

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FERNANDO FULGÊNCIO HENRIQUES

ESTUDO DE COMPLEXOS
ENVOLVENDO ÍONS LANTANÍDEOS
TRIVALENTES E LIGANTES ORGÂNICOS,
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIAS
DE ANIQUILAÇÃO DE PÓSITRONS
E ÓPTICA

Belo Horizonte

2013

UFMG/ICEx/D.Q. 264^a
T.436^a

FERNANDO FULGÊNCIO HENRIQUES

**ESTUDO DE COMPLEXOS ENVOLVENDO ÍONS
LANTANÍDEOS TRIVALENTES E LIGANTES ORGÂNICOS,
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIAS DE ANIQUILAÇÃO DE
PÓSITRONS E ÓPTICA**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor
em Ciências – Química

Belo Horizonte
2013

Henriques, Fernando Fulgêncio

Estudo de complexos envolvendo íons lantanídeos trivalentes e ligantes orgânicos, utilizando espectroscopias de aniquilação de pósitrons e óptica [manuscrito] / Fernando Fulgêncio Henriques. 2013.

H518e 187 f. : il.

2013

T

Orientador: José Caetano Machado.

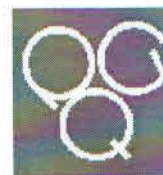
Coorientador: Dario Windmöller.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia e anexos.

1. Físico-química - Teses 2. Positrônio - Teses 3. Metais de terras raras - Teses 4. Luminescência - Teses I. Machado, José Caetano, Orientador II. Windmöller, Dario, Coorientador III. Título.

CDU 043



"Estudo de Complexos envolvendo Íons Lantanídeos Trivalentes e Ligantes Orgânicos, utilizando Espectroscopias de Aniquilação de Pósitrons e Óptica"

Fernando Fulgêncio Henriques

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Dario Windmüller - Coorientador/Presidente
UFMG

Prof. Erculês Epaminondas de Sousa Teotônio
UFPB

Prof. Márcio Teixeira do Nascimento Varella
USP

Prof. Arilza de Oliveira Porto
UFMG

Prof. Maria Helena de Araujo
UFMG

Belo Horizonte, 06 de junho de 2013.

Trabalho desenvolvido sob orientação do Professor Dr. José Caetano Machado, professor emérito do Departamento de Química – ICEX-UFMG, e co-orientação do Professor Dr. Dario Windmüller, professor associado do Departamento de Química – ICEX - UFMG

AGRADECIMENTOS

Ao Professor José Caetano Machado (orientador).

Ao Professor Dario Windmöller (co-orientador).

Ao Professor Fernando Castro de Oliveira (CEFET-MG)

Ao Professor Wagner Faustino (Departamento de Química – UFPB).

Ao Professor Hermi Felinto (IQ – USP).

Ao Professor Gilberto de Sá (Departamento de Química – UFPE).

Ao Oscar Loureiro Malta (Departamento de Química – UFPE).

Ao Professor Ricardo Longo (Departamento de Química – UFPE).

À Professora Maria Irene Yoshida (Departamento de Química – UFMG).

Ao Professor Ângelo Denadai (Departamento de Química – UFJF).

Aos órgãos de fomento: CNPq, CAPES, PRONEX

Aos meus pais, minha irmã Juliana, minha avó Carmen, meu avô Ivan, meu avô Paulo e minha avó Afra.

À minha matilha: Eliana, Preta, Fila, Pipoca, Chulé, Pepinho, Bob (in memoriam), Doguinho (in memoriam), Tica (in memoriam).

À Alaíde Maria da Cruz.

Às bandas que inspiraram a elaboração desse trabalho: Asia, Iron Maiden, Genesis, Deep Purple, Black Sabbath, Van Halen, Pink Floyd, Whitesnake, Uriah Heep.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Professor José Caetano Machado.

Professor Welington Ferreira Magalhães (Departamento de Química do ICEx – UFMG).

Professor Antônio Marques Netto (Departamento de Química do ICEx – UFMG).

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a formação de positrônio (Ps) nos complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ isolados, onde dpm corresponde ao íon 2,2,6,6-tetrametil-3-5-heptanodionato. Também foram estudadas misturas mecânicas e soluções sólidas binárias de fórmula geral $\text{Ln}_1_{1-x}\text{Ln}_2_x(\text{dpm})_3$, onde Ln1 corresponde aos íons Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , e Ln2 corresponde aos íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Yb^{3+} .

Por meio de medidas de espectroscopia de vida média de pósitrons (EVMP), espectroscopia de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler (EARAD), espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de luminescência, investigou-se a formação de Ps nesses sistemas. O objetivo foi obter mais informações a respeito do processo de formação de Ps e de que maneira certas propriedades moleculares – como por exemplo a energia da banda de transferência de carga ligante-metal (BTCLM) ou a tendência dos íons Ln^{3+} em capturar elétrons – interferem no processo de formação de Ps.

Medidas de EVMP mostraram por meio da intensidade relativa de formação de orto-positrônio, I_3 (%), que os complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ formam significativas quantidades de Ps (I_3 entre 35 e 45 %), enquanto o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ praticamente não forma Ps (I_3 por volta de 2,5%).

Foram realizadas medidas de EVMP, Mössbauer e luminescência no $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ a 80 e 295 K, com o intuito de verificar hipóteses prévias que explicariam a baixa intensidade de formação de Ps observada na grande maioria dos complexos de Eu^{3+} . Os resultados indicam que o modelo do spur (o mais utilizado para explicar a formação de Ps) e o modelo da deslocalização eletrônica intramolecular não estão de acordo com os dados obtidos experimentalmente. Apesar dos resultados confirmarem a influência da BTCLM de baixa energia no processo de formação de Ps, os dados obtidos a 80 K indicam haver outros mecanismos, ainda desconhecidos, envolvidos na ausência de formação de Ps no $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

A elevada intensidade de formação de Ps no $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ (I_3 por volta de 45 %) foi bastante surpreendente, uma vez que se esperava que complexos de Yb^{3+} apresentassem, assim como os complexos de Eu^{3+} , baixo I_3 (%). A análise dos potenciais de redução (E^0) dos íons Ln^{3+} , das energias das BTCLM dos complexos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ e das configurações eletrônicas dos

íons Yb^{3+} e Eu^{3+} não foi suficiente para oferecer uma explicação consistente. Os motivos que levam o $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ a apresentar alta intensidade de formação de Ps, semelhante à dos demais $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, é algo ainda não muito bem compreendido e será objeto de estudos futuros.

A análise de soluções sólidas e misturas mecânicas de fórmula geral $\text{Ln}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ por EVMP e EARAD indicou que o I_3 (%) decresce com o aumento da concentração de Eu^{3+} , tanto nas misturas mecânicas quanto nas soluções sólidas, evidenciando que o íon Eu^{3+} se comporta como um inibidor da formação de Ps. Os sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, formados a partir de complexos com a mesma estrutura cristalina (dímeros monoclinicos), formaram soluções sólidas, sendo evidente a inibição total de formação de positrônio. Por outro lado, os resultados de EVMP e EARAD indicaram apenas a formação de misturas mecânicas nos sistemas $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, uma vez que esses sistemas são formados por complexos com estruturas cristalinas distintas (dímeros monoclinicos e monômeros ortorrômbicos).

Medidas de EVMP a 80 K foram realizadas nos complexos $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, e também nas soluções sólidas de fórmula geral $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$. Ambas as soluções sólidas, assim como os complexos isolados, apresentaram I_3 (%) obtidos a 80 K consideravelmente inferiores em relação aos I_3 (%) obtidos a 295 K. Apesar desse resultado não estar de acordo com o modelo do spur, não há, no momento, dados suficientes para se propor uma explicação.

Medidas de luminescência realizadas nas soluções sólidas $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ evidenciaram uma correlação linear entre a supressão da luminescência do Tb^{3+} , obtida a partir de medidas do tempo de vida do nível excitado $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} , e a inibição de formação de Ps: ambas crescem com o aumento da concentração no sistema de Eu^{3+} , x_{Eu} . A correlação entre a inibição da formação de Ps e a redução do tempo de vida do nível excitado $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} não pode ser explicada pelo modelo do spur. Dessa forma, foi proposto um mecanismo cinético envolvendo a participação de estados excitados do ligante na formação de Ps. Segundo esse mecanismo, processos de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e de carga $\text{dpm} \rightarrow \text{BTCLM Eu}(\text{dpm})_3$ seriam responsáveis pela redução da vida média do ligante excitado, $L^*\text{Tb}$, e do tempo de vida do Tb^{3+} excitado, $L\text{Tb}^*$, provocando a inibição de formação de Ps e a supressão da luminescência. Foi então deduzida uma equação correlacionando o I_3 (%) com a vida média do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} , que proporcionou um ajuste satisfatório dos resultados experimentais (I_3 em função de x_{Eu}).

Aplicando o mecanismo cinético ao sistema $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, onde não há transferência de energia do dpm para o Gd^{3+} , ou do Gd^{3+} para o Eu^{3+} , foi possível deduzir uma equação bastante semelhante à Stern-Volmer correlacionando I_3 (%) e x_{Eu} .

A obtenção de evidências experimentais que sugerem a participação de estados excitados na formação de Ps é um resultado inédito que abre novas perspectivas de pesquisa na área de aniquilação de pósitrons. Tendo em vista os resultados obtidos, mostra-se interessante a elaboração de novos experimentos capazes de apresentar evidências adicionais que corroborarem o mecanismo cinético proposto.

ABSTRACT

This work investigated the formation of positronium (Ps) in the isolated complexes $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$, and $\text{Yb}(\text{dpm})_3$, where dpm corresponds to the 2,2,6,6-tetramethyl-3-5-heptanedionate ion. Mechanical mixtures and binary solid solutions with general formula $\text{Ln}_1_{1-x}\text{Ln}_2_x(\text{dpm})_3$ were also studied, where Ln1 corresponds to the ions Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , and Ln2 corresponds to the ions Eu^{3+} , Gd^{3+} , and Yb^{3+} .

With the use of positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), Doppler broadening annihilation radiation lineshape (DBARL), Mössbauer spectroscopy, and luminescence spectroscopy, Ps formation was investigated in these systems. The goal was to obtain more information on the Ps formation process and on how certain molecular properties – such as the energy of the ligand-metal charge transfer state (LMCTS) or the tendency of Ln^{3+} ions to capture electrons – interfere on the Ps formation.

PALS measurements, together with the analysis of the relative intensity of ortho-positronium formation, I_3 (%), have shown that the $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ and $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ complexes form significant amounts of Ps (I_3 between 35 and 45 %), whereas the $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ virtually does not form any Ps (I_3 around 2.5%).

PALS, Mössbauer, and luminescence measures were performed on $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ at 80 and 295 K, in an attempt to verify previous assumptions that would explain the low intensity of Ps formation observed in the vast majority of Eu^{3+} complexes. The results suggest that the spur model (the most commonly used to explain the formation of Ps) and the intramolecular electron delocalization model do not agree with experimental data. Even though the results confirm the influence of low-energy LMCTS on the Ps formation process, the results obtained at 80 K suggest the existence of other mechanisms, currently unknown, involved in the absence of Ps formation on $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

The high intensity of Ps formation on $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ (I_3 around 45%) was rather surprising, since the Yb^{3+} and Eu^{3+} complexes were expected to show a low I_3 (%). The analysis of the Ln^{3+} reduction potentials (E^0), the LMCTS energies of the $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ complexes and the electronic configurations of the Yb^{3+} and Eu^{3+} ions were not sufficient to provide a consistent

explanation. The reasons why the $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ features a high Ps formation intensity, similar to the other $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, are not yet well understood, and will be the subject of further studies.

When studying by PALS and DBARL solid solutions and mechanical mixtures with general formula $\text{Ln}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, it has been observed that I_3 (%) decreases with the increase of Eu^{3+} concentration in the mechanical mixtures as well as in the solid solutions, showing that the Eu^{3+} ion behaves as a Ps formation inhibitor. The $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, and $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ systems, originating from complexes with the same crystal structure (monoclinic dimers), formed solid solutions, clearly showing the total inhibition of Ps formation. On the other hand, PALS and DBARL results indicate the formation of mechanical mixtures in systems $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ and $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, since these systems consist of complexes with different crystal structures (monoclinic dimers and orthorhombic monomers).

PALS measurements at 80 K were performed on $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, and on solid solutions with general formula $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ and $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$. Both solid solutions, as well as the isolated complexes, have shown I_3 (%) obtained at 80 K that were considerably lower than the I_3 (%) obtained at 295 K. Since this result does not appear to agree with the spur model, the decrease in I_3 (%) was explained with a model according to which the formation of Ps would occur from the interaction between the positron and an excited electron of the ligand. The shorter the lifetime of the excited state, the less intense the interactions positron-electron will be, and the lesser the amount of Ps formed. At 80 K, the HOMO-LUMO and LUMO-HOMO transitions are favored due to the more rigid symmetry of the system, reducing the lifetime of the electron in the excited state, and therefore reducing the amount of PS formed.

From luminescence measurements performed on the $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ solid solutions, we obtained a linear correlation between the $^5\text{D}_4$ excited level lifetime of the Tb^{3+} ion and I_3 (%): both of them decrease when Eu^{3+} concentration, x_{Eu} , increases in the system. This correlation cannot be explained by the spur model. Therefore, a kinetic mechanism was proposed which involves the participation of the ligand's excited states in the Ps formation. According to this mechanism, the $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer and the $\text{dpm} \rightarrow \text{Eu}(\text{dpm})_3$ charge transfer processes account for the lifetime reduction of the ligand's excited state, L^*Tb , and of the excited Tb^{3+} , LTb^* , causing the inhibition of Ps formation and the luminescence suppression. An equation was then deduced which correlates the I_3 (%) with the lifetime of level $^5\text{D}_4$ of the Tb^{3+} , which satisfactorily fitted the experimental data (I_3 as a function of x_{Eu}).

By applying the kinetic mechanism to the $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ system, where there is no energy transfer from dpm to Gd^{3+} , or from Gd^{3+} to Eu^{3+} , we were able to deduce an equation rather similar to the Stern-Volmer equation correlating I_3 (%) and x_{Eu} .

The obtainment of experimental evidence suggesting the participation of excited states in the formation of Ps is an original result that opens a new line of research in the area of positron annihilation. In face of the results obtained, it would be interesting to develop new experiments that could provide additional evidence supporting the proposed kinetic mechanism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do decaimento do ^{22}Na	34
Figura 2: Aniquilação do <i>p</i> -Ps em repouso com a consequente emissão de dois fótons gama (γ) de 0,511 MeV de energia	37
Figura 3: Aniquilação do <i>o</i> -Ps em repouso com a consequente emissão de três fótons gama (γ) de 1,02 MeV de energia	37
Figura 4: Spur contendo o pósitron e diversas espécies reativas produzidas durante o processo de termalização do pósitron, dentre elas o elétron livre, capaz de interagir com o pósitron formando Ps	41
Figura 5: Competição, entre o pósitron e uma molécula do meio, representada por M, pela captura de um elétron ionizado no spur	43
Figura 6: Esquema do poço de potencial de raio R_0 , limitado por uma camada de elétrons, de espessura ΔR	47
Figura 7: Mecanismo de aniquilação de pósitrons em meios materiais	50
Figura 8: Diagrama de níveis de energia esquematizando a absorção de energia pelo ligante e processos intramoleculares de transferência de energia (complexo de Tb^{3+}) ou carga (complexo de Eu^{3+})	57
Figura 9: Diagrama de níveis de energia esquematizando a absorção de energia pelo ligante, transferências de energia intramolecular e emissões radiativas	57
Figura 10: Desdobramento dos níveis de energia dos lantanídeos	59
Figura 11: Estruturas e equilíbrio ceto-enólico do dpm	60
Figura 12: Estrutura do íon dipivaloilmetanato	60
Figura 13: Híbrido de ressonância do íon dipivaloilmetanato	60
Figura 14: Complexação do íon metálico Ln^{3+} pelo ligante dpm	61
Figura 15: Fórmulas estruturais de algumas β -dicetonas	61
Figura 16: Diagrama de blocos do sistema de coincidência rápido-rápido utilizado em EVMP	65
Figura 17: Espectro de EVMP, em escala logarítmica, obtido para os complexos $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ e $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, a 295 K	67

Figura 18: Espectro típico de alargamento Doppler	69
Figura 19: Diagrama de blocos de um sistema convencional de equipamento utilizado em EARAD	70
Figura 20: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho com atribuição de bandas para o Sm(dpm)₃ sintetizado	80
Figura 21: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Gd(dpm)₃ sintetizado estocado no dessecador, sob vácuo	82
Figura 22: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Gd(dpm)₃ sintetizado após um mês estocado fora do dessecador, em condições ambientes	83
Figura 23: Curva TG do Ho(dpm)₃	85
Figura 24: DTA do Ho(dpm)₃	85
Figura 25: Curva TG do Eu(dpm)₃	85
Figura 26: DTA do Eu(dpm)₃	85
Figura 27: Figura representando os complexos diméricos Ln(dpm)₃	86
Figura 28: Figura representando os complexos monoméricos Ln(dpm)₃	87
Figura 29: Estrutura dos complexos diméricos Sm(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Eu(dpm)₃ e Tb(dpm)₃	87
Figura 30: Estrutura dos complexos monoméricos Ho(dpm)₃, Er(dpm)₃ e Yb(dpm)₃	88
Figura 31: Difrátogramas de raios X de pó do Gd(dpm)₃ sintetizado e Sm(dpm)₃ sintetizado – complexos do grupo 1	89
Figura 32: Difrátogramas de raios X de pó do Eu(dpm)₃ sintetizado e Gd(dpm)₃ sintetizado – complexos do grupo 1	89
Figura 33: Difrátogramas de raios X de pó do Ho(dpm)₃ sintetizado e Er(dpm)₃ adquirido da Sigma-Aldrich – complexos do grupo 2	89
Figura 34: Difrátogramas de raios X de pó do Yb(dpm)₃ sintetizado e Ho(dpm)₃ sintetizado – complexos do grupo 2	89
Figura 35: Difrátogramas de raios-X de pó do Sm(dpm)₃ sintetizado e Yb(dpm)₃ sintetizado – complexos do grupo 1 e 2	90
Figura 36: Difrátogramas de raios-X de pó do Eu(dpm)₃ sintetizado e Ho(dpm)₃ sintetizado – complexos do grupo 1 e 2	90

Figura 37: Representação da deslocalização eletrônica em β -dicetonas de Eu^{3+} ...	95
Figura 38: Diagrama de níveis de energia para o íon Eu^{3+}	97
Figura 39: Espectro de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, a aproximadamente 80 K, monitorado em 612nm	98
Figura 40: Espectro de luminescência do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, obtido a aproximadamente 80 K, excitado em 340 nm	98
Figura 41: Elétrons do ligante no $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ocupando níveis de menor energia a 80 K (a) e níveis de maior energia a 295 K (b)	99
Figura 42: Espectro Mössbauer do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, obtido a 295 (a) e 80 K (b)	101
Figura 43: I_3 (%) em função da fração molar do íon hóspede, x_{soluto} , para as soluções sólidas e misturas mecânicas dos sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$, obtidos a 295 K. Análises com 4 componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns	108
Figura 44: FWHM em função da fração molar do íon hóspede, x_{soluto} , para as soluções sólidas dos sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$, obtidos a 295 K	111
Figura 45: τ_3 em função de x_{Eu} para os sistemas $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, a 80 e 298 K. Análises com 3 componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns	115
Figura 46: I_3 (%) em função de x_{Eu} para os sistemas $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, a 80 K. Análises com 3 componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns	116
Figura 47: Representação esquemática da formação de Ps (a), e da não formação de Ps (b) devido à transferência de carga ligante-metal, em complexos de trifenilfosfinóxidos	121
Figura 48: Diagrama de níveis de energia para os íons Ln^{3+}	123

Figura 49: Espectros de excitação da luminescência, a 80 K, para a) Tb(dpm) ₃ , b) Eu(dpm) ₃ , c) e d) Tb _{0,5} Eu _{0,5} (dpm) ₃ . Os espectros (a) e (c) foram obtidos monitorando-se a emissão de 544 nm, correspondente à transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ do Tb ³⁺ . Os espectros (b) e (d) foram obtidos monitorando-se a emissão de 615 nm, correspondente à transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ do Eu ³⁺	124
Figura 50: Espectros de emissão obtidos a 80 K, com excitação em 340 nm, para a) Tb(dpm) ₃ , b) Eu(dpm) ₃ , c) Tb _{0,9} Eu _{0,1} (dpm) ₃ , d) Tb _{0,7} Eu _{0,3} (dpm) ₃ , e e) Tb _{0,5} Eu _{0,5} (dpm) ₃	125
Figura 51: Representação da estrutura das soluções sólidas de fórmula geral Ln _{1-x} Ln _x (dpm) ₃	127
Figura 52: Diagrama de energia representando os processos fotofísicos mais relevantes associados à luminescência das soluções sólidas Tb _{1-x} Eu _x (dpm) ₃	127
Figura 53: Espectro de tempo de vida do nível ⁵ D ₄ do íon Tb ³⁺ , obtido para o Tb(dpm) ₃ e para a solução sólida Tb _{0,7} Eu _{0,3} (dpm) ₃ , a 295 K	128
Figura 54: Vida média do <i>o</i> -Ps, τ ₃ , em função da fração molar de Eu(dpm) ₃ , x _{Eu} , nas soluções sólidas Tb _{1-x} Eu _x (dpm) ₃ , a 295 K	131
Figura 55: Espectro de EVMP, em escala logarítmica, obtido para o Tb(dpm) ₃ e para a solução sólida Tb _{0,7} Eu _{0,3} (dpm) ₃ , a 295 K	131
Figura 56: Intensidade relativa de Ps, I ₃ (%), em função do tempo de vida do nível ⁵ D ₄ do Tb ³⁺ , τ _{LTb*} , nas soluções sólidas Tb _{1-x} Eu _x (dpm) ₃ , a 295 K	132
Figura 57: Esquema cinético do mecanismo de formação de Ps nas soluções sólidas Tb _{1-x} Eu _x (dpm) ₃ , a partir da interação entre um pósitron e um elétron excitado do ligante, explicitando processos que levam à inibição da formação de Ps e à redução do tempo de vida do nível ⁵ D ₄ do Tb ³⁺ , devido à transferência de energia Tb ³⁺ → Eu ³⁺	135

Figura 58: Constantes de decaimento de luminescência, λ_{Tb^*} , para o nível emissor $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} , no $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ isolado e nas soluções sólidas. a) Ajuste com todas as 4 constantes a 295 K; b) Ajuste com todas as 4 constantes a 80 K; c) Ajuste com 3 constantes a 295 K; d) Ajuste com 3 constantes a 80 K	139
Figura 59: Resumo do modelo proposto de formação de Ps	142
Figura 60: I_3 (%) calculados a partir da equação 29 e experimentais em função de x_{Eu}	144
Figura 61: Determinação da constante de inibição total (k) a partir dos valores de I_3 (%) calculados pela equação 29	145
Figura 62: Diagrama de energia representando os processos fotofísicos mais relevantes associados à luminescência das soluções sólidas $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$	148
Figura 63: Esquema cinético do mecanismo de formação de Ps nas soluções sólidas $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, a partir da interação entre um pósitron e um elétron excitado do ligante, explicitando processos que levam à inibição da formação de Ps	149

Figuras apresentadas nos anexos

Figura 64: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $\text{Sm}(\text{dpm})_3$ sintetizado	177
Figura 65: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ sintetizado	178
Figura 66: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ comprado e sintetizado	178
Figura 67: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $\text{Er}(\text{dpm})_3$ adquirido da Sigma-Aldrich e sintetizado estocados no dessecador, sob vácuo	179
Figura 68: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $\text{Er}(\text{dpm})_3$ adquirido da Sigma-Aldrich e sintetizado após um mês estocado fora do dessecador, em condições ambientes ...	179

Figura 69: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Er(dpm)₃ sintetizado e o ligante dpm adquirido da Sigma-Aldrich	180
Figura 70: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Ho(dpm)₃ sintetizado	180
Figura 71: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Yb(dpm)₃ sintetizado	181
Figura 72: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o dpm adquirido da Sigma-Aldrich	181
Figura 73: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Tb(dpm)₃ adquirido da Strem Chemicals e o ligante dpm adquirido da Sigma-Aldrich	182
Figura 74: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Gd(dpm)₃ sintetizado e o ligante dpm adquirido da Sigma-Aldrich	182
Figura 75: Curva TG do Gd(dpm)₃ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador	183
Figura 76: DTA do Gd(dpm)₃ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador	183
Figura 77: Curva TG do Er(dpm)₃ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador	183
Figura 78: DTA do Er(dpm)₃ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador	183
Figura 79: DTA Curva TG do Er(dpm)₃ sintetizado, armazenado em condições ambientes	184
Figura 80: DTA do Er(dpm)₃ sintetizado armazenado em condições ambientes	184
Figura 81: Curva TG do Yb(dpm)₃ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador	184
Figura 82: DTA do Yb(dpm)₃ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador	184
Figura 83: Curva TG do Yb(dpm)₃ sintetizado, armazenado em condições ambientes	184

Figura 84: DTA do Yb(dpm)₃ sintetizado, armazenado em condições ambientes	184
Figura 85: Difratoograma de raios X medido do Sm(dpm)₃ sintetizado – Exemplo de difratoograma de complexo do grupo 1	185
Figura 86: Difratoograma de raios X medido do Eu(dpm)₃ sintetizado – Exemplo de difratoograma de complexo do grupo 1	185
Figura 87: Difratoograma de raios X medido do Gd(dpm)₃ adquirido da Sigma-Aldrich – Exemplo de difratoograma de complexo do grupo 1	185
Figura 88: Difratoograma de raios X medido do Tb(dpm)₃ comprado da Sigma-Aldrich – Exemplo de difratoograma de complexo do grupo 1	185
Figura 89: Difratoograma de raios X medido do Ho(dpm)₃ sintetizado – Exemplo de difratoograma de complexo do grupo 2	186
Figura 90: Difratoograma de raios X medido do Er(dpm)₃ comprado da Sigma-Aldrich – Exemplo de difratoograma de complexo do grupo 2	186
Figura 91: Difratoograma de raios X medido do Yb(dpm)₃ sintetizado – Exemplo de difratoograma de complexo do grupo 2	186

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais propriedades físicas do pósitron	33
Tabela 2: Principais propriedades físicas do positrônio em comparação com o hidrogênio	36
Tabela 3: Reações no “spur”	42
Tabela 4: Algumas propriedades dos lantanídeos utilizados nesse trabalho	52
Tabela 5: Algumas características dos íons trivalentes de lantanídeos (Ln³⁺) utilizados nesse trabalho	55
Tabela 6: Resultados de análise elementar (CHN)	78
Tabela 7: Comprimento de onda observado e atribuições das bandas no espectro de IV para o Sm(dpm)₃	81
Tabela 8: χ^2 obtidos a partir de análises de EVMP para os complexos Sm(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Tb(dpm)₃, Ho(dpm)₃, Er(dpm)₃ e Yb(dpm)₃, - análise com 3 e 4 componentes, a (295 ± 1) K	91
Tabela 9: Parâmetros de EVMP para o complexo Eu(dpm)₃ - análise com 3 componentes e para os complexos Sm(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Tb(dpm)₃, Ho(dpm)₃, Er(dpm)₃ e Yb(dpm)₃ - análise com 4 componentes. τ_1 fixado em 0,120 ns, a (295 ± 1) K	93
Tabela 10: Parâmetros de EARAD para os complexos Sm(dpm)₃, Eu(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Tb(dpm)₃, Ho(dpm)₃, Er(dpm)₃ e Yb(dpm)₃, a (295 ± 1) K	94
Tabela 11: Parâmetros de EVMP para o complexo Eu(dpm)₃, a 295 e 80 K, τ_1 fixado em 0,120 ns	100
Tabela 12: Parâmetros hiperfinos do Eu(dpm)₃	102
Tabela 13: Parâmetros de EVMP para o complexo Gd(dpm)₃ em função do tempo após a síntese, análises com 4 componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns	113

Tabela 14: Parâmetros de EVMP, a 80 e 295 K, para os complexos Gd(dpm) ₃ , Eu(dpm) ₃ e Tb(dpm) ₃ , análises com 3 e 4 componentes (80 e 295 K respectivamente), τ_1 fixado em 0,120 ns	114
Tabela 15: Constantes de inibição total (k) para as soluções sólidas Sm _{1-x} Eu _x (dpm) ₃ , Gd _{1-x} Eu _x (dpm) ₃ e Tb _{1-x} Eu _x (dpm) ₃	117
Tabela 16: Intensidade relativa de formação de <i>o</i> -Ps (I_3) e configuração eletrônica de alguns acetilacetonatos de metais de transição, MT(acac) ₃	119
Tabela 17: Parâmetros de EVMP (I_3 e τ_3) em complexos de fórmula geral [Ln(OOPh ₃) ₃ (NO ₃) ₃]	120
Tabela 18: Parâmetros de EVMP (τ_3 e I_3) obtidos a 295 K, e os tempos de vida de luminescência do nível ⁵ D ₄ do Tb ³⁺ (τ_{LTb^*}) obtidos a 295 e 80 K	130
Tabela 19: Valores dos parâmetros utilizados na equação 29	143
Tabela 20: I_3 das soluções sólidas obtidos experimentalmente e calculados a partir da equação 29, utilizando os parâmetros apresentados na tabela 19	143
Tabela 21: Parâmetros de EVMP (τ_3 e I_3) das soluções sólidas Gd _{1-x} Eu _x (dpm) ₃ , obtidos a 295 K	146

Tabelas apresentadas nos anexos

Tabela 22: Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas Sm _{1-x} Eu _x (dpm) ₃ – análises de EVMP com 4 componentes	163
Tabela 23: Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos Sm(dpm) ₃ e Eu(dpm) ₃ – análises de EVMP com 4 componentes	164
Tabela 24: Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas Gd _{1-x} Eu _x (dpm) ₃ – análises de EVMP com 4 componentes	165

Tabela 25: Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos $Gd(dpm)_3$ e $Eu(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	166
Tabela 26: Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	167
Tabela 27: Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos $Tb(dpm)_3$ e $Eu(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	168
Tabela 28: Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas $Ho_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	169
Tabela 29: Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos $Ho(dpm)_3$ e $Eu(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	170
Tabela 30: Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas $Er_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	171
Tabela 31: Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos $Er(dpm)_3$ e $Eu(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	172
Tabela 32: Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas $Yb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	173
Tabela 33: Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos $Yb(dpm)_3$ e $Eu(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	173
Tabela 34: Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas $Tb_{1-x}Gd_x(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	174
Tabela 35: Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos $Tb(dpm)_3$ e $Gd(dpm)_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	175

Tabela 36: Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	176
Tabela 37: Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ – análises de EVMP com 4 componentes	176

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTCLM	Banda de transferência de carga ligante-metal
cap	Capítulo
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
dpm	Íon dipivaloilmetanato
DTA	Termogravimetria derivada
e^-	Elétron
e^+	Pósitron
e^{+**}	Pósitron epitérmico de alta energia
e^{+*}	Pósitron epitérmico com energia inferior ao e^{+**}
E_i	Potencial de ionização
E^0	Potencial de redução
EARAD	Espectroscopia de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler
EVMP	Espectroscopia de vida média de pósitrons
FWHM	Largura a meia-altura
I_i (%)	Intensidade relativa de formação de uma determinada espécie positrônica
I_3 (%)	Intensidade relativa de formação de Ps
IV	Infravermelho
k	Constante de inibição total de formação de Ps
k_n	Constantes cinéticas de processos fotofísicos presentes nas soluções sólidas
k_{Qlum}	Constante de supressão de luminescência
LEAP	Laboratório de Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons
$LEu^{*\dagger}$	Complexo com o íon Eu^{3+} excitado, cujo decaimento não será luminescente
Ln^{3+}	Íon de lantanídeo

M	Molécula do meio
M+	Cátion gerado durante o processo de desaceleração do pósitron
<i>o</i> -Ps	Orto-positrônio
<i>p</i> -Ps	Para-positrônio
Ps	Positrônio
R ²	Coefficiente de correlação
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta
λ_i	Constante de decaimento de determinada espécie positrônica
$\lambda_{\{L^*Tb e^{++}\}}^0$	Constante de decaimento do ligante no Tb(dpm) ₃ isolado
$\lambda_{\{LTb^* e^{++}\}}^0$	Constante de decaimento do estado excitado ⁵ D ₄ do Tb ³⁺ no Tb(dpm) ₃ isolado
$\lambda_{\{L^*Tb e^{++}\}}$	Constante de decaimento do ligante nas soluções sólidas Tb _{1-x} Eu _x (dpm) ₃
$\lambda_{\{LTb^* e^{++}\}}$	Constante de decaimento do estado excitado ⁵ D ₄ do Tb ³⁺ nas soluções sólidas Tb _{1-x} Eu _x (dpm) ₃
$\lambda_{\{L^*Gd e^{++}\}}^0$	Constante de decaimento do ligante no Gd(dpm) ₃ isolado
$\lambda_{\{L^*Gd e^{++}\}}$	Constante de decaimento do ligante nas soluções sólidas Gd _{1-x} Eu _x (dpm) ₃
τ_i	Vida média de determinada espécie positrônica
τ_3	Vida média do <i>o</i> -Ps
$\tau_{\{L^*Tb e^{++}\}}^0$	Vida média da espécie {L [*] Tb e ⁺⁺ } no Tb(dpm) ₃ isolado
$\tau_{\{L^*Tb e^{++}\}}$	Vida média da espécie {L [*] Tb e ⁺⁺ } nas soluções sólidas Tb _{1-x} Eu _x (dpm) ₃
$\tau_{\{LTb^* e^{++}\}}^0$	Vida média do estado excitado ⁵ D ₄ do Tb ³⁺ no Tb(dpm) ₃ isolado

$\tau_{\{LTb^*e^{+*}\}}$	Vida média do estado excitado 5D_4 do Tb^{3+} nas soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$
$\tau_{\{L^*Gde^{+*}\}}^0$	Vida média da espécie $\{L^*Gde^{+*}\}$ no $Gd(dpm)_3$ isolado
$\tau_{\{L^*Gde^{+*}\}}$	Vida média da espécie $\{L^*Gde^{+*}\}$ nas soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$
x_{Ln}	Fração molar do íon hóspede, onde $Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}$ ou Yb^{3+}
χ	Eletronegatividade
$\{L^*Tbe^{+*}\}$	Complexo de Tb^{3+} com o ligante excitado, próximo a um pósitron epitérmico
$\{LTb^*e^{+*}\}$	Complexo de Tb^{3+} com o íon excitado, próximo a um pósitron epitérmico

SUMÁRIO

1	Introdução	30
1.1	Histórico dos estudos de complexos metálicos desenvolvidos pelo Laboratório de Espectroscopia de Aniquilação de Póstrons (LEAP) da UFMG	30
1.2	Póstron e positrônio (Ps): aspectos gerais	32
1.2.1	<i>O póstron (e^+)</i>	32
1.2.2	<i>O positrônio (Ps)</i>	35
1.3	Modelos de formação de positrônio	38
1.3.1	<i>Modelo de Ore</i>	38
1.3.2	<i>Modelo do “spur”</i>	40
1.3.3	<i>Modelo Ressonante</i>	44
1.3.4	<i>Modelo do volume livre</i>	46
1.4	Química do póstron e do positrônio	48
1.4.1	<i>Aspectos gerais</i>	48
1.4.2	<i>Aniquilação “pick-off”</i>	49
1.4.3	<i>Conversão de spin (conversão orto-para)</i>	50
1.4.4	<i>Reações químicas</i>	51
1.5	Lantanídeos	51
1.5.1	<i>Aspectos gerais</i>	51
1.5.2	<i>Luminescência de lantanídeos</i>	53
1.6	Características gerais de ligantes β -dicetonas	59
1.7	Objetivos do trabalho	63
2	Metodologia	64
2.1	Espectroscopia de vida média de póstrons (EVMP)	64
2.1.1	<i>Análise dos espectros experimentais</i>	66
2.2	Espectroscopia de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler (EARAD)	68

2.3	Espectroscopia de luminescência	71
2.4	Espectroscopia Mössbauer	71
2.5	Espectroscopia na região do infravermelho	72
2.6	Análise térmica	73
2.7	Difração de raios x de pó	73
2.8	Síntese dos complexos Ln(dpm) ₃	73
2.9	Sínteses das misturas mecânicas e soluções sólidas	75
3	Resultados e discussão	77
3.1	Caracterização dos complexos (CHN, IV, análise térmica, Raios X)	77
3.1.1	<i>Análise elementar (CHN)</i>	76
3.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho	79
3.1.3	<i>Análise térmica</i>	83
3.1.4	<i>Difração de raios X de pó</i>	85
3.2	Resultados da análise de complexos Ln(dpm) ₃	90
3.2.1	<i>Resultados de EVMP</i>	90
3.2.2	<i>Resultados de EARAD</i>	94
3.2.3	<i>Formação de Ps no Eu(dpm)₃</i>	95
3.2.3.1	Medidas de luminescência a 80 K	97
3.2.3.2	Medidas de EVMP a 80 e 295 K	99
3.2.3.3	Medidas de Mössbauer a 80 e 295 K	101
3.2.4	<i>Formação de Ps no Yb(dpm)₃</i>	103
3.3	Resultados da análise das soluções sólidas e misturas mecânicas	105
3.3.1	<i>Resultados de EVMP</i>	105
3.3.2	<i>Resultados de EARAD</i>	109
3.3.3	<i>Resultados de EVMP para as soluções sólidas Gd_{1-x}Eu_x(dpm)₃ e Tb_{1-x}Eu_x(dpm)₃ a 80K</i>	113
3.3.4	<i>Obtenção das constantes de inibição total (k)</i>	117
3.4	Correlação entre parâmetros de EVMP e de luminescência	119

3.4.1	<i>Histórico dos estudos correlacionando as espectroscopias de vida média de pósitrons e de luminescência</i>	119
3.4.2	<i>Resultados de luminescência para as soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$</i>	122
3.4.3	<i>Resultados de EVMP para o sistema $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$</i>	129
3.4.4	<i>Modelo cinético de formação de Ps desenvolvido a partir do estudo das soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ por EVMP e luminescência</i>	132
3.4.5	<i>Modelo cinético de formação de Ps aplicado às soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$</i>	146
4	Conclusão	153
	Referências	156
	Anexos	163
	<i>Anexo 1 Resultados de EVMP e EARAD para as soluções sólidas e misturas mecânicas</i>	163
	<i>Anexo 2 Espectros de absorção molecular na região do infravermelho</i>	177
	<i>Anexo 3 Análise térmica (TG e DTA) dos complexos $Ln(dpm)_3$</i>	183
	<i>Anexo 4 Difratogramas de raios X de pó</i>	185
	<i>Anexo 5 Artigos</i>	187

1 Introdução

1.1 Histórico dos estudos de complexos metálicos desenvolvidos pelo Laboratório de Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons (LEAP) da UFMG

A descoberta do pósitron (anti-partícula do elétron) e do positrônio (estado ligado do pósitron com o elétron) proporcionou o desenvolvimento de uma nova técnica espectroscópica, baseada no fenômeno de aniquilação entre elétrons e pósitrons, com a formação ou não do positrônio (Ps), e a subsequente emissão de fótons gama. As interações entre os pósitrons e elétrons podem fornecer informações valiosas sobre propriedades físico-químicas dos materiais (GOWOREK, 1987; MOGENSEN, 1974; JEAN *et al.*, 1974), levando a técnica a ser utilizada em várias áreas, como química, física, metalurgia, bioquímica, dentre outras (JEAN *et al.*, 1977).

O grupo do Laboratório de Espectroscopias de Aniquilação de Pósitron (LEAP) do DQ-UFMG tem se dedicado nas últimas décadas ao estudo da química do pósitron e do positrônio, Ps, em sistemas sólidos, especialmente complexos de metais de transição e de lantanídeos (MARQUES-NETTO *et al.*, 1987; MARQUES-NETTO *et al.*, 1989; MACHADO *et al.*, 1992; MACHADO *et al.*, 1993; MAGALHÃES *et al.*, 1995; MARQUES-NETTO *et al.*, 2001; FAUSTINO *et al.*, 2006). Compostos envolvendo íons lantanídeos trivalentes estão entre os compostos mais estudados nas duas últimas décadas pela comunidade científica, uma vez que estes tem uma vasta aplicabilidade em diversas áreas do conhecimento. Além disso, apresentam uma química diferenciada em relação aos metais de transição. O principal fato para tal comportamento deve-se aos seus orbitais de valência, $4f$, serem internos, estando blindados do ambiente químico pelos elétrons das subcamadas $5s$ e $5p$. Dessa forma, a superposição entre os orbitais do íon lantanídeo e dos ligantes são menos intensas do que nos compostos de metais de transição, o que faz com que a ligação entre o íon Ln^{3+} e o ligante apresente caráter essencialmente iônico (MOELLER, 1973).

Ao se estudar o comportamento de complexos metálicos, seja de metais de transição ou de lantanídeos, por Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP), observou-se que tanto o íon metálico quanto o ligante influenciam na formação de Ps. O efeito do ligante pode ser observado quando um íon metálico é complexado com diferentes ligantes. Por exemplo, $Tb(dpm)_3$ e $Tb(acac)_3$, onde dpm corresponde ao ligante dipivaloilmelanato e acac ao ligante acetilacetato, produzem diferentes quantidades de Ps. Além disso, complexos com ligantes contendo grupos altamente eletronegativos não formam Ps, enquanto ligantes contendo grupos doadores de elétrons podem formar quantidades significativas de Ps. Por exemplo, o complexo $Er(dpm)_3$ forma bastante Ps, enquanto o complexo $Er(hfa)_3$ (onde hfa corresponde ao ligante hexafluoracetato) praticamente não forma Ps (MARQUES-NETTO *et al.*, 1992). O efeito do íon metálico difere entre complexos de metais de transição e de lantanídeos. Em relação aos complexos de metais de transição, complexos cujo íon metálico possui configuração eletrônica d^0 ou d^{10} formam Ps, enquanto complexos com íons metálicos de camada incompleta, d^1 a d^9 , não formam Ps. Nos complexos de lantanídeos, apenas os complexos de Eu^{3+} , em sua grande maioria, não formam Ps. A captura de elétrons pelo íon metálico e a deslocalização eletrônica intramolecular foram hipóteses propostas para explicar a influência do íon metálico na formação de Ps.

Em 2006, pesquisadores do LEAP e colaboradores da UFPE encontraram uma correlação entre a probabilidade de formação de Ps e a eficiência quântica de luminescência ($\eta\%$) em complexos de Eu^{3+} . Foi observado que complexos que formam quantidades significativas de Ps também são muito luminescentes, enquanto complexos que não formam Ps (ou formam muito pouco) são praticamente não-luminescentes à temperatura ambiente (FAUSTINO *et al.*, 2006). A presença de banda de transferência de carga ligante/metal (BTCLM) de baixa energia estaria associada à inibição da formação de Ps e à supressão da luminescência. Por exemplo: o complexo $Eu(dpm)_3$ não forma Ps, não é luminescente à temperatura ambiente e apresenta BTCLM na região do visível. Já o complexo $PipEu(dbm)_4$ (onde pip corresponde ao cátion piperidínio e dbm ao dibenzoilmelanato) apresenta BTCLM na região do UV, forma Ps e é luminescente à temperatura ambiente.

Esses resultados foram bastante surpreendentes, uma vez que essa foi a primeira vez em que foi detectada a formação de Ps em complexos de Eu^{3+} . Além disso, a correlação entre a energia da BTCLM e a formação de Ps não pode ser explicada pelo modelo do spur, o mais utilizado para explicar a formação de Ps, o que levou o grupo do LEAP a trabalhar em um novo modelo que justificasse como a BTCLM poderia influenciar a formação de Ps.

Em 2008, o grupo do LEAP estudou complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{OOPh}_3)_3(\text{NO}_3)_3$ (onde Ln corresponde aos íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) evidenciando, mais uma vez, a influência da BTCLM na formação de Ps (FAUSTINO *et al.*, 2008). Dentre os complexos estudados, apenas o de Eu^{3+} não formou Ps. Um mecanismo foi, então, proposto para justificar como a BTCLM de baixa energia, presente apenas no complexo de Eu^{3+} , estaria influenciando a formação de Ps.

Desde então, a partir de estudos em complexos contendo íons lantanídeos trivalentes, o grupo vem coletando resultados que não estão de acordo com o previsto pelo modelo do spur, o que possibilitou a elaboração de um novo modelo de formação de Ps, apresentado nesse trabalho.

1.2 Pósitron e positrônio: aspectos gerais

1.2.1 O pósitron (e^+)

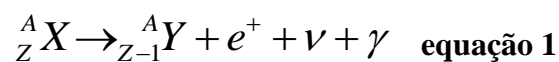
A existência do pósitron foi prevista teoricamente por Dirac (1930), a partir de tratamento quântico relativístico do movimento de uma partícula carregada sob a ação de um campo eletromagnético. De acordo com esta teoria, excetuando a sua carga positiva, todas as demais propriedades do pósitron seriam iguais às do elétron. Sua existência foi confirmada por Anderson (1933), a partir de estudos com radiação cósmica, onde foi detectada uma partícula com a mesma massa do elétron e carga com o mesmo módulo, mas sinal oposto. Dessa forma, o pósitron é uma antipartícula, podendo se aniquilar com o elétron, onde a massa de ambos será convertida em radiação eletromagnética. Na Tabela 1 estão apresentadas algumas propriedades do pósitron.

O casal Curie, algum tempo depois da descoberta do pósitron, mostrou que alguns elementos radioativos emitiam pósitrons.

TABELA 1
Principais propriedades físicas do pósitron

Raio clássico (r_e)	$2,8 \times 10^{-15} \text{ m}$
Energia de repouso (keV)	$511 = 8,2 \times 10^{-20} \text{ J}$
Tempo de vida no vácuo (τ)	Infinito
Momento de spin (\hbar)	$\frac{1}{2}$
Momento magnético (μ)	$9,3 \times 10^{-24} \text{ (J/T)}$
Carga	$1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

O pósitron é produto de decaimento de radionuclídeos, cuja relação próton/nêutron é muito maior que 1, ou seja, há um excesso de prótons em relação ao de nêutrons. Esses decaimentos podem ser representados pela equação abaixo:



onde ν é um neutrino e γ corresponde à radiação gama.

Os pósitrons liberados nesses decaimentos são conhecidos como radiação β^+ .

Vários radionuclídeos são emissores de pósitrons, como ${}^{68}\text{Ge}$ ($t_{1/2} = 275$ dias), ${}^{58}\text{Co}$ ($t_{1/2} = 275$ dias) e o ${}^{44}\text{Ti}$ ($t_{1/2} = 275$ dias). Os radionuclídeos o ${}^{64}\text{Cu}$, ${}^{68}\text{Ge}$ e o ${}^{22}\text{Na}$ são os mais usados como fonte de pósitrons nas espectroscopias de aniquilação, sendo este último o mais amplamente utilizado, uma vez que possui meia-vida relativamente longa ($t_{1/2} = 2,6$ anos) e é facilmente excretado pelos organismos em caso de contaminação. Na Figura 1 está apresentado o esquema do decaimento do ${}^{22}\text{Na}$:

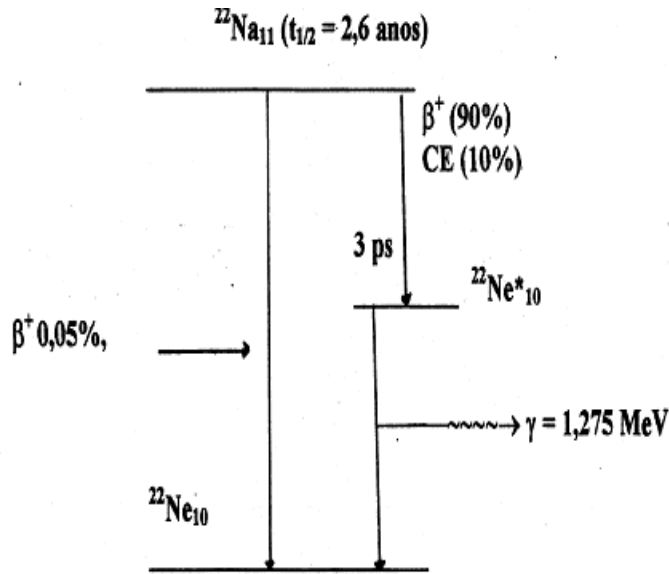


FIGURA 1: Esquema do decaimento do ^{22}Na

A captura eletrônica (CE) é uma das formas de decaimento do ^{22}Na . Neste processo, um elétron, normalmente da camada K, se combina com um próton do núcleo formando um nêutron e um neutrino. Um elétron da camada L do átomo filho ocupa a vacância gerada na camada K e assim por diante, dando origem a cascatas de raios X.

Outros processos para a formação do pósitron são a desintegração do méson μ^+ e o processo de formação de par a partir de fótons gama de energias superiores a duas vezes 0,511 MeV, ou seja, 1,022 MeV.

Conforme mostrado na Tabela 1, a vida média do pósitron, no vácuo, é infinita. No entanto, ao interagir com a matéria, sua energia cinética decresce (termalização) e ele pode se aniquilar com elétrons do meio. Nesse processo, a massa de ambas as partículas é convertida em 1 (muitíssimo raro), 2 (geralmente) ou 3 (de vez em quando) fótons gama. O número de fótons gama que serão emitidos depende da orientação dos spins do pósitron e do elétron.

Dirac calculou a seção de choque ($\sigma_{2\lambda}$) para um elétron livre que se move a uma velocidade v , onde $v \ll c$ (c = velocidade da luz), no caso da aniquilação do par elétron/pósitron, com a subsequente emissão de 2 fótons γ . A equação proposta por Dirac que descreve o fenômeno é:

$$\sigma_{2\lambda} = \pi(r_0)^2 \cdot c / v \quad \text{equação 2}$$

onde r_0 é o raio clássico do elétron ou do pósitron.

De acordo com essa equação, a probabilidade de aniquilação aumenta com o decréscimo da velocidade da partícula, isto é, quanto maior for a seção de choque, que é inversamente proporcional à velocidade da partícula, maior será a probabilidade de interação entre essas partículas e, conseqüentemente, a aniquilação.

Para pósitrons livres na matéria, a constante de aniquilação ($\lambda_{2\gamma}$) e o seu tempo de vida (τ) podem ser descritos pela seguinte equação:

$$\lambda_{2\gamma} = 1 / \tau_{2\lambda} = \sigma_{2\lambda} \cdot V \cdot \rho_e \quad \text{equação 3}$$

onde ρ_e é a densidade eletrônica do meio.

A partir das equações 2 e 3, obtém-se:

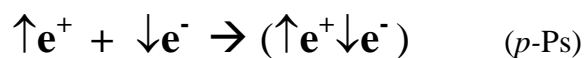
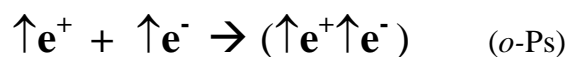
$$\lambda_{2\gamma} = 1 / \tau_{2\gamma} = \pi(r_0)^2 \cdot c \cdot \rho_e \quad \text{equação 4}$$

Pela equação 4, é possível concluir que a probabilidade de aniquilação é diretamente proporcional à densidade eletrônica do meio.

1.2.2 O positrônio (Ps)

Antes de se aniquilar, dependendo das propriedades físico-químicas do meio material em que se encontra, o pósitron pode se ligar a um elétron formando o positrônio, Ps. A existência desse estado ligado foi primeiramente proposta por Mohorovic (1934), sendo confirmada experimentalmente por Deutsch (1951). Na Tabela 2 estão apresentadas algumas propriedades do positrônio e a comparação com o átomo de hidrogênio.

O positrônio pode se apresentar como orto-positrônio (*o*-Ps), caso os spins do elétron e do pósitron sejam paralelos ($\uparrow\uparrow$), com $S = 1$, e para-positrônio (*p*-Ps), caso esses spins sejam antiparalelos ($\uparrow\downarrow$), com $S = 0$.



A multiplicidade de estados, M_s , é definida por $2S + 1$, e está relacionada à probabilidade com que cada espécie positrônica será formada. Como o *o*-Ps possui $M_s = 3$, temos o estado tripleto, enquanto para o *p*-Ps, que possui $M_s = 1$, temos o estado simpleto. Assim, a proporção de formação *o*-Ps/*p*-Ps será da ordem de 75% de *o*-Ps e 25% de *p*-Ps.

TABELA 2
Principais propriedades físicas do positrônio em comparação com o hidrogênio

Características	Positrônio	Hidrogênio
Energia de repouso (MeV)	1,02	938,77
Massa atômica (u.m.a)	0,00110	1,0080
Massa reduzida (X 10 ⁻³¹ kg)	4,55	9,1
Raio de Bohr (Å)	1,06	0,53
Carga	0	0
Afinidade eletrônica / eV	0,20	0,75
Potencial de ionização / eV	6,803	13,598
Magnetismo	Diamagnético	Paramagnético
Estados de spin	S=0 (<i>p</i> -Ps)	J=0 (<i>p</i> -H)
	S=1 (<i>o</i> -Ps)	J=1 (<i>o</i> -H)
Vida média intrínseca (ns)	140 (<i>o</i> -Ps); 0,125 (<i>p</i> -Ps)	∞

As regras da mecânica quântica para a aniquilação do Ps são as mesmas da aniquilação do pósitron livre. Para que o momento linear, a energia e a paridade de estados sejam conservados, a aniquilação do p -Ps ocorre via emissão de dois fótons γ , com 0,511 MeV de energia cada. O ângulo entre os fótons depende da quantidade de movimento das espécies. Se elas estiverem em repouso, a distribuição angular será de 180° , conforme mostra a figura 2:



FIGURA 2: Aniquilação do p -Ps em repouso com a consequente emissão de dois fótons gama (γ) de 0,511 MeV de energia

A aniquilação do o -Ps ocorreria por emissão de três fótons γ com energia total de 1,02 MeV e uma distribuição angular mais complexa que no caso anterior, como mostra a figura 3:

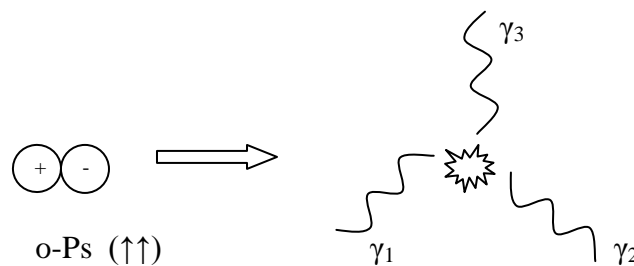


FIGURA 3: Aniquilação do o -Ps em repouso com a consequente emissão de três fótons gama (γ) de 1,02 MeV de energia

Existe a possibilidade de ser emitido um maior número de fótons, mas a probabilidade é baixa.

Os valores do tempo de vida no vácuo do o -Ps e do p -Ps são, respectivamente, 142 ns e 0,125 ns. Devido ao fato do o -Ps apresentar um tempo de vida relativamente longo, é possível estudar o seu comportamento quando está inserido num meio material (química do Ps).

1.3 Modelos de formação do positrônio

Os pósitrons formados pelo decaimento β podem possuir energias da ordem de algumas centenas de eV até alguns MeV. Para que o Ps seja formado, o pósitron precisa perder parte da sua elevada energia cinética até que ela atinja energia entre 5 e 10 eV, num processo chamado termalização. Durante esse processo, que dura alguns pico segundos, menos de 5% dos pósitrons sofrem aniquilação.

Ao penetrar a matéria, numa primeira etapa, o pósitron perde sua elevada energia cinética em alguns poucos picosegundos, por colisões inelásticas, até alguns décimos de eV, tornando-se um pósitron epitérmico, ou seja, com energia um pouco acima da energia térmica. Durante essa etapa, praticamente nenhuma interação ocorre entre o pósitron e os elétrons do meio (JEAN *et al.* 2003; GOLDANSKII E FIRSOV, 1971; ACHE, 1972; MOGENSEN, 1979, ITO E ZHANG, 1992; ITO, 1996). Em uma segunda etapa, o pósitron epitérmico perde mais energia cinética por colisões inelásticas, provocando a ionização e excitação dos estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais das moléculas do meio, adquirindo, enfim, energia térmica (pósitron termalizado).

Existem quatro modelos que se propõem a explicar a formação do Ps: modelos de Ore (ORE E POWELL, 1949), “spur” (MOGENSEN, 1974), volume livre (TAO, 1972) e ressonante (ZANG *et al.*, 1990), sendo o modelo do spur o mais aceito para a formação de Ps em matéria condensada. Os modelos de formação de Ps serão tratados com mais detalhes nos capítulos a seguir.

1.3.1 Modelo de Ore

É o modelo mais antigo e é satisfatório apenas quando aplicado a sistemas gasosos, mas é incapaz de descrever adequadamente a formação do Ps em sistemas líquidos e sólidos, e mesmo em vários sistemas gasosos. Isso se deve ao fato de o modelo não levar em conta interações moleculares, energias de dissociação e afinidade do meio por pósitron, positrônio e elétrons.

Segundo o modelo de Ore, a formação de Ps baseia-se na reação do pósitron capturando elétrons da nuvem eletrônica dos átomos ou moléculas do meio, conforme a seguinte reação:



Onde:

$(e^+)^*$ são pósitrons epitérmicos (pósitrons com energia cinética entre algumas unidades até dezenas de eV).

$(M^+)^*$ é um cátion excitado.

Para que a reação 1 ocorra, a energia cinética do pósitron, $E_{c_{e^+}}$, deve satisfazer a seguinte condição termodinâmica:

$$E_{\min} < E_{c_{e^+}} < E_{\max} \quad \text{equação 5}$$

onde a energia mínima é dada por $E_{\min} = E_i - 6,8$, a energia máxima (E_{\max}) é a energia de ionização da molécula (E_i) e 6,8 eV é a energia de ligação do par pósitron-elétron no Ps, ou seja, a energia de ionização do Ps.

A formação do Ps irá ocorrer numa dada região energética, o “Ore Gap”, definida pela equação 5, que é uma região energética de largura $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$, no interior da qual o pósitron poderia formar Ps ao se chocar com uma molécula do meio. Na interação entre pósitron e a molécula, toda a energia consumida virá da energia cinética do pósitron. O restante permanecerá como energia cinética do Ps.

Se uma molécula qualquer tiver um potencial de ionização E_i maior que a energia de ligação do Ps (6,8 eV), somente pósitrons com energia cinética maior que $(E_i - 6,8)$ eV poderão formar Ps. Se $E_{c_{e^+}}$ for maior que E_i , ocorrerá preferencialmente a ionização da molécula. Dessa forma, o “Ore Gap” possui um limite inferior igual a $(E_i - 6,8)$ eV e um limite superior igual a E_i .

1.3.2 Modelo do “spur”

Uma parte significativa dos estudos utilizando a técnica de aniquilação de pósitrons foi feita em sistemas líquidos. Assim, um dos modelos mais usados nos últimos anos para explicar a formação do Ps, o modelo de spur, foi desenvolvido por Mogensen (MOGENSEN, 1974) em 1974 a partir de trabalhos realizados em sistemas líquidos (JEAN *et al.*, cap. 4, 2003).

Estudos posteriores, realizados a partir dos anos 1980 pelo LEAP, mostraram que o modelo de spur podia ser aplicado satisfatoriamente em sistemas sólidos (MARQUENNETTO *et al.*, 1989; CARVALHO, 1992; MACHADO *et al.*, 1992; PORTO, 1994; BICALHO, 1988; MAGALHÃES *et al.*, 1995). O grupo desenvolveu vários estudos envolvendo complexos de metais de transição e lantanídeos, além de soluções sólidas desses complexos, de forma a dar suporte ao modelo do spur.

Segundo este modelo, para que o Ps seja formado, o pósitron, ao penetrar na matéria, deve primeiro ser termalizado, ou seja, perder energia cinética até atingir energia térmica. Isso ocorre por meio de colisões inelásticas com os átomos ou moléculas do meio, sendo criadas espécies reativas como íons instáveis, radicais e elétrons durante esse processo. Em sistemas condensados, o pósitron penetra uma pequena distância antes de se termalizar (0,2 a 0,5 mm em líquidos), o que leva cerca de 1ps para ocorrer.

Denomina-se “spur” a região onde existem as espécies reativas geradas pelo pósitron durante o processo de termalização. O spur, representado na figura 4, está localizado na parte terminal da trajetória do pósitron.

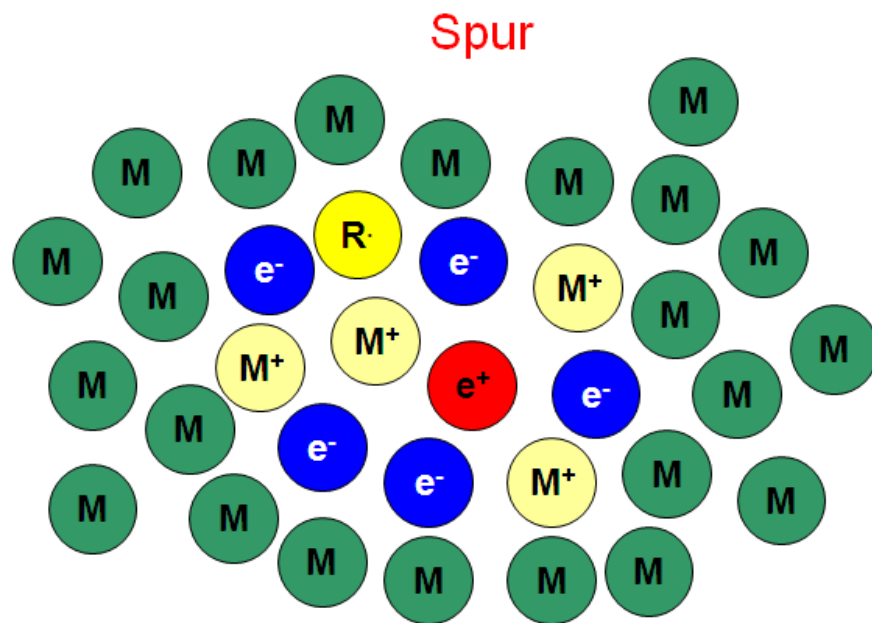


FIGURA 4: Spur contendo o pósitron e diversas espécies reativas produzidas durante o processo de termalização do pósitron, dentre elas o elétron livre, capaz de interagir com o pósitron formando Ps.

Segundo este modelo, o Ps é formado no “spur” com um dos elétrons produzidos nos processos de ionização. No entanto, a probabilidade de formação do Ps irá depender de processos competitivos, como, por exemplo, recombinação cátion-elétron, reações do elétron e do pósitron com radicais, íons e moléculas, e difusão do pósitron e do elétron para o meio. Tais processos levam a uma diminuição da probabilidade de formação de Ps. A tabela 3 apresenta mostra reações possíveis de acontecer no “spur”:

TABELA 3
Reações possíveis de acontecer no “spur”

Tipo de reação	Reação
1) Ionização das moléculas do meio	$(e^+)^* + M \Rightarrow (M^+)^* + e^- + e^+$
2) Formação de Ps	$e^+ + e^- \Rightarrow 1/4 \text{ p-Ps} + 3/4 \text{ o-Ps}$
3) Recombinação elétron/cátion	$M^+ + e^- \Rightarrow M^*$
4) Captura de elétron por radicais	$e^- + R^\bullet \Rightarrow R^-$
5) Captura de elétron	$e^- + S \Rightarrow S^-$
6) Captura de pósitron	$e^+ + S \Rightarrow [Se^+]$
7) Solvatação de elétron (líquidos)	$e^- \Rightarrow e^-_{\text{solv}}$
8) Solvatação de pósitron (líquidos)	$e^+ \Rightarrow e^+_{\text{solv}}$
9) Captura de radicais	$R^\bullet + M \Rightarrow RM^\bullet$
10) Captura de elétrons e sua abstração por pósitrons	$e^- + S \Rightarrow S^- + e^+ \Rightarrow \text{Ps} + S$

As reações 7 e 8 se referem a um sistema líquido, onde é possível a solvatação de elétrons ou pósitrons por moléculas do meio. No caso de um sólido, tais reações são semelhantes à localização do elétron e/ou do pósitron no interior de defeitos na estrutura cristalina.

Uma reação bastante importante para explicar a formação de Ps é a competição entre o pósitron e moléculas do meio pela captura do elétron ionizado. Caso o pósitron capture o elétron, o composto formará Ps. Por outro lado, caso uma molécula do meio tenha mais tendência que o pósitron em capturar elétrons, o composto apresentará baixa intensidade de formação de Ps. Esse processo competitivo explicaria porque compostos contendo grupos altamente eletronegativos não formam Ps, enquanto compostos contendo apenas grupos com eletronegatividade baixa tendem a formar Ps. O processo de competição pela captura do elétron está representado na figura 5.

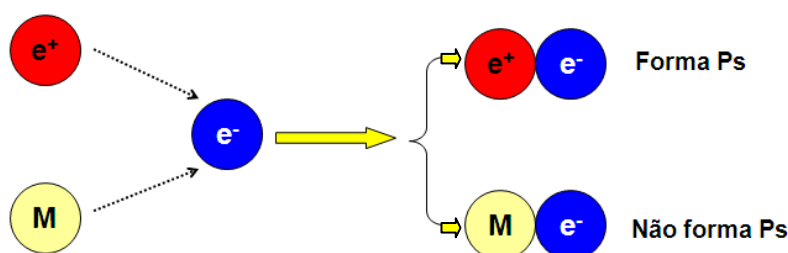


FIGURA 5: Competição entre o pósitron e uma molécula do meio, representada por M, pela captura de um elétron ionizado no spur

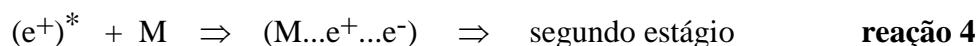
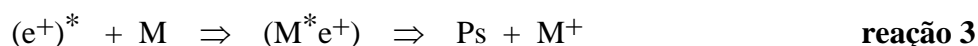
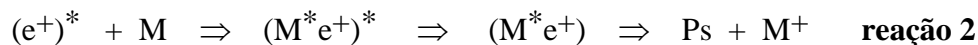
A equação tipo Stern-Volmer $I_3 = I_3^o / (1 + kC)$ é consistente com o modelo de spur e tem sido frequentemente usada para ajustar a diminuição na intensidade relativa de formação de Ps em função do aumento da concentração de um soluto inibidor em soluções líquidas (MAGALHÃES *et al.*, 1989; MACHADO *et al.*, 1989) e sólidas (MACHADO *et al.*, 1992; MACHADO *et al.*, 1993), em que k é a constante de inibição total, C é a concentração da espécie inibidora, I_3 é a intensidade relativa de formação de Ps da solução contendo o inibidor e I_3^o é a intensidade relativa correspondente ao solvente puro (no caso de sólidos, matriz) (JEAN *et al.*, 2003).

1.3.3 Modelo ressonante

Em 1990, Zhang e Ito (ZHANG *et al.*, 1990) propuseram o modelo ressonante. Esse modelo possui características dos modelos de Ore e do “spur”. A formação do Ps ocorreria no spur, mas num certo intervalo de energia, similar ao modelo de Ore. Aspectos termodinâmicos e cinéticos são levados em conta neste modelo, e a possibilidade de formação do Ps depende do valor da energia do pósitron. Colisões inelásticas, ressonância e contribuição de estados excitados são fatores relevantes no modelo ressonante.

A formação do Ps ocorreria em duas etapas.

1ª etapa: Estados intermediários excitados são formados através de colisões inelásticas do pósitron (com energia na faixa de 1 a 15 eV, superior a energia térmica de 0,025 eV), com elétrons ligados a moléculas do meio (M).



Onde:

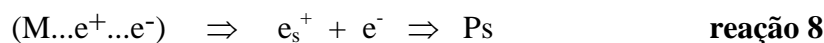
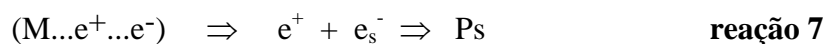
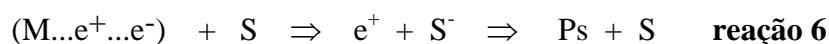
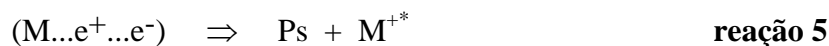
$(e^+)^*$ são pósitrons energéticos.

$(M^*e^+)^*$ é um estado intermediário excitado de alta energia cinética. Há ligação entre o pósitron e o elétron excitado da molécula M^* .

(M^*e^+) é um estado intermediário excitado de baixa energia cinética. Há ligação entre o pósitron e o elétron excitado da molécula M^* .

$(M\dots e^+\dots e^-)$ é um estado onde o pósitron está nas redondezas, mas há uma não há ligação entre o pósitron e o elétron.

A reação que conduz à segunda etapa ocorre preferencialmente em fase condensada, onde, em relação à fase gasosa, é mais difícil para o elétron se tornar livre. Nessa segunda etapa existem vários caminhos possíveis para a formação do Ps:



Onde:

S é um soluto qualquer.

e_s^- é um elétron solvatado

e_s^+ é um pósitron solvatado

O Ps pode ser formado também pela transferência de elétron ressonante. Esse elétron deve ser proveniente de um estado molecular excitado e o pósitron deve estar termalizado.



Tanto o modelo ressonante quanto o do “spur” explicam a inibição da formação de Ps a partir de reações competitivas que ocorrem no “spur”.

Dentre os modelos de formação de Ps propostos, o ressonante é o mais recente. No entanto, ele não foi bem aceito pela comunidade científica e o número de publicações baseadas no modelo ressonante é bastante reduzido. O principal motivo é a ausência de evidências experimentais que comprovassem as propostas feitas pelo modelo ressonante. Como o modelo do spur explicava satisfatoriamente os resultados até então obtidos, não havia a necessidade de substituí-lo por outro modelo. No entanto, como será discutido ao longo desse trabalho, o grupo do LEAP da UFMG vem obtendo nos últimos anos resultados que não podem ser explicados pelo modelo do spur. Além disso, foram obtidos resultados que

sugerem a participação de estados excitados na formação de Ps, como proposto pelo modelo ressonante.

1.3.4 Modelo do volume livre

O modelo do volume livre, proposto inicialmente por Tao (1972) é aplicado em sistemas sólidos. Segundo esse modelo, só seria possível formar Ps no interior de espaços vazios pré-existentes na matéria que pudessem alojá-lo. O Ps seria formado na vizinhança entre a matéria, rica em elétrons, e espaços vazios presentes na matéria, de densidade eletrônica praticamente nula, migrando em seguida para o interior desses espaços. Após migrar para dentro do espaço vazio, o Ps eventualmente atingiria novamente a vizinhança matéria-espaço vazio rica em elétrons, onde o *o*-Ps sofreria aniquilação com um dos elétrons do meio via aniquilação "pick off" (ver cap. 1.4.2)

A quantidade de Ps dependeria da quantidade presente desses espaços vazios, uma vez que o Ps só poderia existir dentro dos espaços vazios, e o tempo de vida do Ps seria função do volume destes espaços, já que, ao atingir a vizinhança entre matéria e espaço vazio, o Ps sofreria aniquilação.

Para o caso de um volume livre idealizado como um poço de potencial esférico e profundidade infinita, Eldrup *et al.* (1981) estabeleceu uma equação, deduzida a partir da mecânica quântica, relacionando $\lambda_3 (= 1/\tau_3)$ com o raio do poço de potencial (r_0), e com a espessura Δr da camada homogênea de elétrons na superfície interna do poço de potencial.

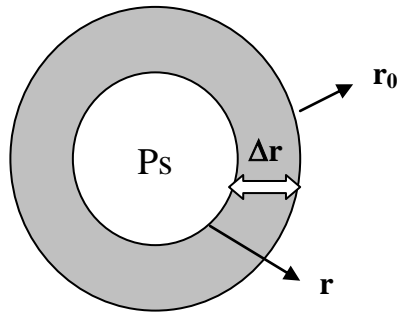


FIGURA 6: Esquema do poço de potencial de raio R_0 , limitado por uma camada de elétrons de espessura Δr .

A probabilidade (P) do Ps ser encontrado dentro do poço foi determinada integrando o quadrado da função de onda no interior da calota de espessura Δr , como mostra a equação 6:

$$P = \int_r^{\infty} |\Psi(r)|^2 r^2 dr = 1 - \frac{r}{r_0} + \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left[\text{sen} \left(\frac{2\pi r}{r_0} \right) \right] \quad \text{equação 6}$$

Onde:

$$\Psi(r) = \left[\frac{(2\pi r_0) - \frac{1}{2} \text{sen} \left(\frac{\pi r}{r_0} \right)}{r} \right] \quad \text{se dentro do poço}$$

$$\Psi(r) = 0 \quad \text{se fora do poço}$$

A partir da equação 6, obtém-se a equação 7, que fornece a velocidade de aniquilação por “pick-off” do Ps, em ns^{-1} :

$$\frac{1}{\tau_3} = \lambda_3 = 2 \left[1 - \frac{r}{r_0} + \frac{1}{2\pi} \text{sen} \left(\frac{2\pi r}{r_0} \right) \right] \quad \text{equação 7}$$

A espessura da camada eletrônica (Δr) é dada por $\Delta r = r_o - r = 1,656 \text{ \AA}$. O valor $1,656 \text{ \AA}$ foi determinado empiricamente por Eldrup *et al.* (1981). Utilizou-se a equação 7 em compostos onde se conhecia as dimensões dos espaços vazios a partir de outras técnicas.

Como mostra a equação 7, a vida média do *o*-Ps aumenta com o raio do volume livre (r) e diminui com a espessura da camada eletrônica (Δr) envolvendo o volume. A partir da obtenção experimental do τ_3 , é possível, utilizando a equação 7, obter o volume dos espaços vazios da amostra. A equação 7 fornece bons resultados tanto para sólidos iônicos quanto moleculares e é muito utilizada para a determinação de volumes livres em polímeros.

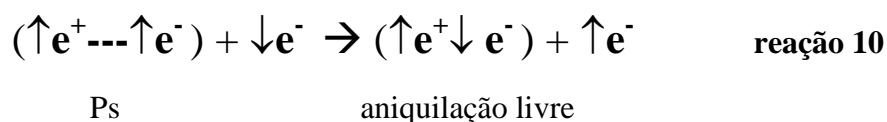
1.4 Química do pósitron e do positrônio

1.4.1 Aspectos gerais

Ao interagir com a matéria, vários processos podem ocorrer levando à diminuição da vida média do *o*-Ps (“quenching”), que, no vácuo, corresponde a 140 ns. Tais processos são a aniquilação “pick-off”, a conversão de spin e reações químicas, como oxidação, substituição e complexação.

1.4.2 Aniquilação “pick-off”

Na aniquilação “pick off”, o tempo de vida do *o*-Ps, que é o maior dentre as espécies positrônicas, é reduzido devido à sua interação com elétrons do meio. No *o*-Ps, os spins do elétron e do pósitron são paralelos ($\uparrow\uparrow$), mas ele pode interagir com um elétron de spin oposto ao seu que esteja ligado a uma molécula qualquer do meio, como é mostrado na reação 10.



Dessa forma, o pósitron se aniquila com o elétron de spin contrário como pósitron livre, que possui um tempo de vida intrínseco menor que o do *o*-Ps, emitindo 2 fótons gama de 511 keV. Esse fenômeno, além de fazer com que o espectro de aniquilação se torne monoenergético, reduz a vida média do *o*-Ps de seus 140 ns para alguns décimos (como em complexos iônicos) a algumas unidades de ns (por exemplo, 3,1 ns no benzeno, 1,22 e 1,65 ns no acetilacetato e no dipivaloilmetanato de Al^{3+} sólidos, respectivamente). Conforme comentado no cap.1.2.2, o *o*-Ps se aniquila emitindo 3 fótons gama. No entanto, devido ao efeito “pick-off”, praticamente 100% dos processos de aniquilação ocorrem via emissão de 2 fótons γ .

A figura 7 resume o processo de interação do pósitron com a matéria discutido até aqui, usando a água como exemplo, e levando em conta a aniquilação pick-off, responsável pela redução da vida média do *o*-Ps para 1,8 ns (H_2O).

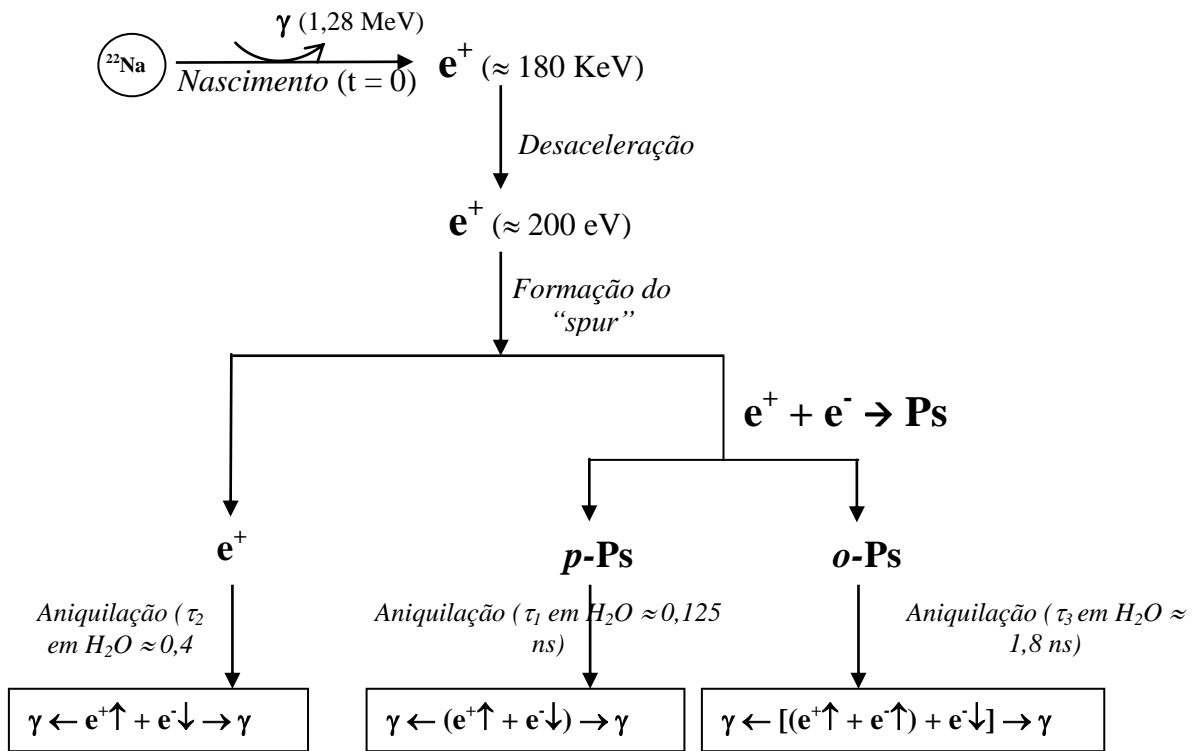
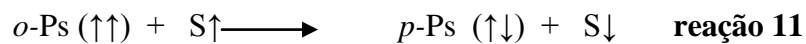


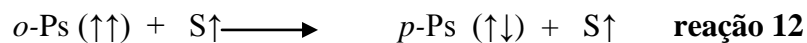
FIGURA 7: Mecanismo de aniquilação de pósitrons em meios materiais. Os tempos de vida mostrados numericamente no esquema referem-se à água, como ilustração.

1.4.3 Conversão de spin (conversão orto-para)

A presença de espécies paramagnéticas pode promover a conversão do *o*-Ps em *p*-Ps, de acordo com a reação 11:



De acordo com Ferrel (1958), para que ocorra a conversão orto-para, não é obrigatório que a substância paramagnética sofra inversão do spin. Dessa forma, é possível que ocorra a reação 12:



Além disso, a constante de velocidade (k) e a seção de choque para o processo de conversão de spin dependem do número de elétrons desemparelhados da espécie S.

É fundamental que ocorra, nesse processo, a superposição dos orbitais do elétron do Ps com os orbitais dos elétrons da espécie S. É interessante notar que os complexos estudados nesse trabalho, de fórmula geral $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, onde $\text{Ln} = (\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er} \text{ e } \text{Yb})$, apesar de serem paramagnéticos, não promovem conversão de spin, conforme observado por Endo *et al.* (1978). Isso ocorre porque os elétrons desemparelhados dos orbitais $4f$ dos lantanídeos, por serem internos e estarem blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$, são bastante inertes. Dessa forma, a superposição entre o orbital do $o\text{-Ps}$ e o orbital $4f$ é desprezível. Mais detalhes sobre propriedades dos lantanídeos serão dados no capítulo 1.5.

1.4.4 Reações químicas

O Ps pode participar de inúmeras reações químicas que levam à diminuição da sua vida média (“quenching”). Apenas as reações de oxidação-redução e complexação foram razoavelmente estudadas e comprovadas (McGERVERY e BENEDETTI, 1959; TRUMPY G. 1980). Para maiores detalhes, ver, por exemplo, o cap. 4 de JEAN *et al.*, 2003.

1.5 Lantanídeos

1.5.1 Aspectos gerais

Os lantanídeos, também denominados “terras-raras”, não são elementos raros. O mais difícil de ser encontrado na natureza é o túlio, mas ele ocorre em quantidades semelhantes à do bismuto, cádmio, mercúrio, dentre outros. Eles são difíceis de serem obtidos devido ao seu

comportamento químico semelhante, e também devido ao fato de serem encontrados sempre agrupados, o que dificulta a sua separação. Dentre os lantanídeos, o promécio é uma exceção. Ele não existe na natureza, sendo obtido apenas por separação de produtos de fissão.

Os íons lantanídeos geralmente apresentam número de oxidação (+3), mas podem ser também encontrados com outros números de oxidação, como (+2) ou (+4). Em solução, apenas o európio é estável na forma Eu^{2+} . Apresentam a configuração eletrônica do xenônio com o acréscimo de um a quatorze elétrons no orbital $4f$ (ex: $[\text{Xe}]4f^n$). Tal acréscimo acarreta uma maior atração dos elétrons pelos núcleos, gerando uma acentuada redução do raio iônico na medida em que o número atômico aumenta, efeito conhecido como contração lantanídica. Essa contração é mais acentuada nos íons trivalentes, porque eles apresentam uma regularidade no preenchimento dos orbitais $4f$, o que não ocorre nos átomos. As propriedades dos lantanídeos utilizados neste trabalho estão apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4
Algumas propriedades dos lantanídeos utilizados nesse trabalho

Nome	Símbolo	Números de oxidação possíveis	Raio atômico / Å	Raio iônico / Å	$E^0 \text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+} / \text{V}$
Samário	Sm	+2	1,80	1,11	-1,50
		+3		0,96	
Európio	Eu	+2	2,04	1,09	-0,34
		+3		0,95	
Gadolínio	Gd	+3	1,80	0,94	-2,85
Térbio	Tb	+3	1,78	0,92	-2,79
		+4		0,84	
Hólmio	Ho	+3	1,77	0,89	-2,79
Érbio	Er	+3	1,76	0,88	-2,87
Itérbio	Yb	+2	1,94	0,93	-1,18
		+3		0,86	

Segundo a teoria de ácidos e bases duros e moles, os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) são classificados como ácidos duros. Portanto, estes íons têm afinidade por sítios eletrodoadores também duros de sistemas orgânicos ou inorgânicos, como os ligantes que

contêm átomos de oxigênio ou nitrogênio como doador de elétrons, enquanto ligam-se fracamente a bases moles, como as que contêm átomos de enxofre como átomos doadores de elétrons. Devido ao fato de os elétrons $4f$ estarem blindados pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, nos complexos de lantanídeos o caráter eletrostático (iônico) nas interações metal-ligante predomina (THOMPSON, 1979), não tendo, portanto, caráter direcional. Nesses complexos, as características dos ligantes, como propriedades conformacionais, o tamanho e a natureza do grupo coordenante, determinarão o número de coordenação e a geometria de tais compostos.

Os íons Ln^{3+} apresentam propriedades químicas muito semelhantes entre si, cujas pequenas diferenças se devem, principalmente, à contração lantanídica, em contraste com a química de coordenação dos íons metálicos de transição, cujas propriedades sofrem grandes variações ao longo da série. Isso se deve ao fato de os orbitais de valência dos lantanídeos, os $4f$ (incompletos, exceto o $\text{La}^{3+}, 4f^0$ e o $\text{Lu}^{3+}, 4f^{14}$), serem internos, tornando as interações entre os orbitais do íon e dos ligantes consideravelmente menos intensas que nos metais de transição. Dessa forma, os compostos de lantanídeos apresentam uma química de caráter essencialmente iônico, enquanto o caráter covalente dos compostos de metais de transição é significativo (MOELLER, 1973).

Os íons de lantanídeos trivalentes são esféricos e interagem com ligantes de maneira semelhante aos íons de metais alcalinos terrosos. Os grandes raios iônicos desses íons estão entre os maiores valores para íons trivalentes, o que acarreta num baixo valor da razão carga/raio e, conseqüentemente, numa pequena capacidade polarizante.

1.5.2 Luminescência de lantanídeos

Luminescência é um fenômeno de emissão de fótons, por átomos ou moléculas, quando estes são excitados via radiação ou outras fontes de energia. Na maioria das vezes, a luminescência está relacionada a emissões na região do visível do espectro eletromagnético, mas tais emissões podem ocorrer tanto na região do infravermelho quanto na do ultravioleta. O comprimento de onda da radiação emitida dependerá de qual transição eletrônica ocorreu, sendo, então, característica de cada material. Alguns íons Ln^{3+} emitem na região do visível,

como Tb^{3+} , que emite na região do verde. Outros, como o Er^{3+} , são capazes de emitir na região do infravermelho.

Primeiramente, o sistema é excitado. Elétrons então passam a ocupar um nível energético mais elevado. Ao retornar para o estado fundamental, o que não ocorre necessariamente em uma única etapa, esses elétrons podem perder a energia recebida emitindo radiação eletromagnética. Se essa radiação tiver comprimento de onda na faixa do visível, o olho humano é capaz de detectar a emissão de luz pela substância.

A luminescência típica dos íons lantanídeos é devida a transições $4f-4f$, como foi demonstrado por Van Vleck (1937). Quando a diferença de energia entre os estados excitados e o estado fundamental é adequada, esses íons emitem luz no processo de relaxação de um estado excitado para o de menor energia. Todos os íons Ln^{3+} apresentam luminescência, exceto o La^{3+} (f^0) e o Lu^{3+} (f^{14}). O Gd^{3+} (f^7) raramente é luminescente, já que os seus estados excitados são altamente energéticos.

A tabela 5 apresenta algumas características dos íons Ln^{3+} utilizados neste trabalho.

TABELA 5
Algumas características dos íons trivalentes de lantanídeos (Ln³⁺) utilizados nesse trabalho

Ln ³⁺	Número atômico	Configuração eletrônica do íon Ln ³⁺	Nível de energia do íon Ln ³⁺	Luminescência (principais transições)	λ _{emissão} / nm
Sm ³⁺	62	[Xe] 4f ⁵	⁶ H _{5/2}	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{9/2}	590
Eu ³⁺	63	[Xe] 4f ⁶	⁷ F ₀	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	615
Gd ³⁺	64	[Xe] 4f ⁷	⁸ S _{7/2}	⁶ P _{7/2} → ⁸ S ₀	311
Tb ³⁺	65	[Xe] 4f ⁸	⁷ F ₆	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	550
Ho ³⁺	67	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈	⁵ F ₅ → ⁵ I _{7,6} ⁵ S ₂ → ⁵ I ₈	970, 1450 550
Er ³⁺	68	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	545 1500
Yb ³⁺	70	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2}	³ F _{5/2} → ² F _{7/2}	980

É possível excitar os íons Ln³⁺ diretamente; no entanto, como as bandas de absorção *f-f* são estreitas e de baixa intensidade, uma vez que as transições 4*f*-4*f* são proibidas, são necessárias fontes de radiação intensas para que a excitação ocorra. Alternativamente, é possível excitar um ligante que possui banda de absorção intensa e larga. Esse ligante, por sua vez, transfere energia para o íon metálico, excitando-o.

De acordo com Weissman (1942), em complexos envolvendo íons lantanídeos e ligantes orgânicos, a luminescência se deve à absorção de radiação UV pelo ligante e a conseqüente transferência de energia não-radiativa para o íon metálico central (efeito antena). Dessa forma, o nível 4*f* é atingido de forma mais eficiente que pela excitação direta. Weissman demonstrou que a excitação na região de absorção do ligante fazia com que os complexos de Ln³⁺ apresentassem emissões típicas do íon metálico.

A intensidade da luminescência é um balanço entre a absorção de energia pelo ligante, a transferência dessa energia para o íon e os decaimentos radiativos e não-radiativos. Não ocorre a luminescência quando os processos de relaxação não-radiativos são rápidos o bastante para concorrerem com processos de relaxação via emissão de radiação. Por exemplo, a presença de moléculas do solvente, especialmente água, coordenadas a um complexo metálico de lantanídeo, pode provocar a supressão da luminescência devido à transferência de energia para os harmônicos das vibrações O-H (TANG *et al.*, 2005).

Compostos cujo íon central apresenta afinidade eletrônica elevada e os ligantes apresentam eletronegatividade baixa, possuem banda de transferência de carga ligante-metal (BTCLM) de baixa energia (região UV-visível), mesma região dos estados excitados do íon ou dos ligantes. Em compostos desse tipo, a BTCLM funciona como uma importante supressora de população de estados excitados, tanto do íon lantanídeo quanto dos ligantes, suprimindo também a luminescência nesses compostos (FAUSTINO *et al.*, 2005; FAUSTINO *et al.*, 2006 (a) e (b)). Se a BTCLM tiver energia igual ou inferior ao nível emissor do íon Ln^{3+} , a luminescência será totalmente suprimida.

O íon Eu^{3+} possui afinidade eletrônica alta, apresentando BTCLM de baixa energia em alguns compostos, sendo que tais compostos, conseqüentemente, apresentam baixa luminescência. Um exemplo disso é o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, estudado no presente trabalho, que não é luminescente à temperatura ambiente (aproximadamente 295 K).

Importante ressaltar a diferença entre transferência de energia, fenômeno que favorece a luminescência e que ocorre devido ao efeito antena, e transferência de carga ligante-metal, fenômeno supressor da luminescência e que ocorre devido à BTCLM. No efeito antena, não ocorre transferência de elétrons entre ligante e metal. A energia absorvida pelo ligante, após ser irradiado com UV, é transferida ao íon Ln^{3+} , excitando-o. Em seguida, durante o processo de relaxação do íon, luz é emitida. Já no processo de transferência de carga, ocorre a transferência de elétrons entre ligante e metal. O elétron sai do estado excitado do ligante, vai para o estado excitado do metal, e então volta ao ligante, retornando para o estado fundamental por vias não-luminescentes. A transferência de carga não deve ser confundida com um processo redox, uma vez que o elétron do ligante que foi transferido para o íon Ln^{3+} acaba por retornar ao ligante. A figura 8 representa, como exemplo, os processos de transferência de energia e de carga ligante-metal que ocorrem, respectivamente, nos complexos $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ e $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, utilizados nesse trabalho.

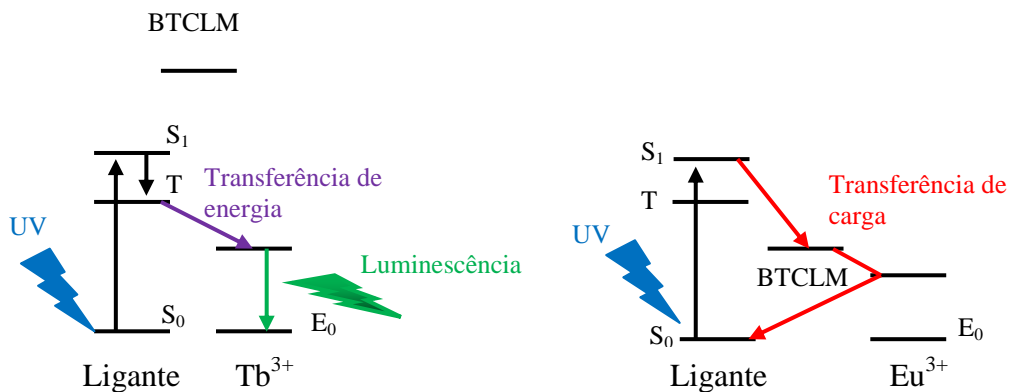


FIGURA 8: Diagrama de níveis de energia esquematizando a absorção de energia pelo ligante e processos intramoleculares de transferência de energia (complexo de Tb^{3+}) ou carga (complexo de Eu^{3+}).

Três mecanismos pelos quais o ligante absorve energia e a transfere para o íon metálico já foram propostos (CROSBY *et al.*, 1958; CROSBY *et al.*, 1961; WHAN *et al.*, 1962; KLEINERMAN, 1969; BHAUMIK e EL-SAYED, 1965). A figura 9 exemplifica possíveis canais de transferência de energia (setas pontilhadas) e transições radiativas e não-radiativas (setas contínuas).

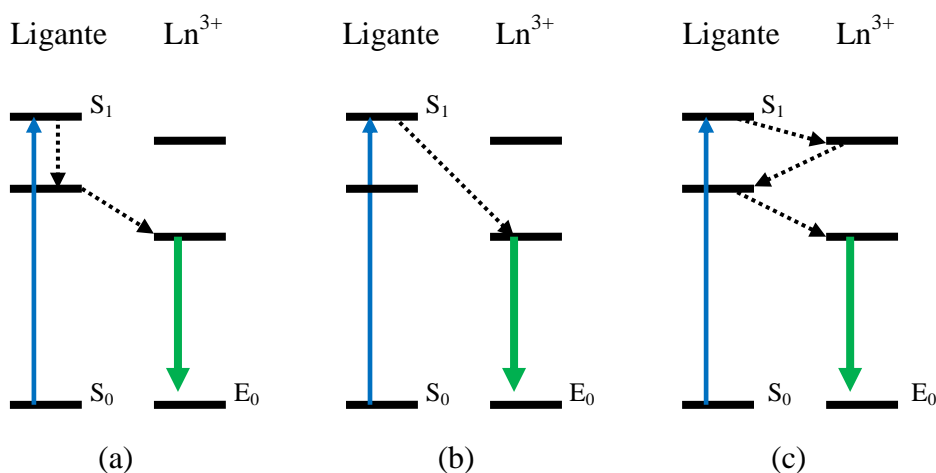


FIGURA 9: Diagramas de níveis de energia esquematizando a absorção de energia pelo ligante, possíveis canais de transferência de energia intramolecular e emissões radiativas.

A energia é absorvida pelo ligante no estado simpleto S_0 para o estado S_1 , onde, a partir daí, três processos de transferência de carga podem ocorrer.

- a) O estado S_1 do ligante, após um cruzamento intersistema para o estado tripleto (T), transfere energia para o nível emissor do íon metálico. A emissão de luz ocorrerá então a partir de transições $4f^N$ (onde N corresponde ao número de elétrons), típicas dos íons Ln^{3+} . É o modelo mais utilizado para descrever os fenômenos de luminescência (figura 9, a).
- b) Após receber energia e ser excitado para o estado S_1 , o ligante transfere energia diretamente para o nível emissor do íon Ln^{3+} . (figura 9, b).
- c) Após receber energia do estado S_1 do ligante, o nível excitado do íon metálico transfere energia de volta para o ligante, no estado tripleto T, que então transfere energia para o nível emissor do íon Ln^{3+} . (figura 9, c).

Como a interação metal-ligante é muito fraca no caso dos íons lantanídeos, a ligação tem caráter essencialmente iônico (95%) e os estados eletrônicos do ligante e do íon podem ser tratados separadamente, já que praticamente não ocorrem misturas dos seus estados. No entanto, para se ter uma banda de transferência de carga, é preciso que ocorra a superposição de orbitais. Mesmo que a ligação entre o íon Ln^{3+} e o ligante seja predominantemente iônica, ela apresenta certo caráter covalente (5%), com a superposição do orbital $4f$ do íon Ln^{3+} e de orbitais do ligante.

É devido, também, ao fato da interação metal-ligante ser fraca nos lantanídeos, que um determinado íon lantanídeo sempre emite uma mesma cor. Por exemplo, o Tb^{3+} é sempre verde, o Eu^{3+} é sempre vermelho e o Sm^{3+} é sempre laranja. Isso se deve ao fato de os orbitais f serem internos e sofrerem pouca influência dos ligantes. Ligantes diferentes não necessariamente desdobram os estados energéticos dos lantanídeos da mesma maneira, mas essa diferença é pequena, não sendo significativa a ponto de alterar o comprimento de onda da luz emitida. O mesmo já não ocorre nos elementos de transição. Como os orbitais d são externos, ligantes diferentes geram cores diferentes nos compostos, já que o ligante afeta muito o desdobramento de energia dos orbitais d .

Para os lantanídeos, os orbitais $4f$ degenerados (geram os termos espectroscópicos L) se desdobram devido à interação coulombiana entre pares de elétrons (repulsão elétron/elétron), gerando os termos ^{2S+1}L . Ocorre então um segundo desdobramento devido

ao acoplamento entre o momento magnético do elétron e o campo magnético devido ao seu movimento em torno do núcleo (interação spin-órbita), gerando os níveis $^{2S+1}L_J$, e, por fim, esses termos são desdobrados devido à influência do ligante sobre o íon metálico (efeito do campo ligante).

Resumidamente, para os lantanídeos, a repulsão elétron-elétron é maior que a interação spin-órbita, que por sua vez é maior que a interação do campo ligante.

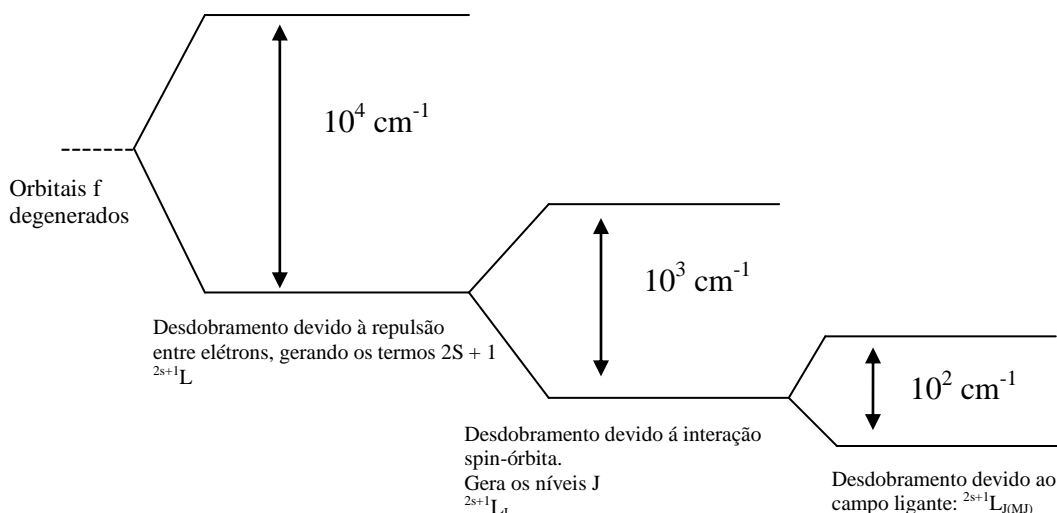


FIGURA 10: Desdobramento dos níveis de energia dos lantanídeos

1.6 Características gerais de ligantes β -dicetonas

É bastante comum o estudo de complexos de lantanídeos contendo β -dicetonas como ligante. β -dicetonatos de lantanídeos são frequentemente utilizados em estudos sobre luminescência (LEHN, 1995; VIGATO *et al.*, 2009; SKOPENKO *et al.*, 2004, SILVA JÚNIOR, 2001). Além disso, o grupo LEAP tem trabalhado com β -dicetonatos de metais de transição e de lantanídeos desde os anos 1980. Dando continuidade a essa linha de pesquisa, esse trabalho foi desenvolvido a partir do estudo de complexos de lantanídeos contendo o ligante dipivaloilmetanato (dpm).

As β -dicetonas, de uma forma geral, apresentam equilíbrio ceto-enólico como mostrado na figura 11 (EMSLEY, 1984).

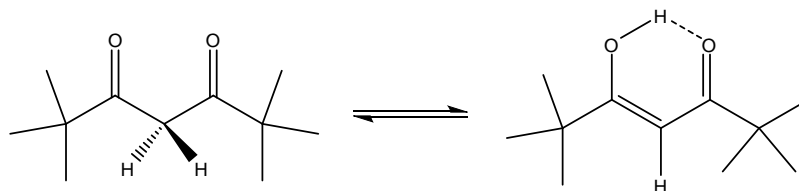


FIGURA 11: Estruturas e equilíbrio ceto-enólico do Hdpm

No entanto, alguns fatores como a presença de grupos retiradores de elétrons (CF_3 , por exemplo) favorecem a forma enol (BURDETT *et al.*, 1964). Quando a molécula contém quatro ou mais átomos de flúor, a forma enol é predominante. Por exemplo, a hexafluoracetilacetona se encontra 100% na forma enólica (PASKEVICH *et al.*, 1981).

O dipivaloilmetano, Hdpm, possui fórmula molecular ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$). No entanto, durante a síntese dos complexos, por reação com NaOH , o Hdpm perde um H^+ , se tornando o íon dipivaloilmetanato, dpm, de fórmula molecular ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$)⁻.

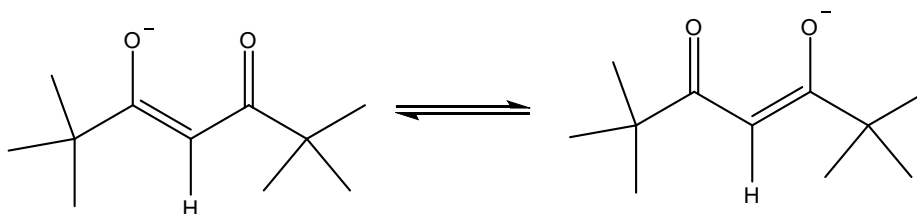


FIGURA 12: Estrutura do íon dipivaloilmetanato

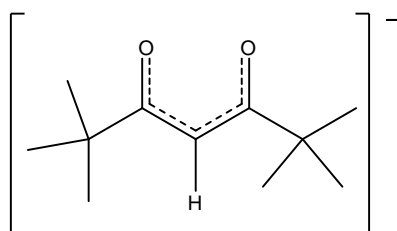


FIGURA 13: Híbrido de ressonância do íon dipivaloilmetanato

Devido à perda do hidrogênio, o ligante se coordena ao íon metálico através dos átomos de oxigênio, como mostra a figura 14.

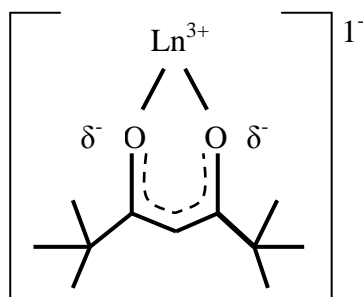
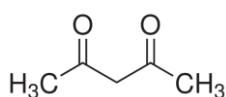
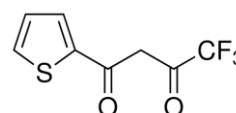


FIGURA 14: Complexação do íon Ln^{3+} pelo ligante dpm

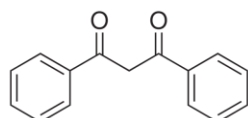
Na figura 15 a seguir estão representadas as estruturas, na forma ceto, de algumas β -dicetonas comumente utilizadas.



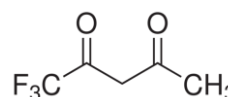
Acetilacetona (acac)



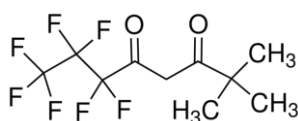
2-tenoiltrifluoracetona (tta)



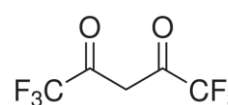
1,3-Difenil-1,3-propanodiona (dbm)



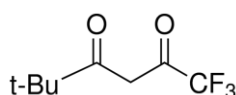
1,1,1-Trifluoro-2,4-pentanodiona (Htfac)



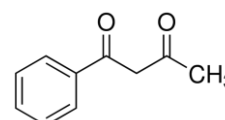
6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodionato (Hfod)



1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,4-pentanodiona (Hhfac)



1,1,1-Trifluoro-5,5-dimetil-2,4-hexanodiona (Hpta)



1-fenil-1,3-butanodiona (Hbzac)

FIGURA 15: Fórmulas estruturais de algumas β -dicetonas

β -dicetonatos de lantanídeos têm sido bastante estudados desde os anos 1970, devido à simplicidade da síntese e às diversas aplicações desses complexos, como OLEDs, reagentes voláteis para deposição química de vapor ou reagentes de deslocamento (shift) em RMN, e catalisadores em reações orgânicas. O complexo luminescente mais popular é o [Eu(tta)₃(phen)], onde phen corresponde à 1,10-fenantrolina. Por outro lado, os β -dicetonatos de lantanídeos mais utilizados são os complexos Ln(fod)₃ e Ln(dpm)₃ (GSCHNEIDER *et al.*, 2005).

Como exemplificado na figura 15 acima, as β -dicetonas podem apresentar inúmeros substituintes que influenciarão as propriedades dos complexos de lantanídeos correlacionados. Por exemplo, a presença de grupos terc-butilas aumenta a volatilidade dos complexos, enquanto grupos contendo flúor aumentam a acidez de Lewis. Os substituintes também alteram a posição dos níveis de energia do ligante (triplete e singleto), afetando as propriedades luminescentes dos complexos.

As β -dicetonas são ligantes eficientes para íons de metais de transição e lantanídeos, devido ao fato de o grupo 1,3-dicarbonila ser um eficiente sítio de coordenação. Apesar de a maioria dos β -dicetonatos de lantanídeos serem hidratados, complexos anidros, como os Ln(dpm)₃, podem ser obtidos quando grupos substituintes nos β -dicetonatos são volumosos, como o t-butila.

O número de coordenação (NC) dos complexos de lantanídeos é alto, devido ao fato de os íons Ln³⁺ apresentarem grandes raios iônicos, além do caráter essencialmente iônico das ligações metal/ligante (MOSELEY, 1975; SINHA, 1976). Os NCs mais frequentes para complexos de lantanídeos são 6, 7, 8 e 9. Complexos de ligantes monodentados, como água, cloreto ou fluoreto, apresentam NC igual a 9, enquanto com ligantes bidentados, como as β -dicetonas, podem formar quelatos com NC entre 6 e 9. Apesar de não serem muito comuns, existem complexos de Ln³⁺ com NCs entre 3 e 5 (BRADLEY *et al.*, 1973; BRADLEY *et al.*, 1974; COTTON *et al.*, 1972). Complexos de elementos mais leves (lantânio ao gadolínio), que possuem os maiores raios iônicos dentre os lantanídeos, podem ter NC entre 10 e 12, desde que os ligantes sejam pequenos, o que minimiza a repulsão entre os ligantes.

1.7 *Objetivos do trabalho*

Geral

O presente trabalho tem como objetivo aprofundar os estudos que correlacionam a formação de Ps e luminescência em complexos de lantanídeos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, onde $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ e Yb^{3+} , e suas soluções sólidas de fórmula geral $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$.

Específicos

- Investigar a correlação entre processos de transferência de energia e de carga intramoleculares nestes complexos e em soluções sólidas destes complexos com a formação de Ps;
- Aprofundar o estudo de sistemas em que os modelos tradicionais que explicam a formação de Ps não fornecem explicações satisfatórias;
- Propor novos modelos que explicam a formação de Ps.

2 METODOLOGIA

2.1 *Espectroscopia de vida média de pósitrons (EVMP)*

O destino final do pósitron em um meio material é sua aniquilação com um elétron desse mesmo meio. As técnicas de espectroscopia de aniquilação de pósitrons baseiam-se nas diferenças entre as vidas médias das espécies positrônicas.

A técnica EVMP (espectroscopia de vida média de pósitrons) consiste em medir a diferença entre o tempo decorrido entre o “nascimento” do pósitron, ou seja, quando ele é produzido a partir do decaimento radioativo de certos radionuclídeos, como o ^{22}Na , e a sua aniquilação. Quando o pósitron é emitido pelo ^{22}Na , ocorre, quase que simultaneamente, a emissão de fótons gama com 1,28 MeV de energia, que são detectados pelo aparelho como o sinal “START”. Quando o pósitron sofre a aniquilação, são emitidos fótons com 0,511 MeV, que fornecem o sinal “STOP”. O tempo entre o sinal “START” e “STOP” corresponde à vida média das espécies positrônicas ($p\text{-Ps}$, e^+ livre e $o\text{-Ps}$).

Utiliza-se um sistema eletrônico relativamente comum em física nuclear e de partículas, denominado circuito nuclear de coincidência. Todos os módulos utilizados para a montagem do espectrômetro são da Ortec. O sistema eletrônico de EVMP é formado basicamente de dois detectores ("start" e "stop"), um para o fóton nuclear de 1,28 MeV e o outro para o fóton de 0,511 MeV, como mostrado na figura 16.

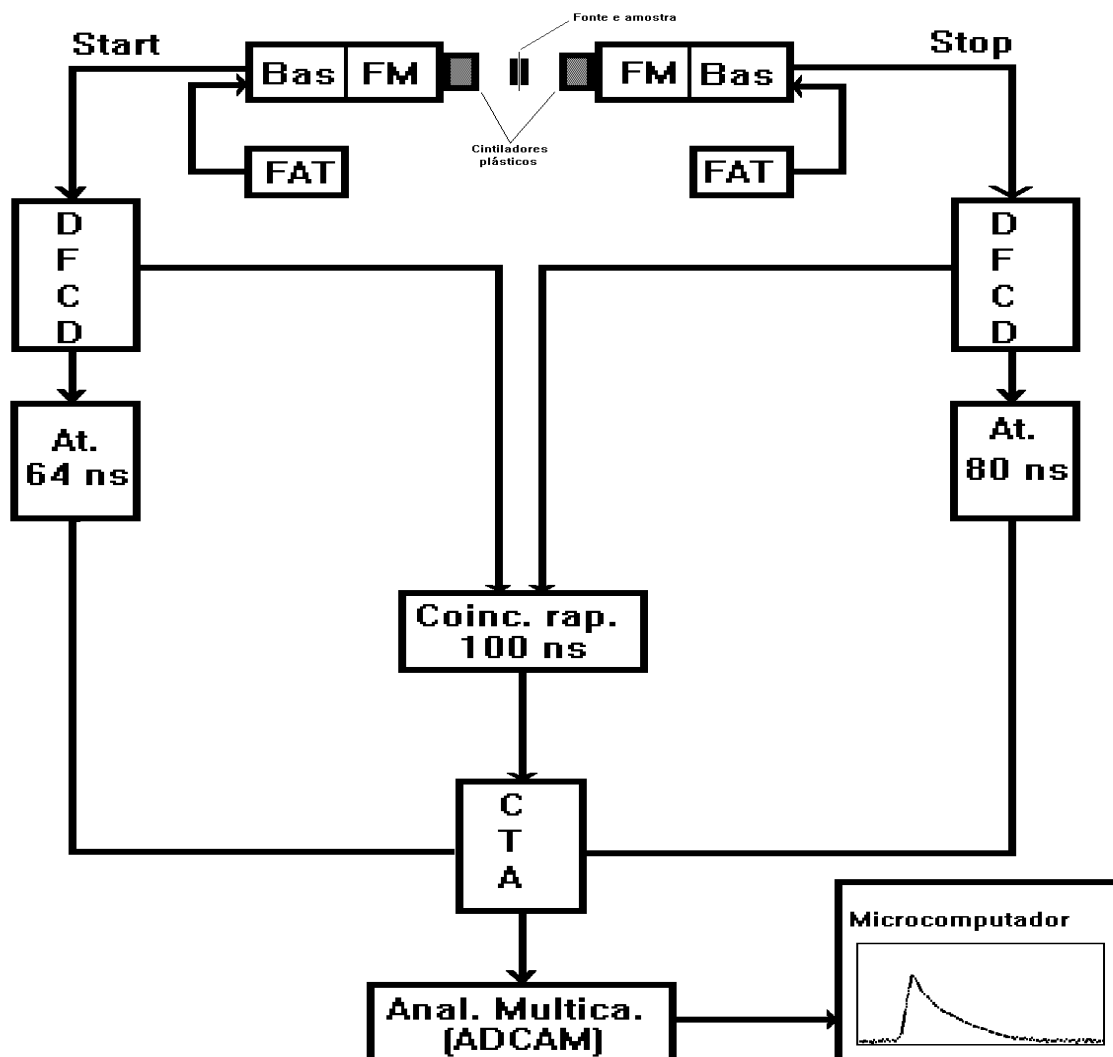


FIGURA 16: Diagrama de blocos do sistema de coincidência rápido-rápido utilizado em EVMP

Onde:

FM: Fotomultiplicadoras equipadas com cintiladores de plástico.

BAS: Base.

FAT: Fontes de alta tensão.

DFCD: Módulos discriminadores rápido-diferencial. Seleccionam os pulsos situados em uma determinada faixa de energia.

CTA: Módulo conversor tempo amplitude.

AT: Unidades de atraso.

ADCAM: Módulo analisador multicanal.

A fonte de pósitron ^{22}Na , adquirido da Perkin Elmer, na forma de solução aquosa de $^{22}\text{Na}_{11}\text{Cl}$, é preparada utilizando-se duas folhas de KaptonTM, com espessuras de aproximadamente 7,6 μm , onde sobre uma delas se deposita a solução aquosa contendo o ^{22}Na , cujo volume utilizado foi previamente calculado de modo a se obter uma atividade final de aproximadamente 20 μCi . Posteriormente, a solução é secada com auxílio de uma lâmpada e selada com uma cola de secagem rápida. Para o tratamento dos espectros, foi utilizado um fator de correção de fonte de aproximadamente 20%, que corresponde à fração de pósitrons aniquilados no filme de KaptonTM.

Todas as medidas foram realizadas a (295 ± 1) K, exceto as realizadas no criostato a aproximadamente (80 ± 1) K.

2.1.1 *Análise dos espectros experimentais*

O espectro de vida média é a soma de decaimentos exponenciais superpostos com o ruído de fundo (RF) e convoluída da função resolução (R) do aparelho. Os espectros de vida média representam a probabilidade de aniquilação em função do tempo $N(t)$, sendo composto de um número limitado, i , de decaimentos exponenciais do tipo $e^{-\lambda_i t}$. O espectro de vida média é dado pela equação 8 abaixo:

$$N(t) = \int_0^{\infty} [R(t-t') \sum_{i=1}^n N_i^0 e^{-\lambda_i t'}] dt' + RF \quad \text{equação 8}$$

Onde λ_i é a constante de decaimento da espécie positrônica “ i ”, e N_i^0 é a contagem no tempo zero, t_0 , de cada uma das N_i componentes do espectro.

A intensidade relativa de cada espécie positrônica, I_i , dada pela equação 9, corresponde à área sob a respectiva componente do espectro, comparada à área total.

$$I_i = \frac{\int_0^{\infty} N_i^0 \cdot e^{-\lambda_i t} \cdot dt}{\sum_{i=0}^n \int_0^{\infty} N_i^0 \cdot e^{-\lambda_i t} \cdot dt} = \frac{\tau_i N_i^0}{\sum_{i=1}^n \tau_i N_i^0} \quad \text{equação 9}$$

A figura 17 mostra os espectros de EVMP dos compostos $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ e $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, estudados neste trabalho. O $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ forma quantidades significativas de Ps, enquanto o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ praticamente não forma Ps. Dessa forma, o espectro do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ não apresenta a componente relacionada à formação de *o*-Ps, enquanto no espectro do $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ essa componente pode ser facilmente observada.

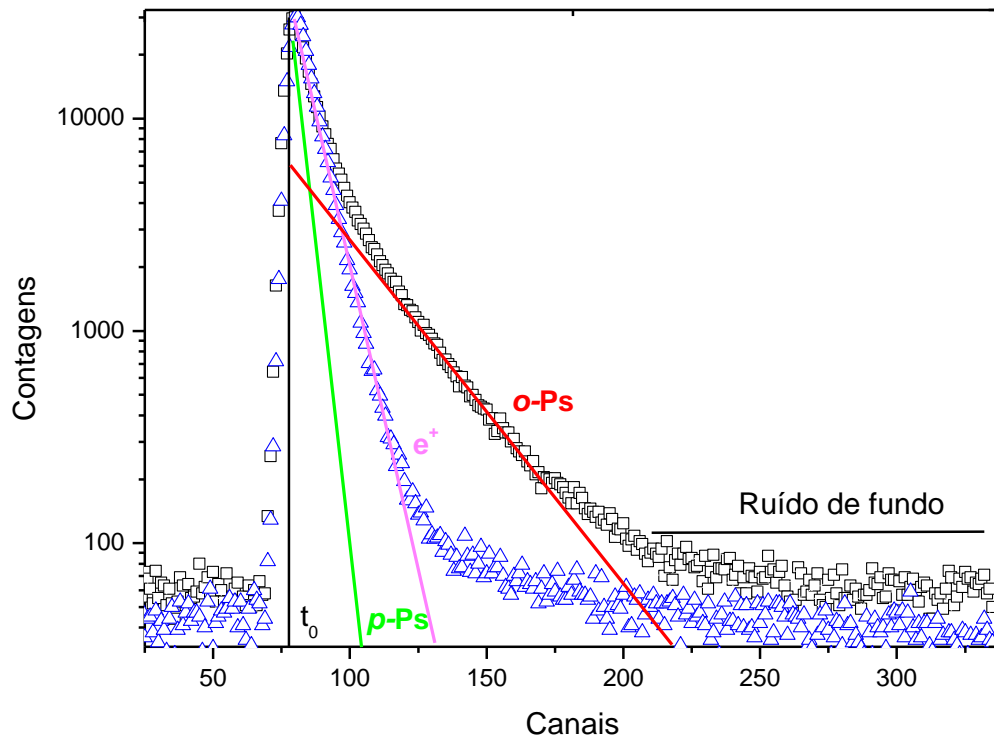


FIGURA 17: Espectro de EVMP, em escala logarítmica, obtido para os complexos $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ (quadrados) e $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ (triângulos), a 295 K. As retas marcadas com *p*-Ps, e^+ e *o*-Ps representam os ajustes de cada componente do espectro.

Os espectros experimentais são tratados com um programa computacional específico Positronfit-Extended [KIRKEGAARD *et al.*, 1974; KIRKEGAARD *et al.* 1981), que fornece os parâmetros de aniquilação τ_i e I_i , em que $i = 1, 2, 3$ refere-se aos tempos de vida e intensidades relativas das espécies p -Ps, e^+ livre e o -Ps, respectivamente.

A determinação experimental da vida média e da intensidade relativa de formação do o -Ps é um método bastante eficiente de se obter informações relevantes a respeito de propriedades eletrônicas e estruturais do meio. A EVMP é uma técnica analítica capaz de fornecer informações estruturais sub-nanométricas, uma vez que o processo de aniquilação é sensível a propriedades do meio, como estado físico, presença de defeitos estruturais, amorficidade e cristalinidade, eletronegatividade de grupos presentes no meio, deslocalização eletrônica (ressonância ou transferência de carga), dentre outros.

2.2 Espectroscopia de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler (EARAD)

Esta espectroscopia se baseia na quantidade de movimento linear (p) do par e^+/e^- no momento de sua aniquilação. Se o par estiver em repouso, serão emitidos 2 fótons gama de mesma energia (0,511 MeV) e com um ângulo de 180° entre si. Essa distribuição angular entre os fótons é necessária para que a quantidade de movimento, que é zero, seja preservada.

No entanto, o par e^+/e^- nunca está em repouso, já que ele contém energia cinética. Dessa forma, para que haja a conservação da quantidade de movimento e energia cinética no processo de aniquilação, ocorrerá um pequeno desvio $\Delta(\theta)$ no ângulo com que os fótons são emitidos, proporcional à velocidade do centro de massa (v) do par. O desvio estará entre -25 e $+25$ mrad e os fótons γ emitidos terão uma distribuição de energia na faixa de $0,511 \pm 0,006$ MeV. Esse efeito é conhecido como efeito Doppler de aniquilação.

A figura 18 representa um espectro das raias de aniquilação, por efeito Doppler, correspondente ao p -Ps, e^+ e o -Ps:

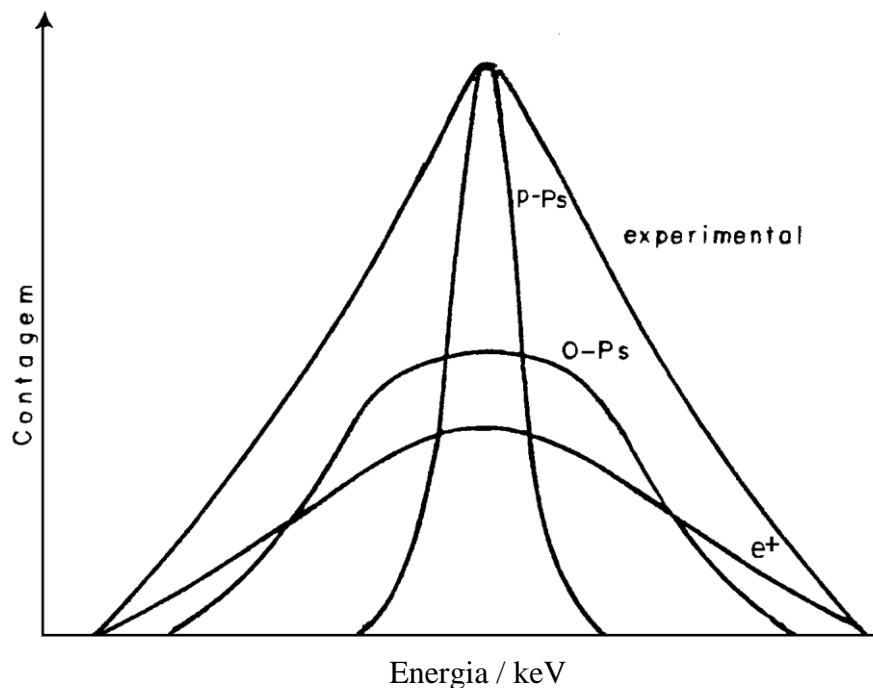


FIGURA 18: Espectro típico de alargamento Doppler

É possível perceber, a partir da figura 18, que as espécies positrônicas possuem larguras de raia de aniquilação diferentes entre si. Por exemplo, para a água, as espécies positrônicas possuem as seguintes larguras 0,99 (*p*-Ps), 2,66 (e^+) e 2,40 (*o*-Ps) keV.

A EARAD é utilizada como técnica complementar à EVMP, auxiliando a detecção da formação ou não de Ps em um determinado composto. É bastante útil no estudo de soluções sólidas ou de uma série de complexos, onde é possível concluir se está havendo ou não a formação de Ps a partir da comparação entre as larguras a meia-altura (FWHM) dos sistemas medidos. FWHM mais largas (aproximadamente entre 2,95 e 3,15 keV) indicam não estar havendo a formação de Ps, enquanto FWHM significativamente mais estreitas (entre 2,60 e 2,80 keV) são características de presença de Ps. No entanto, os valores de FWHM podem variar dependendo da resolução do aparelho. Dessa forma, a obtenção de um único valor de FWHM não permite fazer afirmações seguras a respeito da formação de Ps no sistema que foi medido, sendo necessário observar o comportamento de toda uma série de compostos (como, por exemplo, soluções sólidas com diferentes concentrações de um inibidor da formação de Ps), para ser possível chegar a uma conclusão confiável.

A EARAD também pode ser útil na compreensão das suas reações com a matéria. A oxidação do *o*-Ps leva a um aumento da intensidade da componente larga, associada ao e^+ , já que nesse processo a quantidade de e^+ aumenta. A conversão de spin (orto \rightarrow para) é detectada

pelo estreitamento da componente associada ao *o*-Ps, devido ao aumento de *p*-Ps no sistema. Para maiores detalhes sobre a técnica, ver o capítulo 3 de Jean, Mallon e Schrader (2003).

As medidas de EARAD foram realizadas utilizando um equipamento constituído de um detector de germânio modelo GEM-F5930 (Ortec) com uma resolução de 1,67 keV, determinadas pela interpolação linear entre as larguras a meia altura (FWHM) dos picos do ^{133}Ba (emite radiação de 356,005 keV) e do ^{207}Bi (emite radiação de 569,670 keV), medidos simultaneamente com o pico de aniquilação para se obter a calibração do aparelho (55,7 eV/canal).

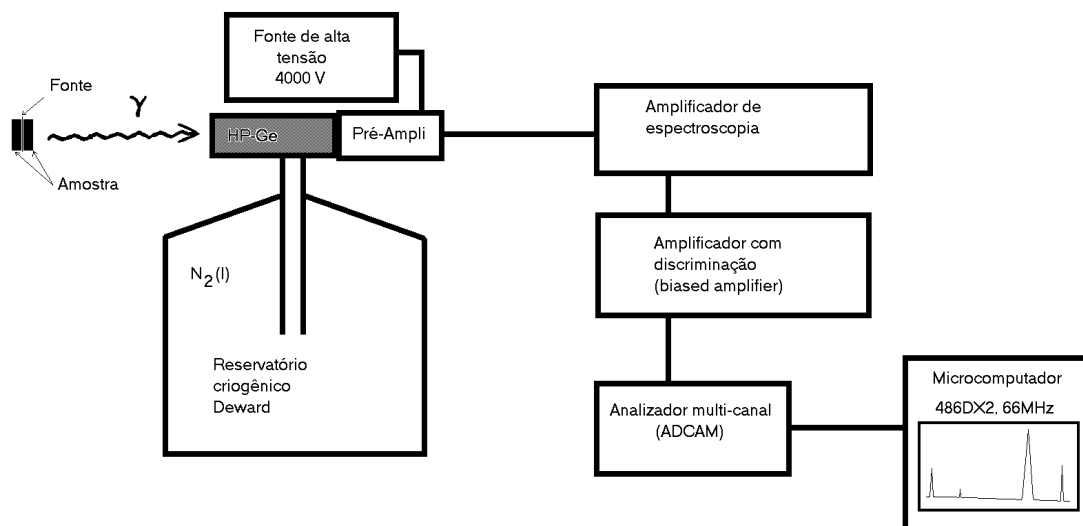


FIGURA 19: Diagrama de blocos de um sistema convencional de equipamento utilizado em EARAD

O parâmetro FWHM foi determinado a partir do programa ANPEAK (KELLY *et al.*, 1978) com uma incerteza experimental de $\pm 0,002$ keV, obtida a partir da análise de, no mínimo, três espectros por amostra.

2.3 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de luminescência foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação. Os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (face frontal). O programa computacional DM3000F foi utilizado.

Os espectros de emissão e excitação de luminescência de sistemas contendo íons Eu^{3+} e Tb^{3+} foram medidos a ~80K (temperatura do nitrogênio líquido), enquanto as curvas de decaimento de luminescência foram medidas a ~295 K (temperatura ambiente) e ~80K.

As curvas de decaimento de luminescência foram obtidas com o auxílio de um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro. O programa computacional DM3000F foi novamente utilizado.

Nos espectros de emissão, utilizou-se um comprimento de onda (λ) de excitação de 340 nm e foi feita uma varredura de 470 nm a 720 nm, tanto para análise do Tb quanto para o Eu.

Nos espectros de excitação, para a análise do Eu, utilizou-se um λ de emissão de 612 nm e foi feita varredura entre 250 nm e 600 nm. Para o Tb, o λ de emissão foi de 553 nm e os limites da varredura foram de 250 nm a 520 nm.

As curvas de decaimento de luminescência foram obtidas com λ de excitação de 340 nm tanto para o Tb quanto para o Eu, λ de emissão de 612 nm para o Eu e 553 nm para o Tb.

2.4 Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro Mössbauer é composto de um transdutor de velocidade (marca Halder Elektronik GmbH - modelo MA 351), responsável pelo movimento da fonte radioativa na forma de uma onda triangular de velocidade, comandado por um controlador eletrônico com frequência e velocidade máxima ajustáveis (marca Halder Elektronik GmbH - modelo MR 351).

A radiação transmitida é medida por um detector de estado sólido (marca CANBERRA - modelo GL0510), alimentado por uma fonte de alta tensão (marca ORTEC - modelo 556). Encontra-se acoplado na saída do detector um pré-amplificador (marca CANBERRA - modelo 2101/N), o qual gera um sinal proporcional à energia detectada. Este sinal é diferenciado e efetivamente amplificado por um módulo amplificador (marca CANBERRA - modelo 2024).

O sinal gerado pelo amplificador é selecionado por um analisador monocanal (marca EG&G ORTEC - modelo 550A), que faz uma discriminação na energia a ser utilizada. Os pulsos selecionados são enviados a um computador contendo uma placa de aquisição, isto é, um analisador multicanal, para armazenar os dados em até 2048 “canais” (marca EG&G ORTEC - modelo MCS 32). O equipamento foi calibrado com uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, com um absorvedor de ferro metálico.

Os espectros de Mössbauer foram obtidos a 295 e 80 K, usando a linha de 21,6 keV do ^{51}Eu , emitida pela fonte radioativa de $^{151}\text{Sm}^*\text{F}_3$. A fonte foi movida com aceleração constante e os raios gama foram detectados com um contador proporcional. Os espectros foram analisados usando o programa NORMOS, considerando curvas Lorentzianas para as linhas de absorção individuais.

2.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do IV foram analisados em um aparelho NICOLET 380 FIT-ATR, da Thermo Scientific, na região de 4000 a 650 cm^{-1} . As medidas foram realizadas diretamente nas amostras com reflectância total atenuada.

2.6 *Análise térmica*

A análise térmica foi realizada utilizando-se um termobalança NETZSCH modelo STA409EP sob atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 100 mL/min, aquecendo-se a amostra de 30 a 750 °C, a uma razão de 10 °C.min⁻¹.

2.7 *Difração de raios X de pó*

Os difratogramas de raios X de pó foram obtidos utilizando-se um difratômetro RIGAKU modelo Geigerflex com tubo de cobalto ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$), com tensão de 32,5 kV e amperagem de 25mA. A difração angular 2θ no intervalo entre 4 e 60° foi realizada com taxa angular de 4° /min.

2.8 *Sínteses dos complexos Ln(dpm)₃*

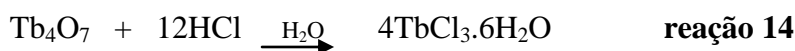
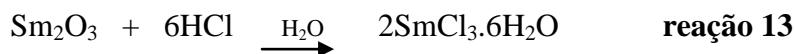
Os complexos Sm(dpm)₃, Eu(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Tb(dpm)₃, Er(dpm)₃, Ho(dpm)₃ e Yb(dpm)₃ foram sintetizados de acordo com o procedimento proposto por Eisentraut e Sievers (EISENTRAUT; SIEVERS, 1965).

A partir dos óxidos Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₄O₇, Ho₂O₃, Er₂O₃ e Yb₂O₃, (Strem Chemicals, 99,9% de pureza), foram sintetizados os sais SmCl₃.6H₂O, EuCl₃.6H₂O, GdCl₃.6H₂O, TbCl₃.6H₂O, HoCl₃.6H₂O, ErCl₃.6H₂O e YbCl₃.6H₂O através do seguinte procedimento:

Mediu-se a massa necessária do óxido numa balança analítica. Adicionou-se um pouco de água deionizada num béquer com o óxido até que uma suspensão fosse formada. Preparou-se 10ml de solução de HCl 1:1. Com o auxílio de um conta gotas, adicionou-se, lentamente,

algumas gotas de HCl 1:1. Durante esse procedimento, o sistema ficou sob leve aquecimento e agitação. O HCl deve ser adicionado continuamente até que a solução se torne incolor, ou seja, até que todo o óxido (insolúvel) seja convertido em cloreto (solúvel).

Abaixo estão representadas, como exemplo, as reações de sínteses dos cloretos de Sm^{3+} e Tb^{3+} .

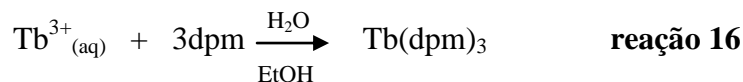
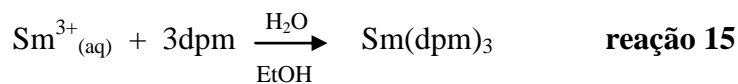


Para a síntese dos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, é necessário que o pH da solução esteja entre 6 e 7. Se o pH estiver alto, haverá formação de $\text{Ln}(\text{OH})_3$ durante a síntese dos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$. Caso o pH esteja baixo, o ligante dpm será protonado e a reação de formação dos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ não ocorrerá. Para elevar o pH da solução, aumentou-se o aquecimento até a água entrar em ebulição. No instante em que o cloreto começou a precipitar, adicionou-se mais água deionizada. O sistema não deve ir a seco, ou o $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formado reagirá com oxigênio formando oxicloreto. Esse procedimento foi repetido várias vezes até que o pH da solução ficasse entre 6 e 7. O pH foi controlado com o auxílio de um papel indicador. Em seguida, foram preparadas soluções alcólicas dos cloretos de lantanídeo, adicionando-se etanol e aquecendo a solução, até quase secar, repetidas vezes.

Utilizando alíquotas dessas soluções, foram preparados os complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$, segundo o método de Eisentraut e Sievers. O ligante dpm utilizado foi comprado da Sigma-Aldrich (98% de pureza) e não foi previamente purificado. A síntese dos complexos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ pode ser exemplificada através da síntese de 4g de $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, como mostrado a seguir:

Dissolveu-se, em um tubo de Schlenk 3,7 ml de Hdpm em 8,5 ml de etanol. Dissolveu-se 0,68g de NaOH em 10 ml de solução etanólica 50%. Adicionou-se a solução de NaOH ao tubo de Schlenk contendo o Hdpm. O sistema foi agitado durante uma hora. Adicionou-se a solução etanólica previamente preparada de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, contendo aproximadamente $5,7 \times 10^{-3}$ mol de íons Ln^{3+} , ao tubo de Schlenk com dpm. Foi feito vácuo imediatamente após a adição do cloreto. O sistema foi mantido sob agitação e vácuo por 2h. O volume da solução foi reduzido pela metade. Adicionou-se aproximadamente 50 ml de H_2O deionizada e o complexo $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, insolúvel em água, por recolhido por filtração e seco a vácuo. O complexo foi então purificado através de sucessivas recristalizações em hexano.

Abaixo estão representadas as reações de sínteses dos complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ a partir dos cloretos.



Os complexos sintetizados foram purificados por recristalização em hexano. Os cristais sintetizados de $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ emitem uma luminescência verde quando irradiados com luz ultravioleta, enquanto os complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ não são luminescentes a olho nu. Todos os complexos são estáveis à temperatura ambiente e foram estocados em dessecador sob pressão reduzida para evitar a absorção de água.

2.9 Sínteses das misturas mecânicas e soluções sólidas

Posteriormente, foram preparadas soluções sólidas e misturas mecânicas de fórmula geral $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$.

As soluções sólidas foram preparadas dissolvendo-se dois complexos em um solvente comum (hexano). Tapa-se o béquer para se evitar a rápida evaporação do solvente. Após a completa evaporação do solvente, recolhem-se os cristais mantendo-os sob pressão reduzida em um dessecador por, no mínimo, 1 dia, para retirar qualquer resquício de solvente nos cristais.

As misturas mecânicas foram preparadas por trituração em um graal de ágata. Os complexos devem ser triturados separadamente antes de serem misturados. Esse procedimento é necessário, pois o processo de trituração provoca um grande aumento na pressão e na

temperatura a que os complexos estão submetidos, podendo acarretar na formação de solução sólida.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos complexos (CHN, IV, análise térmica, Raios X)

Os complexos foram caracterizados por análise química elementar (CHN), EVMP, espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e difração de raios X.

3.1.1 Análise elementar (CHN)

Os resultados da análise elementar estão apresentados na tabela 6. Os complexos Tb(dpm)₃ e Er(dpm)₃, adquiridos da Sigma-Aldrich, foram usados como padrões. Os resultados estão de acordo com os da literatura (EISENTRAUT; SIEVERS, 1965).

TABELA 6
Resultados de análise elementar (CHN)

Composto	%C		Desvio relativo (%)	%H		Desvio relativo (%)
	Calculada	Experimental		Calculada	Experimental	
Sm(dpm) ₃ sintetizado	56,61	55,34	2,76	8,21	7,96	3,04
Eu(dpm) ₃ sintetizado	56,48	55,91	1,00	8,20	8,01	2,31
Gd(dpm) ₃ sintetizado	56,05	54,82	2,19	8,14	7,39	9,2
Tb(dpm) ₃ sintetizado	55,92	54,46	2,61	8,12	7,86	3,20
Tb(dpm) ₃ comercial	55,92	54,79	2,02	8,12	7,26	10,59
Ho(dpm) ₃ sintetizado	55,44	53,55	3,4	8,05	7,86	2,36
Er(dpm) ₃ comercial	55,26	55,60	0,60	8,03	7,59	5,74
Er(dpm) ₃ sintetizado	55,26	54,01	2,26	8,03	7,86	2,12
Yb(dpm) ₃ sintetizado	54,82	52,72	3,83	7,96	7,74	2,76

3.1.2 *Espectroscopia na região do Infravermelho*

Os espectros de absorção na região do IV dos complexos isolados estão apresentados nas figuras 20 a 22 e 64 a 74. As principais bandas referentes ao dpm são vs C=O em 1603 cm^{-1} e vs C=C em 1463 cm^{-1} (PASKO *et al.*, 2004; NAKAGAWA *et al.*, 2006). A complexação entre o metal e o ligante foi evidenciada pelo deslocamento das bandas vs C=O e vs C=C para números de onda menores em relação ao ligante puro. Para o $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, por exemplo, as bandas vs C=O e vs C=C se deslocaram para 1574 cm^{-1} e 1449 cm^{-1} , respectivamente. Esse deslocamento também pode ser observado nos espectros comparativos entre o $\text{Er}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, e o ligante dpm isolado, apresentados nas figuras 74, 69, 73, respectivamente. Os espectros obtidos estão de acordo com a literatura (JIANG *et al.*, 2004).

O espectro de IV do $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, similar ao dos demais $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, pode ser analisado, resumidamente, da seguinte forma: 1) bandas entre 1400 e 1600cm^{-1} estão relacionadas a modos de vibração das ligações C-C e C-O; 2) bandas entre 1300 e 1400cm^{-1} e entre 900 e 1100 cm^{-1} se devem aos CH_3 dos grupos terc-butilas; 3) bandas entre 1100 e 1300 cm^{-1} e entre 700 e 900 cm^{-1} estão relacionadas a diversos modos de vibração das ligações C-C(CH_3)₃; 4) bandas por volta de 800 cm^{-1} representam vibrações fora do plano da ligação C-H entre os grupos carbonila. Os valores referentes aos modos vibracionais da ligação Sm-O estão abaixo do limite de detecção do aparelho, não sendo possível observá-los. As bandas do $\text{Sm}(\text{dpm})_3$ sintetizado, mostradas na figura 20 e na tabela 7, estão em concordância com os dados da literatura, onde γ , δ e π referem-se aos modos vibracionais estiramento, balanço e balanço fora do plano, respectivamente (JIANG *et al.*, 2004).

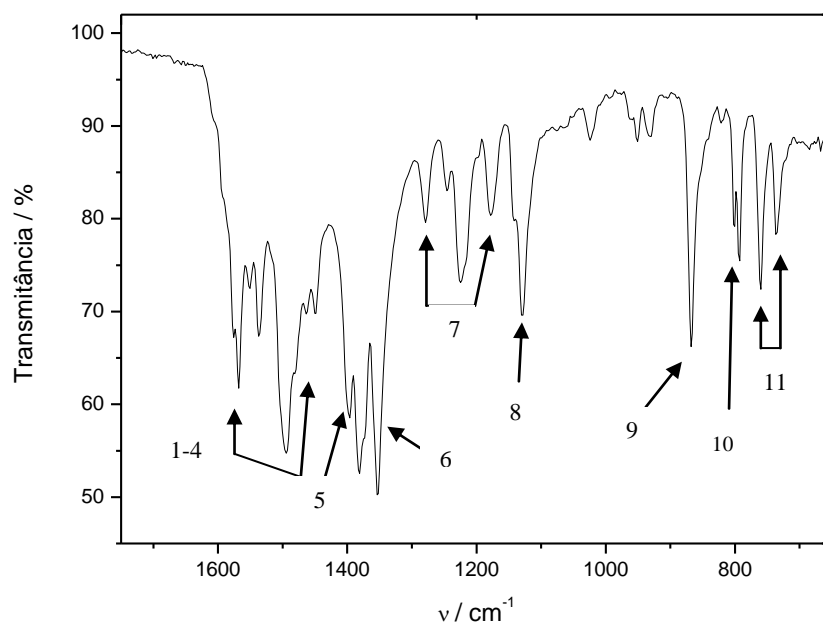


FIGURA 20: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho com atribuição de bandas para o $\text{Sm}(\text{dpm})_3$ sintetizado

TABELA 7
Comprimento de onda observado e atribuições das bandas no espectro de IV
para o Sm(dpm)₃

Número	Comprimento de onda / cm ⁻¹	Atribuições
1	1574	γ (C-O)
2	1551, 1536	γ (C-C)
3	1497	γ (C-O) + γ (C-C) + δ (C-H)
4	1449	γ (C-C) + δ (C-H)
5	1398	δ_d (CH ₃)
6	1354	δ_s (CH ₃)
7	1279, 1225, 1177	γ [C-C(CH ₃) ₃] + δ (C-C)
8	1130	γ [C-C(CH ₃) ₃] + δ (C-H)
9	868	γ [C-C(CH ₃) ₃] + γ (C-O)
10	793	π (C-H)
11	761, 736	γ [C-C(CH ₃) ₃] + γ (C-C-O) + γ (Sm-O)

Os complexos Sm(dpm)₃, Eu(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Tb(dpm)₃, Er(dpm)₃, Ho(dpm)₃ e Yb(dpm)₃ apresentaram espectros bastante semelhantes, referentes à forma enol dos quelatos, evidenciando o mesmo modo de coordenação do dpm, uma vez que os lantanídeos são quimicamente parecidos (SANTOS *et al.*, 2002). Alguns espectros de IV apresentaram uma banda larga na região em torno de 3200 cm⁻¹, atribuídas a estiramentos ν O-H, sugerindo a presença de água nos complexos, sendo que essa água poderia estar coordenada ou apenas adsorvida. Medidas de IV foram efetuadas nos complexos Er(dpm)₃ sintetizado e comprado, e Gd(dpm)₃ sintetizado, que ficaram um mês em um dessecador, sob pressão reduzida, e, posteriormente, ficaram durante o mesmo período em um frasco aberto, submetidos às condições ambientais (contato direto com o ar, umidade, dentre outros). Os complexos que ficaram sob vácuo não apresentaram a banda de água, enquanto os complexos submetidos às condições ambientais apresentaram a banda característica de água. Esse resultado indica que

os complexos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ são higroscópicos e que a banda por volta de 3000 cm^{-1} se deve à presença de água adsorvida, e não a água coordenada. Os espectros do complexo $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, estocado no dessecador e em condição ambiente, estão apresentados nas figuras 21 e 22. Os espectros dos complexos $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ e do ligante dpm isolado estão apresentados no anexo 2.

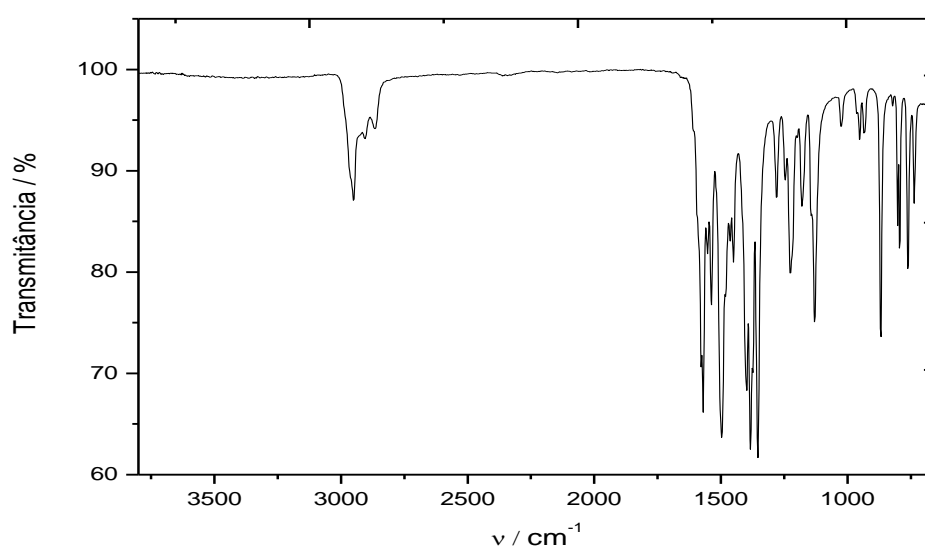


FIGURA 21: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $\text{Gd}(\text{dpm})_3$ sintetizado estocado no dessecador, sob pressão reduzida

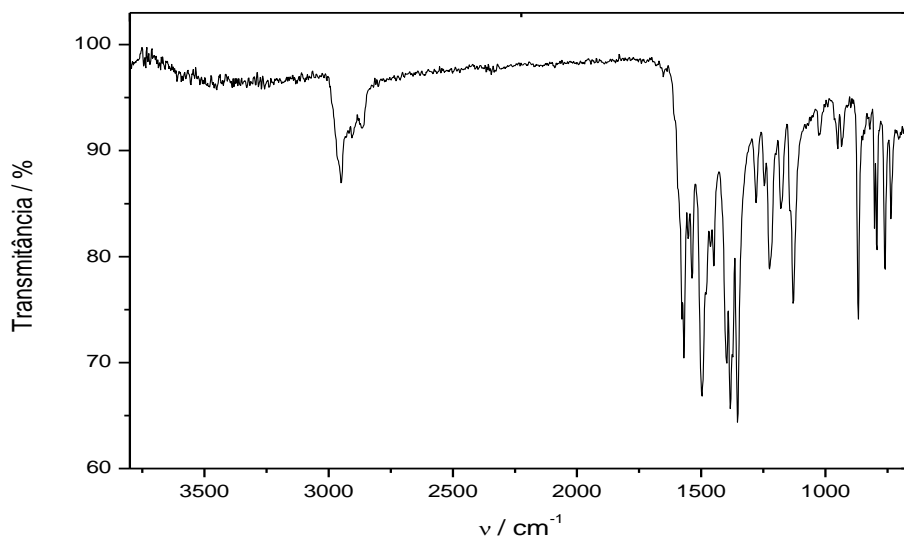


FIGURA 22: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $Gd(dpm)_3$ sintetizado após um mês estocado fora do dessecador, em condições ambientes

3.1.3 *Análise térmica*

Os dados de espectroscopia de IV indicaram que os complexos mantidos sob pressão reduzida não apresentaram a banda característica de água, enquanto complexos mantidos sob condições ambientais apresentaram a banda de água. Com o objetivo de corroborar as análises de IV, foram realizadas análises térmicas TG (termogravimetria) e DTA (termogravimetria derivada) nos complexos sintetizados $Ho(dpm)_3$ e $Eu(dpm)_3$ (figuras 23 a 26). Foi observada uma banda larga na região de 3200 cm^{-1} no espectro de infravermelho do $Ho(dpm)_3$ sintetizado (figura 70), sugerindo a presença de água, que, como discutido previamente, poderia ser água coordenada ou apenas água adsorvida. Caso a primeira hipótese se mostrasse verdadeira, os complexos hidratados teriam uma estrutura cristalina diferente da estrutura dos complexos anidros, inviabilizando o preparo de soluções sólidas entre eles. Para se obter um parâmetro de comparação, foi feito também a TG do $Eu(dpm)_3$, uma vez que não foi observado banda de água no espectro de IV desse complexo.

A partir do termograma, observou-se que, na região próxima a 110°C, o Ho(dpm)_3 perdeu 2,24% da sua massa, indicando a presença de água adsorvida, o que foi confirmado pelo DTA, que possui uma banda referente a um processo endotérmico nessa temperatura. Em relação ao Eu(dpm)_3 , não foi observado perda de massa por volta dos 110°C. O DTA também não apresenta processo endotérmico a 110°C, sugerindo que o Eu(dpm)_3 , de fato, não possui água adsorvida. A partir de 200°C, aproximadamente, ambos os complexos começam a se decompor, processo que ocorre em duas etapas e finaliza em aproximadamente 400°C. Dessa forma, os resultados sugerem que a banda de OH observada para o Ho(dpm)_3 no infravermelho deve-se à presença de água adsorvida no complexo.

Foram obtidos também as curvas TG para os complexos Gd(dpm)_3 , Er(dpm)_3 e Yb(dpm)_3 , armazenados sob vácuo em um dessecador (figuras 75 a 78, 81 e 82, no anexo 3), além do Er(dpm)_3 e Yb(dpm)_3 armazenados em condições ambientes (figuras 79, 80, 83 e 84, no anexo 3). Os complexos armazenados sob vácuo não apresentaram perda de massa por volta de 110°C, indicando serem anidros, enquanto os complexos armazenados em condições ambientes sofreram perda de massa (por volta de 2%) através de um processo endotérmico nessa faixa de temperatura, sugerindo a presença de água adsorvida.

As curvas TG obtidas estão de acordo com a literatura (JIANG *et al.*, 2004; SONG *et al.*, 2003). As curvas DTA dos complexos indicam perda de massa através de um processo endotérmico por volta de 180 °C, correspondente à fusão dos complexos, exceto o Yb(dpm)_3 , que funde a uma temperatura inferior, por volta de 163 °C (SANTOS *et al.*, 2002). A partir de 200 °C, os complexos se decompõem através de processos exotérmicos, sofrendo uma grande perda de massa.

A partir dos resultados de análise térmica e da espectroscopia no infravermelho, pode-se concluir que os complexos utilizados nesse trabalho são anidros.

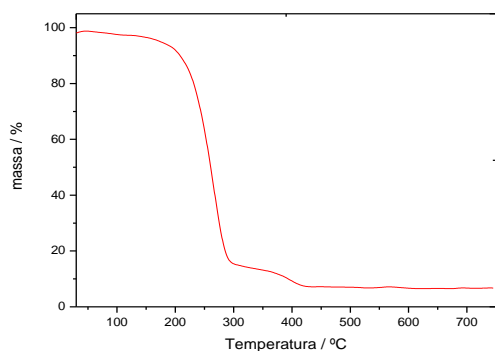


FIGURA 23: Curva TG do Ho(dpm)₃ sintetizado

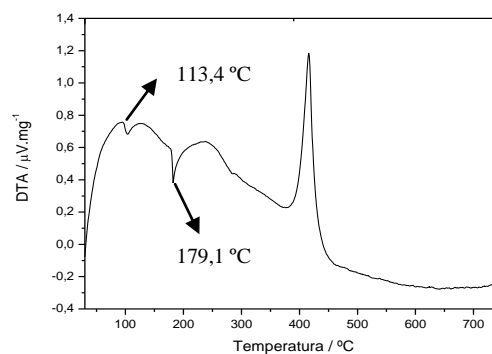


FIGURA 24: DTA do Ho(dpm)₃ sintetizado

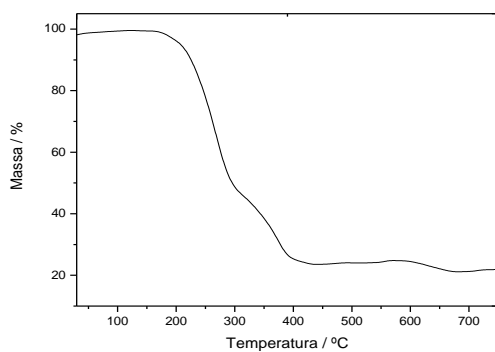


FIGURA 25: Curva TG do Eu(dpm)₃ sintetizado

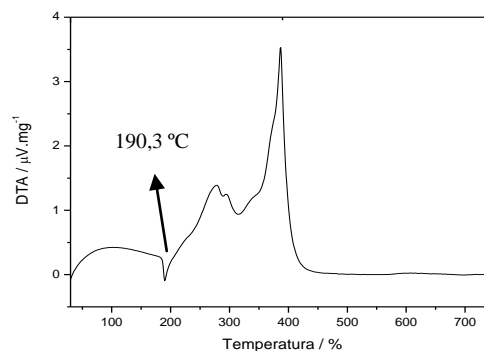


FIGURA 26: DTA do Eu(dpm)₃ sintetizado

3.1.4 *Difração de raios X de pó*

Foram feitas análises de difração de raios X de pó nos complexos Sm(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Eu(dpm)₃, Tb(dpm)₃, Ho(dpm)₃, Er(dpm)₃ e Yb(dpm)₃. Os difratogramas dos complexos Sm(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Eu(dpm)₃, Tb(dpm)₃, Ho(dpm)₃, Er(dpm)₃ e Yb(dpm)₃ isolados estão apresentados no anexo 4. Os resultados indicam que os complexos Sm(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Eu(dpm)₃ e Tb(dpm)₃ (GRUPO 1) são isomorfos entre si (figuras 31 e 32), uma vez que os difratogramas desses complexos são bastante semelhantes entre si. É possível

perceber que complexos $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ (GRUPO 2) também apresentam difratogramas bastante semelhantes, sugerindo que esses complexos também são isomorfos (figuras 33 e 34). No entanto, os complexos do grupo 1 não possuem a mesma estrutura cristalina dos complexos do grupo 2, conforme mostrado nas figuras 35 e 36, já que os difratogramas dos complexos do grupo 1 não se superpõem aos difratogramas dos complexos do grupo 2. Tais resultados estão de acordo com a literatura. Segundo Villiers e Boeyens (1970) e Erasmus e Boeyens (1970), complexos do La ao Dy formam dímeros monoclinicos, enquanto complexos do Ho ao Yb são monômeros ortorrômnicos (VILLIERS E BOEYENS, 1970; MODE E SMITH, 1969), o que justifica a diferença observada entre os difratogramas dos complexos do grupo 1 e 2.

A dimerização dos complexos do grupo 1 se deve ao compartilhamento de dois átomos de oxigênio pelos íons Ln^{3+} . Dessa forma, nos dímeros, cada íon metálico está coordenado por sete átomos de oxigênio, como representado na figura 27, enquanto nos monômeros cada íon metálico está coordenado a seis átomos de oxigênio, como mostra a figura 28.

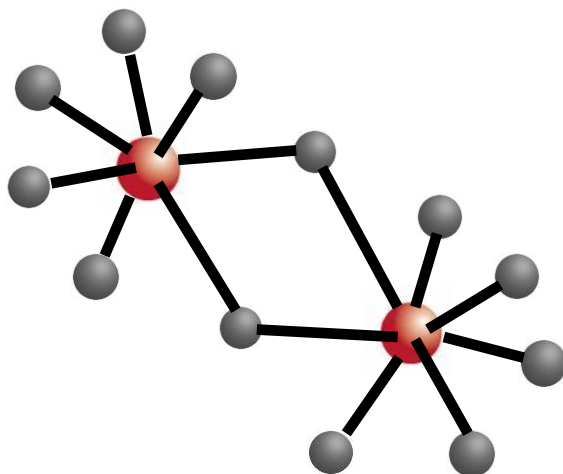


FIGURA 27: Representação dos complexos diméricos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, onde os íons metálicos estão representados em vermelho e os átomos de oxigênio em cinza

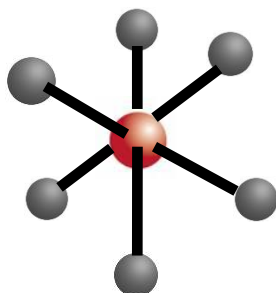


FIGURA 28: Representação dos complexos monoméricos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, onde o íon metálico está representado em vermelho e os átomos de oxigênio em cinza

A estrutura dos complexos diméricos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ está representada na figura 29, enquanto a estrutura dos complexos monoméricos $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ está representada na figura 30.

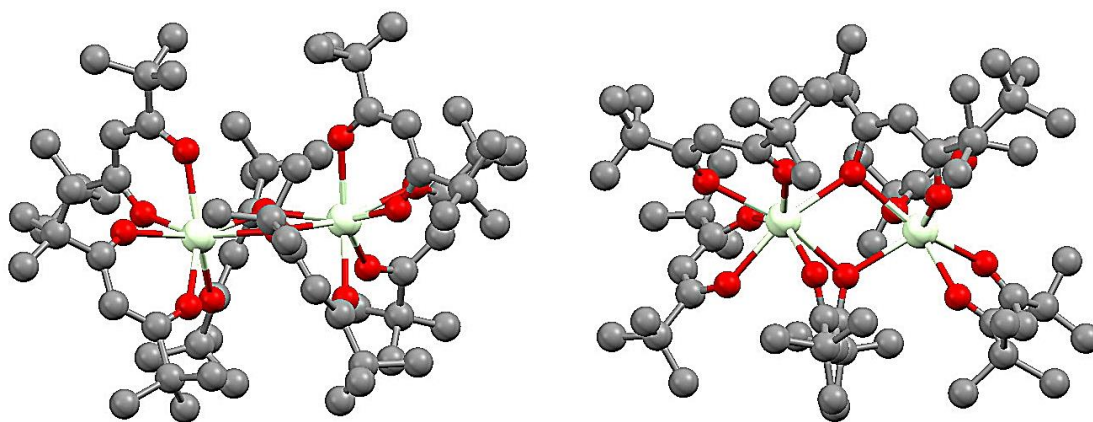


FIGURA 29: Estrutura dos complexos diméricos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, onde os íons metálicos estão representados em verde, os átomos de oxigênio em vermelho e os átomos de hidrogênio em cinza

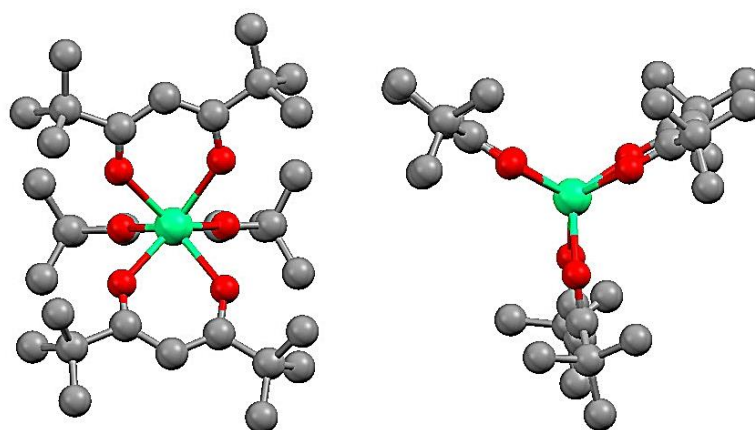


FIGURA 30: Estrutura dos complexos monoméricos $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$, onde o íon metálico está representado em verde, os átomos de oxigênio em vermelho e os átomos de hidrogênio em cinza

Os difratogramas indicam que os complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ e $\text{Gd}(\text{dpm})_3$ (grupo 1) são mais amorfos que os complexos $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ (grupo 2), uma vez que apresentam ruído de fundo (background) mais intenso. No entanto, todos os complexos apresentaram ruído de fundo elevado, o que foi atribuído a defeitos na estrutura cristalina dos complexos. Uma possível causa da formação desses defeitos foi a purificação dos complexos por recristalização em hexano, um solvente bastante volátil. A evaporação do solvente a uma taxa elevada acarreta numa rápida cristalização dos complexos, podendo gerar tais defeitos. Uma outra justificativa para a elevada amorficidade desses complexos é a grande repulsão estérica entre os grupos ter-butila do liante dpm, dificultando a cristalização dos complexos e, conseqüentemente, gerando os defeitos.

O elevado grau de amorficidade dos complexos do grupo 1, como o $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, está de acordo com a literatura (SONG *et al.*, 2003).

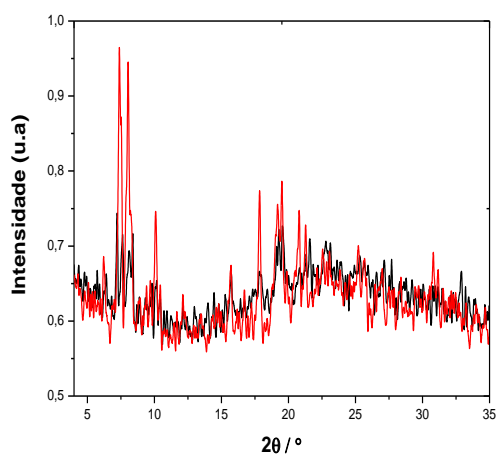


FIGURA 31: Comparação entre o difratograma de raios X de pó do $Gd(dpm)_3$ sintetizado (preto) e $Sm(dpm)_3$ sintetizado (vermelho) – complexos do grupo 1

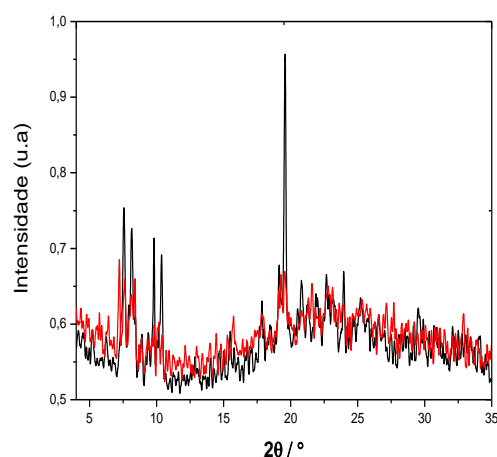


FIGURA 32: Comparação entre o difratograma de raios X de pó do $Eu(dpm)_3$ sintetizado (preto) e $Gd(dpm)_3$ sintetizado (vermelho) – complexos do grupo 1

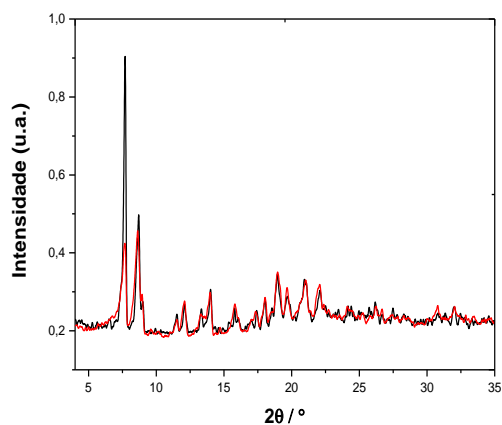


FIGURA 33: Comparação entre o difratograma de raios X de pó do $Ho(dpm)_3$ sintetizado (preto) e $Er(dpm)_3$ comprado da Sigma-Aldrich (vermelho) – complexos do grupo 2

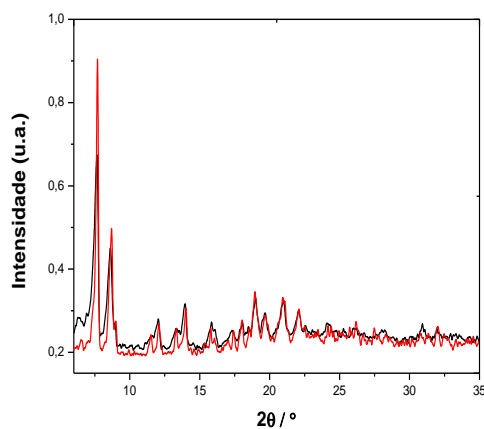


FIGURA 34: Comparação entre o difratograma de raios X de pó do $Yb(dpm)_3$ sintetizado (preto) e $Ho(dpm)_3$ sintetizado (vermelho) – complexos do grupo 2

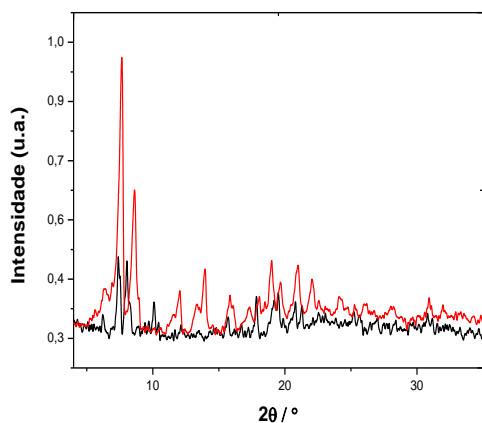


FIGURA 35: Comparação entre o difratograma de raios X de pó do $\text{Sm}(\text{dpm})_3$ sintetizado (preto) e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ sintetizado (vermelho) – complexos do grupo 1 e 2

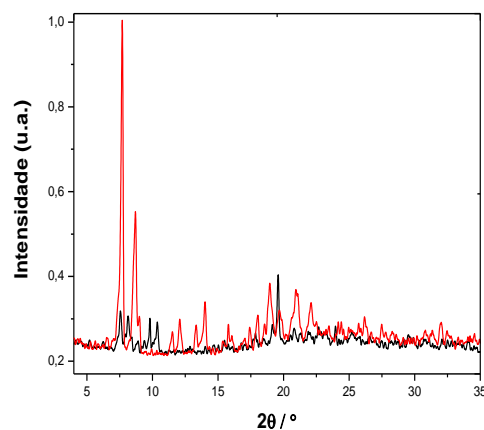


FIGURA 36: Comparação entre o difratograma de raios X de pó do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ sintetizado (preto) e $\text{Ho}(\text{dpm})_3$ sintetizado (vermelho) – complexos do grupo 1 e 2

A intensidade de um pico é um parâmetro sujeito a interferências externas, como, por exemplo, preparo de lâminas e orientação preferencial dos grãos. Portanto, a posição dos picos é o parâmetro que deve ser analisado ao se comparar os difratogramas, e não eventuais diferenças nas suas intensidades.

3.2 Resultados da análise de complexos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$

3.2.1 Resultados de EVMP

Os complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ foram medidos por EVMP. Os espectros obtidos, com um mínimo de seis replicações para cada amostra, foram tratados com 3 e 4 componentes, utilizando-se o programa Positronfit-Extended. Essas componentes, ou seja, as vidas médias τ_i e as

intensidades associadas, I_i (%), estão correlacionadas às espécies positrônicas existentes no sistema. A primeira componente (τ_1 e I_1) corresponde ao p -Ps, a segunda (τ_2 e I_2) à aniquilação livre do pósitron e a terceira (τ_3 e I_3) ao o -Ps no “bulk”. A quarta componente, associada a uma vida média (τ_4) elevada, pode ser correlacionada a defeitos na estrutura cristalina do material. Esses defeitos aparecem na forma de vacâncias, regiões de baixa densidade eletrônica, onde o Ps fica aprisionado, aumentando a sua vida média devido à menor ocorrência de aniquilações pick-off. Os tratamentos com 4 componentes proporcionaram ajustes (χ^2) melhores que os tratamentos com 3 componentes para os complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, enquanto para os complexos $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$, o tratamento com 3 e 4 componentes forneceram χ^2 semelhantes, como pode ser observado na tabela 8. Esse resultado está em consonância com os resultados de raios X, uma vez que os difratogramas dos complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ indicaram que esses sistemas são consideravelmente mais amorfos que os complexos $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$.

TABELA 8
 χ^2 obtidos a partir de análises de EVMP para os complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$, - análise com 3 e 4 componentes, a (295 ± 1) K

Complexo	χ^2 (3 componentes)	χ^2 (4 componentes)
$\text{Sm}(\text{dpm})_3$	$1,26 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,03$
$\text{Gd}(\text{dpm})_3$	$1,12 \pm 0,06$	$1,04 \pm 0,06$
$\text{Tb}(\text{dpm})_3$	$1,18 \pm 0,08$	$1,06 \pm 0,07$
$\text{Ho}(\text{dpm})_3$	$1,06 \pm 0,06$	$1,03 \pm 0,03$
$\text{Er}(\text{dpm})_3$	$1,05 \pm 0,07$	$1,01 \pm 0,05$
$\text{Yb}(\text{dpm})_3$	$1,01 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,07$

A quarta componente, de vida média mais longa, foi atribuída à formação de Ps em lacunas no sólido. Esta hipótese é apoiada pelas variações significativas de τ_4 e I_4 (%) em amostras de um complexo sintetizadas em épocas distintas. Além disso, medidas efetuadas em $\text{Gd}(\text{dpm})_3$ tratado termicamente em diversas temperaturas, apresentaram um crescimento de I_4 (%) com aumento da temperatura, o que está relacionado a uma crescente fração de Ps que se aniquila em defeitos (vacâncias) no sistema (MARQUES-NETTO *et al.*, 1989). Como será mostrado no capítulo 3.3.3, medidas a 80 K foram realizadas nos complexos $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ e nas soluções sólidas de fórmula geral $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$. Essas medidas corroboram os resultados produzidos por Marques-Netto *et al.* (1989), uma vez que, a 295 K, o tratamento dos espectros desses sistemas com 4 componentes forneceram resultados satisfatórios, enquanto a 80 K apenas tratamentos com 3 componentes puderam ser feitos. Esses resultados indicam que, a 80 K, houve uma contração dos sistemas diminuindo o volume dos defeitos.

Apenas o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ foi tratado com 3 componentes. O tratamento com 4 componentes não foi necessário, já que esse composto apresenta baixa probabilidade de formação de Ps (I_3 abaixo de 5%) e a quarta componente está relacionada ao *o*-Ps aprisionado em buracos na estrutura do material. A técnica de EVMP foi útil para caracterizar o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, tendo em vista que, de acordo com Marques-Netto *et al.* (1989), esse complexo apresenta I_3 abaixo de 5%. Nas várias medidas efetuadas, o I_3 obtido para o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ foi sempre inferior a 4%, o que está de acordo com a literatura.

Os resultados obtidos para os complexos isolados estão apresentados na tabela 9.

TABELA 9
Parâmetros de EVMP para o complexo Eu(dpm)₃ - análise com 3 componentes e
para os complexos Sm(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Tb(dpm)₃, Ho(dpm)₃, Er(dpm)₃ e
Yb(dpm)₃ - análise com 4 componentes. τ_1 fixado em 0,120 ns, a (295 ± 1) K

Composto	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	I_4 / %	I_3 / %	I_2 / %
Eu(dpm) ₃	-	2,20 ± 0,55	0,341 ± 0,004	-	2,4 ± 0,2	83,3 ± 1,4
Sm(dpm) ₃	3,7 ± 1,2	1,22 ± 0,04	0,480 ± 0,029	3,5 ± 1,8	40,6 ± 1,6	29,83 ± 1,2
Gd(dpm) ₃	2,8 ± 0,6	1,16 ± 0,10	0,437 ± 0,028	4,3 ± 1,6	39,8 ± 1,5	28,8 ± 1,5
Tb(dpm) ₃	3,7 ± 0,4	1,27 ± 0,07	0,471 ± 0,032	6,4 ± 1,2	36,8 ± 2,2	21,7 ± 1,8
Ho(dpm) ₃	3,1 ± 0,4	1,21 ± 0,07	0,495 ± 0,048	4,7 ± 1,6	41,2 ± 1,5	24,6 ± 3,2
Er(dpm) ₃	3,4 ± 0,4	1,24 ± 0,06	0,494 ± 0,039	7,3 ± 1,2	36,8 ± 1,7	26,66 ± 1,2
Yb(dpm) ₃	3,0 ± 0,7	1,32 ± 0,03	0,536 ± 0,057	2,2 ± 0,8	45,4 ± 1,3	24,61 ± 1,1

3.2.2 Resultados de EARAD

Os resultados de EARAD, apresentados na tabela 10, corroboram os de EVMP, evidenciando alta probabilidade de formação de Ps em todos os complexos Ln(dpm)₃, exceto no Eu(dpm)₃. Compostos que apresentam FWHM mais largos formam pouco Ps, enquanto FWHM mais estreitos são característicos de complexos que formam Ps. O FWHM obtido para o o Eu(dpm)₃ foi de $3,05 \pm 0,02$ keV, enquanto o FWHM obtido para os outros complexos variou entre $2,60$ and $2,70 \pm 0,02$ keV, sugerindo a baixa probabilidade de formação de Ps apenas no complexo de Eu³⁺.

TABELA 10
Parâmetros de EARAD para os complexos Sm(dpm)₃, Eu(dpm)₃, Gd(dpm)₃, Tb(dpm)₃, Ho(dpm)₃, Er(dpm)₃ e Yb(dpm)₃, a (295 ± 1) K

Composto	FWHM / keV
Sm(dpm) ₃	$2,70 \pm 0,02$
Eu(dpm) ₃	$3,05 \pm 0,02$
Gd(dpm) ₃	$2,67 \pm 0,02$
Tb(dpm) ₃	$2,67 \pm 0,02$
Ho(dpm) ₃	$2,64 \pm 0,02$
Er(dpm) ₃	$2,63 \pm 0,02$
Yb(dpm) ₃	$2,60 \pm 0,02$

3.2.3 Formação de Ps no $\text{Eu}(\text{dpm})_3$

Dentre os complexos de lantanídeos estudados pelo grupo LEAP, salvo algumas exceções, apenas os complexos de Eu^{3+} formam muito pouco Ps (I_3 inferior a 5%). Para simplificar, quando o parâmetro I_3 medido for inferior a 5%, consideraremos que não houve formação de Ps. Como pode ser observado nos resultados de EVMP e EARAD obtidos a 295 K apresentados nas tabelas 9 e 10, dentre os complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, apenas o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ não formou Ps. Três hipóteses já foram levantadas para explicar a ausência de Ps nos complexos de Eu^{3+} :

- a) O potencial de redução do $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ é de -0,34 V, maior do que o dos outros lantanídeos (-1,18 a -2,87 V), promove uma deslocalização eletrônica intramolecular, representada na figura 37, fazendo com que o Eu^{3+} fique envolvido por uma nuvem eletrônica de alta mobilidade (MARQUES-NETTO, 1987; BERKOOZ *et al.*, 1968). O pósitron interage simultaneamente com vários elétrons, impedindo a formação de Ps.

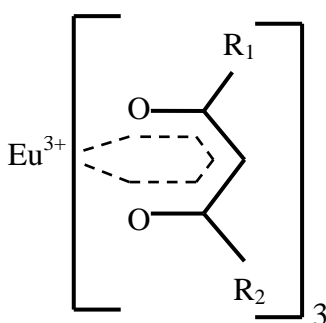
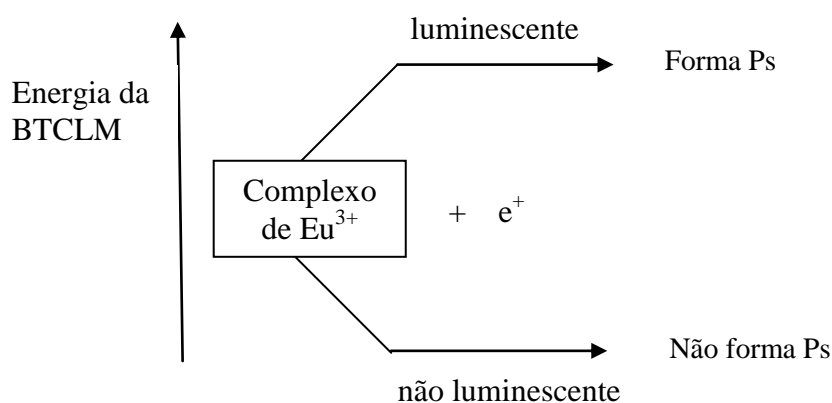


FIGURA 37: Representação da deslocalização eletrônica em β -dicetonas de Eu^{3+}

- b) De acordo com o modelo do spur, o íon Eu^{3+} , por apresentar um alto potencial de redução, teria uma maior capacidade, em relação aos outros íons Ln^{3+} , de capturar os elétrons livres dentro do spur. Dessa forma, o íon Eu^{3+} competiria com o pósitron pela captura do elétron, reduzindo assim a quantidade de Ps formado.
- c) Em trabalhos recentes produzidos pelo nosso grupo, a formação de Ps foi correlacionada com a presença de banda de transferência de carga ligante-metal (BTCLM) de baixa energia nos complexos de Eu^{3+} (FAUSTINO *et al.*, 2006; FAUSTINO *et al.*, 2008; FULGÊNCIO *et al.*, 2012, FULGÊNCIO *et al.*, 2012). Além de atuar como supressora de luminescência (FAUSTINO *et al.*, 2000, FAUSTINO *et al.*, 2006), a BTCLM poderia impedir a formação de Ps. Essa hipótese foi levantada em um trabalho onde observou-se uma correlação entre a formação de Ps e luminescência em diversos complexos de Eu^{3+} . Complexos com BTCLM de baixa energia não são luminescentes e não formaram Ps, enquanto complexos com BTCLM de alta energia são luminescentes e formam quantidades significativas de Ps (FAUSTINO *et al.*, 2006). Essa foi a primeira vez onde se detectou a formação de Ps em compostos de Eu^{3+} .



De forma a verificar a influência da deslocalização eletrônica intramolecular, da captura de elétrons livres pelo Eu^{3+} e do ETCLM na formação de Ps em complexos de európio, medidas de luminescência, EVMP e Mössbauer foram efetuadas a 295 e 80 K no complexo $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

3.2.3.1 Medidas de luminescência a 80 K

Os espectros de excitação e de emissão do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, a 80 K, estão apresentados nas figuras 39 e 40, respectivamente. O espectro de emissão obtido é semelhante ao da literatura (BERRY *et al.*, 1996).

A figura 38 abaixo contém a estrutura de níveis de energia para o íon Eu^{3+} . O diagrama serve como guia para a atribuição das linhas de emissão observadas no espectro de excitação e emissão do composto $\text{Eu}(\text{dpm})_3$

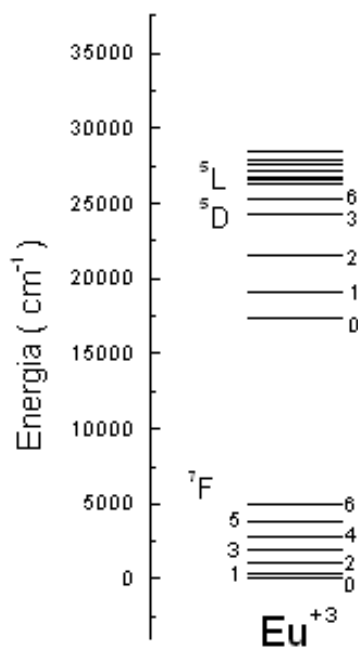


FIGURA 38: Diagrama parcial de níveis de energia para o íon Eu^{3+}

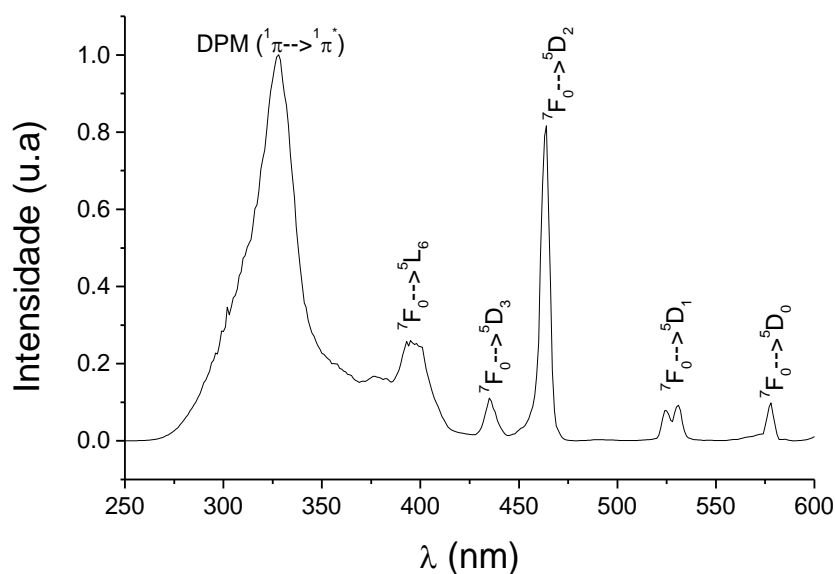


FIGURA 39: Espectro de excitação da luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, a aproximadamente 80 K, monitorado em 612nm

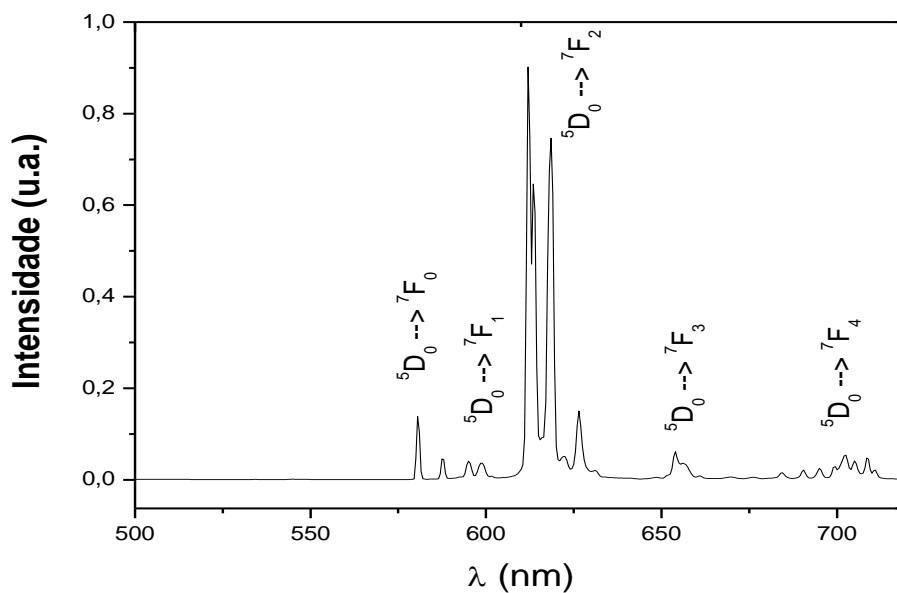


FIGURA 40: Espectro de luminescência do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, obtido a aproximadamente 80 K, excitado em 340 nm

A presença de BTCLM de baixa energia é um meio eficiente de suprimir a luminescência (FAUSTINO *et al.*, 2006), uma vez que a transferência de carga ligante-metal é um meio alternativo, não-luminescente, de desexcitação do complexo. Devido a presença de

BTCLM de baixa energia, o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ não é luminescente a temperatura ambiente. A baixas temperaturas, os elétrons excitados do ligante não tem energia suficiente para atingir o a BTCLM (figura 41), de forma que apenas um processo de transferência de energia ligante-metal ocorre. Dessa forma, o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ se torna luminescente a 80 K, emitindo uma cor vermelha bastante intensa.

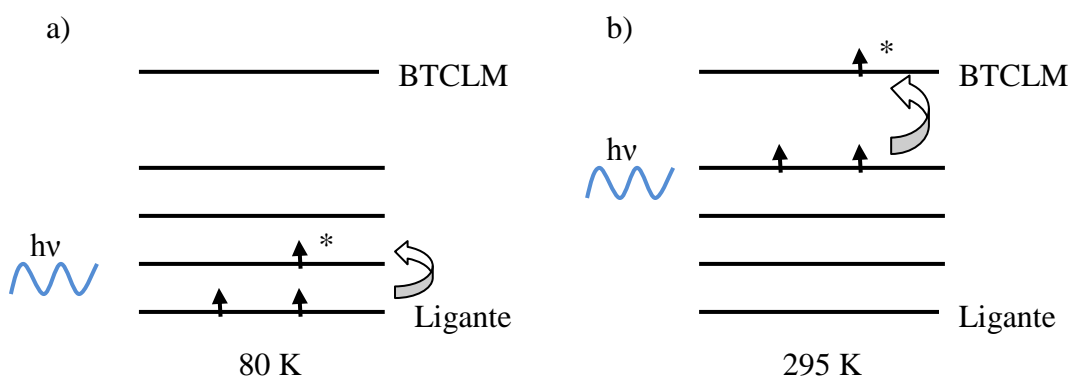


FIGURA 41: Elétrons do ligante no $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ocupando níveis de menor energia a 80 K (a) e níveis de maior energia a 295 K (b)

Segundo Faustino *et al.* (2006), complexos de Eu^{3+} que são luminescentes formam Ps, enquanto complexos não luminescentes também não formam Ps. A 295 K, o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ não forma Ps nem é luminescente. No entanto, a 80 K, o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ é luminescente, indicando que a BTCLM, responsável pela supressão da luminescência e pela ausência de Ps nesse sistema a 295 K, não atua eficientemente a baixas temperaturas. A partir dessas informações, decidiu-se investigar se o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ formaria ou não Ps a 80K.

3.2.3.2 Medidas de EVMP a 80 e 295 K

Os complexo $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ foi medido a 80 K com o auxílio de um criostato da OXFORD. O valor de I_3 (%) obtido a 80 K não sofreu alterações significativas em relação ao I_3 (%) obtido a 295 K. Conforme mostrado na tabela 11, o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ não forma Ps em ambas as temperaturas.

TABELA 11
Parâmetros de EVMP para o complexo Eu(dpm)₃, a 295 e 80 K, τ_1 fixado em 0,120 ns

Complexo	Temperatura / K	τ_3 / ns	I_3 / %
Eu(dpm) ₃	295 ± 1	2,25 ± 0,35	2,4 ± 0,2
Eu(dpm) ₃	80 ± 1	1,31 ± 0,12	1,9 ± 0,3

Apesar de ser bastante luminescente a 80 K, o Eu(dpm)₃ não forma Ps nessa temperatura. Os resultados indicam que, apesar da BTCLM de baixa energia ser a responsável pela não formação de Ps em complexos de Eu³⁺ a temperatura ambiente, a baixas temperaturas outros fatores devem contribuir com a ausência de formação de Ps no Eu(dpm)₃ e em outros complexos de Eu³⁺.

Uma outra proposta para justificar a ausência de Ps em complexos de Eu³⁺ foi apresentada em um trabalho envolvendo estudo da aniquilação de pósitrons numa série de dipivaloilmetanatos de lantanídeos trivalentes (MARQUES-NETTO *et al.*, 1987). Como apenas o Eu(dpm)₃ não formou Ps, esse comportamento foi, tentativamente, atribuído a um processo de deslocalização eletrônica intramolecular causado pela tendência do Eu³⁺ em receber elétrons, já que o potencial de redução Eu³⁺/Eu²⁺ é de -0,34 V, enquanto o dos outros lantanídeos varia entre -1,18 V a -2,87 V. Segundo essa hipótese, a deslocalização eletrônica provocaria uma redução momentânea do íon Eu³⁺ através de um rápido processo Eu(III) ↔ Eu(II), dificultando a interação entre o pósitron e os elétrons do sistema, e, consequentemente, impedindo a formação de Ps.

O fato do Eu(dpm)₃ ser luminescente a 80 K mas não formar Ps nessa temperatura, sugere que a deslocalização eletrônica, através da redução momentânea do íon Eu³⁺, poderia ser um fator relevante no mecanismo de formação de Ps, assim como a presença de BTCLM de baixa energia. Outra possibilidade seria a captura de elétrons livres, ionizados durante o processo de termalização do pósitron, pelo Eu³⁺, o que levaria a uma redução definitiva do íon metálico, conforme proposto pelo modelo do spur.

De forma a verificar a influência da deslocalização eletrônica intramolecular e da captura de elétrons livres pelo Eu³⁺ na formação de Ps em complexos de európio, medidas de Mössbauer de ¹⁵¹Eu foram efetuadas a 295 e 80 K no complexo Eu(dpm)₃.

Caso as hipóteses da deslocalização eletrônica intramolecular ou da captura eletrônica se mostrassem corretas, esperava-se observar, nos espectros de Mössbauer, parâmetros correlacionados à presença dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} .

3.2.3.3 *Medidas de Mössbauer a 80 e 295 K*

A figura 42 contém os espectros Mössbauer obtidos a 80 e 295 K para o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

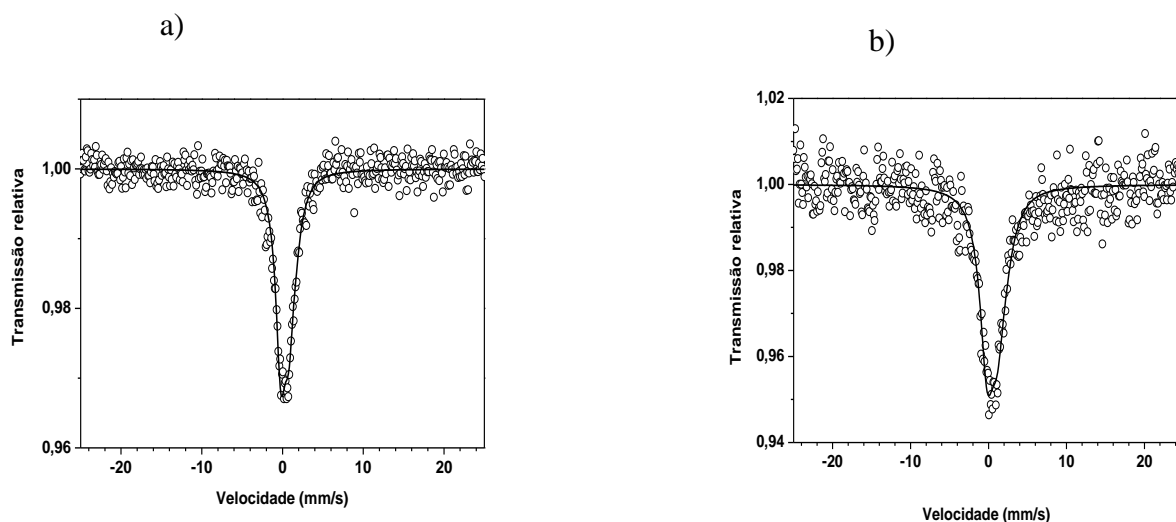


FIGURA 42: Espectro Mössbauer do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, obtido a 295 (a) e 80 K (b)

Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 12.

TABELA 12: Parâmetros hiperfinos do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$

Temperatura / K	δ / mm/s	Γ / mm/s	ΔE / mm/s	η
295	0,36	1,50 ^a	-3,33	0,50 ^a
80	0,58	2,20 ^a	-4,46	0,50 ^a

^a Parâmetros fixados

Sendo que:

δ corresponde ao deslocamento isomérico

Γ corresponde à largura de linha a meia altura

ΔE corresponde ao desdobramento quadrupolar

η corresponde ao parâmetro de assimetria

Devido às configurações eletrônicas dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} ($4f^6$ and $4f^7$ respectivamente), é esperado uma maior densidade de elétrons na região do núcleo do Eu^{3+} quando comparado ao Eu^{2+} . Dessa forma, os espectros Mössbauer dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} apresentam deslocamentos isoméricos distintos. O deslocamento isomérico do Eu^{3+} é da ordem de 1,0 mm/s (variando entre 0 a 4,7 mm/s), enquanto para o Eu^{2+} é da ordem de -12,0 mm/s (variando entre -13,4 a -7,3 mm/s), em relação à fonte SmF_3 (WENHUI *et al.*, 1988; TAYLOR E FARRELL, 1987). Assim, de acordo com os deslocamentos isoméricos obtidos (tabela 12), o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ possui apenas íons Eu^{3+} em ambas as temperaturas (295 e 80 K), sugerindo que a deslocalização eletrônica intramolecular, responsável pelo processo $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}$, não deve ocorrer, ou ocorre numa quantidade baixa demais para ser a responsável pela ausência de formação de Ps nesse sistema.

Os resultados de Mössbauer, no entanto, não são conclusivos em relação à hipótese da redução $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ devido à captura de um elétron livre pelo Eu^{3+} . Para produzir esses elétrons livres e, conseqüentemente, a redução do Eu^{3+} , uma fonte ionizante é necessária. Durante as medidas de EVMP, os elétrons livres são produzidos pelo processo de termalização do pósitron. No entanto, como o número de moléculas ionizadas pelos pósitrons é muito pequeno, poucos íons Eu^{3+} eventualmente capturariam os elétrons livres, de forma que a

quantidade de Eu^{2+} formada seria pequena demais para ser detectada pela espectroscopia Mössbauer.

Apesar dos resultados de Mössbauer terem sido inconclusivos em relação à hipótese de redução do Eu^{3+} devido à captura de elétrons livres, a formação de Ps em alguns complexos de Eu^{3+} sugere que esse processo não ocorre, ou ao menos não ocorre em uma taxa grande o suficiente para poder ser considerado como responsável pela ausência de Ps em compostos de Eu^{3+} . Como a tendência em capturar elétrons livres pelo Eu^{3+} é uma propriedade intrínseca do íon, nenhum composto de Eu^{3+} deveria formar Ps caso esse processo fosse o responsável para ausência de formação de Ps nesses sistemas.

Em resumo, os resultados sugerem que a BTCLM não é a única responsável pela ausência de Ps em complexos de Eu^{3+} . No entanto, hipóteses prévias, como a captura eletrônica pelo íon Eu^{3+} , sustentada pelo modelo do spur, e a deslocalização eletrônica intramolecular, não parecem estar de acordo com resultados experimentais. Os mecanismos que impedem a formação de Ps em complexos de Eu^{3+} não estão completamente esclarecidos, sendo necessário realizar mais estudos para se compreendê-los.

3.2.4 Formação de Ps no $\text{Yb}(\text{dpm})_3$

O complexo $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ não forma Ps a 295 K, e acreditamos que isso esteja relacionado à presença de BTCLM de baixa energia. A energia da BTCLM em complexos metálicos depende do ligante e do íon metálico. Em compostos cujo íon central apresenta afinidade eletrônica elevada e os ligantes possuem baixo potencial de oxidação, os estados de transferência de carga ligante-metal possuem energias baixas (região UV-visível), mesma região dos estados excitados do íon ou dos ligantes. Dentre os íons de lantanídeos, o Eu^{3+} possui o maior E^0 e, conseqüentemente, a BTCLM de menor energia.

O alto E^0 do Eu^{3+} pode ser explicado pela sua estrutura eletrônica (MARQUES-NETTO *et al.*, 2001). Como o íon Eu^{3+} possui configuração eletrônica ($[\text{Xe}]4f^6$), a captura de um elétron levaria ao íon Eu^{2+} , que possui uma configuração eletrônica de camada semi-preenchida bastante estável, ($[\text{Xe}]4f^7$). No entanto, é importante ressaltar que o processo de

transferência de carga não provoca a redução permanente do íon metálico, conforme mostrado no capítulo 1.5.2. O elétron excitado do ligante, no estado de transferência de carga, encontra-se deslocalizado.

Analisando a configuração eletrônica do Yb^{3+} , era de se esperar um comportamento semelhante ao do Eu^{3+} . O Yb^{3+} possui configuração eletrônica $([\text{Xe}]4f^{13})$, de forma que a captura de um elétron levaria ao Yb^{2+} , com uma configuração de camada preenchida, altamente estável, $([\text{Xe}]4f^{14})$. Como uma configuração eletrônica de camada preenchida é mais estável que uma semi-preenchida, seria de se esperar que a redução do Yb^{3+} para Yb^{2+} seria ainda mais favorável que a redução $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$. Consequentemente, o $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ deveria apresentar uma BTCLM de ainda menor energia que o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, também não formando Ps. No entanto, não é isso o que é observado experimentalmente. O íon Yb^{3+} possui um E^0 que, apesar de ser o segundo maior dentre os íons Ln^{3+} , é consideravelmente menor que o Eu^{3+} . Além disso, o $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ apresenta o mesmo I_3 (%) dos outros $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, ou seja, forma quantidades significativas de Ps, ao contrário do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

Esses resultados sugerem que a configuração eletrônica do íon de lantanídeo não está diretamente relacionada à energia da BTCLM, e, conseqüentemente, à formação de Ps, o que é algo surpreendente. O E^0 está, até certo ponto, correlacionado à quantidade de Ps formado, uma vez que a energia da BTCLM depende da tendência do íon metálico em atrair elétrons. O E^0 do Eu^{3+} é maior que a de todos os outros Ln^{3+} , inclusive do Yb^{3+} , o que explica porque o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ possui a BTCLM de menor energia, e o menor I_3 (%), dentre os complexos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$. No entanto, exceto o Eu^{3+} , a diferença entre os E^0 dos demais Ln^{3+} , como o Er^{3+} (que apresenta o menor potencial dentre os íons de lantanídeos) e o Yb^{3+} (o segundo maior E^0 dentre os íons de lantanídeos), não aparenta provocar nenhuma alteração na quantidade de Ps formado, uma vez que, exceto o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, todos os outros $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ apresentaram I_3 (%) bastante similares.

A formação de Ps no $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ é um resultado que não pode ser explicado pelo modelo de spur. Caso o processo de formação de Ps ocorresse através de processos competitivos de captura de elétrons livres entre o pósitron e o íon metálico (desconsiderando eventuais influências do ligante), o I_3 (%) dos complexos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ deveriam estar correlacionados com os E^0 dos íons. Dessa forma, o $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ deveria apresentar o segundo menor I_3 (%), ou ao menos um I_3 (%) consideravelmente inferior ao do $\text{Er}(\text{dpm})_3$, devido a grande diferença entre o E^0 do Er^{3+} e do Yb^{3+} , por exemplo, o que não ocorre.

Os motivos que levam o $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ a apresentar alta intensidade de formação de Ps, semelhante à dos demais $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ não foram elucidados no presente trabalho.

3.3 *Resultados da análise das soluções sólidas e misturas mecânicas*

3.3.1 *Resultados de EVMP*

Foram estudados, por EVMP os sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$. A partir dos resultados de EVMP, foram construídas as curvas de I_3 (%) em função da fração molar do complexo hóspede (soluto) Eu, Gd ou Yb (x_{Eu} , x_{Gd} , x_{Yb} , ou, resumidamente, x_{soluto}) para as soluções sólidas e misturas mecânicas, apresentados na figura 43, onde as análises foram feitas com quatro componentes. Os parâmetros de EVMP das misturas mecânicas e soluções sólidas estão no anexo 1.

Nas misturas mecânicas, como não há nenhuma interação entre os complexos (matriz e soluto), o único efeito relevante é o da concentração. Dessa forma, nos gráficos de I_3 (%) em função de x_{soluto} , a reta corresponde às misturas mecânicas, onde o I_3 (%) obtido experimentalmente é uma média ponderada, obedecendo a uma equação de aditividade, de acordo com a equação 10:

$$I_3 = I_{3,\text{matriz}}^0 \cdot x_{\text{matriz}} + I_{3,\text{soluto}}^0 \cdot x_{\text{soluto}} \quad \text{equação 10}$$

Onde:

I_3 é a intensidade relativa de Ps da mistura mecânica,

$I_{3,\text{matriz}}$ é a intensidade relativa de Ps do complexo matriz,

x_{matriz} é a fração molar da matriz (os complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ são as matrizes),

$I_{3,\text{soluto}}$ é a intensidade relativa de Ps do complexo hóspede (soluto) isolado (o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ são os solutos),

x_{soluto} é a fração molar do complexo hóspede.

Como x é fração molar, temos que ($x_{\text{matriz}} + x_{\text{soluto}} = 1$), logo

$$I_3 = [I_{3,\text{matriz}} \cdot (1 - x_{\text{soluto}})] + (I_{3,\text{soluto}} \cdot x_{\text{soluto}}) \quad \text{equação 11}$$

que pode ser reescrita como

$$I_3 = I_{3,\text{matriz}}^0 + (I_{3,\text{soluto}}^0 - I_{3,\text{matriz}}^0) x_{\text{soluto}} \quad \text{equação 12}$$

No caso de sistemas que contém o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ (que não forma Ps) como hóspede, o termo ($I_{3,\text{soluto}} \cdot x_{\text{soluto}}$) pode ser desprezado, levando à equação 14, que é uma equação de reta ($y = ax + b$) mais simples que a equação anterior:

$$I_3 = I_{3,\text{matriz}}^0 + I_{3,\text{matriz}}^0 x_{\text{soluto}} \quad \text{equação 14}$$

Diferentemente das misturas mecânicas, nas soluções sólidas os íons do soluto são inseridos na rede cristalina da matriz, passando a haver interação entre esses íons. Como o

efeito dessas interações não é linear, as soluções sólidas apresentam comportamento diferente das misturas mecânicas quando medidas por EVMP.

Em relação aos resultados de EVMP, as soluções sólidas que exibem uma inibição total da formação de Ps obedecem a uma equação do tipo Stern-Volmer:

$$I_3 = I_{3\text{matriz}} / (1 + kx_{Eu}) \quad \text{equação 15}$$

onde k é a constante de inibição total, x_{Eu} é a concentração (fração molar) do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, I_3^0 é a intensidade relativa de formação de *o*-Ps da matriz isolada e I_3 é a intensidade relativa de formação de *o*-Ps da solução sólida.

Os resultados de EVMP indicam a formação de solução sólida nos sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, enquanto essencialmente misturas mecânicas foram formadas nos sistemas $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ and $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$. Os sistemas $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$ são formados por complexos (matriz e soluto) que apresentam I_3 (%) semelhantes e elevados, apresentando assim apenas um comportamento linear, não sendo possível observar formação de solução sólida ou de mistura mecânica. Dessa forma, foram usados como sistemas de referência.

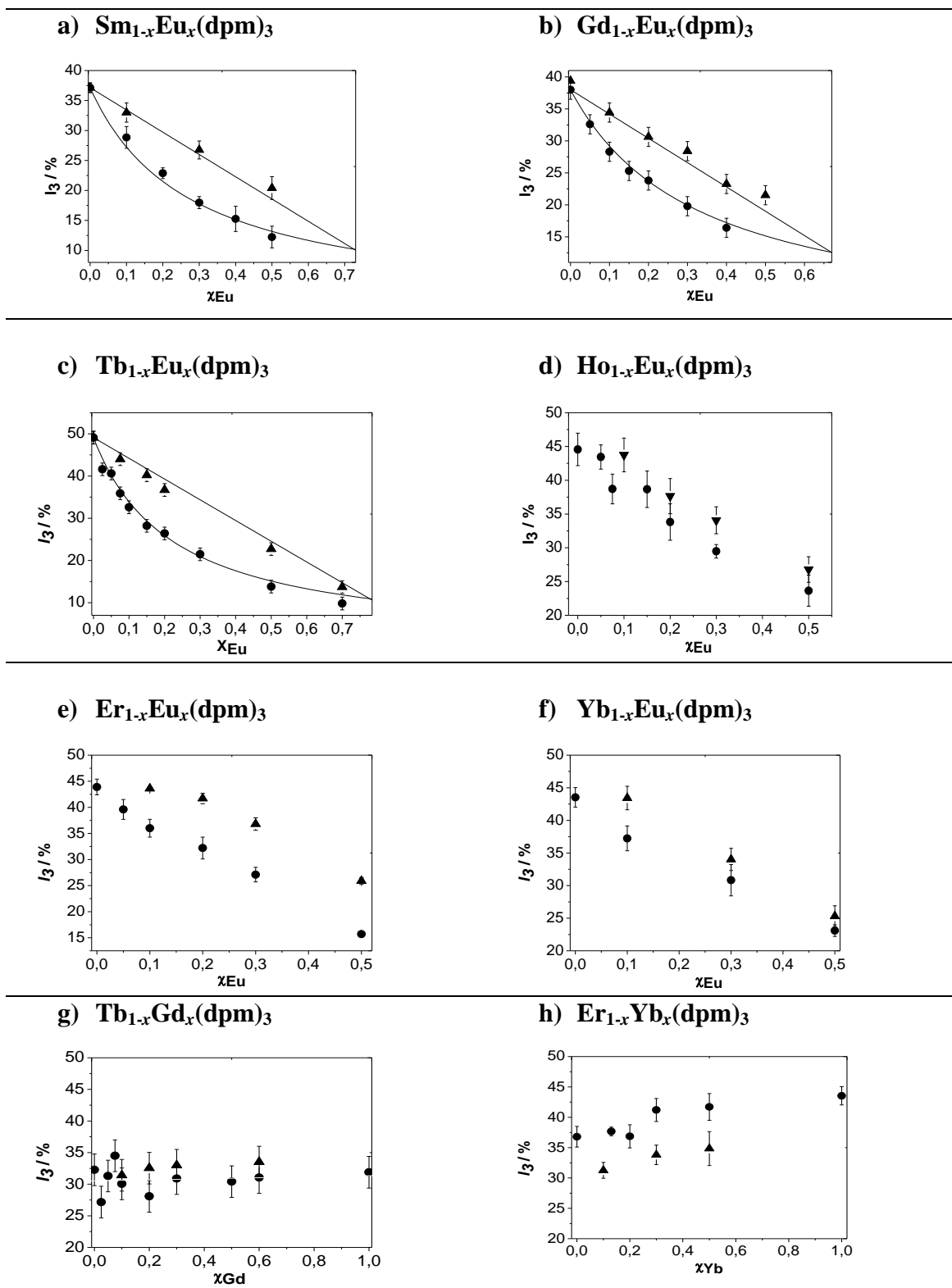


FIGURA 43: I_3 (%) em função da fração molar do íon hóspede, x_{solute} , para as soluções sólidas e misturas mecânicas dos sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$, obtidos a 295 K. Análises com 4 componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns. Os triângulos se referem às misturas mecânicas e os círculos às soluções sólidas.

Os excelentes ajustes obtidos para os sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ através da expressão $I_3 = I_3^0/(1+kx_{Eu})$, utilizada em sistemas que apresentam efeito de inibição total da formação de Ps, sugerem, de fato, ser esse o efeito observado.

Os resultados de EVMP para os sistemas $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ indicam que as amostras preparadas como soluções sólidas, apesar de apresentarem comportamento típico de mistura mecânica, apresentam I_3 (%) sistematicamente abaixo do os I_3 (%) das amostras preparadas para formar misturas mecânicas. Esse resultado indica que há uma diferença estrutural entre as amostras preparadas para formar soluções sólidas (dissolução em um solvente comum) e as misturas mecânicas (mistura dos complexos na forma de pó), apesar do comportamento linear apresentado pelas “soluções sólidas” ser característico de misturas mecânicas. Uma possível explicação seria a formação de uma pequena quantidade de solução sólida nos sistemas preparados para formarem soluções sólidas. Dessa forma, nesses sistemas, haveria uma mistura entre os complexos isolados, formando uma mistura mecânica, e, numa menor extensão, uma solução sólida entre esses complexos. Como o I_3 (%) de uma solução sólida que contém um inibidor de formação de Ps é sempre inferior ao de uma mistura mecânica, a presença de uma pequena concentração de solução sólida justificaria o I_3 (%) menor das “soluções sólidas” quando comparado ao das misturas mecânicas. Dessa forma, é possível que esses sistemas sejam parcialmente miscíveis, constituindo um sistema trifásico, parte solução sólida e parte mistura mecânica dos dois complexos puros, como observado por Oliveira *et al.* (2013) ao estudar soluções sólidas de acetanilida e óxido de trifenilfosfina.

A EVMP foi uma eficiente ferramenta na caracterização de formação de soluções sólidas contendo um complexo formador (alto I_3) e um inibidor (baixo I_3) de Ps.

3.3.2 *Resultados de EARAD*

A partir dos resultados de EARAD, foram contruídas as curvas de FWHM em função de x_{soluto} . que corroboraram os resultados obtidos por EVMP, evidenciando a importância da EARAD na caracterização de soluções sólidas. Nas soluções sólidas contendo Eu^{3+} , o I_3 (%) cai com o aumento da concentração de Eu^{3+} . Como o FWHM se torna mais largo na medida em que o I_3 (%) se torna menor, devido à maior contribuição da aniquilação de maior

quantidade de movimento dos pósitrons livres com elétrons moleculares, o FWHM cresce com o aumento da concentração de Eu^{3+} no sistema.

Assim como a EVMP, os resultados de EARAD indicam a formação de solução sólida nos sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ (curva crescente), e de misturas mecânicas nos sistemas $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ (reta crescente). Como os sistemas $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$ não possuem um inibidor da formação de Ps, apenas um comportamento linear constante foi observado, não sendo possível caracterizar a formação de solução sólida ou mistura mecânica.

Os resultados de EARAD estão apresentados na figura 44. Os parâmetros de EARAD das soluções sólidas estão no anexo 1.

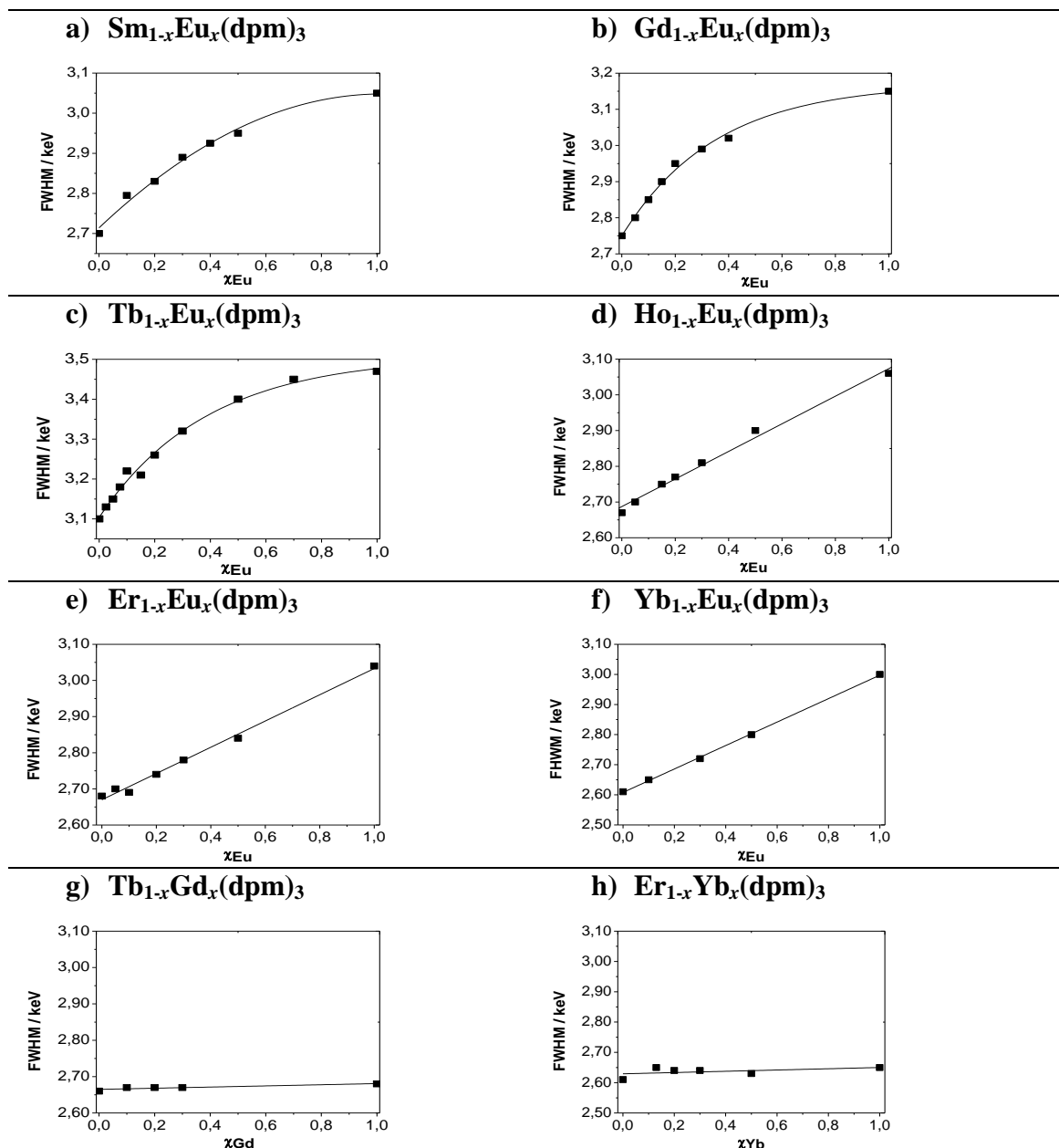


FIGURA 44: FWHM em função da fração molar do íon hóspede, χ_{soluto} , para as soluções sólidas dos sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$, obtidos a 295 K. Os ajustes (curvas e retas) são apenas um guia para os olhos e não representam ajustes de modelos.

A formação de solução sólida em alguns sistemas, enquanto outros formaram basicamente misturas mecânicas, pode ser explicada através das estruturas cristalinas dos complexos. Conforme mencionado na seção 3.1.4, os complexos $\text{Sm}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, classificados como grupo 1, formam dímeros monoclinicos, enquanto os complexos $\text{Ho}(\text{dpm})_3$, $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$, classificados como grupo 2, formam monômeros ortorrômbicos. Complexos com estruturas cristalinas semelhantes tendem a formar soluções sólidas, enquanto complexos com estruturas cristalinas distintas não formam soluções sólidas, ou seja, quando dissolvidos em um solvente comum, acabam por cristalizar separadamente, formando uma mistura, o que explica a formação essencialmente de mistura mecânica entre os complexos do grupo 1 e 2. A análise conjunta dos resultados de EVMP e EARAD permite concluir que ambas as técnicas são ferramentas eficientes para caracterizar soluções sólidas e misturas mecânicas, quando um dos íons é um inibidor da formação de positrônio.

Os sistemas $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$ evidenciaram que o Yb^{3+} não atua como inibidor da formação de Ps, corroborando os resultados obtidos para o complexo $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ isolado. O sistema $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ apresentou um comportamento típico de mistura mecânica, já que o $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ e o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ possuem estruturas cristalinas diferentes e o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ não forma Ps. Por outro lado, apesar do $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e o $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ serem isomorfos, não foi possível observar a formação de solução sólida no sistema $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$, uma vez que ambos os complexos apresentam alta intensidade relativa de formação de Ps. Dessa forma, apenas um comportamento linear constante, tanto de EVMP quanto de EARAD, foi observado.

Os valores absolutos de I_3 (%) e FWHM obtidos para uma mesma amostra podem variar a cada medida. Fatores como idade da amostra, qualidade da fonte de pósitrons utilizada ou umidade adsorvida podem interferir nos valores dos parâmetros de EVMP e EARAD. Isso explica porque os I_3 (%) e FWHM dos complexos isolados, apresentados nas tabelas 9 e 10, eventualmente diferem dos utilizados nas curvas de I_3 (%) e FWHM em função de $x_{\text{sóluto}}$. Essa diferença não invalida os resultados obtidos, uma vez que o importante no estudo de soluções sólidas e misturas mecânicas, ou de uma série de complexos, é o comportamento do conjunto e não necessariamente os valores absolutos das amostras. Dessa forma, para se obter análises comparativas confiáveis, é necessário preparar e medir as amostras em um curto intervalo de tempo.

Em um estudo realizado por Marques *et al.* (1989), o complexo $Gd(dpm)_3$ foi medido em diferentes dias após a síntese, evidenciando a influência da idade da amostra nos parâmetros de EVMP, conforme pode ser observado na tabela 13.

TABELA 13
Parâmetros de EVMP para o complexo $Gd(dpm)_3$ em função do tempo após a síntese, análises com 4 componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns

Tempo (dias)	τ_4 / ns	τ_3 / ns	I_4 / %	I_3 / %
0	3,70	1,31	9	32
11	3,60	1,20	8	36
30	3,30	1,12	4	37
60	2,36	1,10	5	41

3.3.3 *Resultados de EVMP para as soluções sólidas*

$Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ e $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ a 80K

Medidas de EVMP a 80 K foram realizadas nos complexos $Gd(dpm)_3$, $Eu(dpm)_3$, $Tb(dpm)_3$, e nas soluções sólidas de fórmula geral $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ e $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$. Uma redução nos valores de τ_3 , a 80 K, pode ser observada quando comparado com os valores obtidos a 295 K, conforme mostrado na tabela 14. Esse efeito pode ser atribuído a uma contração do sistema, devido à baixa temperatura, reduzindo os volumes livres, o que aumenta a densidade eletrônica, favorecendo a interação entre o Ps e os elétrons do meio (aniquilação pick-off), reduzindo a vida-média do Ps. A hipótese da contração do sistema é sustentada pelo fato dos espectros obtidos a 80 K não apresentam ajustes satisfatórios com 4 componentes, ao contrário dos espectros obtidos a 295 K. Como a quarta componente está relacionada ao *o*-Ps preso em defeitos estruturais, e o tratamento dos espectros obtidos a 80 K

com três componentes é estatisticamente adequado, conclui-se que o resfriamento diminuiu bastante a quantidade de volumes livres na estrutura dos complexos. A relação entre o τ_3 e o volume dos volumes livres já é conhecida (PORTO *et al.*, 1997; MAGALHÃES *et al.*, 1995; MAGALHÃES *et al.*, 1991; MAGALHÃES *et al.*, 1989; OSHTRAKH *et al.*, 1997).

TABELA 14
Parâmetros de EVMP, a 80 e 295 K, para os complexos Gd(dpm)₃, Eu(dpm)₃ e Tb(dpm)₃, análises com 3 e 4 componentes (80 e 295 K respectivamente), τ_1 fixado em 0,120 ns

Complexo	τ_3 / ns - 80 K	τ_3 / ns - 295 K	I_3 / % - 80 K	I_3 / % - 295 K
Gd(dpm) ₃	1,24 ± 0,02	1,42 ± 0,04	14,3 ± 1,0	35,7 ± 0,6
Tb(dpm) ₃	1,18 ± 0,06	1,26 ± 0,03	13,4 ± 1,1	33,7 ± 1,5
Eu(dpm) ₃	1,31 ± 0,12	2,25 ± 0,35	1,9 ± 0,3	2,4 ± 0,2

Outra evidência da compactação do sistema devido à redução da temperatura pode ser observada a partir do estudo de soluções sólidas. A 295 K, os τ_3 das soluções sólidas são maiores que os τ_3 das matrizes (Tb(dpm)₃ e Gd(dpm)₃) isoladas. A 80 K, os τ_3 de ambas as matrizes, assim como os τ_3 das soluções sólidas, sofreram um decréscimo comparado aos τ_3 obtidos a 295 K, mas os τ_3 das soluções sólidas permaneceram superiores aos τ_3 das matrizes, conforme mostrado na figura 45.

O τ_3 mais elevado das soluções sólidas comparado ao τ_3 das matrizes, a 80 ou a 295 K, indica que a inserção do Eu(dpm)₃ provoca distorções na rede cristalina. No entanto, a 80 K, os sistemas sofrem uma contração, reduzindo o volume dos defeitos e, conseqüentemente, os valores de τ_3 . Dessa forma, a redução de τ_3 com a temperatura parece ser devido apenas a um efeito físico.

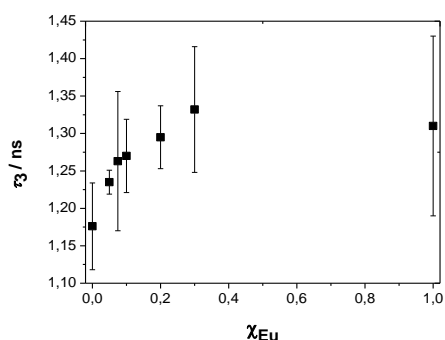
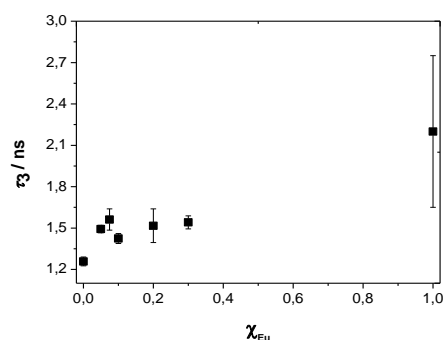
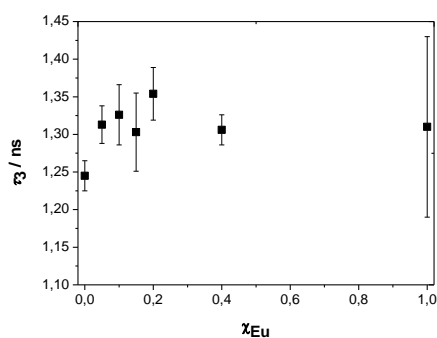
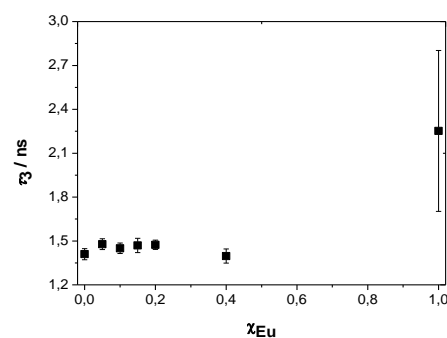
a) $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ a 80 K**b) $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ a 298 K****c) $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ a 80 K****d) $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ a 298 K**

FIGURA 45: τ_3 em função de x_{Eu} para os sistemas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ e $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, a 80 e 298 K. Análises com 3 componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns.

O desvio do τ_3 observado para o $Eu(dpm)_3$ é maior que o dos complexos $Gd(dpm)_3$, $Tb(dpm)_3$ e das soluções sólidas. Isso ocorre porque o $Eu(dpm)_3$ apresenta um I_3 (%) muito baixo, o que torna mais difícil para o programa de tratamento Positron-fit Extended obter o τ_3 a partir do espectro do $Eu(dpm)_3$.

Os gráficos de I_3 (%) em função de x_{Eu} obtidos a 80 K, para as soluções sólidas de fórmula geral $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ and $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ estão apresentados na figura 46. Os resultados puderam ser ajustados com a função $I_3 = I_3^0 / (1 + kx_{Eu})$, indicando que os sistemas

preservaram a estrutura de solução sólida. No entanto, ambas as soluções sólidas, assim como os complexos isolados, apresentaram I_3 (%) obtidos a 80 K consideravelmente inferiores em relação aos I_3 (%) obtidos a 295 K. A tabela 14 apresenta os I_3 (%) dos complexos $Gd(dpm)_3$ e $Tb(dpm)_3$ a 80 e 295 K, onde pode ser percebido a redução do I_3 (%) a 80 K.

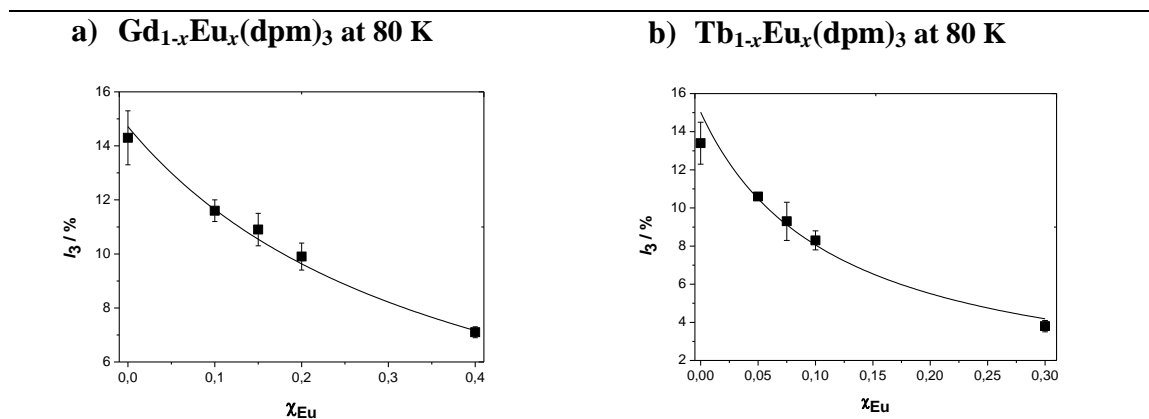


FIGURA 46: I_3 (%) em função de x_{Eu} para os sistemas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ e $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, a 80 K. Análises com 3 componentes, τ_1 fixado em 0,120 ns.

A redução do I_3 (%) não parece estar de acordo com o modelo do spur. A difusão do pósitron e do elétron para fora do spur é menor a baixas temperaturas devido à menor energia cinética das partículas, o que deveria provocar um aumento na quantidade de Ps formado. No entanto, foi observado uma significativa redução no I_3 (%) dos sistemas. Uma outra possibilidade, à luz do modelo do spur, seria supor que, como a 80 K a maioria dos elétrons do sistema está ocupando níveis inferiores de energia, o pósitron ionizaria um número inferior de elétrons, o que justificaria o I_3 (%) menor a 80 K. No entanto, o pósitron, ao penetrar a matéria, possui energia cinética suficiente para ionizar qualquer elétron, independentemente do nível energético em que o elétron se encontre. Ou seja, a temperatura não deve influenciar significativamente no número de elétrons ionizados pelo pósitron durante o seu processo de termalização. Como, pelo modelo do spur, a formação de Ps ocorre através da interação entre o pósitron termalizado e um elétron ionizado, e o número de elétrons ionizados pelo pósitron independe da temperatura, esperaria-se, de acordo com esse modelo, que o I_3 (%) não sofresse decréscimo com a temperatura. No entanto, não foi isso o que se observou experimentalmente.

Não foi possível explicar a redução do I_3 (%) com o abaixamento da temperatura, sendo necessário mais estudos para que se possa propor um modelo que justifique tal correlação observada experimentalmente.

3.3.4 Obtenção das constantes de inibição total (k)

As constantes de inibição total, k , foram obtidas para as soluções sólidas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, a partir do ajuste das curvas experimentais com a função $I_3 = I_3^0 / (1 + kx_{Eu})$. Como as soluções sólidas $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ foram medidas a 80 e 295 K, as constantes de inibição desses sistemas foram determinadas para ambas as temperaturas. Os valores obtidos estão mostrados na tabela 15.

TABELA 15
Constantes de inibição total (k) para as soluções sólidas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$

Solução sólida	Temperatura / K	k	R^2
$\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$	295	$5,6 \pm 0,2$	0,994
$\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$	80	$8,6 \pm 1,4$	0,984
$\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$	295	$3,7 \pm 0,2$	0,991
$\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$	80	$2,6 \pm 0,2$	0,993
$\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$	295	$3,6 \pm 0,5$	0,969

Em trabalhos anteriores realizado pelo grupo LEAP, altos valores de k (variando entre 138 e 456) foram obtidos para alguns dipivaloilmetanatos (dpm) e acetilacetatos (acac) de metais de transição (MACHADO *et al.*, 1993; PORTO *et al.*, 1997). Os relativamente baixos valores de k obtidos para as soluções sólidas de lantanídeos estudadas não são surpreendentes, uma vez que já foram obtidos k com valores semelhantes em algumas soluções sólidas de metais de transição. Para o sistema $Al_{1-x}Rh_x(acac)_3$, $k = 18$ foi obtido. Para o sistema $Al_{1-x}Cr_x(dpm)_3$, encontrou-se $k = 2,9$, embora para esse sistema tenha sido observado efeito de “quenching” (decréscimo de τ_3 em função do aumento de x_{Cr}), com uma constante de extinção (quenching) $k' = 4,8 \text{ ns}^{-1}$, efeito esse não observado para os sistemas $Ln_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ (MACHADO *et al.*, 1993).

A temperatura parece exercer efeito sobre o k obtido para as soluções sólidas medidas em diferentes temperaturas. O k determinado para o sistema $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ é um pouco menor a 80 K comparado ao valor obtido a 295 K, enquanto para o sistema $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, o k é ligeiramente maior a 80 K em relação ao valor obtido a 295 K. No entanto, como o efeito da temperatura apresenta comportamento oposto nas duas soluções estudadas e não há uma causa evidente para o efeito observado, a interpretação desse resultado se torna difícil.

Ao se analisar os resultados das soluções sólidas de complexos de lantanídeos e de metais de transição, observa-se que o valor de k depende do íon metálico, uma vez que, ao variar um dos íons da solução sólida, o valor de k também muda. Por exemplo, o sistema $Al_{1-x}Ru_x(acac)_3$ possui $k = 260$, enquanto o sistema $Al_{1-x}Fe_x(acac)_3$ apresenta $k = 138$. Além disso, ligantes diferentes levam a constantes diferentes. Substituir o ligante acetilacetato por dipivaloilmetanato, por exemplo, altera o valor de k . O sistema $Al_{1-x}Mn_x(acac)_3$ possui $k = 138$ e $k' = 53$, enquanto o sistema $Al_{1-x}Mn_x(dpm)_3$ apresenta $k = 17$ e $k' = 2,3$. A temperatura também parece exercer certa influência no valor de k , conforme já discutido. No entanto, ainda não temos dados suficientemente consistentes para propor um mecanismo que explique como o ligante, o íon metálico ou a temperatura influenciam os valores de k .

3.4 Correlação entre parâmetros de EVMP e de luminescência

3.4.1 Histórico dos estudos correlacionando as espectroscopias de vida média de pósitrons e de luminescência

Em 1993, estudos realizados em acetilacetonatos de metais de transição, $MT(acac)_3$, mostraram que complexos com orbitais d semi-preenchidos não formam Ps, enquanto complexos com configuração d^0 ou d^{10} formam Ps (tabela 16 a seguir).

TABELA 16
Intensidade relativa de formação de o -Ps (I_3) e configuração eletrônica de alguns acetilacetonatos de metais de transição, $MT(acac)_3$

Complexo	I_3 / %	Configuração eletrônica	Complexo	I_3 / %	Configuração eletrônica
$Cr(acac)_3$	2,6	$[Ar]3d^3$	$Al(acac)_3$	44,0	$[Ne]$
$Mn(acac)_3$	0,9	$[Ar]3d^4$	$Ga(acac)_3$	46,4	$[Ar]3d^{10}$

Esse resultado foi, inicialmente, explicado pelo modelo do spur. Metais com orbitais d incompletos teriam uma maior tendência a aceitar elétrons, impedindo a formação de Ps através da captura dos elétrons livres. Por outro lado, o pósitron ganharia dos íons com orbitais d^0 ou d^{10} a competição pela captura dos elétrons livres, e compostos desses íons formariam Ps.

No entanto, foi observado nos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis que complexos de íons metálicos com orbitais d semi-preenchidos apresentam bandas de transição características de transferência de carga, enquanto tais bandas estão ausentes nos espectros dos complexos de íons metálicos com orbitais d^0 ou d^{10} (PORTO *et al.*, 1993). Essa foi a primeira vez onde foi sugerida a participação de processos de transferência de carga na formação de Ps. No entanto, não foi possível propor um mecanismo que correlacionasse a presença de BTCLM e a formação de Ps.

Estudos utilizando conjuntamente as espectroscopias de aniquilação de pósitrons e de luminescência foram iniciados nos anos 2000 a partir de um estudo realizado por Faustino *et al.* (2006) onde foi observado, em complexos de Eu^{3+} , uma correlação entre parâmetros de EVMP I_3 (%) e de luminescência η (eficiência quântica). Segundo esse trabalho, complexos altamente luminescentes (η alto) apresentaram alta intensidade relativa de formação de Ps (I_3 (%) elevado), enquanto complexos com η baixo, praticamente não formavam Ps (I_3 (%) baixo).

A eficiência quântica é a razão entre o número de fótons emitidos (N_e) e o o número de fótons absorvidos por uma amostra sob excitação direta (N_0):

$$\eta = N_e / N_0 \quad \text{equação 16}$$

Logo, quanto maior for o η de uma amostra, mais luminescente ela será.

Esses resultados mostraram ser bastante relevantes, uma vez que essa foi a primeira vez onde foi observado formação de Ps em complexos de Eu^{3+} . Além disso, a formação de Ps em complexos de Eu^{3+} não pode ser explicado através do modelo do spur, o que levou o grupo LEAP a trabalhar em um novo mecanismo de formação de Ps. A influência de estados de transferência de carga na formação de Ps foi sugerido, no entanto, sem que um mecanismo tenha sido proposto.

Em 2008, foi realizado um trabalho propondo a influência de estados de transferência de carga na formação de Ps (FAUSTINO *et al.*, 2008). Foram estudados trifenílfosfinóxidos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{OPPh}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$, com Ln = de Gd^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} , onde apenas o complexo de Eu^{3+} não formou Ps, conforme pode ser observado na tabela 17:

TABELA 17
Parâmetros de EVMP (I_3 e τ_3) em complexos de fórmula geral
 $[\text{Ln}(\text{OPPh}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$

Complexo	τ_3 / ns	I_3 / %
$[\text{Eu}(\text{OPPh}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$	$1,69 \pm 0,11$	$4,0 \pm 0,3$
$[\text{Gd}(\text{OPPh}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$	$1,57 \pm 0,02$	$21,3 \pm 0,5$
$[\text{Tb}(\text{OPPh}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$	$1,32 \pm 0,03$	$19,1 \pm 0,7$

Considerando que os íons Gd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} são quimicamente semelhantes, os três complexos também deveriam apresentar propriedades químicas similares, incluindo o comportamento frente ao pósitron. No entanto, não é isso o que se observa experimentalmente. O comportamento diferenciado do complexo de európio foi associado a um caráter covalente da ligação $Eu-O$, que favorece a transferência de carga ligante-metal e, conseqüentemente, impede a formação de Ps.

A figura 47 representa o mecanismo elaborado para justificar como um processo de transferência de carga, presente apenas no complexo de európio, estaria influenciando a formação de Ps. Segundo esse mecanismo (b), a transferência de carga é proporcionada pelo impacto do pósitron com a molécula alvo, ocorrendo o transporte da carga a partir do sítio onde ocorre a colisão até o íon metálico através do sistema p-conjugado. Interessante notar que a presença do ânion nitrato, conhecido capturador (scavenger) de elétrons secos e forte inibidor total da formação de Ps, não impede a formação de Ps nos complexos de Gd e Tb, o que contraria as expectativas do modelo do spur.

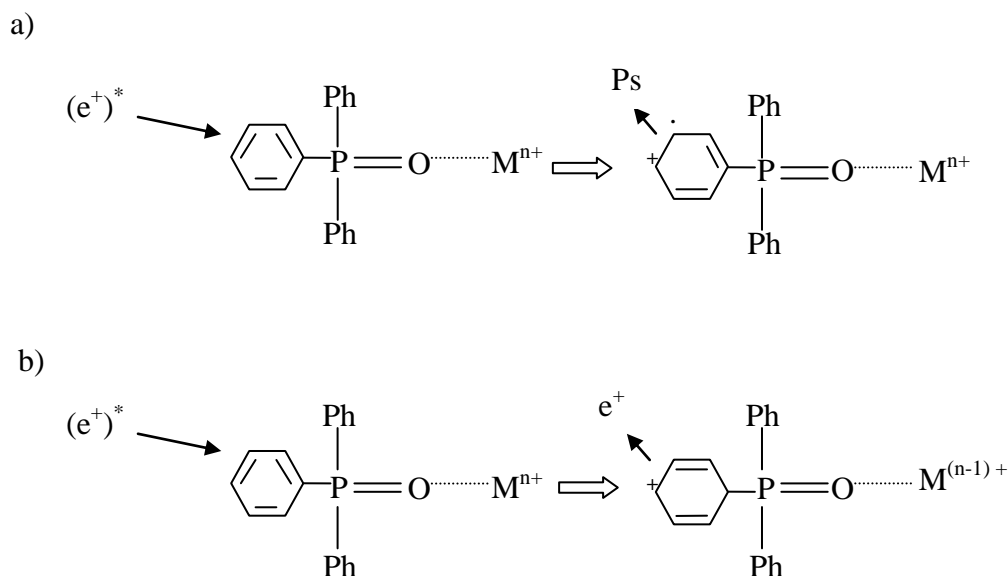


FIGURA 47: Representação esquemática da formação de Ps (a), e da não formação de Ps (b) devido à transferência de carga ligante-metal, em complexos de trifenilfosfinóxidos

Seguindo nessa linha de pesquisa, foi investigado uma possível correlação entre a intensidade relativa de formação de Ps e a luminescência dos complexos $Tb(dpm)_3$, $Eu(dpm)_3$, e das soluções sólidas de fórmula geral $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$. O $Tb(dpm)_3$ forma quantidades

significativas de Ps (I_3 (%) = $36,8 \pm 2,2$) e é bastante luminescente, apresentando uma forte emissão na região do verde, característica do íon Tb^{3+} . Por outro lado, o $Eu(dpm)_3$ não forma Ps (I_3 (%) = $2,20 \pm 0,55$) e, conforme já discutido anteriormente no capítulo 3.2.3, não apresenta a emissão na região do vermelho a 295 K, característica do íon Eu^{3+} , devido à presença de uma BTCLM $dpm \rightarrow Eu^{3+}$ de baixa energia, que age como supressora de luminescência, impedindo também a formação de Ps (BERRY *et al.*, 1996; FAUSTINO *et al.*, 2006; de SÁ *et al.*, 2000).

3.4.2 *Resultados de luminescência para as soluções sólidas*

$Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$

Foram obtidos os espectros de excitação, emissão e as curvas de decaimento, a 295 e 80 K, dos complexos $Eu(dpm)_3$ e $Tb(dpm)_3$, além das soluções sólidas de fórmula geral $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$. A obtenção dos espectros de excitação e emissão do $Eu(dpm)_3$ foram descritos no item 3.2.3.1. Em relação ao $Tb(dpm)_3$, nos espectros de excitação, utilizou-se um λ de monitoramento na emissão de 553 nm e os limites da varredura de excitação foram de 250 nm a 520 nm. Nos espectros de emissão, utilizou-se um λ de excitação de 340nm e foi feita uma varredura de 470 nm a 720 nm.

Os espectros de tempo de vida foram obtidos com λ de excitação de 340 nm tanto para o Tb quanto para o Eu, monitorando-se o λ de emissão de 612 nm para o Eu e 553 nm para o Tb.

O complexo $Tb(dpm)_3$ apresenta uma forte emissão na região do verde porque o ligante dpm atua como uma boa “antena” para o íon Tb^{3+} . O dpm absorve eficientemente os fótons e transfere essa energia de excitação para o íon Tb^{3+} , que então emite a sua luz verde característica. É necessário, antes de se medir os espectros de emissão, descobrir qual é o λ máximo de absorção do complexo através de medidas de excitação. Conforme citado anteriormente, o λ máximo de absorção obtido, tanto para os complexos isolados como para as soluções sólidas, foi de 340 nm, o que pode ser observado nos espectros de excitação apresentados na figura 49. Apenas o espectro da solução sólida com $x_{Eu} = 0,50$ foi

apresentado, uma vez que as soluções sólidas com $x_{\text{Eu}} = 0,30$ e $x_{\text{Eu}} = 0,10$ forneceram espectros semelhantes.

Conforme discutido na seção 1.5.2, as linhas de emissão observadas nos espectros dos íons lantanídeos, na região do UV-Visível, são geralmente correspondentes às transições entre estados da configuração $4f^N$. Na figura 48 é mostrada a estrutura de níveis de energia para os íons Ln^{3+} . Os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} emitem luz vermelha e verde devido às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (~610 nm) e ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (~545 nm), respectivamente. No entanto, nem todos os íons Ln^{3+} apresentam emissão radiativa na região do visível, ou seja, entre 400 nm (25000 cm^{-1}) e 750 nm (13333 cm^{-1}), podendo emitir no UV ou no IV. Por exemplo, o íon Gd^{3+} possui o primeiro estado excitado (${}^6\text{P}_{7/2}$) de alta energia, emitindo na região do UV.

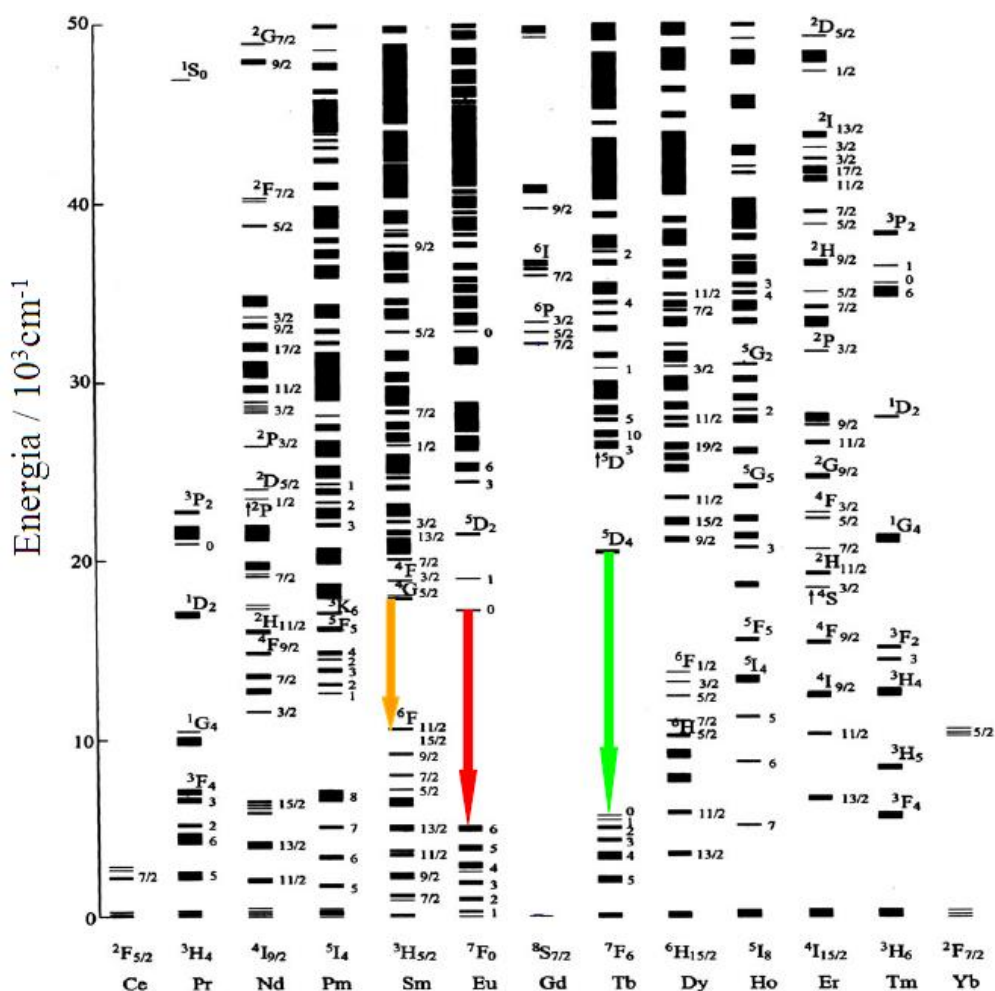


FIGURA 48: Diagrama de níveis de energia para os íons Ln^{3+} (CARNALL, 1977)

O diagrama mostrado acima serve como guia para a atribuição das linhas de emissão observadas nos espectros de excitação e emissão dos compostos $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}(\text{dpm})_3$,

mostrados nas figuras 49 e 50. Nos espectros de emissão do $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, as bandas estreitas por volta de 489, 544, 584, 619, 647, 666 e 676 nm são atribuídas a transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Tb^{3+} , com $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ e 0 , respectivamente (CARNALL et al, 1977). Em relação aos espectros de emissão do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, as bandas por volta de 578, 591, 615, 648, and 691 nm são atribuídas a transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} , com $J = 0, 1, 2, 3$, e 4 , respectivamente (CARNALL et al, 1977). As soluções sólidas $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ possuem bandas de emissão características de ambos os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Os espectros foram obtidos em temperatura de nitrogênio líquido porque o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ apresenta uma intensidade de luminescência muito baixa a 295 K, devido à presença de BTCLM de baixa energia, que age como supressora de luminescência. A baixas temperaturas, a BTCLM não age como supressora de luminescência e o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ se torna bastante luminescente. (BERRY et al., 1996; AN et al., 2002; FAUSTINO et al., 2005; FAUSTINO et al., 2006).

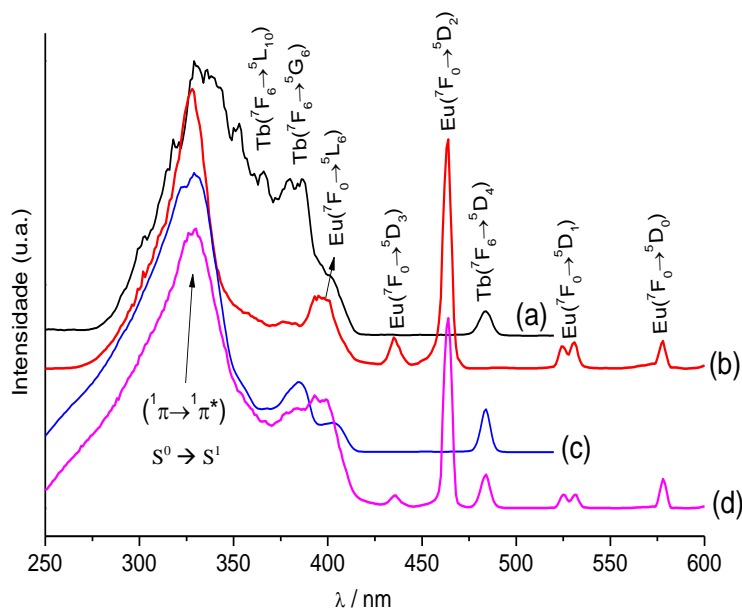


FIGURA 49: Espectros de excitação da luminescência, a 80 K, para a) $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, b) $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, c) e d) $\text{Tb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}(\text{dpm})_3$. Os espectros (a) e (c) foram obtidos monitorando-se a emissão de 544 nm, correspondente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} . Os espectros (b) e (d) foram obtidos monitorando-se a emissão de 615 nm, correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} .

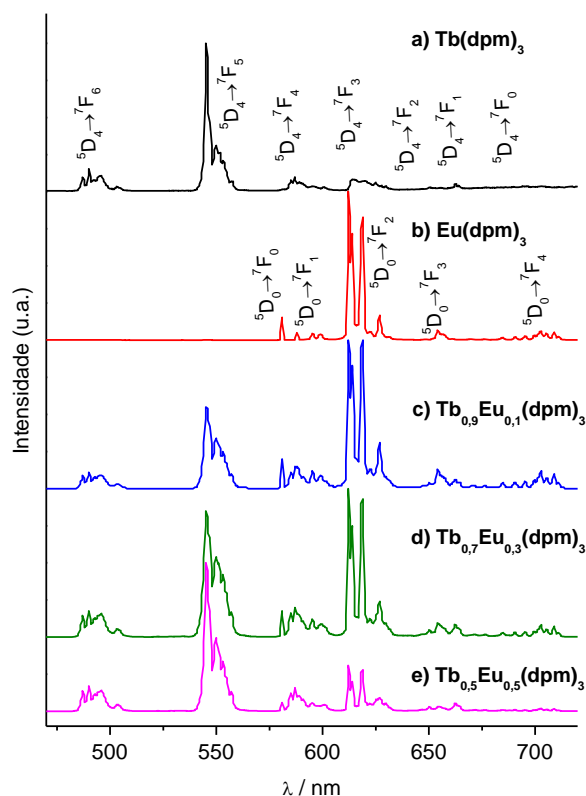


FIGURA 50: Espectros de emissão obtidos a 80 K, com excitação em 340 nm, para a) $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, b) $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, c) $\text{Tb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{dpm})_3$, d) $\text{Tb}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}(\text{dpm})_3$, e e) $\text{Tb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}(\text{dpm})_3$

A presença das bandas largas nos espectros de excitação dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , entre aproximadamente 250 e 420 nm, correspondem à absorção $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*$ do ligante dpm. A presença dessa banda larga reflete a existência de um processo de transferência de energia, chamado efeito antena, onde o ligante absorve a radiação UV incidente e a transfere para o íon metálico. O estado $^3\pi^*$ do ligante é populado a partir do $^1\pi^*$ através de um cruzamento intersistema, e, em seguida, ocorre a transferência de energia ligante-metal $^3\pi^* \rightarrow ^5\text{D}_4$ (CARNALL *et al.*, 1977; BUONO-CORE *et al.*, 1990).

Como os espectros de excitação do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ e do $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ são semelhantes, pode-se concluir que a transferência de energia ligante-metal ocorre para ambos os complexos.

Além disso, como os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} possuem raios iônicos semelhantes, e levando-se em conta que as interações ligante-íon são essencialmente iônicas nos complexos de lantanídeos, era de se esperar que os espectros de excitação dos complexos fossem bastante semelhantes. No entanto, a banda associada à transição $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*$ no $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ sofre um decréscimo entre 325 e 400 nm quando comparada à mesma banda no espectro do $\text{Tb}(\text{dpm})_3$. Essa diferença pode ser explicada pela transferência de energia $^1\pi^* \rightarrow \text{BTCLM}$ e/ou $^3\pi^* \rightarrow \text{BTCLM}$, uma vez que, no $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, a BTCLM está localizada por volta de 400nm (BERRY *et al.*, 1996; FAUSTINO *et al.*, 2006).

Para ambos os complexos, a excitação direta dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , através de transições $4f - 4f$, pode ser observada. As bandas correspondentes às transições $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ and $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ do íon Tb^{3+} , presentes no espectro de excitação do $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, não aparecem no espectro de excitação das soluções sólidas onde foi monitorado a emissão de 544 nm, correspondente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} , como pode ser observado na figura 49 a) e c). Isso pode ser explicado através da transferência de energia dos níveis $^5\text{L}_{10}$ e $^5\text{G}_6$ para a BTCLM, já que as soluções sólidas contém $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

Analisando a pequena banda localizada por volta de 485 nm, percebe-se que ela está presente no espectro de excitação do $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ e ausente no espectro do $\text{Eu}(\text{dpm})_3$. Essa banda é referente à transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ e ocorre devido à excitação direta do íon Tb^{3+} . No entanto, ao se analisar o espectro de excitação das soluções sólidas monitorando-se a emissão de 615 nm correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , é possível observar a banda em 485 nm, ou seja, ao se incidir sobre a amostra um λ correspondente a uma transição do Tb^{3+} , observa-se uma emissão do íon Eu^{3+} , mostrando que o nível emissor do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$) pode ser povoado a partir do nível $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} . Esse resultado indica um processo de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e será fundamental para as discussões que serão feitas a seguir a respeito da correlação obtida entre o tempo de vida de luminescência do íon Tb^{3+} e a formação de Ps nas soluções sólidas.

A partir da análise conjunta dos resultados de EVMP, EARAD e de excitação de luminescência, foi proposto uma estrutura para as soluções sólidas formadas pelos complexos do grupo 1, apresentada de forma esquemática na figura 51. Essas soluções formam dímeros constituídos por dois íons lantanídeos distintos, o que explica a transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ observada no espectro de excitação de luminescência das soluções sólidas $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, e a diferença de comportamento entre soluções sólidas e misturas mecânicas, detectada por EVMP e EARAD.

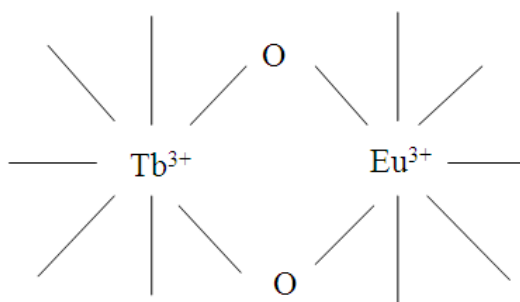


FIGURA 51: Representação da estrutura das soluções sólidas de fórmula geral $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$

A figura 52 apresenta um diagrama de energia que esquematiza os processos fotofísicos das soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, onde k_n representa as várias constantes cinéticas dos processos descritos.

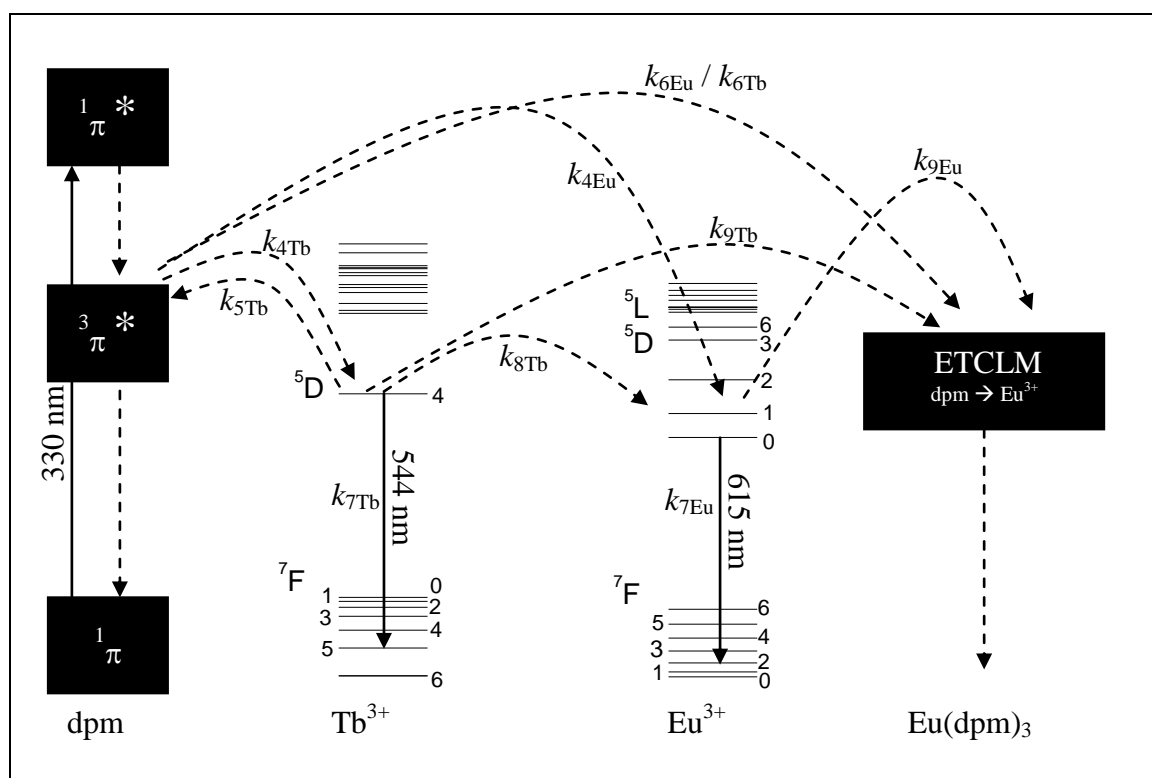


FIGURA 52: Diagrama de energia representando os processos fotofísicos mais relevantes associados à luminescência das soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$

Devido à transferência de energia $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, o tempo de vida do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} , τ_{LTb^*} , diminuiu com o aumento da concentração de Eu^{3+} nas soluções. No entanto, o tempo de vida do nível emissor do Tb^{3+} depende não só da concentração de íons Eu^{3+} , como depende também da temperatura devido a uma retro-transferência do nível 5D_4 para o nível $^3\pi^*$ do ligante (figura 52 acima). Esse processo age como um canal supressor da luminescência (de SÁ et al., 2000; BINNEMANS, 2005). Além disso, o fato de o tempo de vida diminuir mais rapidamente à temperatura ambiente pode ser explicado pelo fato de a BTCLM $dpm \rightarrow Eu^{3+}$ estar atuando como forte supressora no Eu^{3+} nessa temperatura. Dessa forma, a energia que é transferida para o Eu^{3+} a partir do Tb^{3+} , é por sua vez, transferida para a BTCLM $dpm \rightarrow Eu^{3+}$. Existe também a possibilidade de um processo direto de transferência de energia dos estados excitados do íon Tb^{3+} para a BTCLM $dpm \rightarrow Eu^{3+}$.

Ilustrativamente, os espectros de tempo de vida de luminescência do $Tb(dpm)_3$ e da solução sólida $Tb_{0,7}Eu_{0,3}(dpm)_3$ estão apresentados na figura 53 abaixo.

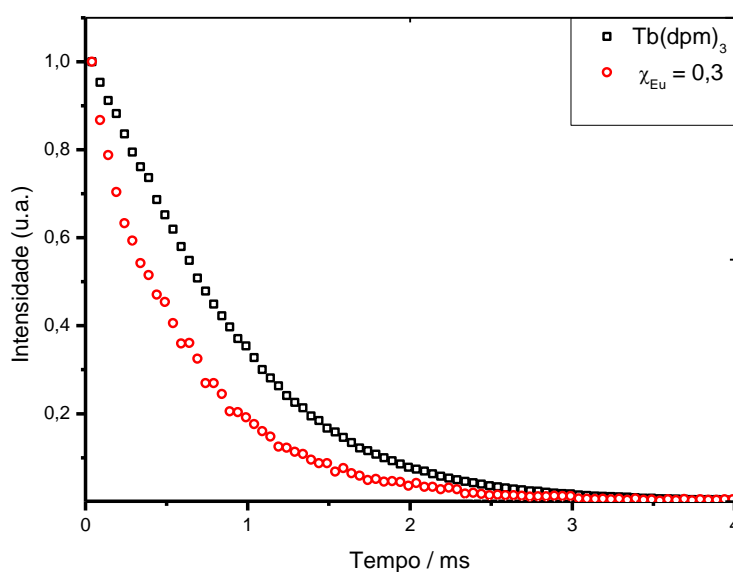


FIGURA 53: Espectro de tempo de vida de luminescência do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} , obtido para o $Tb(dpm)_3$ e para a solução sólida $Tb_{0,7}Eu_{0,3}(dpm)_3$, a 295 K

A partir das curvas de decaimento, foi possível determinar os tempos de vida do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} nas soluções sólidas estudadas, usando métodos dos mínimos quadrados e assumindo um modelo exponencial de decaimento. Os resultados de tempo de vida do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} , no $Tb(dpm)_3$ e nas soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, a 80 e 295 K, estão apresentados na tabela 18.

3.4.3 *Resultados de EVMP para o sistema $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$*

Os resultados de EVMP para as soluções sólidas estão apresentadas na tabela 18, sendo que apenas os parâmetros correlacionados ao o -Ps são relevantes para esse estudo.

TABELA 18
Parâmetros de EVMP (τ_3 e I_3) obtidos a 295 K, e os tempos de vida de luminescência do nível 5D_4 do Tb^{3+} (τ_{LTb^*}) obtidos a 295 e 80 K

x_{Eu}	τ_3 / ns	$I_3 / \%$	τ_{LTb^*} / ms a 295 K	τ_{LTb^*} / ms a 80 K
0,000	$1,40 \pm 0,05$	$39,6 \pm 3,4$	0,763	0,821
0,025	$1,65 \pm 0,09$	$33,1 \pm 1,9$	—	—
0,050	$1,57 \pm 0,09$	$32,4 \pm 2,4$	—	—
0,075	$1,87 \pm 0,37$	$28,9 \pm 1,9$	—	—
0,100	$1,74 \pm 0,03$	$23,1 \pm 0,6$	0,645	0,795
0,150	$1,75 \pm 0,05$	$20,2 \pm 1,3$	—	—
0,200	$1,64 \pm 0,08$	$19,9 \pm 3,3$	—	—
0,300	$1,68 \pm 0,04$	$15,0 \pm 0,7$	0,529	0,608
0,500	$1,92 \pm 0,22$	$11,1 \pm 0,9$	0,517	0,615
0,700	$2,06 \pm 0,23$	$7,7 \pm 2,0$	—	—
1,000	$2,20 \pm 0,55$	$2,4 \pm 0,2$	—	—

Os resultados de τ_3 sugerem que o $Eu(dpm)_3$ não age como um “quencher” da vida média do Ps, uma vez que os τ_3 dos sistemas com x_{Eu} entre 0,025 e 0,300 permanecem relativamente constantes em torno de 1,7 ns (figura 54). Os valores de τ_3 das soluções sólidas, ligeiramente superiores ao τ_3 do $Tb(dpm)_3$ isolado, pode estar relacionado ao menor tamanho do $Eu(dpm)_3$, que, quando inserido na rede cristalina do $Tb(dpm)_3$, provoca distorções na rede, aumentando os volumes livres e, conseqüentemente, a vida média do *o*-Ps aprisionado dentro desses volumes. O aparente aumento do τ_3 observado em sistemas com x_{Eu} mais elevados pode ser devido apenas a um artefato matemático produzido pelo programa de tratamento Positronfit, devido à baixa intensidade de *o*-Ps (MACHADO *et al.*, 1993).

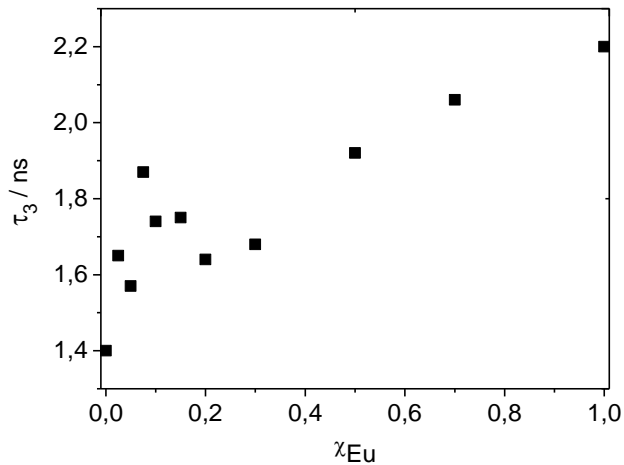


FIGURA 54: Vida média do *o*-Ps, τ_3 , em função da fração molar de Eu(dpm)_3 , x_{Eu} , nas soluções sólidas $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, a 295 K

Conforme já descrito no capítulo 3.3.1, os resultados experimentais de I_3 (%) em função de x_{Eu} obedecem à equação tipo Stern-Volmer $I_3^0/I_3 = 1+kx$. Assim como foi feito para as curvas de decaimento de luminescência (figura 53), os espectros de EVMP do Tb(dpm)_3 e da solução sólida $\text{Tb}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}(\text{dpm})_3$ estão apresentados, de forma ilustrativa, na figura 55 abaixo.

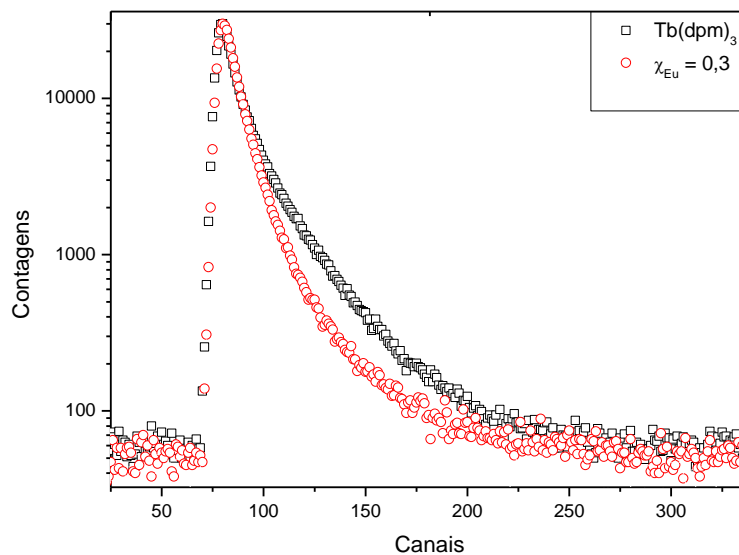


FIGURA 55: Espectro de EVMP, em escala logarítmica, obtido para o Tb(dpm)_3 e para a solução sólida $\text{Tb}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}(\text{dpm})_3$, a 295 K

3.4.4 *Modelo cinético de formação de Ps desenvolvido a partir do estudo das soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ por EVMP e luminescência*

A partir das figuras 53 e 55 e da Tabela 18, verifica-se que a presença da BTCLM do complexo de Eu^{3+} afeta, nas soluções sólidas, o tempo de vida do nível 5D_4 do Tb^{3+} e a intensidade relativa de formação de Ps. Para verificar a correlação entre a formação de Ps e luminescência nas soluções sólidas, os I_3 (%) foram plotados em função dos tempos de vida do nível 5D_4 do Tb^{3+} , τ_{LTb^*} , como mostrado na figura 56.

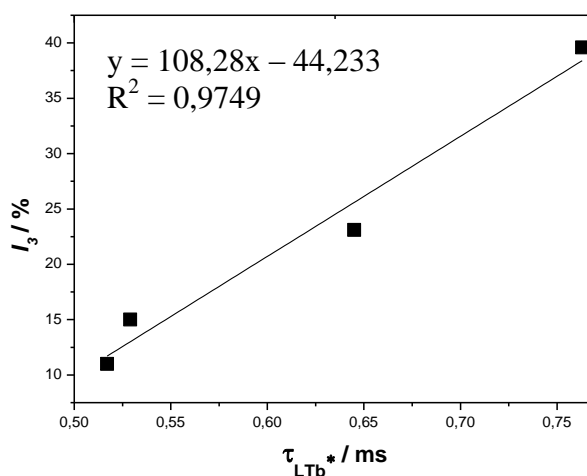


FIGURA 56: Intensidade relativa de Ps, I_3 (%), em função do tempo de vida do nível 5D_4 do Tb^{3+} , τ_{LTb^*} , nas soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, a 295 K

A partir do comportamento observado na figura 56, é possível concluir que há uma forte correlação entre o tempo de vida do nível emissor 5D_4 do Tb^{3+} e o I_3 (%). Esse resultado indica que a supressão da luminescência e a inibição da formação de Ps estão correlacionadas nas soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$. Essa correlação é um resultado bastante interessante, uma vez que ela não pode ser explicada pelo modelo do spur. Conforme já citado diversas vezes anteriormente, segundo esse modelo, a formação de Ps ocorre através da interação entre

um pósitron e um elétron ionizado, sendo que não há nenhuma correlação entre essa interação e o tempo de vida do nível emissor do íon metálico, já que o pósitron não interagiria com os elétrons do íon metálico. Foi proposto então um novo modelo visando explicar a formação de Ps. Segundo esse modelo, a formação de Ps no complexo Tb(dpm)₃ isolado ocorre através da interação entre o pósitron epitérmico de alta energia, e^{+**}, e o ligante, dentro do spur. O pósitron, através de colisões inelásticas com as moléculas do meio, excita o ligante, formando o estado ³π* do complexo metálico, representado por L*_{Tb}. O complexo com o ligante excitado e cercado pelo pósitron epitérmico, mas de menor energia, e^{+*}, é representado por {L*_{Tb} e^{+*}}. Um dos mecanismos que leva à extinção do sistema {L*_{Tb} e^{+*}} é a formação de Ps. Dessa forma, o sistema {L*_{Tb} e^{+*}} poderia ser um precursor da formação de Ps e será chamado, daqui por diante, de precursor direto do Ps.

Segundo a proposta aqui apresentada, o Ps é formado a partir da interação entre um pósitron e um elétron excitado do ligante no complexo metálico. A participação de estados excitados no processo de formação de Ps já havia sido sugerida no modelo ressonante, proposto por Zhang e Ito (1990). No entanto, eles nunca deduziram nenhuma equação, a partir do modelo ressonante, que justificasse os I₃ (%) observados nos diversos sistemas. Essa foi provavelmente uma das razões para o modelo ressonante não ter sido bem aceito pela comunidade científica.

A formação de Ps a partir do sistema {L*_{Tb} e^{+*}} compete com a transferência de energia do ligante para o íon metálico, que leva ao complexo com o íon metálico excitado {LTb* e^{+*}} e, em seguida, à emissão luminescente. Outra maneira de extinguir o precursor direto de Ps {L*_{Tb} e^{+*}}, sem que haja a formação de Ps, é através da transferência direta de energia do {L*_{Tb} e^{+*}} para a BTCLM do Eu(dpm)₃, o que leva ao sistema não luminescente {LEu* e^{+*}}. Todos esses mecanismos estão representados no diagrama de energias da figura 52 acima. A redução do tempo de vida do nível emissor ⁵D₄ do Tb³⁺ pode ser explicado a partir da transferência de energia Tb³⁺ → Eu³⁺, observada no espectro de excitação das soluções sólidas (figura 49). A BTCLM do complexo Tb(dpm)₃ possui alta energia, sendo bastante improvável qualquer processo que a envolva. Dessa forma, para simplificar o modelo, apenas processos que envolvem a BTCLM do Eu(dpm)₃ foram incluídos.

A princípio, os mesmos processos que ocorrem com o Tb(dpm)₃ também podem ocorrer com o Eu(dpm)₃, o que explicaria a formação de Ps em complexos de Eu. Nos complexos de Eu que formam Ps, a BTCLM não atua por ter alta energia, permitindo a formação da espécie {L*_{Eu} e^{+*}} e, conseqüentemente, a formação de Ps. No entanto, nos

complexos de Eu^{3+} que não formam Ps, dentre eles o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, a BTCLM de baixa energia promove um processo que suprime a luminescência (ver figura 8) e, ao reduzir a vida média da espécie $\{\text{L}^* \text{Eu} \text{e}^{+*}\}$, reduz consideravelmente a formação de Ps.

O mecanismo completo, elaborado para as soluções sólidas $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, está representado no esquema cinético apresentado na figura 57 e, parcialmente, nas equações de (1_{Tb}) a (11_{Tb}) , descritas apenas para o complexo de térbio.

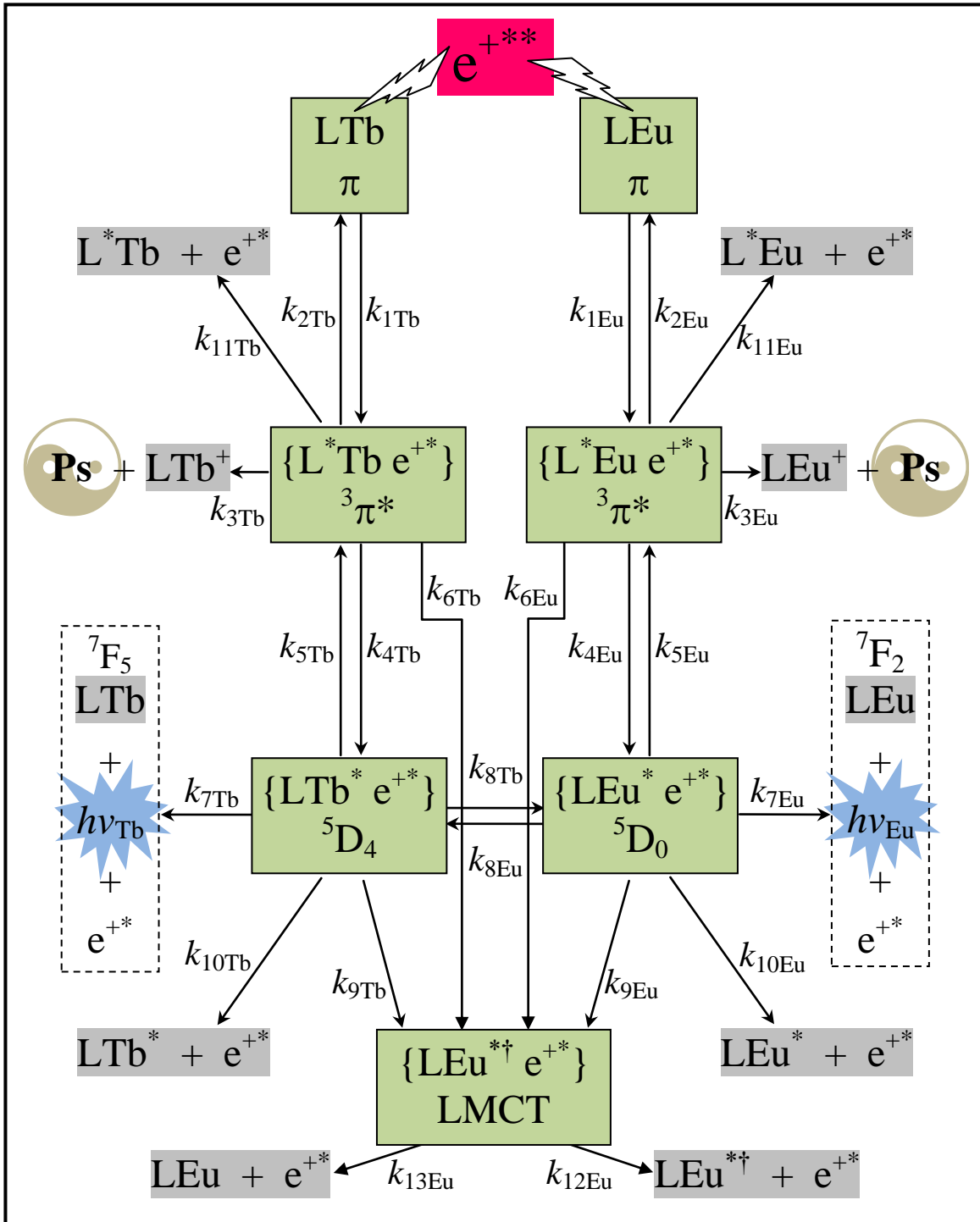
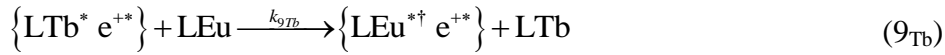
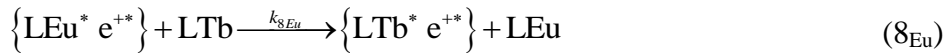
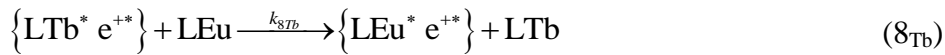
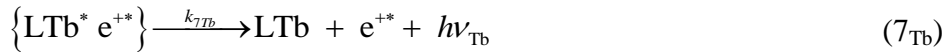
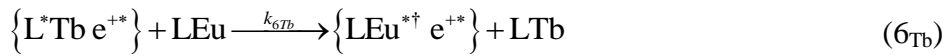


FIGURA 57: Esquema cinético do mecanismo de formação de Ps nas soluções sólidas Tb_{1-x}Eu_x(dpm)₃, a partir da interação entre um pósitron e um elétron excitado do ligante, explicitando processos que levam à inibição da formação de Ps e à redução do tempo de vida do nível $^5\text{D}_4$ do Tb³⁺, devido à transferência de energia Tb³⁺ → Eu³⁺

Equações das reações propostas pelo mecanismo cinético:



Na figura 57 e nas equações das reações 1_{Tb} a 11_{Tb}, e^{+*} representa um pósitron epitérmico, mas com menor energia que e^{+**}. L representa o ligante nos complexos LTb e LEu, enquanto {L* Tb e^{+*}} e {L* Eu e^{+*}} representam os complexos com ligantes excitados, interagindo com um pósitron nas redondezas. {LTb* e^{+*}} e {LEu* e^{+*}} representam os complexos com os íons metálicos excitados e luminescentes, e um pósitron nas redondezas. Importante ressaltar que o pósitron não interage com os elétrons do íon metálico, uma vez que esses elétrons estão blindados pela nuvem eletrônica do ligante, por isso não foi proposto nenhum mecanismo que envolva a formação de Ps a partir da interação entre um elétron do íon metálico e um pósitron. Por fim, {LEu^{*†} e^{+*}} representa o complexo de európio cujo elétron excitado irá retornar ao estado fundamental por vias não luminescentes, também com um pósitron nas redondezas. As constantes (k) de velocidades das reações estão definidas sobre as setas.

Os resultados de EVMP e luminescência indicaram haver uma correlação entre a formação de Ps e o tempo de vida do nível excitado 5D_4 do Tb^{3+} . Dessa forma, é necessário um mecanismo que explique como o íon Tb^{3+} excitado, $\{LTb^* e^{++}\}$, poderia afetar a formação do ligante excitado, ou seja, a formação do precursor direto de Ps $\{L^*Tb e^{++}\}$. Isso pode ser explicado através da retro-transferência de energia do íon Tb^{3+} excitado para o ligante, excitando-o, conforme mostrado na reação 5_{Tb} e nas figuras 52 e 57.

De acordo com o mecanismo cinético, as reações 1_{Tb} e 5_{Tb} levam à formação do precursor direto de Ps $\{L^*Tb e^{++}\}$, enquanto as reações 2_{Tb} , 3_{Tb} , 4_{Tb} e 11_{Tb} levam ao seu desaparecimento no complexo $Tb(dpm)_3$ isolado. Dessa forma, as constantes dessas reações determinam a vida média intrínseca $\tau_{\{L^*Tb e^{++}\}}^0$ do precursor direto de Ps $\{L^*Tb e^{++}\}$, enquanto a reação 6_{Tb} está correlacionada à vida média $\tau_{\{L^*Tb e^{++}\}}$ inferior do $\{L^*Tb e^{++}\}$ nas soluções sólidas. De maneira semelhante, as constantes das reações 5_{Tb} , 7_{Tb} e 10_{Tb} determinam a vida média intrínseca $\tau_{\{LTb^* e^{++}\}}^0$ do precursor indireto e luminescente de Ps $\{LTb^* e^{++}\}$, enquanto as reações 8_{Tb} e 9_{Tb} estão relacionadas à sua vida média reduzida $\tau_{\{LTb^* e^{++}\}}$ nas soluções sólidas.

Nas soluções sólidas, a presença do $Eu(dpm)_3$ inibirá a formação de Ps devido às reações reversíveis 4_{Tb} , 5_{Tb} , 8_{Tb} e 8_{Eu} , conforme será mostrado adiante. Baseado nessas idéias, é possível escrever as seguintes equações cinéticas:

$$\frac{d[\{L^*Tb e^{++}\}]}{dt} = k'_{1Tb} [LTb] + k_{5Tb} [\{LTb^* e^{++}\}] - \lambda_{\{L^*Tb e^{++}\}} [\{L^*Tb e^{++}\}] \quad \text{equação 17}$$

$$\frac{d[\{LTb^* e^{++}\}]}{dt} = k_{4Tb} [\{L^*Tb e^{++}\}] + k_{8Eu} [LTb] [\{LEu^* e^{++}\}] - \lambda_{\{LTb^* e^{++}\}} [\{LTb^* e^{++}\}] \quad \text{equação 18}$$

com

$$\lambda_{\{LTb^* e^{++}\}} = \frac{1}{\tau_{\{LTb^* e^{++}\}}} = \lambda_{\{L^*Tb e^{++}\}}^0 + k_{6Tb} [LEu] \quad \text{equação 19}$$

$$\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0 = \frac{1}{\tau_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0} = k_{2Tb} + k_{3Tb} + k_{4Tb} + k_{1LTb} \quad \text{equação 20}$$

$$k'_{1Tb} = k_{1Tb} [e^{+*}] \quad \text{equação 21}$$

$$\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}} = \frac{1}{\tau_{\{LTb^* e^{+*}\}}} = \lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0 + (k_{8Tb} + k_{9Tb}) [LEu] \quad \text{equação 22}$$

$$\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0 = \frac{1}{\tau_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0} = k_{5Tb} + k_{7Tb} + k_{10Tb} \quad \text{equação 23}$$

onde $\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0$, $\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0$, $\tau_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0$ e $\tau_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0$ são, respectivamente, as constantes de decaimento e vidas médias do ligante e do estado excitado 5D_4 do Tb^{3+} no $Tb(dpm)_3$ isolado, enquanto $\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}$, $\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0$, $\tau_{\{LTb^* e^{+*}\}}$ e $\tau_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0$ são, respectivamente, as constantes de decaimento e vidas médias dos estados excitados reduzidos do ligante e do estado excitado 5D_4 do Tb^{3+} nas soluções sólidas. As vidas médias reduzidas $\tau_{\{LTb^* e^{+*}\}}$ do estado excitado 5D_4 do Tb^{3+} foram medidos a partir dos espectros de tempo de vida de luminescência. Os gráficos de λ_{LTb^*} em função de x_{Eu} , onde $\lambda_{LTb^*} = 1/\tau_{LTb^*}$, estão apresentados na figura 58.

Os colchetes utilizados nas equações acima representam as concentrações das espécies estáveis ou a densidade de probabilidade de formação das espécies intermediárias lábeis, a saber: e^{+*} , $\{L^* Tb e^{+*}\}$ e $\{LTb^* e^{+*}\}$. A concentração dos complexos (não excitados) LTb e LEu, que são espécies estáveis, são constantes e conhecidas. A $[e^{+*}]$ é desconhecida e proporcional à atividade da fonte emissora de pósitrons. Dessa forma, a cinética das reações 1_{Tb} e 1_{Eu} (essa última descrita apenas na figura 57, que contém o modelo), relacionadas à excitação do ligante nos complexos LTb e LEu, são tomadas como sendo de pseudo-primeira ordem, com constantes de velocidades dadas por $k'_{1Tb} = k_{1Tb} [e^{+*}]$ e $k'_{1Eu} = k_{1Eu} [e^{+*}]$. As reações 6_{Tb} , 8_{Tb} , 9_{Tb} e 8_{Eu} , todas envolvendo espécies estáveis, são de segunda ordem, enquanto todas as outras reações são de cinética de primeira ordem.

De acordo com a equação 22, a constante de decaimento de luminescência do nível 5D_4 do Tb^{3+} nas soluções sólidas é diretamente proporcional (comportamento linear) à concentração de $Eu(dpm)_3$. Nas soluções sólidas estudadas, o $Eu(dpm)_3$ é o único supressor do estado excitado 5D_4 do Tb^{3+} (reação 8_{Tb}). Plotando a constante de decaimento de luminescência, λ_{LTb^*} em função de x_{Eu} , retas são obtidas para ambas as temperaturas, como mostrado na figura 58:

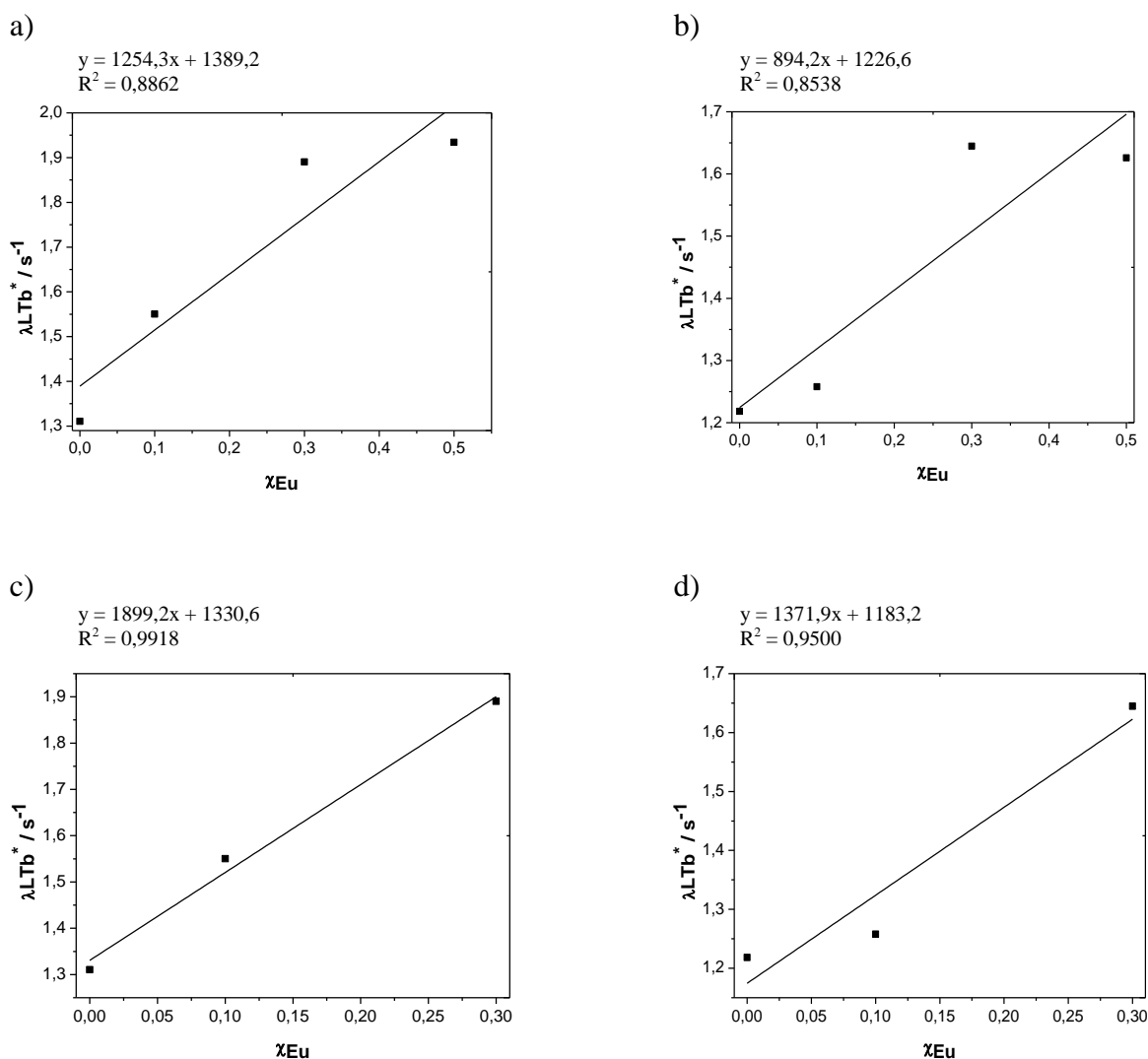


FIGURA 58: Constantes de decaimento de luminescência, λ_{LTb^*} , para o nível emissor 5D_4 do Tb^{3+} , no $Tb(dpm)_3$ isolado e nas soluções sólidas. a) Ajuste com todas as 4 constantes a 295 K; b) Ajuste com todas as 4 constantes a 80 K; c) Ajuste com 3 constantes a 295 K; d) Ajuste com 3 constantes a 80 K.

A constante de supressão de luminescência, k_{Qlum} , pode ser definida a partir da equação 22 como $k_{Qlum} = k_{8Tb} + k_{9Tb}$, já que a equação 22 é uma equação de reta ($y = ax + b$), onde a inclinação (parâmetro a) corresponde a $k_{8Tb} + k_{9Tb}$. A constante k_{Qlum} determina, ao mesmo tempo, a eficiência da transferência de energia do nível 5D_4 do Tb^{3+} para o nível 5D_0 do Eu^{3+} e para a BTCLM do Eu^{3+} , de acordo com as equações 8_{Tb} e 9_{Tb} , respectivamente. A partir dos gráficos apresentados na figura 58, obteve-se k_{Qlum} a 295 e 80 K, igual a 1254 e 894 s^{-1} . No entanto, os τ_{LTb^*} e, conseqüentemente, as λ_{LTb^*} , para as soluções sólidas com $x_{Eu} = 0,50$, em ambas as temperaturas, estão mais altas que o esperado, levando-se em conta os resultados obtidos para os demais sistemas. Por isso, as constantes foram determinadas novamente utilizando-se apenas os três primeiros valores de λ_{LTb^*} , onde foram obtidos os valores 1889 e 1372 para k_{Qlum} a 295 e 80 K, respectivamente.

Aplicando a hipótese do estado estacionário, ou seja, considerando que $[{\{L^*Tb e^{+*}\}}]$ e $[{\{LTb^* e^{+*}\}}]$ são sempre constantes, pode-se igualar as equações 17 e 18 a zero. Além disso, substituindo-se $\lambda_{[{\{L^*Tb e^{+*}\}}]}$ por $1/\tau_{[{\{L^*Tb e^{+*}\}}]}$ e $\lambda_{[{\{LTb^* e^{+*}\}}]}$ por $1/\tau_{[{\{LTb^* e^{+*}\}}]}$, obtém-se:

$$[{\{L^*Tb e^{+*}\}}] = \tau_{[{\{L^*Tb e^{+*}\}}]} \left\{ k'_{1Tb} [LTb] + k_{5Tb} [{\{LTb^* e^{+*}\}}] \right\} \quad \text{equação 24}$$

$$[{\{LTb^* e^{+*}\}}] = \tau_{[{\{LTb^* e^{+*}\}}]} \left\{ k_{4Tb} [{\{L^*Tb e^{+*}\}}] + k_{8Eu} [LTb] [{\{LEu^* e^{+*}\}}] \right\} \quad \text{equação 25}$$

A partir da equação 24 é possível perceber que a formação do ${\{L^*Tb e^{+*}\}}$, o precursor direto da formação de Ps, depende da concentração de ${\{LTb^* e^{+*}\}}$, que é uma espécie luminescente e precursor indireto da formação de Ps, contanto que a reação (5_{Tb}) de retrotransferência de energia do Tb^{3+} para o ligante, tenha uma constante diferente de zero.

Inserindo a equação 25 na 24, obtém-se:

$$[{\{L^*Tb e^{+*}\}}] = \frac{\tau_{[{\{L^*Tb e^{+*}\}}]} \left(k'_{1Tb} + k_{5Tb} k_{8Eu} \tau_{[{\{LTb^* e^{+*}\}}]} [{\{LEu^* e^{+*}\}}] \right) [LTb]}{1 - k_{4Tb} k_{5Tb} \tau_{[{\{L^*Tb e^{+*}\}}]} \tau_{[{\{LTb^* e^{+*}\}}]}} \quad \text{equação 26}$$

No $Tb(dpm)_3$ puro, tem-se $[{\{LEu^* e^{+*}\}}] = 0$, de forma que $[{\{L^*Tb e^{+*}\}}]$ (equação 26) adquire um valor único e constante, dado por:

$$\left[\{L^*Tb e^{+*}\} \right]^0 = \frac{k'_{1Tb} \tau_{\{L^*Tb e^{+*}\}}^0 [LTb]^0}{1 - k_{4Tb} k_{5Tb} \tau_{\{L^*Tb e^{+*}\}}^0 \tau_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0} = \frac{k'_{1Tb} \lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0 [LTb]^0}{\lambda_{\{L^*Tb e^{+*}\}}^0 \lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0 - k_{4Tb} k_{5Tb}} \quad \text{equação 27}$$

Se a retrotransferência de energia $\{LTb^* e^{+*}\} \rightarrow \{L^*Tb e^{+*}\}$, descrita na reação 5_{Tb}, não ocorresse, a $[\{L^*Tb e^{+*}\}]$ se tornaria independente da vida média da espécie $\{LTb^* e^{+*}\}$ (equação 28), o que não explica a dependência não linear observada experimentalmente entre $0 I_3$ e x_{Eu} .

$$\left[\{L^*Tb e^{+*}\} \right] = k'_{1Tb} \tau_{\{L^*Tb e^{+*}\}} [LTb] \quad \text{equação 28}$$

A equação 26 pode ser simplificada considerando-se $k'_{1Tb} \gg k_{5Tb} k_{8Eu} \tau_{LTb^*e} [\{LEu^* e^{+*}\}]$, de forma que $k'_{1Tb} + k_{5Tb} k_{8Eu} \tau_{LTb^*e} [\{LEu^* e^{+*}\}] \cong k'_{1Tb}$. O termo $[\{LEu^* e^{+*}\}]$ pode ser desprezado porque a fração de Ps formado nessa espécie é muito pequena. Como a BTCLM atua eficientemente no complexo de Eu^{3+} , a transferência de energia $L^*Eu \rightarrow LEu^*$ não ocorre de maneira eficiente.

Como $[LTb] = x_{Tb} = (1 - x_{Eu})$, a equação 26 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \left[\{L^*Tb e^{+*}\} \right] &= \frac{k'_{1Tb} \tau_{\{L^*Tb e^{+*}\}} [LTb]}{1 - k_{4Tb} k_{5Tb} \tau_{\{L^*Tb e^{+*}\}} \tau_{\{LTb^* e^{+*}\}}} = \\ &= \frac{k'_{1Tb} \left[\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0 + (k_{8Tb} + k_{9Tb}) [LEu] \right] (1 - [LEu])}{\left(\lambda_{\{L^*Tb e^{+*}\}}^0 + k_{6Tb} [LEu] \right) \left[\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0 + (k_{8Tb} + k_{9Tb}) [LEu] \right] - k_{4Tb} k_{5Tb}} \\ &= \frac{k'_{1Tb} \left[\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0 + k_{Qlum} x_{Eu} \right] (1 - x_{Eu})}{\left(\lambda_{\{L^*Tb e^{+*}\}}^0 + k_{6Tb} x_{Eu} \right) \left[\lambda_{\{LTb^* e^{+*}\}}^0 + k_{Qlum} x_{Eu} \right] - k_{4Tb} k_{5Tb}} \end{aligned}$$

equação 29

Podemos, então, utilizando as soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ como exemplo, resumir o mecanismo de formação de Ps proposto da seguinte maneira:

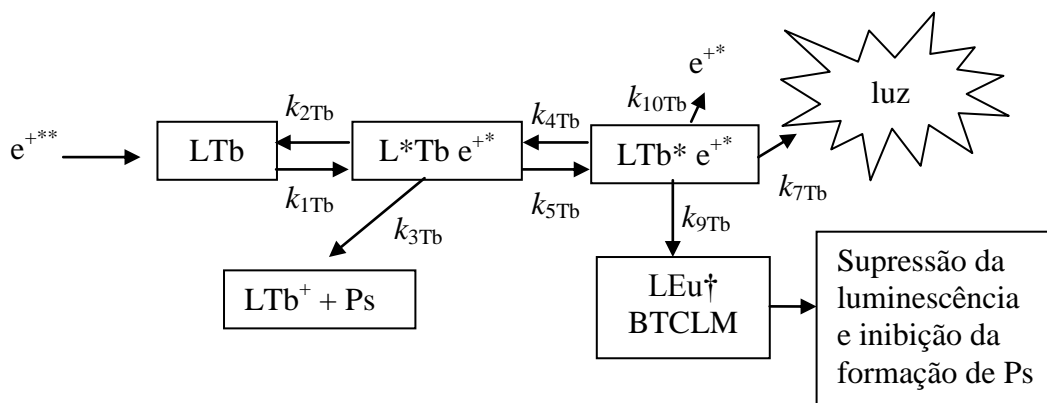


FIGURA 59: Resumo do modelo proposto de formação de Ps

A partir das equações 27 ($Tb(dpm)_3$ isolado) e 29 (soluções sólidas), e analisando o modelo de formação de Ps resumido (figura 59), é possível estimar que a intensidade relativa de Ps, I_3 (%), deve ser dependente da constante da reação k_{3Tb} (inserida no termo $\lambda_{\{L^*Tbe^{+*}\}}^0$) e proporcional à concentração do precursor direto de formação de Ps $[\{L^*Tbe^{+*}\}]$. Ou seja, o comportamento de I_3 (%) em função de x_{Eu} deve ser explicado pelas equações 27 e 29. No entanto, essas equações possuem cinco e sete parâmetros, respectivamente, que devem ser ajustados. De forma a reduzir o número de variáveis, o valor da constante de decaimento do estado excitado luminescente no complexo $Tb(dpm)_3$ isolado foi obtido a partir do tempo de vida obtido experimentalmente: $\lambda_{LTb^*}^0 = 1/\tau_{LTb^*}^0$, logo, $1/0,763 \text{ ms} = 1310,6 \text{ s}^{-1}$. O valor de k_{4Tb} foi fixado em $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, que é o valor experimental da constante de velocidade para a transferência de energia do nível tripleto do ligante para o íon Eu^{3+} em vários β -dicetonatos de Eu^{3+} (de SÁ *et al.*, 2000; CARLOS *et al.*, 2008). A constante $k_{Qlum} = k_{8Tb} + k_{9Tb}$ foi fixada a partir dos valores experimentais, de acordo com a figura 58. Com isso, e utilizando uma planilha EXCEL[®], foi calculado a $[\{L^*Tbe^{+*}\}]^0$ a partir da equação 27, considerando $[LTb] = x_{Tb} = 1$ e variando os valores de $\lambda_{\{L^*Tbe^{+*}\}}^0$, k'_{1Tb} e k_{5Tb} , de forma a obter $[\{L^*Tbe^{+*}\}]^0 = I_3^0 = 39,6$, que foi o valor experimental da intensidade relativa de *o*-Ps utilizada nesse experimento (tabela 18).

Considerando as incertezas dos parâmetros ajustados conforme descrito em Fulgêncio *et al.* (2012), o valor de k_{6Tb} foi determinado como sendo estatisticamente nulo (tabela 19), o que significa que o processo de transferência de carga do ligante excitado no complexo de

Tb³⁺ para a banda de transferência de carga do Eu(dpm)₃, ${}^3\pi^* L^* Tb \rightarrow BTCLM$, não ocorre de maneira significativa e não tem efeito importante sobre a formação de Ps nesse sistema.

TABELA 19
Valores dos parâmetros utilizados na equação 29. Os parâmetros sem incertezas foram fixados. As incertezas foram determinadas através de um procedimento numérico. Ver Fulgêncio *et al.* (2012) para maiores detalhes.

Parâmetros	$\lambda_{\{L^*Tb e^{**}\}}^0$ / ns ⁻¹	$\tau_{\{L^*Tb e^{**}\}}^0$ / ps	$\lambda_{\{LTb^* e^{**}\}}^0$ / s ⁻¹	$\tau_{\{LTb^* e^{**}\}}^0$ / ms	k'_{1Tb} / ns ⁻¹	k_{4Tb} / ns ⁻¹	k_{5Tb} / μs^{-1}	k_{6Tb} / ns ⁻¹	k_{Qlum} / s ⁻¹
Valor \pm	10,060	99,40			95,8		0,1000	0,0	
incerteza	\pm	\pm	1310,6	0,763	\pm	0,1	\pm	\pm	1899,2
padrão	0,085	0,84			2,8		0,0012	1,1	

A partir da obtenção dos parâmetros apresentados na tabela 19, foi possível estimar os I_3 (%) das soluções sólidas utilizando a equação 29. Os valores de I_3 (%) calculados e obtidos experimentalmente (para comparação) estão apresentados na tabela 20.

TABELA 20
 I_3 (%) das soluções sólidas obtidos experimentalmente e calculados a partir da equação 29, utilizando os parâmetros apresentados na tabela 19

x_{Eu}	I_3 (%) experimental	I_3 (%) calculado
0,00	39,6	39,4
0,250	33,1	34,6
0,050	32,4	30,9
0,075	28,9	27,9
0,100	23,1	25,4
0,150	20,2	21,5
0,200	19,9	18,5
0,300	15	14,1
0,500	11,1	8,5
0,700	7,7	4,6
1,000	2,4	0,0

A figura 60 apresenta os valores de I_3 (%) experimentais e calculados com a equação 29, mostrados na Tabela 20, em função de x_{Eu} .

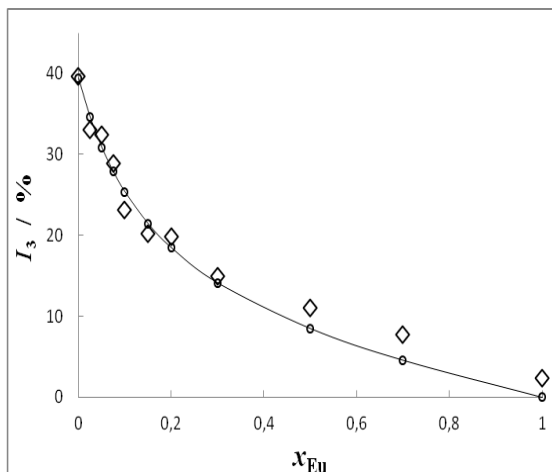


FIGURA 60: I_3 (%) calculados (círculos) a partir da equação 29 e experimentais (losangos) em função de x_{Eu}

A constante de inibição total, k , foi determinada a partir da equação de Stern-Volmer, já que $I_3^0 / I_3 = 1 + k x_{Eu}$. Ajustando-se os I_3 (%) experimentais com a equação de Stern-Volmer, obtém-se $k = 5,6$ com $R^2 = 0,994$ (tabela 15). No entanto, utilizando-se os oito primeiros I_3 (%) (x_{Eu} entre 0,000 e 0,300) determinados a partir da equação 29, obtém-se $k = 5,9$ com $R^2 = 0,998$, valor bastante próximo ao obtido experimentalmente (figura 61). Isso demonstra que a equação 29 proposta também explica o comportamento tipo Stern-Volmer a baixas concentrações. A inadequação do modelo dado pela equação 29 em altas concentrações do complexo de Eu decorre da hipótese simplificadora de desprezar a pequena fração de Ps formada no $Eu(dpm)_3$, quando da passagem da equação 26 para a equação 29. Essa inadequação é evidente nos três últimos pontos da Figura 60, quando a curva do modelo passa sistematicamente abaixo dos dados experimentais.

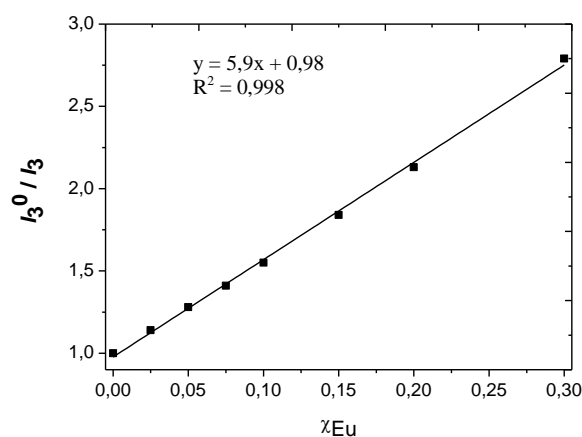


FIGURA 61: Determinação da constante de inibição total (k) a partir dos valores de I_3 (%) calculados pela equação 29

Esse capítulo apresenta um mecanismo cinético que demonstra como o tempo de vida do nível excitado 5D_4 do íon Tb^{3+} está correlacionado com a intensidade relativa de Ps, I_3 (%), nas soluções sólidas de fórmula geral $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$. O mecanismo proposto mostra que o aumento da vida média do precursor direto do Ps, o estado excitado $^3\pi^*$ do ligante, $\{L^*Tb e^{+*}\}$, leva a um aumento do I_3 (%). Além disso, o aumento da vida média do precursor indireto do Ps, o estado excitado e luminescente 5D_4 do íon Tb^{3+} , $\{LTb^* e^{+*}\}$, leva ao aumento do $\{L^*Tb e^{+*}\}$ e, conseqüentemente, do I_3 (%). Resumidamente, o mecanismo cinético proposto apresenta evidências da participação de estados excitados na formação de Ps, o que está de acordo com o modelo ressonante, e não com o modelo do spur.

A proposição desse mecanismo abre uma nova rota de estudos em aniquilação de pósitrons, onde novos estudos devem ser realizados para coletar mais dados que corroborem, ou não, o mecanismo proposto, ou seja, a participação de estados excitados na formação de Ps. Além disso, resultados já obtidos e que foram explicados através do modelo do spur devem ser reanalisados e explicados de acordo com esse novo mecanismo cinético proposto. Seguindo essa linha, o capítulo 3.4.5 a seguir apresenta o estudo das soluções sólidas de fórmula geral $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, cujos resultados experimentais foram analisados sob a perspectiva da participação de estados excitados na formação de Ps.

3.4.5 *Modelo cinético de formação de Ps aplicado às soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$*

Os resultados de EVMP para as soluções sólidas estão apresentadas na tabela 21, na figura 43 (b) e na figura 45 (d).

TABELA 21
Parâmetros de EVMP (τ_3 e I_3) das soluções sólidas
 $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, obtidos a 295 K

x_{Eu}	τ_3 / ns	I_3 / %
0,000	$1,16 \pm 0,10$	$39,8 \pm 1,5$
0,050	$1,16 \pm 0,09$	$33,4 \pm 1,0$
0,100	$1,17 \pm 0,05$	$29,2 \pm 1,3$
0,150	$1,16 \pm 0,01$	$26,7 \pm 1,8$
0,200	$1,01 \pm 0,03$	$23,6 \pm 1,3$
0,300	$1,03 \pm 0,08$	$18,7 \pm 1,6$
0,400	$1,05 \pm 0,03$	$14,8 \pm 1,1$
1,000	$2,20 \pm 0,55$	$2,4 \pm 0,2$

Os resultados de τ_3 mais uma vez sugerem que o $Eu(dpm)_3$ não age como um “quencher” da vida média do Ps, uma vez que os τ_3 dos sistemas com x_{Eu} permanecem relativamente constantes. Ao contrário do sistema $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, onde o τ_3 do $Tb(dpm)_3$ isolado foi ligeiramente superior ao τ_3 das soluções sólidas, os valores de τ_3 das soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ são semelhantes ao $Gd(dpm)_3$ isolado. Como os raios dos íons Gd^{3+} e Eu^{3+} são muito próximos (0,94 e 0,95 Å, respectivamente), a inserção de Eu^{3+} na rede cristalina do Gd^{3+} parece não provocar distorções significativas na rede cristalina, o que afetaria o τ_3 , aumentando-o.

Os resultados experimentais de I_3 (%) em função de x_{Eu} das soluções sólidas obedecem à equação tipo Stern-Volmer $I_3^0/I_3 = 1+kx_{Eu}$, o que é evidência da formação de solução sólida.

Conforme discutido na seção 1.5.2, um dos aspectos mais relevantes na luminescência dos compostos de coordenação com íons lantanídeos é que esta se baseia no chamado “efeito antena”. Este termo é utilizado para denominar a conversão descendente de energia via um processo sequencial de absorção de radiação ultravioleta, transferência de energia intramolecular e emissão de luz envolvendo componentes absorvedores e emissores distintos. O Gd^{3+} possui o primeiro nível excitado, $^6P_{7/2}$, de alta energia (figura 48). Como o esse nível possui energia mais alta que o nível excitado dos ligantes, não ocorre a transferência de energia ligante-metal (efeito antena) e os complexos de Gd^{3+} não são luminescentes. Dessa forma, o complexo $Gd(dpm)_3$ não apresenta emissão radiativa na região do visível, ou seja, entre 400 nm (25000 cm^{-1}) a 750 nm (13333 cm^{-1}).

O estudo de EVMP do sistema $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ proporcionou resultados interessantes. Como o estado excitado do Gd^{3+} possui alta energia, não haverá transferência de energia do ligante excitado para o íon Gd^{3+} . Consequentemente, não haverá transferência de energia entre os íons metálicos Gd^{3+} e Eu^{3+} , ou transferência direta de energia entre o Gd^{3+} e a BTCLM do Eu^{3+} , como observado no sistema $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, sendo essas transferências as responsáveis pela redução da vida média do estado excitado do ligante. Como no modelo proposto a formação de Ps se dá entre o pósitron e o elétron excitado do ligante, supunha-se não haver nenhum mecanismo capaz de reduzir a vida média do estado excitado do ligante no sistema $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ e, conseqüentemente, não deveria haver inibição da formação de Ps nas soluções sólidas, que deveriam se comportar similarmente às misturas mecânicas. No entanto, não foi isso o que se observou. Os resultados obtidos para as soluções sólidas são satisfatoriamente ajustados com a equação $I_3 = I_3^0/(1+kx_{Eu})$, como mostrado na figura 43.

Semelhantemente aos demais complexos de Ln^{3+} , em complexos de Gd^{3+} o ligante absorve energia. No entanto, como não há efeito antena, o ligante excitado retorna ao estado fundamental sem transferir energia para o íon Gd^{3+} , não sendo possível obter os espectros de excitação e emissão de compostos de Gd^{3+} . De acordo com o modelo cinético, uma possível explicação para o efeito de inibição de Ps observado nas soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ seria a transferência de carga do ligante excitado do $Gd(dpm)_3$ para a BTCLM $Eu(dpm)_3$, processo também proposto para as soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ (cuja constante é a k_{6Tb}). A figura 62 apresenta um esquema dos processos fotofísicos que podem ocorrer nas soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$.

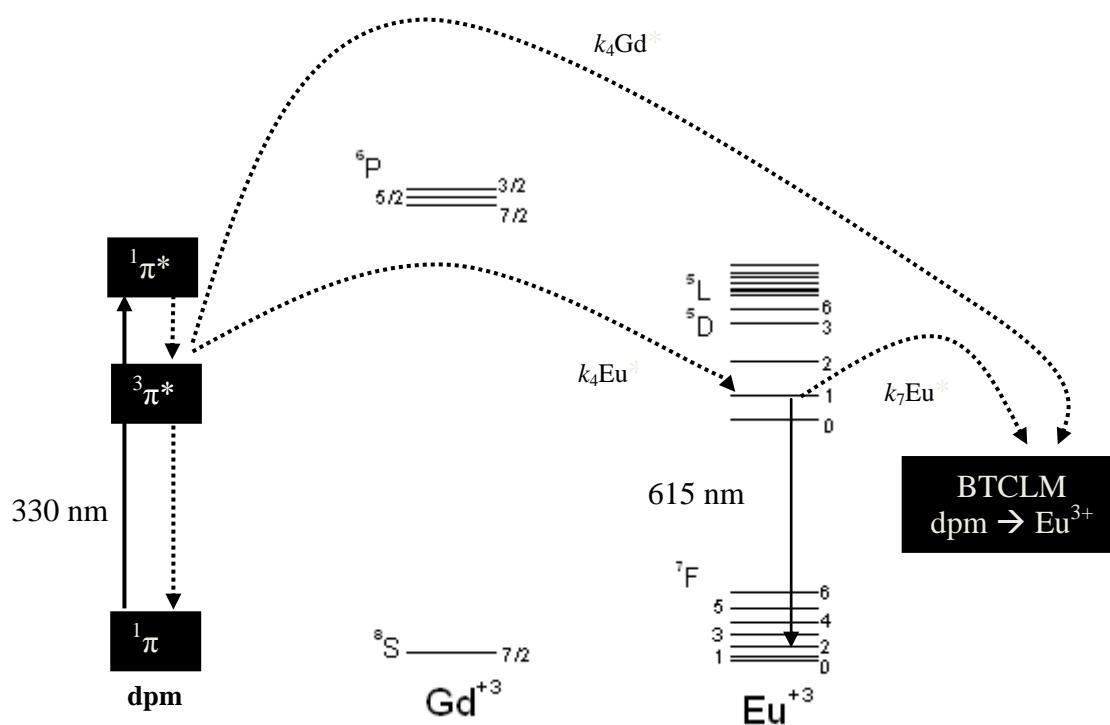


FIGURA 62: Diagrama de energia representando os processos fotofísicos mais relevantes associados à luminescência das soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$

A partir do diagrama de energia, foi construído um esquema contendo um mecanismo cinético que busca descrever os processos envolvidos na formação do Ps nas soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ (figura 63).

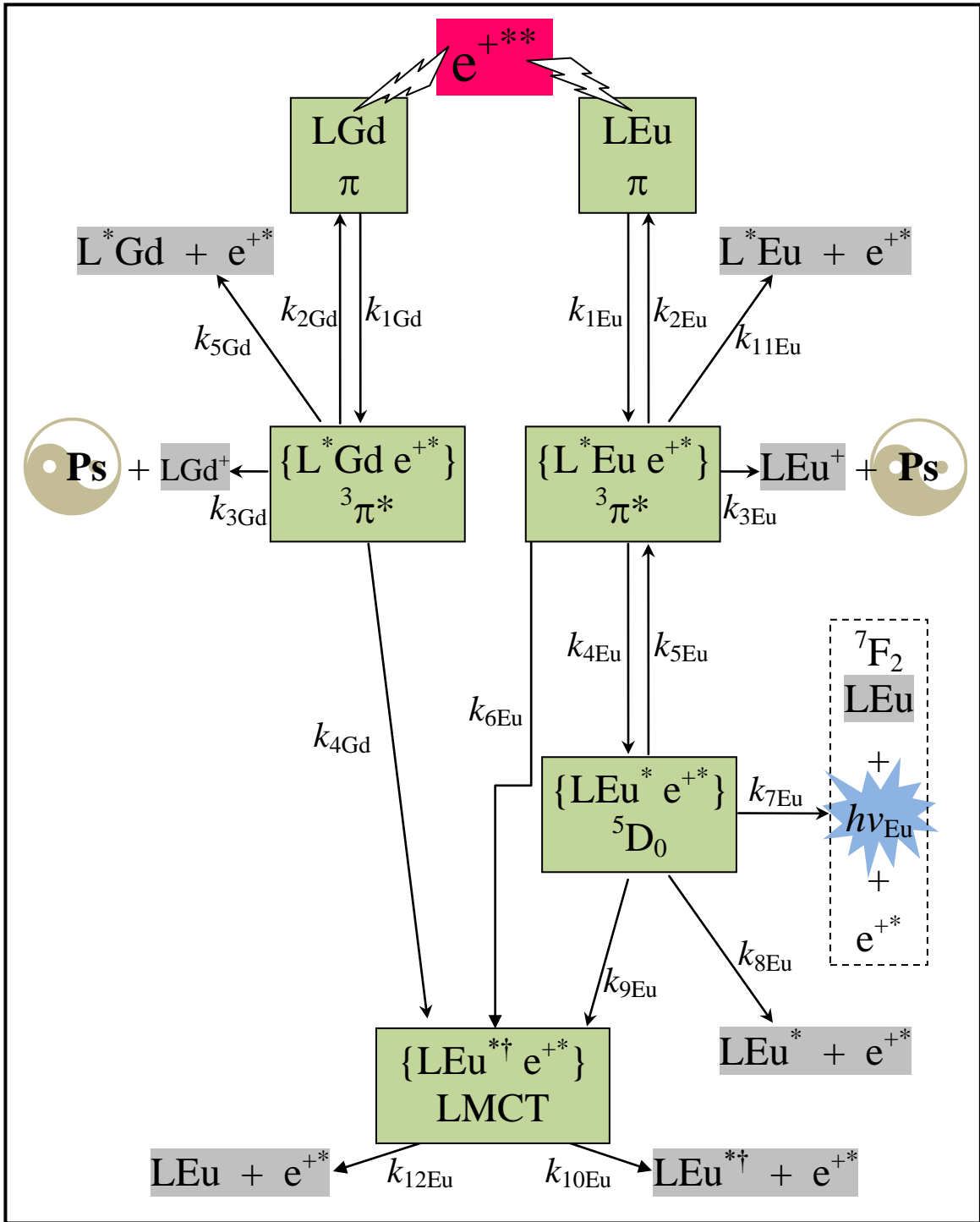
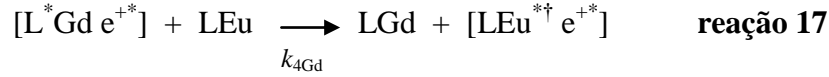


FIGURA 63: Esquema cinético do mecanismo de formação de Ps nas soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, a partir da interação entre um pósitron e um elétron excitado do ligante, explicitando processos que levam à inibição da formação de Ps

Nas soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, a formação de Ps depende apenas da espécie L^*Gd , cuja vida média é reduzida pelo $Eu(dpm)_3$ através da transferência de carga $dpm \rightarrow BTCLM$, que não é um processo reversível e pode ser representado pela reação abaixo:



Baseado na hipótese da transferência de carga ligante-BTCLM do $Eu(dpm)_3$ para justificar a inibição a formação de Ps com o aumento de x_{Eu} nas soluções sólidas, é possível escrever as seguintes equações cinéticas:

$$\frac{d[\{L^*Gde^{+*}\}]}{dt} = k'_{1Gd}[LGd] - \lambda_{\{L^*Gde^{+*}\}}[\{L^*Gde^{+*}\}] \quad \text{equação 30}$$

Onde

$$\lambda_{\{L^*Gde^{+*}\}} = \frac{1}{\tau_{\{L^*Gde^{+*}\}}} = \lambda^0_{\{L^*Gde^{+*}\}} + k_{4Gd}[LEu] \quad \text{equação 31}$$

$$\lambda^0_{\{L^*Gde^{+*}\}} = \frac{1}{\tau^0_{\{L^*Gde^{+*}\}}} = k_{2Gd} + k_{3Gd} + k_{5Gd} \quad \text{equação 32}$$

$$k'_{1Gd} = k_{1Gd}[e^{+**}] \quad \text{equação 33}$$

Aplicando a hipótese do estado estacionário, temos que $\frac{d[\{L^*Gde^{+*}\}]}{dt} = 0$, logo

$$k'_{1Gd}[LGd] - \lambda_{\{L^*Gde^{+*}\}}[\{L^*Gde^{+*}\}] = 0 \quad \text{equação 34}$$

e

$$\lambda_{\{L^*Gde^{+*}\}}[\{L^*Gde^{+*}\}] = k'_{1Gd}[LGd] \quad \text{equação 35}$$

Introduzindo as equações 31 e 32 na 35 obtemos

$$[\{L^*Gde^{+*}\}] = \frac{k'_{1Gd}[LGd]}{k_{2Gd} + k_{3Gd} + k_{5Gd} + k_{4Gd}[LEu]} \quad \text{equação 36}$$

e

$$[\{L^*Gde^{+*}\}] = \frac{k'_{1Gd}[LGd]}{\lambda_{\{L^*Gde^{+*}\}}^0 + k_{4Gd}[LEu]} \quad \text{equação 37}$$

Multiplicando o numerador e o denominador dessa equação pela vida média do estado excitado do ligante no sistema $[\{L^*Gde^{+*}\}]$ e definida na equação 32, obtemos

$$[\{L^*Gde^{+*}\}] = \frac{\tau_{\{L^*Gde^{+*}\}}^0 k'_{1Gd}[LGd]}{1 + k_{4Gd} \tau_{\{L^*Gde^{+*}\}}^0 [LEu]} \quad \text{equação 38}$$

O numerador da equação acima é uma constante e pode ser identificado como $[\{L^*Gde^{+*}\}]^0$, assim ela se torna uma equação de Stern-Volmer:

$$[\{L^*Gde^{+*}\}] = \frac{[\{L^*Gde^{+*}\}]^0}{1 + k[LEu]} \quad \text{equação 39}$$

Onde a constante de inibição é identificada como:

$$k = k_{4Gd} \tau_{\{L^*Gde^{+*}\}}^0 \quad \text{equação 40}$$

A equação 40 mostra que quanto maior a vida média do estado excitado do ligante, maior será a constante de inibição, ou seja, maior será a probabilidade dele sofrer supressão. Essa equação também mostra que a constante de inibição aumenta com a eficiência da transferência de carga do ligante para a BTCLM do Eu.

Ajustando-se os dados de EVMP das soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ com a equação de inibição total $I_3 = I_3^0/(1+kx_{Eu})$, foi obtida uma constante de inibição total $k = 3,7 \pm 0,2$. Esse resultado evidencia que o estado excitado do $\{L^*Gd e^{+*}\}$ sofre um “quenching” de sua vida média. Nas soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, dois processos reduzem diretamente a vida média do $\{L^*Tb e^{+*}\}$: a transferência de carga do ligante para a BTCLM do $Eu(dpm)_3$ e a transferência energia ${}^3\pi^* \rightarrow {}^5D_4$ do ligante para o íon central Tb^{3+} , enquanto a transferência de energia $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ reduz indiretamente a a probabilidade de formação do do $\{L^*Tb e^{+*}\}$. Por outro lado, nas soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, apenas a transferência de carga ligante \rightarrow BTCLM do $Eu(dpm)_3$ é responsável pela redução da vida média do $\{L^*Gd e^{+*}\}$ e, conseqüentemente, pela inibição da formação de Ps. Como as soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ possuem mais mecanismos capazes de reduzir a vida média do $\{L^*Tb e^{+*}\}$, precursor direto da formação de Ps, isso pode explicar porque a constante de inibição total, $k = 5,6 \pm 0,2$, nas soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, é maior do que aquela nas soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$.

4 Conclusão

Neste trabalho foi investigada a formação de positrônio (Ps) em complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ e em misturas mecânicas e soluções sólidas binárias de fórmula geral $\text{Ln}_1\text{Ln}_2(\text{dpm})_3$, onde Ln1 corresponde aos íons Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , e Ln2 corresponde aos íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Yb^{3+} .

Medidas de EVMP e EARAD mostraram que todos os complexos formam quantidades significativas de Ps exceto o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

Medidas de EVMP, EARAD, Mössbauer e luminescência no $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, a 80 e 295 K, sugerem que os modelos do spur e da deslocalização eletrônica intramolecular não explicam satisfatoriamente os dados obtidos experimentalmente. Apesar dos resultados confirmarem a influência da banda de transferência de carga ligante-metal (BTCLM) de baixa energia no processo de formação de Ps, os resultados obtidos a 80 K sugerem haver outros mecanismos, ainda desconhecidos, envolvidos na ausência de formação de Ps no $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

O $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ forma uma quantidade significativa de Ps, o que é um resultado surpreendente. Como o $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ forma pouco Ps, esperava-se que o $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ também formasse pouco Ps devido à similaridade entre a configuração eletrônica e o potencial de redução dos íons Yb^{3+} e Eu^{3+} . No entanto, não foi possível propor uma explicação para esse resultado.

Nas soluções sólidas e misturas mecânicas de fórmula geral $\text{Ln}_1\text{Ln}_2\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, o I_3 decresce com o aumento da concentração de Eu^{3+} , tanto nas misturas mecânicas quanto nas soluções sólidas, evidenciando que o íon Eu^{3+} se comporta como um inibidor da formação de Ps nas soluções sólidas.

Os resultados de EVMP e EARAD indicaram que os sistemas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ formam soluções sólidas, uma vez que são constituídos por complexos isomorfos, enquanto nos sistemas $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ não houve formação de solução sólida devido ao fato dos complexos terem estruturas cristalinas diferentes.

A vida média do *o*-Ps permaneceu relativamente constante nas soluções sólidas com o aumento da concentração de Eu^{3+} , indicando não haver “quenching” de Ps nesses sistemas. No entanto, medidas de EVMP a 80 K para os complexos $\text{Gd}(\text{dpm})_3$, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, $\text{Tb}(\text{dpm})_3$, e nas soluções sólidas de fórmula geral $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, indicaram uma

redução da vida média do *o*-Ps comparativamente com os dados obtidos a 295 K, o que pode ser atribuído a uma contração do sistema a baixa temperatura, favorecendo a aniquilação pick-off. Ambas as soluções sólidas, assim como os complexos isolados, apresentaram I_3 a 80 K consideravelmente inferiores aos obtidos a 295 K. Apesar desse resultado ser de difícil interpretação pelo modelo de spur, não há no momento informações suficientes para se propor uma explicação consistente.

As constantes de inibição total, k , obtidas a 295 K para as soluções sólidas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$, apresentaram valores relativamente baixos, assim como ocorre em algumas soluções sólidas de metais de transição. Os valores de k a 80 K para as soluções sólidas $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ e $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ não apresentaram um efeito significativo da temperatura no k destes sistemas, sendo necessário mais estudos para determinar como os parâmetros tipo de ligante, íon metálico e temperatura influenciam os valores de k .

Medidas de luminescência de soluções sólidas $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ evidenciaram uma correlação linear entre a supressão da luminescência do Tb^{3+} e a inibição de formação de Ps, onde ambos crescem com o aumento da concentração de Eu^{3+} no sistema. Atribuiu-se esse fato a um processo de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e à presença da BTCLM $\text{dpm} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ como um importante canal de supressão de luminescência no Eu^{3+} , assim como um importante canal de inibição de formação de Ps. Na fotoluminescência a energia é transferida para o Eu^{3+} , a partir do Tb^{3+} , e em seguida, transferida para a BTCLM $\text{dpm} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, suprimindo a luminescência. Postula-se também a existência de um processo direto de transferência de energia dos estados excitados do íon Tb^{3+} para a BTCLM $\text{dpm} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

A correlação entre a inibição da formação de Ps e a redução do tempo de vida do nível excitado $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} não pode ser explicada pelo modelo do spur. Dessa forma, foi proposto um mecanismo cinético correlacionando o tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} e a quantidade de Ps formado. O mecanismo cinético proposto mostra que o aumento da vida média do estado excitado $^3\pi^*$ do ligante, ou o aumento da vida média do estado excitado $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} , leva a um aumento da intensidade relativa de formação de Ps, demonstrando que as informações obtidas das espectroscopias de luminescência resolvida no tempo e de aniquilação de pósitrons no estudo de compostos luminescentes e suas soluções sólidas podem fornecer informações relevantes para se compreender o mecanismo de formação do Ps.

O mecanismo proposto sugere a participação de estados excitados na formação de Ps, o que está de acordo com o modelo ressonante. Por outro lado, vários processos que competem com a reação de formação de Ps podem ocorrer, como proposto pelo modelo de spur. De forma semelhante à equação tipo Stern-Volmer, o mecanismo proposto explica o comportamento observado de inibição de formação de Ps nas soluções sólidas.

Para as soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, elaborou-se um mecanismo cinético análogo ao desenvolvido para as soluções sólidas $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$. No entanto, nas soluções sólidas de Gd^{3+} , não há transferências de energia ligante $\rightarrow Gd^{3+}$ ou $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. Dessa forma, foi proposto uma transferência direta de carga do estado excitado $^3\pi^*$ do dpm para a BTCLM do $Eu(dpm)_3$. A partir desse mecanismo, uma equação tipo Stern-Volmer foi deduzida.

Ajustando-se a equação de inibição total Stern-Volmer aos dados de EVMP das soluções sólidas $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ e $Tb_{1-x}Eu_x(dpm)_3$, foi obtida uma constante de inibição total $k = 3,7 \pm 0,2$ para o sistema contendo Gd^{3+} , valor inferior ao k da das soluções sólidas contendo Tb^{3+} ($k = 5,6 \pm 0,2$). Esse resultado está de acordo com o esperado a partir do mecanismo cinético de formação de Ps proposto, uma vez que o sistema contendo Tb^{3+} possui três vias capazes de reduzir a vida média do precursor direto de formação de Ps, enquanto nos sistemas contendo Gd^{3+} apenas um processo reduz a vida média do precursor direto de formação de Ps.

Os resultados apresentados nesse trabalho indicam que os mecanismos de formação de Ps ainda não são bem conhecidos, uma vez que o modelo do spur, o mais utilizado pela comunidade científica, não explica satisfatoriamente alguns resultados obtidos recentemente. A aplicação deste modelo de formação de Ps a novos experimentos e a sistemas já estudados levará a consolidação deste modelo na comunidade científica.

REFERÊNCIAS

ACHE, H. J. *Angew. Chem.* v. 84, p. 234, 1972.

AN, Y.; SCHRAMM, G. E. ; BERRY, M. T. Ligand-to-metal charge-transfer quenching of the $\text{Eu}^{3+}({}^5\text{D}_1)$ state in europium-doped tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)gadolinium (III). *J. Lumin.* v. 97, p. 7, 2002.

ANDERSON, C. D. The Positive Electron *Phys. Rev.*, v. 43, p. 491, 1933.

BERKOOZ, O.; MALAMOUD, M.; SHTRIKMAN, S. *Solid State Commun.* v. 6, p. 185, 1968.

BERRY, M. T.; MAY, P. S.; XU, H. Temperature dependence of the $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0$ lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-Heptanedionato). *J. Phys. Chem.* v. 100, p. 9216-9222, 1996.

BICALHO, S. M. C. M. **Reflexões sobre o comportamento do pósitron em alguns sólidos moleculares.** Tese (Doutorado) - Departamento de Química - ICEX , UFMG, Belo Horizonte, 1988.

BHAUMIK, M.L.; El-Sayed, M.A. Mechanism and rate of the intramolecular energy transfer process in rare-earth chelates. *J. Chem. Phys.*, v. 42, p. 787, 1965.

BINNEMANS, K. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* v. 35, p. 107-272, 2005.

BRADLEY, D. C.; GHOTRA, J. S.; HART, F.A. Low co-ordination numbers in lanthanide and actinide compounds. Part I. The preparation and characterization of tris{bis(trimethylsilyl)-amido}lanthanides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, v. 10, p. 1021-1023, 1973.

BRADLEY, D. C.; GHOTRA, J. S.; HART, F. A.; HURSTHOSE, M. B.; RAITHBY, P. R. The peroxo-group as a doubly bidentate bridging ligand in five-co-ordinate lanthanide complexes. *J. Chem. Commun.*, v. 2, p. 40-41, 1974.

BUONO-CORE, G. F.; LI, H.; MARCINIAK, B. *Coord. Chem. Rev.* v. 99, p. 55, 1990.

BURDETT, J. L.; ROGERS, M. T. 1964. *J. Am. Chem. Soc.* v. 86, p. 2105.

CARLOS, L. D.; FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* v.19 (2), p. 299-3017, 2008

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 . Argonne National

Laboratory Report, sem número, 1977.

CARVALHO, C. F. **Estudo de misturas e soluções sólidas binárias envolvendo β -dicetonatos da coluna IIIA com β -dicetonatos de Co(III), Cr(III) e Fe(III) através da técnica de espectroscopia de vida média do pósitron.** Tese (Doutorado) - Departamento de Química - ICEX, UFMG, Belo Horizonte, 1992.

COTTON, S.A.; HART, F.A.; HURSTHOUSE, M.B.; WELCH, A.J. Preparation and molecular structure of a σ -bonded lanthanide phenyl. **J. Chem. Soc.**, v. 22, p. 1225-1226, 1972.

CROSBY, G. A.; KASHA, M.; Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates. **Spectrochim. Acta** v. 10, p. 377-382, 1958.

CROSBY, G. A.; WHAN, R.E., ALIRE, R. M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. **J. Chem. Phys.** v. 34, p. 743, 1996.

DEUTSCH, M. Three-quantum decay of positronium. **Phys. Rev** v. 83, p. 866-867, 1951.

DIRAC, P. A. M. **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 26, p. 361, 1930.

EISENTRAUT, K. J.; SIEVERS, R. E. Volatile rare earth quelates. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 87, p. 5254, 1965.

ELDRUP, M.; LIGHTBODY, D. SHERWOOD, J. N. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid. **Chem. Phys.** v. 63, p. 51, 1981

EMSLEY, J. **Struct. Bonding** v. 57, p. 147, 1984

ENDO, K.; FURUKAWA, M.; YAMATERA, H.; SANO, H. Annihilation of positron and positronium in benzene solutions of lanthanoid dipivaloylmethanates. **Bulletin of the chemical society of Japan** v. 51 (9), p. 2566-2568, 1978.

ERASMUS, C. S.; BOEYENS, J. C. Crystal structure of the praseodymium β -diketonate of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione, $\text{Pr}_2(\text{thd})_6$. **Acta Crystallogr.** v. B26, p. 1843, 1970.

FAUSTINO, W. M.; MALTA, O, L.; de SÁ, F. G. Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: A theoretical approach **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 054109, 2005.

FAUSTINO, W. M.; MALTA, O, L; de SÁ, F. G. Theoretical modeling of thermally activated luminescence quenching through charge transfer states in lanthanide complexes. **J. Chem. Phys. Lett.**, v. 429, p. 595-599, 2006(a).

FAUSTINO, W. M.; de SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; MAGALHÃES, W. F.; MACHADO, J. C. Positron Annihilation in triphenylphosphine oxide complexes: Positronium inhibition mechanism involving excitation of charge transfer states. **Chemical. Physics. Letters.** v. 452, p. 249-252, 2008.

FAUSTINO, W. M.; de SÁ, G.F.; MALTA, O. L.; SOARES, M.C.F.; WINDMÖLLER, D.; MACHADO, J. C. Positronium formation in europium(III) coordination compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 424, p. 63-65, 2006(b).

FERREL, R. A. Ortho-Parapositronium quenching by paramagnetic molecules and ions. **Phys. Rev.** v. 110, p. 1355-1357, 1958.

FULGÊNCIO, F.; OLIVEIRA, F. C.; IVASHITA, F. F.; PAESANO, A.; WINDMÖLLER, D.; MARQUES-NETTO, A.; MAGALHÃES, W. F.; MACHADO, J. C. Solid Eu(III) complexes studied by positron annihilation, optical and Mössbauer spectroscopies: insights on the positronium formation mechanism. **Spectrochimica Acta A**. V. 92, p. 415-418, 2012.

FULGÊNCIO, F. ; OLIVEIRA, F. C.; WINDMÖLLER, D.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; de SÁ, G. F.; MAGALHÃES, W. F.; MACHADO, J. C. Evidence of the participation of electronic excited states in the mechanism of positronium formation in substitutional Tb_{1-x}Eu_x(dpm)₃ solid solutions studied by optical and positronium annihilation spectroscopies. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 14, p.9996-10007, 2012.

GOLDANSKII, V. I.; FIRSOV, V. G. **Ann. Rev. Phys. Chem.** v. 22, p. 209, 1971.

GOWOREK, T. **Phys. Stat. Sol.** v.9, p.511, 1987.

Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 35, Ed. GSCHNEIDER, K. A.; BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. North Holland, Elsevier B.V. 2005.

ITO, Y.; ZHANG, Z. **Mat. Sci. Forum**. v. 105-110, p. 1601, 1992.

ITO, Y. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v. 210, p. 327, 1996.

JEAN, Y. C.; ACHE, H. **J. Am. Chem. Soc.** v. 99, p. 1623, 1977.

JEAN, Y. C.; MALLON, P. E.; SCHRADER, D. M. **Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry**, World Scientific Publishing Company, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong, March 31, 2003, ISBN-10: 9812381449, ISBN-13: 978-9812381446.

JIANG, Y.; SONG, H.; LI, L. BAO, W.; MENG, G. Synthesis and characterization of Sm(DPM)₃ used as precursor for MOCVD. **Journal of Crystal Growth**. v. 267, p.256–262, 2004

KELLY, J. J.; LAMBRECHT, R. M. **Positronium and Muonium Chemistry**. Washington, D. C.: Ed. H. J. Ache, 1978.

KIRKEGAARD, P.; ELDRUP, M. Positronfit extended: A new version of a program for analysing positron lifetime spectra. **Comp. Phys. Commun.**, v. 7, p. 401, 1974.

KIRKEGAARD, P.; ELDRUP, M.; MOGENSEN, O. E.; PEDERSEN, N. J. Program system for analysing positron lifetime spectra and angular correlation curves. **Comp. Phys. Commun.**, v. 23, p. 307-335, 1981.

KLEINERMAN, M. Energy migration in lanthanide chelates. **J. Chem. Phys.**, v. 51, p. 2370, 1969.

LEHN, J. M. **Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives**. Weiheim: VCH, Cap.13, 1995

Positron Annihilation, ed. STEWART, A. T.; ROELLING, L. Academic, New York, 1967.

MACHADO, J. C.; MAGALHÃES, W. F.; MARQUES-NETTO, A.; ABBE, J.Ch.; DUPLÂTRE, G. Application of annihilation lifetime spectroscopy to study N-benzoyl-N-phenyl hydroxylamine associations in solutions. **Chem. Phys. Lett.** v. 163, p. 140-144, 1989.

MACHADO, J. C.; CARVALHO, C. F.; MAGALHÃES, W. F. MARQUES-NETTO, A.; ABBE, J.Ch.; DUPLÂTRE, G. **Chem. Phys.** v. 170, p. 257-263, 1993.

MACHADO, J. C.; CARVALHO, C. F.; MAGALHÃES, W. F.; MARQUES NETTO, A.; DUPLÂTRE, G.; ABBÉ, J. C. Positron Anihhilation Study on Solid Solutions and Mixtures using Lifetime Spectroscopy Technique. **Materials Science Forum**, Suíça, v. 105, p. 1645-1648, 1992.

MACHADO, J. C.; PORTO. A. O.; CARVALHO, C. F.; MAGALHÃES, W. F.; MARQUES NETTO, A. Positron Anihhilation Studies in binary solid solutions of metal beta-diketonates, using lifetime and Doppler broadening spectroscopies, **journal de physique IV**, v. 3, p.201-203, 1993.

MAGALHÃES, W. F.; ABBE, J.Ch.; DUPLÂTRE, G. Formation of Positronium and Kinetics of its quenching reactions in benzene solutions. **Chem. Phys.** v. 136, p. 141-149, 1989.

MAGALHÃES, W. F.; ABBE, J.Ch.; DUPLÂTRE, G. **Struct. Chem.** 2, v. 191, p. 399-408, 1991.

MAGALHÃES, W. F.; PORTO, A. O.; MACHADO, J. C.; DUPLÂTRE, G. Positron and Positronium Chemistry in Solid Solutions of Metal Dipivaloylmethanates: High Efficiency Spin Conversion. **Materials Science Forum**. v. 175, p. 719-722, 1995.

MARQUES-NETTO, A. **Química Nova** 1. p. 10, 1987.

MARQUES-NETTO, A.; CARVALHO, C. F.; ALVES DE CARVALHO, C. A.; SINISTERRA, R. D.; BRITO, H. F.; MACHADO, J. C. Positronium formation in lanthanide(III) trifluoroacetate with 3-picoline-N-oxide compounds. **Chem. Phys. Lett.**, v. 333, p. 371, 2001.

MARQUES-NETTO, A.; MÁXIMO BICALHO, S. M. C.; MACHADO, J. C.; FANTINE, E. O.; ABBÉ, J. Ch.; DUPLÂTRE, G. Positron annihilation studies in lanthanide tris-acetylacetonates. **Chem. Phys. Lett.**, v. 141, p. 198-200, 1987.

MARQUES-NETTO, A. ; KLEIN, S. I. ; BARBIERI, S. ; MAURO, A. E. ; MAGALHÃES, W. F. ; MACHADO, J. C. Positron annihilation studies on some metallic complexes. **Materials Science Forum**, v. 105-170, p. 1653-1656, 1992.

MARQUES-NETTO, A.; SILVA, M. E. S. R.; MACHADO, J. C.; MÁXIMO BICALHO, S. M. C.; ABBÉ, J. Ch.; DUPLÂTRE, G. Positron annihilation studies in solid lanthanide trisdipivaloylmethanates [Ln(dpm)₃]. In: **Positron Annihilation-8**, World Sci. Publ. Co., Singapore, p. 815, 1989.

McGERVERY, J. D.; BENEDETTI, S. **Phys. Rev.**, v. 114, n. 2, p. 495, 1959.

MODE, V. A.; SMITH, G. S. J. **Inorg. Nucl. Chem.** v. 31, p. 1857, 1969.

MOELLER, T. **Comprehensive Inorganic Chemistry - vol.4, The Chemistry of the Lanthanides**, Chapman & Hall, Ltd. London, p. 171, 1973.

MOGENSEN, C. E. **J. Chem. Phys.** v. 60, p. 998, 1974.

MOGENSEN, O. E. Spur reaction of positronium formation. **J. Chem. Phys.**, v. 60, n. 3, p. 998, 1974.

MOGENSEN, O. E. **Chem. Phys. Lett.** v. 65, p. 511, 1979.

MOHOROVIC, S. **Astron. Nachr.**, v. 253, p. 94, 1934.

MOSELEY, P. T. MTP (Med. Tech. Pucl. Co.) **Int. Rev. Sci.**: Ser Two, v. 7, p. 65, 1975.

NAKAGAWA, F. T.; DE SÁ, J. E. M.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F.; TEOTÔNIO, E. E. **Estudos espectroscópicos de sais de 2-tenoiltrifluoracetato de urânio dopados com Eu(III)**, 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

OLIVEIRA, F. C.; DENADAI, A. M. L.; GUERRA, L. D. L.; FULGÊNIO, F. H.; WINDMÖLLER, D.; SANTOS, G. C.; FERNANDES, N. G.; YOSHIDA, M. I.; DONICCI, C. D.; MAGALHÃES, W. F.; MACHADO, J. C. Positronium formation studies in crystalline molecular complexes: triphenylphosphine oxide – acetanilide. **Journal of Molecular Structure**. v. 1037, p. 1-8, 2013

ORE, A.; POWELL, J. L. **Phys. Rev.** v. 75, p. 1696, 1949

OSHTRAKH, M. I.; KOPELYAN, E. A.; SEMIONKIN, V. A. **Nucl. Instr. Meth. B** v. 131 p. 226-231, 1997.

PASKEVICH, K.I., SALOUTIN, V.I., POSTOVK, I.Ya., Fluorine-containing β -diketones. **Russian Chem. Rev.** v. 50, p. 180, 1981.

PASKO, S.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; ABRUTIS, A.; VAISSERMANN, J. Synthesis and molecular structures of cobalt(II) β -diketonate complexes as new MOCVD precursors for cobalt oxide films. **Polyhedron**, v. 23, p. 735, 2004.

PORTO, A. O. **Estudo de soluções sólidas de complexos metálicos de β -dicetonatos através das técnicas de aniquilação de pósitrons**. Tese (Doutorado) - Departamento de Química - ICEX , UFMG, Belo Horizonte, 1994.

PORTO, A. O.; MAGALHÃES, W. F.; MACHADO, J. C. Inhibition of positronium formation and its quenching reactions in binary solid solutions and mixtures of metal tris-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate (dpm) complexes **Chem. Phys. Lett.** v. 266, p.329-334, 1997.

PORTO, A. O.; MAGALHÃES, W. F.; CARVALHO, C. F.; MACHADO, J. C. **J. of Radioanal. And Nucl. Chem., Articles.**, v. 198, p. 151-158, 1995.

PORTO, A. O.; MAGALHÃES, W. F.; FERNANDES, N. G.; MACHADO, J. C. **Chem. Phys.** v. 221, p. 199-208, 1997.

PORTO, A. O.; MARQUES-NETTO, A.; MAGALHÃES, W. F.; CARVALHO, C. F.; MACHADO, J. C. **Journal de Physique IV**. v. 3, p.205, 1993.

de SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. D.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA, E. F. Luminescence and structure of europium compounds. **Coord. Chem. Rev.** v. 196, p. 165-195, 2000.

SANTOS, J. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; TRINDADE, M. F. S.; ARAÚJO, A. S.; FERNANDES Jr, V. J.; SOUZA, A. G. Kinetic study of dipivaloylmethane by Ozawa method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 75, p. 591–597, 2004

SILVA JÚNIOR, F. A. **Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfonóxidos**. Dissertação (mestrado) - Departamento de Química – Centro de ciências exatas e da natureza, UFPA, João Pessoa, 2011.

SINHA, S. P. **Structure and Bonding**, v. 25, p. 69, 1976.

SKOPENKO, V.V.; AMIRKhanov, V. M.; YU SLIVA, T.; VASILCHENCKO, I. S.; ANPILOVA, E. L.; GARNOVSKII, A. D. **Russian Chem. Rev.** v. 73, p. 737, 2004.

SONG, H.; JIANG, Y.; XIA, C.; MENG, G.; PENG, D. Synthesis and characterization of volatile metal b-diketonate chelates of M(DPM)_n (M=Ce, Gd, Y, Zr, n=3,4) used as precursors for MOCVD. **Journal of Crystal Growth**. v. 250, p.423-430, 2003.

SOUZA, A. G.; TAVARES, M. L. A.; MELO, D. M. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; ESPÍNOLA, J. G. P.; AIROLDI, C. **J. Therm. Anal. Cal.**, v. 67, p. 351, 2002.

TAO, S. J. **Journal of Chemical Physics** v. 56, p. 5499, 1972.

TANG, Y.; TANG, K.; ZHANG, J.; SU, C.; LIU W., TAN, M. Crystal structures and luminescent properties of the lanthanide picrate complexes with an amide-type tripodal ligand Inorganic. **Chemistry Communications**. v. 8, p.1018–102, 2005.

- TAYLOR, R. D.; FARRELL, J. N. J. *Appl. Phys.* V. 61, n° 8, P. 3669-3670, 1987.
- THOMPSON, L. C.; GSCHEIDNER, K. A.; EYRING, L. **Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1979.
- TRUMPY, G. *Phys. Rev.*, v. 18, n. 3, p. 668, 1980.
- VAN VLECK, J. H. *J. Chem. Phys.*, v. 41, p. 67, 1937.
- VILLIERS, J. P. R. ; BOEYENS, J. C. A. Crystal Structure of Tris-(2,2,6,6-tetramethylheptane-2,5-dionato) Erbium(III). *Acta Cryst.* v. B28, p. 2335, 1972.
- WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *J. of Chem. Phys.*, v. 10, p. 214, 1942.
- VIGATO, P. A.; PERUZZO, V.; TAMBURINI, S. *Coord. Chem. Ver.* v. 253, p. 1099, 2009.
- WENHUI, S.; XIAOXIANG, L.; MINGZHI, J.; WEIMING, X.; DAIMING, W.; MILAN, L. *Physical Review B* 37, n° 1, p. 35-37, 1988
- WHAN, R.E.; CROSBY, G. A. Luminescence studies of rare earth complexes: benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates. *J. Mol. Spectrosc.*, v. 8, p. 315-327, 1962.
- ZHANG, Z.; ITO, Y. *J. Chem. Phys.*, v. 93 (2), p. 1021-1029, 1990.

ANEXOS

ANEXO 1 – Resultados de EVMP e EARAD das soluções sólidas e misturas mecânicas

Resultados de EVMP e EARAD para o sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$

TABELA 22
Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	I_4 / %	I_3 / %	I_2 / %	FWHM/ keV
0,100	$3,3 \pm 0,4$	$1,12 \pm 0,10$	$0,39 \pm 0,02$	$6,8 \pm 1,7$	$30,7 \pm 1,2$	$40,1 \pm 1,5$	$2,80 \pm 0,02$
0,200	$3,3 \pm 0,3$	$1,08 \pm 0,07$	$0,34 \pm 0,13$	$6,1 \pm 1,2$	$25,5 \pm 1,7$	$47,02 \pm 1,9$	$2,83 \pm 0,02$
0,300	$3,2 \pm 0,4$	$1,15 \pm 0,17$	$0,38 \pm 0,02$	$4,6 \pm 1,5$	$18,7 \pm 1,3$	$55,5 \pm 2,0$	$2,89 \pm 0,02$
0,400	$3,8 \pm 0,4$	$1,10 \pm 0,18$	$0,37 \pm 0,02$	$5,8 \pm 1,2$	$15,3 \pm 2,1$	$60,0 \pm 3,1$	$2,92 \pm 0,02$
0,500	$3,7 \pm 0,2$	$1,17 \pm 0,10$	$0,37 \pm 0,01$	$4,5 \pm 0,6$	$11,6 \pm 0,7$	$64,9 \pm 1,5$	$2,95 \pm 0,02$

TABELA 23
Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos
Sm(dpm)₃ e Eu(dpm)₃ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$
0,100	$3,0 \pm 1,0$	$1,23 \pm 0,18$	$0,41 \pm 0,07$	$3,2 \pm 0,7$	$33,8 \pm 2,4$	$34,2 \pm 3,9$
0,300	$3,1 \pm 0,5$	$1,11 \pm 0,13$	$0,37 \pm 0,02$	$6,2 \pm 0,6$	$26,8 \pm 1,5$	$40,9 \pm 2,0$
0,500	$3,7 \pm 0,6$	$1,20 \pm 0,09$	$0,37 \pm 0,02$	$6,21 \pm 1,0$	$20,7 \pm 1,9$	$50,9 \pm 1,0$

Resultados de EVMP e EARAD para o sistema $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$

TABELA 24
Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas
 $Gd_{1-x}Eu_x(dpm)_3$ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	I_4 / %	I_3 / %	I_2 / %	FWHM/ keV
0,05	$3,1 \pm 0,6$	$1,22 \pm 0,15$	$0,44 \pm 0,04$	$6,0 \pm 2,9$	$32,6 \pm 2,4$	$32,5 \pm 3,5$	$2,80 \pm 0,02$
0,100	$3,3 \pm 0,7$	$1,12 \pm 0,16$	$0,41 \pm 0,04$	$4,2 \pm 1,3$	$28,3 \pm 1,7$	$37,5 \pm 3,2$	$2,85 \pm 0,02$
0,150	$3,1 \pm 0,8$	$1,06 \pm 0,10$	$0,41 \pm 0,02$	$5,6 \pm 1,7$	$25,3 \pm 2,0$	$41,8 \pm 2,4$	$2,91 \pm 0,02$
0,200	$3,2 \pm 0,9$	$1,06 \pm 0,11$	$0,38 \pm 0,03$	$5,2 \pm 1,5$	$23,8 \pm 1,3$	$44,0 \pm 2,2$	$2,95 \pm 0,02$
0,300	$3,5 \pm 0,6$	$1,06 \pm 0,12$	$0,36 \pm 0,02$	$3,8 \pm 1,1$	$19,8 \pm 2,0$	$52,0 \pm 1,9$	$2,99 \pm 0,02$
0,400	$3,3 \pm 0,7$	$1,07 \pm 0,12$	$0,36 \pm 0,01$	$2,9 \pm 1,6$	$16,4 \pm 2,0$	$60,8 \pm 1,8$	$3,02 \pm 0,02$

TABELA 25
Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos
Gd(dpm)₃ e Eu(dpm)₃ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$
0,100	$3,1 \pm 0,8$	$1,18 \pm 0,12$	$0,43 \pm 0,03$	$5,8 \pm 3,0$	$34,4 \pm 1,5$	$32,4 \pm 3,3$
0,200	$3,7 \pm 1,7$	$1,16 \pm 0,14$	$0,40 \pm 0,03$	$5,6 \pm 2,6$	$30,6 \pm 1,5$	$38,0 \pm 2,3$
0,300	$3,2 \pm 0,5$	$1,12 \pm 0,12$	$0,38 \pm 0,03$	$6,1 \pm 2,7$	$28,4 \pm 1,5$	$39,3 \pm 2,3$
0,400	$3,6 \pm 1,6$	$1,12 \pm 0,16$	$0,37 \pm 0,02$	$5,2 \pm 2,5$	$23,3 \pm 1,5$	$48,1 \pm 1,6$
0,500	$3,5 \pm 0,3$	$1,19 \pm 0,07$	$0,37 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,6$	$21,5 \pm 1,5$	$51,8 \pm 1,6$

Resultados de EVMP e EARAD para o sistema Tb_{1-x}Eu_x(dpm)₃

TABELA 26

**Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas
Tb_{1-x}Eu_x(dpm)₃ - análises de EVMP com 4 componentes**

<i>x_{Eu}</i>	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	I_4 / %	I_3 / %	I_2 / %	FWHM/ keV
0,025	2,8 ± 0,4	1,10 ± 0,06	0,37 ± 0,02	8,6 ± 1,8	41,6 ± 1,0	26,5 ± 1,3	3,13 ± 0,02
0,050	3,0 ± 0,2	1,14 ± 0,04	0,37 ± 0,02	7,6 ± 1,2	40,6 ± 1,1	29,1 ± 1,1	3,15 ± 0,02
0,075	2,9 ± 0,8	1,12 ± 0,09	0,35 ± 0,05	7,9 ± 3,0	35,9 ± 1,7	32,4 ± 2,1	3,18 ± 0,02
0,100	3,7 ± 0,6	1,10 ± 0,05	0,4 ± 0,1	6,2 ± 1,1	32,6 ± 1,0	39,8 ± 1,0	3,22 ± 0,02
0,150	3,4 ± 0,4	1,05 ± 0,04	0,39 ± 0,02	5,0 ± 0,7	29,5 ± 1,5	44,5 ± 0,8	3,36 ± 0,02
0,200	3,4 ± 1,3	1,12 ± 0,14	0,38 ± 0,02	6,0 ± 2,9	26,4 ± 1,2	45,1 ± 1,5	3,26 ± 0,02
0,300	3,0 ±0,6	1,03 ± 0,08	0,36 ± 0,02	5,4 ± 1,9	20,9 ± 1,0	52,6 ± 1,9	3,32 ± 0,02
0,500	3,4 ± 0,9	1,02 ± 0,19	0,35 ± 0,01	4,8 ± 1,5	14,0 ± 1,4	65,4 ± 2,4	3,40 ± 0,02
0,700	4,6 ± 2,9	1,84 ± 0,21	0,342 ± 0,009	3,4 ± 1,0	9,8 ± 0,7	74,2 ± 3,1	3,44 ± 0,02

TABELA 27
Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos
Tb(dpm)₃ e Eu(dpm)₃ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$
0,075	4,8 ± 1,0	1,19 ± 0,09	0,41 ± 0,02	2,1 ± 0,3	44 ± 1,4	27,3 ± 0,9
0,100	3,7 ± 1,6	1,13 ± 0,10	0,38 ± 0,03	5,6 ± 2,6	41,4 ± 1,0	25,1 ± 2,4
0,150	3,7 ± 1,4	1,21 ± 0,08	0,39 ± 0,03	3,1 ± 1,5	40,9 ± 1,5	24,7 ± 1,4
0,200	3,4 ± 0,8	1,22 ± 0,03	0,38 ± 0,01	3,0 ± 0,6	36,7 ± 1,0	36,1 ± 1,3
0,300	4,5 ± 0,2	1,20 ± 0,10	0,37 ± 0,02	4,3 ± 2,4	30,9 ± 1,4	42,6 ± 1,2
0,500	4,3 ± 0,9	1,22 ± 0,09	0,36 ± 0,01	3,1 ± 1,2	23,0 ± 0,6	52,7 ± 1,2
0,700	3,6 ± 0,8	1,17 ± 0,07	0,348 ± 0,008	3,0 ± 0,9	14,4 ± 0,8	63,5 ± 1,3

Resultados de EVMP e EARAD para o sistema $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$

TABELA 28
Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas
 $\text{Ho}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$	FWHM/ keV
0,050	$4,3 \pm 1,2$	$1,35 \pm 0,11$	$0,50 \pm 0,04$	$6,4 \pm 1,8$	$39,8 \pm 1,5$	$29,7 \pm 0,6$	$2,70 \pm 0,02$
0,075	$4,24 \pm 0,4$	$1,39 \pm 0,04$	$0,49 \pm 0,02$	$6,6 \pm 0,7$	$37,6 \pm 1,5$	$29,7 \pm 1,2$	-
0,150	$4,2 \pm 0,7$	$1,34 \pm 0,06$	$0,46 \pm 0,02$	$6,1 \pm 1,2$	$35,5 \pm 1,5$	$32,0 \pm 1,4$	$2,75 \pm 0,02$
0,200	$3,5 \pm 0,5$	$1,22 \pm 0,13$	$0,43 \pm 0,03$	$8,1 \pm 3,0$	$34,8 \pm 1,5$	$32,5 \pm 3,4$	$2,77 \pm 0,02$
0,300	$4,0 \pm 0,9$	$1,31 \pm 0,08$	$0,43 \pm 0,03$	$5,5 \pm 1,2$	$28,5 \pm 1,5$	$38,6 \pm 1,2$	$2,81 \pm 0,02$
0,500	$3,8 \pm 0,5$	$1,23 \pm 0,09$	$0,40 \pm 0,01$	$7,2 \pm 1,1$	$23,6 \pm 1,5$	$46,2 \pm 2,0$	$2,90 \pm 0,02$

TABELA 29
Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos
Ho(dpm)₃ e Eu(dpm)₃ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$
0,100	2,0 ± 0,4	1,20 ± 0,07	0,49 ± 0,02	4,8 ± 1,1	43,8 ± 1,5	27,1 ± 1,7
0,200	2,5 ± 0,4	1,18 ± 0,07	0,45 ± 0,02	6,4 ± 1,1	37,6 ± 2,6	29,0 ± 1,3
0,300	3,8 ± 1,1	1,24 ± 0,13	0,42 ± 0,03	2,1 ± 0,8	34,1 ± 2,0	35,7 ± 1,0
0,500	2,0 ± 0,5	1,34 ± 0,08	0,39 ± 0,02	4,8 ± 1,0	26,8 ± 1,9	47,0 ± 2,4

Resultados de EVMP e EARAD para o sistema $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$

TABELA 30
Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas
 $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$	FWHM/ keV
0,050	$2,4 \pm 0,4$	$1,17 \pm 0,06$	$0,44 \pm 0,04$	$8,5 \pm 4,3$	$39,6 \pm 1,9$	$21,4 \pm 1,2$	$2,70 \pm 0,02$
0,100	$2,8 \pm 0,3$	$1,19 \pm 0,04$	$0,38 \pm 0,02$	$7,1 \pm 1,2$	$36,0 \pm 1,7$	$27,5 \pm 1,4$	$2,69 \pm 0,02$
0,200	$3,6 \pm 0,4$	$1,23 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,04$	$5,8 \pm 0,8$	$32,2 \pm 2,1$	$34,9 \pm 1,0$	$2,74 \pm 0,02$
0,300	$4,0 \pm 0,6$	$1,32 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,7$	$27,1 \pm 1,4$	$42,3 \pm 0,9$	$2,78 \pm 0,02$
0,500	$3,8 \pm 0,9$	$1,28 \pm 0,16$	$0,37 \pm 0,01$	$4,2 \pm 1,8$	$15,7 \pm 0,5$	$59,7 \pm 1,8$	$2,84 \pm 0,02$

TABELA 31
Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos
Er(dpm)₃ e Eu(dpm)₃ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$
0,100	2,0 ± 0,6	1,32 ± 0,08	0,49 ± 0,04	5,4 ± 1,7	43,6 ± 0,3	26,4 ± 1,9
0,200	2,9 ± 1,0	1,35 ± 0,07	0,52 ± 0,03	2,8 ± 1,0	41,7 ± 1,0	27,3 ± 1,9
0,300	3,6 ± 1,1	1,25 ± 0,06	0,47 ± 0,03	4,5 ± 1,6	36,8 ± 1,2	28,4 ± 1,7
0,500	3,7 ± 0,8	1,22 ± 0,07	0,36 ± 0,02	3,4 ± 1,1	25,9 ± 1,5	24,7 ± 0,6

Resultados de EVMP e EARAD para o sistema $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$

TABELA 32
Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas
 $\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpm})_3$ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	I_4 / %	I_3 / %	I_2 / %	FWHM/ keV
0,100	$3,2 \pm 0,4$	$1,23 \pm 0,09$	$0,48 \pm 0,07$	$5,6 \pm 2,3$	$39,3 \pm 2,7$	$26,7 \pm 4,0$	$2,65 \pm 0,02$
0,300	$2,5 \pm 0,5$	$1,09 \pm 0,13$	$0,38 \pm 0,03$	$7,0 \pm 2,6$	$30,8 \pm 2,4$	$33,7 \pm 2,2$	$2,72 \pm 0,02$
0,500	$3,2 \pm 0,3$	$1,21 \pm 0,04$	$0,37 \pm 0,01$	$4,1 \pm 0,7$	$23,1 \pm 0,9$	$50,0 \pm 0,9$	$2,80 \pm 0,02$

TABELA 33
Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos
 $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ e $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	I_4 / %	I_3 / %	I_2 / %
0,100	$3,1 \pm 1,2$	$1,22 \pm 0,13$	$0,45 \pm 0,05$	$2,2 \pm 1,1$	$42,7 \pm 2,2$	$22,3 \pm 3,2$
0,300	$2,3 \pm 0,6$	$1,13 \pm 0,15$	$0,35 \pm 0,07$	$2,8 \pm 0,8$	$34,0 \pm 1,7$	$32,8 \pm 2,5$
0,500	$2,6 \pm 0,8$	$1,09 \pm 0,17$	$0,35 \pm 0,02$	$3,7 \pm 1,6$	$24,9 \pm 2,4$	$45,4 \pm 1,7$

Resultados de EVMP e EARAD para o sistema $Tb_{1-x}Gd_x(dpm)_3$

TABELA 34
Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas
 $Tb_{1-x}Gd_x(dpm)_3$ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$	FWHM/ keV
0,025	$4,0 \pm 0,3$	$1,28 \pm 0,10$	$0,45 \pm 0,03$	$10,0 \pm 1,2$	$27,2 \pm 1,5$	$35,5 \pm 1,7$	-
0,050	$3,6 \pm 0,9$	$1,22 \pm 0,75$	$0,44 \pm 0,02$	$9,6 \pm 1,2$	$31,3 \pm 1,5$	$32,1 \pm 2,2$	-
0,075	$4,1 \pm 0,4$	$1,30 \pm 0,06$	$0,46 \pm 0,02$	$8,2 \pm 1,2$	$34,5 \pm 1,5$	$29,1 \pm 0,8$	-
0,100	$3,9 \pm 0,3$	$1,30 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,03$	$10,3 \pm 1,7$	$30,1 \pm 1,5$	$31,4 \pm 2,4$	$2,67 \pm 0,02$
0,200	$3,9 \pm 0,3$	$1,25 \pm 0,09$	$0,46 \pm 0,03$	$9,9 \pm 1,1$	$28,1 \pm 1,5$	$33,8 \pm 2,1$	$2,67 \pm 0,02$
0,300	$3,7 \pm 0,4$	$1,21 \pm 0,11$	$0,43 \pm 0,04$	$12,0 \pm 1,7$	$30,9 \pm 1,5$	$29,5 \pm 2,5$	$2,68 \pm 0,02$
0,500	$4,1 \pm 0,6$	$1,26 \pm 0,16$	$0,45 \pm 0,04$	$9,6 \pm 2,0$	$30,4 \pm 1,5$	$31,6 \pm 3,5$	-
0,600	$3,8 \pm 0,3$	$1,22 \pm 0,08$	$0,44 \pm 0,02$	$10,4 \pm 1,4$	$31,1 \pm 1,5$	$30,2 \pm 2,4$	-

TABELA 35
Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos
Tb(dpm)₃ e Gd(dpm)₃ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$
0,100	4,4 ± 0,4	1,31 ± 0,08	0,51 ± 0,03	8,0 ± 1,2	31,4 ± 1,5	31,4 ± 1,9
0,200	4,3 ± 0,4	1,28 ± 0,07	0,50 ± 0,03	7,9 ± 1,0	32,5 ± 1,5	30,6 ± 2,0
0,300	4,0 ± 0,5	1,24 ± 0,09	0,49 ± 0,03	8,1 ± 1,5	33,5 ± 1,5	29,0 ± 2,6
0,600	4,2 ± 0,3	1,27 ± 0,07	0,49 ± 0,02	7,6 ± 0,9	33,0 ± 1,5	30,1 ± 2,0

Resultados de EVMP e EARAD para o sistema $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$

TABELA 36
Parâmetros de aniquilação EVMP e EARAD para soluções sólidas
 $\text{Er}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{dpm})_3$ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$	FWHM/ keV
0,150	$2,6 \pm 0,4$	$1,28 \pm 0,18$	$0,48 \pm 0,04$	$4,8 \pm 2,6$	$36,7 \pm 2,4$	$22,9 \pm 3,0$	$2,65 \pm 0,02$
0,200	$2,6 \pm 0,4$	$1,31 \pm 0,31$	$0,53 \pm 0,07$	$3,6 \pm 1,9$	$36,9 \pm 1,9$	$25,1 \pm 2,7$	$2,64 \pm 0,02$
0,300	$3,2 \pm 0,8$	$1,39 \pm 0,16$	$0,55 \pm 0,07$	$2,5 \pm 1,6$	$39,1 \pm 1,9$	$26,3 \pm 3,7$	$2,64 \pm 0,02$
0,500	$2,6 \pm 0,6$	$1,20 \pm 0,18$	$0,47 \pm 0,07$	$5,1 \pm 1,0$	$39,4 \pm 1,9$	$20,7 \pm 3,6$	$2,63 \pm 0,02$

TABELA 37
Parâmetros de aniquilação EVMP para as misturas mecânicas dos complexos
 $\text{Er}(\text{dpm})_3$ e $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ - análises de EVMP com 4 componentes

x_{Eu}	τ_4 / ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_4 / \%$	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$
0,100	$2,9 \pm 0,5$	$1,28 \pm 0,12$	$0,53 \pm 0,02$	$2,3 \pm 0,7$	$31,7 \pm 1,5$	$36,3 \pm 4,0$
0,300	$2,3 \pm 0,7$	$1,31 \pm 0,18$	$0,54 \pm 0,05$	$1,4 \pm 0,4$	$33,8 \pm 1,6$	$36,7 \pm 1,4$
0,500	$2,6 \pm 0,6$	$1,23 \pm 0,14$	$0,54 \pm 0,02$	$2,21 \pm 1,3$	$34,8 \pm 2,8$	$31,5 \pm 1,9$

ANEXO 2 – Espectros de absorção molecular na região do infravermelho

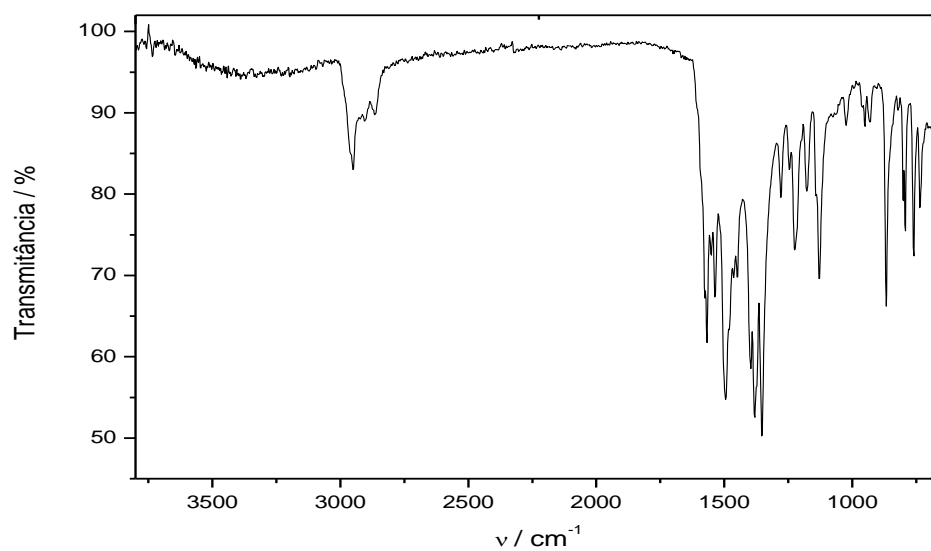


FIGURA 64: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $\text{Sm}(\text{dpm})_3$ sintetizado

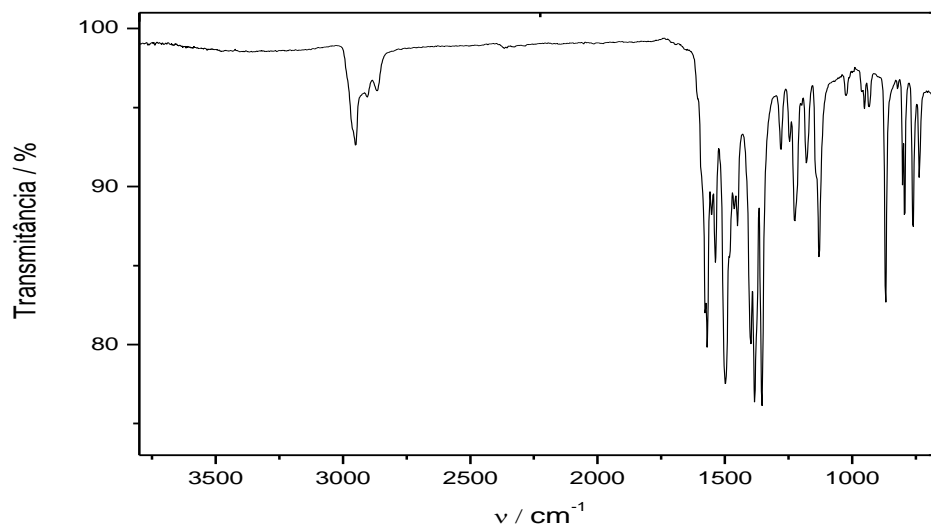


FIGURA 65: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Eu(dpm)₃ sintetizado

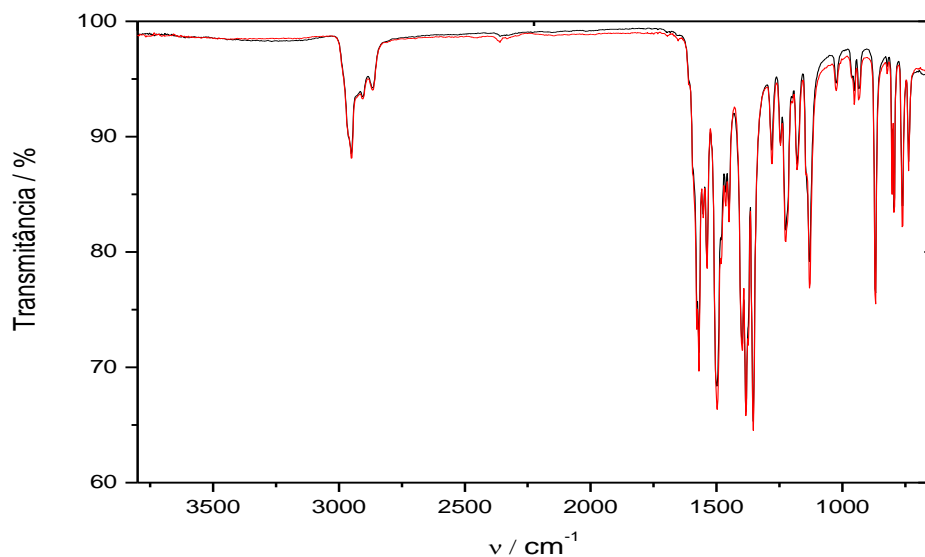


FIGURA 66: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Tb(dpm)₃ comercial (vermelho) e sintetizado (preto)

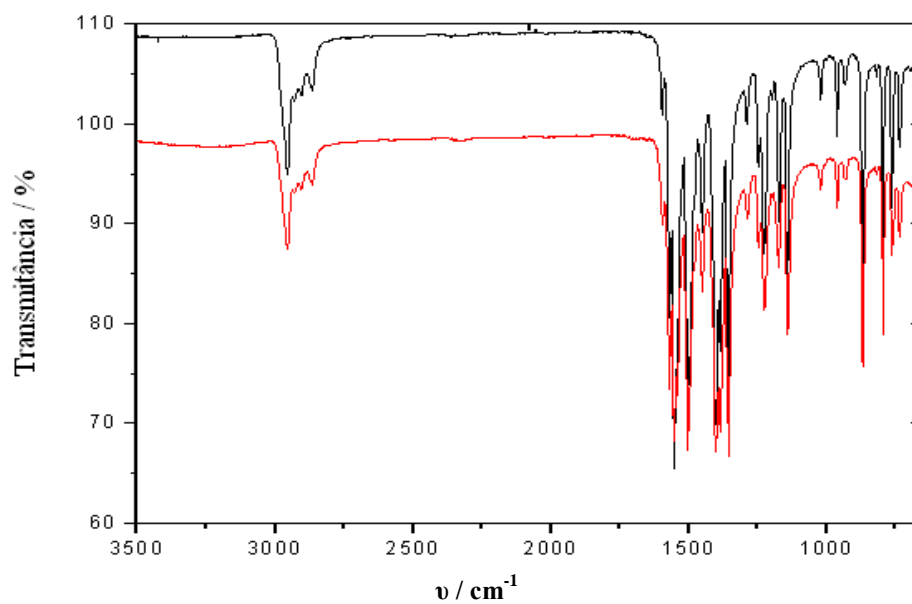


FIGURA 67: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $\text{Er}(\text{dpm})_3$ adquirido da Sigma-Aldrich (vermelho) e sintetizado (preto) estocados no dessecador, sob vácuo

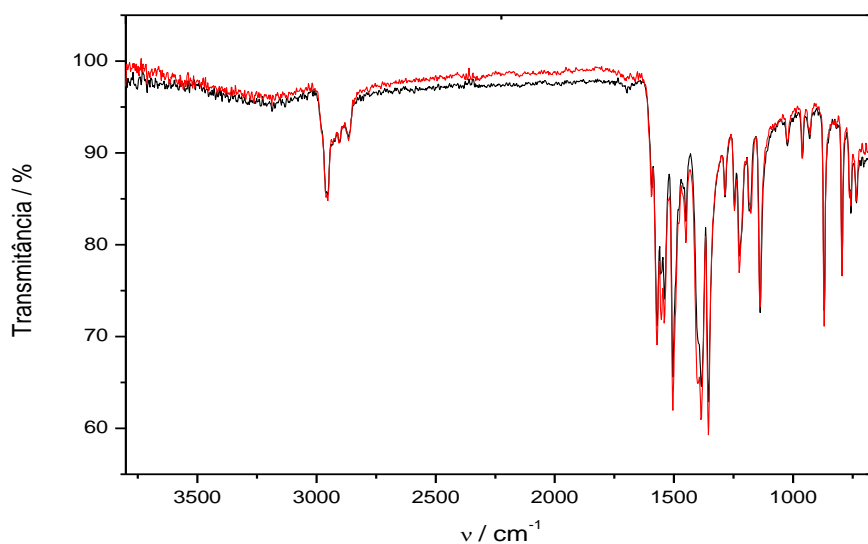


FIGURA 68: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $\text{Er}(\text{dpm})_3$ adquirido da Sigma-Aldrich (vermelho) e sintetizado (preto) após um mês estocado fora do dessecador, em condições ambientes

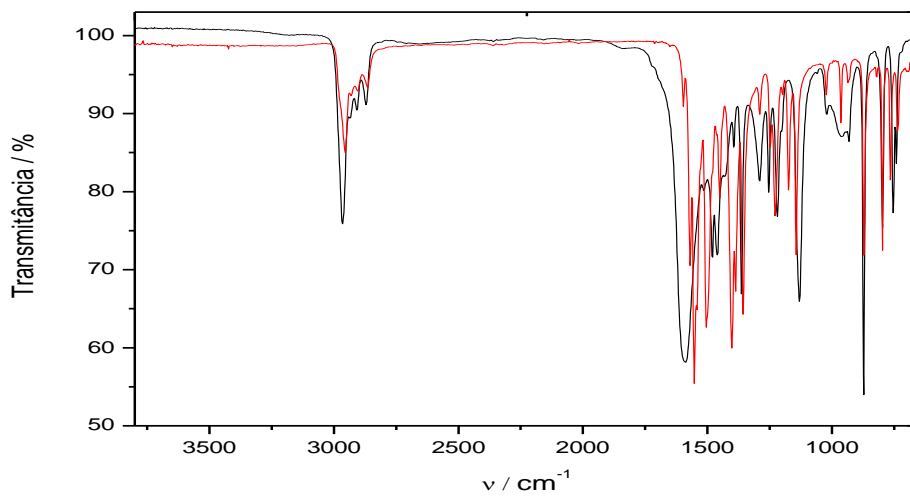


FIGURA 69: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Er(dpm)₃ sintetizado (vermelho) e o ligante dpm adquirido da Sigma-Aldrich (preto)

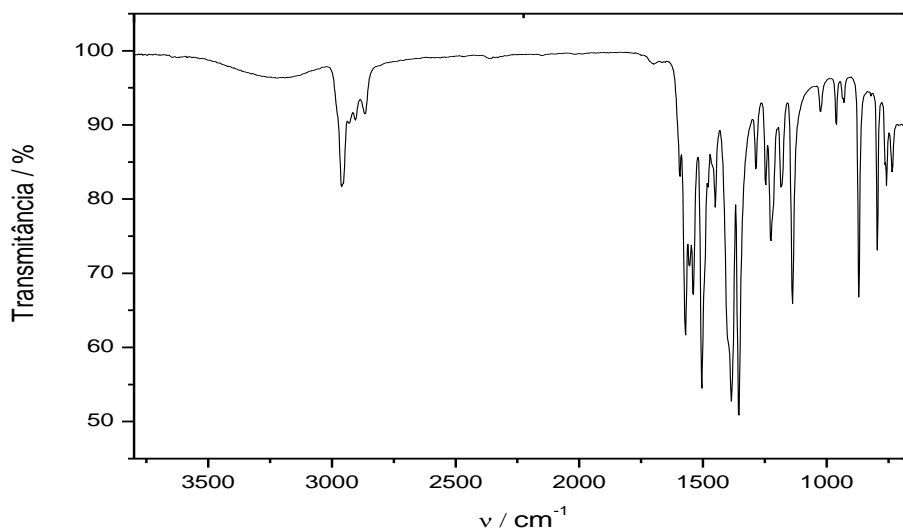


FIGURA 70: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Ho(dpm)₃ sintetizado

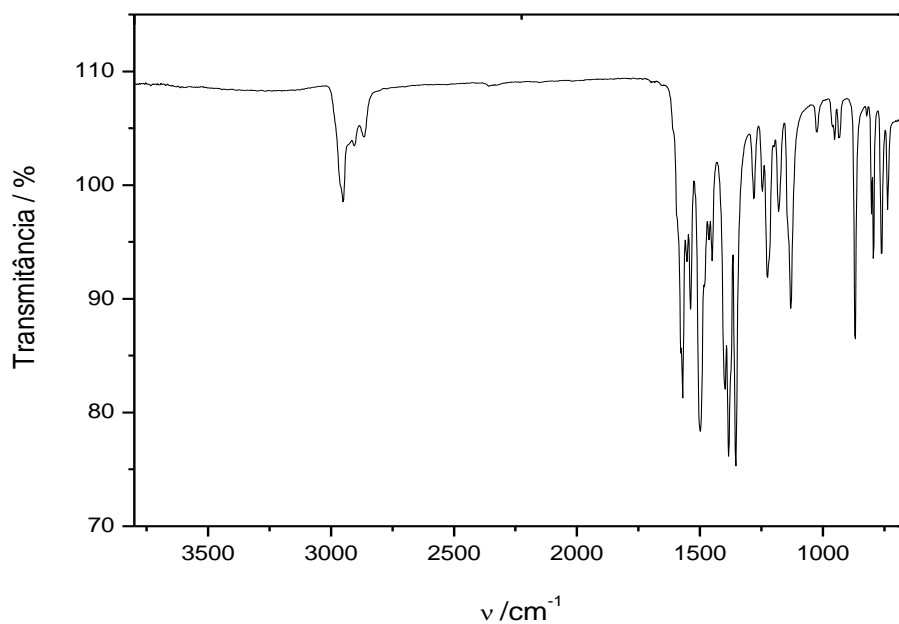


FIGURA 71: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ sintetizado

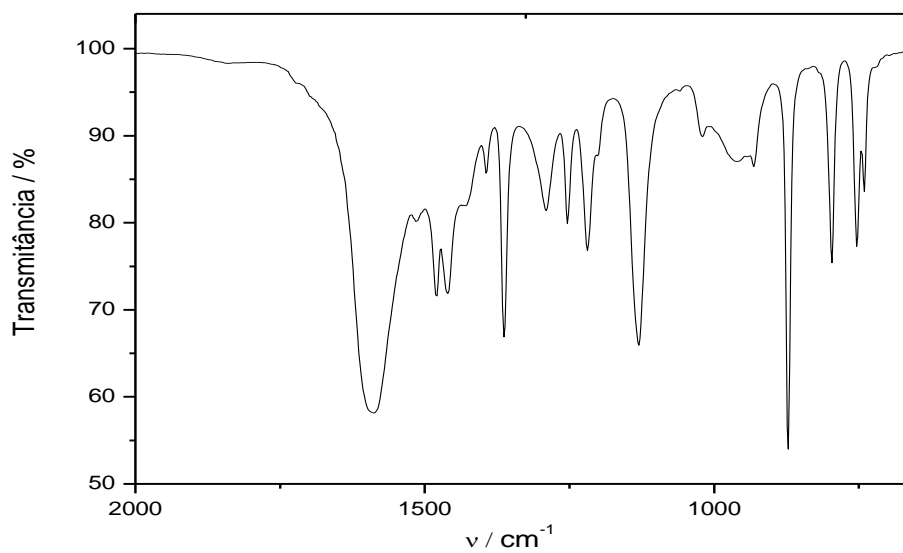


FIGURA 72: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o dpm adquirido da Sigma-Aldrich

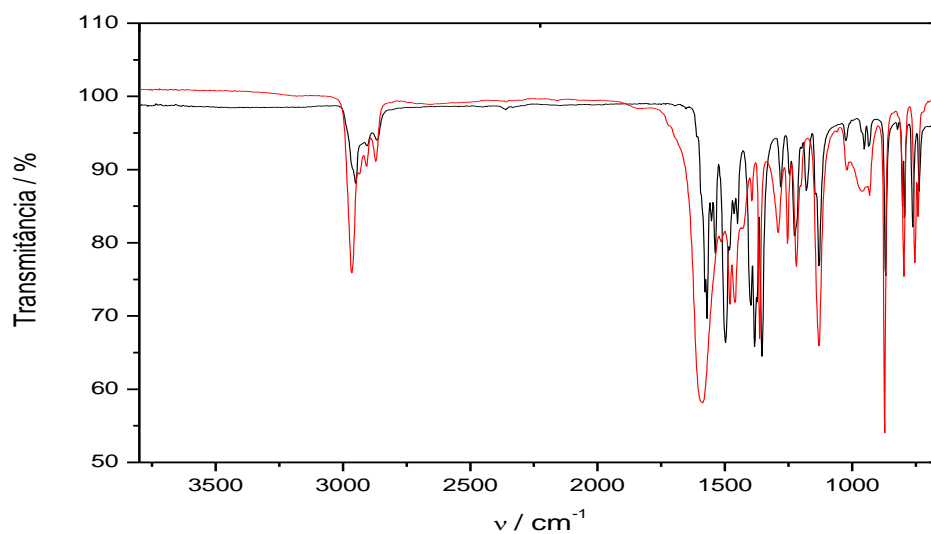


FIGURA 73: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Tb(dpm)_3 adquirido da Strem Chemicals (preto) e o ligante dpm adquirido da Sigma-Aldrich (vermelho)

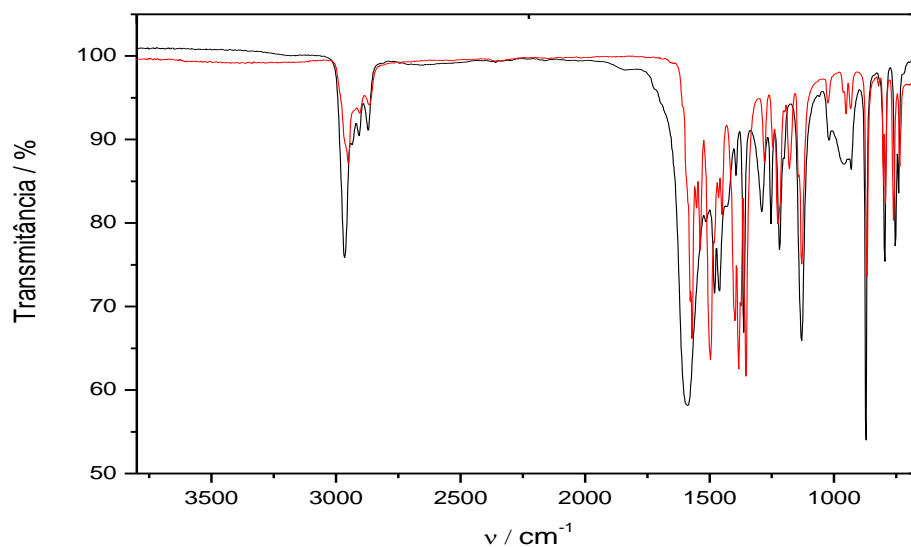


FIGURA 74: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o Gd(dpm)_3 sintetizado (vermelho) e o ligante dpm adquirido da Sigma-Aldrich (preto)

ANEXO 3 – Análise térmica (TG e DTA) dos complexos $\text{Ln}(\text{dpm})_3$

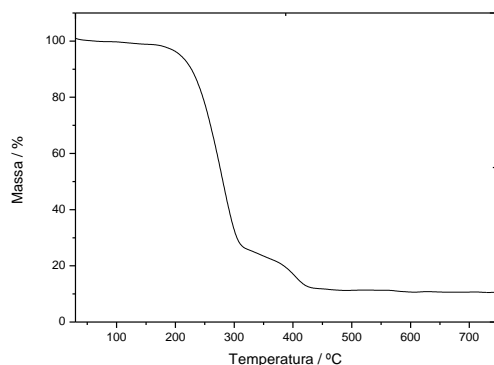


FIGURA 75: Curva TG do $\text{Gd}(\text{dpm})_3$ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador

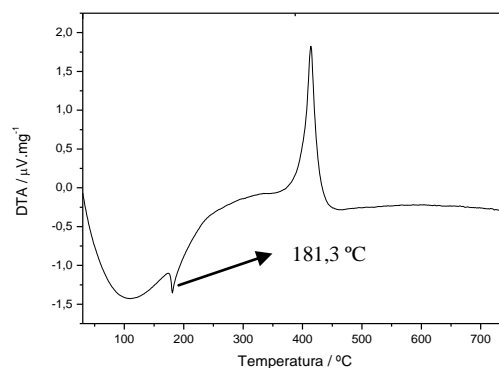


FIGURA 76: DTA do $\text{Gd}(\text{dpm})_3$ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador

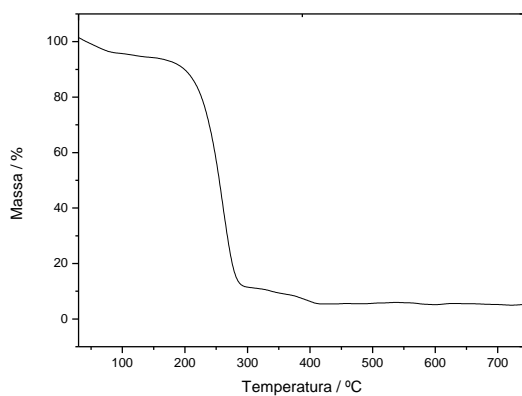


FIGURA 77: Curva TG do $\text{Er}(\text{dpm})_3$ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador

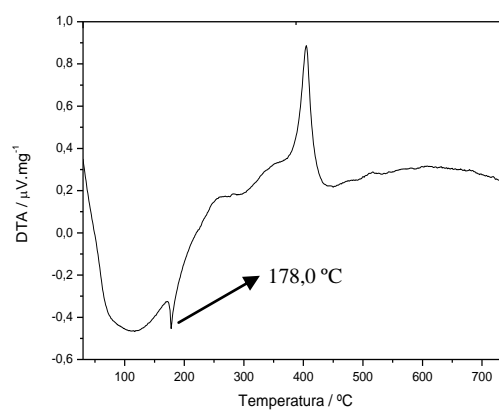


FIGURA 78: DTA do $\text{Er}(\text{dpm})_3$ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador

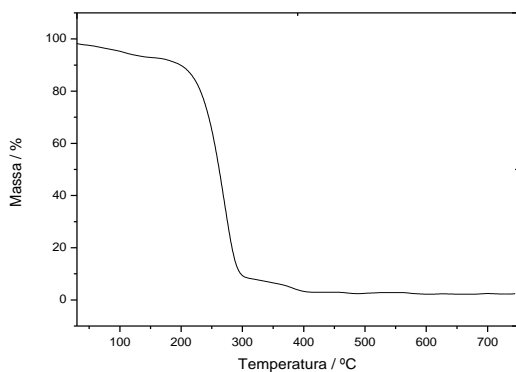


FIGURA 79: Curva TG do $\text{Er}(\text{dpm})_3$ sintetizado, armazenado em condições ambientes

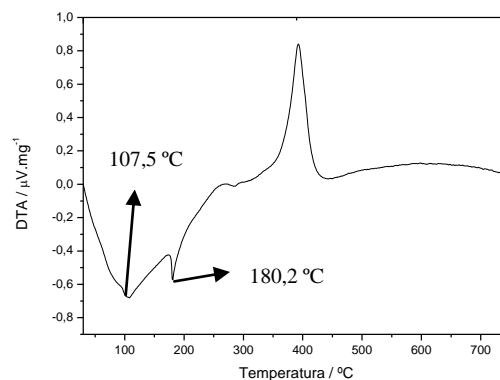


FIGURA 80: DTA do $\text{Er}(\text{dpm})_3$ sintetizado armazenado em condições ambientes

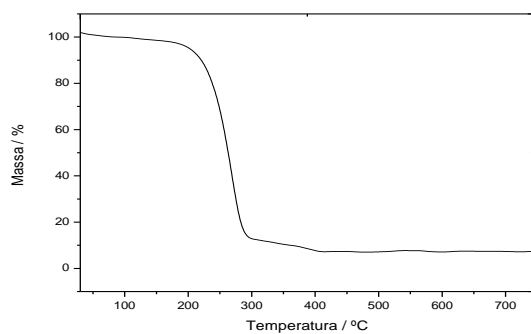


FIGURA 81: Curva TG do $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador

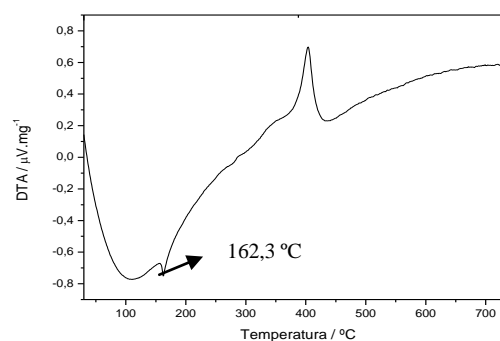


FIGURA 82: DTA do $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ sintetizado, armazenado sob vácuo em um dessecador

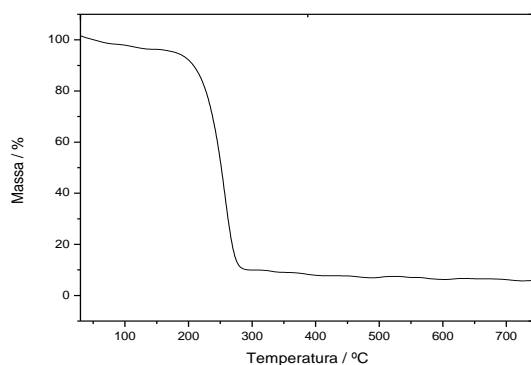


FIGURA 83: Curva TG do $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ sintetizado, armazenado em condições ambientes

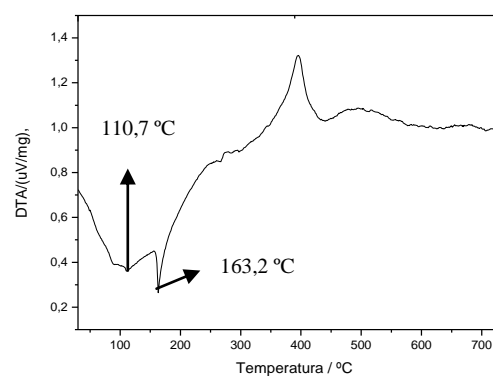


FIGURA 84: DTA do $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ sintetizado, armazenado em condições ambientes

ANEXO 4 – Difratoogramas de raios X de pó

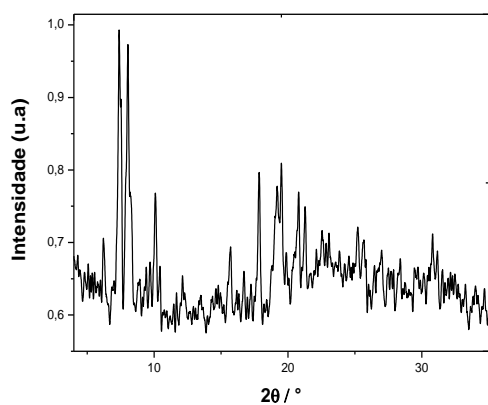


FIGURA 85: Difratoograma de raios X medido do Sm(dpm)₃ sintetizado – Exemplo de difratograma de complexo do grupo 1

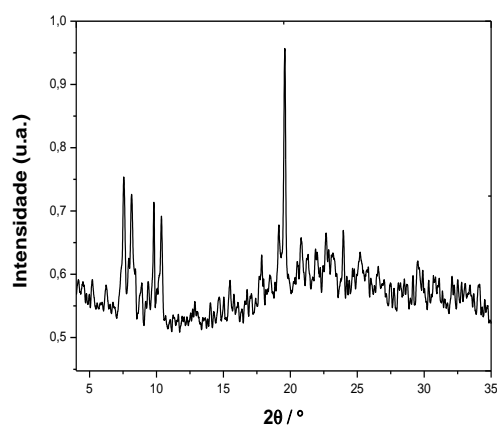


FIGURA 86: Difratoograma de raios X medido do Eu(dpm)₃ sintetizado – Exemplo de difratograma de complexo do grupo 1

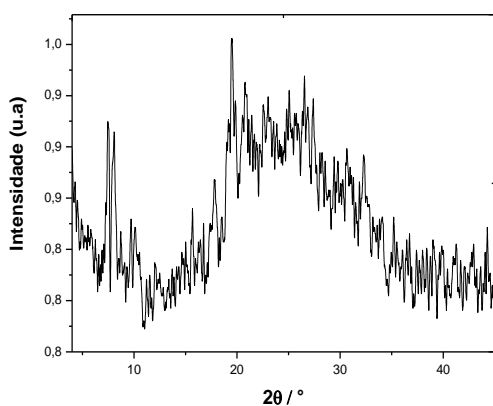


FIGURA 87: Difratoograma de raios X medido do Gd(dpm)₃ adquirido da Sigma-Aldrich – Exemplo de difratograma de complexo do grupo 1

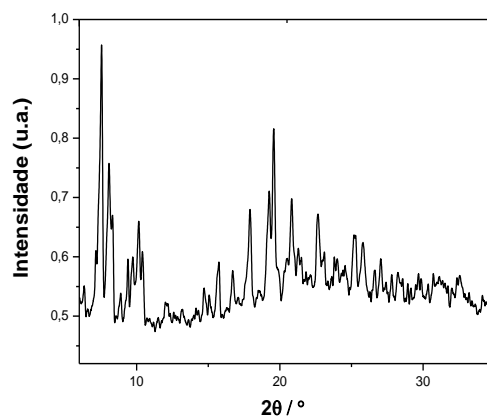


FIGURA 88: Difratoograma de raios X medido do Tb(dpm)₃ adquirido da Sigma-Aldrich – Exemplo de difratograma de complexo do grupo 1

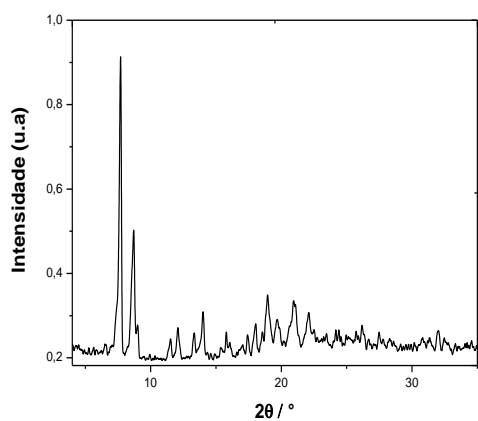


FIGURA 89: Difratoograma de raios X medido do Ho(dpm)₃ sintetizado – Exemplo de difratograma de complexo do grupo 2

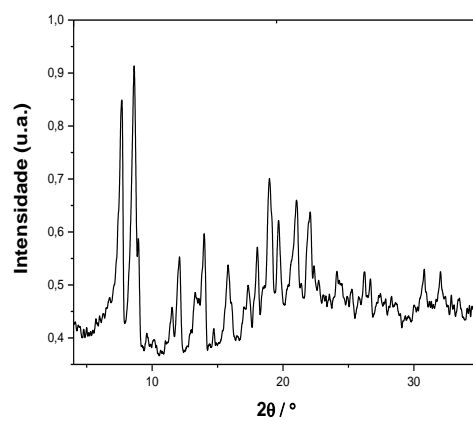


FIGURA 90: Difratoograma de raios X medido do Er(dpm)₃ adquirido da Sigma-Aldrich – Exemplo de difratograma de complexo do grupo 2

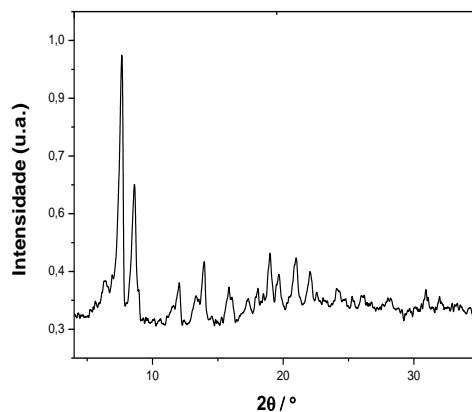


FIGURA 91: Difratoograma de raios X medido do Yb(dpm)₃ sintetizado – Exemplo de difratograma de complexo do grupo 2

ANEXO 5 – Artigos

- 1) FULGÊNCIO, F. ; OLIVEIRA, F. C. ; IVASHITA, F. F. ; PAESANO, A. ; WINDMÖLLER, D. ; MARQUES-NETTO, A. ; MAGALHÃES, W. F. ; MACHADO, J. C. Solid Eu(III) complexes studied by positron annihilation, optical and Mössbauer spectroscopies: insights on the positronium formation mechanism. **Spectrochimica Acta A**. V. 92, p. 415-418, 2012.

DOI: 10.1016/j.saa.2012.02.062

- 2) FULGÊNCIO, F. ; OLIVEIRA, F. C. ; WINDMÖLLER, D. ; BRITO, H. F. ; MALTA, O. L. ; de SÁ, G. F. ; MAGALHÃES, W. F. ; MACHADO, J. C. Evidence of the participation of electronic excited states in the mechanism of positronium formation in substitutional Tb_{1-x}Eu_x(dpm)₃ solid solutions studied by optical and positronium annihilation spectroscopies. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 14, p.9996-10007, 2012.

DOI: 10.1039/C2CP40664K

- 3) MAGALHÃES, W. F.; FULGÊNCIO, F.; OLIVEIRA, F. C.; WINDMÖLLER, D.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; de SÁ, G. F.; MACHADO, J. C. Evidence of the participation of electronic excited states in the mechanism of positronium formation in substitutional Tb_{1-x}Eu_x(dpm)₃ solid solutions studied by optical and positronium annihilation spectroscopies. **Materials Science Forum**. v. 733, p.245-248, 2013.

DOI: 10.4028/MSF.733.245