  do európio, figura 4.12.



**Figura 4.12** - Espectro de excitação a 14 K da amostra  $U(2000)_{30}Eu(CF_3SO_3)_3$  obtido com lâmpada de Tungstênio (W) e um  $\lambda_{exc.} = 617,3$  nm.

O espectro apresentado nesta figura, foi obtido com a lâmpada de tungsténio, com o objectivo de permitir uma melhor identificação das transições características destes novos materiais, observadas a partir dos 430 nm, uma vez que, algumas delas se sobrepõem às transições características do xénon (fonte luminosa também utilizada na análise da rede híbrida).

A energia da banda larga corresponde a estados de transferência de carga (*ETC*) envolvendo oxigénios, uma vez que, é conhecido que a energia dos *ETC* correspondentes a bandas deste tipo é função do tipo de ligantes, e que no caso de sistemas que envolvem európio e átomos de oxigénio como ligantes predominantes, situa-se entre os 25000-45500 cm<sup>-1</sup>, (220-400 nm) [115-123]. No entanto, noutros sistemas, tal como no caso dos electrólitos poliméricos envolvendo o POE, também com ligações Eu<sup>3+</sup>-O, ocorre o que se verificou nos sistemas UREASILs aqui analisados, ou seja, um deslocamento da banda correspondente aos *ETC*, para uma gama de energias inferior, 23529-27548 cm<sup>-1</sup>, (363-425 nm) [89,113].

No último espectro observa-se também que, as transições  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  ( $\cong 395$  nm) e  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  ( $\cong 420$  nm) se sobrepõem às transições associadas aos *ETC*.

A tabela seguinte apresenta os valores da energia (cm<sup>-1</sup>) das transições identificadas do conjunto de amostras, U(2000)<sub>n</sub>Eu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, em que n = 30, 37, 40, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 92, 184.

Tabela 4.3 - Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) das transições observadas nos espectros de excitação ( $\lambda_{\text{emi}}=617$  nm;  $T=14$  K) das amostras  $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ , ( $n = 30, 37, 40, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 92, 184$ ), e respectivas intensidades relativas.

Transição	n = 30		n = 37		n = 40	
	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	I <sub>Relativa</sub>	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	I <sub>Relativa</sub>	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	I <sub>Relativa</sub>
Rede	27047,5	100,0	27145,1	100,0	27703,1	100,0
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	25346,0	81,7	25290,2	86,9	25393,6	74,2
					24716,4	48,7
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	23885,7	24,0	23844,2	50,7	23980,2	34,1
	23832,2	24,3	23804,4	49,8	23885,7	34,1
	23465,9	19,6	22919,5	30,6	22885,9	19,0
	22777,5	12,3	22796,7	30,8	22824,8	18,6
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	21482,3	13,5	21626,8	21,8	21621,2	13,3
	21364,3	9,9	21506,3	23,4	21544,8	14,8
			21376,7	25,3	21511,9	14,9
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	20375,3	4,1	20462,0	15,6		
			20344,6	17,7		
			19832,6	15,6		
${}^7F_3 \rightarrow {}^5D_1$	18989	3,6	19042,5	15,8	19017,6	6,9
	18722,7	2,4	19008,5	16,4	18991,9	6,8
${}^7F_4 \rightarrow {}^5D_1$	18134,3	2,4	17957,5	13,9	19017,6	4,8

Transição	n = 50		n = 55		n = 60	
	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	I <sub>Relativa</sub>	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	I <sub>Relativa</sub>	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	I <sub>Relativa</sub>
Rede	26992,7	100,0	27110,6	100,0	27021,2	100,0
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	25439,5	88,9	25548,0	87,2	25422,0	92,4
	25409,1	89,0	25395,5	89,3	24756,2	72,3
	25303,0	85,1	25320,3	88,6		
	24785,6	65,3				
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	23933,2	49,7	24019,4	55,5	24083,0	58,1
	23878,9	49,8	23965,3	55,0	23934,3	57,8
	22862,9	31,0	23898,3	54,7		
	22813,9	30,2				
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	21550,8	25,1	21615,5	23,3	21556,4	29,2
	21507,2	25,1	21495,7	23,8	21393,6	33,3
	21409,6	29,8	21132,7	22,6	21159,5	26,9
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	20332,2	18,9	20334,7	16,5	20506,5	18,5
	20187,3	15,2			20486,3	18,6
${}^7F_3 \rightarrow {}^5D_1$	19045,8	12,2	19008,5	11,8	19029,1	13,6
	19011,8	12,5				
${}^7F_4 \rightarrow {}^5D_1$	18018,7	8,7	17980,4	10,5	18253,2	9,8

Tabela 4.3 - (continuação)

Transição	n = 70		n = 80		n = 90	
	E (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>Relative</sub>	E (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>Relative</sub>	E (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>Relative</sub>
Rede	27055,5	100,0	26269,5	100,0	27446,1	100,0
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> L <sub>6</sub>	25376,8	83,4	25275,5	99,3	25957,2	84,7
	25331,2	83,6				
	25241,1	81,8				
	25196,5	80,8				
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>3</sub>	23907,4	49,8	23851,5	65,8	24201,9	58,2
	23840,2	49,9	23798,8	65,5	24147,0	57,7
<sup>7</sup> F <sub>1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>2</sub>	21556,4	23,4	21588,0	41,7	21765,2	44,3
	21523,4	23,4	21479,5	39,0	21621,6	53,1
	21127,8	22,0	21139,9	38,7	21382,6	44,4
<sup>7</sup> F <sub>1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	20359,1	15,8	20472,1	27,3	20547,0	38,0
	20271,6	15,1	20452,4	27,2	20527,1	38,0
			19854,3	25,4		
<sup>7</sup> F <sub>3</sub> → <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	18994,8	9,7	19024,1	21,3	19229,7	24,0
					19195,0	23,8
<sup>7</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	18005,7	6,5	17999,2	15,7	18202,3	15,6

Transição	n = 92		n = 184	
	E (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>Relative</sub>	E (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>Relative</sub>
Rede	27678,6	100,0	27128,2	100,0
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> L <sub>6</sub>	25264,6	66,5	25533,0	88,1
	25219,4	68,0	25425,9	87,0
	25175,0	68,5	25365,3	87,4
	25115,5	65,8	25320,3	88,3
<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>3</sub>	23729,9	36,0	23898,3	55,9
	23690,5	36,3	23857,8	55,7
			23831,1	55,7
<sup>7</sup> F <sub>1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>2</sub>	21222,9	40,1	21626,8	19,3
	21003,1	36,4	21506,3	20,0
			21143,0	17,4
<sup>7</sup> F <sub>1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	20205,7	28,7	20344,6	11,4
	20167,4	29,2	20315,3	11,9
	20139,0	27,8		
<sup>7</sup> F <sub>3</sub> → <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	18972,5	17,2	19008,5	6,6
<sup>7</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> D <sub>1</sub>	17926,3	10,2	18026,1	4,6



Os espectros de excitação obtidos para a rede híbrida modificada por triflato de európio,  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$  com  $n = 30, 37, 40, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 92$  e  $184$ , mostram um comportamento geral similar. As diferenças estão ao nível da intensidade relativa das transições intra- $4f^N$  e da energia máxima dos *ETC*, as quais variam com o valor de  $n$  (tabela 4.3).

A análise da energia para a qual se verifica o máximo da banda *ETC*, permite agrupar as amostras analisadas em três grupos; um primeiro de mais baixa energia, em torno dos  $3,26$  eV ( $\cong 381$  nm), composto apenas pela amostra com  $n = 80$ , um segundo para energia intermédia, entre os  $3,32$  e  $3,37$  eV ( $\cong 374$  e  $368$  nm), composto pelas amostras de  $n = 30, 37, 50, 55, 60, 70, 184$  e um terceiro para energia superior a  $3,40$  eV ( $\cong 364$  nm), para  $n = 40, 90, 92$  (ver tabela 4.3 e figura 4.13).

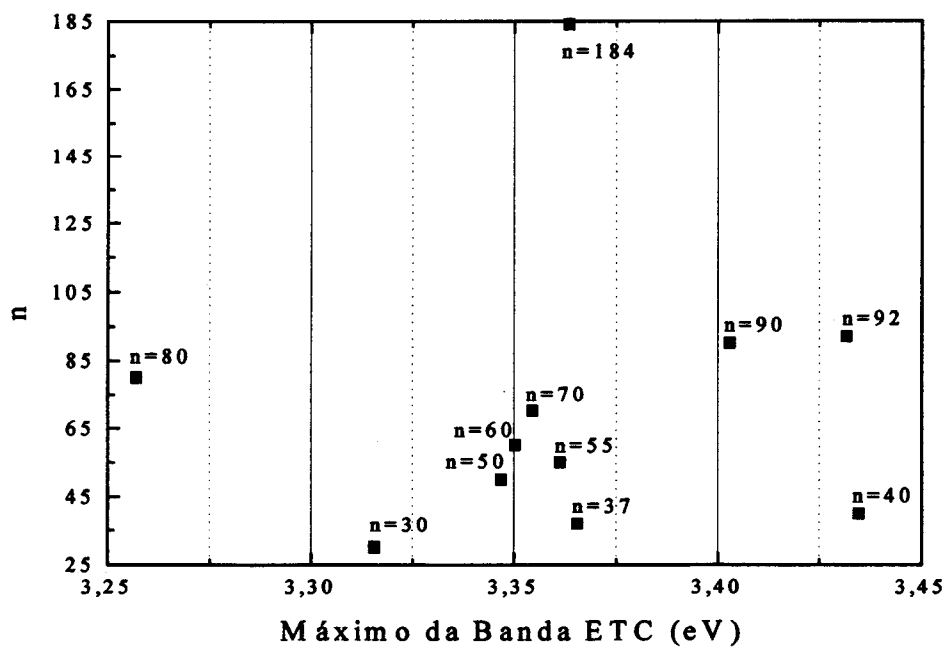
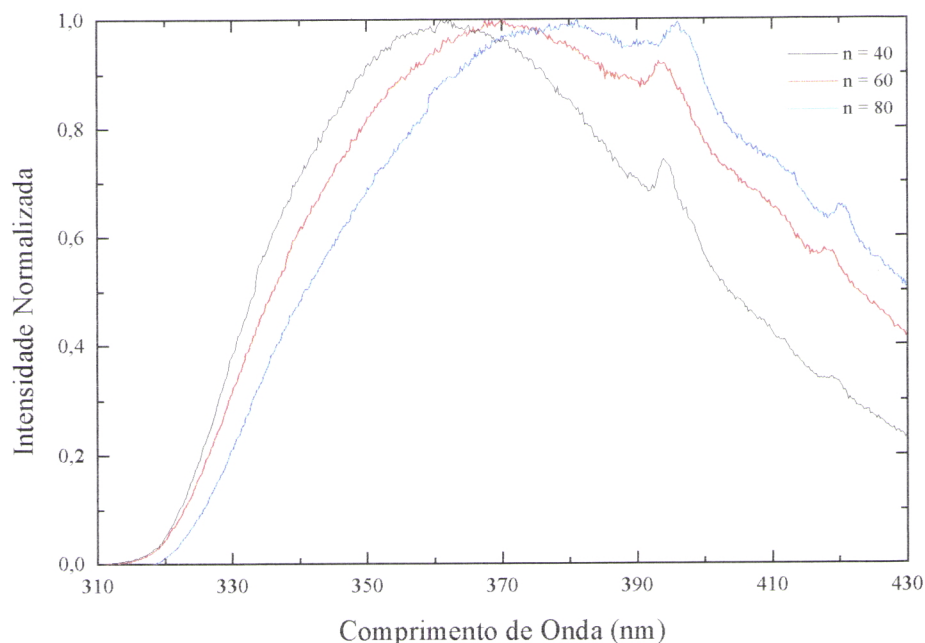


Figura 4.13 - Representação de  $n$  em função do máximo da banda *ETC* (eV).

Na figura seguinte, apresentam-se os espectros de excitação de três das amostras representativas desses grupos,  $n = 40, 60, 80$ , mostrando-se claramente, a variação da posição do máximo da banda de transferência de carga.



**Figura 4.14** - Espectro de excitação (lâmpada de Xe) a 14 K das amostras  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ , ( $\lambda_{emis.} = 617$  nm), com  $n = 40, 60, 80$ .

O facto da energia máxima dos *ETC* e também a intensidade relativa das transições intra- $4f^N$ , variar com o valor de  $n$ , pode ser interpretado à luz de uma modificação do valor efectivo de carga de valência do európio, devido a alterações na posição e/ou no número de primeiros vizinhos do ião, assim como na carga de valência efectiva destes (entende-se por primeiros vizinhos, os ligantes que se encontram na primeira esfera de coordenação do ião  $Eu^{3+}$  [87,89]). Esta interpretação assenta no facto de se saber que quanto maior for carga de valência de um ião terra-rara, maior serão os valores das frequências de transição dos estados *ETC* [124].

Assim:

- para as amostras  $n = 40, 90, 92$ , a banda de *ETC* situa-se na zona de menor comprimento de onda (maior energia); consequentemente, o ião európio apresenta maior carga de valência efectiva;

- para a amostra  $n = 80$ , a banda de *ETC* situa-se na zona de maior comprimento de onda (menor energia); em consequência, o ião európio apresenta menor carga de valência efectiva;

- as amostras  $n = 30, 37, 50, 55, 60, 70, 184$ , situam-se, relativamente às anteriores, numa zona de comprimento de onda intermédia, o que se traduz por valores de carga de valência efectiva para o ião  $\text{Eu}^{3+}$  que se situarão entre os dois casos anteriores.

Estas conclusões permitem afirmar que:

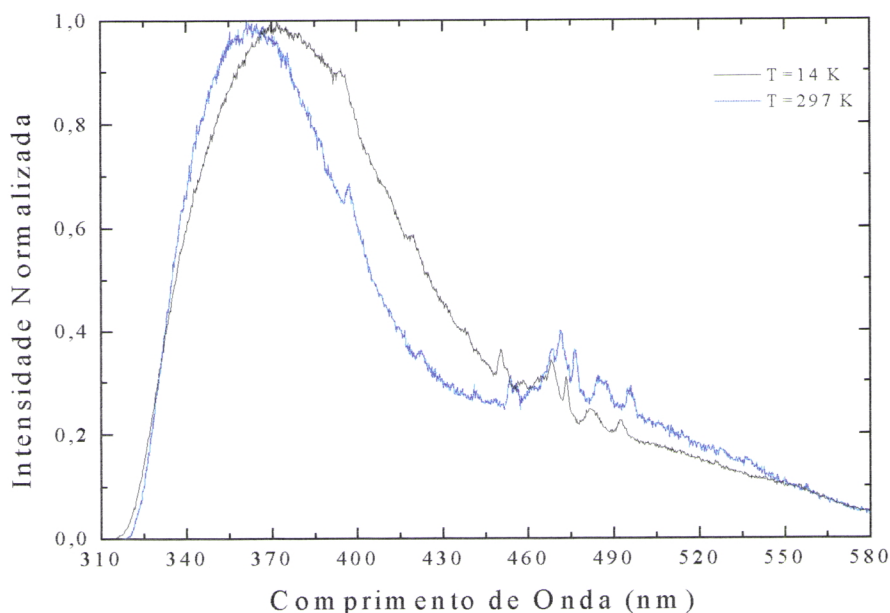
- as amostras  $n = 40, 90, 92$ , apresentam um número de vizinhos em torno do ião lantanídeo menor, e/ou estes encontram-se mais afastados e/ou a sua carga de valência é menor;

- a amostra  $n = 80$ , apresenta um número de vizinhos em torno do ião lantanídeo maior, e/ou estes encontram-se mais próximos, e/ou a sua carga de valência é maior;

- as amostras  $n = 30, 37, 50, 55, 60, 70, 184$ , apresentam um número de vizinhos em torno do ião lantanídeo intermédio, e/ou estes encontram-se em posições intermédias, e/ou a sua carga de valência é intermédia, relativamente às situações anteriores.

Nas amostras analisadas verificou-se que um aumento da temperatura de cerca de 14 K para valores da ordem dos 300 K, provocou uma redução média na intensidade da banda correspondente aos *ETC* da ordem dos sessenta por cento (60%), assim como na intensidade do conjunto das transições  $\text{intra-}4f^N$  (figura 4.15).

Observa-se que, de um modo geral, todas as transições identificadas a 14 K se continuam a poder observar quando se eleva a temperatura. A existência de alguma sobreposição das transições  $\text{intra-}4f^N$  com as riscas características do xénon, mantêm-se entre os 440 e os 480 nm, assim como a sobreposição das transições  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  e  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  com os *ETC*.



**Figura 4.15** - Espectros de excitação da amostra  $U(2000)_{92}Eu(CF_3SO_3)_3$ , ( $\lambda_{emi.}=617$  nm), obtidos a temperaturas diferentes ( $T = 14, 297$  K). Os espectros foram normalizados relativamente à intensidade máxima da banda dos *ETC*, obtida a 14 K.

#### 4.5.2.2 Espectro de emissão

No início do estudo da emissão destes materiais, analisou-se a influência da água <sup>28</sup> na emissão das amostras (figura 4.16), à qual estão associadas as desexcitações não radiativas do ião  $Eu^{3+}$ , via osciladores do grupo OH (sabe-se que quando um ião lantanídeo está coordenado a grupos OH, a eficiência dos processos radiativos decresce devido ao aumento das desexcitações não radiativas no interior dos multipletos via acoplamento com os níveis vibracionais dos osciladores OH) [125-127]. Verificou-se que a forma do espectro, assim como a energia das transições identificadas, eram praticamente independentes do número de moléculas de água presentes na razão *percursor:etanol:água*, como se pode ver na figura 4.16. No entanto, as amostras sintetizadas com 1,5 moléculas de água, apresentavam em geral, espectros de melhor definição.

<sup>28</sup> Note-se que, directamente dependente da quantidade de água, está a viabilidade de síntese do material, i.e., é necessário estabelecer um compromisso entre a quantidade necessária à síntese e simultaneamente a sua influência na luminescência.

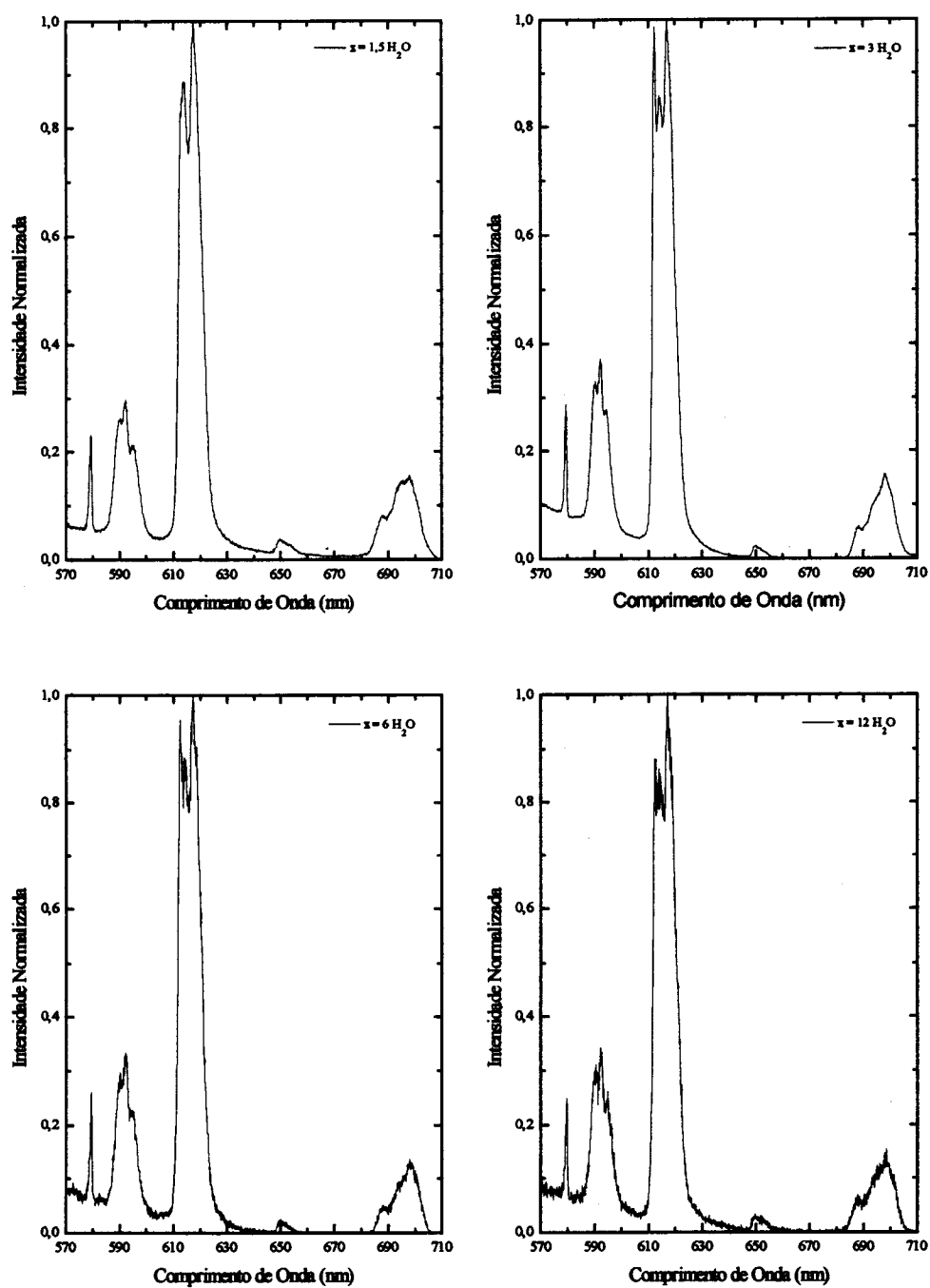
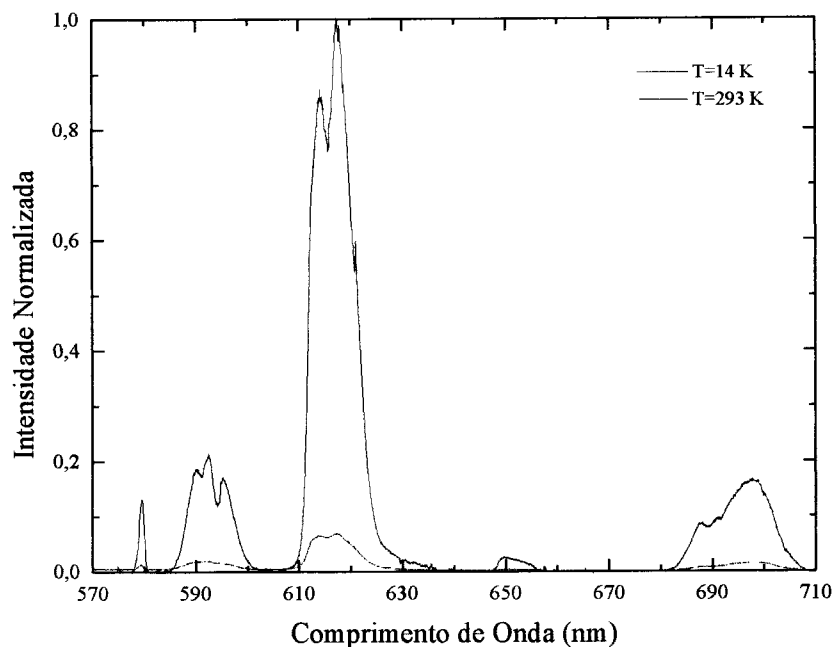


Figura 4.16 - Espectro de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=375 \text{ nm}$ ), a 14 K, da amostra  $\text{U}(2000)_{40}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ , com diferentes razões precursor:etanol:água, (1 ICPTES : 4 EtOH : x  $\text{H}_2\text{O}$  ; x=1,5; 3; 6; 12).

Quando se fez variar a temperatura entre 14 e 300 K, observou-se, tal como no caso dos espectros de excitação, que todas as transições observadas a baixas temperaturas se continuam a poder identificar a temperaturas mais elevadas. Para a amostra  $U(2000)_{55}Eu(CF_3SO_3)_3$ , observou-se, por exemplo, uma redução na intensidade das diferentes transições da ordem dos noventa por cento (90%), figura 4.17.



**Figura 4.17** - Espectros de emissão da amostra  $U(2000)_{55}Eu(CF_3SO_3)_3$ , ( $\lambda_{exc.}=635$  nm), para temperaturas diferentes ( $T = 14, 293$  K), normalizados relativamente à intensidade máxima da componente mais intensa da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  dos dois ensaios (o de  $T = 14$  K).

Os espectros de emissão das amostras  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ , caracterizam-se por apresentar uma banda larga entre os 400 e os 610 nm, e um conjunto de riscas estreitas e bem definidas, as quais foram identificadas como transições entre o primeiro nível do primeiro quinteto excitado,  ${}^5D_0$ , e os cinco primeiros níveis do septeto fundamental,  ${}^7F_{0,1,2,3,4}$ .

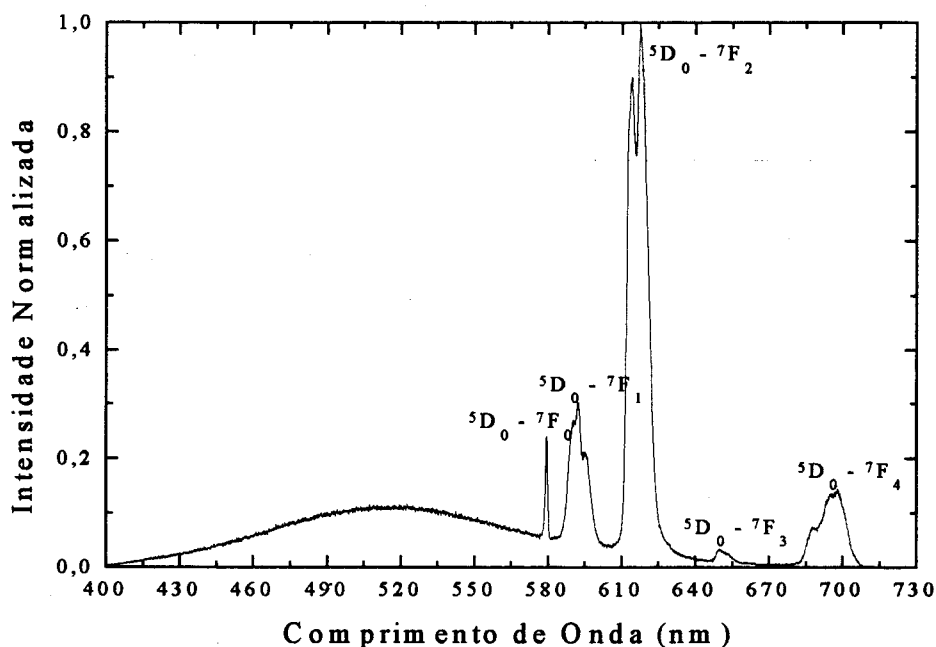


Figura 4.18 - Espectro de emissão a 14 K da amostra  $U(2000)_{40}Eu(CF_3SO_3)_3$ , ( $\lambda_{exc.} = 375$  nm; comprimento máximo para a emissão do  $Eu^{3+}$ ).

Na tabela 4.4, apresenta-se as energias (em  $cm^{-1}$ ) e as intensidades relativas das riscas espectrais observadas nos espectros de emissão das amostras  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ , em que  $n = 30, 37, 40, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 92, 184$ . As intensidades relativas foram normalizadas relativamente à risca de maior intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Por sua vez, a tabela 4.5, é composta pela energia dos níveis de Stark, assim como dos correspondentes centros de gravidade para os estados  ${}^7F_{0, 1, 2, 3, 4}$  e  ${}^5D_0$ , das amostras  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ , já referidas.

**Tabela 4.4** - Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) das transições observadas nos espectros de emissão das amostras  $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  ( $n = 30, 37, 40, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 92, 184$ ). A intensidade relativa ( $I_{\text{Relativa}}$ ), está normalizada relativamente à intensidade da componente mais intensa da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

Transição	n = 30		n = 37		n = 40	
	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_{\text{Relativa}}$	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_{\text{Relativa}}$	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_{\text{Relativa}}$
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17262,2	26,2	17257,7	8,9	17260,7	21,0
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	16962,1	36,0	16943,4	20,6	16942,0	23,0
	16883,3	42,8	16883,3	24,4	16886,2	26,9
	16796,8	30,6	16802,5	15,7	16796,8	17,6
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	16329,2	100,0	16319,9	78,9	16315,9	82,3
	16288,0	97,5	16285,3	86,5	16290,6	89,0
	16276,0	96,2	16282,7	86,6	16284,0	88,5
	16208,8	96,5	16197,0	100,0	16195,6	100,0
	16166,8	80,2	16169,5	89,4	16169,5	91,4
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	15417,8	1,9	15413,1	2,0	15416,6	2,1
	15403,6	2,6	15400,0	2,6	15397,6	2,9
	15387,0	2,9	15389,4	2,6	15385,8	2,8
	15374,0	2,9	15369,2	2,5	15349,2	2,3
	15332,7	2,4	15349,2	2,2	15315,1	1,9
	15310,4	2,3	15326,8	1,9	15297,5	1,6
	15266,0	1,5	15268,3	1,0	15268,3	1,0
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	14526,4	12,5	14533,8	7,6	14541,2	8,5
	14472,8	15,8	14485,4	7,6	14512,7	7,9
	14436,3	20,2	14460,3	8,6	14473,9	9,3
	14400,9	24,3	14419,6	12,6	14422,7	14,5
	14385,4	25,3	14392,6	14,0	14391,6	16,3
	14334,9	33,6	14378,1	14,2	14371,9	16,3
	14315,4	36,4	14321,5	15,2	14330,8	17,2
	14299,0	36,8	14280,6	11,9	14306,2	15,9
	14251,1	27,3	14246,0	7,6	14282,7	13,6

Transição	n = 50		n = 55		n = 60	
	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_{\text{Relativa}}$	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_{\text{Relativa}}$	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_{\text{Relativa}}$
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17254,8	15,8	17251,8	7,2	17253,3	19,7
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	16937,7	19,6	16942,0	18,2	16943,4	22,3
	16883,3	23,2	16876,2	21,9	16876,2	26,3
	16812,4	13,3	16802,5	14,4	16812,4	17,6
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	16322,5	78,9	16318,5	69,1	16322,5	81,1
	16285,3	84,3	16280,0	84,2	16278,7	84,3
	16281,3	84,4	16276,0	84,8	16270,7	83,6
	16200,9	100,0	16199,6	100,0	16199,6	100,0
	16162,9	86,6	16160,3	83,1	16173,4	87,3
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	15417,8	1,5	15419,0	1,2	15410,7	1,7
	15389,4	2,6	15398,8	2,8	15389,4	2,5
	15371,6	2,5	15375,2	2,7	15374,0	2,4
	15346,8	2,2	15338,6	2,2	15349,2	2,0
	15333,9	2,0	15315,1	1,9	15306,9	1,6
	15311,6	1,8	15298,7	1,8	15294,0	1,3
	15281,2	1,3	15276,5	1,4	15268,3	0,9
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	14538,1	8,0	14532,8	9,1	14540,2	7,4
	14483,3	8,2	14468,6	10,0	14473,9	7,7
	14461,3	9,1	14436,3	13,1	14417,5	12,2
	14416,5	13,8	14416,5	14,7	14394,7	13,5
	14393,7	15,2	14388,5	16,8	14378,1	14,0
	14373,0	15,7	14373,0	17,2	14342,1	15,5
	14322,5	17,4	14322,5	18,2	14322,5	16,1
	14308,2	16,7	14275,5	13,9	14282,7	12,7
	14281,6	13,9	14247,0	10,0	14260,2	10,3



Tabela 4.4 - (continuação)

Transição	n = 70		n = 80		n = 90	
	E (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>Relativa</sub>	E (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>Relativa</sub>	E (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>Relativa</sub>
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	17256,3	16,1	17251,8	15,7	17251,8	19,5
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub>	16953,5	20,6	16947,7	18,5	16944,8	24,5
	16880,5	23,4	16879,1	22,3	16876,2	28,5
	16796,8	16,4	16808,1	15,6	16813,8	19,3
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>	16322,5	78,9	16326,5	75,8	16329,2	91,1
	16288,0	85,8	16277,4	83,1	16284,0	86,3
	16280,0	85,3	16273,4	83,2	16277,4	86,6
	16200,9	100,0	16202,2	100,0	16202,2	100,0
	16166,8	90,5	16164,2	82,1	16164,2	84,4
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub>	15405,9	2,1	15409,5	1,9	15398,8	2,6
	15396,5	2,4	15397,6	2,5	15382,2	2,8
	15381,1	2,3	15371,6	2,3	15365,7	2,5
	15353,9	2,1	15344,5	2,0	15339,8	2,2
	15338,6	1,8	15309,2	1,6	15311,6	1,9
	15323,3	1,7	15284,7	1,2	15290,5	1,7
	15287,0	1,3	15268,3	0,8	15274,2	1,3
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub>	14540,2	5,9	14538,1	5,6	14543,3	6,1
	14507,5	5,3	14515,9	5,1	14518,0	5,8
	14472,8	6,2	14468,6	6,6	14478,1	6,9
	14431,1	8,7	14417,5	9,6	14448,8	7,9
	14391,6	10,6	14395,7	10,6	14426,9	9,6
	14374,0	11,0	14361,6	12,2	14366,8	12,5
	14323,6	12,3	14321,5	14,4	14312,3	16,4
	14309,2	12,2	14305,1	14,0	14270,4	13,2
	14276,5	9,7	14280,6	11,6	14250,1	10,7

Transição	n = 92		n = 184	
	E (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>Relativa</sub>	E (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>Relativa</sub>
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	17254,8	5,6	17259,2	7,5
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub>	16936,2	17,3	16946,3	17,6
	16879,1	20,2	16881,9	21,1
	16803,9	14,0	16808,1	14,1
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>	16317,2	69,2	16318,5	80,7
	16284,0	84,8	16288,0	85,7
	16278,7	85,0	16276,0	84,0
	16203,5	100,0	16197,0	100,0
	16161,6	85,8	16170,8	89,5
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub>	15410,7	2,1	15413,1	1,9
	15396,5	2,7	15388,2	2,5
	15369,2	2,6	15356,3	2,3
	15322,1	1,9	15329,2	2,0
	15305,7	1,6	15312,8	1,8
	15294,0	1,5	15296,4	1,6
	15276,5	1,2	15277,7	1,3
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub>	14542,3	7,6	14537,0	10,0
	14493,8	7,9	14474,9	10,8
	14471,8	8,8	14459,2	11,7
	14422,7	11,9	14418,6	17,5
	14398,8	13,3	14396,8	18,9
	14377,1	14,3	14375,0	19,3
	14314,3	15,2	14335,9	20,9
	14273,5	11,8	14320,5	21,2
	14244,0	8,1	14295,9	18,4

**Tabela 4.5 - Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) das componentes de Stark identificadas, dos níveis  ${}^7F_{0,1,2,3,4}$ , e  ${}^5D_0$  correspondentes centros de gravidade (C.G.) para as amostras  $U(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ , ( $n = 30, 37, 40, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 92, 184$ ).**

Nível	n = 30	n = 37	n = 40	n = 50	n = 55	n = 60	
	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$	
${}^7F_0$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
${}^7F_1$	300,1	314,3	318,7	317,1	309,8	309,9	
	378,9	374,4	374,5	371,4	375,6	377,1	
	465,4	455,3	463,9	442,4	449,3	440,9	
	C.G.	381,5	381,3	385,7	377,0	378,2	375,9
${}^7F_2$	933,0	937,9	944,8	932,2	933,3	930,7	
	974,2	972,4	970,1	969,4	971,8	974,6	
	986,2	975,1	976,7	973,4	975,7	982,5	
	1053,4	1060,8	1065,1	1053,9	1052,2	1053,7	
	1095,4	1088,3	1091,3	1091,8	1091,5	1079,9	
C.G.	1008,4	1006,9	1009,6	1004,2	1004,9	1004,3	
${}^7F_3$	1844,4	1844,7	1844,1	1836,9	1832,8	1842,6	
	1858,6	1857,7	1863,1	1865,4	1853,0	1863,9	
	1875,2	1868,4	1874,9	1883,2	1876,6	1879,3	
	1888,2	1888,5	1911,5	1907,9	1913,2	1904,1	
	1929,5	1908,6	1945,6	1920,9	1936,7	1946,4	
	1951,8	1930,9	1963,2	1943,2	1953,1	1959,3	
	1996,2	1989,4	1992,4	1973,6	1975,3	1984,9	
C.G.	1906,3	1898,3	1913,5	1904,4	1905,8	1911,5	
${}^7F_4$	2735,8	2723,9	2719,5	2716,7	2719,0	2713,1	
	2789,4	2772,3	2748,0	2771,5	2783,2	2779,4	
	2825,9	2797,5	2786,8	2793,5	2815,5	2835,7	
	2861,3	2838,1	2838,0	2838,3	2835,3	2858,6	
	2876,8	2865,1	2869,1	2861,1	2863,3	2875,1	
	2927,3	2879,6	2888,8	2881,8	2878,8	2911,2	
	2946,8	2936,2	2930,0	2932,2	2929,2	2930,7	
	2963,2	2977,1	2954,6	2946,6	2976,3	2970,6	
	3011,1	3011,7	2978,1	2973,1	3004,7	2993,0	
	C.G.	2882,0	2866,8	2857,0	2857,2	2867,3	2874,2
	${}^5D_0$	17262,2	17257,7	17260,7	17254,8	17251,8	17253,3

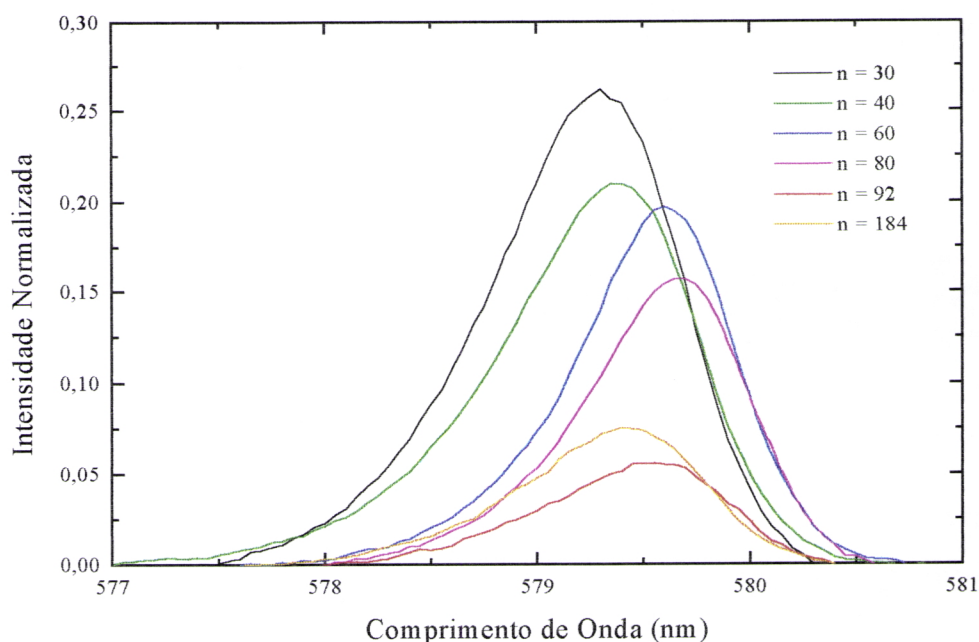
Tabela 4.5 - (continuação)

Nível	n = 70	n = 80	n = 90	n = 92	n = 184
	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{Stark}} (\text{cm}^{-1})$
${}^7F_0$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
${}^7F_1$	302,8	304,1	306,9	318,5	313,0
	375,8	372,7	375,6	375,7	377,3
	459,4	443,7	438,0	450,9	451,1
C.G.	379,3	373,5	373,5	381,7	380,5
${}^7F_2$	933,7	925,3	922,6	937,6	940,7
	968,3	974,4	967,8	970,8	971,3
	976,2	978,4	974,4	976,1	983,2
	1055,4	1049,6	1049,6	1051,3	1062,3
	1089,4	1087,6	1087,6	1093,2	1088,5
C.G.	1004,6	1003,0	1000,4	1005,8	1009,2
${}^7F_3$	1850,4	1842,3	1853,0	1844,1	1846,2
	1859,8	1854,1	1869,5	1858,3	1871,1
	1875,2	1880,2	1886,1	1885,5	1903,0
	1902,4	1907,3	1912,0	1932,6	1930,0
	1917,7	1942,5	1940,2	1949,0	1946,5
	1933,0	1967,1	1961,3	1960,7	1962,9
	1969,3	1983,4	1977,6	1978,3	1981,6
C.G.	1901,1	1911,0	1914,2	1915,5	1920,2
${}^7F_4$	2716,1	2713,7	2708,5	2712,5	2722,2
	2748,8	2735,9	2733,8	2761,0	2784,3
	2783,4	2783,2	2773,7	2783,0	2800,0
	2825,2	2834,3	2803,0	2832,0	2840,7
	2864,7	2856,1	2824,9	2855,9	2862,5
	2882,2	2890,2	2885,0	2877,7	2884,2
	2932,7	2930,3	2939,5	2940,4	2923,3
	2947,0	2946,7	2981,4	2981,3	2938,7
	2979,7	2971,2	3001,7	3010,8	2963,3
	C.G.	2853,3	2851,3	2850,2	2861,6
${}^5D_0$	17256,3	17251,8	17251,8	17254,8	17259,2

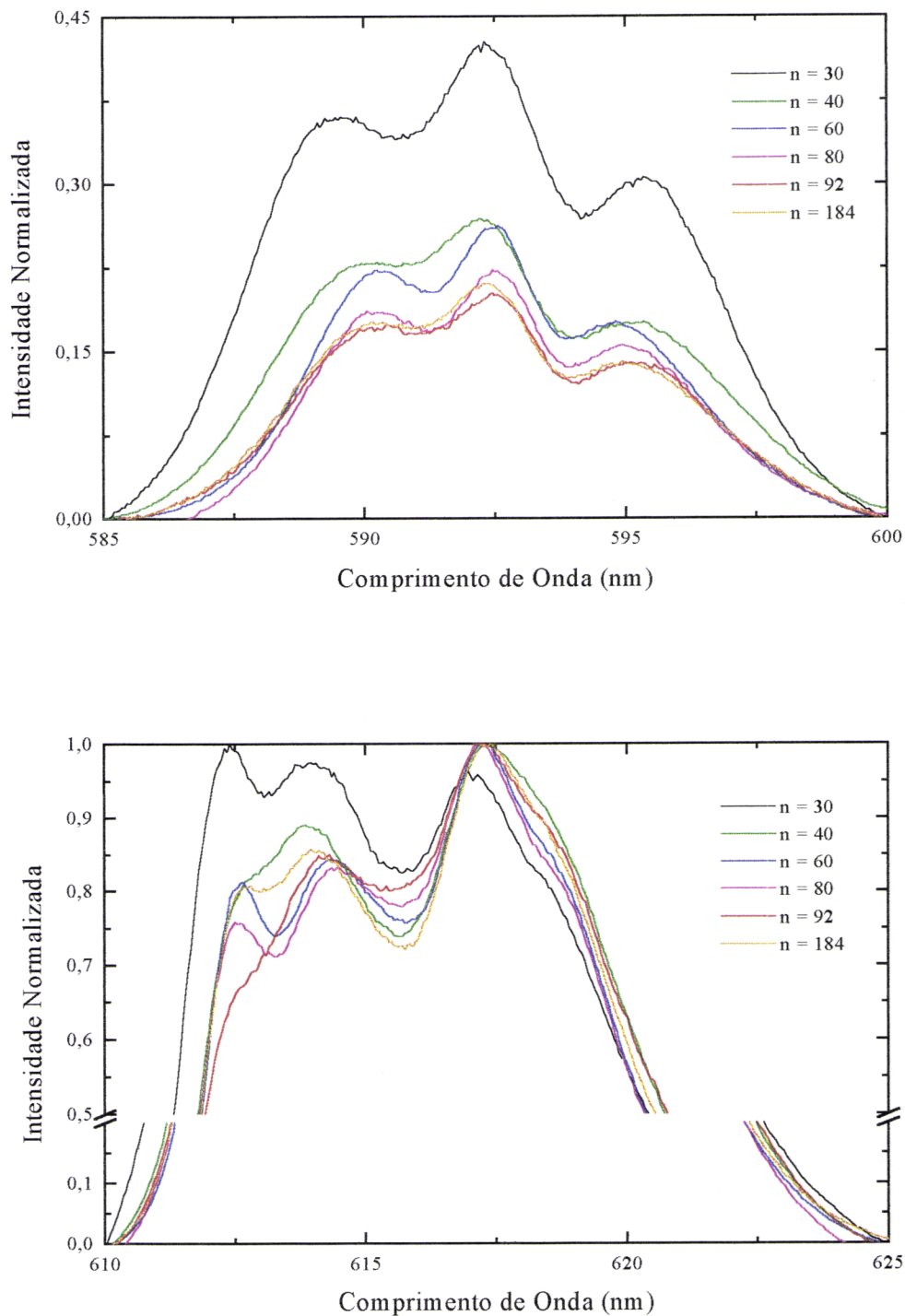
Com base nas figuras 4.19, 4.20 e 4.21, em que se faz a representação das transições entre os estados  ${}^5D_0$  e  ${}^7F_{0,1,2,3,4}$ , observa-se que a largura das riscas é da ordem das dezenas de  $\text{cm}^{-1}$ , o que as torna inferiores quando comparadas com as que surgem nos espectros que envolvem o ião európio noutros sólidos desordenados, como é o caso de vidros modificados

por sais de európio [128]. Estes resultados indicam que a ordem local da coordenação  $\text{Eu}^{3+}$  - ligantes nestas redes, deverá estender-se para lá da primeira esfera de coordenação [86,88].

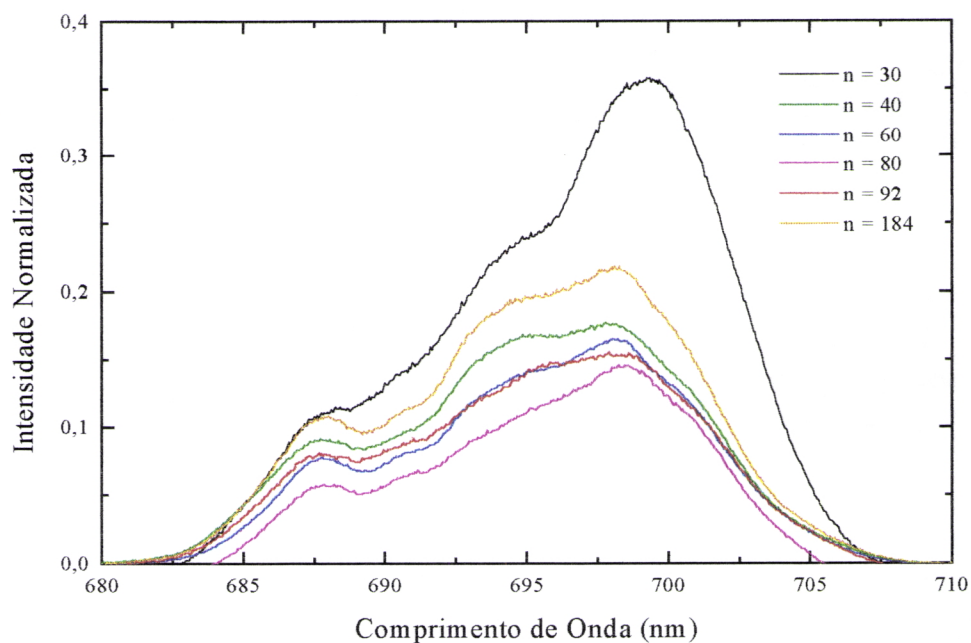
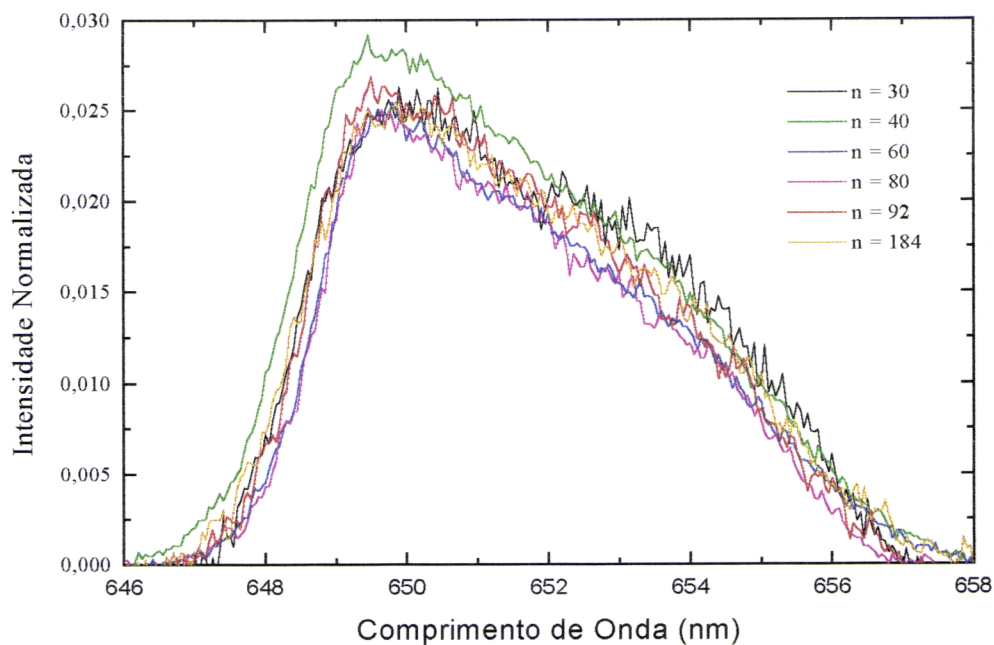
A análise da emissão em função de  $n$ , mostra espectros com a mesma forma geral. Podemos confirmar isso, por observação das figuras seguintes em que se visualizam as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$  (figura 4.19, 4.20, 4.21), para as amostras  $n = 30, 40, 60, 80, 92, 184$ , a título de exemplo. Além disto, verifica-se também que as diferentes transições ocorrem sempre para valores muito semelhantes de energia, independentemente do valor de  $n$ . Pela análise feita, apurou-se que no caso da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , a variação de energia foi de cerca de  $10,4 \text{ cm}^{-1}$ , e que no caso das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (relativamente à sua componente mais intensa), as variações de energia foram respectivamente de  $10,0; 133,6; 16,6$  e  $31,8 \text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente. Nos espectros seguintes, constata-se ainda que, as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,4}$ , apresentam maior intensidade relativa (em relação à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , relativamente à qual todos os espectros foram normalizados), para a amostra  $n = 30$ . Assim como, é visível a maior intensidade da primeira componente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , para a mesma amostra.



**Figura 4.19** - Visualização da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  nos espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}} = 375 \text{ nm}$ ) a 14 K das amostras  $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  com  $n = 30, 40, 60, 80, 92, 184$ . Normalizada relativamente à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .



**Figura 4.20** - Visualização da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  nos espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}} = 375 \text{ nm}$ ) a 14 K das amostras  $U(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  com  $n = 30, 40, 60, 80, 92, 184$ . Normalizada relativamente à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .



**Figura 4.21** - Visualização da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  nos espectros de emissão ( $\lambda_{exc.} = 375$  nm) a 14 K das amostras  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$  com  $n = 30, 40, 60, 80, 92, 184$ . Normalizada relativamente à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .



#### 4.5.2.2.1 Correlação entre a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e a carga total dos ligandos e o número máximo de coordenação

A análise da emissão das amostras  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$  revelou a existência de um desvio na energia da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , com a variação do valor de  $n$ . Este facto, já antes detectado por outros autores [129-131], aquando da análise de materiais (orgânicos e inorgânicos) envolvendo európio, foi alvo, por parte destes, de várias tentativas de interpretação (via empírica).

O trabalho de *Albin e Horrocks* [129] relaciona os valores conhecidos da energia ( $cm^{-1}$ ) da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , com a carga total dos ligandos do ião  $Eu^{3+}$  num conjunto de complexos de európio trivalente, no estado sólido e em solução, tendo conduzido à seguinte relação empírica:

$$\nu = -0,76p^2 + 2,29p + 17273 \quad (4.2)$$

Por outro lado, os autores *Choppin e Wang* [130] relacionam o desvio apresentado pela referida transição,  $\Delta\nu$ , com o número máximo de coordenação (de ligandos),  $CN_L$ , para um conjunto de complexos orgânicos, para os quais se conhece a frequência da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , e o valor respectivo de  $CN_L$ . Representando os desvios da frequência da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , observados para as várias amostras relativamente à frequência do ião európio aquoso,  $Eu(III)_{aq.}^{3+}$ , em função de  $CN_L$ , obtiveram a seguinte correlação linear:

$$CN_L = 0,237\Delta\nu + 0,628 \quad (4.3)$$

Seguindo os dois procedimentos abordados, fez-se o ajuste dos valores observados nos ureasils  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ ,  $n$  entre 30 e 184, para o desvio na frequência da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , às expressões 4.2 e 4.3. Nestes cálculos, apresentados na tabela 4.6, utilizou-se o valor de  $17276 \text{ cm}^{-1}$  como a energia da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  do ião európio  $Eu(III)_{aq.}^{3+}$  [130], e o valor da energia resultante do ajuste da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  a uma Gaussiana.

**Tabela 4.6** - Representação da energia da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), dos desvios de energia, ( $\text{cm}^{-1}$ ), do número máximo de coordenação,  $\text{CN}_L$ , e da carga total dos ligandos (negativa),  $p$ , em função do valor de  $n$  da amostra.

Amostra (n)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{CN}_L$	$p$
30	17264,6	11,4	3,3	-2,1
37	17259,2	16,8	4,6	-3,0
40	17262,8	13,2	3,7	-2,5
50	17258,3	17,7	4,8	-3,1
55	17255,1	20,9	5,6	-3,6
60	17254,8	21,2	5,7	-3,6
70	17259,2	16,8	4,6	-3,0
80	17253,3	22,7	6,0	-3,8
90	17254,5	21,5	5,7	-3,7
92	17257,4	18,6	5,0	-3,3
184	17260,7	15,3	4,3	-2,8

Uma análise detalhada dos resultados para as amostras  $n = 40, 60, 80$ , mostra que tanto  $\text{CN}_L$  como  $p$  aumentam à medida que  $n$  aumenta, sendo os valores de  $\text{CN}_L$  iguais a 3,7; 5,7 ; 6,0 e de  $p$  iguais a -2,5; -3,6 e -3,8, respectivamente. Os valores obtidos para  $\text{CN}_L$  e  $p$  quando a energia da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  é obtida por leitura directa no espectro de emissão (e não resultante de qualquer ajuste), condizem com os anteriores ( 4,0 ; 5,8 ; 6,1 para  $\text{CN}_L$  e -2,8; -3,8 ; -4,0 para  $p$ , respectivamente para as amostras  $n = 40, 60, 80$ ).

Segundo vários autores, este desvio pode ser atribuído ao *efeito nefelauxético* [132], que está associado ao aumento das contribuições covalentes na ligação ião-ligandos e, portanto, a uma diminuição da carga formal dos ligandos. Nesta linha, *Albin e Horrocks* [129] sugerem a existência de uma correlação entre o desvio na energia da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  e o decréscimo da sua carga formal, à medida que a carga negativa dos ligandos aumenta (no nosso caso em particular, esses devem ser os oxigénios da banda de *ETC*).

Sabendo que, para esta gama de valores de  $n$ , a distância média  $\text{Eu}^{3+}$ -primeiros vizinhos não se altera [134], estes resultados concordam inteiramente com as conclusões sugeridas na secção 4.5.2.1 (p. 63), aquando da análise da posição dos *ETC* em função de  $n$ . Esta concordância do ponto de vista qualitativo, é ilustrada pela observação de um “andamento” dos valores de  $\text{CN}_L$  e  $p$  do mesmo tipo do inferido pelo posicionamento da banda *ETC* (p. 62).

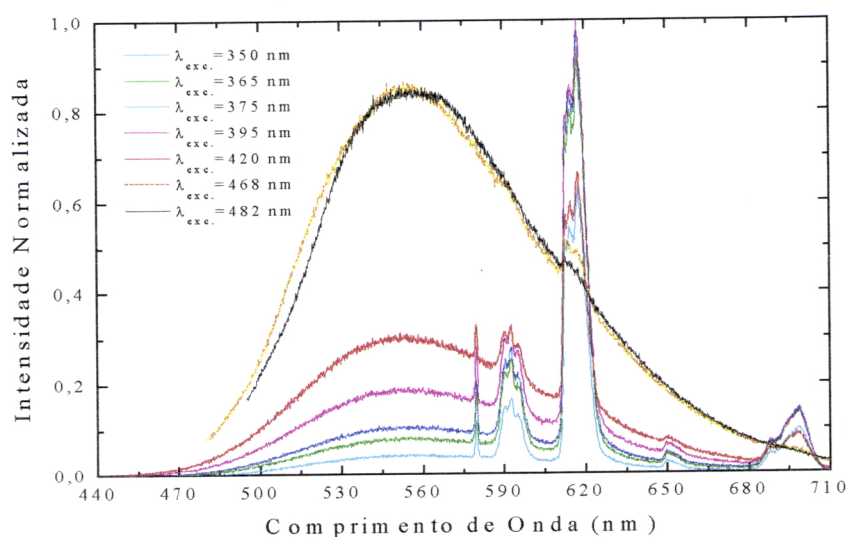


#### 4.5.2.2 Emissão em função do comprimento de onda de excitação

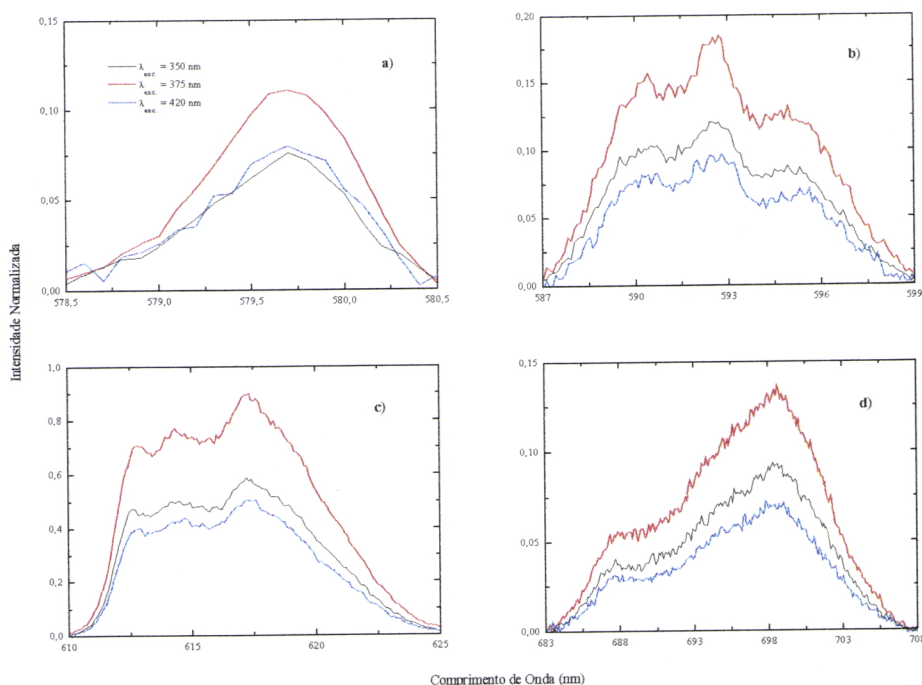
Neste ponto, analisou-se a emissão das várias amostras em função da variação do comprimento de onda de excitação. Este estudo incluiu amostras com valores de  $n$  entre os 30 e os 184, e comprimentos de onda de excitação que variaram entre os 350 e os 482 nm, consoante as amostras. Em todos os espectros, na zona das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ , foi extraída a linha de base, evitando que a interpretação dos resultados fosse influenciada pela emissão da banda larga que se estende para comprimentos de onda que se sobrepõem aos destas transições.

Todas as amostras apresentam comportamento semelhante, no que diz respeito ao número de componentes de Stark e sua intensidade relativa, quando submetidas a diferentes energias de excitação. Assim, a título de exemplo mostram-se os espectros de emissão da amostra  $U(2000)_{80}Eu(CF_3SO_3)_3$  obtidos para os comprimentos de onda de excitação de 350, 365, 375, 395, 420, 468 e 482 nm. Nesses espectros, que estão localizados entre os 440 e os 710 nm, é possível observar a zona da banda larga e as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ .

Na figura 4.23, é possível observar em maior detalhe as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,4}$  (para três comprimentos de onda de excitação, mais representativos) já corrigidas relativamente à emissão da banda larga.



**Figura 4.22** - Espectro de emissão a 14 K da amostra  $U(2000)_{80}Eu(CF_3SO_3)_3$ , para diferentes comprimentos de onda de excitação (sem subtração da linha de fundo).



**Figura 4.23** - Espectro de emissão a 14 K da amostra  $U(2000)_{80}Eu(CF_3SO_3)_3$  para diferentes comprimentos de onda de excitação: **a)**  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ; **b)**  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ; **c)**  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; **d)**  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ .

Mediante uma análise do mesmo tipo da apresentada para a amostra  $U(2000)_{80}Eu(CF_3SO_3)_3$ , foi possível concluir que a eficiência da emissão da rede, relativamente à emissão do  $Eu^{3+}$ , aumenta com o aumento do comprimento de onda de excitação (para todas as amostras). Esse aumento de eficiência, ocorre para comprimentos de onda de excitação até aos 468 nm, notando-se uma ligeira diminuição na maioria das amostras (exemplo:  $n = 40, 60, 90$ ) para comprimentos de onda de excitação superiores a esse valor (exemplo: 482 nm).

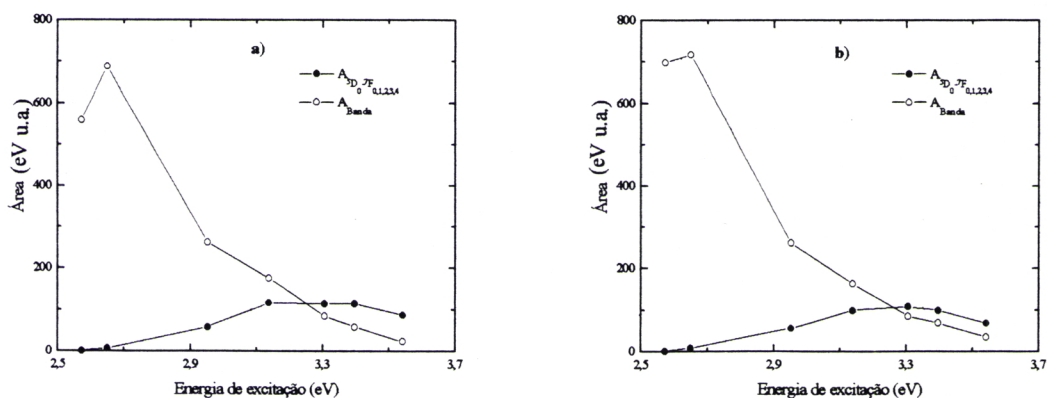
Por outro lado, a eficiência da transferência de energia da rede para o ião  $Eu^{3+}$  é máxima para o comprimento de onda de excitação de 375 nm, na grande maioria das amostras, ou então, para valores muito próximos desse (exemplo:  $n = 40$ ,  $\lambda_{exc.} = 365$  nm;  $n = 60$ ,  $\lambda_{exc.} = 395$  nm). Simultaneamente, observa-se um decréscimo acentuado nessa eficiência de transferência de energia, para comprimentos de onda de excitação iguais ou superiores aos 440 nm, daí que para estes valores de comprimento de onda, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  apresente intensidade muito baixa, e as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  desapareçam quase na totalidade.

Nas amostras analisadas, ocorreu ainda um deslocamento do máximo da emissão da rede para menores energias (maior comprimento de onda) quando o comprimento de onda de excitação aumentou, sendo esse deslocamento mais acentuado para comprimentos de onda de excitação superiores a 420 nm, fenómeno este já observado aquando da análise da rede híbrida orgânica/inorgânica (ver ponto 4.5.1.2). Tal é observável na tabela seguinte, onde são apresentados os resultados do ajuste da emissão das amostras  $n = 60, 70, 80, 90$ , para comprimentos de onda de excitação elevados (os que maximizam a intensidade da banda relativamente às transições do európio). Para energias de excitação menores, este facto traduz-se num deslocamento para energias inferiores das bandas azuis e violetas já referidas, o que por sua vez poderá ser interpretado como consequência da existência de domínios maiores de Si-O (estrutura de sílica de maiores dimensões) [112].

**Tabela 4.7** - Dados relativos ao ajuste da emissão de amostras  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ , a 14 K, ( $\lambda_{exc.} = 468$  e 482 nm).

Excitação		Energia da Banda (eV)			
$\lambda$ (nm)	E (eV)	n = 60	n = 70	n = 80	n = 90
468	2,65	2,31	2,33	2,22	2,34
482	2,57	2,29	2,29	2,21	2,30

Neste capítulo, analisou-se ainda a variação da intensidade da banda larga e das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ , assim como o seu peso relativo, em função da energia de excitação para as várias amostras. A figura seguinte apresenta essa análise para as amostras  $n = 60$  e 80.



**Figura 4.24** - Representação da área integrada da banda larga e das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$  em função da energia de excitação (eV) para as amostras  $n = 60, 80$ .

A emissão da banda sobrepõe-se de forma clara à emissão resultante das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0, 1, 2, 3, 4}$ , para menores energias de excitação, passando a ser inferior a estas, para energias de excitação superiores. Em concreto, para energias de excitação até cerca de 2,7 eV, a emissão é na quase totalidade, da responsabilidade da banda larga, enquanto que, para energias superiores a 3,3 eV, resulta praticamente em partes iguais (com um certo pendor para as transições) da banda e das transições referidas.

Sobressai também deste estudo, que a intensidade da banda quando comparada (isoladamente) com a da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (normalmente a mais intensa do íão európio), apresenta uma ligeira tendência para aumentar à medida que  $n$  varia de 30 para 184.

### 4.5.3 Electrólitos poliméricos modificados por complexos de picratos de európio

#### 4.5.3.1 Espectro de excitação

Os electrólitos modificados por complexos de picratos de európio analisados, tem a composição  $\text{POE}_{32}\text{Eu}(\text{pic})_3\text{TDTD}_{1,5}$  (para interpretação da formula química, ver capítulo III). O seu espectro de excitação, apresenta uma banda com um máximo em torno dos 438,3 nm. Esta banda apresenta uma largura a meia altura de 0,14 eV, e caracteriza-se por apresentar uma subida inicial por volta dos 340 nm, a qual se processa muito lentamente até aos 406,2 nm (só depois deste valor se pode considerar a banda como sendo simétrica). Para comprimentos de onda superiores, observa-se um aumento muito rápido de intensidade. É também visível um rápido abaixamento de intensidade após o máximo da banda, o que se reflecte na intensidade da transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ . Tudo aponta no sentido de que esta banda seja, também, uma banda de transferência de carga  $\text{Eu}^{3+}$ -ligandos, embora, atendendo à sua energia, não deva corresponder a qualquer hibridização envolvendo só oxigénios.

É possível identificar algumas das componentes das transições  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  em torno dos 412,4 nm, e  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ , em torno dos 398,7 nm, as quais se sobrepõem à referida banda. Além destas, é ainda possível identificar as transições (e algumas das suas componentes):  ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_2$  (491,1 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  (464,6 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  (525,1 nm) e  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  em torno dos 532,2 nm.



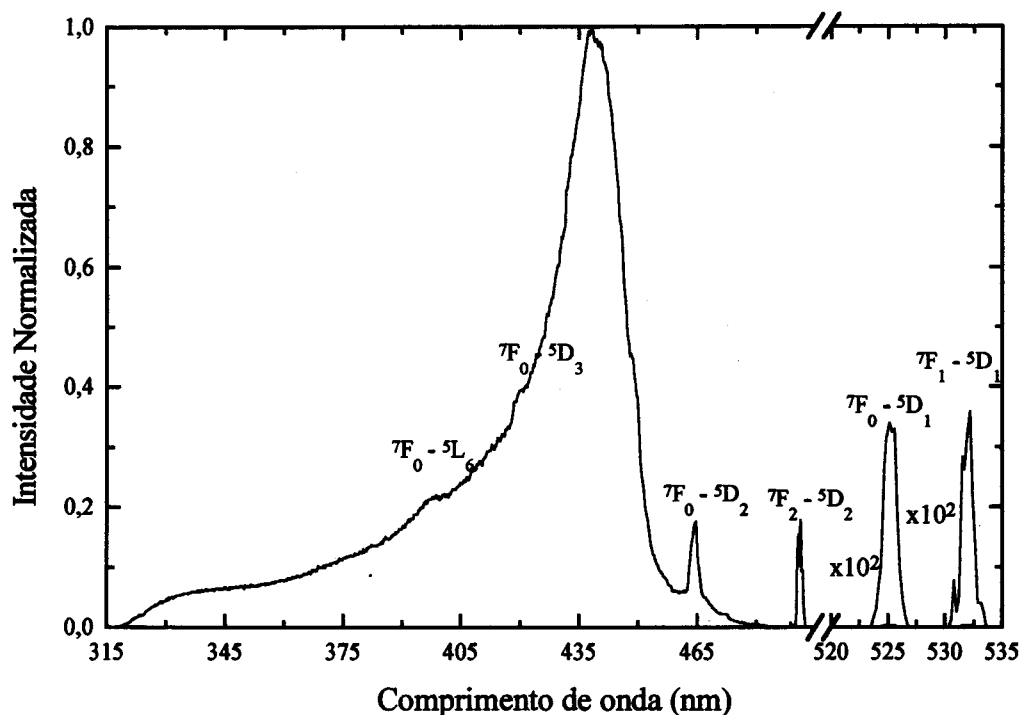


Figura 4.25 - Espectro de excitação a 14 K da amostra  $\text{POE}_{32}\text{Eu}(\text{pic})_3\text{TDTD}_{1,5}$ , ( $\lambda_{\text{emis}} = 615,5$  nm), ampliado entre os 488 e os 535 nm, por um factor  $10^2$ .

Apesar das intensidades relativas das transições  ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ,  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  serem extremamente baixas, o facto do espectro ser muito bem definido em termos da relação sinal-ruído possibilita a sua identificação.

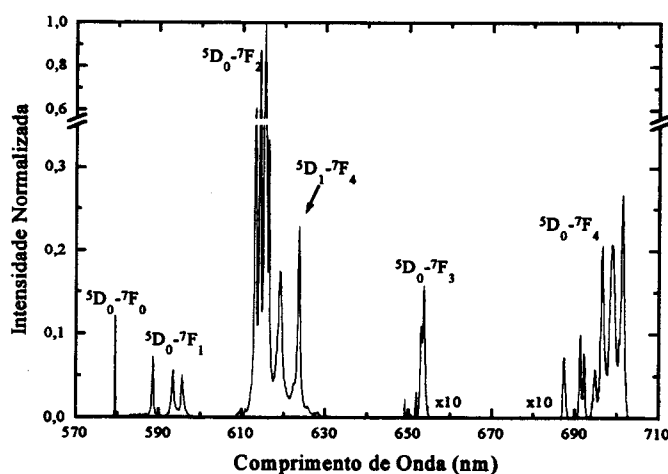
Na tabela seguinte, apresentam-se as energias ( $\text{cm}^{-1}$ ) e respectivas intensidades relativas, para as componentes identificáveis das transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{1,2,3}$ ,  ${}^5\text{L}_6$ ;  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  e  ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ . As intensidades relativas estão normalizadas relativamente ao máximo da banda (situada em torno dos 438 nm).

**Tabela 4.8** - Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) das transições observadas no espectro de excitação ( $\lambda_{\text{emi.}}=615,5$  nm;  $T=14$  K) da amostra de composição  $\text{POE}_{32}\text{Eu}(\text{pic})_3\text{TDTD}_{1,5}$ , e respectivas intensidades relativas normalizadas relativamente ao máximo da banda.

Transição	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_{\text{Relative}}$
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_4$	25142,1	21,8
	25082,8	22,0
	25038,8	21,9
	24950,7	22,3
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	23781,2	39,6
	23728,7	40,3
<b>Máximo da Banda</b>	22813,9	100,0
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	21523,9	17,6
${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_2$	20381,1	0,2
	20361,6	0,2
	20332,6	0,1
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	19042,5	0,3
	19025,9	0,3
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	18840,6	0,1
	18815,7	0,3
	18791,0	0,4

#### 4.5.3.2 Espectro de emissão

A luminescência dos electrólitos poliméricos não higroscópicos, baseados em picrato de európio, caracteriza-se por um conjunto de riscas estreitas e bem definidas, associadas às transições entre os estados  ${}^5D_{0,1}$  e os estados  ${}^7F_{0,1,2,3,4}$ .



**Figura 4.26** - Espectro de emissão a 14 K da amostra  $\text{POE}_{32}\text{Eu}(\text{pic})_3\text{TDTD}_{1,5}$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 440$  nm), ampliado entre os  $645 \leftrightarrow 656$  nm e  $685 \leftrightarrow 705$  nm, por um factor 10.

A largura das linhas é da mesma ordem de grandeza dos valores observados para cristais, entre 0,1 a 0,2 nm, e cerca de duas ordens de grandeza menor do que a observada nos ureasils (secção 4.5.2.2). Isto significa que nestes electrólitos a ordem local possui um alcance superior ao alcance característico dos ureasils. O facto da transição  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$  cair na mesma zona de energias da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , justifica o aumento em largura das linhas espectrais, para valores próximos dos 1,1 nm.

Quando se compara a largura das riscas das transições identificadas nos espectros de emissão, com outros materiais que incluíam na sua composição poli(óxido de etileno), POE, ou poli(óxido de propileno), POP, com  $\text{Eu}^{3+}$ , nomeadamente o  $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$  e o  $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$ , verifica-se que estas apresentam também uma largura inferior, cerca de duas ordens de grandeza (sendo conhecido que no caso dos electrólitos de  $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$  a largura das riscas é, em geral, cerca de três vezes menor que no caso dos electrólitos de  $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ , o que está de acordo com o facto dos primeiros contrariamente aos de  $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ , serem caracterizados predominantemente só por uma fase) [88].

Estes espectros de emissão são muito semelhantes aos obtidos para o sal  $\text{Eu}(\text{pic})_3\text{TDTD}_{1,5}$  [94].

Na tabela seguinte (tabela 4.9a)), é possível ver a energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) das transições observadas nos espectros de emissão da amostra de composição  $\text{POE}_{32}\text{Eu}(\text{pic})_3\text{TDTD}_{1,5}$ , e a respectiva intensidade relativa ( $I_{\text{Relativa}}$ ), a qual está normalizada relativamente à intensidade da componente mais intensa da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ; assim como (tabela 4.9b)), a energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) das componentes de Stark identificadas, dos níveis  ${}^7F_{0, 1, 2, 3, 4}$ , e  ${}^5D_0$ , e os correspondentes centros de gravidade (C.G.) para a mesma amostra.

**Tabela 4.9 - a)** Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) das transições observadas no espectro de emissão da amostra de composição  $\text{POE}_{32}\text{Eu}(\text{pic})_3\text{TDTD}_{1,5}$ , e respectivas intensidades relativas normalizadas relativamente à intensidade da componente mais intensa da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ; **b)** Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) das componentes de Stark identificadas, dos níveis  ${}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ , e  ${}^5\text{D}_0$ , e correspondentes centros de gravidade (C.G.) para a amostra  $\text{POE}_{32}\text{Eu}(\text{pic})_3\text{TDTD}_{1,5}$ .

Transição			Nível	
	$E(\text{cm}^{-1})$	$I_{\text{Relativa}}$		$E_{\text{Stark}}(\text{cm}^{-1})$
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17253,3	12,1	${}^7\text{F}_0$	0,0
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	16989,5	7,2	${}^7\text{F}_1$	263,8
	16850,6	5,7		402,7
	16788,4	5,1		464,9
			C.G.	377,1
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	16307,9	61,0	${}^7\text{F}_2$	945,4
	16278,7	87,5		974,6
	16249,6	100,0		1003,7
	16221,9	33,2		1031,4
	16151,2	17,5		1102,1
			C.G.	1011,4
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	16032,1	22,9	${}^7\text{F}_3$	1850,9
				1914,7
				1928,8
				1940,5
				1954,6
				1959,3
				1979,1
		C.G.	1932,6	
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	15402,4	0,2	${}^7\text{F}_4$	2705,7
	15338,6	0,3		2787,8
	15324,5	0,1		2806,6
	15312,8	1,1		2861,7
	15298,7	1,6		2897,8
	15294,0	1,4		2947,1
	15274,2	0,1		2995,1
				C.G.
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	14547,6	0,7	${}^5\text{D}_0$	17253,3
	14465,5	1,0		
	14446,7	0,8		
	14391,6	0,6		
	14355,4	2,1		
	14306,2	2,1		
	14258,2	2,7		

a)

b)

#### 4.5.3.2.1 Emissão em função do comprimento de onda de excitação

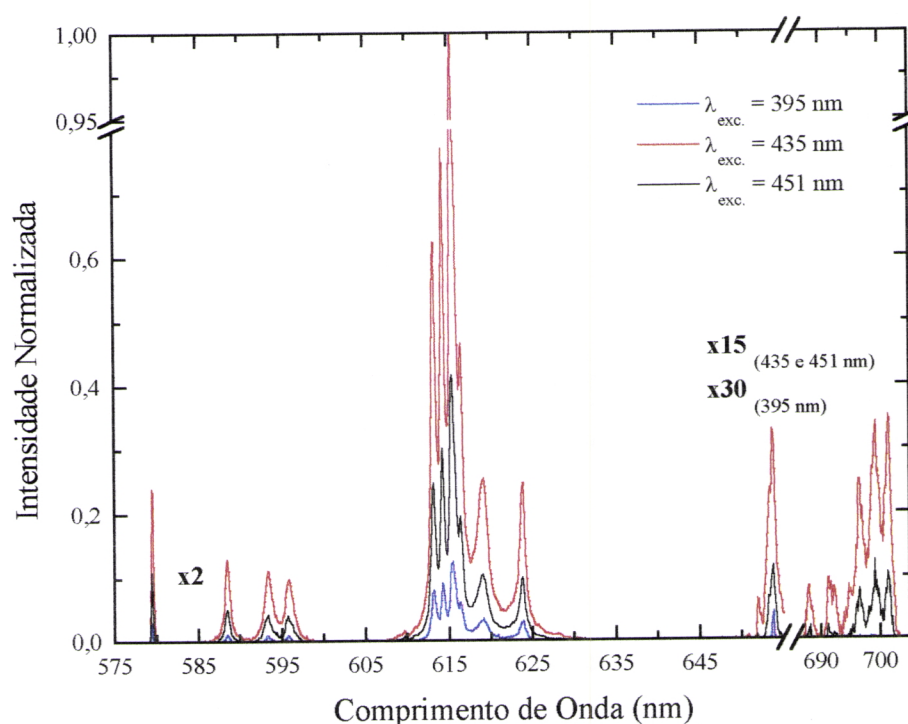
Tal como no caso dos UREASILs, também neste caso se fez o estudo da emissão em função do comprimento de onda de excitação. Aqui o comprimento de onda de excitação variou entre os 365 e os 451 nm. Todos os espectros apresentam forma semelhante, idêntica à



da figura 4.27, i.e., tanto o número total de componentes do campo local, como a energia das transições observadas, são independentes do comprimento de onda de excitação.

Como o espectro de emissão não varia com o comprimento de onda de excitação, pode-se concluir que existe apenas um ambiente local para o európio nestes materiais.

Na figura seguinte, pode-se visualizar o referido para três dos comprimentos de onda mais representativos (395, 435 e 451 nm).



**Figura 4.27** - Espectro de emissão a 14 K da amostra  $\text{POE}_{32}\text{Eu}(\text{pic})_3\text{TDTD}_{1,5}$ , para vários comprimentos de onda de excitação ( $\lambda_{\text{exc.}} = 395, 435, 451 \text{ nm}$ ), ampliado entre os  $579 \leftrightarrow 598$  por um factor 2, e entre  $651 \leftrightarrow 704 \text{ nm}$ , por um factor 30 ( $\lambda_{\text{exc.}} = 395 \text{ nm}$ ) e factor 15 ( $\lambda_{\text{exc.}} = 435, 451 \text{ nm}$ ).

Quando se aumentou a temperatura aproximadamente entre 14 e 300 K, verificou-se uma diminuição da eficiência de luminescência, aproximadamente de uma ordem de grandeza.

## 4.6 Conclusões

Os aspectos fundamentais a reter da análise à rede híbrida são:

- os espectros de excitação e de emissão da rede híbrida são semelhantes aos dos materiais baseados em silício (silício poroso, organopolisileno, tetraetóxisilano, outros compostos derivados do siloxeno).

- no modo de excitação apresenta uma banda larga com dois picos nítidos aos 371 e 398 nm.

- os seus espectros de emissão mostram uma banda extensa entre os 400 e os 700 nm, a qual se desloca para menores energias quando o comprimento de onda de excitação aumenta.

- a interpretação desses espectros de emissão pode ser feita considerando que a emissão é resultado da sobreposição, de duas bandas situadas em torno dos 2,6 eV (componente azul) e 2,8-2,9 eV (banda violeta). Para a rede U(2000) a banda azul é substancialmente mais intensa.

- tanto a emissão azul como a violeta estão associadas a estruturas locais Si-O, embora no primeiro caso as mesmas devam apresentar um grau de organização mais elevado.

No caso da rede híbrida modificada por triflato de európio há a referir:

- o espectro de excitação apresenta uma banda larga correspondente aos estados de transferência de carga ião-ligantes, *ETC*, e um conjunto de riscas estreitas características do ião európio.

- as amostras analisadas foram agrupadas (em 3 grupos) de acordo com a energia para a qual se observou o máximo da banda *ETC*; relacionando-se estes valores com a modificação do valor efectivo da carga de valência do ião  $\text{Eu}^{3+}$ , resultante de alterações na posição, e/ou no número, e/ou na carga total dos primeiros vizinhos.

- o espectro de emissão destes materiais híbridos apresenta uma banda larga e um conjunto de riscas estreitas e bem definidas, correspondentes às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ . A largura média dessas riscas é aproximadamente uma ordem de grandeza inferior à observada noutros sistemas amorfos contendo  $\text{Eu}^{3+}$ , nomeadamente vidros.

- pelo número de componentes de Sark (resultantes do efeito do campo electrostático criado pelos ligandos) observadas para os níveis  ${}^7F_{0-4}$ , respectivamente um, três, cinco, sete e nove, conclui-se que a coordenação local do  $\text{Eu}^{3+}$  é de baixa simetria [86].

- foi possível correlacionar a frequência da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  de cada uma das amostras ( $n = 30$  a 184) com o número máximo de coordenação e com a carga total (negativa) dos ligandos do ião európio. Esta correlação veio confirmar a interpretação do espectro de excitação desses mesmos materiais, uma vez que o “andamento” dos valores obtidos para  $\text{CN}_L$  e  $p$  (no modo de emissão), concorda qualitativamente com os resultados obtidos e correspondente explicação, quando da análise da posição da banda *ETC.*

- ao analisar a emissão destes materiais em função do comprimento de onda de excitação, conclui-se que a eficiência da emissão da rede, relativamente à emissão do ião európio, aumenta com a diminuição de energia de excitação.

Os aspectos que ressaltam da análise dos electrólitos poliméricos modificados por complexos de picratos de európio, são:

- o espectro de excitação apresenta, também, uma banda de transferência de carga, mas menos larga e de pior definição. É ainda possível identificar algumas transições do ião európio.

- no modo de emissão foi possível identificar um conjunto de riscas estreitas e bem definidas, associadas às transições entre os estados  ${}^5D_{0,1}$  e os estados  ${}^7F_{0,1,2,3,4}$  do ião európio.

Além de todos estes aspectos importa destacar como conclusões principais que:

- a utilização de redes híbridas orgânicas/inorgânicas, do tipo UREASILs permite incorporar catiões luminescentes de tal forma que se estabelece uma blindagem eficiente a processos não radiativos, como por exemplo a desexcitação não radiativa via osciladores do grupo O-H.

- a emissão conjunta da rede e catião faz destes híbridos materiais emissores de luz visível em multi-comprimentos de onda, i.e., emissores de luz branca.

## **5.1 Conclusão final**

## 5.1 Conclusão final

Neste capítulo final, pretende-se transmitir uma panorâmica geral do que foi este trabalho, passando pelas conclusões gerais e pelos cenários que se vislumbram para futuros desenvolvimentos.

A utilização da via sol-gel, permitiu a preparação de um conjunto de amostras, ormosils de triflato de európio,  $U(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  com  $n = 30, \dots, 184$ , enquanto que, na síntese dos electrólitos poliméricos modificados por complexos de picratos de európio,  $\text{POE-Eu}(\text{pic})_3(\text{TDTD})_{1,5}$ , utilizou-se a técnica de vazamento de soluções polímero-sal, “solvent casting”.

Recorrendo a um conjunto de técnicas experimentais, que passou por medidas de condutividade, difracção de raios-X e espectroscopia de fotoluminescência (cujos resultados compõem este trabalho), fez-se a caracterização dos materiais referidos.

Os ormosils, apresentam valores de condutividade da ordem dos  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  em torno da temperatura ambiente, enquanto a difracção de raios-X, revela a presença de um material amorfo com uma certa ordem de curto-alcance, apesar do triflato de európio,  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  induzir uma “desordem” de longo-alcance.

Os resultados de luminescência, podem dividir-se em dois grupos, os da rede híbrida e os da rede híbrida modificada por triflato de európio. Ambos, revelam a presença de materiais luminescentes entre os 14 e os 300 K, reduzindo-se a sua eficiência de emissão, entre esses valores, cerca de uma ordem de grandeza. Relativamente à rede não dopada, tanto os espectros de excitação como de emissão apresentam semelhanças com os dos materiais baseados em silício. Tanto no modo de excitação como no de emissão, os espectros apresentam bandas largas, deslocando-se esta no caso da emissão para menores energias, quando a energia de excitação diminui. Esta emissão foi interpretada, como resultante da sobreposição de duas bandas situadas em torno dos 2,6 eV, “banda azul”, e 2,8-2,9 eV, “banda violeta”, com predominância da primeira. Tudo aponta no sentido da emissão azul,

predominante, estar associada a ambientes locais com oxigénio, neste caso Si-O, com diferente grau de organização (maior e menor respectivamente, para o caso da emissão azul e violeta).

No caso da rede híbrida orgânica/inorgânica modificada por triflato de európio, no modo de excitação identifica-se uma banda larga entre os 340 e os 420 nm, correspondente a estados de transferência de carga ião-ligantes (*ETC*), e um conjunto de riscas estreitas características do ião európio. Os espectros de emissão, são compostos por uma banda larga e por um conjunto de riscas estreitas e bem definidas, correspondentes às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$  do európio, as quais apresentam uma largura média inferior, em uma ordem de grandeza à observada em materiais amorfos, tal como os vidros dopados com sais de európio.

Fez-se a identificação das componentes de Stark correspondentes aos níveis  $^7F_{0-4}$ , em número de um, três, cinco, sete e nove, respectivamente, o que pode ser interpretado como sinónimo de uma coordenação local de baixa simetria para o európio trivalente.

Observou-se também que a eficiência de emissão da rede, relativamente à emissão do ião európio, aumenta quando diminui a energia de excitação.

Outros aspectos também analisados nos híbridos dopados foram, a forma do espectro e a energia das transições identificadas, os quais são invariantes com o número de moléculas de água na razão *percursor:etanol:água*, apresentando, no entanto, as amostras com 1,5 moléculas de água espectros de melhor definição. A este facto não deve ser alheio uma maior atenuação das desexcitações não radiativas, via osciladores O-H, em virtude de uma menor quantidade de água.

Ainda na rede híbrida modificada por triflato de európio, relacionou-se a posição do máximo da banda *ETC*, com a variação do valor efectivo da carga de valência do ião  $\text{Eu}^{3+}$ , tendo-se dividido as amostras analisadas em três grupos, dos quais são representativas as amostras  $n = 80, 60$  e  $40$ . Estas amostras distribuem-se por ordem crescente de energia (eV), correspondente ao máximo da banda *ETC* na sequência,  $80, 60$  e  $40$  (3,26; 3,35; e 3,43 eV), o que pode ser interpretado como um aumento da carga de valência efectiva do ião európio, na sequência referida. Uma possível interpretação para estes resultados, poderá passar por

considerar que o número de vizinhos em torno do ião lantanídeo é cada vez menor, e/ou estes encontram-se sucessivamente mais afastados e/ou a sua carga de valência é cada vez menor, à medida que se “caminha” na sequência  $n = 80, 60, 40$ . Note-se que esta interpretação necessita de confirmação e corroboração, mediante outras medições experimentais.

Outro aspecto, que ressalta da análise da emissão das amostras  $U(2000)_nEu(CF_3SO_3)_3$ , é a existência de um desvio na frequência da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  em função do valor de  $n$ . Com base nesta evidência e utilizando alguns modelos (de origem empírica), tentou-se correlacionar os valores da energia ( $cm^{-1}$ ) da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , com a carga total dos ligandos do ião  $Eu^{3+}$ , e simultaneamente, relacionar o desvio na energia da referida transição (relativamente ao caso do ião európio trivalente aquoso), com o número máximo de coordenação (de ligandos). Os resultados apresentam uma certa coerência, tanto com os estudos já referidos, como com a interpretação do espectro de excitação, em termos de posição da banda *ETC* e sua relação com a carga de valência efectiva do ião európio, no que diz respeito às amostras  $n = 80, 60, 40$ .

Em relação aos electrólitos poliméricos modificados por complexos de picratos de európio, o facto do número de amostras analisadas ter sido bastante menor foi um factor limitativo à priori para a análise realizada, no entanto, desta sobressaem os seguintes aspectos:

i) estes complexos são fortemente luminescentes entre os 14 e os 300 K, e apresentam larguras de risca da mesma ordem da observada em cristais.

ii) o seu espectro de excitação apresenta uma banda larga e um conjunto de riscas, correspondentes a algumas transições do ião európio.

iii) um conjunto de riscas estreitas e bem definidas, características do ião európio, compõem o seu espectro de emissão.

A banda que surge no modo de excitação é menos larga e apresenta pior definição, relativamente à que surge nos ureasils, e além disto, embora deva estar associada a ligandos, não deve ser uma banda *ETC* (európio-oxigénio), uma vez que se encontra noutra gama de energias.

Em termos comparativos, da análise dos vários materiais importa reter que:

- tanto a síntese de redes híbridas orgânicas/inorgânicas dopadas com triflato de európio, como de complexos de picratos de európio, permitiram incorporar catiões luminescentes (európio) na sua estrutura, de forma a que se estabelecesse uma atenuação dos processos não radiativos, nomeadamente as desexcitações não radiativas via osciladores O–H (um dos maiores problemas com que se debate este tipo de materiais).

- a atenuação dos processos não radiativos e consequente intensificação da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  deve-se, num dos casos, à existência de uma rede híbrida orgânica/inorgânica, enquanto que noutro, se deve à existência de uma conformação orgânica tipo “caixa” tridimensional.

- a emissão conjunta da rede e do ião európio, faz dos ureasils, emissores de luz visível em multi-comprimento de onda (emissores de luz branca).

Em termos futuros, este tipo de materiais, devido às suas características, algumas únicas até ao momento, em materiais deste tipo, permitem prever um alargamento do campo de possíveis aplicações ao nível tecnológico, nomeadamente ao nível da computação e das comunicações digitais (ureasils), para além dos campos de aplicações mais tradicionais dos electrólitos poliméricos (baterias de estado sólido, sensores químicos, etc).

No caso dos complexos de picratos de európio, importa continuar a explorar o aspecto estrutural (encapsulamento do ião luminescente), que se reflecte na sua baixa higroscopicidade.

Relativamente aos ureasils modificados por triflato de európio, estão já a decorrer estudos envolvendo cadeias oligopolioxiétilénicas com outros tamanhos. Além disto, para melhorar o conhecimento da sua estrutura local, nomeadamente, o espaçamento entre regiões ricas em sílica e a sua estrutura geométrica, vão ser efectuadas medidas de raios-X de pequenos ângulos (SAXS, «small-angle X-ray scattering»). Outras técnicas, como a análise de infravermelho (em função da temperatura), deverão ser utilizadas no estudo das ligações de hidrogénio intervenientes nas interacções ureia-ureia e ureia-cadeia polimérica, enquanto que a espectroscopia de RMN de silício, permitirá aumentar o conhecimento sobre a estrutura das regiões orgânicas, tal como a coordenação entre essas e as inorgânicas.



**AI.1 Instrumentação****AI.1.1 Fontes de radiação****AI.1.2 Monocromador****AI.1.3 Sistemas refrigeradores (criogénicos)****AI.1.4 Sistemas produtores de vácuo (bombas de vácuo)****AI.1.4.1 Bombas rotativas****AI.1.4.2 Bombas difusoras****AI.1.5 Termopar****AI.1.6 Instrumentos de Resolução Espectral****AI.1.7 Detectores****AI.1.8 Fotomultiplicadores**

## AI.1 Instrumentação

A utilização da espectroscopia de luminescência de emissão e excitação, assim como, da espectroscopia resolvida no tempo, requer a compreensão de todos os componentes instrumentais possíveis de utilizar na produção e controle da radiação electromagnética. A aparelhagem instrumental analisada incluiu: fontes luminosas, monocromadores, sistemas refrigeradores ou criogénicos, sistemas produtores de vácuo (bombas de vácuo), termopares, espectrómetros e detectores de radiação.

### AI.1.1 Fontes de radiação

O tipo de análise a por em prática, ditará o tipo de fonte luminosa a utilizar que, na prática é um conversor de energia eléctrica em radiação. Independentemente do tipo de fonte, essa deve permitir obter uma radiação suficientemente estável e intensa, de modo a possibilitar uma adequada detecção e medida. Assim, em termos de tipos de fontes luminosas de análise podemos ter [105,133]:

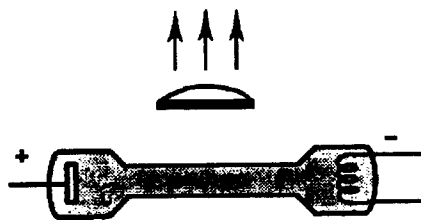
- fontes luminosas do tipo linear
- fontes luminosas do tipo contínuo
- laser

As primeiras, utilizam-se quando se pretende analisar de forma directa a radiação emitida pela fonte (contendo a lâmpada a espécie atómica cujo o espectro de emissão se vai estudar) ou quando se pretende utilizar essa fonte luminosa para excitar átomos (desde que a mesma assegure uma intensidade suficiente para o comprimento de onda de excitação <sup>29</sup>). A este tipo de fonte luminosa, pertence a lâmpada de vapor de mercúrio e a lâmpada de xénon (com potências em torno dos 450 W) [103]. No caso do aparecimento de linhas muito próximas (coincidência de linhas de elementos diferentes), é sempre possível recorrer a variada bibliografia para proceder à análise desses espectros [135].

---

<sup>29</sup> Em geral qualquer tipo de fonte pode ser utilizada, para excitar os átomos a estudar desde que permita intensidades suficiente para o comprimento de excitação a utilizar.

As segundas caracterizam-se por não produzir qualquer tipo de linhas espectrais características, a sua aplicação com vista à excitação fica um pouco restringida pela sua intensidade não muito elevada, utilizando-se somente no caso da banda de absorção ser larga. Como exemplos de lâmpadas pertencentes a esta categoria, temos a lâmpada de tungsténio (utilizada para comprimentos de onda superiores a 400 nm), a lâmpada de hidrogénio e deutério (utilizadas para comprimentos de onda inferiores a 350 nm) [103]. A lâmpada de descarga em arco de xénon, enquadra-se também neste segundo tipo de fontes luminosas.



**Figura AI.1** - Lâmpada de descarga em arco de xénon, adaptado de [105].

Esta lâmpada (assim como outras lâmpadas de descarga de gases nobres), caracteriza-se por permitir obter uma intensa radiação de saída, mediante a passagem de corrente eléctrica numa atmosfera composta por esses gases. O comportamento contínuo desta fonte resulta da recombinação dos átomos de xénon ionizados quando a temperatura é elevada, com os electrões formados aquando da ionização [103], o que permite normalmente obter um espectro contínuo entre os 250 e os 600 nm (com um máximo de intensidade em torno dos 500 nm).

Por fim, o terceiro tipo de fonte luminosa apresenta como característica fundamental a sua grande intensidade [103], aliada à sua monocromaticidade e coerência<sup>30</sup> [136]. Neste caso temos como exemplo os lasers de corantes.

Uma das formas de obter uma elevada intensidade de radiação, passa por fazer descargas a partir de um condensador, de modo intermitente, o que provoca um funcionamento não contínuo da lâmpada utilizada. Trata-se de uma das lâmpadas mais

utilizada na espectroscopia de fluorescência e de excitação.

### AI.1.2 Monocromador

Em espectroscopia é, muitas vezes, necessário variar o comprimento de onda da radiação utilizada ao longo de uma determinada região espectral; para tal, a utilização de monocromadores revela-se fundamental, uma vez que a função do monocromador é converter a radiação policromática em radiação monocromática. Os monocromadores são compostos por janelas, espelhos e lentes (que funcionam como colimadores), redes de difracção e prismas.

Especificando, estes dispositivos apresentam como constituintes: uma *janela* de entrada, cujo objectivo é a produção de uma imagem rectangular (i.e., uma imagem estreita da fonte de radiação); *lentes colimadoras ou espelhos*, que produzem um feixe de radiação paralela; um *prisma ou rede de difracção*, que dispersa a radiação policromática em bandas de radiação monocromática; um elemento que vai corrigir a imagem da janela e a foca numa superfície plana, denominado *plano focal*; e uma *janela de saída* no plano focal que isola a banda espectral desejada [137]. Podemos ainda encontrar nos monocromadores, um conjunto de protecções, passando por janelas de entrada e de saída desenhadas para proteger todos os componentes do pó e fumos corrosivos.

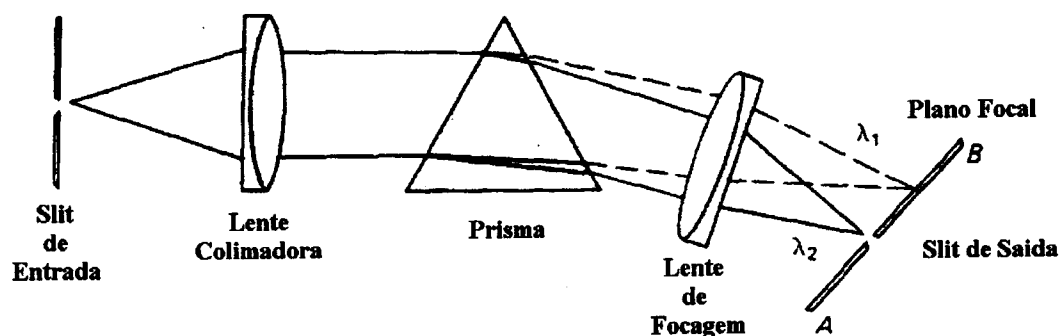


Figura AI.2 - Monocromador com prisma ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ), adaptado de [137].

<sup>30</sup> A monocromaticidade resulta da existência de ressonância entre a radiação estimulante e a radiação emitida, enquanto a coerência da luz é consequência da igualdade de fase dessas radiações.

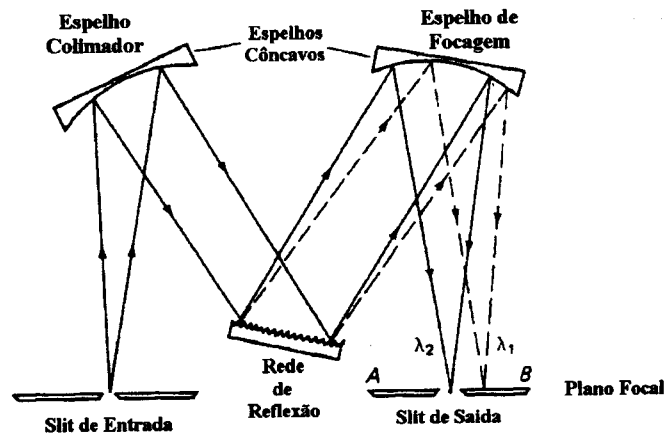


Figura AI.3 - Monocromador com rede ( $\lambda_1 > \lambda_2$ ), adaptado de [137].

Normalmente, o que é controlado pelo utilizador do aparelho é a abertura da janela de entrada e/ou de saída. Quando a largura da janela é aumentada, a quantidade de radiação que vai passar pelo monocromador também aumenta; conseqüentemente, o comprimento de onda da banda de radiação que sai do monocromador vai aumentar. Por conseguinte, há uma diminuição da monocromaticidade da radiação de saída.

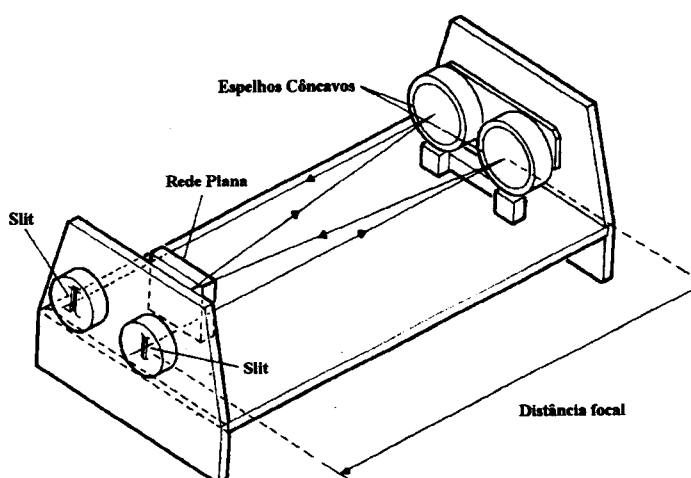
Das imagens anteriores (figura AI.2 e AI.3) observa-se que, por rotação do elemento dispersor, se pode seleccionar um ou outro comprimento de onda, focando a radiação correspondente na janela de saída.

Os monocromadores que utilizam prismas como elemento dispersor têm vindo a ser preteridos relativamente àqueles em que o mesmo é uma rede de difracção [103], uma vez que estes apresentam como vantagens, um menor custo de produção, uma melhor decomposição da radiação nos seus diferentes comprimentos de onda e uma dispersão da radiação de forma linear (i.e., a posição da banda ao longo do plano focal varia linearmente com o comprimento de onda, contrariamente aos prismas em que o poder de dispersão diminui quando o comprimento de onda da radiação aumenta). Relativamente às redes de difracção, estas podem ser de dois tipos: de transmissão (a dispersão da luz é obtida através da passagem da mesma) ou de reflexão (a dispersão resulta da reflexão da luz).

A qualidade do monocromador é determinada pela: *pureza* da sua radiação de saída (*pureza espectral*) ou *região espectral livre*, capacidade de decompor comprimentos de onda adjacentes ou *poder de resolução* e pelo seu poder de captação de luz proveniente da janela de

entrada e a largura da sua banda espectral.

A região espectral livre é afectada pelas interferências espectrais resultantes da passagem pelo monocromador das difracções de segunda e terceira ordem (obedecendo às leis de difracção).



**Figura AI.4 - Montagem de Czerny-Turner, adaptado de [138].**

Um dos monocromadores mais comuns é o de montagem Czerny-Turner, o qual é constituído por duas janelas (uma de entrada e uma de saída) do mesmo lado da rede e dois espelhos côncavos (para colimação e focagem). O passo de banda é resultado do número de ranhuras da rede por milímetro, pela distância focal e pela largura das aberturas das janelas de entrada e de saída. Como exemplo de valores possíveis de alcançar com este tipo de dispositivo, temos:

- para uma rede de 1200 ranhuras/milímetro, 1 mm de largura para ambas janelas e 0,25 m de distância focal, um passo de banda de 4 nm;
- no caso de uma rede de 2400 ranhuras/milímetro, 1 mm de largura para ambos os janelas e 0,25 m de distância focal é possível obter um passo de banda de 2 nm.

Outro monocromador do mesmo tipo é o de rede de Littrow, o qual é utilizado quando se recorre a lasers como fontes luminosas.

### AI.1.3 Sistemas refrigeradores (criogénicos)

Neste tipo de trabalho experimental é necessário arrefecer as amostras em análise a baixas temperaturas (na ordem dos 10 K); tal consegue-se recorrendo a alguns líquidos (exemplo: azoto e hélio) que apresentam propriedades específicas particulares (calor latente, condutividade térmica, pressão crítica, temperatura crítica, volume específico, etc). De acordo com os valores de temperatura que se pretendem atingir e manter ao longo do trabalho experimental, assim se podem utilizar sistemas refrigeradores de *banho simples*, de *fluxo* (ciclo) *aberto* ou *fechado*, e de *desmagnetização adiabática* [139,140]. Para temperaturas superiores ou iguais a 1,5 K, utilizam-se crióstatos de banho, enquanto que, quando são necessários valores de temperatura inferiores e/ou maior precisão na manutenção da mesma, utilizam-se crióstatos de fluxo; por fim, para temperaturas inferiores a 1 K, recorre-se a crióstatos de desmagnetização adiabática.

No caso dos crióstatos de banho, coloca-se a amostra em análise num banho refrigerante, o qual permite obter a temperatura pretendida, mediante a variação de pressão a que se submete o refrigerante. Para que a temperatura estabilize num dado valor, é necessário que a pressão se fixe também num valor específico, o que se consegue utilizando uma bomba regulável que retira a quantidade exacta de gás vaporizado devido às perdas térmicas a que o líquido está submetido. Numa das extremidades deste crióstato coloca-se a “*tail*” *óptica*, no seio da qual se encontra o porta amostra (“*sample place*”), local onde é colocada a amostra a analisar. A “*tail*” é constituída normalmente por, janelas (através das quais se dá a interacção óptica com o exterior), um escudo de radiação e um dispositivo para variar e/ou manter a temperatura.

No segundo caso, a designação advém da utilização de um circuito fechado para o líquido refrigerante, de modo que este não seja desaproveitado (só assim este sistema é viável do ponto de vista económico). Estes crióstatos são semelhantes aos anteriores, apresentando apenas como características específicas, um sistema que restabelece a quantidade de líquido refrigerante perdido por acção das transferências de calor, que provocam a ebulição do mesmo. Isto, em conjunto com o bombeamento do vapor (resultante da absorção de calor), permite manter a temperatura constante. Outra particularidade destes crióstatos, é a não existência de um *escudo térmico* (obtido através da superfície arrefecida com azoto líquido)

como no caso anterior, uma vez que a “*shield*” de protecção à radiação é arrefecida mediante a saída do gás do sistema.

#### **AI.1.4 Sistemas produtores de vácuo (bombas de vácuo)**

O equipamento que geralmente constitui o sistema de produção de vácuo, passa por um reservatório onde se faz vácuo, as tubagens e a(s) bomba(s) de vácuo. Resumidamente, o processo de evacuação consiste em retirar o gás existente num dado reservatório e em seguida extrair as moléculas adsorvidas nas paredes ou outras matérias existentes no mesmo, de modo que, em termos finais, se consiga fazer variar a pressão de um determinado valor inicial até um valor final.

As bombas associadas aos sistemas produtores de vácuo podem dividir-se em três grandes classes: as *bombas mecânicas*, as *bombas de vapor* ou *hidrodinâmicas* e as *bombas de fixação* ou *condensação* [140,141]. Tanto na primeira classe como na segunda, o gás removido é transferido para a atmosfera, e na terceira é mantido nas próprias bombas.

As bombas mecânicas, tal como o seu nome indica, são compostas por órgãos mecânicos animados de movimento relativo, o qual permite produzir um volume variável e periódico (exemplo bombas rotativas).

No caso das bombas de vapor ou hidrodinâmicas, em que os órgãos mecânicos não tem movimento, a bombagem é feita mediante a variação da quantidade de movimento entre o gás aspirado e o fluido do motor acelerado num conjunto de tubos convergentes e divergentes, sendo as moléculas extraídas mediante colisões com as moléculas de vapor (de fluido do motor) produzido na bomba (exemplo: bombas de difusão).

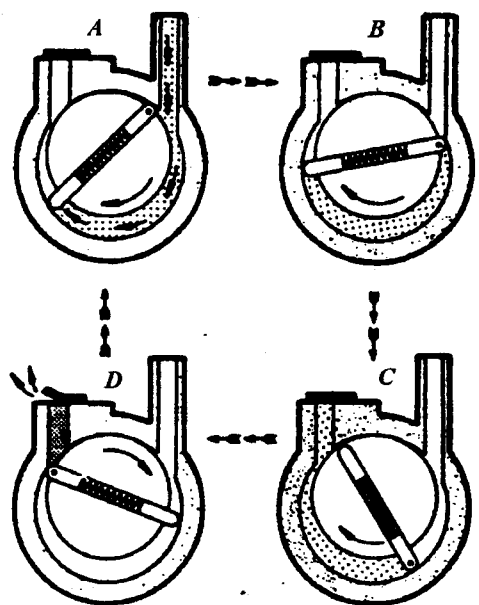
Em seguida, vamos descrever um pouco mais detalhadamente dois dos tipos de bombas mais utilizados: as bombas rotativas e as bombas de difusão.

##### **AI.1.4.1 Bombas rotativas**

Dentro das bombas rotativas vamos considerar as chamadas bombas rotativas com vedação a óleo [141,142]. São constituídas por uma ou duas lâminas (actualmente reforçadas



a plástico), que compõem uma peça rotativa que se designa por *rotor* e que se encontra no interior de um cilindro oco (*estator*). O rotor, é fixo num eixo deslocado do centro. A(s) sua(s) lâmina(s), vão encostar ao estator (por pressão de molas), de forma permanente ao longo de todo o movimento do rotor. Este movimento pode ser dividido em quatro fases, que passam pela *admissão (A)*, *isolamento (B)*, *compressão (C)* e *exaustão (D)*.



**Figura AL5** - Fases de funcionamento de uma bomba rotativa, adaptado de [141].

O volume de gás (com uma forma mais ou menos bem definida) é rodado e comprimido, o que força a válvula de descarga a abrir quando se atinge um determinado valor de pressão, ocorrendo então a exaustão (descarga de gás). O problema das folgas existentes entre as partes móveis e fixas da bomba, que por sua vez está associado ao problema das fugas, é minimizado através da utilização de óleos lubrificantes de baixa pressão de vapor injectados ciclicamente na câmara de compressão. O isolamento máximo é atingido, devido à utilização de uma fina camada de óleo entre as lâminas e o estator.

A eficiência deste tipo de bombas, aumenta através da associação em série de duas bombas, surgindo as chamadas bombas rotativas de dois estágios; trata-se de uma bomba primária (ou de alto vácuo) associada a uma bomba secundária (ou de baixo vácuo), mediante um tubo de transferência.

### AI.1.4.2 Bombas difusoras

Estas bombas pertencem à classe das bombas de vapor. O seu funcionamento resume-se basicamente a um bombardeamento de moléculas de um gás, as quais são obrigadas a deslocar-se segundo determinadas direcções como resultado do impacto com outras moléculas do vapor do fluido motor, cuja velocidade resulta da sua ebulição a partir de um reservatório de líquido [142]. Como estas bombas não conseguem lançar para a atmosfera o gás, estas estão sempre associadas a uma bomba secundária (exemplo: bomba rotativa), que trabalha em contínuo e em série com as primeiras (à excepção das bombas ejectoras de vapor, as quais descarregam directamente para a atmosfera).

Geralmente, neste tipo de bombas existe um líquido (*fluido motor*; óleo de baixa pressão de vapor) de elevado peso molecular, que ao entrar em ebulição, e por possuir geometria apropriada, forma um jacto de vapor no qual as moléculas de gás sofrem difusão, sendo posteriormente transportadas pelo jacto de vapor ao longo da bomba de apoio. A designação de bombas de difusão resulta do facto de, as moléculas ao serem bombeadas se difundirem sob a forma de um jacto de vapor do fluido.

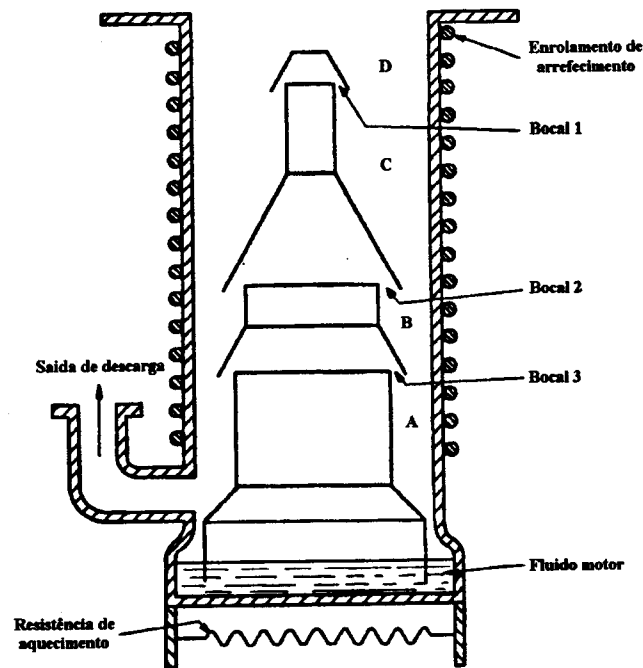


Figura AI.6 - Bomba difusora, adaptado de [143].

No funcionamento desta bomba de difusão começa-se por fechar a sua entrada, seguida da ligação da bomba rotativa (a ela associada) em regime contínuo até que se atinja uma pressão da ordem dos 0,1 mbar (na fase de exaustão). Em seguida, liga-se a bomba de difusão, assim como a água responsável pelo arrefecimento da mesma, entrando simultaneamente o óleo motor em ebulição (por acção de uma resistência de aquecimento); forma-se então vapor desse óleo, que por sua vez, se vai deslocar no sentido ascendente da coluna ejectora, sofrendo expansão ao passar da zona A (alta pressão) para a zona B (baixa pressão). Disto resulta a formação de um jacto de moléculas de vapor que atinge velocidades supersónicas neste processo, desde que a pressão da zona em que se dá expansão seja suficientemente baixa (o que se consegue fazendo o acoplamento em série de difusores, pois assim cada jacto permite reduzir a pressão aos valores pretendidos, até que o jacto seguinte se expanda). Essas moléculas vão acabar por colidir com as paredes interiores sujeitas ao arrefecimento por meio de água, condensando. Deste modo, após desempenhar a sua função, o fluido motor é removido novamente para a zona onde ocorre a ebulição. Funções análogas vão ter as embocaduras anelares 2 e 1. Como em cada zona deve existir o mesmo número de moléculas e a pressão deve diminuir no sentido de A para D, o espaço anular entre as embocaduras e o revestimento da bomba, terá que aumentar no mesmo sentido [143].

### AI.1.5 Termopar

Um termopar é constituído por dois fios metálicos de materiais diferentes ligados nas suas extremidades, sendo a superfície de junção revestida por um óxido metálico negro, com o objectivo de melhorar a sua resposta, a qual é praticamente constante em função do comprimento de onda, excepto para valores inferiores a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , a partir dos quais a sua eficiência varia consideravelmente. Uma mudança de temperatura na junção desses dois fios, provoca o aparecimento de uma diferença de potencial eléctrico entre os fios (proporcional à diferença de temperatura), a qual é posteriormente amplificada e medida. O princípio de funcionamento deste dispositivo baseia-se no *efeito de Seebeck* [144,145].

As vantagens do termopar são: além de apresentar uma resposta lenta às variações de temperatura, e a mesma ser também independente das variações de comprimento de onda, também apresenta pequena massa (o que permite que facilmente atinja o equilíbrio térmico

com o meio em que está inserido). A sua sensibilidade varia inversamente com a área da junção, a qual deve ser por isso o mais pequena possível, o que leva também a uma redução da capacidade térmica do detector. Por sua vez, a sensibilidade sofre um aumento significativo quando o mesmo é utilizado num local sob vácuo.

Quando a resposta de um termopar não é adequada, uma das possíveis soluções pode ser a associação de vários termopares.

Os inconvenientes de um termopar são a sua possível reacção com a amostra ou com os produtos de decomposição, e além disto, a existência de um limite máximo de temperatura para o qual se deixa de verificar uma resposta linear por parte do termopar.

### **AI.1.6 Instrumentos de Resolução Espectral**

Permitem resolver (decompor) os diferentes comprimentos de onda que compõem a luz. Para tal, são constituídos por vários componentes, destacando-se de entre eles, pela sua importância, os monocromadores [103]. Como instrumentos que pertencem a esta categoria, temos os *espectrómetros*, os quais, de um modo simples, podem ser definidos como monocromadores com uma janela fixa no plano focal, sendo por isso utilizados para fazer medições de intensidades da radiação emitida por uma amostra. Por outro lado, quando a um espectrómetro se associa um detector fotoeléctrico, o espectrómetro passa a designar-se por *espectrofotómetro*.

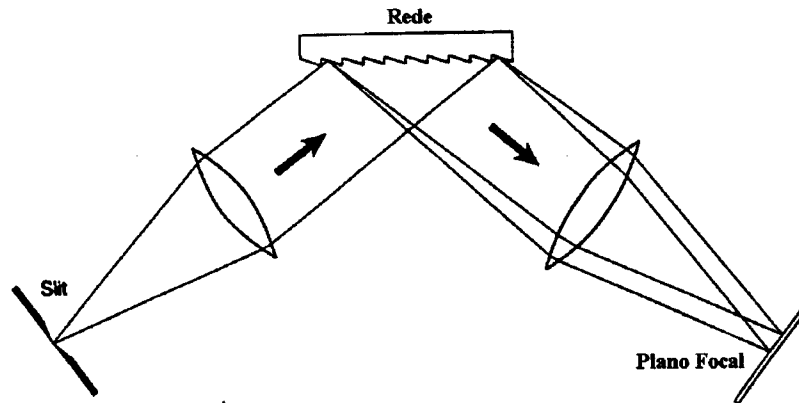
Os espectrómetros, podem dividir-se em dois grandes grupos:

- espectrómetros de prisma
- espectrómetros de rede

Os primeiros, utilizam-se quando não é necessário uma grande resolução. O facto do prisma ter um tamanho limitado, a largura das janelas não poder ser infinita e, além disso, o seu poder de resolução variar com o comprimento de onda (resultado do fenómeno de dispersão e do tipo de material de que é feito o próprio prisma), limita a sua resolução. A montagem mais utilizada neste tipo de espectrómetros é a montagem de *Littrow*.

Nos segundos, utiliza-se uma rede de reflexão para obter uma mais eficiente separação

espectral, substituindo-se simultaneamente as lentes por espelhos. Assim, por exemplo, a utilização de redes côncavas evita a necessidade de aplicação de espelhos de focagem e colimação, o que é importante quando se trabalha nas regiões do UV (sob vácuo) e UV extremo, onde a acção dos espelhos correntes é inexistente.



**Figura AI.7** - Separação espectral mediante a utilização de uma rede, adaptado de [105].

O poder de resolução ( $\mathfrak{R}$ ) associado a esta rede, é determinado pelo número total de linhas iluminadas ( $N$ ) e pela ordem de difracção ( $m$ ):

$$\mathfrak{R} = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = N.m \quad (\text{AI.1})$$

em que  $\delta\lambda$  é a largura de linha do aparelho que resulta da utilização de luz monocromática com um determinado comprimento de onda  $\lambda$  [105,146]. Com uma rede de 10 cm e com 3000 linhas por cm, alcança-se um poder de resolução de 30000 para a primeira ordem. Uma rede deste género é normalmente obtida por impressão (*traçado*) de alta precisão, i.e., realização de incisões de forma precisa mediante a utilização de um diamante, normalmente numa fina camada de alumínio depositada sob vácuo num vidro numa superfície coberta por uma outra camada de alumínio [147]<sup>31</sup>. As redes do tipo halográfico têm tido um maior desenvolvimento ultimamente, devido aos valores que é possível obter com as mesmas (da ordem das 6000 linhas/mm).

A construção destas redes obedece a regras, uma vez que a intensidade da difracção que se obtém para um certo comprimento de onda depende da forma das linhas. Assim, as

ranhuras da rede são feitas com um determinado ângulo de “blaze” (ângulo marcado), tendo em conta a gama de comprimentos de onda que se pretende intensificar (com vista ao estudo mediante a radiação reflectida) [105].

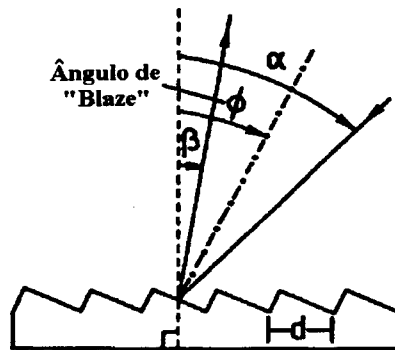


Figura AI.8 - Ângulo de “blaze” de uma rede, adaptado de [105].

Com o recurso a um ângulo de “blaze”, é possível aumentar a eficiência da rede em 70%, para uma determinada ordem. Uma das vantagens das redes halográficas com este tipo de ângulo, reside na eliminação das chamadas linhas fantasma, que frequentemente surgem nas redes produzidas mecanicamente, como resultado de uma precisão finita inerente a este tipo de fabrico. Esta eliminação é resultado do nível de luz difusiva (luz parasita) ser muito menor neste tipo de redes.

Uma das maiores desvantagens dos espectrómetros de rede, é que para uma dada rede, uma série de comprimentos de onda ( $\lambda'$ ,  $\lambda'/2$ ,  $\lambda'/3$ , ...) sofre difracção segundo uma mesma direcção. Com a utilização de filtros ou pré-monocromadores, o problema pode ser reduzido. Outra forma de obter uma elevada resolução (embora com o inconveniente de existência de sobreposições), surge com a utilização de uma rede de difracção do tipo facetada (escadeada) [105,147].

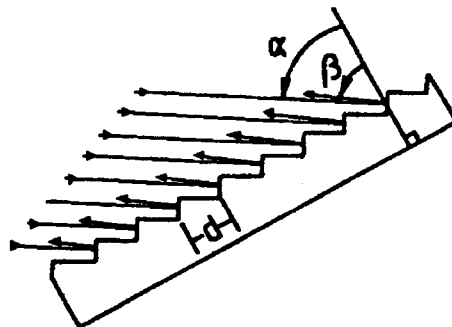


Figura AI.9 - Rede escadeada, adaptado de [105].

<sup>31</sup> Trata-se de uma operação difícil, por isso a maior parte das redes são réplicas em plástico das de alumínio que funcionam como molde.

Estas redes funcionam para ângulos de tal modo elevados, que o ângulo de incidência ( $\alpha$ ) e o ângulo de reflexão ( $\beta$ ) são praticamente iguais. Isto, é resultado da utilização das faces menores da rede, o que provoca também o aumento do ângulo de “blaze”. Embora este tipo de redes apresente um baixo número de linhas por mm (da ordem das 80 por mm), opera numa ordem de difracção muito elevada. Este conjunto de factores permite elevar o poder de resolução e dispersão do aparelho.

### AI.1.7 Detectores

Desde a utilização da chapa fotográfica como detector de luz (radiação), muitos outros surgiram. Em termos espectroscópicos os detectores baseiam-se na conversão da energia da radiação num sinal eléctrico. Actualmente, quando se trabalha nas regiões do ultravioleta (UV) e do visível, recorre-se normalmente ao fotomultiplicador. No caso da região do infravermelho (IV) pode utilizar-se os fotocondutores, células de sulfato de chumbo (PbS) como detectores, ou ainda detectores feitos de arseniato de índio (InAs) ou antimónio de índio (InSb) [105]. Além destes, podemos destacar entre outros, os fotodiodos (baseados numa junção do tipo *np* que permite o aumento da condutância aquando da incidência dos fotões), os quais são utilizados na região do visível e do IV próximo. Temos como exemplo, os díodos de silício.

Os parâmetros que vão caracterizar este tipo de detectores e os outros, são: a sensibilidade espectral, a resposta em termos de comprimento de onda, o ganho (entre 3 a 50 por dínodo) e a resposta no tempo (neste caso menor que 0,5 ns) [147]. A sensibilidade destes dispositivos, expressa-se em termos de eficiência quântica, a qual é dada pela razão entre os foto-electrões emitidos e o número de fotões incidentes. De entre os vários detectores, vamos destacar os fotomultiplicadores uma vez que são dos mais utilizados em trabalhos deste género.

### AI.1.8 Fotomultiplicadores

Quando se pretendem fazer medições de energia radiante de intensidade muito fraca, o fotomultiplicador apresenta enormes vantagens em relação aos restantes detectores. O princípio de funcionamento de um fotomultiplicador, baseia-se na conversão de radiação

electromagnética num sinal eléctrico, o que é possível devido à existência no mesmo de, um cátodo fotoemissivo (fotocátodo), uma cadeia de dínodos (multiplicadora de electrões) e um ânodo; todos eles inseridos num tubo de vidro onde se fez vácuo [138].

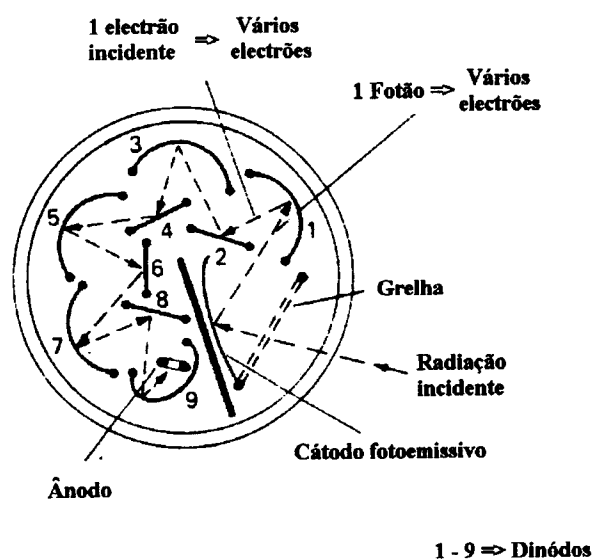


Figura AL.10 - Esquema de um fotomultiplicador, adaptado de [137].

Assim, temos [136]:

- um cátodo revestido por material fotoemissivo (material semiconductor contendo um metal alcalino), designado por fotocátodo e que, genericamente se classifica em quatro categorias (de sensibilidade elevada, sensibilidade no vermelho, sensibilidade no ultravioleta, e de resposta plana):

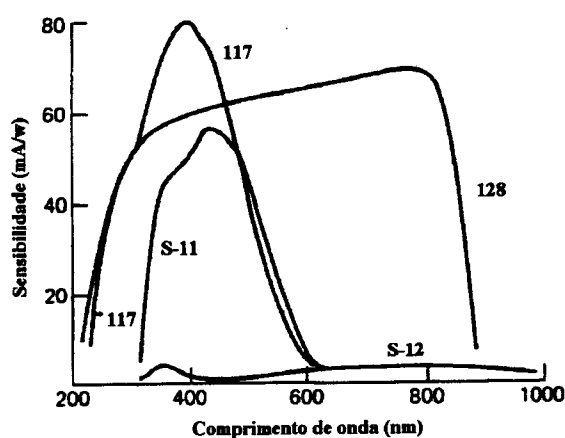


Figura AL.11 - Resposta típica de algumas superfícies fotoemissivas, adaptado de [137].



\* sensibilidade elevada (exemplo: n.º 117, constituídos por potássio, céσιο e antimónio, i.e., materiais bialcalinos)

\* sensibilidade no vermelho (exemplo: S- 11, constituído por materiais multialcalinos, tais como: sódio, potássio, céσιο, ou, compostos de prata, oxigénio e céσιο)

\* sensibilidade no ultravioleta

\* resposta plana (exemplo: 128, constituídos por gálio e "As")

- eléctrodos adicionais (dínodos) submetidos a um potencial sucessivamente superior

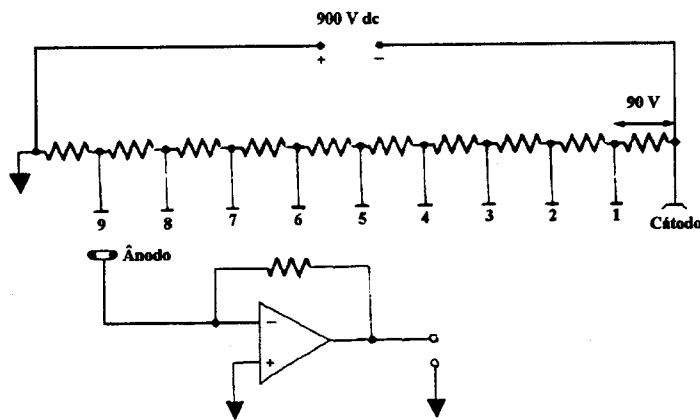
- um ânodo, cuja função é recolher todos os electrões que se vão formar ao longo do processo que envolve os dínodos

Em geral, adicionado ao fotomultiplicador existe um amplificador e medidor de corrente, que tem por objectivo, medir a corrente produzida pelos electrões recolhidos no ânodo.

O facto do cátodo ser revestido por uma substância de baixo potencial de ionização, é condição necessária para que ocorra emissão de electrões. Assim, a energia resultante da colisão do fóton com o fotocátodo, é suficiente para provocar a emissão de um electrão; daí que se diga que o fotocátodo funciona como um conversor de radiação electromagnética em electricidade.

Normalmente, o potencial estabelecido entre o cátodo e o ânodo é da ordem dos 500-2000 V. Assim, os electrões emitidos vão ser atraídos pelo primeiro dínodo (dínodo 1; figura AI.10), como resultado do seu potencial positivo relativamente ao do fotocátodo. A diferença de potencial, provoca a aceleração de cada um dos electrões provenientes do fotocátodo que, ao colidirem com o dínodo, provocam a emissão de vários electrões, graças às propriedades da substância (exemplo: CsSb, BeO ou GaP) que reveste os dínodos. Em seguida, os electrões emitidos pelo dínodo 1 vão ser atraídos pelo dínodo 2 mais positivo, repetindo-se todo o processo até que os electrões que deixam o último dínodo, são capturados pelo ânodo. A amplificação vai ser cada vez maior, à medida que os electrões emitidos por um dínodo vão ser atraídos para o seguinte que, por sua vez, se encontra a um potencial mais positivo que o anterior. Esta amplificação, vai depender do número de dínodos e do número de

electrões emitido por cada electrão incidente no primeiro dínodo (o qual vai depender do material de que é feito o dínodo e da voltagem aplicada ao tubo fotomultiplicador). Desta forma, é possível alcançar correntes da ordem de  $10^6$  vezes, a fotocorrente inicial [137,138].



**Figura AI.12** - Esquema do circuito eléctrico associado ao fotomultiplicador, adaptado de [137].

Grosseiramente, a *amplificação* conseguida com um fotomultiplicador, é igual ao número médio ( $n$ ) de electrões emitidos por cada dínodo, elevado ao numero ( $d$ ) de dínodos que o compõem:

$$\text{Amplificação} = n^d \quad (\text{AI.2})$$

Por observação da figura AI.11, constata-se que os fotomultiplicadores são altamente sensíveis às radiações visível e ultravioleta, mais concretamente, a comprimentos de onda entre os 200 e os 600 nm (os de sensibilidade no vermelho funcionam além dos 600 nm), apresentando uma sensibilidade máxima em torno dos 300 a 500 nm.

A sensibilidade de um aparelho que utilize um fotomultiplicador, é limitada pela corrente negra (escura) de emissão <sup>32</sup> deste, a qual tem como principal causa, o número de electrões libertados por acção térmica. Este tipo de corrente pode ser reduzida por arrefecimento do detector a temperaturas da ordem de 243 K, melhorando-se assim, a eficiência do fotomultiplicador.

Em relação à operacionalidade (em particular no caso do fotomultiplicador modelo RCA C31034), podemos referir que [107]:

- a estabilidade de operação do tubo é função da magnitude da corrente do ânodo, devendo utilizar-se valores médios de corrente no ânodo muito inferiores a 100 nanoampéres, quando a estabilidade é essencial. O valor máximo de corrente (100 nanoampéres) não deverá nunca ser ultrapassado uma vez que o funcionamento nessa gama de valores pode provocar um decréscimo permanente na capacidade de resposta do dispositivo e, conseqüentemente, um decréscimo no tempo de vida do mesmo;

- o funcionamento do tubo à temperatura ambiente não é aconselhável, uma vez que tal poderá provocar valores de corrente residual que se aproximem do valor máximo médio da corrente no ânodo (100 nanoampéres), assim como o manuseamento do tubo deverá ser feito sempre com o maior cuidado, evitando que o invólucro do tubo nunca fique contaminado quando da sua manipulação, uma vez que tal poderá ter como consequência a danificação do tubo, assim como um ruído de corrente escura;

- a manipulação ou armazenamento do tubo em ambiente que apresente excesso de hélio deverá ser evitado, uma vez que tal poderá impregnar o tubo, conduzindo isso a uma eventual destruição do mesmo.

Além de todos os componentes já mencionados, podemos ainda referir outros (sendo alguns, constituintes dos componentes já referidos) como, os espelhos planos e esféricos, as lentes convergentes e divergentes, os filtros de interferência e corados, etc.

---

<sup>32</sup> «dark current emission».

**AII.1 Introdução****AII.2 Cálculo**

### AII.1 Introdução

Pretende-se determinar neste anexo o número total de estados da configuração  $f^3$  a partir do seu número de termos de energia ou multipletos. No caso desta configuração, o número de estados é igual a 364, valor ao qual se chega, sabendo que o número de multipletos dessa configuração é 17 e utilizando a expressão:

$$\binom{A_\ell}{N} = \frac{A_\ell!}{N!(A_\ell - N)!} \quad (\text{AII.1})$$

em que  $A_\ell = 2(2\ell+1)$  e  $N$  representa o número de electrões pertencentes à camada [99]. Neste caso tanto  $\ell$ , como  $N$  são iguais a 3:

O primeiro passo consiste em determinar o número de combinações possíveis de formar a partir dos números quânticos  $m_l$  e  $m_s$  dos vários electrões  $N$  existentes nessa camada, que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli; essas combinações, em termos práticos, vão corresponder aos estados da configuração. Esse conjunto de combinações é determinado tendo em conta os valores que  $M_L$ ,  $M_S$  e  $M$ <sup>33</sup> (respectivamente os componentes dos números quânticos  $L$  e  $S$  segundo a direcção “z”, e a sua soma) podem tomar.

Em segundo, passa-se ao “cálculo” das diversas combinações possíveis o que é feito fixando um dos electrões e correspondentes valores de  $m_l$  e  $m_s$ , e atribuindo aos restantes electrões  $(N-1)$  todos os valores  $m_l$  e  $m_s$  possíveis. Assim, no caso da configuração  $f^3$ , em cada uma das “etapas do cálculo” fixa-se um electrão e atribui-se aos restantes dois electrões todos os valores possíveis de  $m_l$  e  $m_s$ .

Em terceiro lugar, faz-se o cálculo dos valores de  $M_L$ ,  $M_S$  e  $M$  correspondentes a cada combinação e que, posteriormente, permitirão identificar cada estado quântico.

Por fim, e em quarto lugar, repete-se todo este “algoritmo” para as combinações ainda não calculadas.

<sup>33</sup>  $M_L = -L, -L+1, \dots, +L$ ;  $M_S = -S, -S+1, \dots, +S$ ;  $M = M_L + M_S$ .

Em termos esquemáticos temos:

**1ª etapa**

a	b	c	a	c	d	a	n	o
		d			e			
		e			f			
		·	;		·	;		
		·			·			
		·			o			
		o						

**2ª etapa**

b	c	d	b	d	e	b	n	o
		e			f			
		f			g			
		·	;		·	;		
		·			o			
		o						

**n-ésima etapa**

m	n	o
---	---	---

Desta forma, procede-se à determinação das combinações (estados) correspondentes à configuração  $f^3$ , a qual é apresentada seguidamente.

## AII.2 Cálculo

$m_{l1}^{ms1}$	$m_{l2}^{ms2}$	$m_{l3}^{ms3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado		
$-3^-$	$-3^+$	$-2^-$	-8	-1/2	-17/2	$2L$		
		$-2^+$	-8	+1/2	-15/2	$2L$		
		$-1^-$	-7	-1/2	-15/2	$2L$		
		$-1^+$	-7	+1/2	-13/2	$2L$		
		$0^-$	-6	-1/2	-13/2	$2L$		
		$0^+$	-6	+1/2	-11/2	$2L$		
		$1^-$	-5	-1/2	-11/2	$2L$		
		$1^+$	-5	+1/2	-9/2	$2L$		
		$2^-$	-4	-1/2	-9/2	$2L$		
		$2^+$	-4	+1/2	-7/2	$2L$		
		$3^-$	-3	-1/2	-7/2	$2L$		
		$3^+$	-3	+1/2	-5/2	$2L$		
		$-3^-$	$-2^-$	$-2^+$	-7	-1/2	-15/2	$2K$
$-1^-$	-6			-3/2	-15/2	$4I$		
$-1^+$	-6			-1/2	-13/2	$4I$		
$0^-$	-5			-3/2	-13/2	$4I$		
$0^+$	-5			-1/2	-11/2	$4I$		
$1^-$	-4			-3/2	-11/2	$4I$		
$1^+$	-4			-1/2	-9/2	$4I$		
$2^-$	-3			-3/2	-9/2	$4I$		
$2^+$	-3			-1/2	-7/2	$4I$		
$3^-$	-2			-3/2	-7/2	$4I$		
$3^+$	-2			-1/2	-5/2	$2L$		
$-3^-$	$-2^+$			$-1^-$	-6	-1/2	-13/2	$2I$
				$-1^+$	-6	+1/2	-11/2	$4I$
		$0^-$	-5	-1/2	-11/2	$2I$		
		$0^+$	-5	+1/2	-9/2	$4I$		
		$1^-$	-4	-1/2	-9/2	$2I$		
		$1^+$	-4	+1/2	-7/2	$4I$		
		$2^-$	-3	-1/2	-7/2	$2I$		
		$2^+$	-3	+1/2	-5/2	$4I$		
		$3^-$	-2	-1/2	-5/2	$4I$		
		$3^+$	-2	+1/2	-3/2	$2L$		

$m_{l1}^{ms1}$	$m_{l2}^{ms2}$	$m_{l3}^{ms3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
-3 <sup>-</sup>	-1 <sup>-</sup>	-1 <sup>+</sup>	-5	-1/2	-11/2	<sup>2</sup> H
		0 <sup>-</sup>	-4	-3/2	-11/2	<sup>4</sup> G
		0 <sup>+</sup>	-4	-1/2	-9/2	<sup>2</sup> G
		1 <sup>-</sup>	-3	-3/2	-9/2	<sup>4</sup> F
		1 <sup>+</sup>	-3	-1/2	-7/2	<sup>2</sup> G
		2 <sup>-</sup>	-2	-3/2	-7/2	<sup>4</sup> F
		2 <sup>+</sup>	-2	-1/2	-5/2	<sup>2</sup> I
		3 <sup>-</sup>	-1	-3/2	-5/2	<sup>4</sup> I
		3 <sup>+</sup>	-1	-1/2	-3/2	<sup>2</sup> L
-3 <sup>-</sup>	-1 <sup>+</sup>	0 <sup>-</sup>	-4	-1/2	-9/2	<sup>2</sup> G
		0 <sup>+</sup>	-4	+1/2	-7/2	<sup>2</sup> G
		1 <sup>-</sup>	-3	-1/2	-7/2	<sup>4</sup> F
		1 <sup>+</sup>	-3	+1/2	-5/2	<sup>2</sup> I
		2 <sup>-</sup>	-2	-1/2	-5/2	<sup>2</sup> G
		2 <sup>+</sup>	-2	+1/2	-3/2	<sup>4</sup> I
		3 <sup>-</sup>	-1	-1/2	-3/2	<sup>4</sup> I
		3 <sup>+</sup>	-1	+1/2	-1/2	<sup>2</sup> L
-3 <sup>-</sup>	0 <sup>-</sup>	0 <sup>+</sup>	-3	-1/2	-7/2	<sup>2</sup> G
		1 <sup>-</sup>	-2	-3/2	-7/2	<sup>4</sup> D
		1 <sup>+</sup>	-2	-1/2	-5/2	<sup>2</sup> G
		2 <sup>-</sup>	-1	-3/2	-5/2	<sup>4</sup> F
		2 <sup>+</sup>	-1	-1/2	-3/2	<sup>2</sup> I
		3 <sup>-</sup>	0	-3/2	-3/2	<sup>4</sup> I
		3 <sup>+</sup>	0	-1/2	-1/2	<sup>2</sup> L
-3 <sup>-</sup>	0 <sup>+</sup>	1 <sup>-</sup>	-2	-1/2	-5/2	<sup>4</sup> F
		1 <sup>+</sup>	-2	+1/2	-3/2	<sup>2</sup> I
		2 <sup>-</sup>	-1	-1/2	-3/2	<sup>2</sup> H
		2 <sup>+</sup>	-1	+1/2	-1/2	<sup>4</sup> I
		3 <sup>-</sup>	0	-1/2	-1/2	<sup>4</sup> I
		3 <sup>+</sup>	0	+1/2	+1/2	<sup>2</sup> L



$ml_1^{ms_1}$	$ml_2^{ms_2}$	$ml_3^{ms_3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
$-3^-$	$1^-$	$1^+$	-1	-1/2	-3/2	$^2G$
		$2^-$	0	-3/2	-3/2	$^4F$
		$2^+$	0	-1/2	-1/2	$^2I$
		$3^-$	1	-3/2	-1/2	$^4I$
		$3^+$	1	-1/2	+1/2	$^4I$
$-3^-$	$1^+$	$2^-$	0	-1/2	-1/2	$^2H$
		$2^+$	0	+1/2	+1/2	$^2I$
		$3^-$	1	-1/2	+1/2	$^2L$
		$3^+$	1	+1/2	+3/2	$^2L$
$-3^-$	$2^-$	$2^+$	1	-1/2	+1/2	$^2I$
		$3^-$	2	-3/2	+1/2	$^4I$
		$3^+$	2	-1/2	+3/2	$^2L$
$-3^-$	$2^+$	$3^-$	2	-1/2	+3/2	$^4I$
		$3^+$	2	+1/2	+5/2	$^2L$
$-3^-$	$3^-$	$3^+$	3	-1/2	+5/2	$^2L$

78 estados

\*\*\*\*\*

$-3^+$	$-2^-$	$-2^+$	-7	+1/2	-13/2	$^2K$
		$-1^-$	-6	-1/2	-13/2	$^2K$
		$-1^+$	-6	+1/2	-11/2	$^2K$
		$0^-$	-5	-1/2	-11/2	$^2K$
		$0^+$	-5	+1/2	-9/2	$^2K$
		$1^-$	-4	-1/2	-9/2	$^2K$
		$1^+$	-4	+1/2	-7/2	$^2K$
		$2^-$	-3	-1/2	-7/2	$^2K$
		$2^+$	-3	+1/2	-5/2	$^2K$
		$3^-$	-2	-1/2	-5/2	$^2K$
$3^+$	-2	+1/2	-3/2	$^2K$		

$m_{l1}^{ms1}$	$m_{l2}^{ms2}$	$m_{l3}^{ms3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
$-3^+$	$-2^+$	$-1^-$	-6	+1/2	-11/2	$^2I$
		$-1^+$	-6	+3/2	-9/2	$^4I$
		$0^-$	-5	+1/2	-9/2	$^2I$
		$0^+$	-5	+3/2	-7/2	$^4I$
		$1^-$	-4	+1/2	-7/2	$^2I$
		$1^+$	-4	+3/2	-5/2	$^4G$
		$2^-$	-3	+1/2	-5/2	$^2G$
		$2^+$	-3	+3/2	-3/2	$^4I$
		$3^-$	-2	+1/2	-3/2	$^2G$
		$3^+$	-2	+3/2	-1/2	$^4I$
$-3^+$	$-1^-$	$-1^+$	-5	+1/2	-9/2	$^2H$
		$0^-$	-4	-1/2	-9/2	$^2H$
		$0^+$	-4	+1/2	-7/2	$^2H$
		$1^-$	-3	-1/2	-7/2	$^2H$
		$1^+$	-3	+1/2	-5/2	$^2H$
		$2^-$	-2	-1/2	-5/2	$^2H$
		$2^+$	-2	+1/2	-3/2	$^2H$
		$3^-$	-1	-1/2	-3/2	$^2K$
		$3^+$	-1	+1/2	-1/2	$^2K$
		$-3^+$	$-1^+$	$0^-$	-4	+1/2
$0^+$	-4			+3/2	-5/2	$^4I$
$1^-$	-3			+1/2	-5/2	$^2G$
$1^+$	-3			+3/2	-3/2	$^4F$
$2^-$	-2			+1/2	-3/2	$^2G$
$2^+$	-2			+3/2	-1/2	$^4F$
$3^-$	-1			+1/2	-1/2	$^2I$
$3^+$	-1			+3/2	+1/2	$^4I$
$-3^+$	$0^-$			$0^+$	-3	+1/2
		$1^-$	-2	-1/2	-5/2	$^4D$
		$1^+$	-2	+1/2	-3/2	$^4F$
		$2^-$	-1	-1/2	-3/2	$^2G$
		$2^+$	-1	+1/2	-1/2	$^2H$

$m_{l1}^{ms1}$	$m_{l2}^{ms2}$	$m_{l3}^{ms3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
		$3^-$	0	-1/2	-1/2	$^2K$
		$3^+$	0	+1/2	+1/2	$^2K$
$-3^+$	$0^+$	$1^-$	-2	+1/2	-3/2	$^4D$
		$1^+$	-2	+3/2	-1/2	$^4D$
		$2^-$	-1	+1/2	-1/2	$^2G$
		$2^+$	-1	+3/2	+1/2	$^4F$
		$3^-$	0	+1/2	+1/2	$^4I$
		$3^+$	0	+3/2	+3/2	$^4I$
$-3^+$	$1^-$	$1^+$	-1	+1/2	-1/2	$^2G$
		$2^-$	0	-1/2	-1/2	$^2H$
		$2^+$	0	+1/2	+1/2	$^2H$
		$3^-$	1	-1/2	+1/2	$^2K$
		$3^+$	1	+1/2	+3/2	$^2K$
$-3^+$	$1^+$	$2^-$	0	+1/2	+1/2	$^2H$
		$2^+$	0	+3/2	+3/2	$^4F$
		$3^-$	1	+1/2	+3/2	$^4I$
		$3^+$	1	+3/2	+5/2	$^4I$
$-3^+$	$2^-$	$2^+$	1	+1/2	+3/2	$^2I$
		$3^-$	2	-1/2	+3/2	$^2K$
		$3^+$	2	+1/2	+5/2	$^2K$
$-3^+$	$2^+$	$3^-$	2	+1/2	+5/2	$^4I$
		$3^+$	2	+3/2	+7/2	$^4I$
$-3^+$	$3^-$	$3^+$	3	+1/2	+7/2	$^2L$

66 estados

\*\*\*\*\*

$-2^-$	$-2^+$	$-1^-$	-5	-1/2	-11/2	$^2H$
--------	--------	--------	----	------	-------	-------

$m_{l1}^{ms1}$	$m_{l2}^{ms2}$	$m_{l3}^{ms3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
		$-1^+$	-5	+1/2	-9/2	$^2H$
		$0^-$	-4	-1/2	-9/2	$^2H$
		$0^+$	-4	+1/2	-7/2	$^2H$
		$1^-$	-3	-1/2	-7/2	$^2H$
		$1^+$	-3	+1/2	-5/2	$^2H$
		$2^-$	-2	-1/2	-5/2	$^2H$
		$2^+$	-2	+1/2	-3/2	$^2H$
		$3^-$	-1	-1/2	-3/2	$^2H$
		$3^+$	-1	+1/2	-1/2	$^2H$
$-2^-$	$-1^-$	$-1^+$	-4	-1/2	-9/2	$^4G$
		$0^-$	-3	-3/2	-9/2	$^4G$
		$0^+$	-3	-1/2	-7/2	$^4G$
		$1^-$	-2	-3/2	-7/2	$^4G$
		$1^+$	-2	-1/2	-5/2	$^4G$
		$2^-$	-1	-3/2	-5/2	$^4D$
		$2^+$	-1	-1/2	-3/2	$^4F$
		$3^-$	0	-3/2	-3/2	$^4G$
		$3^+$	0	-1/2	-1/2	$^2G$
$-2^-$	$-1^+$	$0^-$	-3	-1/2	-7/2	$^2F$
		$0^+$	-3	+1/2	-5/2	$^4G$
		$1^-$	-2	-1/2	-5/2	$^2F$
		$1^+$	-2	+1/2	-3/2	$^4G$
		$2^-$	-1	-1/2	-3/2	$^4D$
		$2^+$	-1	+1/2	-1/2	$^4F$
		$3^-$	0	-1/2	-1/2	$^2G$
		$3^+$	0	+1/2	+1/2	$^2G$
$-2^-$	$0^-$	$0^+$	-2	-1/2	-5/2	$^2F$
		$1^-$	-1	-3/2	-5/2	$^4G$
		$1^+$	-1	-1/2	-3/2	$^4G$
		$2^-$	0	-3/2	-3/2	$^4D$
		$2^+$	0	-1/2	-1/2	$^4F$

$ml_1^{ms_1}$	$ml_2^{ms_2}$	$ml_3^{ms_3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
		$3^-$	1	-3/2	-1/2	$^4F$
		$3^+$	1	-1/2	+1/2	$^2H$
$-2^-$	$0^+$	$1^-$	-1	-1/2	-3/2	$^2F$
		$1^+$	-1	+1/2	-1/2	$^2P$
		$2^-$	0	-1/2	-1/2	$^4D$
		$2^+$	0	+1/2	+1/2	$^2G$
		$3^-$	1	-1/2	+1/2	$^2H$
		$3^+$	1	+1/2	+3/2	$^2H$
$-2^-$	$1^-$	$1^+$	0	-1/2	-1/2	$^4G$
		$2^-$	1	-3/2	-1/2	$^4D$
		$2^+$	1	-1/2	+1/2	$^2G$
		$3^-$	2	-3/2	+1/2	$^4F$
		$3^+$	2	-1/2	+3/2	$^2I$
$-2^-$	$1^+$	$2^-$	1	-1/2	+1/2	$^2G$
		$2^+$	1	+1/2	+3/2	$^2H$
		$3^-$	2	-1/2	+3/2	$^2H$
		$3^+$	2	+1/2	+5/2	$^2I$
$-2^-$	$2^-$	$2^+$	2	-1/2	+3/2	$^2H$
		$3^-$	3	-3/2	+3/2	$^4I$
		$3^+$	3	-1/2	+5/2	$^2K$
$-2^-$	$2^+$	$3^-$	3	-1/2	+5/2	$^4I$
		$3^+$	3	+1/2	+7/2	$^2K$
$-2^-$	$3^-$	$3^+$	4	-1/2	+7/2	$^2L$

55 estados

\*\*\*\*\*

$-2^+$	$-1^-$	$-1^+$	-4	+1/2	-7/2	$^4G$
		$0^-$	-3	-1/2	-7/2	$^2F$
		$0^+$	-3	+1/2	-5/2	$^2F$

$m_{l1}^{ms1}$	$m_{l2}^{ms2}$	$m_{l3}^{ms3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
		$1^-$	-2	-1/2	-5/2	$^2D$
		$1^+$	-2	+1/2	-3/2	$^2F$
		$2^-$	-1	-1/2	-3/2	$^2F$
		$2^+$	-1	+1/2	-1/2	$^4D$
		$3^-$	0	-1/2	-1/2	$^2F$
		$3^+$	0	+1/2	-1/2	$^4F$
$-2^+$	$-1^+$	$0^-$	-3	+1/2	-5/2	$^2F$
		$0^+$	-3	+3/2	-3/2	$^4G$
		$1^-$	-2	+1/2	-3/2	$^2D$
		$1^+$	-2	+3/2	-1/2	$^4G$
		$2^-$	-1	+1/2	-1/2	$^4G$
		$2^+$	-1	+3/2	+1/2	$^4D$
		$3^-$	0	+1/2	+1/2	$^4D$
		$3^+$	0	+3/2	+3/2	$^4D$
$-2^+$	$0^-$	$0^+$	-2	+1/2	-3/2	$^2F$
		$1^-$	-1	-1/2	-3/2	$^2D$
		$1^+$	-1	+1/2	-1/2	$^2F$
		$2^-$	0	-1/2	-1/2	$^2F$
		$2^+$	0	+1/2	+1/2	$^4G$
		$3^-$	1	-1/2	+1/2	$^4D$
		$3^+$	1	+1/2	+3/2	$^2G$
$-2^+$	$0^+$	$1^-$	-1	+1/2	-1/2	$^2F$
		$1^+$	-1	+3/2	+1/2	$^4G$
		$2^-$	0	+1/2	+1/2	$^2F$
		$2^+$	0	+3/2	+3/2	$^4G$
		$3^-$	1	+1/2	+3/2	$^2G$
		$3^+$	1	+3/2	+5/2	$^4F$
$-2^+$	$1^-$	$1^+$	0	+1/2	+1/2	$^2F$
		$2^-$	1	-1/2	+1/2	$^4F$
		$2^+$	1	+1/2	+3/2	$^4F$

$m_{l1}^{ms1}$	$m_{l2}^{ms2}$	$m_{l3}^{ms3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
		$3^-$	2	-1/2	+3/2	$^2G$
		$3^+$	2	+1/2	+5/2	$^2H$
$-2^+$	$1^+$	$2^-$	1	+1/2	+3/2	$^4D$
		$2^+$	1	+3/2	+5/2	$^4D$
		$3^-$	2	+1/2	+5/2	$^2H$
		$3^+$	2	+3/2	+7/2	$^4F$
$-2^+$	$2^-$	$2^+$	2	+1/2	+5/2	$^2G$
		$3^-$	3	-1/2	+5/2	$^2I$
		$3^+$	3	+1/2	+7/2	$^2I$
$-2^+$	$2^+$	$3^-$	3	+1/2	+7/2	$^4I$
		$3^+$	3	+3/2	+9/2	$^4I$
$-2^+$	$3^-$	$3^+$	4	+1/2	+9/2	$^2L$

45 estados

\*\*\*\*\*

$-1^-$	$-1^+$	$0^-$	-2	-1/2	-5/2	$^2D$
		$0^+$	-2	+1/2	-3/2	$^2D$
		$1^-$	-1	-1/2	-3/2	$^2D$
		$1^+$	-1	+1/2	-1/2	$^2D$
		$2^-$	0	-1/2	-1/2	$^2D$
		$2^+$	0	+1/2	+1/2	$^2D$
		$3^-$	1	-1/2	+1/2	$^2F$
		$3^+$	1	+1/2	+3/2	$^4G$
$-1^-$	$0^-$	$0^+$	-1	-1/2	-3/2	$^2P$
		$1^-$	0	-3/2	-3/2	$^4S$
		$1^+$	0	-1/2	-1/2	$^2P$
		$2^-$	1	-3/2	-1/2	$^4G$
		$2^+$	1	-1/2	+1/2	$^4G$
		$3^-$	2	-3/2	+1/2	$^4D$
		$3^+$	2	-1/2	+3/2	$^2G$

$m_{l1}^{ms1}$	$m_{l2}^{ms2}$	$m_{l3}^{ms3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
$-1^-$	$0^+$	$1^-$	0	$-1/2$	$-1/2$	$^4S$
		$1^+$	0	$+1/2$	$+1/2$	$^2P$
		$2^-$	1	$-1/2$	$+1/2$	$^2F$
		$2^+$	1	$+1/2$	$+3/2$	$^2F$
		$3^-$	2	$-1/2$	$+3/2$	$^4D$
		$3^+$	2	$+1/2$	$+5/2$	$^2G$
$-1^-$	$1^-$	$1^+$	1	$-1/2$	$+1/2$	$^2D$
		$2^-$	2	$-3/2$	$+1/2$	$^4G$
		$2^+$	2	$-1/2$	$+3/2$	$^4F$
		$3^-$	3	$-3/2$	$+3/2$	$^4F$
		$3^+$	3	$-1/2$	$+5/2$	$^2H$
$-1^-$	$1^+$	$2^-$	2	$-1/2$	$+3/2$	$^4G$
		$2^+$	2	$+1/2$	$+5/2$	$^4F$
		$3^-$	3	$-1/2$	$+5/2$	$^2H$
		$3^+$	3	$+1/2$	$+7/2$	$^2H$
$-1^-$	$2^-$	$2^+$	3	$-1/2$	$+5/2$	$^2G$
		$3^-$	4	$-3/2$	$+5/2$	$^4I$
		$3^+$	4	$-1/2$	$+7/2$	$^2K$
$-1^-$	$2^+$	$3^-$	4	$-1/2$	$+7/2$	$^4I$
		$3^+$	4	$+1/2$	$+9/2$	$^2K$
$-1^-$	$3^-$	$3^+$	5	$-1/2$	$+9/2$	$^2L$
36 estados						
*****						
$-1^+$	$0^-$	$0^+$	-1	$+1/2$	$-1/2$	$^2D$
		$1^-$	0	$-1/2$	$-1/2$	$^2D$
		$1^+$	0	$+1/2$	$+1/2$	$^2D$
		$2^-$	1	$-1/2$	$+1/2$	$^2D$
		$2^+$	1	$+1/2$	$+3/2$	$^2F$
		$3^-$	2	$-1/2$	$+3/2$	$^2F$



$m_{l1}^{ms1}$	$m_{l2}^{ms2}$	$m_{l3}^{ms3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
		$3^+$	2	+1/2	+5/2	$^4D$
$-1^+$	$0^+$	$1^-$	0	+1/2	+1/2	$^4S$
		$1^+$	0	+3/2	+3/2	$^4S$
		$2^-$	1	+1/2	+3/2	$^2D$
		$2^+$	1	+3/2	+5/2	$^4G$
		$3^-$	2	+1/2	+5/2	$^4G$
		$3^+$	2	+3/2	+7/2	$^4D$
$-1^+$	$1^-$	$1^+$	1	+1/2	+3/2	$^2D$
		$2^-$	2	-1/2	+3/2	$^2F$
		$2^+$	2	+1/2	+5/2	$^2F$
		$3^-$	3	-1/2	+5/2	$^2G$
		$3^+$	3	+1/2	+7/2	$^2H$
$-1^+$	$1^+$	$2^-$	2	+1/2	+5/2	$^2F$
		$2^+$	2	+3/2	+7/2	$^4G$
		$3^-$	3	+1/2	+7/2	$^2G$
		$3^+$	3	+3/2	+9/2	$^4F$
$-1^+$	$2^-$	$2^+$	3	+1/2	+7/2	$^2G$
		$3^-$	4	-1/2	+7/2	$^2I$
		$3^+$	4	+1/2	+9/2	$^4I$
$-1^+$	$2^+$	$3^-$	4	+1/2	+9/2	$^2I$
		$3^+$	4	+3/2	+11/2	$^4I$
$-1^+$	$3^-$	$3^+$	5	+1/2	+10/2	$^2L$
28 estados						
*****						
$0^-$	$0^+$	$1^-$	1	-1/2	+1/2	$^2P$
		$1^+$	1	+1/2	+3/2	$^2P$
		$2^-$	2	-1/2	+3/2	$^2D$
		$2^+$	2	+1/2	+5/2	$^2D$
		$3^-$	3	-1/2	+5/2	$^4F$

$ml_1^{ms_1}$	$ml_2^{ms_2}$	$ml_3^{ms_3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
		$3^+$	3	+1/2	+7/2	$^4F$
$0^-$	$1^-$	$1^+$	2	-1/2	+3/2	$^2D$
		$2^-$	3	-3/2	+3/2	$^4G$
		$2^+$	3	-1/2	+5/2	$^4G$
		$3^-$	4	-3/2	+5/2	$^4G$
		$3^+$	4	-1/2	+7/2	$^2H$
$0^-$	$1^+$	$2^-$	3	-1/2	+5/2	$^2F$
		$2^+$	3	+1/2	+7/2	$^4G$
		$3^-$	4	-1/2	+7/2	$^2H$
		$3^+$	4	+1/2	+9/2	$^2H$
$0^-$	$2^-$	$2^+$	4	-1/2	+7/2	$^2G$
		$3^-$	5	-3/2	+7/2	$^4I$
		$3^+$	5	-1/2	+9/2	$^2K$
$0^-$	$2^+$	$3^-$	5	-1/2	+9/2	$^4I$
		$3^+$	5	+1/2	+11/2	$^2K$
$0^-$	$3^-$	$3^+$	6	-1/2	+11/2	$^2L$
21 estados						
*****						
$0^+$	$1^-$	$1^+$	2	+1/2	+5/2	$^2D$
		$2^-$	3	-1/2	+5/2	$^2F$
		$2^+$	3	+1/2	+7/2	$^2F$
		$3^-$	4	-1/2	+7/2	$^2G$
		$3^+$	4	+1/2	+9/2	$^2H$
$0^+$	$1^+$	$2^-$	3	+1/2	+7/2	$^2F$
		$2^+$	3	+3/2	+9/2	$^4G$
		$3^-$	4	+1/2	+9/2	$^2G$
		$3^+$	4	+3/2	+11/2	$^4G$
$0^+$	$2^-$	$2^+$	4	+1/2	+9/2	$^2G$

$ml_1^{ms_1}$	$ml_2^{ms_2}$	$ml_3^{ms_3}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
		$3^-$	5	-1/2	+9/2	$^2I$
		$3^+$	5	+1/2	+11/2	$^4I$
$0^+$	$2^+$	$3^-$	5	+1/2	+11/2	$^2I$
		$3^+$	5	+3/2	+13/2	$^4I$
$0^+$	$3^-$	$3^+$	6	+1/2	+13/2	$^2L$
15 estados						
*****						
$1^-$	$1^+$	$2^-$	4	-1/2	+7/2	$^4G$
		$2^+$	4	+1/2	+9/2	$^4G$
		$3^-$	5	-1/2	+9/2	$^2H$
		$3^+$	5	+1/2	+11/2	$^2H$
$1^-$	$2^-$	$2^+$	4	-1/2	+7/2	$^2H$
		$3^-$	5	-3/2	+7/2	$^4I$
		$3^+$	5	-1/2	+9/2	$^4I$
$1^-$	$2^+$	$3^-$	6	-1/2	+11/2	$^2K$
		$3^+$	6	+1/2	+13/2	$^2K$
$1^-$	$3^-$	$3^+$	7	-1/2	+13/2	$^2L$
10 estados						
*****						
$1^+$	$2^-$	$2^+$	5	+1/2	+11/2	$^2H$
		$3^-$	6	-1/2	+11/2	$^2H$
		$3^+$	6	+1/2	+13/2	$^2I$
$1^+$	$2^+$	$3^-$	6	+1/2	+13/2	$^4I$
		$3^+$	6	+3/2	+15/2	$^4I$
$1^+$	$3^-$	$3^+$	7	+1/2	+15/2	$^2L$
6 estados						
*****						
$2^-$	$2^+$	$3^-$	7	-1/2	+13/2	$^2K$

$m_{l1}^{m_{s1}}$	$m_{l2}^{m_{s2}}$	$m_{l3}^{m_{s3}}$	$M_L$	$M_S$	$M=M_L+M_S$	Estado
		$3^+$	7	+1/2	+15/2	$^2K$
$2^-$	$3^-$	$3^+$	8	-1/2	+15/2	$^2L$
3 estados						
*****						
$2^+$	$3^-$	$3^+$	8	1/2	+17/2	$^2L$
1 estado						

**Referências bibliográficas**

1. a) *Polymer Electrolyte Reviews - 1*, J.R. MacCallum, C.A. Vincent Eds., Elsevier Applied Science, London, 1987. b) *Electrochemical Science and Technology of Polymers 1*, R.G. Linford Ed., Elsevier Applied Science, London, 1987. c) *Polymer Electrolyte Reviews - 2*, J.R. MacCallum, C.A. Vincent Eds., Elsevier Applied Science, London, 1989. d) F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*, VCH, New York, 1991. e) *Electrochemical Science and Technology of Polymers 2*, R.G. Linford, C.A. Vincent Ed., Elsevier Applied Science, London, 1991.
2. M.B. Armand, *Adv. Mater.* 2, 278 (1990).
3. M.Armand, J.M. Chabagno e M. Duclot, em *Fast Ion Transport in Solids*, editado por P. Vashishta, J.N. Mundy e G.K. Shenoy (North Holland, New York, 1979), p. 131.
4. M. Armand e M.Gauthier, em *High Conductivity Solid Ionic Conductors - Recent Trends and Applications*, editado por T. Takahashi (Word Scientific Press, Singapore, 1989), p. 115.
5. R. Huq e G.C. Farrington, *Second International Symposium on Polymers Electrolytes*, B. Scrosati Ed., *Elsevier Applied Science*, London (1990), p. 273.
6. a) L.D. Carlos, M. Assunção, T.M. Abrantes, L. Alcácer *Solid State Ionics III*, G.-A. Nazri, J.-M. Tarrascon, M.B. Armand, Eds., *Mater. Res. Soc. Proc.*, MRS, Pittsburgh, PA, 1993, Vol. 293, p. 117. b) L.D. Carlos, A.L.L. Videira, *Phys.Rev. B* 49,11721 (1994). c) L.D. Carlos, A.L.L. Videira, *J. Chem. Phys.* 101, 8827 (1994).
7. A. Brodin, B. Mattsson e L. Torell, *J. Chem. Phys.* 101, 4621 (1994).
8. a) L.D. Carlos, M. Assunção e L. Alcácer, *J. Mater. Res.* 10, 202 (1995). b) L.D. Carlos, A.L.L. Videira, M. Assunção e L. Alcácer, *Electrochim. Acta* 40, 2143 (1995).
9. A. Brodin, B. Mattsson, A. Torell e L. Torell, *Electrochim. Acta* 40, 2393 (1995).
10. a) A.L.L. Videira e L.D. Carlos, *J. Chem. Phys.* 105, 8878 (1996). b) L.D. Carlos e A.L.L. Videira, *Chem. Phys. Lett.* 57, 264 (1997).
11. L.D. Carlos, M. Assunção, P.M. Mourão e L. Alcácer, *Electrochimica Acta* 43, 1365 (1998).
12. a) M. Bredol, U. Kynast e C. Ronda, *Adv. Mater.* 3, 361 (1991). b) N. Sabbatini, M. Guardigli e J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123, 201 (1993).

13. a) *Sol-gel Science and Technology*, E.J.A. Pope, S. Sakka e L.S. Klein, Eds., The American Ceramic Society: Westerville, 1995, Ceramic Transactions, Vol. 55. b) C.J. Brinker e G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: San Diego, C.A., 1990. c) H. Schmidt, *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, Springer-Verlag: Berlin, 1990, p. 117.
14. V. De Zea Bermudez, L.D. Carlos, M.C. Duarte, M.M. Silva, C.J. Silva, M.J. Smith, M. Assunção e L. Alcácer, *J. Alloys and Compounds* (1998), em publicação.
15. L.D. Carlos, V. De Zea Bermudez, M.C. Duarte, M.M. Silva, C.J. Silva, M.J. Smith, M. Assunção e L. Alcácer, *Physics and Chemistry of Luminescent Materials VI*, C. Ronda, T. Welker, Eds.; Electrochemical Society Proc.: San Francisco, 1998, Vol. 97-29, p. 352.
16. J.L. Ribeiro, K. Dahmouche, C.A. Ribeiro, C.V. Santilli e S.H. Pulcinelli, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* (1998), em publicação.
17. A.C. Franville, D. Zambon, R. Mahiou, S. Chou, Y. Troin e J.C. Cousseins, *J. Alloys and Compounds* (1998), em publicação.
18. a) T. Jin, S. Tsutsumi, K. Machida e G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3333 (1996). b) T. Jin, S. Inoue, S. Tsutsumi e K. Machida, *J. Non-Cryst. Solids* 223, 123 (1998).
19. a) M. Armand, C.J. Poinsignon, J.-Y. Sanchez e V. De Zea Bermudez, *Fr. Pat.*, 91, 11349 (1991). b) V. De Zea Bermudez, D. Baril, J.-Y. Sanchez, M. Armand e C.J. Poinsignon, *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Conversion XI: Chromogenics for Smart Windows*, A. Hugot-Le Golf, C.-G. Granqvist e C.M. Lampert, Eds., Proceedings SPIE, 1992, Vol. 1728, p. 180.
20. a) R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 121, 254 (1990). b) R. Campostrini, G. Carturan, M. Ferrari, M. Montagna e O. Pilla, *J. Mater. Res.* 7, 745 (1992). c) V.C. Costa, M.J. Lochhead e K.L. Bray, *Chem. Mater.* 8, 783 (1996).
21. M.A. Zaitoun, T. Kim e C.T. Lin, *J. Phys. Chem. B* 102, 1122 (1998).
22. M.J. García, M.A. Mondragón, C.S. Téllez, A. Campero e V.M. Castaño, *Mater. Chem. Phys.* 15, 41 (1995).
23. a) X. Chen, D. Uttamchandani, C. Trager-Cowan e K.P. O'Donnell, *Semicond. Sci. Technol.* 8, 92 (1993). b) A. Pifferi, P. Taroni, A. Torricelli, G. Valentini, P. Mutti, G. Ghislotti e L. Zanghieri, *Appl. Phys. Lett.* 70, 348 (1997).

24. P.M. Fauchet, C. Peng, L. Tsybeskov, J. Vandyshev, A. Dubois, A. Raisanen, T.E. Orłowski, L.J. Brillson, J.E. Fouquet, S.L. Dexheimer, J.M. Rehm, G.L. McLendon, E. Etedgui, Y. Gao, F. Seiferth e S.K. Kurinec, *Semiconductor Silicon/1994 7th International Symposium on Silicon Materials Science and Technology*; H.R. Huff, W. Bergholz, K. Sumino, Eds.; Electrochemical Society Proc.: San Francisco, 1994, Vol. 94-10, p. 499.
25. a) A. Cameron, X. Chen, C. Trager-Cowan, D. Uttamchandani e K.P. O'Donnell, *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures*; D.C. Bensahel, L.T. Canham, S. Ossicini, Eds. (Academic Press, Amsterdam, 1993). b) P.J. Ventura, M.C. Carmo e K.P. O'Donnell, *J. Appl. Phys.* 77, 323 (1995).
26. M. S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber e M. Cardona, *Solid State Comm.* 81, 307 (1992).
27. L. Brus, *J. Phys. Chem.* 98, 3575 (1994).
28. N. Matsumoto, *Semiconductor Silicon/1994 7th International Symposium on Silicon Materials Science and Technology*; H.R. Huff, W. Bergholz, K. Sumino, Eds.; Electrochemical Society Proc.: San Francisco, 1994, Vol. 94-10, p. 460.
29. K. Furukawa, M. Fujino e N. Matsumoto, *Macromolecules* 22, 1697 (1990).
30. F.W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, Second Edition, (John Wiley & Sons, New York, 1971).
31. H. Morawetz, *Polymers: the origins and growth of a science*, (John Wiley & Sons, New York, 1985).
32. G. Odian, *Principles of Polymerization*, (McGraw-Hill, United States of America, 1970).
33. J.L. Koenig, *Chemical microstructure of polymer chains* (John Wiley & Sons, New York, 1980).
34. H.-G. Elias, *An Introduction to Plastics*, (VCH Publishers, Weinheim, 1993).
35. M.B. Armand, em *Polymer Electrolyte Reviews 1*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vicent (Elsevier Applied Science, London, 1987), p. 1.
36. B.A. Marples, *Elementary Organic Stereochemistry and Conformational Analysis* (The Royal Society of Chemistry, London, 1981).
37. F.D. Gunstone, *Guidebook to Stereochemistry* (Longman Group Limited, London, 1975).
38. P.G. Bruce, *Solid state electrochemistry*, (Cambridge University Press, 1995).

39. C.J.R. da Silva, *Tese de Doutorado* "Preparação e Caracterização de Electrólitos Poliméricos", Universidade de Minho, 1996.
40. M. Chisholm, *Chemistry in Britain* 34, 33 (1998).
41. S.L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials* (John Wiley & Sons, New York, 1993).
42. I.M. Campbell, *Introduction to Synthetic Polymers* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
43. M.B. Armand, M.J. Duclot, J.M. Chabagno, *2nd International Meeting on Solid State Electrolytes*, St Andrews, Scotland, 10-22 Sept., 1978.
44. C.A. Vicent, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 2, editado por R.G. Linford (Elsevier Applied Science, New York, 1988), p. 47.
45. G.C. Farrington and R.G. Linford, em *Polymer Electrolyte Reviews 2*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vicent (Elsevier Applied Science, London, 1989), p. 255.
46. D. Fauteux, em *Polymer Electrolyte Reviews 2*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vicent (Elsevier Applied Science, London, 1989), p. 121.
47. P.V. Wright, em *Polymer Electrolyte Reviews 2*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vicent (Elsevier Applied Science, London, 1989), p. 61.
48. ref. [1 d)].
49. A.V. Chadwick e M.R. Worboys, em *Polymer Electrolyte Reviews 1*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vicent (Elsevier Applied Science, London, 1987), p. 275.
50. J.M.G. Cowie e S.H. Cree, *Annu. Rev. Phys. Chemistry* 40, 85 (1989).
51. R.G. Linford, em *Solid State Ionics* (World Scientific Press, Singapore, 1988).
52. T. Hibma, *Solid State Ionics*, 9/10, 1101 (1983).
53. C.J.R. Silva e M.J. Smith, *Electrochimica Acta* 40, 2389 (1995).
54. B.C. Cope e M.D. Glasse, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 2, editado por R.G. Linford (Elsevier Applied Science, New York, 1988), p. 233.
55. M.D. Glasse e R.G. Linford, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 1, editado por R.G. Linford (Elsevier Applied Science, New York, 1987), p. 23.
56. C. Aubineau e R. Audebert, *Les polymères organiques*, (Presses Universitaires de France, Vendôme, 1974).



57. B.E. Fenton, J.M. Parker e P.V. Wright, *Polymer* 14, 589 (1973).
58. P.V. Wright, *Br. Polym. J.* 7, 319 (1975).
59. Y. Charbouillot, D. Ravaine, M.B. Armand e C. Poinsignon, *J. Non-Cryst. Solids* 103, 325 (1988).
60. M. Armand, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88, 65 (1989).
61. M.A. Ratner, em *Polymer Electrolyte Reviews 1*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vicent (Elsevier Applied Science, London, 1987), p. 173.
62. J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, (Prentice Hall, New Jersey, 1992), p. 92.
63. C.A. Vicent, *Progress in Solid State Chemistry*, 17, 145 (1987).
64. L.R. Matthews e E.T. Knobbe, *Chem. Mater.* 5, 1697 (1993).
65. M.J. Lochhead e K.L. Bray, *Chem. Mater.* 7, 572 (1995).
66. ref. [20 c)].
67. J. D Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 100, 162 (1998).
68. C.J. Brinker, B.C. Bunker, D.R. Tallant, K.J. Ward e R.J. Kirkpatrick, em *Inorganic and Organometallic Polymers*, Chapter 26, editado por M. Zeldin, K.J. Wynne e H.R. Allcock (The American Chemical Society, Washington, 1989).
69. H. Huang, R.H. Glaser e G.L. Wilkes, em *Inorganic and Organometallic Polymers*, Chapter 29, editado por M. Zeldin, K.J. Wynne e H.R. Allcock (The American Chemical Society, Washington, 1989).
70. L.L. Hench e J.K. West, *Chem. Rev.* 90, 33 (1990).
71. D.H. Everett, *Basics Principles of Colloid Science*, (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994).
72. Ref. [13 b)].
73. L. C. Klein, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 23, 437 (1993).
74. J. Wen e G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* 8, 1667 (1996).
75. D. R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids* 100, 174 (1988).
76. D. Levy, *Chem. Mater.* 9, 2666 (1997).
77. H. Gunther, *NMR Spectroscopy An Introduction* (John Wiley & Sons, New York, 1980).
78. C. Whiston, *X-ray Methods* (John Wiley & Sons, New York, 1996).
79. E. Pungor, *A practical guide to Instrumental Analysis* (CRC Press, Boca Raton, 1995).

80. G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* 100, 77 (1988).
81. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* 100, 51 (1988).
82. O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, e S. Sampath, *Chem. Mater.* 9, 2354 (1997).
83. S. Sakka, K. Kamiya e Y. Yoko, em *Inorganic and Organometallic Polymers*, Chapter 28, editado por M. Zeldin, K.J. Wynne e H.R. Allcock (The American Chemical Society, Washington, 1989).
84. V. de Zea Bermudez, *Tese de Doutorado*, Universidade de Grenoble, França (1992).
85. Ref. [6 a)].
86. Ref. [6 b)].
87. Ref. [6 c)].
88. Ref. [8 a)].
89. Ref. [8 b)].
90. M.M.S. Puga, L.D. Carlos, T.M. Abrantes e L. Alcácer, *Electrochimica Acta* 40, 2383 (1995); *Chem. Mater.* 7, 2316 (1995).
91. E.V. Bell e G.M.D. Bennett, *J. Chem. Soc.*, 1978 (1927).
92. J.D. Ayala, L.B. Zinner, G. Vicentini, A. Del Pra, e G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta* 211, 161 (1993).
93. Ref. [12 a)].
94. J. Blaise and J.-F. Wyart, *Rev. Chim. Miner.* 10, 199 (1973).
95. B. G. Wybourne, *J. Opt. Soc. Am.* 55, 928 (1965).
96. R. D. Cowan, *Nucl. Instrum. Methods* 110, 173 (1973).
97. J.C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill, New York, 1960), Cap. 13.
98. H. H. Jaffé and M. Orchin, *Symmetry in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1967.
99. I.I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, (Second edition, Springer-Verlag, New York, 1992), cap. 2.
100. G. Blasse, em *Analysis and Application of Rare Earth Materials*, edited by O. B. Michelsen (Nato Advanced Study Institute, Oslo, 1973), p. 213.
101. G. Blasse, em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.4, editado por K.A. Gschneider e L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 197-1993).

102. Ofelt, G.S., *J. Chem. Phys.* 37, 511 (1962).
103. Heiz-Helmut Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
104. Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1983).
105. S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
106. *Practical Applications and Instrumentation for Infrared Fluorescence Measurements*, Tech Note F-12, Fluorescence, (1989).
107. Manual técnico de SPEX INDUSTRIES GMBH, Stuttgart, West Germany.
108. *Photomultiplier Developmental Type C31034*, editado por RCA Electro Optics and Devices, Lancaster.
109. L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
110. J. Shah, A. Pinczuk, F.B. Alexander e B.G. Bagley, *Solid State Comm.* 42, 717 (1982).
111. U. Schubert, N. Hüsing e A. Lorenz, *Chem. Mater.* 7, 2010 (1995).
112. L.D.Carlos, V. de Zea Bermudez, R.A. Sá Ferreira, L. Marques e M. Assunção, submetido para publicação.
113. C.K. Jörgensen, *Mol. Phys.* 5, 271 (1962).
114. C.K. Jörgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules* (Academic Press, London, 1962).
115. G. Blasse e A. Bril, *J. Chem. Phys.* 46, 2579, 1967.
116. Y. Okamoto, Y. Ueba, N.F. Dzhaniybekov e E. Banks, *Macromol.* 14, 17 (1981).
117. N. Sabbatini, S. Dellonte, M. Ciano, A. Bonazzi e V. Balzani, *Chem. Phys. Lett.* 107, 212 (1984).
118. J. Hölsa, T. Leskelä e M. Leskelä, *Inorg. Chem.* 24, 1539 (1985).
119. G. Blasse, M. Buys e N. Sabbatini, *Chem. Phys. Lett.* 124, 538 (1986).
120. G. Blasse, G.J. Dirksen, D. Van Der Voort, N. Sabbatini, S. Perathoner, J.-M. Lehn e B. Alpha, *Chem. Phys. Lett.* 146, 347 (1988); *J. Phys. Chem.* 92, 2419 (1988).
121. J.M. Garcia, W.A. Sibley, C.A. Hunt e J.M. Spaeth, *J. Lumin.* 42, 35 (1988).
122. M.F. Hazenkamp, G. Blasse, N. Sabbatini e R. Ungaro *Inorg. Chem. Acta* 172, 93 (1990).
123. M.F. Hazenkamp, G. Blasse e N. Sabbatini, *J. Phys. Chem.* 95, 783 (1991).

124. Spectroscopy of solids containing rare earth ions, *Elsevier Science Publishers*, 1987, p.373.
125. S. Hüfner, *Optical spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, New York, 1978).
126. Y. Hass e G. Stein, *J. Phys. Chem.* 75, 3677 (1971).
127. G. Stein e E. Wurzburg, *J. Chem. Phys.* 62, 208 (1975).
128. G. Fuxi, *Optical and Spectroscopic Properties of Glass* (Springer-Verlag, New York, 1992)
129. M. Albin e W. W. Horrocks, *Inorg. Chem.*, 24, 895-900, 1985.
130. G. R. Choppin e Z. M. Wang, *Inorg. Chem.*, 36, 249-252, 1997.
131. T.F. Steven e W. W. Horrocks, *Inorg. Chim. Acta*, 229, 383, 1995.
132. C.K. Jørgensen, *J. Inor. Nucl. Chem.* 8, 143 (1958).
133. B. Welz, *Atomic Absorption Spectroscopy* (Verlag Chemie, New York, 1976), p. 17.
134. L.D. Carlos, *Comunicação particular*.
135. J. Kuba, L. Kucera, F. Plzak, M. Dvorak, J. Mraz, *Coincidence Tables for Atomic Spectroscopy* (Elsvier, Amsterdam, 1965).
136. J.J.C.T. Dias, *Espectroscopia Molecular (fundamentos, métodos e aplicações)*, (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986).
137. D.A. Skoog, J.J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Fourth edition (Saunders College Publishing (international edition),1992).
138. G.J. Shugar, J.A. Dean, *The Chemist's Ready Reference Handbook* (McGraw-Hill, Inc, U.S.A., 1990).
139. C.A.X. Ramos, G.M.O. Vilão e L.M.R.C. Silva, "Sistemas refrigeradores para temperaturas extremas", Universidade de Aveiro, 1991.
140. A.M.C. Moutinho, M.E.F. Silva e M.Á. Cunha, "Tecnologia de Vácuo", (Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 1980).
141. C.A.X. Ramos, G.M.O. Vilão e L.M.R.C. Silva, "Sistemas produtores de vácuo", Universidade de Aveiro, 1991.
142. J. F. O'Hanlon, *A User's Guide to Vacuum Technology* (John Wiley & Sons, New York, 1989).
143. L.G. Carpenter, *Vacuum Technology*, second edition (Adam Hilger Ltd, Bristol, 1983).

- 
144. V.A. Kirillin, V.V. Sychev, A.E. Sheindlin, *Engineering Thermodynamics* (Mir Publishers, Moscow, 1987), p. 435.
145. R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes* (Dover Publications, Inc., New York, 1990), p. 346-350.
146. R.D. Braun, *Introduction to Instrumental Analysis*, McGraw-Hill Book Company, 1987.
147. E. Hecht, *Óptica (tradução portuguesa)*, (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1991).

“Do que você precisa, acima de tudo, é de se não lembrar do que eu lhe disse; nunca pense por mim, pense sempre por você; fique certo de que mais valem todos os erros se forem cometidos segundo o que pensou e decidiu do que todos os acertos, se eles foram meus, não seus....Os meus conselhos devem servir para que você se lhes oponha. É possível que depois da oposição venha a pensar o mesmo que eu; mas nessa altura já o pensamento lhe pertence.”

*José Kertchy Navarro*