



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

JÉSSICA ITAIANE RAMOS DE SOUZA

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS LUMINESCENTES COM  
ÍONS LANTANÍDEOS E BETA-DICETONATOS**

Recife

2018

JÉSSICA ITAIANE RAMOS DE SOUZA

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS LUMINESCENTES  
COM ÍONS LANTANÍDEOS E BETA-DICETONATOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

**Área de concentração:** Materiais Não Metálicos

**Orientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Ricardo Luiz Longo

**Orientadora externa:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Angeiras Batista da Silva

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

S729m Souza, Jéssica Itaiane Ramos de  
Modelagem computacional de complexos luminescentes com íons lantanídeos e beta-dicetonatos / Jéssica Itaiane Ramos de Souza. – 2018.  
118 f.: fig., tab.

Orientador: Ricardo Luiz Longo  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2018.  
Inclui referências.

1. Modelagem computacional. 2. Lantanídeos. 3. Materiais luminescentes. I. Longo, Ricardo Luiz. (orientador). II. Título.

546.41 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-06

JÉSSICA ITAIANE RAMOS DE SOUZA

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS LUMINESCENTES COM  
ÍONS LANTANÍDEOS E BETA-DICETONATOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 26/ 02/ 2018

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Ricardo Luiz Longo (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Antônio Carlos Pavão (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mônica Freire Belian (Examinadora Externa)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico este trabalho a minha mãe Helena

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela vida e por toda graça concedida;

A minha família pelo grande incentivo, minha mãe Helena e meu pai Arnaldo pelo apoio incondicional;

Ao meu noivo Dayvid, que esteve comigo em todos os momentos durante essa caminhada, pelo amor, paciência e companheirismo;

A minha orientadora e amiga Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Juliana Angeiras, pela paciência, pela parceria ao longo desses dois anos, por todo apoio profissional e pessoal;

Ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo pela orientação e pelos muitos ensinamentos proporcionados;

Aos meus amigos;

Aos meus amigos do Laboratório de Química Teórica e computacional, Sarah, Thiago, Ingredy e especialmente a Keyla e Albano, por terem me ajudado em etapas essenciais no processo de construção deste trabalho;

A Todos vocês agradeço do fundo do meu coração da forma mais sincera possível;

Ao programa de pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco e a UFPE;

À CNPq pela bolsa durante estes dois anos de mestrado.

## RESUMO

As aplicações de materiais luminescentes baseados em íons lantanídeos trivalentes são dependentes da sensibilização do íon pelos ligantes (cromóforos). Assim, a modelagem desses materiais deve ser geral e consistente para explicar, e possivelmente prever, suas propriedades luminescentes, especialmente os rendimentos quânticos de emissão, o tempo de vida e as intensidades de emissão. Existem várias características eletrônicas e moleculares que afetam essas propriedades luminescentes, tais como, a posição relativa dos estados de tripleto dos ligantes, taxas de cruzamento intersistema, taxas de decaimento radiativas e não-radiativas, entre outras. Neste contexto, os complexos de lantanídeos, especialmente com  $\text{Eu}^{3+}$ , e  $\text{Tb}^{3+}$ , com ligantes de  $\beta$ -dicetonatos são estudados em detalhes há várias décadas e são plataformas interessantes para testar e validar modelos teóricos e métodos computacionais. Assim, foi realizado um estudo computacional dos complexos  $[\text{Ln}(\beta\text{-di})_3\text{L}]$ , em que  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\beta\text{-di} = [\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}^2]^-$  sendo  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$  (acac),  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$  e  $\text{R}^2 = \text{CF}_3$  (tfa),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$  (hfa), e o ligante auxiliar  $\text{L} = (\text{H}_2\text{O})_2$ , 2,2'-bipiridina (bpy) e 2,2'-bipiridina-*N, N'*-dióxido (bpyO<sub>2</sub>), cujas propriedades estruturais e luminescentes estão determinadas. Além disso, apresentam luminescências muito distintas que devem ser explicadas por um modelo apropriado. Os métodos AM1/Sparkle e DFT (B3LYP e PBE1PBE) foram utilizados para obter as estruturas desses complexos e os seus estados excitados singletos e tripletos foram calculados com os métodos ZINDO/S-CIS e TDDFT/CAM-B3LYP. Os parâmetros de intensidade foram obtidos com o modelo de polarizabilidade de recobrimento da ligação química, com programa JOYSpectra. Os métodos PBE1PBE e AM1/Sparkle forneceram estruturas em melhor acordo com as experimentais. O método ZINDO/S-CIS subestimou as energias dos estados excitados, inclusive com valores inferiores ao estado  $^5\text{D}_0$  de  $\text{Eu}^{3+}$ , o que é incompatível com a forte luminescência observada do complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ . O método TDDFT descreveu adequadamente as posições dos estados excitados do ligante em relação aos estados excitados dos íons lantanídeos, que são consistentes com as propriedades luminescentes observadas. As energias relativas dos estados de tripleto nos complexos indicam contribuições tanto dos ligantes auxiliares como dos ligantes de  $\beta$ -dicetonato no processo de transferência de energia. Os valores obtidos para os parâmetros de intensidade foram mais próximos

aos valores encontrados na literatura quando utilizadas, nos cálculos quando utilizadas as estruturas obtidas com método AM1/Sparkle. Além disso, a resolução das equações de taxa, cujas constantes foram obtidas utilizando somente um parâmetro empírico, forneceu resultados em excelente concordância com os valores experimentais de luminescência, para o complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub> bpyO<sub>2</sub>]. Espera-se que a abordagem proposta nesse trabalho possa ser estendida para a modelagem das propriedades luminescentes de outros tipos de compostos e materiais lantanídicos.

**Palavras-chave:** Modelagem computacional. Lantanídeos. Materiais luminescentes. Parâmetros de intensidade.

## ABSTRACT

The applications of luminescent materials based on trivalent lanthanide ions are dependent upon the ion sensitization by the ligands (chromophores). Thus, the luminescence modeling of these materials should be general and consistent to explain, and possibly to predict, their luminescent properties, especially the emission quantum yields, lifetime and emission intensities. There are several electronic and molecular features that affect these luminescent properties, such as the relative position of the triplet states of the ligands, inter-system crossing rates, radiative and nonradiative decay rates, among others. In this context, the complexes of lanthanides, especially with  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ , with  $\beta$ -diketonate ligands have been studied in detail for several decades and are interesting platforms to test and validate theoretical models and computational methods. Thus, we present a computational study of the complexes  $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$ , where  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\beta\text{-dic} = [\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}^2]^-$  where  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$  (acac),  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$  and  $\text{R}^2 = \text{CF}_3$  (tfa),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$  (hfa), and the ancillary ligand  $\text{L} = (\text{H}_2\text{O})_2$ , 2,2'-bipyridine (bpy) and 2,2'-bipyridina-*N,N*-dióxido ( $\text{bpyO}_2$ ), whose structural and luminescent properties are available. In addition, they have very distinct luminescences that must be explained by an appropriate model. The AM1/Sparkle and DFT methods (B3LYP and PBE1PBE) were used to obtain the molecular structures of these complexes and their singlet and triplet excited states were calculated with the ZINDO/S-CIS and TDDFT/CAM-B3LYP methods. The intensity parameters were obtained with the model based on the polarizability of the chemical bond overlap, with the JOYSpectra program. The PBE1PBE and AM1/Sparkle methods provided structures in better agreement with the experimental ones. The ZINDO/S-CIS method underestimated the energies of the excited states such that the first triplet state is below the  $^5\text{D}_0$  state of  $\text{Eu}^{3+}$ , which is incompatible with the observed strong luminescence of the  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$  complex. The TDDFT method adequately described the positions of the excited states of the ligand relative to the excited states of the lanthanide ions, which are consistent with the luminescent properties observed. The relative energies of the triplet states in the compounds indicate contributions from both the auxiliary ligand and the  $\beta$ -diketonate ligands in the energy transfer process. The values obtained for the intensity parameters were more satisfactory when using the

structures obtained with AM1/Sparkle method. In addition, the numerical solution of the rate equations, whose rate constants were obtained using only one empirical parameter, provided results in excellent agreement with the experimental values of the luminescence, especially for the complexes  $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{L}]$ , where  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{L} = \text{bpyO}_2$  and  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . It is expected that the approach proposed in this work can be extended to the modeling of the luminescent properties of other types of compounds and lanthanide materials.

**Keywords:** Computational chemistry. Lanthanide-based compounds. Luminescent materials. Intensity parameters.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Função de distribuição radial para os subníveis 4f, 5s e 5p, para o íon livre  $\text{Nd}^{3+}$  (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989). .....27
- Figura 2- Principais perturbações que atuam sobre os estados da configuração  $4f^n$  nos íons lantanídeos, em que  $H_o$ ,  $H_{e-e}$ ,  $H_{SO}$  e  $H_{cl}$  são campo central, repulsão eletrônica, acoplamento spin-órbita e campo ligante, respectivamente (SOUZA Filho, 2013). ..... 29
- Figura 3-Representação esquemática do efeito antena em complexos com lantanídeos trivalentes. Adaptado de Brito e colaboradores (2010). .....33
- Figura 4- Representação dos processos de luminescência em lantanídeos. As linhas cheias representam os processos radiativos e as linhas tracejadas, os não radiativos Adaptado (SOUZA; SIGOLI, 2012). ..... 35
- Figura 5-Esquema ilustrando o processo de transferência de energia radiativo (1) e não-radiativo (2). No esquema 1, o doador excitado ( $D^*$ ) emite radiativamente a energia, que excita o receptor (A). No esquema 2, o doador excitado ( $D^*$ ) transfere energia diretamente para o receptor (A) (SOUZA; SIGOLI, 2012). ..... 38
- Figura 6-Representação de uma  $\beta$ -dicetona, em que os substituintes são representados por  $R^1$  e  $R^2$ . ..... 39
- Figura 7- Estruturas de  $\beta$ -dicetonas com substituintes alifáticos. Hacac (acetilacetona), Htfac (2-furiltrifluoroacetona), Hfhf (1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluoro-3,5-heptanodiona), Hhfac (hexafluoroacetilacetona) (BINNEMANS, 2005). ..... 40
- Figura 8- Algumas bases de Lewis que atuam como ligantes neutros em complexos com lantanídeos: bipy = 2,2'-bipiridina e phen = 1,10-fenantrolina (BINNEMANS, 2005). ..... 41
- Figura 9- Estrutura cristalográfica do complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ . O átomo central em verde representa o európio, em vermelho os oxigênios, em azul escuro os nitrogênios, em azul esverdeado os átomos de flúor, em cinza os carbonos e em branco os hidrogênios. .... 63
- Figura 10- Representação dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos acac ( $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3]^-$ ) (a), tfa ( $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]^-$ ) (b) e hfa ( $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]^-$ ) (c). As cores das esferas seguem a mesma legenda da Figura 3.1. .... 64
- Figura 11- Representação dos ligantes auxiliares  $\text{bpyO}_2$  (a), bipy (b) e  $\text{H}_2\text{O}$  (c), respectivamente. As cores das esferas seguem a mesma legenda da Figura 3.1. ... 64
- Figura 12- Exemplo de uma simulação da curva do tempo de vida considerando a taxa de absorção não nula (tempo de subida) e, após atingir o estado estacionário (constante), o cálculo das equações de taxa é feito anulando-se a taxa de absorção. .... 69

Figura 13- Imagem das sobreposições que minimizam as distâncias entre os átomos correspondentes para o cálculo do RMSD entre as estruturas do complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$  cristalográfica e calculada: Sobreposição do complexo inteiro (a, b e c) e sobreposição do poliedro de coordenação (d, e, f), respectivamente para PBE1PBE, B3LYP e AM1/Sparkle. Nesta imagem, as cores das esferas não seguem aquelas informada no início do capítulo. As esferas em vermelho representam átomos de oxigênio, em azul os átomos de nitrogênio, em branco os átomos de európio, em azul claro os átomos de carbono e, em amarelo os átomos de flúor. ....72

Figura 14- Estruturas dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3\text{bpyO}_2]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ , acac, tfa(a) e tfa(m), respectivamente.....76

Figura 15- Estruturas dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3\text{bpy}]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ , acac, tfa(a) e tfa(m), respectivamente.....77

Figura 16- Estruturas dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ , acac, tfa(a) e tfa(m), respectivamente.....77

Figura 17- Estruturas dos complexos  $[\text{Tb}(\beta\text{-dic})_3\text{bpyO}_2]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ , acac, tfa(a) e tfa(m), respectivamente.....80

Figura 18- Estruturas dos complexos  $[\text{Tb}(\beta\text{-dic})_3\text{bpy}]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ , acac, tfa(a) e tfa(m), respectivamente.....80

Figura 19- Estruturas dos complexos  $[\text{Tb}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ , acac, tfa(a) e tfa(m), respectivamente.....81

Figura 20- Orbitais moleculares 206, 209, 202 e 207, calculados com o método DFT/CAM-B3LYP para o complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ , que fazem parte da configuração indicada e que mais contribui para os estados tripletos  $T_1$  e  $T_4$ . ....86

Figura 21- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-di})_3\text{bpyO}_2]$  calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares ( $\text{bpyO}_2$ , bpy e  $\text{H}_2\text{O}$ ) em vermelho. ....87

Figura 22- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-di})_3\text{bpy}]$  calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares ( $\text{bpyO}_2$ , bpy e  $\text{H}_2\text{O}$ ) em vermelho. ....88

Figura 23- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-di})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares ( $\text{bpyO}_2$ ,  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) em vermelho. .... 89

Figura 24- Espectros vibracionais calculados no nível PBE1PBE/MWBx/6-31+G(O)/6-31G(N,C,F,H) para os ligantes isolados hfa (painel superior) e acac (painel inferior). .... 91

Figura 25- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos  $[\text{Tb}(\beta\text{-di})_3\text{bpyO}_2]$  calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares ( $\text{bpyO}_2$ ,  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) em vermelho. .... 92

Figura 26- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos  $[\text{Tb}(\beta\text{-di})_3\text{bpy}]$  calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares ( $\text{bpyO}_2$ ,  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) em vermelho. .... 93

Figura 27- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-di})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares ( $\text{bpyO}_2$ ,  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) em vermelho. .... 94

Figura 28- Regiões 1 (vermelho) e 2 (azul) escolhidas para o cálculo dos parâmetros de intensidade (ômega) através das polarizabilidades. Ligante hfa à esquerda e  $\text{bpyO}_2$  à direita. .... 96

Figura 29- Representação esquemática de um sistema com sete estados, mostrando os canais mais prováveis de transferência de energia intramolecular e as transições. .... 107

Figura 30- População do estado emissor em função do tempo. .... 108

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Símbolo, configuração eletrônica, coloração do íon trivalente em água e dos óxidos de elementos lantanídeos. ....	26
Tabela 2- Intensidades relativas das transições observadas em espectros de luminescência de compostos com $\text{Eu}^{3+}$ . <sup>a)</sup> .....	31
Tabela 3-Intensidades relativas das transições observadas em espectros de luminescência de compostos com $\text{Tb}^{3+}$ . <sup>a)</sup> .....	32
Tabela 4- Tipo de luminescência e forma de excitação (BLASSE, 1993).....	42
Tabela 5- Alguns conjuntos de funções de bases, seus tipos e descrição.....	55
Tabela 6- Valores tabelados dos elementos de matriz utilizados no cálculo das taxas de transferência de energia ligante-lantanídeo (SILVA, 1999; CARNALL, 1977). ....	67
Tabela 7- Distâncias (em $10^{-10}$ m = Å) entre os átomos de oxigênio e o íon $\text{Eu}^{3+}$ no complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ , obtidas com os métodos DFT e semi-empírico e cristalografia de raios-X. ....	71
Tabela 8- Distâncias (em $10^{-10}$ m = Å) entre os átomos de oxigênio e o íon $\text{Eu}^{3+}$ em diferentes complexos. Os métodos 1 e 2 correspondem ao PBE1PBE e AM1/Sparkle, respectivamente.....	74
Tabela 9- Distâncias (em $10^{-10}$ m = Å) entre os átomos de oxigênio e o íon $\text{Tb}^{3+}$ em diferentes complexos. Os métodos 1 e 2 correspondem ao PBE1PBE e AM1/Sparkle, respectivamente.....	78
Tabela 10- Valores das energias ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos sete primeiros estados tripletos obtidas com os métodos TD-DFT (PBE1PBE, CAM-B3LYP e WB97) e INDO/S-CI. ....	82
Tabela 11- Valores das energias ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos seis primeiros estados tripletos obtidas com o método TD-DFT/CAM-B3LYP para os complexos $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ , em que Ln = $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Lu}^{3+}$ .....	84
Tabela 12- Energia dos estados tripleto, configuração dominante da transição (rotulados com os números dos orbitais moleculares), localização dos orbitais moleculares nos ligantes para o complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ calculado com o método TD-DFT/CAM-B3LYP.....	85
Tabela 13- Valores das diferenças de energia (em $\text{cm}^{-1}$ ) entre o primeiro estado tripleto, $T_1$ , e o estado aceitador do $\text{Eu}^{3+}$ nos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$ .....	92
Tabela 14- Valores das diferenças de energia (em $\text{cm}^{-1}$ ) entre o primeiro estado tripleto, $T_1$ , e o estado aceitador $^5\text{D}_4$ do $\text{Tb}^{3+}$ nos complexos $[\text{Tb}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$ . ....	95
Tabela 15- Soma das polarizabilidades ( $\text{Å}^3$ ) de cada ligante nas regiões 1 e 2 para as estruturas obtidas com os métodos PBE1PBE e Sparkle/AM1.....	97

Tabela 16- Valores de fator de carga ( $g$ ) para os átomos do poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ . .....	98
Tabela 17- Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) obtidos com o programa JOYSpectra, a partir das geometrias PBE1PBE e Sparkle/AM1, para as regiões 1 e 2. ....	99
Tabela 18- Soma das polarizabilidades ( $\text{Å}^3$ ) de cada ligante nas regiões 1 e 2 para as estruturas obtidas pelos diferentes métodos. O número após a $\beta$ -dicetona hfa indica sua a posição: (1) e (3) equatorial, (2) axial. ....	99
Tabela 19- Valores de fator de carga ( $g$ ) para os átomos do poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ com diferentes geometrias. ....	100
Tabela 20- Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) obtidos com o programa JOYSpectra com as geometrias cristalográfica, B3LYP, PBE1PBE_F e B3LYP_F, para as regiões 1 e 2.....	101
Tabela 21- Valores calculados de $\alpha'$ e $g$ para os átomos ligantes dos complexos com a geometria Sparkle/AM1.....	101
Tabela 22- Valores calculados dos parâmetros de intensidade ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) obtidos com o programa JOYSpectra e geometrias Sparkle/AM1.....	103
Tabela 23- Valores utilizados no cálculo das taxas de transferência de energia ligante-íon no complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ .....	104
Tabela 24- Valores calculados das taxas de transferência e retro-transferência ( $\text{s}^{-1}$ ) de energia ligante-íon para o complexo $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{b538pyO}_2]$ .....	105

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Acac	Acetilacetona (2,5-pentadiona)
AM1	<i>Austin Model 1</i>
B3LYP	Becke, <i>three-parameter</i> , Lee-Yang-Parr
Bpy	2,2'-bipiridina
bpyO <sub>2</sub>	2,2'-bipiridina- <i>N,N'</i> -dioxido
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
ECP's	Potenciais efetivos de caroço
ED	Dipolo elétrico
EQ	Quádruplo elétrico
Hfa	Hexafluoroacetilacetona
INDO/S-CIS	<i>Intermediate Neglect Differential Overlap/Spectroscopic - Configuration Interaction Singles</i>
LMCT	Transferência de Carga Ligante-Metal ( <i>Ligand-Metal Charge Transfer</i> )
MD	Dipolo magnético
MLCT	Transferência de Carga Metal-Ligante ( <i>Metal-Ligand Charge Transfer</i> )
OLEDs	Emissores de diodos orgânicos (Organic Light-Emitting Diode)
OMLs	Orbitais moleculares localizados
PBE	<i>Functional Perdew-Burke-Ernzerhoff</i>
RECP's	<i>Relativistic Effective Core Potentials</i>
RET	<i>Resonance Energy Transfer</i>
RMSD	<i>Root mean square deviation</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SMAC	<i>Sparkle Model for Actinide Complexes</i>
SMLC/AM1	<i>Sparkle Model for Calculation of Lanthanide Complexes - Austin Model 1</i>
TDDFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
Tfa	2-furiltrifluoroacetona
VUV	Ultravioleta no vácuo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
1.1	INTRODUÇÃO.....	18
1.2	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS .....	24
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>25</b>
2.1	ESTRUTURA ELETRÔNICA E CARACTERÍSTICAS DE ÍONS LANTANÍDEOS .....	25
2.2	ESPECTROSCOPIA DE LANTANÍDEOS.....	28
<b>2.2.1</b>	<b>Espectroscopia de complexos com <math>\text{Eu}^{3+}</math> e <math>\text{Tb}^{3+}</math></b> .....	<b>30</b>
2.3	EFEITO ANTENA NA SENSIBILIZAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS TRIVALENTES ( $\text{Ln}^{3+}$ ) .....	32
<b>2.3.1</b>	<b>Processos de transferência de energia</b> .....	<b>37</b>
2.4	COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS B-DICETONATOS .....	39
2.5	LUMINESCÊNCIA.....	41
<b>2.5.1</b>	<b>Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt</b> .....	<b>44</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Tempo de vida</b> .....	<b>48</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Rendimento quântico</b> .....	<b>49</b>
2.6	MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS .....	51
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS</b> .....	<b>62</b>
3.1	OBTENÇÃO DAS ESTRUTURAS MOLECULARES E DOS ESTADOS EXCITADOS DO LIGANTE NO COMPLEXO .....	62
3.2	OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE $\Omega_\lambda$ DE JUDD-OFELT .....	65
3.3	CÁLCULO DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA.....	67
<b>3.3.1</b>	<b>Resolução das equações de taxas de transferência</b> .....	<b>68</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>70</b>
4.1	ESTRUTURAS MOLECULARES.....	70

4.2	ENERGIAS DOS ESTADOS EXCITADOS.....	81
4.3	PARAMÊTROS DE INTENSIDADE.....	96
4.4	RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE TAXA .....	104
<b>4.4.1</b>	<b>Cálculo das taxas de transferência de energia ligante-íon .....</b>	<b>104</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Cálculo do rendimento quântico e tempo de vida .....</b>	<b>106</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>109</b>
5.1	CONCLUSÕES .....	109
5.2	PERSPECTIVAS.....	110
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>112</b>

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUÇÃO

Os elementos do bloco f da tabela periódica, do Lantânio ( $Z = 57$ ) ao Lutécio ( $Z = 71$ ), representam o grupo dos lantanídeos, que, junto ao ítrio e ao escândio, são chamados de terras-raras. Embora estejam presentes em grande abundância na natureza, a designação terras-raras foi atribuída a esse grupo devido ao termo “terra”, na época, ser usado para se designar óxidos metálicos, e o termo “rara”, por se acreditar que eram elementos de baixa abundância natural (DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014). Por exemplo, o cério que é o lantanídeo encontrado em maior abundância na natureza, é o 26° elemento mais abundantemente na crosta terrestre (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). Com exceção do promécio, todos os lantanídeos são naturais. Aproximadamente 250 minerais contêm lantanídeos em sua formação, entretanto, somente um número pequeno contém quantidades significativas. (de SOUSA Filho; SERRA, 2014). Além disso, os lantanídeos ocorrem em misturas de vários lantanídeos ou apenas em alguns grupos, dificultando a identificação e separação (GALVÃO, MENEZES; 2015).

De acordo com o *Mineral commodity summaries* (USGS, 2017), o Brasil se destaca como sendo a 2° maior reserva natural de lantanídeos do mundo e o 4° país que mais produz. Os estados onde se encontram as maiores reservas e de maior importância são Amazonas (AM) (Pitinga, Presidente Figueiredo), Goiás (GO) (Catalão) e Minas Gerais (MG) (Araxá) (BRAGA, 2014).

A primeira aplicação dos lantanídeos ocorreu em 1885, Carl Auer von Welsbach aplicou nitrato de terras raras em tecido de algodão e percebeu o aumento do brilho (incandescência) da luz. A técnica foi aprimorada ao longo dos anos até começar a fabricação das camisas de lampiões em 1891, cuja composição final era constituída por óxido de tório e 1% de óxido de cério (extraído do mineral monazita). Essa aplicação melhorou muito a iluminação artificial da época (SERRA; DE LIMA; DE SOUSA FILHO, 2015). Não muito tempo depois, em 1903, foram patenteadas pedras de isqueiro contendo 35% de ferro e 60% de “mischmetal”, uma

liga de metal produzida pela eletrólise do cloreto da mistura de terras raras (La ~25%, Ce ~50%, Pr ~6%, Nd ~15%) a cerca de 850 °C (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Hoje as aplicações dos lantanídeos são diversas, principalmente em virtude das características magnéticas e espectroscópicas que esses elementos apresentam, além das propriedades catalíticas, destacando-se a utilização de lantanídeos em iluminação, telecomunicações, lasers, termômetros moleculares luminescentes, códigos de barras, imunoenaios, imagem por ressonância magnética (MRI), ligas especiais, ímãs, baterias recarregáveis, moinhos de vento, veículos automotores, dispositivos eletrônicos, conversão de energia solar e diodos de emissão de luz orgânicos (OLEDs) (BÜNZLI, 2016; BÜNZLI, 2013).

Em especial, compostos de coordenação com íons lantanídeos vêm sendo amplamente estudados devido às suas aplicações como materiais luminescentes, magnéticos. Dependendo do ambiente químico em torno do íon lantanídeo e da forma em que esses compostos são utilizados ( solução, filmes finos, matrizes vítreas ou poliméricas), podem apresentar alta eficiência quântica, alta intensidade de emissão, boa estabilidade química e térmica, espectros de emissão com linhas estreitas e tempos de vida longos.

Em razão da gama de aplicações, o consumo de lantanídeos tem aumentando muito nos últimos anos. Em 2003, a produção mundial era de 99.100 toneladas, no ano de 2010 esse valor chegou a 134.000, sendo a China a maior produtora (ROCIO *et al.*, 2011). Em 2009, o consumo anual foi estimado em 124.000 toneladas equivalentes ao valor total de 1,2 bilhão de dólares, em que aproximadamente 30% dessa quantidade foi utilizada na fabricação de materiais luminescentes (ELISEEVA; BUNZLI, 2011). A produção de terras raras da China no ano de 2015 e 2016, não houve alterações, cerca de 105.000 toneladas. Já a exportação de materiais de terras raras, até setembro de 2016, aumentou 50% em relação ao mesmo período do anterior. No Brasil a produção de 2016 foi de 1.100 toneladas um aumento de 220 toneladas em relação a 2015 (USGS, 2017). Em consequência disso, o estudo de materiais luminescentes contendo esses elementos é crescente.

Dentre as espécies que compõem o grupo dos lantanídeos, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  se destacam por serem excelentes emissores na região do vermelho e verde, respectivamente, em emissores de diodos orgânicos (OLEDs) (REDDY; SIVAKUMAR, 2013). O íon  $\text{Eu}^{3+}$  desempenha um papel importante em materiais que emitem na região do vermelho, desde os anos 70 até os dias atuais, sendo o  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  um dos fósforos mais importantes na atualidade, assim como o  $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$ , que emite na região do azul (BATISTA, 2003).

De fato, as aplicações relacionadas às propriedades luminescentes de compostos contendo lantanídeos se deve às configurações eletrônicas  $[\text{Xe}] 4f^n$  dos íons lantanídeos trivalentes coordenados à cromóforos orgânicos ou inorgânicos (BINNEMANS, 2015).

Os íons trivalentes são os mais comuns em fase condensada, devido às suas estabilidades, e geram um grande número de estados e níveis eletrônicos bem definidos, cujas propriedades espectroscópicas podem ser entendidas com base nas teorias de campo cristalino e de Judd-Ofelt. Entretanto, esses íons apresentam coeficientes de absorção molar baixos (da ordem de  $0,1$  a  $1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) para excitação direta nos subníveis  $4f$ , tal que, mesmo se o rendimento quântico for elevado para um determinado composto, sua luminosidade global seria pequena (BÜNZLI, 2006).

As transições f-f têm fraca intensidade devido a sua natureza proibida. Dessa forma, a excitação direta do íon fica dependente de fontes de excitação, como lasers, ou através de um mecanismo de sensibilização, em que, por exemplo, ligantes do complexo absorvem energia e transferem para o íon lantanídeo por meio de vários processos envolvendo diversos estados eletrônicos. A luminescência gerada é normalmente de longa duração, e ocorre após conversões internas para o estado emissor. Nos complexos com ligantes orgânicos, os estados tripleto dos ligantes desempenham papel decisivo no processo de transferência de energia (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010).

Assim, a escolha dos ligantes e estratégias sintéticas que envolvem alterações dos ligantes e modificações estruturais, são determinantes nos processos

de sensibilização influenciam suas propriedades espectroscópicas, podendo melhorar a luminescência de determinados materiais.

Diante disso, a modelagem desses materiais é relevante para o conhecimento detalhado de suas propriedades luminescentes, tais como rendimento quântico da luminescência, tempo de vida de emissão e intensidade de emissão, bem como para a previsão e planejamento de novos materiais com propriedades específicas. Portanto, a modelagem deve ser geral e consistente para explicar e, possivelmente, prever não só os valores dessas propriedades, mas também a dependência destas grandezas com o comprimento de onda de excitação e com a temperatura.

A descrição qualitativa e quantitativa da dependência da emissão (integrada) com a temperatura é importante para a atribuição correta das transições bem como na confiança da modelagem e nas aplicações da luminescência do complexo, por exemplo, como marcador ou em termometria.

Métodos computacionais têm sido amplamente utilizados para a modelagem das propriedades eletrônicas de lantanídeos, como ferramentas aliadas às medições experimentais, auxiliando na determinação estrutural e interpretações dos espectros de emissão, excitação e absorção (SANTOS, 2017). Ainda que o estudo das propriedades luminescentes dos íons lantanídeos trivalentes esteja estabelecido como área de pesquisa, ainda enfrenta-se desafios no estudo teórico-computacional, tais como, descrição de sistemas com mais de 100 átomos, de propriedades de sistemas com elevados múltiplos, grande variedade estrutural, sistemas com camadas abertas, efeitos relativísticos, etc.

Para a obtenção de propriedades estruturais, duas abordagens teóricas vêm sendo utilizadas: (1) métodos semiempíricos, que são baseados em aproximações e parametrizações por dados espectroscópicos. Esses métodos são bastante difundidos na química computacional, pois descrevem adequadamente os dados experimentais para uma grande gama de compostos e apresentam baixa demanda computacional, (2) Métodos baseados na teoria do funcional da densidade (*DFT – Density Functional Theory*), que incluem efeitos de correlação eletrônica, nos quais alguns, possuem parâmetros ajustados aos dados experimentais. Em geral, esse método prediz estruturas eletrônicas, moleculares e frequências vibracionais

harmônicas com precisão substancialmente maior que nos resultados obtidos via método Hartree-Fock.

Diferentes abordagens teóricas foram desenvolvidas para a previsão das posições dos estados tripleto e singleto de um complexo lantanídeo. Atualmente, as mais difundidas são baseadas em cálculos utilizando um método semi-empírico INDO/S-CI ou métodos DFT dependentes do tempo (TD-DFT) (BINNEMANS, 2015).

O método semiempírico INDO/S-CI (*Intermediate Neglect Differential Overlap/Spectroscopic - Configuration Interaction*) implementado no programa ZINDO, é baseado em função de onda em que há a inclusão explícita de estados excitados por meio de determinantes de Slater. A demanda computacional desse método permite seu uso para uma diversidade de compostos contendo lantanídeos. Entretanto, alguns complexos que possuem ligantes e/ou estruturas moleculares muito diferentes daqueles que formam o conjunto de moléculas de parametrização, podem não ter suas propriedades adequadamente descritas (TOMLINSON; YARON, 2003).

Mais recentemente, o método DFT (*density functional theory*) dependente do tempo (TD-DFT) se tornou um dos métodos mais proeminentes para o cálculo de estados excitados de moléculas com tamanhos médios a grandes. Ele estende as formulações básicas da DFT para o tratamento de excitações eletrônicas dependentes do tempo. Para o cálculo das energias dos estados excitados e das forças de osciladores para a obtenção do espectro de absorção, e para investigação da natureza dos estados singletos e tripletos, o método TDDFT com funcionais híbridos é um dos mais utilizados (ADAMO; JACQUEMIN, 2013).

Motivados pela crescente demanda por compostos com íons lantanídeos com propriedades luminescentes específicas e pela necessidade de ferramentas computacionais que possam auxiliar a modelagem de propriedades espectroscópicas desses compostos, o objetivo principal desse trabalho foi testar e validar métodos computacionais para a descrição dos principais fatores que afetam a luminescência de complexos com íons lantanídeos trivalentes, a partir de complexos com propriedades estruturais e espectroscópicas bem estabelecidas

experimentalmente, na tentativa de correlacionar as propriedades estruturais e eletrônicas.

Os complexos escolhidos são baseados em ligantes  $\beta$ -dicetonatos ( $\beta$ -dic), em particular, foram estudados os complexos  $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$  em que  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\beta\text{-dic} = [\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}^2]^-$  com  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_3$  (acac),  $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$  e  $\text{R}^2 = -\text{CF}_3$  (tfa),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CF}_3$  (hfa), e o ligante auxiliar  $\text{L} = (\text{H}_2\text{O})_2$ , bpy (2,2'-bipiridina) e bpyO<sub>2</sub> (bpyO<sub>2</sub> = 2,2'-bipiridina-*N,N*-dióxido), pois possuem estruturas conhecidas e são bem descritos por modelagem molecular e uma ampla gama de dados espectroscópicos experimentais está disponível. Além disso, esses compostos apresentam luminescências distintas que deve ser explicada pelas metodologias e análises propostas.

Vale destacar que o complexo  $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{bpyO}_2)]$  se destaca por suas excelentes propriedades de luminescência. Os resultados sugerem que o grupo  $-\text{CF}_3$  do ligante hfa controla o energia e natureza dos primeiros estados tripleto e evita osciladores com altas energias. Além disso, a posição do estado triplete do hfa com relação ao ligante auxiliar é mais próxima ao ligante bpyO<sub>2</sub> do ao bpy. Adicionalmente, há proposição de que o ligante auxiliar seja responsável por  $\frac{3}{4}$  da transferência de energia ao íon, sendo também responsável por eliminar vias de desativação não-radiativas e aumentar o tempo de vida de emissão em relação ao mesmo complexo com ligante auxiliar  $(\text{H}_2\text{O})_2$  (ELISEEVA et al., 2011).

Na próxima seção estão detalhados os objetivos deste trabalho. No capítulo 2 estão descritas as propriedades eletrônicas, estruturais e de luminescência de compostos de contendo íons lantanídeos, em particular, de compostos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos, nesse capítulo também estão brevemente descritos os métodos de estrutura eletrônica para a obtenção de propriedades estruturais e energéticas de compostos com íons lantanídeos, bem como a modelagem das propriedades luminescentes. No capítulo 3 estão descritos os procedimentos computacionais adotados nesse trabalho. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do mestrado. No capítulo 5 estão descritas as principais conclusões e as perspectivas para o trabalho.

## 1.2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Considerando a importância das propriedades espectroscópicas e o desenvolvimento de novos materiais luminescentes baseados em íons lantanídeos trivalentes, o objetivo geral deste trabalho consiste em calcular as propriedades estruturais, eletrônicas e luminescentes de complexos com íons lantanídeos trivalentes e ligantes  $\beta$ -dicetonatos. As estruturas e os estados eletrônicos obtidos serão utilizadas na determinação das taxas de transferência de energia entre os estados mais relevantes associados ao processo de luminescência. Estas taxas serão então utilizadas na construção e resolução numérica das equações de taxa, que definem a evolução temporal da população destes estados, necessário para obtenção das propriedades luminescentes, tais como o tempo de vida, intensidade de emissão e rendimento quântico.

Além disso, também foi objetivo deste trabalho desenvolver modelos quantitativos para a descrição dos principais fatores que afetam a luminescência de complexos com íons lantanídeos trivalentes.

Para isso, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- (i) Calcular as estruturas moleculares e eletrônicas dos complexos escolhidos com diferentes funcionais DFT e o método semiempírico Sparkle/AM1. Comparar as estruturas moleculares obtidas com as estruturas cristalográficas disponíveis e determinar a metodologia mais adequada;
- (ii) Investigar a influência da metodologia utilizada (método, ECP's e conjuntos de base) nos resultados obtidos na etapa anterior;
- (iii) Determinar os estados eletrônicos excitados dos ligantes (energias e forças de osciladores) com o método TDDFT;
- (iv) Modelar os processos de transferência de energia, seguido do cálculo das taxas e da comparação com os valores experimentais disponíveis;
- (v) Modelar das propriedades fotofísicas dos sistemas, inclusive com novas metodologias que não utilizam dados fenomenológicos;
- (vi) Estudar os fatores que afetam os processos de luminescência, em particular, dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos e do ligante auxiliar.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo estão discutidos alguns aspectos fundamentais das teorias e/ou modelos necessários para a descrição das propriedades estruturais e espectroscópicas de compostos contendo íons lantanídeos, tais como estrutura eletrônica, espectroscopia e luminescência.

### 2.1 ESTRUTURA ELETRÔNICA E CARACTERÍSTICAS DE ÍONS LANTANÍDEOS

Os lantanídeos são metais macios, bons condutores de eletricidade e calor, possuem pontos de fusão e ebulição elevados, se oxidam e se ionizam facilmente. Com exceção do európio e itérbio, que possuem coloração amarelada, são de aparência prateada (STURZA; BOSCENCU; NACEA, 2008). Os mais reativos na presença de  $O_2$  são La, Eu, Ce, Nd e Pr, quando em contato com  $O_2$  úmido são reativos Gd, Ho, Tm e Yb. Todos os lantanídeos são altamente eletropositivos, assim, formam estruturas estáveis termodinamicamente na configuração  $Ln^{3+}$ .

A configuração eletrônica para o estado de oxidação +3 é representada por  $[Xe]4f^n$ , em que n varia de 0 a 14 ao longo da série (Tabela 1). Alguns lantanídeos (Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb) podem apresentar estado de oxidação (+2), cuja configuração é representada por  $[Xe]4f^{(n+1)}$  (BUNZLI, 2015). Os íons  $Eu^{2+}$  ( $f^7$ ) e o  $Yb^{2+}$  ( $f^{14}$ ) são os mais estáveis, apesar de reagirem com a água, o  $Sm^{2+}$  ( $f^6$ ) é relativamente estável e o  $Tm^{2+}$  ( $f^{13}$ ) é mais instável. O cério é o único lantanídeo que se encontra estável, em solução, no estado de oxidação (+4,  $f^0$ ), já o  $Tb^{4+}$  ( $f^7$ ) e o  $Pr^{4+}$  ( $f^1$ ) apresentam estabilidade em fase sólida (DELEERSNYDER, 2007). Para os elementos neutros, a configuração se apresenta da seguinte forma:  $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$  (MARTINS, ISOLANI; 2005).

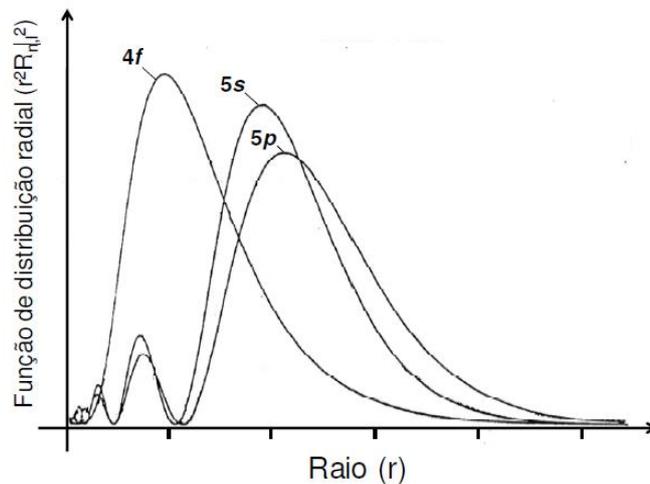
Tabela 1- Símbolo, configuração eletrônica, coloração do íon trivalente em água e dos óxidos de elementos lantanídeos.

Ln		Configuração eletrônica	Cor do íon Ln <sup>3+</sup> (aq) <sup>a</sup>	Cor do óxido <sup>b</sup>
Lantânio	(La)	[Xe]4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Incolor	Branco
Cério	(Ce)	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Incolor	Amarelo claro
Praseodímio	(Pr)	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	Verde	Preto
Neodímio	(Nd)	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	Lilás	Azul acinzentado
Promécio	(Pm)	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	Róseo, amarelo	-
Samário	(Sm)	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	Amarelo	Creme
Európio	(Eu)	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	Levemente róseo	Branco
Gadolínio	(Gd)	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Incolor	Branco
Térbio	(Tb)	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	Levemente róseo	Marron
Disprósio	(Dy)	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	Amarelo	Amarelado
Hólmio	(Ho)	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	Amarelo, róseo	Amarelado
Érbio	(Er)	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	Lilás	Rosa
Túlio	(Tm)	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	Verde	Esverdeado
Itérbio	(Yb)	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	Incolor	Esverdeado
Lutécio	(Lu)	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Incolor	Branco

<sup>a</sup>(Abrão, 1994) <sup>b</sup>(Bunzli, 2013)

Observando a configuração eletrônica e a extensão radial dos orbitais (Figura 1), percebe-se que os elétrons das subcamadas 5s<sup>2</sup> e 5p<sup>6</sup> blindam os elétrons 4f<sup>n</sup> das interações com o meio (ligantes, solvente, cristal, etc.). Devido a isso, as interações e ligações químicas dos íons lantanídeos trivalentes Ln<sup>3+</sup> são predominantemente iônicas. Os subníveis 5s e 5p são radialmente mais externos que os orbitais 4f, e por estarem em subcamadas preenchidas, os elétrons 5s<sup>2</sup> e 5p<sup>6</sup> praticamente não participam de ligações químicas covalentes (MARTINS; ISOLANI, 2005; VIEIRA, 2014).

Figura 1- Função de distribuição radial para os subníveis 4f, 5s e 5p, para o íon livre  $\text{Nd}^{3+}$  (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989).



Ao longo da série lantanídica, o número atômico aumenta e essa elevação não resulta na adição de elétrons em subcamadas externas no átomo, mas no número de elétrons adicionados no subnível 4f. Assim, ao longo dessa série, há uma diminuição no raio atômico (GALVÃO, MENEZES, 2016), conhecida como contração lantanídica, devido ao aumento da carga nuclear efetiva nesse sentido. Assim, o lantânio é o maior elemento e o lutécio, o menor. Em decorrência da forma dos orbitais f, que apresentam mais de um plano nodal (região onde a probabilidade de encontrar um elétron é nula), os elétrons desse orbital apresentam blindagem imperfeita. Logo, à medida que o número atômico cresce, os elétrons adicionados na subcamada 4f reduzem a blindagem, o que leva ao aumento da carga nuclear efetiva e a diminuição do raio do átomo ou do íon (ABRÃO, 1994).

A contração no tamanho dos íons trivalentes ao longo da série provoca um aumento na acidez de Lewis devido ao aumento da densidade de carga superficial que afeta a hidrólise dos íons, a solubilidade dos sais e a formação de complexos (BATISTA, 2011). Segundo Abrão (1994), os fluoretos de lantanídeo são solúveis em ácido fluorídrico, os cloretos, brometos e iodetos são solúveis em água, os fosfatos são pouco solúveis em ácidos diluídos e os carbonatos são pouco solúveis em água.

A elevada carga superficial dos íons lantanídeos trivalente e o fato da ligação química ser predominantemente iônica, podem alcançar números de coordenação de até 12 para ligantes iônicos pequenos, sendo 8 e 9 os números de coordenação

mais comuns. Por serem classificados, segundo Pearson, como ácidos duros, têm maior afinidade com bases duras, tais como aquelas doadoras de oxigênio e nitrogênio (DELEERSNYDER, 2007).

## 2.2 ESPECTROSCOPIA DE LANTANÍDEOS

Os vários níveis eletrônicos gerados pelas configurações  $4f^n$  são descritos pelos símbolos  $^{2S+1}L_J$ , em que S corresponde ao momento angular de spin total,  $2S+1$  é a multiplicidade de spin do termo espectroscópico, L o momento angular orbital, e J o número quântico de momento angular total.

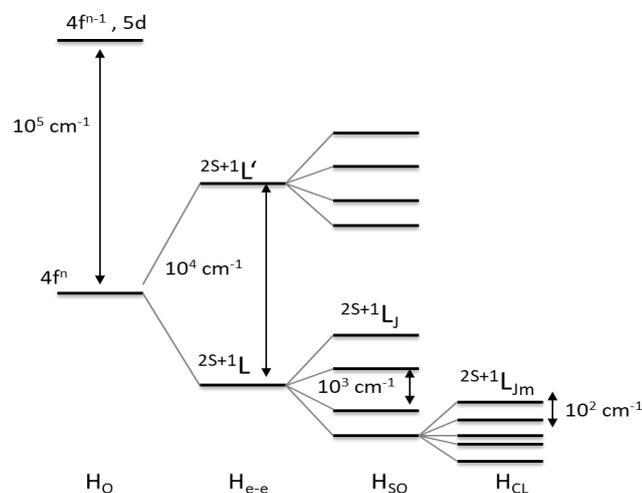
Os valores de L consistem na combinação dos momentos angulares orbitais dos elétrons  $4f^n$ , são representados pelas seguintes letras: S (L = 0), P (L = 1), D (L = 2), F (L = 3), G (L = 4), H (L = 5), I (L = 6), K (L = 7), L (L = 8), M (L = 9). O número quântico de spin total (S) consiste na soma dos spins de cada elétron.  $2S+1$  representa o número de estados com energias diferentes para um mesmo valor de L considerando o acoplamento spin-órbita, podendo assumir os valores 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, etc., chamadas de singleto, duplete, tripleto, quarteto, quinteto, sexteto, septeto, octeto, noneto, etc. O termo J pode ser obtido da soma vetorial dos termos S e L (combinação conhecida como acoplamento Russel-Sanders, utilizado quando S e L são bons números quânticos, ou seja, quando o acoplamento spin-órbita não é muito forte) e seus possíveis valores são  $(L + S) - 1, (L + S) - 2, \dots, |L - S|$ . Na presença de um campo ligante, há uma quebra (parcial) da degenerescência em J, levando ao seu desdobramento em até  $(2J + 1)$  níveis (BINNEMANS, 2015).

O número de microestados possíveis para uma configuração  $4f^n$  é dado por  $N_{\text{micro}} = \frac{14!}{n!(14-n)!}$ , em que n é o número de elétrons 4f (BUNZLI et al., 2007; HEHLEN et al., 2013). O íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ , n = 6) possui 3003 maneiras dos elétrons serem arranjados nos sete orbitais f.

A degenerescência da configuração  $4f^n$  é parcialmente ou totalmente removida por várias perturbações que podem atuar nos elétrons (Figura 2), a saber, repulsão eletrônica ( $H_{e-e}$ ), acoplamento spin-órbita ( $H_{SO}$ ) e campo ligante ( $H_{CL}$ ). O potencial total sobre os elétrons da subcamada 4f é representado pelo Hamiltoniano,  $H = H_0 + H_{e-e} + H_{SO} + H_{CL}$  em que  $H_0$  representa o hamiltoniano de campo central,

relacionado à configuração do sistema, e depende dos números quânticos principal e secundário. Esse Hamiltoniano separa as configurações e as diferenças de energia entre os níveis é da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , mas não remove a degenerescência. A repulsão de elétrons ( $H_{e-e}$ ) decorre da interação eletrostática entre os elétrons na subcamada 4f e é responsável por uma separação de ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  entre os termos espectroscópicos, removendo assim a degenerescência dos números quânticos S e L. O acoplamento spin-órbita ( $H_{SO}$ ) é devido à interação entre o momento magnético de spin do elétron e o campo magnético criado pelo movimento orbital do elétron, sendo responsável pela remoção da degenerescência em J, separando os termos da ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  em níveis. A influência do campo ligante ( $H_{CL}$ ) é causada pela interação entre os elétrons 4f e os elétrons dos ligantes, e remove a degenerescência em  $M_J$ , sendo a separação dos subníveis de energia da ordem de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  (BINNEMANS, 2015; DUTRA, 2017; SOUZA filho, 2013).

Figura 2- Principais perturbações que atuam sobre os estados da configuração  $4f^n$  nos íons lantanídeos, em que  $H_o$ ,  $H_{e-e}$ ,  $H_{SO}$  e  $H_{cl}$  são campo central, repulsão eletrônica, acoplamento spin-órbita e campo ligante, respectivamente (SOUZA Filho, 2013).



Com exceção dos íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ , todos os íons lantanídeos trivalentes são luminescentes e cobrem uma ampla faixa do espectro eletromagnético, desde UV ( $\text{Gd}^{3+}$ ), passando pelo visível ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ ) e até o infravermelho próximo ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ). Os espectros de emissão apresentam bandas estreitas e as posições das bandas são pouco influenciadas pelo ambiente químico (ligantes, íons vizinhos, etc.) (BUNZLI, 2013), sendo, portanto, relativamente fáceis de serem atribuídas tomados os devidos cuidados. Os

íons lantanídeos que apresentam emissão mais intensas são:  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ , todos esses íons apresentam luminescência na região visível, com as seguintes transições mais intensas,  $\text{Sm}^{3+}$ :  $643 \text{ nm } ^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ ;  $\text{Eu}^{3+}$ :  $614 \text{ nm } ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ;  $\text{Tb}^{3+}$ :  $545 \text{ nm } ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ; e  $\text{Dy}^{3+}$ :  $573 \text{ nm } ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  (ARAÚJO, 2014).

### 2.2.1 Espectroscopia de complexos com $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}$

O íon  $\text{Eu}^{3+}$ , com configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^6$ , é muito estudado devido a sua forte luminescência na região do vermelho e de algumas peculiaridades de suas transições (BINNEMANS, 2015). Os espectros de luminescência de compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  exibem bandas originadas das transições do estado excitado  $^5\text{D}_0$  aos níveis J do termo  $^7\text{F}$ :  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0-6$ ). Essas transições ocorrem por dipolo elétrico forçado para J par e por dipolo magnético para J ímpar e suas linhas de emissão são bem separadas e não há sobreposições entre essas bandas. Nos espectros de emissão, as transições mais importantes são do estado excitado  $^5\text{D}_0$  para os níveis  $^7\text{F}_J$  com valores de J iguais a 0, 1, 2 e 4 (Tabela 2).

A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  é proibida pela regra de Judd-Ofelt, mas pode ser observada devido à mistura de J e/ou dos estados de transferência de carga com energia baixa nas funções de onda da configuração  $4f^6$ . Quando observada, se apresenta com a menor largura dentre as transições  $4f-4f$  e intensidade fraca. Por ser uma transição de  $J = 0$  para  $J = 0$ , é não degenerada e pode ser usada com indicação da presença de diferentes sítios ocupados pelo  $\text{Eu}^{3+}$  em uma estrutura molecular. Entretanto, não é possível prever o número exato de sítios, visto que sítios com simetrias diferentes de  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$  transições desse tipo podem não ser observadas (BINNEMANS, 2015).

A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  ocorre pelo mecanismo de dipolo magnético e é praticamente insensível ao ambiente químico do  $\text{Eu}^{3+}$ , tornando a intensidade integrada constante, sendo, portanto, utilizada como “padrão interno” para as intensidades dos espectros de luminescência. Quando a estrutura do sólido possui centro de simetria, essa transição se torna a mais intensa (BINNEMANS, 2015).

A transição responsável pela emissão na região do vermelho, característico do íon európio trivalente é a  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , sua alta intensidade é influenciada pela natureza dos ligantes e pela simetria do local, sendo por isso chamada de

“hipersensível”. Transições dessa natureza apresentam intensidade elevada em complexos de  $\beta$ -dicetonato de  $\text{Eu}^{3+}$ , tris ou tetraquis, e em muitos casos, podem ser 10 vezes mais intensa do que a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  neste tipo de complexos. Caso a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  seja fraca, o espectro geralmente é dominado pela transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e observa-se emissão de luminescência de cor laranja, característica do comprimento de onda em torno de 580 nm (BINNEMANS, 2015).

As transições com valor de J mais elevados apresentam intensidade fracas, exceto para  $J = 4$ . As transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  são muito fracas, pois são proibidas pelos mecanismos de dipolo elétrico, dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico, e ocorrem devido à mistura de J induzida pelo efeito do campo ligante. A transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  é dominada pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado e é normalmente observada, mas sua intensidade deve ser medida com cuidado devido às dificuldades com os detectores na região de 700 nm. Os espectros de luminescência de compostos com simetria  $D_{4d}$  são frequentemente dominados pela transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ , pois nesse tipo de simetria a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  é proibida (BINNEMANS, 2015). Apesar de ser permitida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  normalmente não é observada, pois apresenta comprimento de onda típico ( $> 800$  nm) que não é detectado em espectrofluorímetros usuais.

Tabela 2- Intensidades relativas das transições observadas em espectros de luminescência de compostos com  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>a)</sup>

Transição	Região (nm)	Intensidade
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	577-581	Muito fraca
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	585-600	Média a forte
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	610-625	Muito fraca a muito forte
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	640-655	Muito fraca
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	680-710	Média a forte
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	740-770	Fraca
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	810-840	Fraca

<sup>a)</sup> Adaptada da referência DUTRA, 2017.

Os espectros de luminescência do  $Tb^{3+}$  apresentam bandas originadas nas transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4, \dots, 0$ ) e a cor verde, característica da luminescência do  $Tb^{3+}$  é atribuída à transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ . As transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  e  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$  são sensíveis ao ambiente químico do íon (SANTOS, 2006). A tabela 3 mostra as transições observadas e suas intensidades relativas nos espectros de luminescência de compostos com  $Tb^{3+}$  na região do visível.

Tabela 3-Intensidades relativas das transições observadas em espectros de luminescência de compostos com  $Tb^{3+}$ .<sup>a)</sup>

Transição	Região (nm)	Intensidade
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	480-505	Média a forte
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	535-555	Forte a muito forte
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	580-600	Média a forte
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$	615-625	Média
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$	640-655	Fraca
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$	660-670	Muito Fraca
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$	675-680	Muito Fraca

<sup>a)</sup> Adaptado da referência KODAIRA, 2003.

### 2.3 EFEITO ANTENA NA SENSIBILIZAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS TRIVALENTES ( $Ln^{3+}$ )

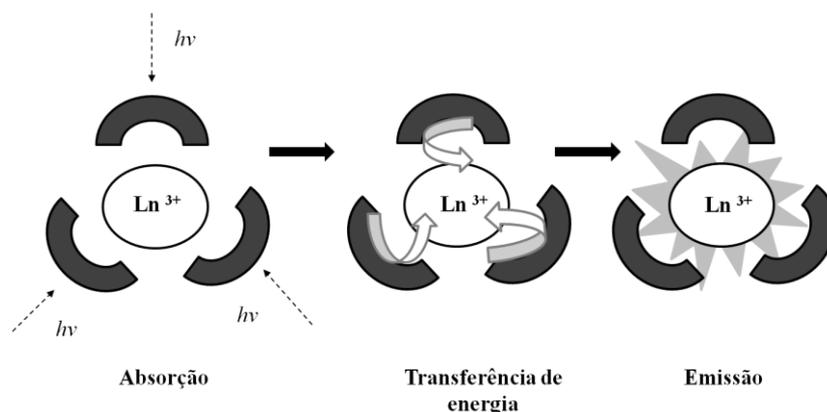
Compostos de coordenação de íons lantanídeos são bastante estudados devido a sua forte luminescência caracterizada por longos tempos de vida e espectro de emissão com bandas estreitas. Essas características podem ser atribuídas ao fato de que tanto o estado excitado emissor quanto o estado fundamental do íon terem a mesma configuração eletrônica ( $f^n$ ), e, principalmente, que as perturbações do ambiente químico serem desprezíveis devido a blindagem

dos elétrons  $4f^n$  por aqueles nas configurações radialmente externas  $5s^2$  e  $5p^6$  (BEKIARI, LIANOS, 1998).

A luminescência desses compostos ocorre devido às transições intraconfiguracionais do tipo f-f. Entretanto, essas transições são proibidas pela regra de Laporte e, portanto, apresentam baixa absorvidade molar, causando uma baixa luminescência do composto sob excitação direta e requer, portanto, poderosas fontes de excitação (COMBY et al., 2004; RAJ et al., 2009).

Essa dificuldade em gerar luminescência pode ser superada coordenando os íons com ligantes cromóforos, com alta capacidade de absorção e que possuam estados excitados adequados para a transferência de energia eficiente ao íon lantanídeo. Essa transferência de energia ocorre por meio de vários processos envolvendo diversos estados eletrônicos até o estado emissor. Esse evento é conhecido com “efeito antena” ou sensibilização da luminescência (BÜNZLI, 2015). Nos complexos com ligantes orgânicos, os estados tripletos dos ligantes desempenham papel decisivo no processo de transferência de energia (BUNZLI, ELISEEVA; 2010). A Figura 3 contém um esquema representando o efeito antena.

Figura 3- Representação esquemática do efeito antena em complexos com lantanídeos trivalentes. Adaptado de Brito e colaboradores (2010).



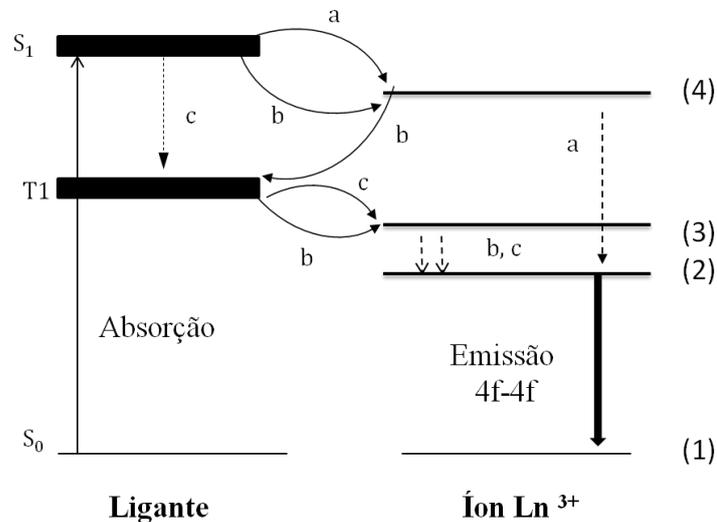
O processo de transferência de energia pode ser resumido em três etapas: (i) absorção de radiação eletromagnética (UV-Vis) pelo ligante, (ii) transferência de energia para o íon e (iii) emissão (luminescência). Esse processo envolve vários mecanismos e estados de energia, e pode atuar para intensificar a luminescência e o rendimento quântico de luminescência do composto (BÜNZLI et al., 2007).

Quando um ligante é excitado e transfere energia para o íon, que emite radiação tem-se que a emissão foi sensibilizada. O aceitador (íon) é sensibilizado pelo doador (ligante). Essa transferência de energia depende da sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador, do tempo de vida do estado excitado do doador, da distância entre o doador e o aceitador, dentre outros fatores (BLASSE, 1993; BÜNZLI, 2015). A eficiência do processo de transferência de energia intramolecular é uma etapa importante para se atingir elevados valores de rendimento quântico de luminescência (DUTRA, 2017).

Quando a “antena” ou o cromóforo é um ligante orgânico, o processo de sensibilização da luminescência ou “efeito antena” ocorre, geralmente, da seguinte forma: inicialmente, o fóton da radiação eletromagnética é absorvido pelo ligante, essa absorção é permitida e tem caráter  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Isso causa uma transição do estado fundamental (singleto) do ligante para um estado excitado de mesma multiplicidade com energia compatível com a da radiação incidente  $S_0 \rightarrow S_n$ . Esse estado excitado  $S_n$  decai rapidamente para o primeiro estado excitado singleto  $S_1$  via conversão interna ou então pode decair radiativamente para o estado fundamental (fluorescência). A partir disso, o processo de luminescência de lantanídeos pode ocorrer de três formas (SOUZA; SIGOLI, 2012) (Figura 4):

- (a) O estado excitado do ligante  $S_1$  transfere energia para o nível mais energético do íon (4), a partir do qual ocorre um decaimento de energia não radiativa populando o estado (2), de menor energia, seguido de decaimento radiativo para o estado fundamental.
- (b) Transferência não radiativa do estado  $S_1$  para o estado (4), seguida da retrotransferência de energia para o estado tripleto  $T_1$  do ligante, que transfere a energia populando os estados (3) e (2) do íon, que então decaem radiativamente para o estado fundamental.
- (c) Cruzamento intersistema do estado  $S_1$  para o primeiro estado excitado tripleto  $T_1$ , que transfere a energia para os estados de menor energia do íon (3) e (2), seguida de um decaimento radiativo para o estado fundamental.  
Decaimento radiativo do estado  $S_1$  para o estado fundamental (fluorescência).

Figura 4- Representação dos processos de luminescência em lantanídeos. As linhas cheias representam os processos radiativos e as linhas tracejadas, os não radiativos Adaptado (SOUZA; SIGOLI, 2012).



Os processos de transferência de energia são maximizados quando os tempos de vida dos estados doadores são relativamente longos. Logo, o estado mais adequado para transferir a energia ao íon lantanídeo é o estado tripleto. A transferência através do estado singleto, como nos mecanismos (a) e (b), pode ocorrer caso a taxa do cruzamento intersistemas  $S_1 \rightarrow T_1$  seja muito pequena, o que raramente ocorre na presença de íons lantanídeos, pois apresentam elevados valores da constante de acoplamento spin-órbita. O mecanismo de transferência (c) é o mais encontrado em compostos com  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ .

De forma simplificada, a sensibilização da luminescência pelo mecanismo (c) ocorre da seguinte maneira: (i) os ligantes absorvem radiação com energia na região do ultravioleta e são excitados para estados singletos  $S_n$  compatíveis com a energia da radiação incidente e com as forças de osciladores das transições, primeiro estado singleto excitado ( $S_0 \rightarrow S_n$ ); (ii) os estados excitados singletos decaem não-radiativamente via conversão interna para o primeiro estado excitado singleto ( $S_n \rightarrow S_1$ ) ou decaem radiativamente para o estado fundamental ( $S_n \rightarrow S_0$ ) gerando fluorescência; (iii) a população do primeiro estado excitado singleto pode decair para o estado fundamental, causando a fluorescência ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), ou pode decair para o estado tripleto mais próximo em energia  $T_n$  ( $S_1 \rightarrow T_n$ ) através de cruzamento

intersistema; (iv) o estado tripleto excitado decai para o primeiro estado tripleto excitado ( $T_n \rightarrow T_1$ ) via conversão interna; (v) a população do primeiro estado excitado tripleto  $T_1$  pode decair radiativamente (fosforescência) ou não radiativamente para o estado fundamental  $S_0$ , ou pode ocorrer a transferência de energia para estados excitados do íon  $\text{Ln}^{3+}$  (estado aceitador), que decaem não-radiativamente via conversão interna para o primeiro estado excitado do íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Esse processo de transferência de energia pode ser interpretado como uma deexcitação não-radiativa do estado tripleto  $T_1$  para o estado fundamental  $S_0$ , simultaneamente à excitação não-radiativa do estado fundamental do íon  $\text{Ln}^{3+}$  para o seu estado excitado correspondente ao estado aceitador.

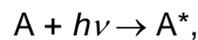
Um dos fatores influenciam a transferência de energia do ligante para o íon é a diferença de energia entre os estados doador (do ligante) e aceitador (do íon), ou seja, a energia do estado doador acima da energia do estado aceitador do íon. Para complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , é importante que o estado doador (tripleto) tenha energia maior que  $1.500 \text{ cm}^{-1}$  do estado aceitador, caso contrário, a taxa de retro-transferência de energia será muito elevada, causando uma diminuição da eficiência de sensibilização. Logo, se essa diferença de energia for muito pequena, a luminescência gerada será muito fraca e se o nível doador apresentar energia abaixo do nível aceitador, os processos de retro-transferência de energia do metal para o ligante podem dominar, causando a supressão da luminescência do íon, podendo ainda favorecer a fosforescência do ligante (BUNZLI, 2015; BINNEMANS, 2015). No caso do  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  os níveis emissores são o  $^5\text{D}_0$  ( $17.293 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $^5\text{D}_4$  ( $20400 \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente. Para o  $\text{Eu}^{3+}$  os níveis  $^5\text{D}_1$  e  $^5\text{D}_2$  podem atuar no processo de transferência de energia e popular o nível  $^5\text{D}_0$  via conversão interna.

Os estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT – *Ligand to Metal Charge Transfer*) podem participar do processo de transferência de energia em compostos com íons lantanídeos, especialmente,  $\text{Eu}^{3+}$ . Em geral, se as energias destes estados LMCT estiverem próximas aos dos níveis aceitador e/ou emissor, podem atuar como supressores da luminescência. Para complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ , se a diferença de energia do estado LMCT para o estado emissor for maior que  $40.000 \text{ cm}^{-1}$ , a excitação via banda LMCT é eficiente e atuam no efeito antena. Entretanto, se esse valor for menor que  $25.000 \text{ cm}^{-1}$ , pode haver uma supressão da luminescência via decaimentos não-radiativos (BUNZLI; PIGUET, 2005).

### 2.3.1 Processos de transferência de energia

Como já foi brevemente discutido na seção anterior, a luminescência dos íons lantanídeos trivalentes é promovida via transferência de energia dos ligantes para o íon, fenômeno conhecido como efeito antena, que é responsável por intensificar a luminescência do íon devido a alta capacidade de absorção de energia através do ligante.

Dois tipos de transferência de energia intramolecular podem ocorrer: radiativa e não-radiativa. O processo radiativo ocorre através da emissão de radiação pelo doador e posterior absorção pelo aceitador (SOUZA; SIGOLI, 2012):



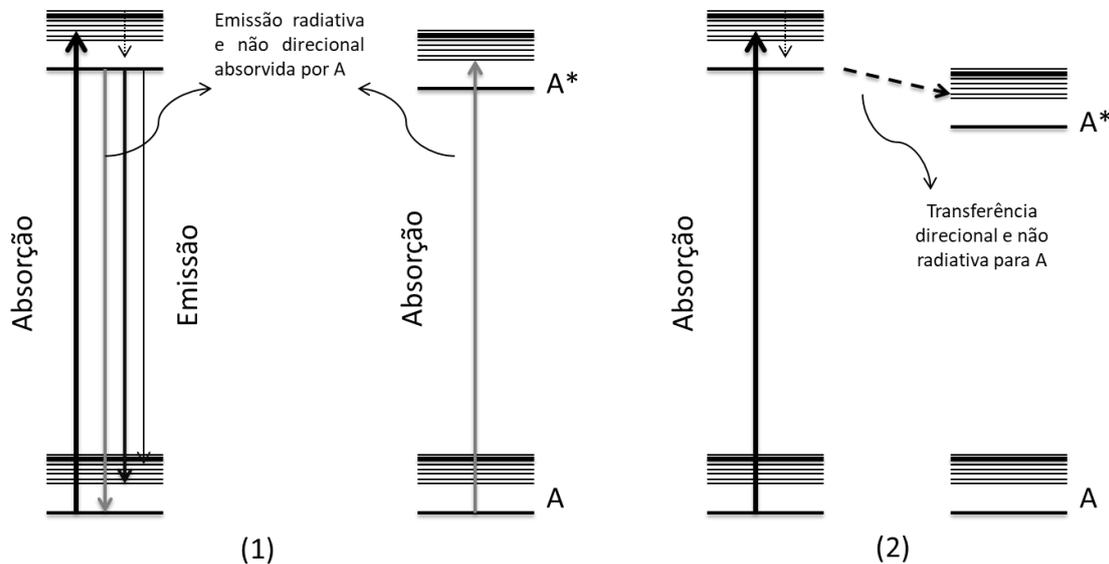
em que D é a espécie doadora e A é a espécie aceitadora, ambas no estado fundamental, e A\* e D\* são as espécies no estado excitado. No processo de transferência de energia não-radiativo, ocorre simultaneamente, o decaimento do estado doador e a excitação do estado aceitador:



Nesse processo, há uma interação entre as densidades eletrônicas dos estados doador e aceitador, que está refletida na sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceitador. Para que ocorra este tipo de transferência, é necessário que as transições estejam num estado de ressonância, conhecida como RET (*“Resonance Energy Transfer”*) (DUTRA, 2017).

A Figura 5 mostra o esquema dos mecanismos de transferência de energia radiativo e não-radiativo.

Figura 5-Esquema ilustrando o processo de transferência de energia radiativo (1) e não-radiativo (2). No esquema 1, o doador excitado ( $D^*$ ) emite radiativamente a energia, que excita o receptor (A). No esquema 2, o doador excitado ( $D^*$ ) transfere energia diretamente para o receptor (A) (SOUZA; SIGOLI, 2012).



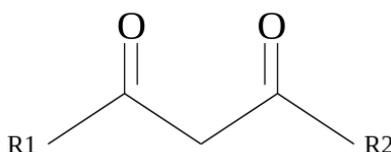
Os mecanismos de transferência de energia mais relevantes em compostos contendo íons lantanídeos são os não radiativos, que podem ser visualizados e formalizados como uma de-excitação não radiativa do estado doador para o estado fundamental do doador, simultaneamente à excitação não-radiativa do estado fundamental do aceitador para o seu estado excitado correspondente. Isso permite que modelagens teóricas e computacionais sejam desenvolvidas e separadas em dois mecanismos: (i) dipolo-dipolo e dipolo-multipolo, proposto por Förster, e (ii) de troca, proposto por Dexter (BÜNZLI, 2015). No primeiro mecanismo a perturbação que causa a transição entre os estados é devido à interação entre densidades eletrônicas dos estados doador e aceitador, e, por isso, esse mecanismo é também denominado de direto ou de Coulomb. No segundo mecanismo a perturbação é o operador de troca ou permutação entre os elétrons do doador e do aceitador, cuja origem está no princípio da indistinguibilidade das partículas idêntica na teoria quântica. Estes mecanismos foram desenvolvidos e aplicados para complexos com íons lantanídeos com contribuições significativas e relevantes pesquisadores do dQF-UFPE e serão discutidos detalhadamente na seção 2.6.

## 2.4 COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS E $\beta$ -DICETONATOS

Cromóforos orgânicos  $\beta$ -dicetonatos vêm se destacando como ligantes para compostos com íons lantanídeos por possuírem grande coeficiente de absorvidade molar e formarem complexos altamente luminescentes (RAJ et al., 2009). As bandas de absorção apresentam intensidades relativas elevadas e também apresentam bandas de transferência ligante-metal (BÜNZLI, 2015). Além disso, os ligantes  $\beta$ -dicetonatos se apresentam como efetivas antenas, devido a efetividade da transferência de energia para o íon. Em consequência da elevada luminescência, há inúmeras aplicações de  $\beta$ -dicetonatos que vão desde sensores analíticos, OLEDs, produção de luz branca, até aplicações em biociências (ELISEEVA; BÜNZLI, 2011; BÜNZLI, 2015).

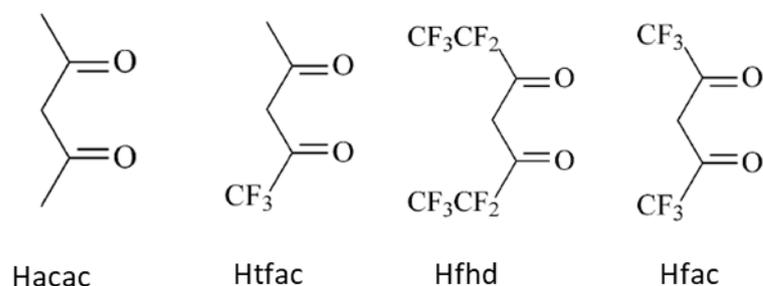
As  $\beta$ -dicetonas ou 1,3-dicetonas são compostas por dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono, denominado de carbono  $\alpha$ , e habitualmente os substituintes do carbono  $\alpha$  são átomos de hidrogênio. Os substituintes  $R^1$  e  $R^2$  (Figura 6) podem ser grupos alquila, alquila fluorado, aromático ou um grupo heteroaromático (BINNEMANS, 2005).

Figura 6-Representação de uma  $\beta$ -dicetona, em que os substituintes são representados por  $R^1$  e  $R^2$ .



A acetilacetona (Hacac) é a  $\beta$ -dicetona de estrutura mais simples, em que os substituintes ( $R^1$  e  $R^2$ ) em ambos os grupos carbonila são grupos metila,  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ . Todas as outras  $\beta$ -dicetonas podem ser consideradas derivadas da acetilacetona por substituição dos grupos metila (BINNEMANS, 2005). Na Figura 7, está representada a estrutura de algumas  $\beta$ -dicetonas.

Figura 7- Estruturas de  $\beta$ -dicetonas com substituintes alifáticos. Hacac (acetilacetona), Htfac (2-furiltrifluoroacetona), Hfhhd (1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-decafluoro-3,5-heptanodiona), Hhfac (hexafluoroacetilacetona) (BINNEMANS, 2005).



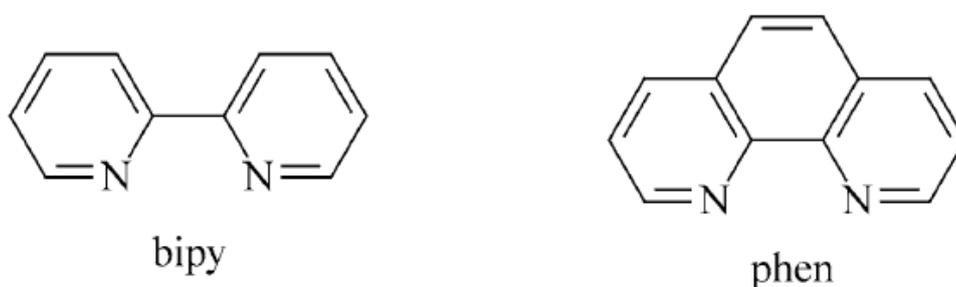
A desprotonação da  $\beta$ -dicetona gera o ligante  $\beta$ -dicetonato cujos dentes complexam com vários íons metálicos, inclusive  $\text{Ln}^{3+}$ , formando anéis com cinco membros. Isso proporciona estabilidade aos complexos formados com  $\beta$ -dicetonatos. De fato, a escolha dos substituintes influencia  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  influencia nas propriedades do complexo. Por exemplo, grupos de cadeias alquila aumentam a volatilidade e a solubilidade em solventes orgânicos e grupos de alquilas perfluorados aumentam a acidez de Lewis. Além disso, os substituintes influenciam a posição dos estados singleto e tripleto do ligante, determinantes para o processo de luminescência do composto de coordenação (BINNEMANS, 2005). Uma grande parte dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta luminescência intensa com ligantes  $\beta$ -dicetonatos, fato não observado em compostos com  $\text{Tb}^{3+}$ , em razão do nível tripleto em muitos  $\beta$ -dicetonatos estarem abaixo da energia do nível aceitador  $^5\text{D}_4$  do  $\text{Tb}^{3+}$  (BINNEMANS, 2009). A luminescência de complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  depende do tipo e do número de  $\beta$ -dicetonatos coordenados, por exemplo, complexos com três ligantes  $\beta$ -dicetonatos (tris-) geralmente apresentam fraca luminescência, mas ao substituir a água de coordenação por outros ligantes neutros, a intensidade da luminescência aumenta. Complexos com quatro ligantes  $\beta$ -dicetonatos (tetraquis-) também apresentam luminescência elevada. (BINNEMANS, 2009).

Os principais tipos de complexos  $\beta$ -dicetonatos com íons lantanídeos trivalentes são complexos tris, que contém três ligantes  $\beta$ -dicetonatos,  $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}]$ , e ligante(s) neutro(s) ou auxiliar(es), bases de Lewis, que completam a coordenação; e complexos tetrakis, que contém quatro  $\beta$ -dicetonatos,  $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_4]^-$ . Nos complexos tris, os ligantes neutros ou auxiliares mais comuns

são água, 1,10-fenantrolina (phen), 2,2-bipiridina (bpy), sulfóxidos (DMSO), fosfinóxidos (PPO), dentre outros (Figura 8) (BINNEMANS, 2005). De fato, a substituição de ligantes neutros contendo osciladores com altas frequências como O-H e N-H, por ligantes auxiliares bidentados hetero-aromáticos tornam os complexos altamente emissivos, pois a supressão da luminescência via desativação não-radiativa é (parcialmente) removida (SILVA Jr, 2011; ELISEEVA et al., 2010).

Um dos ligantes neutros mais utilizados em materiais luminescentes com lantanídeos trivalentes é a 2,2'-bipiridina, por causa da sua banda de absorção ser intensa e apresentar uma grande capacidade de transferir energia ao íon lantanídeo (NOBRE et al., 2010).

Figura 8- Algumas bases de Lewis que atuam como ligantes neutros em complexos com lantanídeos: bpy = 2,2'-bipiridina e phen = 1,10-fenantrolina (BINNEMANS, 2005).



## 2.5 LUMINESCÊNCIA

Quando um material é excitado ocorrem transições e estados excitados tornam-se populados. Após um certo tempo, essa população é redistribuída entre os vários estados eletrônicos do sistema, podendo popular estado(s) emissor(es) que emite(m) radiação eletromagnética conhecida como luminescência (BLASSE, 1993). O tipo de luminescência mais estudada nos lantanídeos é a fotoluminescência, ou seja, aquela promovida via excitação por fótons. Na Tabela 4, são apresentadas algumas outras formas de promoção da luminescência. Entretanto, esse trabalho está limitado à fotoluminescência e, portanto, o termo luminescência será utilizado no lugar do termo fotoluminescência.

Tabela 4- Tipo de luminescência e forma de excitação (BLASSE, 1993).

<b>Tipo de luminescência</b>	<b>Modo de excitação</b>	<b>Tipo de luminescência</b>	<b>Modo de excitação</b>
<i>Fotoluminescência</i>	Fótons	<i>Radioluminescência</i>	Raios-X, - $\alpha$ , - $\beta$ , - $\gamma$ ;
<i>Catodoluminescência</i>	Elétrons	<i>Termoluminescência</i>	Calor
<i>Eletroluminescência</i>	Campo elétrico	<i>Quimioluminescência</i>	Reações químicas
<i>Triboluminescência</i>	Mecânica	<i>Bioluminescência</i>	Reações químicas no organismo

Dependendo do mecanismo de emissão, a luminescência pode ser do tipo fluorescência ou fosforescência. O processo de emissão fluorescente ocorre quando não há mudança de multiplicidade de spin, por exemplo, quando o decaimento se dá entre um estado singleto e o estado fundamental também singleto. Em geral, o tempo de vida dos estados excitados envolvidos na fluorescência é da ordem  $10^{-9}$  –  $10^{-7}$  s. Na fosforescência a transição se dá entre estados com multiplicidades de spin diferentes, por exemplo, do estado excitado tripleto para o fundamental singleto, em que o tempo de vida do estado excitado é longo, na ordem de  $10^{-6}$  –  $10^{-3}$  s. No caso da luminescência dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , estas transições ocorrem entre  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  e  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , com tempos de vida da ordem de milissegundos (NERY, FERNANDES; 2004; BÜNZLI, 2015; BINNEMANS, 2015).

As transições intraconfiguracionais (f-f) são as principais responsáveis pela luminescência dos lantanídeos e, por conta da blindagem da subcamada 4f pelos subníveis 5s e 5p, tais transições se assemelham àquelas observadas nos espectros atômicos, com bandas estreitas comparadas a linhas, que variam desde o infravermelho, infravermelho próximo, passando pelo visível, até o ultravioleta. Os mecanismos de dipolo elétrico (ED), dipolo magnético (MD), quadrupolo elétrico

(EQ) e acoplamento dinâmico (DC) são utilizados para descrever essas transições eletrônicas (BÜNZLI, 2015; BINNEMANS, 2015):

- (i) Mecanismo de dipolo elétrico (ED): o operador de dipolo elétrico é utilizado para descrever as transições por esse mecanismo e possui paridade ímpar ( $u$ ). Da mesma forma, as funções de onda  $4f$  têm paridade ímpar ( $u$ ). Portanto, transições  $4f-4f$  induzidas por ED, possuem produto direto igual  $u \otimes u \otimes u = u$ , dando probabilidades de transição igual a zero. Este resultado é chamado de regra de seleção de Laporte. No entanto, essa regra pode ser relaxada pela mistura de estados com paridades opostas, por exemplo, misturas  $f-d$ , quando há influência de um campo ligante não-centrossimétrico. Nesse caso, as transições tornam-se parcialmente permitidas e são chamadas de transições de dipolo elétricas forçadas. Essas transições são altamente sensíveis ao ambiente em torno do íon e tem menor intensidade que as de dipolo elétrico comum. Quando o íon está em um ambiente com centro de inversão, são permitidas apenas as transições por dipolo magnético (BÜNZLI, 2015; BINNEMANS, 2015).
- (ii) Mecanismo de acoplamento dinâmico (DC): assim como o mecanismo de dipolo elétrico forçado, também é responsável pelas transições  $f-f$ . Está relacionado com a variação da intensidade das transições  $f-f$  hipersensíveis, em lantanídeos, em resposta à perturbações externas e considerando o ambiente químico do íon (MOURA et al., 2016).
- (iii) Mecanismo de dipolo magnético (MD): descreve as interações dos elétrons com o campo magnético da radiação, através do operador de dipolo magnético, que, por apresentar paridade par, as transições eletrônicas  $f-f$  são permitidas pela regra de Laporte, porém sua intensidade é mais fraca que as transições de dipolo elétrico forçado (BÜNZLI, 2015; BINNEMANS, 2015).
- (iv) As transições de quádruplo elétrico (EQ): são fracas e difíceis de identificar, mesmo sendo transições permitidas, e, portanto, desconsideradas nos espectros dos íons lantanídeos (BINNEMANS, 2015).

Outras transições que ocorrem nos íons lantanídeos são as transições interconfiguracionais e as transições por transferência de carga. As transições interconfiguracionais descrevem transições entre os níveis f-d, e abrangem os elétrons localizados em orbitais do tipo  $4f^n$  e  $4f^{n-1}5d$ . Essas transições apresentam bandas mais largas e polarização menor que as transições f-f (intraconfiguracionais), mas são permitidas por paridade, e geralmente se situam nas faixas espectrais na região do ultravioleta (UV) ou ultravioleta no vácuo (VUV), e apresentam grande deslocamento Stokes induzido por ligante (LIBRANTZ, 2004; BÜNZLI, 2015). As transições de transferência de carga do tipo LMCT decorrem da transferência de carga do ligante para o metal. São transições permitidas por paridade, ocorrem na região do UV e VUV, e apresentam bandas de absorção largas de caráter vibrônico. Quanto mais forte for o caráter redutor do doador e o caráter oxidante do receptor, menor será a energia da transferência de carga. Existem ainda as transferências de carga metal-ligante (MLCT – *Metal Ligand Charge Transfer*), mas são raramente observadas em compostos contendo íons lantanídeos, exceto com  $Ce^{3+}$  (BATISTA, 2003; BÜNZLI, 2015).

Dentre os vários compostos que apresenta luminescência, complexos lantanídeos se destacam devido a suas propriedades ópticas, caracterizados por elevados rendimentos quânticos de luminescência, tempos de vida de luminescência relativamente longos, além de apresentarem espectros de emissão em linhas intensas (BÜNZLI, 2015). No espectro de absorção, observam-se bandas largas e intensas na região do UV-Vis, em virtude das transições localizadas nos ligantes. Os íons lantanídeos  $Lu^{3+}$  e  $La^{3+}$  não apresentam luminescência associada às transições 4f, por apresentarem os orbitais 4f completamente ocupados ou vazios, respectivamente (ROMA, 2009).

### **2.5.1 Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt**

A teoria de Judd-Ofelt se tornou a principal ferramenta para descrever as intensidades das transições eletrônicas intraconfiguracionais-4f em lantanídeos. Usando apenas três parâmetros,  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2,4,6$ ), Judd (1962) e Ofelt (1962), independentemente, conseguiram prever as forças de osciladores para a absorção e luminescência, relações de ramificação de luminescência, tempo de vida radiativa de estado excitado, probabilidades de transição e estimativas de eficiências quânticas.

A teoria é baseada nas seguintes hipóteses: (1) os estados eletrônicos são completamente degenerados com relação ao número quântico J, (2) a diferença de energia entre os estados eletrônicos  $4f^n$  e  $4f^{n-1}5d^1$  é aproximadamente igual à diferença das energias médias das subcamadas 4f e 5d, (3) todos os sub-níveis do campo ligante (ou campo cristalino) são igualmente preenchidos, e (4) o material é isotrópico (HEHLEN; BRIK; KRAMER, 2013; BÜNZLI, 2015).

Geralmente, os parâmetros são descritos como a interação entre o campo ligante e os estados eletrônicos do íon lantanídeo. O parâmetro  $\Omega_2$  é relacionado com o grau de polarizabilidade entre o íon lantanídeo trivalente e os ligantes, nas ligações químicas, além de descrever a hipersensibilidade de algumas transições. Para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , os parâmetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  podem ser obtidos das intensidades integradas das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ , respectivamente, no espectro de emissão, em que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é utilizada como padrão interno. Experimentalmente, a obtenção de  $\Omega_6$  pela intensidade integrada da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  é difícil de ser obtida devido ao seu comprimento de onda ( $> 800$  nm) estar fora do limite de detecção das fotomultiplicadoras mais comuns (BINNEMANS, 2015).

Os parâmetros de Judd-Ofelt podem ser estimados por meio de modelos teóricos através da seguinte equação (DUTRA, 2017):

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t=\lambda-1}^{\lambda+1 (\text{ímpar})} \sum_{p=-t}^t \frac{|B_{\lambda,t,p}|^2}{(2t+1)} \quad (2.1)$$

em que,  $B_{\lambda,t,p}$  é dado por:

$$B_{\lambda,t,p} = B_{\lambda,t,p}^{\text{fed}} + B_{\lambda,t,p}^{\text{dc}} \quad (2.2)$$

sendo o primeiro termo a contribuição do dipolo elétrico forçado (fed) e o segundo termo, a contribuição do acoplamento dinâmico (dc), dados por, respectivamente:

$$B_{\lambda,t,p}^{\text{fed}} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t \quad (2.3)$$

e

$$B_{\lambda,t,p}^{\text{dc}} = - \left[ \frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{2\lambda + 1} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1} \quad (2.4)$$

em que  $\Delta E$  é uma constante, dada pela diferença de energia entre os baricentros da configuração do estado fundamental  $4f^n$  e da configuração excitada de menor energia de paridade oposta  $4f^{(n-1)}5d$ ;  $r^\lambda$  são integrais pré-definidas, para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , apresentam valor de  $r^2 = 2,56754 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ,  $r^4 = 1,58188 \times 10^{-33} \text{ cm}^4$ ,  $r^6 = 1,98086 \times 10^{-49} \text{ cm}^6$  e  $r^8 = 6,74786 \times 10^{-65} \text{ cm}^8$ ;  $(1 - \sigma_\lambda)$  é a constante de blindagem que também apresenta valores tabelados para o európio,  $\sigma_2 = 0,600$ ,  $\sigma_4 = 0,139$  e  $\sigma_6 = 0,100$ . Outro termo com valores pré-definidos é o operador tensorial de Racah,  $\langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle$ ; para qualquer íon lantanídeo, quando  $\lambda = 2, 4, 6$ , seu valor é  $-1,3660, 1,128$  e  $-1,270$ , respectivamente, e  $\delta_{t,\lambda+1}$  é um símbolo de delta de Kronecker (DUTRA, 2017).

Por meio dos parâmetros de intensidade, podemos calcular as probabilidades das transições radiativas  $A(\Psi J, \Psi' J')$  dos estados excitados, através da equação 2.5 (BINNEMANS, 2015):

$$A(\Psi J, \Psi' J') = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h(2J + 1)} \left[ \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} D_{\text{ED}} + n^3 D_{\text{MD}} \right] \quad (2.5)$$

em que  $\tilde{\nu}$  é o número médio de onda da transição (em  $\text{cm}^{-1}$ ),  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-27} \text{ erg s}$ ),  $(2J + 1)$  é a degenerescência do estado inicial e  $n$  é o índice de refração do meio. Os termos  $D_{\text{ED}}$  e  $D_{\text{MD}}$  diz respeito às transições f-f pelos mecanismos de dipolo elétrico induzido e dipolo magnético. De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, a força do dipolo em  $\text{esu}^2 \text{ cm}^2$  ( $= 10^{36} \text{ debye}^2$ ) de uma transição f-f induzida entre estados  $\Psi$  e  $\Psi'$  e o cálculo dos osciladores para transições de dipolo magnético (MD) são dados através das seguintes expressões, respectivamente (BUNZLI, 2015):

$$D_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} |\langle \Psi J || U^{\lambda} || \Psi' J' \rangle|^2 \quad (2.6)$$

e

$$D_{MD} = \left( \frac{eh}{4\pi m_e c} \right) |\langle \Psi J || L + 2S || \Psi' J' \rangle|^2 \quad (2.7)$$

em que,  $e$  é a carga elétrica do elétron,  $\Omega_{\lambda}$  são parâmetros de Judd-Ofelt, expressos em  $\text{cm}^2$  e calculados a partir do espectro de absorção, e  $U^{\lambda}$  são os tensores irredutíveis do operador de ED e seus valores esperados estão tabulados (CARNALL et al., 1978) e são independentes do ambiente iônico. Na equação (2.7),  $m_e$  é a massa do elétron,  $c$  a velocidade da luz no vácuo,  $L$  momento angular orbital total, e  $S$  momento de spin total (BUNZLI, 2015).

Moura e colaboradores (2016) propuseram uma metodologia para o cálculo dos parâmetros de intensidade utilizando o conceito de polarizabilidade do recobrimento da ligação ( $\alpha_{OP}$ ) nos mecanismos de acoplamento dinâmico (dc) e do dipolo elétrico forçado (fed). A polarizabilidade da região de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ) de uma ligação química A-B pode ser expressa da seguinte forma:

$$\alpha_{OP} = \frac{e^2 \rho^2 R^2}{2\Delta\varepsilon} \quad (2.8)$$

em que,  $\rho$  é a integral de recobrimento,  $R$  o comprimento da ligação química,  $\Delta\varepsilon$  é a primeira energia de excitação associada à ligação química. Os valores de  $\Omega_{\lambda}$  foram determinados computacionalmente para vários complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ , e os resultados obtidos pelos autores foram satisfatórios, mostrando pequenos erros com relação aos valores experimentais (< 1-15%) (MOURA et al., 2016).

### 2.5.2 Tempo de vida

O tempo de vida de um estado excitado depende de uma combinação das probabilidades de decaimento radiativas e não-radiativas, sendo definido como o tempo no qual a população de um estado excitado decai para  $1/e \cong 1/2,718282$  ou 36,8% da população inicial. O tempo de vida de um estado emissor que apresenta forte luminescência pode ser determinado a partir do decaimento da luminescência observada (contagem de fótons) com o tempo. São dois os métodos para medir o tempo de vida de luminescência: o método de domínio do tempo, em que a amostra sofre excitação com um pulso de luz mais curto que o tempo de vida do estado excitado. Então, a intensidade é medida através da contagem de fótons individualmente correlacionada no tempo (TCSPC – *time correlated single-photon counting*). Nesse método, considera-se que a intensidade de emissão decai exponencialmente com o tempo, e pode-se obter o tempo de vida ( $\tau$ ) por meio do ajuste dos dados à seguinte equação (BINNEMANS, 2015)

$$I(t) = I(0)e^{-t/\tau} \quad (2.9)$$

em que  $I(t)$  é a intensidade no tempo  $t$ ,  $I(0)$  é a intensidade no instante inicial (logo após o pulso de excitação). Caso a curva de decaimento não seja descrito por uma única exponencial, pode-se usar um procedimento de ajuste para uma função com múltiplas exponenciais,  $I(t) = I(0) \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_i}$ , em que  $\alpha_i$  é a fração de sítios  $i$  com tempos de vida  $\tau_i$ . Entretanto, para o caso de ajustes a mais do que três exponenciais, recomenda-se o cálculo do tempo médio (BINNEMANS, 2015).

O segundo método é o domínio de frequência, geralmente usado em espectroscopia de fluorescência de moléculas orgânicas. A amostra é excitada com radiação modulada pela intensidade, motivo pelo qual também é conhecido por método de domínio de modulação de fase. Quando a amostra luminescente é excitada desta maneira, a emissão é forçada a responder com a mesma frequência de modulação. O tempo de vida da amostra faz com que a emissão seja adiada no tempo em relação à excitação. A partir desse atraso, que é medido como uma mudança de fase pode-se calcular o tempo de decaimento (BINNEMANS, 2015).

O tempo de vida observado  $\tau_{\text{obs}}$  é aquele associado às taxas de um estado excitado  $J$ , representado por  $\Psi J$ , regido pela combinação das probabilidades para processos radiativos ( $A$ ) e não radiativos ( $W$ ):

$$\frac{1}{\tau_{\text{obs}}} = \sum_{J'} A(\Psi J, \Psi J') + \sum_{J'} W(\Psi J, \Psi J') \quad (2.10)$$

A probabilidade radiativa,  $A$ , inclui transições puramente eletrônicas e auxiliadas por fônons, enquanto que a probabilidade não-radiativa,  $W$ , inclui relaxamento por emissão de multifônons e taxas efetivas de transferência de energia decorrentes de interações íon-íon, por exemplo. Logo, o tempo de vida radiativo  $\tau_r$  de um nível excitado  $J$  é o tempo de vida de luminescência na ausência de processos não radiativos (BINNEMANS, 2015):

$$\frac{1}{\tau_r} = \sum_{\Psi' J'} A(\Psi J, \Psi' J') \quad (2.11)$$

### 2.5.3 Rendimento quântico

Os complexos de lantanídeos fotoluminescentes geralmente contêm um cromóforo que absorve a radiação com intuito de fotosensibilizar o íon lantanídeo. A maioria dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  é luminescente, sendo alguns mais emissores que outros. A emissão de um íon lantanídeo é governada pela facilidade com a qual os estados excitados podem ser populados e os caminhos de desativação não-radiativos minimizados. O processo de sensibilização da luminescência ocorre para que haja um aumento da intensidade de emissão do complexo (BUNZLI, FIGUET; 2005), cujo processo completo é descrito pelo rendimento quântico  $Q$  que é como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos:

$$Q = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} \quad (2.12)$$

Note que o rendimento quântico depende do comprimento de onda de excitação (número de fótons absorvidos) e do comprimento de emissão, ou seja, dos fótons emitidos. Logo, na notação do rendimento quântico é importante especificar

esses comprimentos de onda. Por exemplo, quando a excitação ocorrer nos estados dos ligantes e a emissão for referente aos estados do lantanídeo tem-se o rendimento quântico global denotado por,  $Q_{Ln}^L$ , e a eficiência da sensibilização por  $\eta_{sens}$ . A excitação direta nos subníveis 4f do lantanídeo dá origem ao rendimento quântico intrínseco,  $Q_{Ln}^{Ln}$ , de tal maneira que eficiência da sensibilização pode ser determinada como (BÜNZLI, 2015),

$$\eta_{sens} = \frac{Q_{Ln}^L}{Q_{Ln}^{Ln}} \quad (2.13)$$

Como o processo global envolve mais decaimentos não-radiativos que aquele associado ao rendimento quântico intrínseco, tem-se que  $Q_{Ln}^{Ln} \geq Q_{Ln}^L$  e, portanto,  $\eta_{sens} \leq 1$ .

Como mencionado, a excitação direta nos estados 4f do íon lantanídeo requer fontes de excitação intensas e, muitas vezes, impossibilita a determinação do rendimento quântico intrínseco. Uma alternativa consiste em utilizar a relação entre o rendimento quântico intrínseco e as taxas de decaimento radiativas ( $A_r$ ) e não-radiativas ( $A_{nr}$ ), a saber,

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{A_r}{A_r + A_{nr}} \quad (2.14)$$

As contribuições para  $A_{nr}$  incluem a retrotransferência de energia, a saturação de transferência de elétrons e a saturação por vibrações da matriz (WERTS, JUKES, VERHOEVEN; 2002). Para o íon  $Eu^{3+}$  as taxas radiativas  $A_r$  podem ser determinadas do espectro de emissão e/ou da teoria de Judd-Ofelt (WERTS, JUKES, VERHOEVEN; 2002). Com isso, as taxas não-radiativas  $A_{nr}$  podem ser obtidas a partir do tempo de vida de emissão  $\tau_{obs}$  medido experimentalmente, isto é, e a partir da Além disso, esse processo influencia o tempo de vida observado ( $\tau_{obs} = A_r + A_{nr}$ )<sup>-1</sup>. O tempo de vida de luminescência ( $\tau$ ) é descrito como o tempo médio em que um sistema permanece no estado excitado. Seu valor é influenciado pelos processos radiativos (BINNEMANS, 2009):

$$\frac{1}{\tau_{\text{obs}}} = A_r + A_{\text{nr}} \Rightarrow \frac{1}{A_r \tau_{\text{obs}}} = 1 + \frac{A_{\text{nr}}}{A_r},$$

$$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = \frac{A_r}{A_r + A_{\text{nr}}} = \frac{1}{1 + A_{\text{nr}}/A_r} = A_r \tau_{\text{obs}}$$
(2.15)

Com isso, é possível estimar a eficiência da sensibilização ( $\eta_{\text{sens}}$ ) como,

$$\eta_{\text{sens}} = \frac{Q_{\text{Ln}}^{\text{L}}}{Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}} = \frac{Q_{\text{Ln}}^{\text{L}}}{\tau_{\text{obs}} A_r}$$
(2.16)

## 2.6 MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS

Um modelo teórico-computacional envolvendo várias etapas para a descrição da luminescência de complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  e ligantes orgânicos foi proposto inicialmente por Sá et al. (2000; BÜNZLI, 2015) e consiste de: (1) cálculo da geometria do estado fundamental do complexo; (2) cálculo dos estados excitados singleto e tripleto do complexo; (3) determinação das taxas de transferência de energia e estimativas de outras taxas; e (4) resolução das equações de taxas para a obtenção de propriedades luminescentes (BÜNZLI, 2015). Mais recentemente, Dutra e Freire (2014; BÜNZLI, 2015) escreveram um programa computacional baseado na proposta inicial de Sá et al. (2000) que realiza essas etapas (quase que) automaticamente.

A seguir estão descritas as etapas propostas nesse modelo, junto com técnicas mais atuais para a realização de determinadas etapas.

A *primeira etapa* proposta consiste na obtenção da estrutura do complexo no estado fundamental. Nessa proposta, a geometria do complexo é otimizada com o método semi-empírico AM1. A ligação metal-ligante tem caráter predominantemente iônico e, por conta disso, nesse modelo, o íon é tratado como uma carga pontual, conhecido como modelo Sparkle. A parametrização desse modelo a partir da estrutura de vários complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  permitem a descrição de uma grande variedade de complexos. Entretanto, apesar do custo computacional diminuído em

relação aos outros métodos computacionais, pode apresentar alguns problemas, por exemplo, associadas à determinação estrutural de compostos contendo ligantes pequenos, tais como H<sub>2</sub>O, bem como espécies poliméricas, ligantes cujos sítios de coordenação são incomuns, para as quais testes e validação destes métodos ainda não foram realizados ou são escassos. Assim, o uso de metodologias que incluam correlação eletrônica, e possam descrever propriedades de sistemas com elevados multipletos, grande variedade estrutural, sistemas de camada aberta, efeitos relativísticos etc., podem ser importantes no processo de obtenção da estrutura para alguns compostos. O processo de otimização da geometria se baseia na busca da estrutura molecular localizada em extremos nas superfícies de energia potencial, prevendo, portanto, estruturas de equilíbrio de sistemas moleculares, que devem possuir gradiente de energia nesses pontos igual a zero. Usando um método de estrutura eletrônica (semiempírico, *ab initio*, DFT, etc.), as coordenadas nucleares são alteradas e calculadas a energia e os gradientes dessa nova estrutura. Esse processo é repetido até que sejam encontrados valores de gradientes nulos. Na prática, valores do RMS dos gradientes e o valor máximo dos gradientes menores que certos valores pré-estabelecidos (LEVINE, 2000).

Atualmente há uma grande variedade de métodos de estrutura eletrônica, geralmente, classificados em *ab initio*, semiempíricos e aqueles baseados na teoria do funcional da densidade, DFT. Métodos *ab initio* que incluem os efeitos de correlação eletrônica, por exemplo, MP2, são confiáveis, robustos e precisos, mas apresentam elevada demanda computacional e são utilizados, geralmente, para sistemas com somente dezenas de átomos. Já os métodos semiempíricos e DFT, utilizados neste trabalho, permitem a obtenção de propriedades de sistemas maiores com maior facilidade.

O método DFT utiliza a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  como a grandeza básica para determinar as propriedades eletrônicas de átomos e moléculas ao invés da função de onda. Esse formalismo é baseado nos teoremas de Hohenberg-Kohn (1964), em que um dos teoremas demonstra que a energia eletrônica é um funcional único da densidade. Infelizmente, os teoremas e as formulações posteriores não fornecem a forma da dependência do funcional da energia com a densidade. Atualmente, os métodos baseados na DFT são formulados utilizando a partição de Kohn e Sham (1965) para energia eletrônica em termos de contribuições de um

sistema não-interagente com a mesma densidade que o sistema real, acrescidos de correções, denominadas de troca-correlação. De fato, Kohn e Sham (1965) mostraram que a energia eletrônica exata  $E$  do estado fundamental de um sistema de  $n$ -elétrons pode ser escrita como:

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.15)$$

e a densidade eletrônica expressa como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.16)$$

em que  $\psi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) são orbitais de Kohn-Sham. O primeiro termo à direita na equação (2.15) representa a energia cinética dos elétrons do sistema não interagente; o segundo representa a atração elétron-núcleo; o terceiro termo representa a interação de Coulomb entre densidades eletrônicas; e o último termo é o funcional de troca-correlação que incluem os efeitos quânticos de permuta ou troca de partículas idênticas (elétrons), de correlação eletrônica, pois o termo de repulsão elétron-elétron considera densidades médias, e de correção da energia cinética para elétrons interagentes. Os detalhes de cada termo podem ser encontrados em inúmeros livros-textos (ATKINS, FRIEDMAN, 2011).

Os orbitais de Kohn-Sham,  $\psi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), são obtidos da resolução das equações de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (2.17)$$

em que  $\varepsilon_i$  são as energias dos orbitais Kohn-Sham e  $V_{XC}$  é o potencial de troca-correlação:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.18)$$

Como mencionado, não é conhecida a forma do funcional universal e na formulação de Kohn-Sham a forma do funcional de troca-correlação é também desconhecida. Entretanto, algumas propriedades exatas deste funcional são conhecidas e têm servido de guia para a proposta de funcional  $E_{xc}$ . Com isso, esse funcional é a maior fonte de erros nos cálculos DFT e a busca por funcionais mais precisos é uma área de pesquisa ativa. Pode-se encontrar um grande número de funcionais de troca-correlação, como B3LYP, MPW1K, PBE1PBE, BLYP, BP91 e PBE, em que os nomes designam um emparelhamento particular de um funcional de troca e um funcional de correlação. Um dos funcionais mais utilizados é o B3LYP (BECKE, 1993), que é um funcional híbrido, pois utiliza contribuições da energia de troca Hartree-Fock no funcional de troca, juntamente com o funcional de troca de Becke (B88) e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP – Lee et al., 1988). As contribuições relativas destes termos no funcional são dadas por três parâmetros ajustados aos dados termodinâmicos de um conjunto de átomos e moléculas (Becke, 1988). Assim, o uso deste funcional impõe uma demanda computacional comparável com a do método Hartree Fock, mas com a vantagem de incluir, de maneira efetiva, os efeitos da correlação eletrônica.

Para a resolução das equações de Kohn-Sham, equação (2.17), geralmente faz-se a expansão dos orbitais  $\psi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) numa combinação linear de funções de base. Logo, além da escolha do funcional de troca-correlação é necessário escolher um conjunto de funções de base, preferencialmente, que fornece valores convergidos para as propriedades moleculares de interesse. Contudo, para alcançar tal convergência é necessário que o conjunto seja muito grande e um compromisso entre o seu tamanho e a demanda computacional tem que ser atingido. Os métodos DFT apresentam uma demanda computacional (tempo de CPU, armazenamento em disco e espaço na memória RAM) que escala com  $m^4$ , em que  $m$  é número de funções de base no conjunto e, portanto, a sua escolha torna-se muito relevante. De fato, o desenvolvimento de conjuntos de funções de base está muito ativo, pois é fundamental para as aplicações dos métodos de estrutura eletrônica. O menor conjunto possível utilizado apenas uma função para cada orbital preenchido dos

átomos da molécula e é denominado de conjunto mínimo. Funções de base do tipo double-zeta (DZ) e triple-zeta (TZ), que para cada orbital de valência, as funções de base consistem de duas ou três funções primitivas, respectivamente, como por exemplo os conjuntos de base D95 e 6-311G são mais flexíveis e importantes para descrever as deformações das densidades eletrônicas dos átomos nas moléculas. Entretanto, para descrever várias propriedades moleculares são necessárias funções de base ainda mais flexíveis que tenham momento angular maior que aqueles dos elétrons de valência. Essas funções de base são denominadas de funções de polarização, como o conjunto 6-31G(d), no qual são adicionadas funções com momento angular maior, nesse caso, d, para átomos dos elementos representativos. Ainda há casos em que a densidade eletrônica é difusa, por exemplo, em ânions e nos pares de elétrons das bases de Lewis, que requer funções de base com ampla extensão radial denominada de funções difusas. Estas funções difusas são representadas pelo sinal de mais (+), por exemplo, 6-31+G, ou pela designação “aug”, por exemplo, aug-cc-pVDZ, e têm expoente(s) muito pequeno(s) (SILVA, 2004; ORTOLAN, 2014). A Tabela 5 apresenta alguns tipos de função de base comumente utilizadas em cálculos moleculares.

Tabela 5- Alguns conjuntos de funções de bases, seus tipos e descrição.

<b>Bases</b>	<b>Tipo</b>	<b>Descrição</b>
STO-3G	base mínima	3 funções Gaussianas são ajustadas para descrever os orbitais atômicos tipo Slater (STOs).
6-311G; cc-pVTZ	bases estendidas triplo-zeta	utiliza três funções (contraídas) com diferentes expoentes para descrever os orbitais de valência.
6-31G(d) = 6-31G*; cc-pVXZ	com polarização	na função 6-31G foram adicionadas funções com momentos angulares d aos elementos representativos e os conjuntos cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5, 6, ...) contém estas funções na sua construção.
6-31++G(d,p); aug-cc-pVXZ	com funções difusas	“++” adiciona funções difusas aos átomos de hidrogênio e aos elementos representativos e “aug-” adiciona funções difusas a todos os átomos.
6-31G(2df,pd)	com polarizações elevadas	adiciona duas funções d e uma função f em todos os átomos, exceto hidrogênio que terá uma função p e uma d.

Adaptada das referências SILVA, 2004 e ORTOLAN, 2014.

Átomos pesados, isto é, com grande número de prótons e elétrons, requerem de um conjunto de funções de base diferenciado, pois os efeitos relativísticos (escalares e spin-órbita) dos elétrons internos (caroço) são relevantes e precisam ser tratados adequadamente. Isso acarreta um aumento na demanda computacional significativo e, portanto, é comum a utilização de potenciais efetivos de caroço (ECPs) para descrever os elétrons de caroço. Na construção dos ECPs, em geral, são incluídos os efeitos relativísticos escalares, dando origem aos RECPs (do inglês, *Relativistic Effective Core Potentials*). No caso dos íons lantanídeos trivalentes (e divalentes) há a possibilidade de incluir os elétrons  $4f^n$  no caroço, que além de diminuir a demanda computacional devido à diminuição do número de elétrons que serão tratados explicitamente, torna esses íons de camada fechada, evitando vários problemas de convergência nos procedimentos computacionais. Os RECPs mais utilizados para descrever os íons  $Ln^{3+}$  são do tipo MWBx, em que x corresponde ao número de elétrons de caroço, incluindo os elétrons da subcamada 4f. Assim, para o íon  $Eu^{3+}$ , por exemplo, que possui 60 elétrons e com configuração eletrônica  $[Kr] 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$ , ao tratar implicitamente os elétrons  $4f^6$  neste RECP, o caroço,  $[Kr] 4d^{10} 4f^6$ , possui 52 elétrons, e a valência,  $5s^2 5p^6$ , 8 elétrons, daí a notação MWB52. Conjuntos de funções de base, para descrever os elétrons tratados explicitamente, foram desenvolvidos especificamente para os RECPs MWBx. É importante notar que estes conjuntos de funções de base e RECPs MWBx foram desenvolvidos especificamente para cada íon lantanídeo trivalente  $Ln^{3+}$ . Para o tratamento de compostos íons lantanídeos divalentes  $Ln^{2+}$ , outros conjuntos de funções de base e RECPs MWBx foram desenvolvidos e estão disponíveis. Ainda na mesma classe destes RECPs, foram desenvolvidos conjuntos de funções de base para átomos lantanídeos com 28 elétrons no caroço e, portanto, os elétrons  $4f^n$  são tratados explicitamente e os átomos e íons di- e trivalentes geralmente apresentam camadas abertas.

Os métodos semiempíricos combinam aproximações nas equações de Hartree-Fock e com ajustes aos dados experimentais. Devido às aproximações, estes métodos apresentam demanda computacional bem menor que aquelas dos métodos DFT e *ab initio* (HF, MP2). Os métodos semiempíricos mais utilizados são INDO (POPLE, BEVERIDGE, DOBOSH; 1967), INDO/S (RIDLEY, ZERNER; 1976) MNDO (DEWAR, THIEL; 1977) AM1 (DEWAR et al. 1985), PM3 (STEWART, 1989),

PM7 (STEWART, 2013), e RM1 (ROCHA et al., 2006). Para o desenvolvimento de um método semiempírico, são necessárias pelo menos duas etapas: (1) a formulação matemática com as aproximações do método, e (2) a parametrização. No processo de parametrização, é necessário um banco de dados completo com uma diversidade de propriedades obtidas experimentalmente. Os métodos AM1 e PM3, por exemplo, possuem cerca de 191 parâmetros (FREIRE, 2007).

Na modelagem de compostos contendo lantanídeos, o método semi-empírico que se destaca é o AM1/Sparkle (FREIRE; ROCHA; SIMAS, 2005) para o cálculo da geometria do estado fundamental. O modelo Sparkle foi desenvolvido para prever a geometria de complexos de íons lantanídeos, com precisão comparável a de métodos DFT e *ab initio*, mas com demanda computacional bem menor (FREIRE; ROCHA; SIMAS, 2005). No modelo Sparkle, o íon  $\text{Ln}^{3+}$  é representado por um potencial eletrostático de carga (+3e), e a parametrização junto ao método AM1, SMLC/AM1 (*Sparkle Model for Calculation of Lanthanide Complexes – Austin Model 1*), foi publicada em 1994, por Andrade e colaboradores. Ao longo dos anos, foram propostas outras parametrizações: SMLC II (ROCHA, 1998), que possibilitou o cálculo de propriedades espectroscópicas na região do infravermelho, suas intensidades de absorção e frequências, e o cálculo da geometria de complexos de európio coordenado a  $\beta$ -dicetonatos com alta exatidão; SMLC III (ROCHA, 2002) foi desenvolvido com o intuito de melhorar a exatidão dos resultados com SMLC II, no entanto, os experimentos mostraram que estatisticamente os dois métodos eram equivalentes. A grande diferença entre as versões foi a implementação do SMAC (*Sparkle Model for Actinide Complexes*), uma extensão do modelo Sparkle para íons actinídeos. A versão final Sparkle/AM1 foi parametrizado para todos os íons lantanídeos, e apresenta elevada exatidão para a previsão de distâncias de ligação entre os lantanídeos e os átomos coordenados do ligante e também entre os átomos de todo o poliedro (FREIRE, 2007).

Atualmente, existe uma grande diversidade de metodologias e níveis de cálculos para a obtenção das estruturas moleculares e propriedades termodinâmicas de compostos contendo íons lantanídeos. A escolha da metodologia mais adequada irá depender do tipo de ligações químicas e/ou interações intramoleculares presentes no sistema, do tamanho do sistema, da precisão que se deseja obter as propriedades e da demanda computacional disponível.

A *segunda etapa* na modelagem de propriedades luminescentes dos compostos contendo íons lantanídeos consiste nos cálculos das energias e dos momentos de dipolo de transição para os estados excitados tripleto e singlete do complexo (BÜNZLI, 2015). Para isso, são dois os métodos mais utilizados: (i) TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*) e (ii) INDO/S-CI (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) implementado no programa ZINDO.

- (i) TD-DFT: esse é um método DFT dependente do tempo, em que são utilizados os mesmos funcionais de troca-correlação para os estados fundamental e excitados. É amplamente aplicado na investigação da resposta dos sistemas moleculares à ação de campos elétricos e magnéticos, no cálculo de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, e das energias de excitação e forças de osciladores para os espectros de absorção eletrônica (ATKINS; FRIEDMAN, 2011; ADAMO; JACQUEMIN, 2013).
- (ii) No modelo INDO/S-CI, o íon é substituído por uma carga pontual +3 colocada na posição do íon lantanídeo trivalente na estrutura do complexo. É comumente utilizado para grandes compostos orgânicos, como polímeros, e compostos fluorescentes. O método INDO/S-CI representa a parametrização do método INDO para espectros eletrônicos, no cálculo os estados excitados e inclui interação de configurações eletrônicas com excitações simples (TOMLINSON; YARON, 2003).

A *terceira etapa* envolve o cálculo das taxas de transferência de energia e de outras taxas de transição para a construção de um modelo cinético teórico. As taxas de transferência de energia entre um doador e um íon aceitador podem ser expressas como (MALTA, 2008):

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle DA^* | H | D^* A \rangle|^2 F, \quad (2.19)$$

em que  $F$  é um fator dependente da temperatura e das diferenças de energia, obtido através da soma sobre os fatores de Franck-Condon e as condições sobre a sobreposição espectral doador-aceitador. No caso dos lantanídeos, em que a

largura das bandas dos estados excitados dos ligantes são muito mais largas que as do nível 4f, o fator  $F$  pode ser expresso da seguinte forma (SÁ et al., 2000):

$$F = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\hbar\gamma_L} \exp\left[-\left(\frac{\Delta}{\hbar\gamma_L}\right)^2 \ln 2\right], \quad (2.20)$$

em que  $\hbar\gamma_L$  corresponde à largura de banda à meia altura do estado doador do ligante (em  $\text{cm}^{-1}$ ), e  $\Delta$  é a diferença de energia entre o estado doador e o estado aceitador.

O quadrado do módulo do elemento de matriz na equação (2.19) envolve somente a parte eletrônica do íon lantanídeo e os ligantes e pode ser calculado utilizando algumas aproximações e são basicamente aquelas utilizadas na teoria de Judd-Offelt e de que as funções de onda eletrônicas do íon lantanídeo e dos ligantes podem ser fatoradas. Essa aproximação se justifica pela interação desprezível entre os elétrons 4f<sup>n</sup> e a densidade eletrônica dos ligantes. Realizando-se uma expansão multipolar das densidades eletrônicas, obtém-se as seguintes expressões para as taxas de transferência de energia do ligante L (doador) para o íon lantanídeo (aceitador) (MALTA, 2008):

$$W_{\text{dd}} = \frac{4\pi e^2 S_L (1 - \sigma_1)^2}{\hbar (2J + 1)G} \frac{1}{R_L^6} \left( \sum_{K=2,4,6} \Omega_K^{\text{ed}} \langle \psi^* J^* \| U^{(K)} \| \psi J \rangle^2 \right) F, \quad (2.21)$$

para a contribuição dipolo-dipolo, e

$$W_{\text{dm}} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \frac{S_L}{(2J + 1)G} \left( \sum_{K=2,4,6} \gamma_K \langle \psi^* J^* \| U^{(K)} \| \psi J \rangle^2 \right) F, \quad (2.22)$$

para as contribuições dipolo-multipolo, em que

$$\gamma_K = (K + 1) \left( \frac{\langle r^K \rangle}{R_L^{K+2}} \right)^2 \langle 4f \| C^{(K)} \| 4f \rangle^2 (1 - \sigma_K)^2, \quad (2.23)$$

Levando em consideração os efeitos de troca (permutação) entre partículas idênticas (elétrons), tem-se a seguinte contribuição para a taxa de transferência de energia devido ao mecanismo de troca,

$$W_{\text{ex}} = \frac{8\pi e^2}{3\hbar} \frac{\langle 4f|L \rangle^4}{(2J+1)R_L^4} (\psi^* J^* \| S \| \psi J)^2 \mu_L F, \quad (2.24)$$

em que

$$\mu_L = \sum_{m=-1,0,1} |\langle \phi | \sum_{j \in L} \mu_z(j) s_m(j) | \phi^* \rangle|^2, \quad (2.25)$$

Nas equações (2.21) a (2.25),  $J$  é o número quântico do momento angular total do íon lantanídeo,  $\psi$  especifica o termo espectroscópico  $4f$ ,  $J^*$  e  $\psi^*$  essas grandezas no estado excitado,  $G$  é a multiplicidade do estado inicial do ligante,  $S_L$  é a força de dipolo associada à transição  $\phi \rightarrow \phi^*$  no ligante,  $U^{(K)}$  é o operador tensorial unitário cujos elementos de matriz reduzidos estão determinados e tabulados (BUNZLI, 2015),  $\Omega_K^{\text{ed}}$  são as contribuições de dipolo elétrico forçado para os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt,  $(1 - \sigma_K)$  são os fatores de blindagem devido às subcamadas preenchidas  $5s$  e  $5p$ ,  $\langle r^K \rangle = \langle 4f | r^K | 4f \rangle$  são as integrais radiais dos elétrons  $4f$ ,  $\langle 4f || C^{(K)} || 4f \rangle$  são os elementos de matriz reduzidos de um-elétron,  $\langle 4f | L \rangle$  é a integral de recobrimento entre os orbitais  $4f$  e o estado doador no ligante,  $S$  é o operador de spin total do íon lantanídeo,  $s_m(j)$  é a componente esférica do operador de spin do elétron  $j$  no ligante,  $\mu_z(j)$  é a componente  $z$  do operador dipolo elétrico do elétron  $j$  no ligante, e  $R_L$  é a distância doador-aceitador, ou seja, distância do núcleo do lantanídeo ao baricentro do estado eletrônico do ligante, calculado da seguinte forma:

$$R_L = \frac{\sum_{\zeta}^{\text{conf}} |d_{\zeta}|^2 R_{\zeta}}{\sum_{\kappa}^{\text{conf}} |d_{\kappa}|^2}, \quad R_{\zeta} = \sum_A^{\text{atm}} R_A^{(\zeta)}, \quad R_A^{(\zeta)} = R_A \frac{\sum_{i \in A}^{\text{MO coefs}} |c_i^{(\zeta)}|^2}{\sum_{j \in A}^{\text{MO coefs}} |c_i^{(\zeta)}|^2} \quad (2.26)$$

em que os somatórios na primeira razão são sobre as configurações  $\eta \rightarrow \zeta$  e  $\eta \rightarrow \kappa$  que contribuem para o estado doador e têm contribuições  $d_{\zeta}$  e  $d_{\kappa}$  para a transição que leva ao estado doador do ligante, o segundo somatório é sobre todos os átomos do ligante, os somatórios na última razão são sobre os coeficientes dos orbitais moleculares,  $R_A$  é a distância do átomo  $A$  do ligante ao íon lantanídeo, e  $c_i^{(\zeta)}$  é o  $i$ -ésimo coeficiente do orbital atômico do átomo  $A$  contribuindo para o  $\zeta$ -ésimo orbital molecular.

Uma vez calculadas as taxas de transição e de transferência de energia, a *quarta etapa* na modelagem de propriedades luminescentes consiste em resolver as equações de taxa que descrevem a dependência temporal das populações dos estados envolvidos na luminescência, a saber,

$$\frac{dy_i}{dt} = - \sum_{i=1}^n k_{ij}y_i + \sum_{j=1}^n k_{ji}y_j, \quad k_{ii} = 0 \quad (2.27)$$

em que  $y_i$  é a população do estado  $i$ ,  $k_{ij}$  é a taxa da transição do estado  $i$  para o estado  $j$ ,  $i \rightarrow j$ , e  $n$  é o número de estados envolvidos na luminescência. O primeiro somatório representa os processos que removem população do estado  $i$ , enquanto o segundo somatório são aqueles que populam o estado  $i$ . Pode-se utilizar a aproximação de estado estacionário  $\frac{dy_i}{dt} \cong 0$  para se obter as populações e assim determinar o rendimento quântico. Entretanto, esse procedimento não fornece a dependência temporal das populações, enquanto a solução numérica fornece essa dependência e permite calcular, além do rendimento quântico, o tempo de vida de emissão, e também o tempo de subida, se for de interesse.

Através da resolução analítica ou numérica das equações acima, podemos estimar o rendimento quântico (SÁ et al, 2000):

$$Q = \frac{A_{em}y_{em}}{k_{abs}y_0} \quad (2.28)$$

em que  $A_{em}$  é a taxa radiativa do estado emissor,  $k_{abs}$  é a taxa de absorção do estado fundamental,  $y_{em}$  e  $y_0$  são as populações, no regime de estado estacionário, dos estados emissor e fundamental, respectivamente.

### 3 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

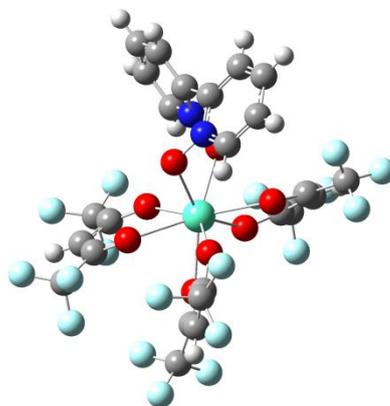
Nesta seção estão descritos os procedimentos computacionais utilizados na modelagem computacional dos complexos: obtenção das estruturas moleculares, das energias e forças de osciladores dos estados excitados do complexo, dos parâmetros de intensidade, das taxas de transferência de energia, das taxas de transição mais relevantes, e da resolução das equações de taxas para obtenção do tempo de vida e do rendimento quântico.

#### 3.1 OBTENÇÃO DAS ESTRUTURAS MOLECULARES E DOS ESTADOS EXCITADOS DO LIGANTE NO COMPLEXO

O programa GaussView 5.0 foi utilizado para a construir as estruturas iniciais dos complexos, para a sua visualização e manipulação, inclusive das estruturas cristalográficas. Os cálculos das estruturas moleculares e eletrônicas dos complexos com os funcionais DFT foram utilizados o programa Gaussian 09. Para a obtenção das estruturas moleculares com o método AM1/Sparkle foi utilizado o programa MOPAC 2012. Para o cálculo da raiz quadrada dos desvios médios quadráticos RMSD (*root mean square deviation*) entre as estruturas obtidas nesse trabalho e as estruturas cristalográficas, quando disponível, foi utilizado o programa HyperChem 8.0, que sobrepõe as duas estruturas, calcula a distâncias média entre todos os átomos um a um e fornece os valores RMSD em  $10^{-10}$  m (Å).

Na primeira etapa da modelagem computacional, a estrutura cristalográfica disponibilizada no banco de dados de estruturas cristalográficas (Cambridge Structural Database - CSD) em formato cif do composto  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2] \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_6$  (CCDC 815831) (Eliseeva et al., 2011), em que hfa = hexafluoroacetilacetato e bpyO<sub>2</sub> = 2,2'-bipiridina-*N,N*-dióxido, foi manipulada no programa Gausview para a retirada das moléculas de cristalização do solvente benzeno (Figura 9).

Figura 9- Estrutura cristalográfica do complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ . O átomo central em verde representa o európio, em vermelho os oxigênios, em azul escuro os nitrogênios, em azul esverdeado os átomos de flúor, em cinza os carbonos e em branco os hidrogênios.



Um estudo sistemático utilizando os funcionais DFT B3LYP e PBE1PBE, bem como o método semi-empírico AM1 com o modelo Sparkle (AM1/Sparkle), foi realizado na tentativa de determinar qual o mais adequado para a descrição das estruturas moleculares, bem como a influência das geometrias obtidas nas propriedades luminescentes, para compostos desse tipo.

Para esse complexo e os demais complexos, descritos a seguir, foram utilizados os conjuntos de base e pseudo potencial de caroço (ECP – *Effective Core Potential*) para tratar os íons  $\text{Ln}^{3+}$  do tipo MWBX, em que X corresponde ao número de elétrons de caroço no átomo, incluindo os elétrons da subcamada 4f. Para o para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  foram utilizados os ECPs MWB52 e MWB54 com os respectivos conjuntos de funções de base desenvolvidos para estes íons. Para os outros elementos, foram utilizados os seguintes conjuntos de base: 6-31+G para O e 6-31G para N, C, F e H.

A partir da estrutura cristalográfica do complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ , foram modelados os complexos  $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$  em que  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\beta\text{-dic} = [\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}^2]^-$  com  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_3$  (acac),  $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$  e  $\text{R}^2 = -\text{CF}_3$  (tfa),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CF}_3$  (hfa), ilustrados na Figura 10, e o ligante auxiliar  $\text{L} = (\text{H}_2\text{O})_2$ , bpy (2,2'-bipiridina) e  $\text{bpyO}_2$  ( $\text{bpyO}_2 = 2,2'\text{-bipiridina-}N,N'\text{-dióxido}$ ), na Figura 11, e realizados os procedimentos de otimização de geometria com o funcional DFT PBE1PBE e o método AM1/Sparkle, escolhidos por descreverem melhor a estrutura desses

complexos em relação às estruturas obtidas experimentalmente (discussão detalhada está apresentada na seção de resultados).

Figura 10- Representação dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos acac ( $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3]^-$ ) (a), tfa ( $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]^-$ ) (b) e hfa ( $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]^-$ ) (c). As cores das esferas seguem a mesma legenda da Figura 3.1.

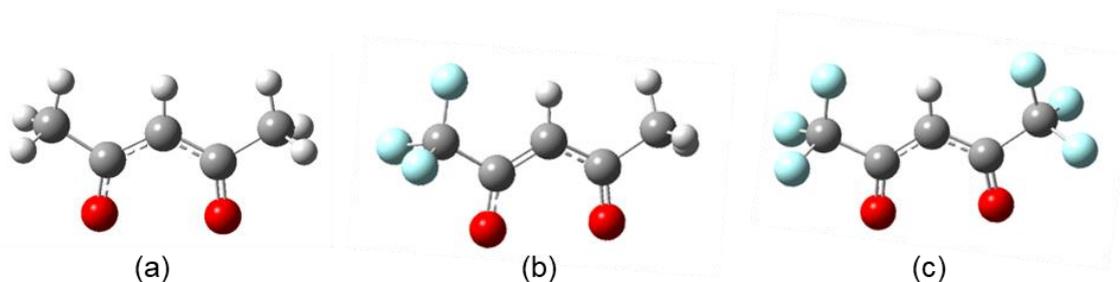
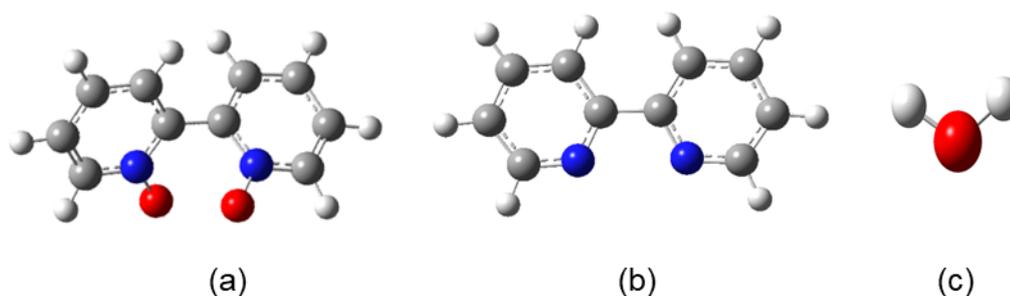


Figura 11- Representação dos ligantes auxiliares bpyO<sub>2</sub> (a), bpy (b) e H<sub>2</sub>O (c), respectivamente. As cores das esferas seguem a mesma legenda da Figura 3.1.



Todos os pontos críticos da superfície de energia potencial foram caracterizados pela matriz Hessiana (constantes de força).

Os cálculos da energia dos estados excitados singleto e tripleto dos ligantes no complexo foram realizados utilizando o método TD-DFT com os funcionais CAM-B3LYP, PBE1PBE e WB97, implementado no programa Gaussian 09, com os conjuntos de base MWBx para o íon  $\text{Ln}^{3+}$  (e ECPs), 6-31+G para o O e 6-31G para N, C, F e H), cujas escolhas foram baseadas no artigo de revisão de Adamo e Jacquemin (2013), e o método INDO/S-CI, implementado no programa ORCA 3.0.2 em que o íon lantanídeo trivalente foi substituído por uma carga pontual +3. O espaço ativo para a construção da matriz CIS (do inglês, *Configuration Interaction Singles*) utilizado foi completo, ou seja, todos os orbitais ocupados e desocupados.

Também foram realizados cálculos de energi utilizando o comando “pop=full” (no programa Gaussian 09) no mesmo nível de teoria do cálculo TD-DFT, para que pudesse ser identificada a contribuição dos orbitais moleculares e, portanto, dos ligantes, mais relevantes para o processo de luminescência.

### 3.2 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE $\Omega_\lambda$ DE JUDD-OFELT

Os parâmetros de intensidades foram obtidos utilizando o modelo de polarizabilidade da sobreposição da ligação química ( $\alpha_{OP}$ ) implementado no programa JOYSpectra, desenvolvido no grupo de Espectroscopia de Terras Raras e no laboratório de Química Teórica e Computacional do dQF-UFPE. O conceito de polarizabilidade da região de recobrimento de uma ligação química A-B é descrito pela equação (2.8) na seção 2.5.1.

Como já foi mencionado na seção 2.5.1, a expressão  $B_{\lambda,t,p}$  tem contribuição do mecanismo de dipolo elétrico forçado e do acoplamento dinâmico através das equações (2.3) e (2.4). Para o cálculo dos  $\Omega_\lambda$  foi implementado um novo Hamiltoniano na expressão que descreve o acoplamento dinâmico (MOURA et al., 2016):

$$H_{dc} = e \sum_{ij} \frac{\vec{\mu}_j \cdot (\vec{r}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|^3} \quad (3.2.1)$$

em que  $\vec{r}_i$  é o vetor posição dos elétrons de valência do íon e  $\vec{R}_j$  o vetor posição dos átomos do poliendro de coordenação. Esse modelo propõe uma reformulação no mecanismo de acoplamento dinâmico, na qual a região de sobreposição da ligação química representa a superfície de contato entre o íon e o ligante. Além disso, o efeito do ligante é descrito como uma perturbação que gera um dipolo induzido que é representado por  $\vec{\mu} = (\alpha_{OP} + \alpha')\vec{E}_i$ , em que  $\alpha'$  é a polarizabilidade do caroço do átomo ligado ao íon. Assim, a equação (2.4) é reescrita da seguinte forma (MOURA et al., 2016):

$$B_{\lambda,t,p}^{\text{dc}} = \left[ \frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \left( \frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{1/2} \\ \times \sum_j \frac{[(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OP_j} + \alpha'_j]}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \delta_{t,\lambda+1} \quad (3.2.2)$$

em que,  $\lambda = 2, 4, 6$ ,  $C^{(\lambda)}$  são os operadores tensoriais de Racah com grau (“rank”)  $\lambda$ ,  $Y_p^{t*}(\Omega_j)$  são os conjugados complexos dos harmônicos esféricos de grau (“rank”)  $t$ ,  $R_j$  é a distância do átomo  $j$  no poliedro de coordenação ao íon lantanídeo,  $\alpha_{OP_j}$  é a polarizabilidade do recobrimento da ligação entre o átomo  $j$  e o íon lantanídeo,  $\alpha'_j$  é a polarizabilidade do caroço do átomo  $j$  e  $\beta_j = (1 \pm \rho_j)^{-1}$ , sendo  $\rho_j$  a integral de sobreposição (recobrimento) entre os orbitais  $4f$  e os orbitais de valência do ligante, e aplicando o sinal positivo quando o raio do íon lantanídeo é maior que o do átomo ligante, e o sinal negativo no caso inverso.

Para o mecanismo de dipolo elétrico forçado, o fator de carga ( $g$ ) comum na teoria do campo ligante é substituído pela valência iônica específica do átomo ligado ao íon lantanídeo e expressa de acordo com o modelo da polarizabilidade do recobrimento da ligação (MOURA et al, 2016):

$$g_i = R_j \sqrt{\frac{k_j}{2\Delta\varepsilon_j}} \quad (3.2.3)$$

em que  $k_j$  é a constante de força e  $\Delta\varepsilon_j$  a primeira energia de excitação associadas à ligação  $\text{Ln}^{3+}-j$ . Assim, a equação (2.3) é reescrita da seguinte forma (MOURA et al., 2016):

$$B_{\lambda,t,p}^{\text{fed}} = \frac{2}{\Delta E} \langle 4f | r^{t+1} | 4f \rangle \Theta(t, \lambda) \sum \left( \frac{4\pi}{2k + 1} \right) g_j \frac{Y_{k,q}^*(\Omega_j)}{R^{k+1}} \quad (3.2.4)$$

O Programa JOYSpectra realiza os cálculos a partir da geometria otimizada, utilizou-se neste trabalho as geometrias obtidas com os métodos DFT/PBE1PBE e Sparkle/AM1, as quais foram analisadas e proposto o nível de teoria mais adequado para a obtenção dos parâmetros de intensidade. Para a obtenção desses

parâmetros, necessita-se calcular previamente a polarizabilidade efetiva do caroço ( $\alpha'$ ) e o fator de carga ( $g$ ). A determinação das polarizabilidades  $\alpha'$  é feita para cada ligante separadamente utilizando o programa GAMESS, através do cálculo de orbitais moleculares localizados (OMLs). O fator de carga é determinado pelo próprio JOYSpectra em um cálculo prévio com a geometria do complexo e cálculos de energia para distâncias Ln<sup>3+</sup>-ligante próximas da estrutura de equilíbrio para determinação da constante de força  $k_j$ . Os valores das energias de excitação  $\Delta\varepsilon_j$  foram calculadas previamente para os pares Ln<sup>3+</sup>- $j$  ( $j = \text{O, N, C, F, Cl, S, etc.}$ ) em várias distâncias e armazenadas para uso.

### 3.3 CÁLCULO DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA

As taxas de transferência de energia foram estimadas utilizando o método proposto por Malta (2008) e descrito na seção 2.6, sendo que as equações foram programadas no MathCad. Os dados de entrada consistem: i) na diferença de energia ( $\Delta$ ) entre o estado doador (por exemplo, tripleto do ligante obtido do cálculo TD-DFT) e o nível aceitador do íon lantanídeo cujos valores estão tabelados; ii) largura de banda do estado doador do ligante ( $\gamma_L$ ), normalmente utiliza-se valores típicos entre 2000 e 3000 cm<sup>-1</sup> (geralmente 3000 cm<sup>-1</sup> para estados tripleto); iii) os valores da força de dipolo da transição ( $S_L$ ), cujo valor típico é 1×10<sup>-36</sup> esu<sup>2</sup> cm<sup>2</sup>) e obtidos das forças de osciladores do cálculo TD-DFT; iv) os elementos de matriz  $U^{(\lambda)}$ ,  $C^{(\lambda)}$ ,  $\langle r^\lambda \rangle$  e  $\sigma_\lambda$  que são valores tabelados (CARNALL, 1977, SILVA, 1999) e alguns apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Valores tabelados dos elementos de matriz utilizados no cálculo das taxas de transferência de energia ligante-lantanídeo (SILVA, 1999; CARNALL, 1977).

	$\lambda = 2$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$
$\langle 3 \  C^{(\lambda)} \  3 \rangle$	-1,366	1,128	-1,27
$\langle 3 \  C^{(\lambda)} \  3 \rangle^2$	1,866	1,272	1,613
$\langle r^\lambda \rangle$	2,57×10 <sup>-17</sup> cm <sup>2</sup>	1,58×10 <sup>-33</sup> cm <sup>4</sup>	1,98×10 <sup>-49</sup> cm <sup>6</sup>
$\sigma_\lambda$	0,6	0,139	0,1

O valor de  $R_L$  foi calculado através da equação 2.26 a partir dos valores dos coeficientes das transição do cálculo TD-DFT, dos coeficientes dos orbitais moleculares, e das distâncias dos átomos dos ligantes ao íon lantanídeo.

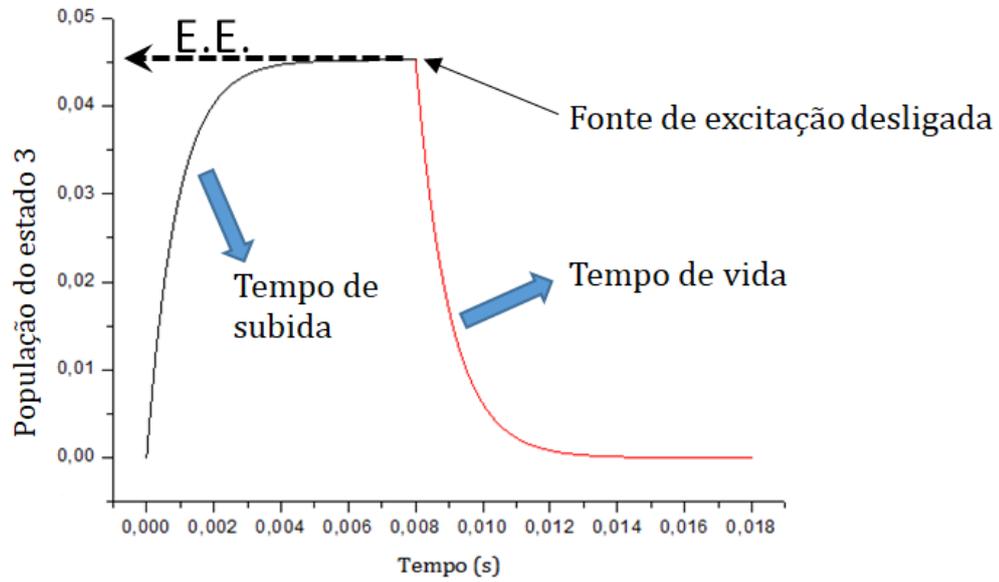
### 3.3.1 Resolução das equações de taxas de transferência

As equações de taxa, equação (2.27), foram resolvidas numericamente utilizando o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo temporal adaptativo (PRESS, et. al., 1992), implementado no programa Rates desenvolvido pelo professor Ricardo L. Longo do dQF-UFPE em linguagem Fortran. O passo temporal inicial usado foi o inverso de 10 vezes a maior taxa de transição,  $\frac{1}{10 k_{máx}}$ . Por exemplo, se a maior taxa de transição for  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , então o valor inicial passo temporal será  $10^{-6} \text{ s}$ . Para descrever o processo de luminescência, assume-se que no início o sistema esteja no estado fundamental, ou seja, as populações iniciais são  $y_1(t = 0) = 1$  e  $y_{j \neq 1}(t = 0) = 0$ . As soluções numéricas são propagadas até que as populações fiquem constantes, ou seja, tenham atingido o regime de estado estacionário ( $EE$ ), o que normalmente é obtido após cerca de 0,01 s de propagação. As populações no estado estacionário,  $y_j(EE)$ , são então utilizadas para calcular o rendimento quântico através da equação (2.28).

A partir das populações no estado estacionário,  $y_j(EE)$ , é possível determinar o tempo de vida do estado emissor utilizando estas populações como condição inicial, ou seja,  $\eta_j(t = 0) = \eta_j(EE)$  e anulando-se a taxa de absorção, o que representa o desligamento da fonte de excitação. Acompanhando-se a dependência temporal da população do estado emissor, ou qualquer outro estado, o tempo de vida pode ser obtido como o valor do intervalo de tempo necessário para que a população deste estado atinja  $1/e$  da população inicial.

A Figura 12 apresenta um exemplo do resultado de uma simulação considerando da taxa de absorção não nula (tempo de subida) e, após atingir o estado estacionário (constante), o cálculo das equações de taxa é feito anulando-se essa taxa de absorção. O tempo de vida é obtido por meio do ajuste da curva para a última simulação (curva em vermelho).

Figura 12- Exemplo de uma simulação da curva do tempo de vida considerando a taxa de absorção não nula (tempo de subida) e, após atingir o estado estacionário (constante), o cálculo das equações de taxa é feito anulando-se a taxa de absorção.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão apresentados e discutidos os resultados acerca da modelagem computacional de propriedades estruturais e de luminescência de compostos  $\beta$ -dicetonatos de íons lantanídeos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Os resultados estão divididos nas seguintes seções: 4.1 estão discutidas as estruturas moleculares obtidas, 4.2 apresenta os estados excitados dos ligantes nos complexos, e 4.3 as propriedades luminescentes investigadas: parâmetros de intensidade, taxas de transferência de energia, tempos de vida e rendimentos quânticos.

Neste capítulo, todas as figuras que contém estruturas moleculares usam representação em esferas e varetas, cuja legenda de cores (exceto a figura que contém sobreposições de estruturas: Figura 13) é: as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio, azuis os átomos de nitrogênio, verdes os átomos de európio ou térbio, cinzas os átomos de carbono, azuis-claro os átomos de flúor, e brancas os átomos de hidrogênio. Em algumas delas, os átomos de hidrogênio podem ter sido omitidos para facilitar a visualização.

### 4.1 ESTRUTURAS MOLECULARES

Todas as estruturas moleculares relatadas nesta seção foram caracterizadas por meio do cálculo da matriz Hessiana (constantes de força) como estruturas de mínimo, ou seja, todas as constantes de força positivas.

Inicialmente foi investigado o complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ , cujo poliedro de coordenação consiste de oito átomos de oxigênio, sendo seis átomos de oxigênio dos três ligantes  $\beta$ -dicetonatos hfa, e dois átomos de oxigênios do ligante auxiliar bidentado,  $\text{bpyO}_2$ , formando um complexo octa coordenado. Foram utilizados os métodos de funcional da densidade (empregando os funcionais B3LYP e PBE1PBE) e o método semi-empírico AM1/Sparkle para a obtenção da estrutura molecular, que foram, posteriormente, comparadas com a estrutura experimental, obtida por cristalografia de raios-X (Eliseeva et al., 2011). As distâncias de ligação Eu-O calculadas estão de acordo com as distâncias de ligação experimental (Tabela 7).

Tabela 7- Distâncias (em  $10^{-10}$  m = Å) entre os átomos de oxigênio e o íon  $\text{Eu}^{3+}$  no complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ , obtidas com os métodos DFT e semi-empírico e cristalografia de raios-X.

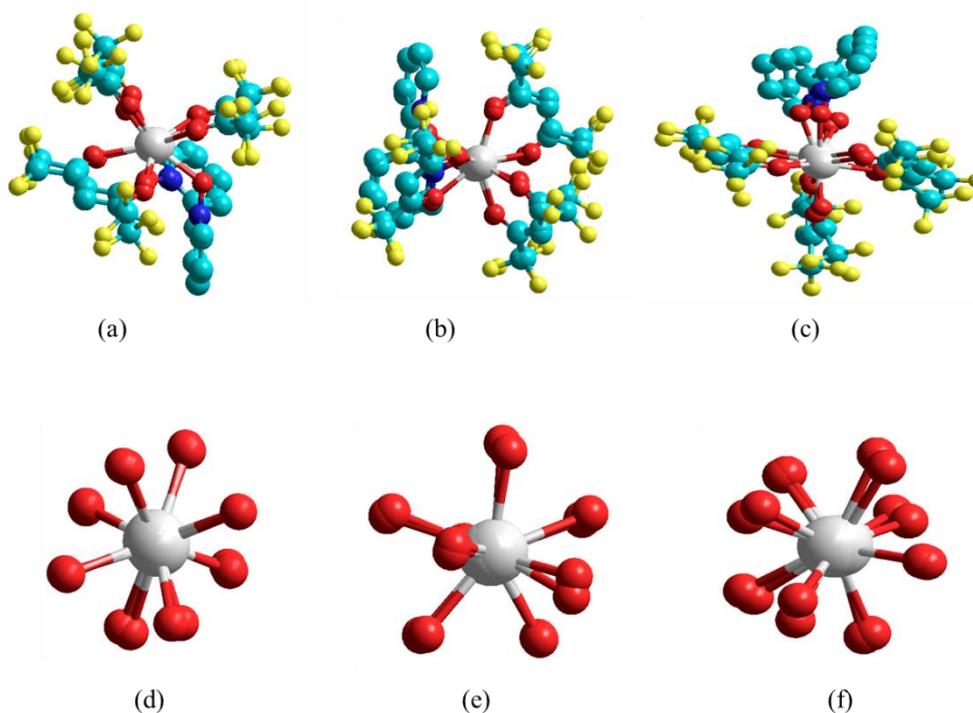
Ligação		PBE1PBE	B3LYP	Sparkle-AM1	Raios-X
Eu-O(4)	bpyO2	2,498	2,525	2,399	2,377
Eu-O(5)		2,411	2,439	2,401	2,366
Eu-O(6)	Hfa	2,310	2,419	2,393	2,360
Eu-O(7)	(equatorial)	2,425	2,437	2,394	2,442
Eu-O(8)	Hfa	2,411	2,434	2,395	2,385
Eu-O(9)	(axial)	2,371	2,385	2,389	2,390
Eu-O(10)	Hfa	2,366	2,391	2,392	2,385
Eu-O(11)	(equatorial)	2,411	2,417	2,395	2,403

As estruturas obtidas com todos os métodos investigados nesse trabalho são muito semelhantes à estrutura cristalográfica, sendo que as estruturas obtidas com o método DFT apresentaram distâncias ligeiramente maiores que as obtidas utilizando método AM1/Sparkle. As médias calculadas das distâncias Eu-O variam pouco entre os métodos: 2,40 Å com o funcional PBE1PBE; 2,43 Å com o B3LYP e 2,39 Å com o método AM1/Sparkle. As diferenças entre essas distâncias de ligação e a experimental (2,38 Å) são, respectivamente, 0,02 Å, 0,05 Å e 0,01 Å. Analisando esses valores separadamente, considerando apenas as distâncias Eu-O no ligante hfa, foram obtidos médias de ligação estimadas em 2,45, 2,47 e 2,39 Å para PBE1PBE; B3LYP e AM1/Sparkle, respectivamente, enquanto esse mesmo valor na estrutura obtida por cristalografia de raios-X é de 2,37 Å, e considerando apenas as distâncias Eu-O no ligante auxiliar, de 2,38 Å, 2,41 Å e 2,39 Å, enquanto a média experimental para essas ligações é de 2,39 Å. Logo, o modelo Sparkle no método AM1 apresentou a menor variação em relação à estrutura cristalográfica. Além disso, esse método descreve melhor a simetria observada entre os átomos que se coordenam ao íon do mesmo ligante, sendo a maior diferença entre as ligações igual a 0,1 Å (para os oxigênios do ligante auxiliar e do hfa axial). Vale ressaltar que complexos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos estão entre os complexos que fazem parte do

conjunto de moléculas de parametrização desse método (FREIRE; ROCHA; SIMAS, 2005).

Na Figura 13 estão mostradas as sobreposições que minimizam a distâncias entre os átomos correspondentes, das estruturas calculadas e obtida por cristalografia de raios-X, realizadas com o programa HyperChem, para o cálculo do RMSD (*root mean square deviation*). A figura 13 mostra a sobreposição de todo o complexo (a, b, c) e do poliedro de coordenação (d, e, f).

Figura 13- Imagem das sobreposições que minimizam as distâncias entre os átomos correspondentes para o cálculo do RMSD entre as estruturas do complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] cristalográfica e calculada: Sobreposição do complexo inteiro (a, b e c) e sobreposição do poliedro de coordenação (d, e, f), respectivamente para PBE1PBE, B3LYP e AM1/Sparkle. Nesta imagem, as cores das esferas não seguem aquelas informada no início do capítulo. As esferas em vermelho representam átomos de oxigênio, em azul os átomos de nitrogênio, em branco os átomos de európio, em azul claro os átomos de carbono e, em amarelo os átomos de flúor.



Embora o valor do RMSD não seja o único critério para analisar as geometrias, é útil para analisar diferenças globais nas estruturas de duas moléculas. Quanto maior o valor obtido do RMSD, maior a diferença entre as estruturas. Os valores encontrados para as estruturas obtidas com os diferentes

métodos foram: 0,608 Å (B3LYP), 0,502 Å (PBE1PBE), 0,769 Å (AM1/Sparkle). Quando o RMSD é calculado apenas para o poliedro de coordenação, esses valores diminuem para 0,254 Å (B3LYP), 0,16 Å (PBE1PBE) e 0,37 Å (AM1/Sparkle).

Quando as distâncias Eu-O são analisadas juntamente com os valores dos RMSD obtidos, optou-se por utilizar o método AM1/Sparkle, por apresentar distâncias mais próximas daquelas da estrutura cristalográfica e o método DFT/PBE1PBE, por exibir melhores valores de RMSD.

A partir da estrutura do complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>], foram modelados os complexos [Ln(β-di)<sub>3</sub>L], em que Ln = Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>, β-di = [R<sup>1</sup>-C(O)CHC(O)-R<sup>2</sup>]<sup>-</sup> com R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -CH<sub>3</sub> (acac), R<sup>1</sup> = -CF<sub>3</sub> e R<sup>2</sup> = -CH<sub>3</sub> (tfa), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -CF<sub>3</sub> (hfa), e o ligante auxiliar L = (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, bpy e bpyO<sub>2</sub>. As estruturas foram geradas com o auxílio do programa Gaussview5.0 e otimizadas com o método AM1/Sparkle, implementado no programa MOPAC2012 e com o funcional DFT PBE1PBE, implementado no programa Gaussian09, utilizando os conjuntos de funções de base 6-31+G (O) e 6-31G (N, C, H, F) e para Eu<sup>3+</sup>, o ECP e conjunto de funções de base MWB52.

O complexo com acac apresentou alguns valores negativos no cálculo de frequência. Assim, nova otimização de geometria com os conjuntos de funções de base 6-31+G (O, N), 6-31G (C, H, F) foi realizada e descreveu melhor a sua estrutura. Também foram realizados procedimentos de otimização de geometria mantendo-se o poliedro de coordenação fixo para a obtenção das estruturas moleculares dos complexos [Eu(acac)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] e [Eu(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

O ligante β-dicetonato 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodionato (tfa) apresenta em suas extremidades grupos -CF<sub>3</sub> e -CH<sub>3</sub> em lados opostos. Assim, nesse trabalho, foi proposto o estudo dos complexos utilizando diferentes orientações desse ligante com grupos -CF<sub>3</sub> e -CH<sub>3</sub> alternados (a) e do mesmo lado (m).

As distâncias Eu-O obtidas com o método PBE1PBE (1) e com o método AM1/Sparkle (2) para os complexos com Ln = Eu<sup>3+</sup> estão mostradas na Tabela 8 e as estruturas moleculares obtidas com o método AM1/Sparkle estão mostradas nas Figuras 14, 15 e 16, respectivamente, para os ligantes auxiliares bpyO<sub>2</sub>, bpy e (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

Tabela 8- Distâncias (em  $10^{-10}$  m = Å) entre os átomos de oxigênio e o íon  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes complexos. Os métodos 1 e 2 correspondem ao PBE1PBE e AM1/Sparkle, respectivamente.

Complexos	Método	Eu-O(4) <sup>a</sup>	Eu-O(5) <sup>a</sup>	Eu-O(6) <sup>b</sup>	Eu-O(7) <sup>b</sup>	Eu-O(8) <sup>c</sup>	Eu-O(9) <sup>c</sup>	Eu-O(10) <sup>b</sup>	Eu-O(11) <sup>b</sup>	Média/Desvio	
										padrão	Eu-O( $\beta$ -dic)
[Eu(hfa) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub> ]	(1)	2,50	2,41	2,40	2,42	2,41	2,37	2,36	2,41	2,40(0,02)	
	(2)	2,39	2,40	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39(0)	
[Eu(acac) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub> ]	(1)	2,47	2,47	2,35	2,39	2,34	2,26	2,32	2,37	2,34(0,04)	
	(2)	2,41	2,41	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38(0)	
[Eu(tfa) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub> ] (a)	(1)	2,54	2,44	2,39	2,44	2,42	2,37	2,35	2,41	2,40(0,03)	
	(2)	2,40	2,40	2,41	2,39	2,38	2,38	2,38	2,39	2,39(0,01)	
[Eu(tfa) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub> ] (m)	(1)	2,49	2,50	2,41	2,38	2,41	2,38	2,35	2,41	2,39(0,02)	
	(2)	2,40	2,40	2,39	2,38	2,39	2,38	2,38	2,39	2,38(0,005)	
Complexos	Método	Eu-O(2) <sup>d</sup>	Eu-O(3) <sup>d</sup>	Eu-O(4) <sup>b</sup>	Eu-O(5) <sup>b</sup>	Eu-O(6) <sup>c</sup>	Eu-O(7) <sup>c</sup>	Eu-O(8) <sup>b</sup>	Eu-O(9) <sup>b</sup>	Média/Desvio	
										padrão	Eu-O( $\beta$ -dic)
[Eu(hfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	(1)	2,44	2,40	2,41	2,42	2,37	2,37	2,37	2,44	2,40(0,03)	
	(2)	2,39	2,39	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,39(0)	
[Eu(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	(1)	2,59	2,41	2,35	2,39	2,30	2,26	2,33	2,36	2,33(0,05)	
	(2)	2,39	2,39	2,37	2,37	2,38	2,37	2,38	2,39	2,38(0,008)	
[Eu(tfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (a)	(1)	2,46	2,42	2,39	2,43	2,38	2,36	2,37	2,43	2,39(0,03)	
	(2)	2,39	2,39	2,38	2,38	2,37	2,37	2,38	2,39	2,38(0,007)	
[Eu(tfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (m)	(1)	2,716	2,41	2,42	2,38	2,41	2,38	2,35	2,39	2,39(0,02)	
	(2)	2,39	2,39	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,39	2,38(0,004)	
Complexos	Métodos	Eu-N(2) <sup>e</sup>	Eu-N(3) <sup>e</sup>	Eu-O(4) <sup>b</sup>	Eu-O(5) <sup>b</sup>	Eu-O(6) <sup>c</sup>	Eu-O(7) <sup>c</sup>	Eu-O(8) <sup>b</sup>	Eu-O(9) <sup>b</sup>	Média/Desvio	
										padrão	Eu-O( $\beta$ -dic)
[Eu(hfa) <sub>3</sub> bpy]	(1)	2,56	2,58	2,39	2,41	2,39	2,39	2,39	2,40	2,39(0,008)	
	(2)	2,50	2,50	2,39	2,39	2,39	2,38	2,39	2,39	2,39(0,004)	
[Eu(acac) <sub>3</sub> bpy]	(1)	2,67	2,67	2,41	2,41	2,43	2,37	2,41	2,41	2,41(0,02)	
	(2)	2,52	2,51	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38(0)	

[Eu(tfa) <sub>3</sub> bpy](a)	(1)	2,59	2,61	2,39	2,41	2,38	2,38	2,39	2,39	2,39(0,01)
	(2)	2,51	2,51	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38(0)
[Eu(tfa) <sub>3</sub> bpy](m)	(1)	2,59	2,60	2,40	2,40	2,37	2,40	2,40	2,39	2,39(0,01)
	(2)	2,51	2,51	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38(0)

<sup>a</sup> bpyO<sub>2</sub>; <sup>b</sup> β-dicetona equatorial; <sup>c</sup> β-dicetona axial; <sup>d</sup> H<sub>2</sub>O; <sup>e</sup> bpy.

Observando a Tabela 8, percebe-se que com a utilização do modelo Sparkle no método AM1, fornece estruturas com maior simetria nas distâncias de ligação Eu-O para o mesmo ligante, tanto entre os átomos do ligante auxiliar, como entre os átomos ligantes dos β-dicetonatos, em todos os casos. As distâncias entre os oxigênios de cada β-dicetonato e o Eu<sup>3+</sup> apresentam variações menores que 0,01 Å e para os átomos dos ligantes auxiliares nas estruturas obtidas com PBE1PBE apresentam variação, geralmente, de 0,1 Å. Com o método Sparkle-AM1, os ligantes auxiliares apresentaram simetria nas distâncias de ligação Eu-O, praticamente não houve variação nessas distâncias.

Para os dois métodos, os ligantes auxiliares apresentaram maior distância de ligação em comparação aos ligantes β-dicetonatos, bpy está um pouco mais distante que bpyO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A troca de ligante auxiliar não alterou as distâncias de ligação das β-dicetonas, ou seja, não houve distorções no complexo. A maior atração eletrostática entre os ligantes β-dicetonatos e o íon Eu<sup>3+</sup> deve ser a principal responsável pelas menores distâncias Eu-O entre estes ligantes e o íon Eu<sup>3+</sup> comparadas às distâncias aos ligantes auxiliares neutros.

As estruturas moleculares obtidas com PBE1PBE apresentam distâncias Eu-O que praticamente não variaram, entre os grupos ou mesmo dentro de cada grupo, a saber, 2,39–2,41 Å (hfa), 2,38–2,41 Å (tfa-a) e 2,38–2,39 Å (tfa-m), exceto para o acac que apresentou variações significativas: 2,32–2,47. A mesma tendência ocorreu nas ligações Eu-O(β-dic) nos complexos com bpy em que distâncias médias de ligação para todos os β-dicetonatos nos complexos variaram somente entre 2,38 e 2,39 Å, e para os complexos com (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, as distâncias Eu-O(β-dic) variaram um pouco mais, entre 2,26 e 2,59 Å. As médias de distâncias Eu-O(bpyO<sub>2</sub>) nos complexos com acac, tfa(a) e tfa(m) foram de 2,47, 2,49 e 2,49 Å, respectivamente. Para a distância Eu-O(H<sub>2</sub>O) os valores apresentados foram de 2,42, 2,50, 2,44 e

2,56 Å para os complexos com hfa, acac, tfa(a) e tfa(m), respectivamente. As distâncias Eu-N(bpy) apresentaram valores médios de 2,57 Å (hfa), 2,67 Å (acac), 2,60 Å (tfa(a)) e 2,59 Å (tfa(m)).

Com o método AM1/Sparkle, as distâncias Eu-O( $\beta$ -dic) quase não variaram em todos os complexos, variando apenas entre 2,37–2,39 Å nos complexos com todos os  $\beta$ -dicetonatos. A distância de ligação entre os ligantes auxiliares e o íon também praticamente não variou nos complexos com todos os  $\beta$ -dicetonatos, os valores obtidos foram de 2,41 e 2,40 Å (bpyO<sub>2</sub>), 2,50 e 2,52 Å (bpy) e 2,39 Å (H<sub>2</sub>O). Nas Figuras 14-16 estão mostradas as estruturas dos complexos obtidas com o método AM1/Sparkle, respectivamente, para os ligantes auxiliares bpyO<sub>2</sub>, bpy e (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

Figura 14- Estruturas dos complexos [Eu( $\beta$ -dic)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta$ -dic = hfa, acac, tfa(a) e tfa(m), respectivamente.

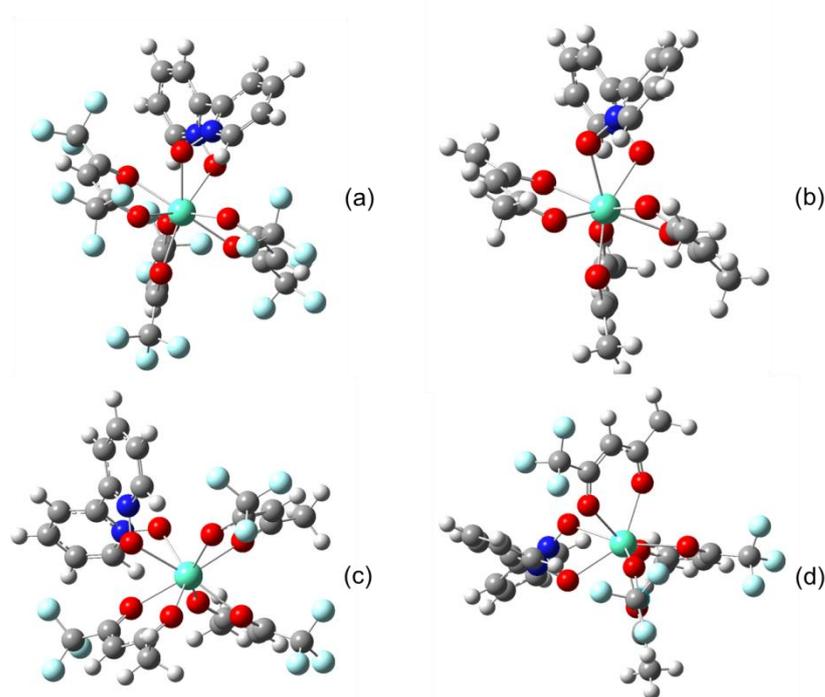


Figura 15- Estruturas dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3\text{bpy}]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ ,  $\text{acac}$ ,  $\text{tfa(a)}$  e  $\text{tfa(m)}$ , respectivamente.

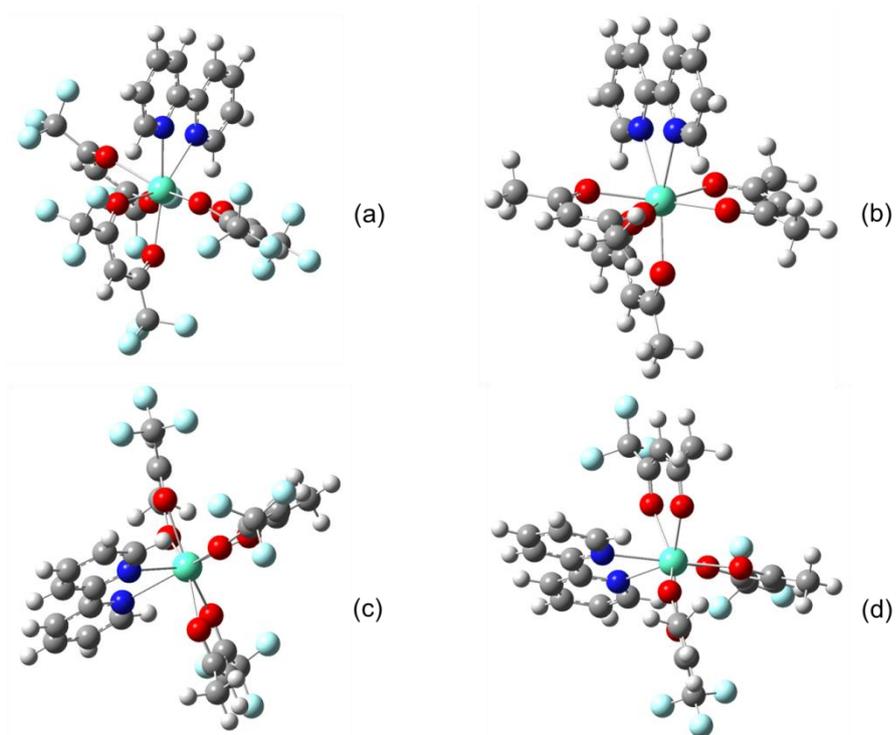
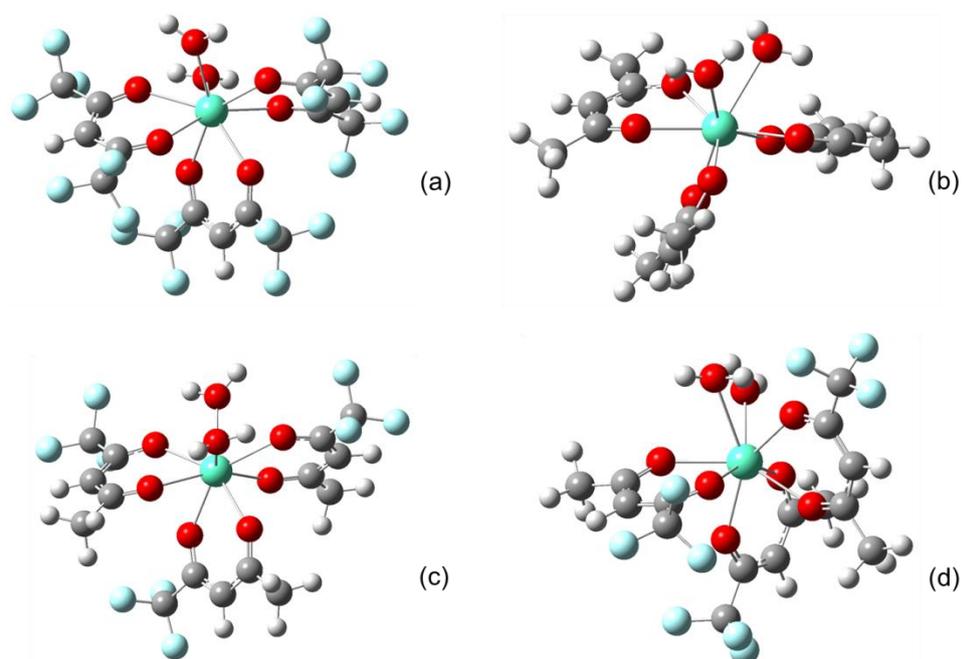


Figura 16- Estruturas dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ ,  $\text{acac}$ ,  $\text{tfa(a)}$  e  $\text{tfa(m)}$ , respectivamente.



As distâncias Tb<sup>3+</sup>-ligantes obtidas com o método PBE1PBE (1) e com o método AM1/Sparkle (2) para os complexos com Tb<sup>3+</sup> estão mostradas na Tabela 9 e as estruturas moleculares obtidas com o método AM1/Sparkle estão mostradas nas figuras 17, 18 e 19 respectivamente, para os ligantes auxiliares bpyO<sub>2</sub>, bpy e (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

Observa-se que os complexos com Tb<sup>3+</sup> mostram, com ambos os métodos (DFT/PBE1PBE e AM1/Sparkle), que a simetria nas distâncias de ligação para os dois dentes do ligante bpy no complexo é maior em relação ao bpyO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, pois as distâncias dos nitrogênios ao Tb<sup>3+</sup> praticamente não variaram. A variação das distâncias aos oxigênios do bpyO<sub>2</sub> e da H<sub>2</sub>O, é cerca de 0,1 Å para os complexos com todas os β-dicetonatos, obtidos com os dois métodos. Como acontece nos complexos com Eu<sup>3+</sup>, as estruturas obtidas com o modelo Sparkle apresentam as distâncias Tb<sup>3+</sup>-O(β-dic) que são praticamente iguais em todos os compostos, independente do ligante auxiliar. Essas distâncias também variaram pouco nas estruturas obtidas com o funcional PBE1PBE, entre (2,3–2,4 Å).

Tabela 9- Distâncias (em 10<sup>-10</sup> m = Å) entre os átomos de oxigênio e o íon Tb<sup>3+</sup> em diferentes complexos. Os métodos 1 e 2 correspondem ao PBE1PBE e AM1/Sparkle, respectivamente.

Complexos	Método	Tb-	Tb-	Média/Desvio padrão	Tb-O(β-dic)						
		O(4) <sup>a</sup>	O(5) <sup>a</sup>	O(6) <sup>b</sup>	O(7) <sup>b</sup>	O(8) <sup>c</sup>	O(9) <sup>c</sup>	O(10) <sup>b</sup>	O(11) <sup>b</sup>		
[Tb(hfa) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub> ]	(1)	2,47	2,38	2,37	2,40	2,39	2,34	2,34	2,38	2,37(0,02)	
	(2)	2,40	2,40	2,39	2,39	2,40	2,39	2,39	2,40	2,39(0,005)	
[Tb(acac) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub> ]	(1)	2,65	2,44	2,37	2,39	2,41	2,31	2,33	2,37	2,36(0,04)	
	(2)	2,41	2,42	2,39	2,39	2,38	2,38	2,38	2,39	2,38(0,005)	
[Tb(tfa) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub> ] (a)	(1)	2,52	2,42	2,36	2,41	2,39	2,34	2,33	2,38	2,37(0,03)	
	(2)	2,40	2,41	2,39	2,39	2,39	2,39	2,38	2,39	2,39(0,004)	
[Tb(tfa) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub> ] (m)	(1)	2,47	2,48	2,39	2,35	2,38	2,33	2,35	2,38	2,36(0,02)	
	(2)	2,41	2,40	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39(0)	
Complexos	Método	Tb-	Tb-	Média/Desvio padrão	Tb-						
		O(2) <sup>d</sup>	O(3) <sup>d</sup>	O(4) <sup>b</sup>	O(5) <sup>b</sup>	O(6) <sup>c</sup>	O(7) <sup>c</sup>	O(8) <sup>b</sup>	O(9) <sup>b</sup>		

										O( $\beta$ -dic)
[Tb(hfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	(1)	2,41	2,37	2,38	2,39	2,34	2,34	2,39	2,41	2,37(0,03)
	(2)	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,38	2,39	2,39	2,39(0,004)
[Tb(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	(1)	2,42	2,47	2,39	2,39	2,34	2,33	2,34	2,54	2,39(0,08)
	(2)	2,40	2,39	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38(0)
[Tb(tfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (a)	(1)	2,42	2,39	2,36	2,41	2,35	2,34	2,34	2,43	2,37(0,04)
	(2)	2,39	2,39	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,39	2,38(0,004)
[Tb(tfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](m)	(1)	2,65	2,38	2,39	2,36	2,36	2,34	2,32	2,35	2,35(0,02)
	(2)	2,40	2,39	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38(0)
Complexos	Método	Tb-N(2) <sup>e</sup>	Tb-N(3) <sup>e</sup>	Tb-O(4) <sup>b</sup>	Tb-O(5) <sup>b</sup>	Tb-O(6) <sup>c</sup>	Tb-O(7) <sup>c</sup>	Tb-O(8) <sup>b</sup>	Tb-O(9) <sup>b</sup>	Média/Desvio padrão Tb-O( $\beta$ -dic)
[Tb(hfa) <sub>3</sub> bpy]	(1)	2,54	2,54	2,36	2,38	2,36	2,37	2,36	2,37	2,37(0,008)
	(2)	2,53	2,53	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39	2,39(0)
[Tb(acac) <sub>3</sub> bpy]	(1)	2,61	2,61	2,37	2,36	2,38	2,33	2,37	2,37	2,36(0,02)
	(2)	2,55	2,54	2,38	2,38	2,38	2,38	2,39	2,38	2,38(0,004)
[Tb(tfa) <sub>3</sub> bpy](a)	(1)	2,56	2,58	2,36	2,38	2,36	2,36	2,37	2,37	2,37(0,008)
	(2)	2,54	2,54	2,39	2,39	2,39	2,38	2,39	2,39	2,39(0,004)
[Tb(tfa) <sub>3</sub> bpy](m)	(1)	2,56	2,57	2,37	2,38	2,34	2,37	2,37	2,37	2,37(0,01)
	(2)	2,54	2,54	2,39	2,39	2,39	2,38	2,39	2,39	2,39(0,004)

<sup>a</sup> bpyO<sub>2</sub>; <sup>b</sup>  $\beta$ -dicetona equatorial; <sup>c</sup>  $\beta$ -dicetona axial; <sup>d</sup> H<sub>2</sub>O; <sup>e</sup> bpy.

Figura 17- Estruturas dos complexos  $[Tb(\beta\text{-dic})_3bpyO_2]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ ,  $\text{acac}$ ,  $\text{tfa(a)}$  e  $\text{tfa(m)}$ , respectivamente.

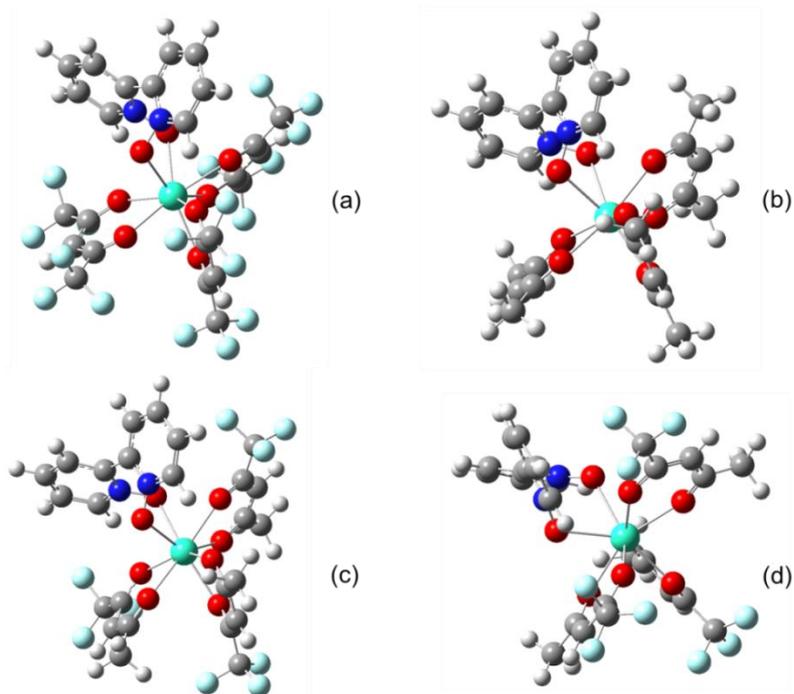


Figura 18- Estruturas dos complexos  $[Tb(\beta\text{-dic})_3bpy]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ ,  $\text{acac}$ ,  $\text{tfa(a)}$  e  $\text{tfa(m)}$ , respectivamente.

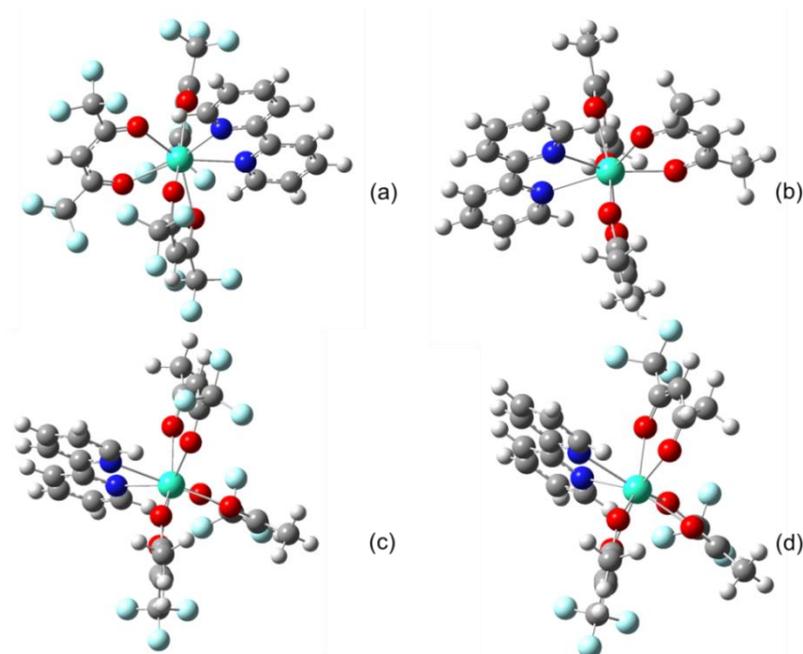
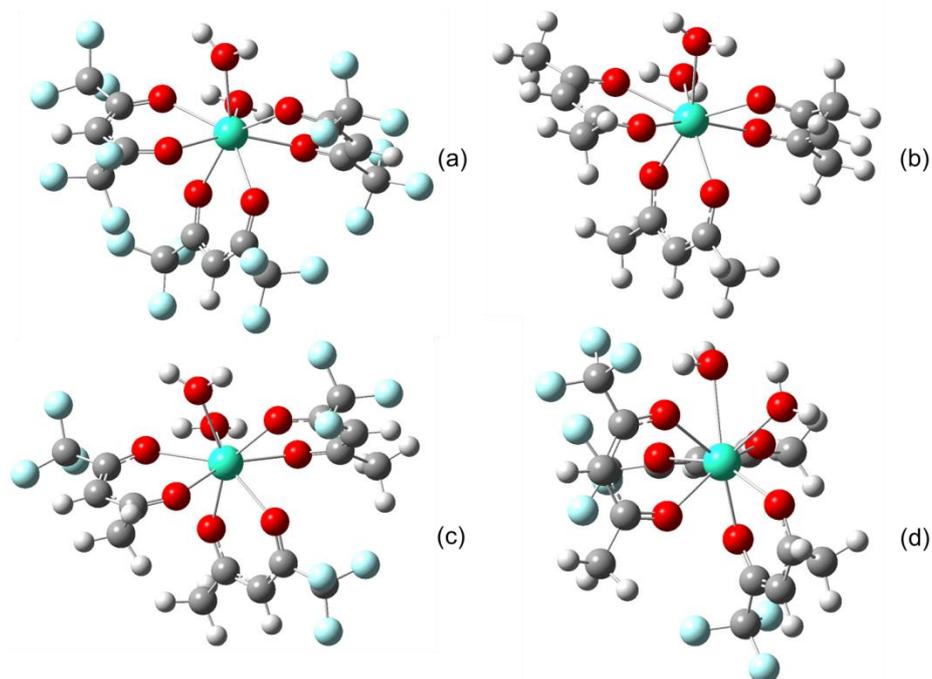


Figura 19- Estruturas dos complexos  $[\text{Tb}(\beta\text{-dic})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  obtidas com o método AM1/Sparkle. As figuras a, b, c, e d, correspondem  $\beta\text{-dic} = \text{hfa}$ ,  $\text{acac}$ ,  $\text{tfa(a)}$  e  $\text{tfa(m)}$ , respectivamente.



A média das distâncias  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}(\beta\text{-dic})$  é  $2,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , é ligeiramente maior que a média  $\text{Tb}^{3+}\text{-O}(\beta\text{-dic}) = 2,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , calculadas com o método PBE1PBE, enquanto estes valores calculados com o método AM1/Sparkle são  $\text{Eu}^{3+}\text{-O}(\beta\text{-dic}) = 2,38 \pm 0,005 \text{ \AA}$  e  $\text{Tb}^{3+}\text{-O}(\beta\text{-dic}) = 2,39 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Logo, o método PBE1PBE apresenta distâncias médias Tb-O que são menores ( $0,01 \text{ \AA}$ ) que as Eu-O, o que é compatível com os valores dos raios iônicos destes lantanídeos, a saber,  $r(\text{Eu}^{3+}) = 1,120 \text{ \AA}$  e  $r(\text{Tb}^{3+}) = 1,095 \text{ \AA}$  (raios cristalinos e número de coordenação 9), em que,  $\Delta r = 0,025 \text{ \AA}$  (D'ANGELO et al., 2011). Entretanto, o método AM1/Sparkle é incompatível com a contração lantanídica, pois as distâncias médias Tb-O são ligeiramente maiores ( $0,01 \text{ \AA}$ ) que as Eu-O.

#### 4.2 ENERGIAS DOS ESTADOS EXCITADOS

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os valores das energias dos estados excitados singlete e tripleto dos complexos investigados nesse trabalho. Além disso, as contribuições dos ligantes  $\beta\text{-dicetonatos}$  e dos ligantes auxiliares no processo de transferência de energia via estados tripletos de menor energia também estão discutidos.

Para os cálculos de energia dos estados excitados dos ligantes nos complexos, foram utilizados os métodos TD-DFT (PBE1PBE, CAM-B3LYP e WB97), implementado no programa Gaussian 09 e o método INDO/S-CI, implementado no programa ORCA 3.0.2. Cálculos DFT dependentes do tempo (TD-DFT) foram realizados para as geometrias do estado fundamental otimizadas com o funcional PBE1PBE e os elétrons 4f do íon lantanídeo trivalente foram tratados implicitamente (ECP MWBx). Logo, esses íons e, portanto, os complexos têm multiplicidades de spin singleto. Para os cálculos com o método INDO/S-CI, as estruturas moleculares utilizadas foram aquelas obtidas com o método AM1/Sparkle e o íon lantanídeo trivalente foi tratado como uma carga pontual e, portanto, os complexos também apresentam multiplicidades de spin singleto. No caso dos cálculos TD-DFT, como as subcamadas  $5s^25p^6$  do íon lantanídeo é tratado explicitamente, podem ser encontradas transições eletrônicas e estados excitados com contribuições destes elétrons, enquanto no caso dos cálculos INDO/S-CI isso não acontece, pois o íon lantanídeo não têm elétrons.

As energias dos primeiros estados tripletos para o complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$  estão mostradas na Tabela 10.

Tabela 10- Valores das energias ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos sete primeiros estados tripletos obtidas com os métodos TD-DFT (PBE1PBE, CAM-B3LYP e WB97) e INDO/S-CI.

Estado	PBE1PBE	CAM-B3LYP	WB97	INDO/S-CI
1	18.963	18.298	18.575	9.687
2	19.060	18.371	18.671	10.679
3	19.354	18.662	18.788	17.325
4	21.304	20.902	24.349	17.333
5	22.474	22.322	29.185	17.414
6	26.599	28.181	29.695	19.471
7	27.353	28.921	29.833	20.342

Considerando que a energia do nível  $^5D_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  está  $17.300 \text{ cm}^{-1}$  acima do estado fundamental, todos os funcionais DFT apresentaram energia do primeiro

estado tripleto ( $T_1$ ) acima deste valor. Os resultados mostram diferença de energia entre o  $T_1$  e o  ${}^5D_0$  de 1.660, 1.000 e 1.200  $\text{cm}^{-1}$  calculadas com os funcionais PBE1PBE, CAM-B3LYP e WB97, respectivamente. Entretanto, mesmo apresentando menor valor, optou-se por mostrar, nesta seção, resultados obtidos com o método CAM-B3LYP, por ser um funcional já bem estabelecido no cálculo de estados excitados. Esse funcional, assim como o funcional wB97X-D, ou seja, funcionais híbridos que incluem uma quantidade de troca exata que aumenta com as distâncias intereletrônicas (*range-separated*), são sugeridos por Adamo e Jacquemin (2013) para que resultados experimentais desse tipo possam ser descritos, principalmente quando se deseja estudar casos envolvendo estados de transferência de carga e de Rydberg.

Em relação aos valores obtidos com o método INDO/S-CI, as energias dos dois primeiros estados tripletos ficaram abaixo do estado  ${}^5D_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , o que não favoreceria a transferência de energia ligante-metal, indicando que estes complexos não deveriam apresentar luminescência, pois estes estados devem causar a supressão da emissão do estado  ${}^5D_0$ . Entretanto, resultados experimentais mostram excelentes propriedades luminescentes para esse complexo, apresentando valores elevados de rendimento quântico, valores pequenos das taxas de desativação não-radiativa e tempo de vida relativamente curto (ELISEEVA et al., 2011). Portanto, a parametrização do método INDO/S-CIS, juntamente com o tratamento do íon  $\text{Ln}^{3+}$  por uma carga pontual 3+ e, possivelmente, a implementação deste método no programa Orca, faz com que esse modelo subestime as energias dos estados tripletos dos ligantes e seja inadequado para descrever esses complexos.

A partir do espectro de fosforescência do complexo  $[\text{Lu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ , Eliseeva e colaboradores (2011) conseguiram estimar as seguintes energias para os estados tripletos: 19.420, 20.830 e 21.980  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas também foram encontradas no espectro de fosforescência do complexo  $[\text{Lu}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , com deslocamentos para o vermelho menores que 10 nm ( $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$ ), o que indica que estes estados tripletos devem estar localizados nos ligantes hfa. Entretanto, o espectro de fosforescência do complexo  $[\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{bpyO}_2]$  apresenta uma banda larga da qual foi estimada a energia do estado tripleto em 20.540  $\text{cm}^{-1}$  e que deve estar associada ao ligante auxiliar  $\text{bpyO}_2$ . Portanto, os autores (ELISEEVA et al., 2011) inferiram que tanto os

estados tripletos dos ligantes hfa quanto do ligante bpyO<sub>2</sub> devem contribuir no processo de sensibilização do íon lantanídeo Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup>.

Note que estes valores experimentais são ligeiramente maiores que os valores calculados com os métodos TD-DFT. Logo, para validar a metodologia, os valores dos seis primeiros estados tripleto do complexo [Lu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] foram comparados aos valores obtidos para os complexos de Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>. Esse complexo foi modelado a partir da estrutura cristalográfica do complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] e a obtida com o funcional PBE1PBE. Os valores obtidos estão mostrados na tabela 11, junto com os valores obtidos para os complexos com Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>.

Tabela 11- Valores das energias (cm<sup>-1</sup>) dos seis primeiros estados tripletos obtidas com o método TD-DFT/CAM-B3LYP para os complexos [Ln(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>], em que Ln = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Lu<sup>3+</sup>.

Estado	Eu <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>
1	18.298	18.263	18.245
2	18.371	18.321	18.352
3	18.662	18.676	18.677
4	20.902	20.955	21.049
5	22.322	22.353	22.455
6	28.182	28.268	28.329

As energias de todos os estados mostrados são semelhantes para os três complexos. Os três primeiros estados tripletos têm energias muito próximas, enquanto o quarto estado tripleto tem energia bem maior (> 2.000 cm<sup>-1</sup>). Isso pode ser explicado pelo fato dos três primeiros estados tripletos estarem localizados nos três ligantes hfa que são muito semelhantes, enquanto o quarto tripleto apresenta maior contribuição do ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub>. Os valores calculados estão em ótima concordância com os valores experimentais e as análises das contribuições dos ligantes nas composições dos estados tripletos são corroboradas pelas observações experimentais e também com a atribuições destes estados tripletos aos ligantes hfa e bpyO<sub>2</sub>. É importante notar que tanto os cálculos quanto os valores experimentais indicam que o primeiro estado tripleto está centrado nos ligantes iônicos hfa. Esses

resultados mostram que o funcional CAM-B3LYP é adequada para a descrição dessas propriedades.

Esses resultados mostram que o ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub> pode contribuir na sensibilização do Eu<sup>3+</sup>, mas provoca efeito oposto no complexo com Tb<sup>3+</sup>, visto que contribui com um estado tripleto que apresenta energia menor que a do estado emissor <sup>5</sup>D<sub>4</sub> do Tb<sup>3+</sup>.

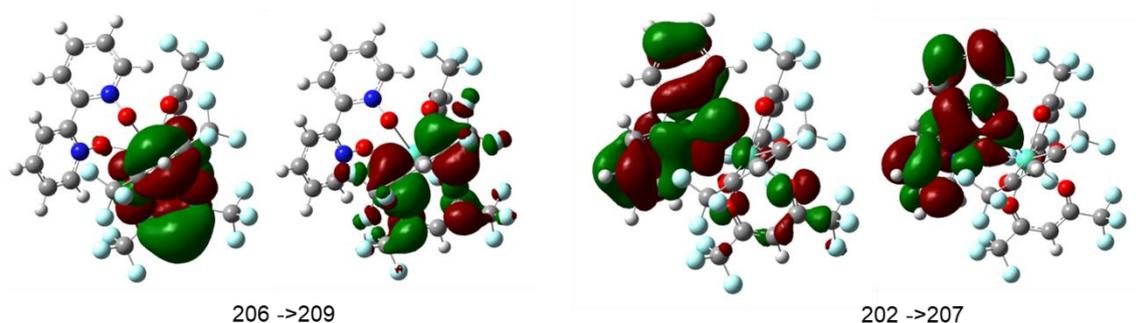
Cálculos de energia (*single point* com a palavra chave pop = full) no mesmo nível de teoria dos cálculos TD-DFT com a estrutura otimizada no nível (PBE1PBE/MWBx/6-31+G(O)/6-31G(N,C,F,H)) foram realizados com objetivo de avaliar as configurações e orbitais moleculares que mais contribuem para as transições dos primeiros estados tripletos. A tabela 12 mostra em qual ligante do complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] está localizada a configuração com maior contribuição para os primeiros estados excitados.

Tabela 12- Energia dos estados tripleto, configuração dominante da transição (rotulados com os números dos orbitais moleculares), localização dos orbitais moleculares nos ligantes para o complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] calculado com o método TD-DFT/CAM-B3LYP.

Estado	Energia (cm <sup>-1</sup> )	Configuração	Localização
1	18.298	206 → 209	Hfa
2	18.371	206 → 210	Hfa
3	18.662	204 → 208	Hfa
4	20.902	202 → 207	bpyO2
5	22.322	203 → 207	bpyO2
6	28.182	199 → 208	Hfa

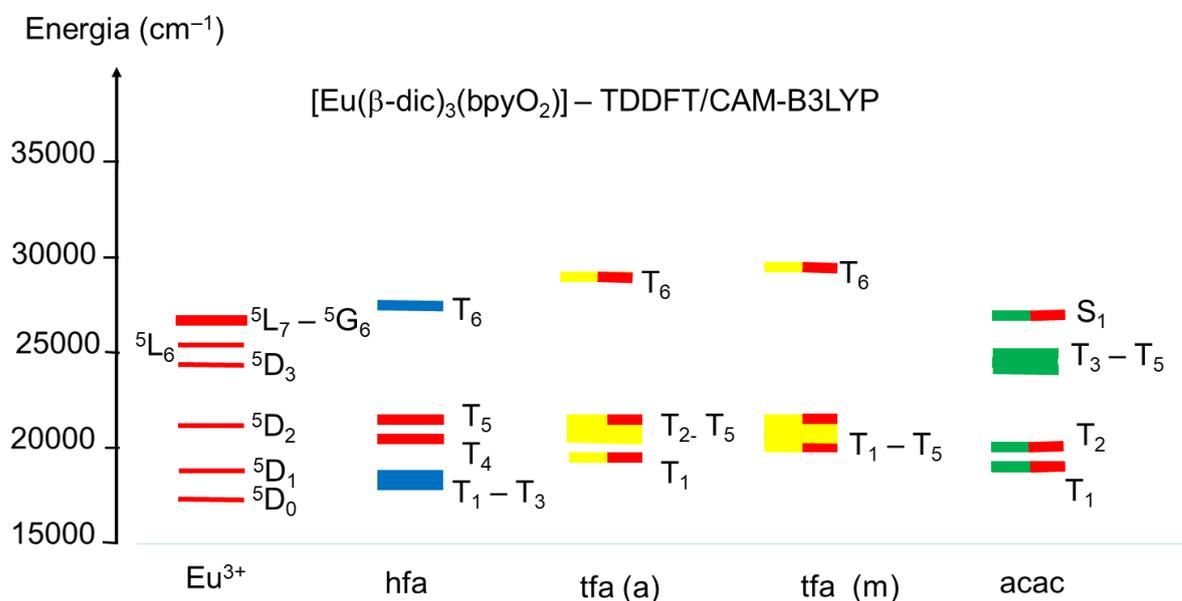
Para o complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>], foi observada uma contribuição significativa do ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub> somente para o quarto e quinto estados tripletos. O estado tripleto com menor energia, nesse caso, o estado de maior relevância para a transferência de energia no processo de sensibilização da luminescência, possui contribuição dos ligantes β-dicetonatos hfa.

Figura 20- Orbitais moleculares 206, 209, 202 e 207, calculados com o método DFT/CAM-B3LYP para o complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ , que fazem parte da configuração indicada e que mais contribui para os estados tripletos  $T_1$  e  $T_4$ .



Os diagramas de energia mostrados nas Figuras 21, 22 e 23, respectivamente para os complexos com os ligantes auxiliares  $\text{bpyO}_2$ ,  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , mostram de forma mais clara a relação entre as energias dos estados tripletos dos ligantes e os estados excitados mais relevantes do íon lantanídeo  $\text{Eu}^{3+}$ . A contribuição dos orbitais moleculares para os estados tripletos quanto à sua localização no ligantes para todos os complexos investigados nesse trabalho está mostrada no diagrama de energia das Figuras 21, 22 e 23, respectivamente para os complexos com os ligantes auxiliares  $\text{bpyO}_2$ ,  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , por meio de cores: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares ( $\text{bpyO}_2$ ,  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) foram representados por uma única cor, o vermelho. Quando a localização dos orbitais que contribuem mais para o mesmo estado está em dois ligantes distintos, por exemplo,  $\beta$ -dicetona e ligante auxiliar, as cores utilizadas são as correspondentes às contribuições: hfa + ligante auxiliar = vermelho + azul; (ii) tfa + ligante auxiliar = amarelo + vermelho; (iii) acac + ligante auxiliar = vermelho + verde.

Figura 21- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-di})_3\text{bpyO}_2]$  calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares ( $\text{bpyO}_2$ ,  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) em vermelho.



Da Figura 21, os diagramas de energia dos complexos com ligante auxiliar  $\text{bpyO}_2$ , pode-se observar a contribuição parcial do ligante auxiliar no estado de energia tripleto mais baixo  $\text{T}_1$  para os complexos com tfa e acac em que houve uma contribuição mista entre a  $\beta$ -dicetona e o  $\text{bpyO}_2$ . A contribuição individual do tfa ocorre somente para os estados  $\text{T}_2$  e  $\text{T}_3$ , e a partir do  $\text{T}_4$  o ligante auxiliar contribui parcialmente para esses estados, enquanto os estados  $\text{T}_3$  a  $\text{T}_5$  estão localizados essencialmente no acac.

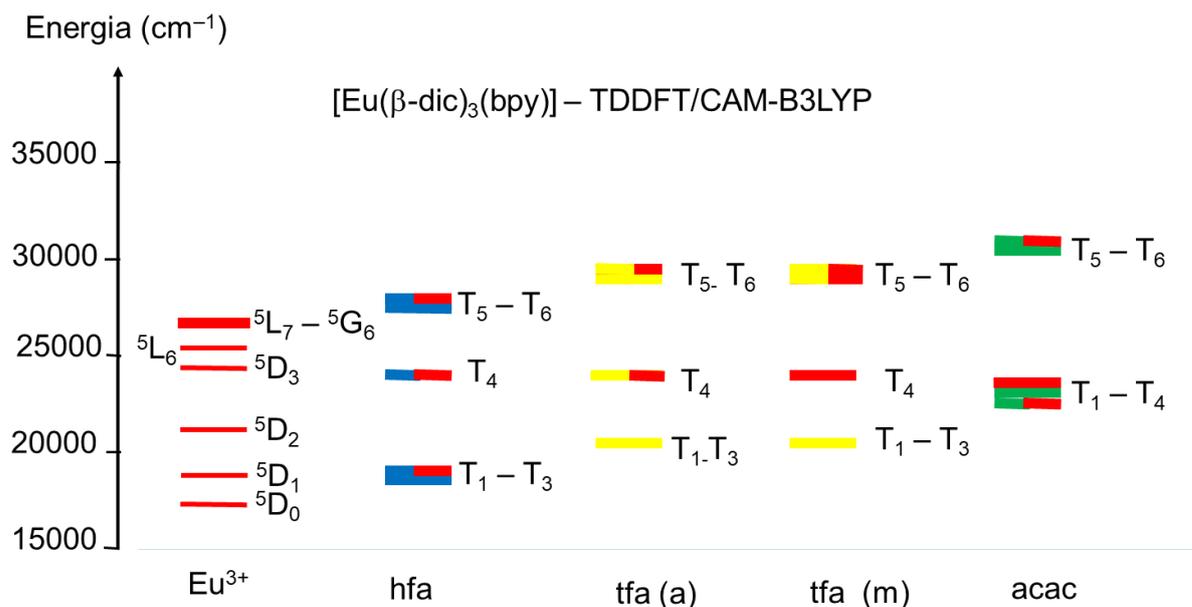
Observe que o complexo com hfa possui o primeiro estado tripleto  $\text{T}_1$  ( $\sim 18.300 \text{ cm}^{-1}$ ) com energia menor que os  $\beta$ -dicetonatos tfa ( $19.900$  e  $20.000 \text{ cm}^{-1}$ ) e acac ( $19.400 \text{ cm}^{-1}$ ). Percebe-se também que os dois complexos com tfa (alternado e mesmo lado) apresentaram uma pequena variação de energia dos estados tripletos, e o tfa(m) apresentou energias ligeiramente maiores e as contribuições entre essas duas formas de tfa diferiram pouco.

Para o estado  $\text{T}_4$  do complexo com tfa(m), quem contribui mais é o  $\beta$ -dicetonato, já no complexo com tfa(a), há uma contribuição parcial do  $\text{bpyO}_2$ , mas como as energias são bem próximas, a visualização no diagrama de energia da Figura 21 se torna difícil. Os complexos com acac apresentam energias dos estados

tripletos um pouco mais elevadas e maior contribuição do bpyO<sub>2</sub> em mais estados que para os complexos com o hfa.

Vale ressaltar que a diferença entre o acac e o hfa é a presença de grupos -CH<sub>3</sub> no acac e de -CF<sub>3</sub>, no hfa. De fato, nos outros complexos, discutidos a seguir, essa tendência se repete. Isso pode ser atribuído à presença dos átomos de flúor no grupo -CF<sub>3</sub>, que o torna mais eletronegativo e, portanto, grupo retirador de elétrons comparado ao -CH<sub>3</sub>. Grupos mais eletronegativos, geralmente, causam a estabilização dos orbitais moleculares e com isso, a diminuição das energias dos estados tripletos em relação aos ligantes sem o grupo -CF<sub>3</sub> em suas estruturas.

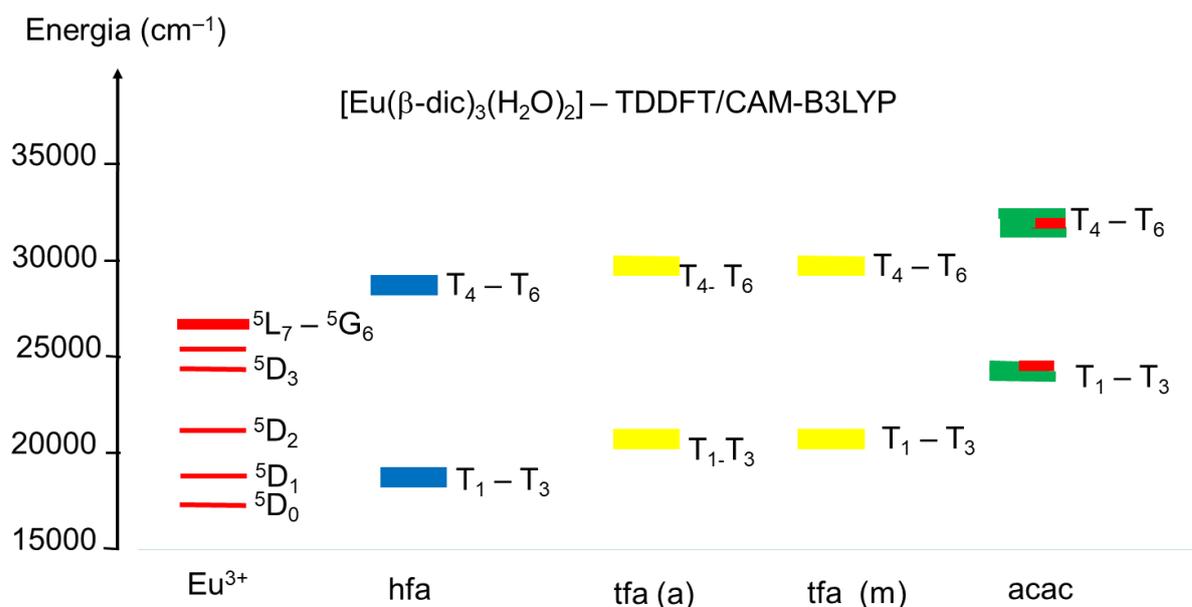
Figura 22- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos [Eu( $\beta$ -di)<sub>3</sub>bpy] calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon Eu<sup>3+</sup>. As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares (bpyO<sub>2</sub>, bpy e H<sub>2</sub>O) em vermelho.



Para os complexos com o ligante auxiliar bpy (figura 22), os primeiros estados tripletos são dominados pelos  $\beta$ -dicetonatos, exceto o complexo com acac que apresenta contribuição também do ligante bpy. Diferentemente dos complexos com bpyO<sub>2</sub>, não há contribuição da bipyridina (bpy) para os primeiros estados nos complexos com tfa. Todos os complexos apresentaram energias dos estados tripletos maiores com bpy em relação aos complexos com bpyO<sub>2</sub>: 18.575 cm<sup>-1</sup> (hfa), 23.260 cm<sup>-1</sup> (acac), 20.770 cm<sup>-1</sup> (tfa-m) e 20.725 (tfa-a) cm<sup>-1</sup>. O aumento da energia

(com relação à energia do estado  $^5D_0$ ) ocorreu em menor valor para o complexo com hfa ( $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$ ) e em maior valor para o complexo com acac ( $\sim 3.900 \text{ cm}^{-1}$ ), sendo este último o único complexo em que a bipyridina atua no estado tripleto mais baixo. A contribuição predominante do ligante auxiliar bpy se deu em estados com energias mais elevadas  $T_4$  para os complexos com tfa(m)  $24.345 \text{ cm}^{-1}$  e acac  $24.030 \text{ cm}^{-1}$ , já a contribuição predominante do ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub> ocorreu em estados com energias entre  $20.900 \text{ cm}^{-1}$  e  $22.300 \text{ cm}^{-1}$ , o que indica que a energia do estado tripleto do bpy é mais alta que bpyO<sub>2</sub>.

Figura 23- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-di})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares (bpyO<sub>2</sub>, bpy e H<sub>2</sub>O) em vermelho.



Na figura 23, percebe-se que o ligante auxiliar H<sub>2</sub>O não possui uma contribuição significativa para os primeiros estados tripletos, pois os orbitais moleculares ocupados da água são muito estáveis, enquanto os desocupados têm energias muito elevadas. Essa contribuição só se torna apreciável para os estados  $T_3$  e  $T_5$  no complexo com acac, ou seja, para o complexo cujo ligante aumenta mais a energia dos estados tripletos em relação aos outros  $\beta$ -dicetonatos investigados nesse trabalho. A energia do estado tripleto  $T_1$  em todos os compostos praticamente não variou em relação ao bpy, isso corrobora mais uma vez nossos resultados de que esse ligante auxiliar contribui pouco para os primeiros estados tripletos, o que é corroborado também pelo trabalho experimental de Elisseva e colaboradores (2011),

que concluíram, no estudo das propriedades luminescentes dos complexos [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] e [Tb(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>], que a eficiência da sensibilização da luminescência é maior no complexo com bpyO<sub>2</sub>, para o caso do complexo com Eu<sup>3+</sup>.

Os diagramas de energia dos complexos com hfa e com os ligantes auxiliares bpyO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O indicam que o complexo com bpyO<sub>2</sub> apresenta mais estados próximos aos estados <sup>5</sup>D<sub>0</sub> e <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (5 tripletos), enquanto para o complexo com H<sub>2</sub>O observa-se que entre os estados <sup>5</sup>D<sub>0</sub> e <sup>5</sup>D<sub>1</sub> existem apenas três estados tripletos e há um salto de energia bem significativo para o quarto estado tripleto.

Esse fato mostra que no complexo com água a transferência de energia se dá via <sup>5</sup>D<sub>1</sub>. As regras de seleção mostram que a transferência do estado tripleto para o estado <sup>5</sup>D<sub>1</sub> é permitida, enquanto que para ocorrer a transferência para o estado <sup>5</sup>D<sub>0</sub> é necessária ativação térmica do estado <sup>7</sup>F<sub>1</sub>. Como para o complexo com H<sub>2</sub>O não existem tripletos acima do <sup>5</sup>D<sub>1</sub>, a taxa de transferência de energia deve ser calculada para o estado <sup>5</sup>D<sub>0</sub> e multiplicada pelo fator de Boltzmann  $e^{-\Delta E/(k_B T)}$ , em que  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os estados <sup>7</sup>F<sub>1</sub> e <sup>7</sup>F<sub>0</sub> do íon Eu<sup>3+</sup>, o que pode torna-la muito pequena.

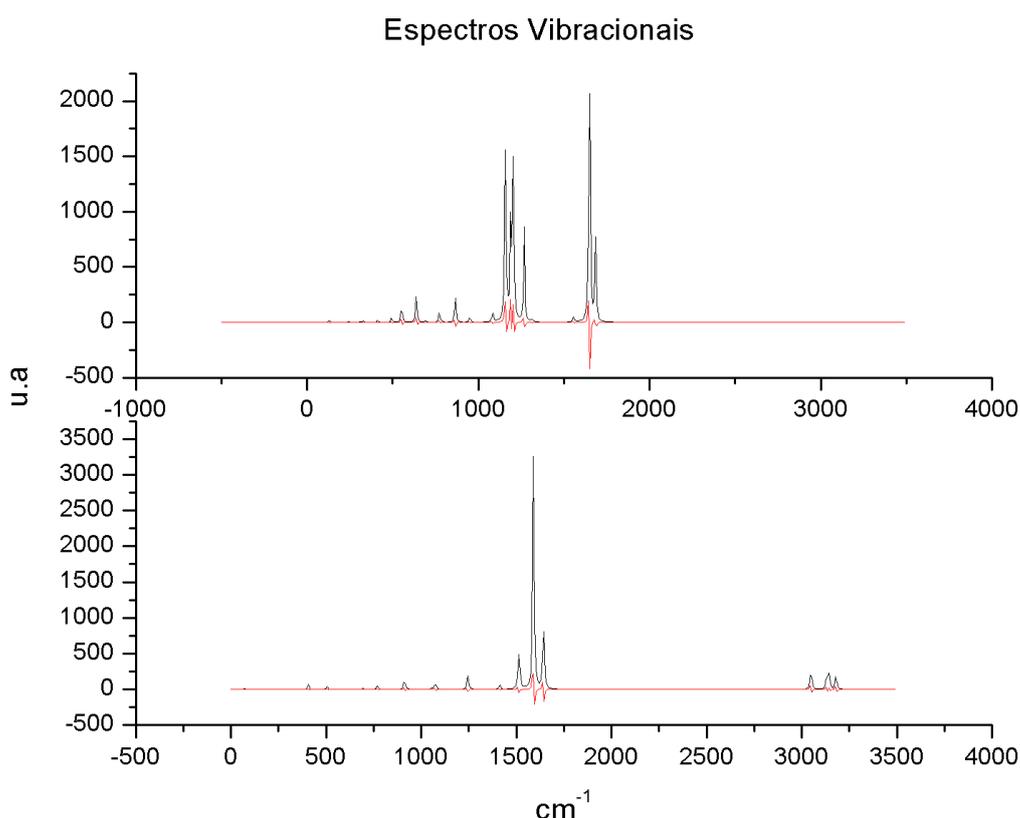
Vale ressaltar que os ligantes acac e hfa apresentam espectros vibracionais (Figura 24) calculados bem diferentes na região de elevados números de onda. O ligante acac apresenta osciladores com elevado número de onda (~3.200 cm<sup>-1</sup>), enquanto os osciladores com maiores números de onda do ligante hfa têm ~1.600 cm<sup>-1</sup>. Como a energia do estado emissor com relação ao estado fundamental do íon Eu<sup>3+</sup> é de cerca de 17.000 cm<sup>-1</sup>, seriam necessários cerca de 5 a 6 quanta de energia (fônons) para osciladores com 3.200 cm<sup>-1</sup> versus 10 a 12 quanta de energia para 1.500 cm<sup>-1</sup>. De acordo com a lei exponencial do gap (*exponential gap law*), amplamente utilizada para descrever as transições não-radiativas em compostos com íons lantanídeos trivalentes, a taxa de transição  $k_{nr}$  é proporcional a (DIRK; SCHUURMANS, 1983):

$$k_{nr} \propto e^{-\gamma n}; \quad n = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{\max}} - 1 \quad (4.1)$$

em que  $\gamma$  é constante,  $\Delta E$  é a diferença de energia (*gap*) entre os estados eletrônicos 4f que os fônons com mais alta energia ( $\hbar\omega_{\max}$ ) terão que suprir. Logo,

quanto maior o número de onda dos osciladores no complexo, menor será o número de fônons  $n$  e maior será a taxa de decaimento não-radiativo, ou seja, menor a eficiência quântica da luminescência. Isso sugere a existência de um canal de supressão de luminescência mais eficientes nos complexos com o ligante acac, visto que apresenta osciladores com frequências elevadas.

Figura 24- Espectros vibracionais calculados no nível PBE1PBE/MWBx/6-31+G(O)/6-31G(N,C,F,H) para os ligantes isolados hfa (painel superior) e acac (painel inferior).



A Tabela 13 apresenta os valores das diferenças de energia entre o primeiro estado tripleto,  $T_1$ , e o estado aceitador do  $\text{Eu}^{3+}$  em cada complexo. Os complexos com  $\text{bpyO}_2$  apresentaram menores diferenças de energia que os complexos com  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Exceto para os complexos com os ligantes  $\beta$ -dicetonatos hfa, os valores destas diferenças de energias são bastante elevadas ( $> 3.400 \text{ cm}^{-1}$ ) quando o ligante auxiliar é  $\text{bpy}$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  e, portanto, as taxas de transferência de energia deverão ser muito menores que aquelas para os complexos com  $\text{bpyO}_2$ .

Tabela 13- Valores das diferenças de energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) entre o primeiro estado tripleto,  $T_1$ , e o estado aceitador do  $\text{Eu}^{3+}$  nos complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$ .

$\beta$ -dicetonato	L=bpyO <sub>2</sub>	L=bpy	L=(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
hfa	997	1275	1200
tfa(a)	2619	3700	3390
tfa(m)	2600	3400	3500
acac	2000	5900	7400

Resultados e análises similares para os complexos com  $\text{Tb}^{3+}$  mostram que com o ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub> (Figura 25), apresenta as energias do primeiro estado tripleto, 18.263 hfa, 17.944 acac, 20.038 tfa(m) e 19.960  $\text{cm}^{-1}$  tfa(a), menores que a do estado aceitador  $^5\text{D}_4$  do  $\text{Tb}^{3+}$  em 20.568  $\text{cm}^{-1}$ . Com exceção do complexo com hfa, todos os outros tiveram contribuição do ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub> para o primeiro estado tripleto. Nesse caso, o ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub> desfavore a luminescência desses complexos, de acordo com o trabalho de Elisseeva e colaboradores (2011), que demonstraram que o bpyO<sub>2</sub>, possui influência negativa na luminescência do térbio e também com os resultados apresentados anteriormente para os complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ , que mostraram que esse ligante auxiliar diminui a energia do estado tripleto a tal ponto de, no caso dos complexos com  $\text{Tb}^{3+}$ , tornarem esses estados mais baixos que o estado emissor do íon.

Os diagramas de energia da Figura 26 mostram que o ligante auxiliar bpy começa a contribuir somente a partir do quarto estado excitado em todos os complexos, como ocorre nos complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ . Contribuição significativa desse ligante ocorre somente no estado com energia aproximada de 24.000  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que a energia do tripleto desse ligante deve ser próxima a esse valor. O complexo com hfa apresenta valor de energia do tripleto (18.552  $\text{cm}^{-1}$ ) abaixo do estado  $^5\text{D}_4$ , enquanto os complexos com tfa apresentam energia pouco acima desse nível, 20.742 tfa(m) e 20.706  $\text{cm}^{-1}$  tfa(a). O complexo com acac foi o único que exibiu valor considerável (23.615  $\text{cm}^{-1}$ ) acima do  $^5\text{D}_4$ . Diferentemente dos complexos com  $\text{Eu}^{3+}$ , com exceção do complexo com acac, os valores de energia não variaram quando o ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub> foi trocado pelo bpy.

Figura 25- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos  $[\text{Tb}(\beta\text{-di})_3\text{bpyO}_2]$  calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares ( $\text{bpyO}_2$ ,  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) em vermelho.

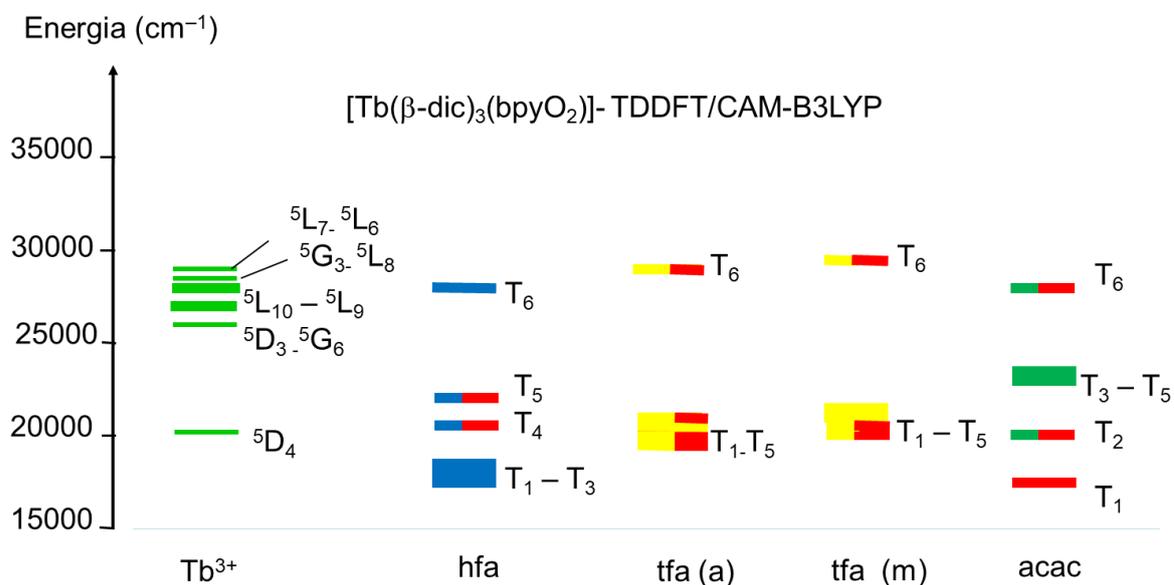
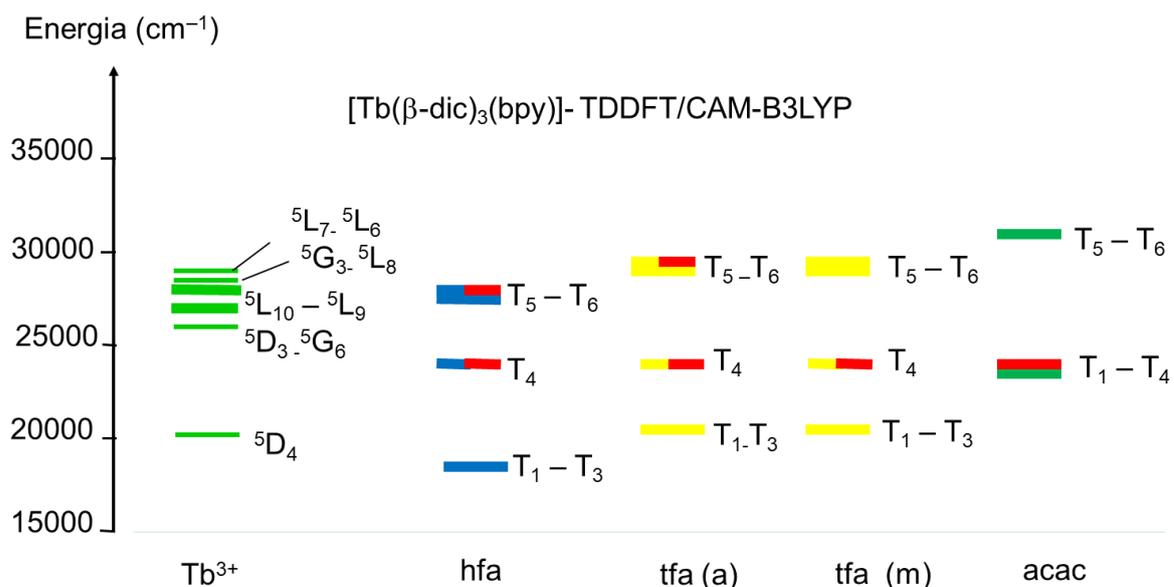


Figura 26- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos  $[\text{Tb}(\beta\text{-di})_3\text{bpy}]$  calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares ( $\text{bpyO}_2$ ,  $\text{bpy}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) em vermelho.



O ligante H<sub>2</sub>O não contribui para nenhum dos seis estados excitados mostrados nos diagramas da Figura 27. As energias do estado tripleto T<sub>1</sub> exibem valores baixos para compostos com hfa e tfa, o que indica uma supressão da luminescência do íon Eu<sup>3+</sup>. Já para o composto com acac a energia de T<sub>1</sub> é bem mais alta, indicando que o complexo pode exibir elevada eficiência na sensibilização do íon lantanídeo.

Na Tabela 14 estão apresentados os valores das diferenças de energia entre o primeiro estado tripleto, T<sub>1</sub>, e o estado aceitador <sup>5</sup>D<sub>4</sub> do Tb<sup>3+</sup> de cada complexo. As energias abaixo do nível emissor do Tb<sup>3+</sup> possuem efeito negativo no processo de transferência de energia, causando supressão da luminescência desses compostos. Da mesma forma, a supressão da luminescência decorre de energias de tripleto muito próximas a energia do nível aceitador.

Figura 27- Diagrama de energia dos seis primeiros estados excitados dos complexos [Eu(β-di)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon Tb<sup>3+</sup>. As cores representando os estados dos complexos estão relacionadas à localização dos orbitais moleculares com maior contribuição: hfa em azul, acac em verde, tfa em amarelo e os ligantes auxiliares (bpyO<sub>2</sub>, bpy e H<sub>2</sub>O) em vermelho.

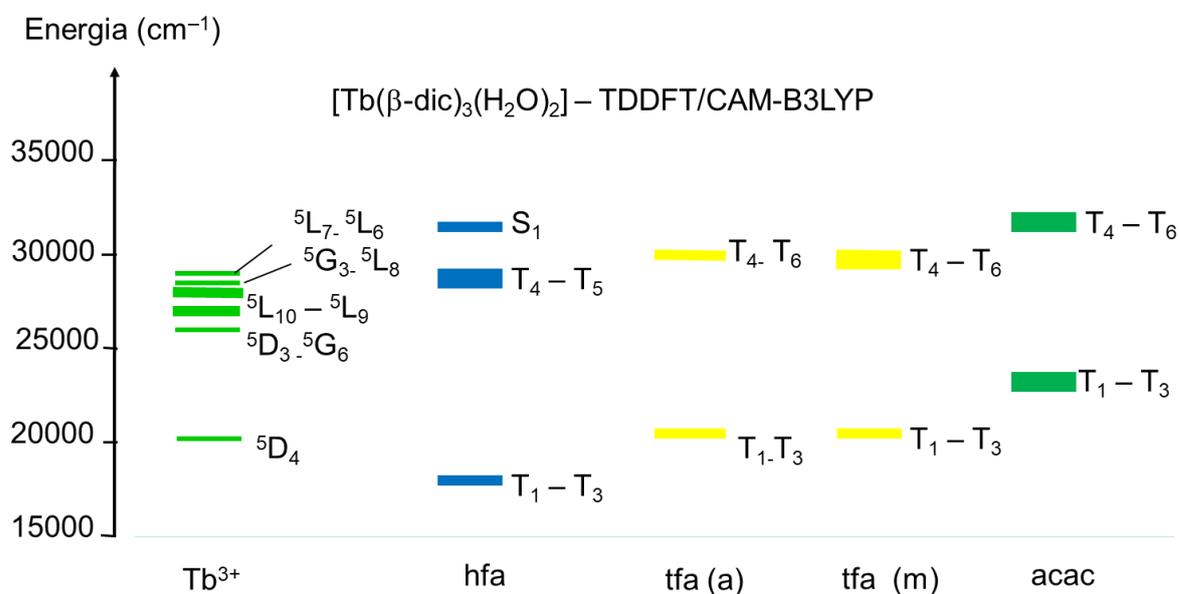


Tabela 14- Valores das diferenças de energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) entre o primeiro estado tripleto,  $T_1$ , e o estado aceitador  ${}^5D_4$  do  $\text{Tb}^{3+}$  nos complexos  $[\text{Tb}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$ .

$\beta$ -dicetonas	bpyO <sub>2</sub>	Bpy	H <sub>2</sub> O
hfa	(-1630)	(-1388)	(-1380)
tfa(a)	(-129)	120	118
tfa(m)	(-14)	174	206
acac	(-2018)	3000	2900

Em resumo, todos os complexos com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresentaram valores da energia do primeiro estado tripleto acima do estado aceitador ( ${}^5D_0$ ) do íon, sugerindo que o processo de sensibilização da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  seja eficiente. Para os complexos com o íon  $\text{Tb}^{3+}$ , aquele com ligantes acac e os ligantes auxiliares bpy e H<sub>2</sub>O exibiram valores de energia do primeiro estado tripleto acima do nível aceitador ( ${}^5D_4$ ) do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . Para os outros complexos com  $\text{Tb}^{3+}$  investigados, os resultados sugerem que não devem apresentar luminescência relevante.

Nos complexos com acac e tfa, o ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub> contribui para os primeiros estados tripleto, já nos complexos com hfa, este ligante foi quem contribui mais para os primeiros estados tripleto, visto que o hfa possui baixas energias dos estados tripletos devido a presença dos grupos -CF<sub>3</sub>.

Vale ressaltar ainda a influência do ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub>, que diminui a energia dos estados tripletos em relação aos complexos com bpy e H<sub>2</sub>O, e também na eficiência da transferência da energia ligante-metal que depende fortemente da distância Ln<sup>3+</sup>-ligante, o que está de acordo com os resultados obtidos para as estruturas moleculares, em que as distâncias Eu-bpyO<sub>2</sub> são menores que as distâncias do Eu<sup>3+</sup> aos outros ligantes auxiliares.

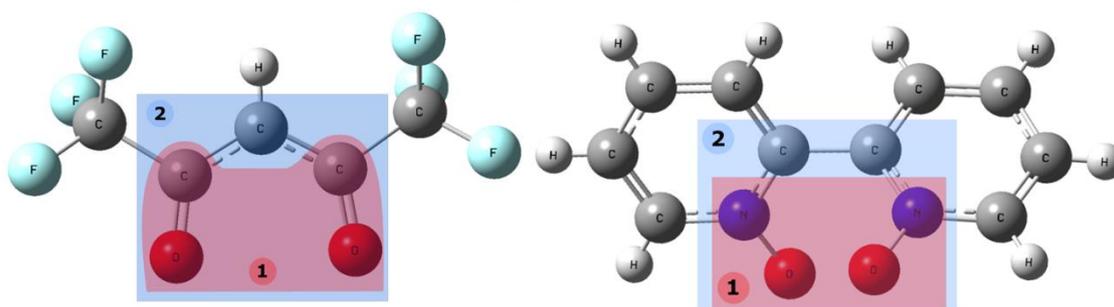
De modo geral, os resultados apresentados e discutidos nessa seção estão em concordância com os dados e observações experimentais obtidos por Elisseeva e colaboradores (2011) para os complexos  $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{L}]$  Ln =  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  e L = bpyO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, demonstrando a robustez e acurácia das modelagens computacionais empregadas.

### 4.3 CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE

Os parâmetros de intensidade foram obtidos por meio de testes com o complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ , para validar a metodologia proposta por Moura e colaboradores (2016), utilizando o programa JOYSpectra. Como este ainda não é parametrizado para compostos com íons  $\text{Tb}^{3+}$ , os trabalhos foram realizados apenas para os complexos de  $\beta$ -dicetonatos com  $\text{Eu}^{3+}$ .

A primeira etapa para a obtenção dos parâmetros de intensidade é o cálculo da polarizabilidade efetiva do caroço,  $\alpha'$ , de cada ligante. Para isso, de acordo com Neto (2016), deve-se abordar uma metodologia mais localizada no poliedro de coordenação da molécula, os átomos remanescentes contribuem de forma indireta neste tipo de cálculo. A polarizabilidade efetiva dos ligantes foi obtida através do cálculo dos orbitais moleculares localizados (OMLs), utilizando o programa GAMESS. Utilizou-se o método de localização Pipek-Mezey, que se destaca entre os métodos desse tipo por manter uma separação adequada dos orbitais de  $\sigma$  e  $\pi$  (JÓNSSON et al., 2017). O cálculo de OML fornece valores de polarizabilidades de todo o ligante e valores individuais de caroço e ligações. Para os testes iniciais foi determinado duas regiões espaciais **1** e **2**, de acordo com as distâncias Eu-Ligante (figura 28)

Figura 28- Regiões **1** (vermelho) e **2** (azul) escolhidas para o cálculo dos parâmetros de intensidade (ômegas) através das polarizabilidades. Ligante hfa à esquerda e bpyO<sub>2</sub> à direita.



Como o cálculo das polarizabilidades utiliza as coordenadas de cada ligante, os testes foram realizados com as geometrias obtidas pelos métodos DFT/PBE1PBE

e o Sparkle/AM1. A Tabela 15 apresenta a soma das polarizabilidades para as regiões 1 e 2.

Tabela 15- Soma das polarizabilidades ( $\text{\AA}^3$ ) de cada ligante nas regiões 1 e 2 para as estruturas obtidas com os métodos PBE1PBE e Sparkle/AM1.

Ligantes	Polarizabilidades ( $\alpha'$ )			
	PBE1PBE		Sparkle/AM1	
	(1)	(2)	(1)	(2)
bpyO <sub>2</sub>	5,57028	6,87541	4,58630	9,286479
hfa (1)	3,51792	7,02615	3,39759	7,142705
hfa(2)	3,31229	7,15094	3,30036	7,040383
hfa(3)	3,24641	7,15674	3,37797	7,14813

Os valores obtidos das polarizabilidades apresentam variações significativas entre as diferentes regiões em ambas geometrias, entretanto, entre as geometrias, os valores encontrados foram bem semelhantes. No caso da variação de valores para o ligante auxiliar bpyO<sub>2</sub>, houve uma maior diferença na geometria Sparkle, esse aumento se deve ao aumento nas polarizabilidades dos orbitais de ligação N-C. Já na estrutura PBE1PBE, o valor aumentou muito pouco, ou seja, há uma maior contribuição dos átomos mais próximos ao íon central.

A segunda etapa consistiu no cálculo dos fatores de carga ( $g$ ) dos átomos do poliedro de coordenação a partir da geometria de todo o complexo, utilizando o programa JOYSpectra. O conjunto de base utilizado foi 6-31G(d) para átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor, e o ECP foi o MWB52, que inclui 52 elétrons implícitos no caroço. Na Tabela 16 estão os valores de  $g$ , adimensional.

Tabela 16- Valores de fator de carga ( $g$ ) para os átomos do poliedro de coordenação do complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>].

Átomos	Ligante	PBE1PBE	Sparkle/AM1
O(2)	bpyO <sub>2</sub>	1,762122	1,418298
O(3)		1,652873	1,419179
O(4)	hfa	1,786892	2,108005
O(5)	(equatorial)	1,821305	2,109544
O(6)	hfa	1,853898	1,477381
O(7)	(axial)	1,799474	1,472130
O(8)	hfa	1,782281	1,681192
O(9)	(equatorial)	1,848462	1,684842

Normalmente, o valor do fator de carga não é maior que a carga do átomo ligante, no entanto, para a primeira  $\beta$ -dicetona da estrutura obtida com Sparkle, esse valor excedeu um pouco a carga formal do oxigênio, que equivale a dois. No geral, os valores praticamente não variaram entre os oxigênios do mesmo ligante.

O próximo passo foi introduzir os valores do fator de carga e das polarizabilidades juntamente com a geometria do complexo para o cálculo dos parâmetros de intensidade. O valor da polarizabilidade de cada ligante mostrado na Tabela 15 foi dividido por dois, para identificar a polarizabilidade de cada átomo da ligação Eu-O. O conjunto de base utilizado foi 6-31g(d) (N, C, H, F, O). A comparação entre os valores dos ômegas para as geometrias estudadas e o valor obtido experimentalmente está descrita na Tabela 17.

Os valores experimentais mostram  $\Omega_2 > \Omega_4$ , e esse mesmo comportamento é observado para a estrutura Sparkle/AM1 independentemente da região, mas apenas para a região **2** com a metodologia PBE1PBE apresenta  $\Omega_2 > \Omega_4$ . Os valores dos ômegas diferiram bastante entre as geometrias, mesmo tendo-se obtido polarizabilidades e fatores de carga bem próximos entre as estruturas. A partir desse pressuposto, é observável que o cálculo dos parâmetros de intensidade tem uma forte dependência da geometria do complexo, levando esse fato em consideração,

viu-se a necessidade de fazer testes para cálculos de polarizabilidades com diferentes geometrias do complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>], apesar de ter sido encontrado valores de  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  próximos ao experimental, com a geometria do método Sparkle/AM1, na região 1.

Tabela 17- Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) obtidos com o programa JOYSpectra, a partir das geometrias PBE1PBE e Sparkle/AM1, para as regiões 1 e 2.

	PBE1PBE		Sparkle/AM1		Experimental <sup>a)</sup>
	(1)	(2)	(1)	(2)	
$\Omega_2$	9,6	37,5	26,1	88,31	<b>33,00</b>
$\Omega_4$	15,4	29,4	10,8	24,04	<b>9,33</b>
$\Omega_6$	3,9	4,6	3,9	4,9	-

<sup>a)</sup> Eliseeva e colaboradores (2011).

Dada a influência da geometria nos cálculos dos parâmetros de intensidade, foram utilizadas outras quatro estruturas: (i) cristalográfica, (ii) DFT/B3LYP, (iii) DFT/PB1PBE com o poliedro de coordenação fixo, denominada PBE1PBE\_F, e (iv) DFT/B3LYP com poliedro de coordenação fixo, denominada B3LYP\_F. Os cálculos destas estruturas foram realizadas com a mesma função de base e ECPs descritas na seção 4.1. Para cada estrutura, foram realizados cálculos de polarizabilidade efetiva de caroço do ligante ( $\alpha'$ ) e fator de carga ( $g$ ), Tabela 18.

Tabela 18- Soma das polarizabilidades ( $\text{Å}^3$ ) de cada ligante nas regiões 1 e 2 para as estruturas obtidas pelos diferentes métodos. O número após a  $\beta$ -dicetona hfa indica sua a posição: (1) e (3) equatorial, (2) axial.

	Polarizabilidades ( $\alpha'$ )							
	Cristalográfica		B3LYP		PBE1PBE_F		B3LYP_F	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
bpyO <sub>2</sub>	5,9474	7,3714	5,6661	7,0160	6,05753	7,32031	6,1168	7,3714
hfa (1)	4,9699	6,5185	6,7930	6,5594	3,71154	6,73081	3,7877	6,5185
hfa (2)	4,4688	7,0289	3,1934	7,1926	3,51920	6,98911	3,4300	7,0289
hfa (3)	4,8358	6,9849	3,3725	6,9757	3,22906	6,98241	3,4443	6,9849

A soma das polarizabilidades de cada ligante não varia muito entre as  $\beta$ -dicetonas da mesma estrutura, embora que tenha sido observada uma diferença significativa entre o primeiro hfa e os dois outros na estrutura B3LYP. Entre as estruturas, os valores não tiveram muita variação nas duas regiões. Praticamente não houve variação entre os valores da polarizabilidade entre as novas geometrias, e as geometrias PBE1PBE e Sparkle/AM1. Os valores de fator de carga (tabela 19) são bem próximos entre as estruturas, a maior diferença observada foi de 0,3 entre a estrutura cristalográfica e as estruturas B3LYP.

Tabela 19- Valores de fator de carga ( $g$ ) para os átomos do poliedro de coordenação do complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] com diferentes geometrias.

Átomos	Ligante	Cristalográfica	B3LYP	PBE1PBE_F	B3LYP_F
O(2)	bpyO <sub>2</sub>	1,895775	1,696120	1,803813	1,696120
O(3)		1,878988	1,593147	1,786592	1,593147
O(4)	hfa	1,815008	1,828576	1,886875	1,828576
O(5)	(equatorial)	1,929967	1,852278	1,953374	1,852278
O(6)	hfa	1,849380	1,867509	2,012544	1,867509
O(7)	(axial)	1,856535	1,801403	1,936227	1,801403
O(8)	hfa	1,850710	1,776659	1,860926	1,776659
O(9)	(equatorial)	1,875415	1,811441	1,919448	1,811441

Ainda que os valores de  $\alpha'$  e  $g$  tenham sido bem próximos, observa-se valores bem diferentes entre as estruturas das regiões estudadas, com diferentes valores de  $\Omega$ . A tendência  $\Omega_2 > \Omega_4$  dos valores experimentais se manteve apenas para a estrutura B3LYP na região **2**. No entanto, a diferença entre os  $\Omega$  foi mínima, e nas estruturas restantes ocorreu o inverso  $\Omega_2 < \Omega_4$ . Os valores dos parâmetros de intensidade observados na Tabela 20 confirmam a influência da geometria na obtenção dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

Tabela 20- Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) obtidos com o programa JOYSpectra com as geometrias cristalográfica, B3LYP, PBE1PBE\_F e B3LYP\_F, para as regiões 1 e 2.

	Cristalográfica		B3LYP		PBE1PBE_F		B3LYP_F		Experimental
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
$\Omega_2$	3,80	35,7	10,7	29,7	4,5	10,9	11,9	28,1	<b>33,00</b>
$\Omega_4$	24,6	47,7	12,0	26,5	21,8	38,5	14,9	26,6	<b>9,33</b>
$\Omega_6$	4,8	5,6	3,0	3,6	5,3	6,1	3,2	3,6	-

A partir dos resultados obtidos nos testes com as diversas geometrias do complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ , pode-se observar valores mais coerentes foram aqueles obtidos com a geometria Sparkle/AM1 com a região **1**, mais localizada no poliedro de coordenação. Com base nesses resultados, a obtenção dos parâmetros de intensidade para os complexos  $[\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$  com  $\beta\text{-dic} = [\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}^2]^-$ , em que  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$  (acac),  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$  e  $\text{R}^2 = \text{CF}_3$  (tfa),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$  (hfa), e o ligante auxiliar  $\text{L} = (\text{H}_2\text{O})_2$ , bpy e  $\text{bpyO}_2$ , foi realizada utilizando a geometria Sparkle/AM1 e região de polarizabilidade efetiva **1**. A Tabela 21 mostra a polarizabilidade efetiva ( $\alpha'$ ) e fator de carga ( $g$ ) para cada átomo do poliedro de coordenação.

Tabela 21- Valores calculados de  $\alpha'$  e  $g$  para os átomos ligantes dos complexos com a geometria Sparkle/AM1.

Complexos		O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)	O(9)
Eu(hfa) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub>	$\alpha'$	2,293	2,293	1,698	1,698	1,650	1,650	1,688	1,688
	$g$	1,418	1,419	2,108	2,109	1,477	1,472	1,681	1,684
Eu(acac) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub>	$\alpha'$	2,361	2,361	2,575	2,575	2,532	2,532	2,527	2,527
	$g$	1,418	1,419	2,108	2,109	1,477	1,681	1,681	1,684
Eu(tfa-a) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub>	$\alpha'$	2,415	2,415	1,939	1,939	1,906	1,906	1,766	1,766
	$g$	1,530	1,536	1,696	1,691	1,665	1,662	1,646	1,657
Eu(tfa-m) <sub>3</sub> bpyO <sub>2</sub>	$\alpha'$	2,409	2,409	1,944	1,944	1,926	1,926	1,916	1,916
	$g$	1,530	1,535	1,720	1,716	1,667	1,661	1,657	1,660

Eu(hfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	$\alpha'$	1,419	1,419	1,667	1,667	1,686	1,686	1,664	1,664
	$g$	1,767	1,750	4,427	4,428	4,488	4,386	4,386	4,380
Eu(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	$\alpha'$	1,418	1,416	2,563	2,563	2,549	2,549	2,644	2,644
	$g$	1,771	1,739	4,498	4,504	4,587	4,450	4,450	4,453
Eu(tfa-a) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	$\alpha'$	1,418	1,417	1,908	1,908	1,949	1,949	1,956	1,956
	$g$	1,841	1,767	4,410	4,403	4,554	4,508	4,508	4,509
Eu(tfa-m) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	$\alpha'$	1,417	1,416	1,903	1,903	1,905	1,905	1,918	1,918
	$g$	1,804	1,748	4,436	4,438	4,566	4,349	4,349	4,350
		<b>N(2)</b>	<b>N(3)</b>	<b>O(4)</b>	<b>O(5)</b>	<b>O(6)</b>	<b>O(7)</b>	<b>O(8)</b>	<b>O(9)</b>
Eu(hfa) <sub>3</sub> bpy	$\alpha'$	1,271	1,271	1,686	1,686	1,657	1,657	1,689	1,689
	$g$	2,232	2,233	1,663	1,661	1,705	1,466	1,466	1,464
Eu(acac) <sub>3</sub> bpy	$\alpha'$	1,264	1,264	2,562	2,562	2,539	2,539	2,560	2,560
	$g$	2,242	2,238	1,789	1,786	1,728	1,758	1,758	1,754
Eu(tfa-a) <sub>3</sub> bpy	$\alpha'$	1,268	1,268	1,919	1,919	1,967	1,967	1,712	1,712
	$g$	2,234	2,234	1,698	1,693	1,749	1,741	1,689	1,688
Eu(tfa-m) <sub>3</sub> bpy	$\alpha'$	1,272	1,272	1,913	1,913	1,959	1,959	1,918	1,918
	$g$	2,220	2,220	1,690	1,688	1,746	1,684	1,684	1,681

Os valores calculados de  $\alpha'$  são maiores para o  $\beta$ -dicetonato acac ( $\sim 2,5 \text{ \AA}^3$ ) e menores valores o hfa ( $\sim 1,7 \text{ \AA}^3$ ). Independente do ligante auxiliar, praticamente não houve variação nas polarizabilidades dos  $\beta$ -dicetonatos nos complexos mostrados, o que indica que a presença do ligante auxiliar não interferiu na posição dos  $\beta$ -dicetonato. Com exceção do complexo com acac, o bpyO<sub>2</sub> apresentou valores maiores que hfa, tfa-a, tfa-m. Com os outros ligantes auxiliares, H<sub>2</sub>O e bpy, ocorreu o inverso, as polarizabilidades dos  $\beta$ -dicetonato foram maiores. No caso do bpy os valores menores estão relacionados a baixos valores de polarizabilidade nas ligações N-C, enquanto que nos  $\beta$ -dicetonatos as ligações O-C apresentam valores

mais altos. Em relação aos valores de fator de carga, os  $\beta$ -dicetonatos nos complexos com água apresentam valores elevados, cerca de  $4,5 \text{ \AA}^3$ , bem diferentes dos complexos restantes que apresentaram valores em torno de  $2 \text{ \AA}^3$ .

Na Tabela 22, estão demonstrados os valores calculados dos parâmetros de intensidade.

Tabela 22- Valores calculados dos parâmetros de intensidade ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) obtidos com o programa JOYSpectra e geometrias Sparkle/AM1.

	bpyO <sub>2</sub>			Bpy				H <sub>2</sub> O			
	acac	tfa(a)	tfa(m)	hfa	acac	tfa(a)	tfa(m)	Hfa	acac	tfa(a)	tfa(m)
$\Omega_2$	44,3	28,0	24,3	24,1	82,1	35,2	45,2	61,0	172,7	75,8	82,6
$\Omega_4$	14,8	11,9	12,4	8,3	13,6	9,65	10,0	21,4	29,6	20,9	18,8
$\Omega_6$	4,3	4,56	4,3	3,6	5,3	4,3	4,2	21,0	20,7	24,2	22,2

Os valores dos parâmetros de intensidade dos complexos estudados seguiram a mesma tendência que o complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ :  $\Omega_2 > \Omega_4$ . Complexos com água apresentam valores de  $\Omega_2$  e  $\Omega_6$  muito altos, Moura e colaboradores (2016) concluiu que ainda há problemas em descrever complexos com água utilizando essa metodologia, visto que, em seu estudo obteve-se erros de até 76% para  $[\text{Eu}(\text{ABSeCl})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  em relação aos dados experimentais, enquanto que em complexos  $\beta$ -dicetonatos com outros tipos de ligantes auxiliares, pequenos erros (<1-15%) foram encontrados. A metodologia utilizada nesta seção é relativamente nova, mas muito promissora, já que permite o cálculo dos parâmetros de intensidade sem necessidade de ajustes. Os valores de  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  encontrados para o complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$  estão bem de acordo com a literatura. Para o restante dos complexos, foram encontrados valores razoáveis, visto que ainda não se conhecem os dados experimentais.

## 4.4 RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE TAXA

### 4.4.1 Cálculo das taxas de transferência de energia ligante-íon

O cálculo das taxas de transferência de energia ligante-íon considerando os mecanismos de dipolo-dipolo, dipolo-multipolo e de troca do complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] foi realizado utilizando as equações (2.21) a (2.25) apresentadas na seção 2.6 programadas no MathCad 15.0. Para isso, os dados não tabelados na seção 3.3 foram obtidos da seguinte forma:

- $R_L$ : distância entre o átomo ligante e o íon Ln<sup>3+</sup>, que foi calculada empregando a equação 2.26, utilizando o programa rldist, desenvolvido pelo professor Ricardo L. Longo do dQF-UFPE, em linguagem Fortran. Os dados utilizados nesse cálculo foram obtidos através dos cálculos de TD-DFT e cálculos de energia com impressão de todos orbitais moleculares;
- $\Omega_\lambda$ : os parâmetros de intensidade foram calculados com o programa JOYSpectra com a geometria obtida pelo método AM1/Sparkle, descritos na seção 4.3;
- $\Delta$ : a diferença entre a energia do primeiro estado tripleto do complexo (ligante) obtida do cálculo TD-DFT e os níveis aceitadores do Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> e <sup>5</sup>D<sub>1</sub>).

Na tabela 23 estão apresentados os dados utilizados no cálculo das taxas.

Tabela 23- Valores utilizados no cálculo das taxas de transferência de energia ligante-íon no complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>].

$R_L$ (Å)	$\Omega_2$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$\Omega_6$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$\Delta$ (T <sub>1</sub> - <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (T <sub>1</sub> - <sup>5</sup> D <sub>1</sub> ) (cm <sup>-1</sup> )
3,14	26,1	10,8	3,9	1000	700

As taxas de transferência de energia foram descritas da seguinte forma:  $W_{dm}$  (dipolo-multipolo),  $W_{dd}$  (dipolo-dipolo) e  $W_{ex}$  (troca), enquanto  $w_{dm}$ ,  $w_{dd}$  e  $w_{ex}$  são as respectivas taxas de retro-transferência,  $W_{ET}$  é a soma das taxas de transferência de energia pelos três mecanismos e  $w_{RT}$  é a soma das taxas de retro-transferência pelos três mecanismos. Como a transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub> é proibida, a transferência de energia T<sub>1</sub> → <sup>5</sup>D<sub>0</sub> tem que ocorrer via excitação a partir do estado <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, cuja

população é dada pelo fator de Boltzmann  $e^{-\Delta E_{01}/(k_B T)}$ , em que  $\Delta E_{01} = E(^7F_1) - E(^7F_0)$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Logo, os valores das taxas de transferência de energia  $T_1 \rightarrow ^5D_0$  foram multiplicados por esse fator de Boltzmann. Para a transição  $T_1 \rightarrow ^5D_1$  também houve a necessidade de correção pelo fator de Boltzmann, mas nesse caso, é devido ao fato da diferença de energia entre os estados  $T_1$  e o  $^5D_1$  no complexo ser negativa, ou seja, calcula-se a taxa da transição  $^5D_1 \rightarrow T_1$  e a taxa da transição  $T_1 \rightarrow ^5D_1$  torna-se a taxa de retro-transferência que é obtida multiplicando pelo fator de Boltzmann  $e^{-\Delta E_{T1}/(k_B T)}$ , em que  $\Delta E_{T1} = E(T_1) - E(^5D_1)$ . O valor da constante de Boltzmann utilizada é  $k_B = 0,69503476 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . As taxas de transferência de energia  $T_1 \rightarrow ^5D_0$  e  $T_1 \rightarrow ^5D_1$  estão apresentados na Tabela 24 e os valores já se encontram multiplicados pelo fator de Boltzmann correspondente.

Tabela 24- Valores calculados das taxas de transferência e retro-transferência ( $\text{s}^{-1}$ ) de energia ligante-íon para o complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{b}538\text{pyO}_2]$ .

Mecanismo	$T_1 \rightarrow ^5D_0$	$T_1 \rightarrow ^5D_1$
$W_{\text{dm}}$	77,523	4,614
$W_{\text{dd}}$	285,098	19,663
$W_{\text{ex}}$	$1,447 \times 10^4$	913,485
<b><math>W_{\text{ET}}</math></b>	<b><math>1,483 \times 10^4</math></b>	<b>937,762</b>
$w_{\text{dm}}$	0,641	132,453
$w_{\text{dd}}$	2,356	564,458
$w_{\text{ex}}$	119,541	$2,62 \times 10^4$
<b><math>w_{\text{RT}}</math></b>	<b>122,538</b>	<b><math>2,689 \times 10^4</math></b>

Claramente, a taxa de transferência de energia  $T_1 \rightarrow ^5D_0$  e  $T_1 \rightarrow ^5D_1$  que domina o processo de sensibilização do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$  é o mecanismo de troca. Observou-se também que as taxas de retrotransferência são bem maiores na transferência  $T_1 \rightarrow ^5D_1$ , isso porque a energia do primeiro estado tripleto ( $T_1$ ) está abaixo da energia do estado  $^5D_1$ , o que favorece o aumento do valor dessas taxas. Os valores de  $W_{\text{ET}}$  e  $w_{\text{RT}}$  foram utilizados para a resolução das

equações de taxa e, então, foram obtidos o rendimento quântico da luminescência e o tempo de vida.

#### 4.4.2 Cálculo do rendimento quântico e tempo de vida

Inicialmente foi proposto um diagrama com 7 níveis ( $S_0$ ,  $T_1$ ,  $S_1$ , LMCT,  $^5D_1$ ,  $^5D_0$ ,  $^7F_0$ ) para o complexo  $[Eu(hfa)_3bpyO_2]$  ilustrado na Figura 29.

Para a resolução numérica das equações de taxa foram considerados os seguintes valores para as taxas,  $k_{ij}$ , de transição entre os estados:

$$k_{13} = 10^3; k_{24} = 10^4; k_{25} = 937,762; k_{26} = 1,483 \times 10^4; k_{32} = 10^6;$$

$$k_{46} = 10^2; k_{47} = 10^3; k_{52} = 2,689 \times 10^4; k_{56} = 10^8; k_{62} = 122,538; k_{64} = 10^2; k_{67} = 1428; k_{71} = 10^{10},$$

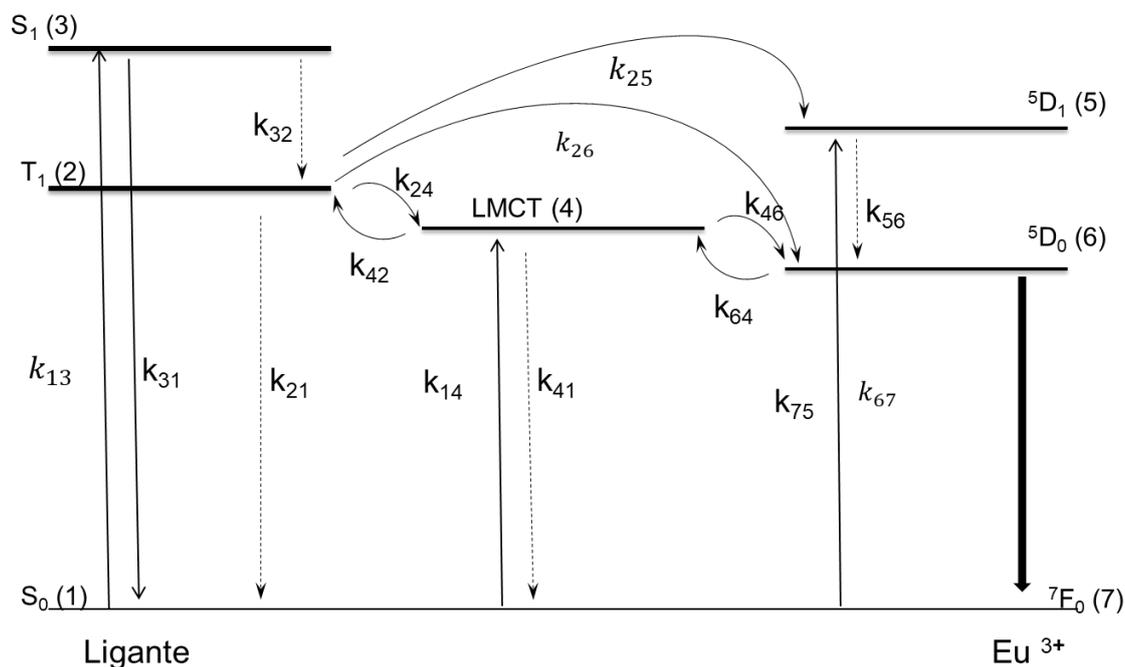
em que as demais taxas foram consideradas nulas.

A taxa  $k_{67}$  é a taxa total de emissão e é a soma das taxas de emissão radiativa ( $A_r$ ) e não-radiativa ( $A_{nr}$ ). Essa taxa foi obtida como  $k_{67} = \frac{1}{\tau_{obs}}$ , em que  $\tau_{obs}$  é o tempo de vida experimental (0,70 ms). A taxa de emissão radiativa ( $A_r$ ) pode ser obtida a partir dos valores dos parâmetros de intensidade calculados por meio da equação (2.11) ou então através do espectro de emissão experimental do complexo com íon  $Eu^{3+}$ , a saber, (ELISEEVA et al., 2011)

$$A_r = \frac{1}{\tau_r} = A_{MD} n^3 \left( \frac{I_{total}}{I_{MD}} \right) \quad (4.2)$$

em que  $A_{MD} = 14,65 \text{ s}^{-1}$  é constante,  $n$  é o índice de refração, que para amostras sólidas geralmente assume-se o valor de 1,5 e para amostras líquidas o valor do líquido puro (por exemplo, 1,4242 para  $CH_2Cl_2$ ),  $I_{total}$  é a soma das intensidades integradas de todas as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  no espectro de emissão, geralmente, com  $J = 0$  a 4, e  $I_{MD}$  é a intensidade integrada da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  permitida somente por dipolo magnético.

Figura 29- Representação esquemática de um sistema com sete estados, mostrando os canais mais prováveis de transferência de energia intramolecular e as transições.



Considerando a forte dependência com a geometria utilizada nos cálculos dos parâmetros de intensidade, optou-se em utilizar o valor experimental de  $A_r = 1180 \text{ s}^{-1}$  obtido do espectro de emissão experimental (ELISEEVA et al., 2011). A taxa de emissão radiativa é utilizada no programa *rates* para determinar o rendimento quântico de luminescência.

Inicialmente, é considerada a fonte de excitação no ligante ligada, em que todas as taxas mencionadas acima foram utilizadas. As populações no regime de estado estacionário obtidas foram:

$$\eta(1) = 0,54; \eta(2) = 2,2 \times 10^{-2}; \eta(3) = 5,4 \times 10^{-4}; \eta(4) = 0,22; \eta(5) = 2,1 \times 10^{-7}; \eta(6) = 0,22; \eta(7) = 5,3 \times 10^{-8}.$$

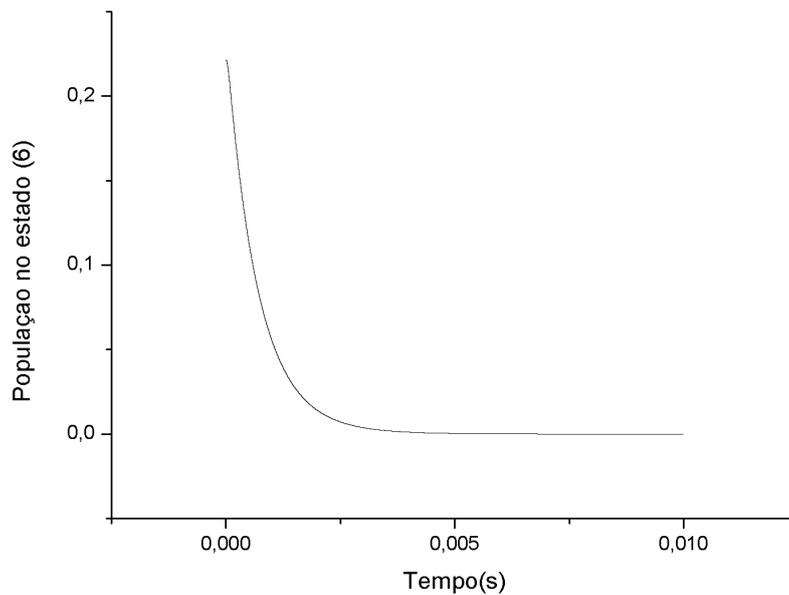
Para o cálculo de rendimento quântico temos:

$$Q = \frac{\eta_6 A_{67}}{\eta_1 k_{13}} = \frac{0,22 \times 1180}{0,54 \times 10^3} = 0,48$$

Logo, com os valores das populações dos estados (1) e (6) calculadas pelo *rates*, obteve-se um rendimento de luminescência de 48%, valor abaixo do limite superior do valor experimental de  $40 \pm 10\%$  obtida no estado sólido (ELISEEVA et al., 2011).

Desligando a fonte de excitação, a taxa  $k_{13}$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) passa a ser igual a 0, e utilizando as populações dos estados calculadas no regime de estado estacionário, o tempo de vida é obtido, através da curva de decaimento de luminescência no estado emissor  $^5D_0$ . A figura 4.16, mostra o gráfico de decaimento da população com o tempo no estado emissor (6).

Figura 30- População do estado emissor em função do tempo.



A partir do ajuste do gráfico na Figura 4.18 por uma função de decaimento exponencial  $y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$ , em que  $t1$  corresponde ao tempo de vida, obteve-se 0,70 ms, valor idêntico ao tempo de vida experimental observado de 0,7 ms. (ELISEEVA et al., 2011).

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo computacional sobre as propriedades estruturais e luminescentes dos complexos  $[\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}]$ , em que  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\beta\text{-dic} = [\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}^2]^-$  com  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$  (acac),  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$  e  $\text{R}^2 = \text{CF}_3$  (tfa),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$  (hfa), e o ligante auxiliar  $\text{L} = (\text{H}_2\text{O})_2$ , bpy (2,2'-bipiridina) e bpyO<sub>2</sub> (2,2'-bipiridina-*N,N*-dióxido).

As metodologias propostas e aplicadas neste trabalho foram consistentes para explicar as propriedades luminescentes destes compostos, fornecendo resultados em bom acordo com os dados experimentais obtidos com Eliseeva e colaboradores (2011) para o complexo  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{bpyO}_2]$ .

Do ponto de vista estrutural, o método AM1/Sparkle forneceu estruturas com distâncias Eu-ligantes mais simétricas do que os métodos DFT. Entretanto, o método AM1/Sparkle não representou adequadamente a contração lantanídica esperada para os complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , enquanto o método DFT/PBE1PBE forneceu resultados qualitativamente corretos para essa contração.

Mostrou-se que a metodologia INDO/S-CIS, em que o íon lantanídeo é descrito por uma carga pontual, comumente utilizada na modelagem da luminescência de complexos com íons lantanídeos é inadequada para descrever os estados excitados destes complexos. De fato, o método DFT/CAM-B3LYP apresentou a melhor concordância com os dados experimentais dos estados excitados de alguns complexos. Ainda, a presença de grupos eletronegativos como  $-\text{CF}_3$  nos  $\beta$ -dicetonatos, complexos com hfa e tfa, provocam diminuição das energias dos estados excitados, especialmente dos primeiros estados tripletos, comparados aos  $\beta$ -dicetonatos sem esses grupos retiradores de elétrons. Logo, pode-se prever que os complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  apresentam luminescência, enquanto que os complexos com  $\text{Tb}^{3+}$  investigados, com exceção de  $[\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bpy}]$  e  $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , não devem apresentar luminescência.

Um dos objetivos consistia em diminuir o número de parâmetros empíricos (experimentais) utilizados na modelagem da luminescência de complexos com íons

lantanídeos, por exemplo, calculando os parâmetros de intensidade de emissão,  $\Omega_\lambda$ , com a nova metodologia baseada nos conceitos de polarizabilidade de recobrimento da ligação química e da valência iônica específica. Entretanto, para o complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>], obteve-se valores de  $\Omega_\lambda$  bastante diferentes para as geometrias obtidas com os métodos AM1/Sparkle, DFT/PBE1PBE, DFT/B3LYP, e outras variantes em que o poliedro de coordenação foi mantido fixo. De fato, os resultados mais concordantes com os valores experimentais foram obtidos com a geometria AM1/Sparkle. A aplicação desta metodologia para os demais complexos com Eu<sup>3+</sup> forneceu valores consistentes e adequados, possibilitando assim a diminuição de parâmetros empíricos na modelagem da luminescência, apesar de mais testes e validações da metodologia serem ainda necessários.

As taxas de transferência de energia obtidas com os modelos disponíveis tiveram valores consistentes e adequados para descrever a sensibilização do íon Eu<sup>3+</sup> no complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>]. A solução numérica das equações de taxa para os principais estados envolvidos na luminescência do complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>] forneceu tempo de vida e rendimentos quântico compatíveis com os valores experimentais, apesar de que aprimoramentos e melhores concordâncias podem ainda ser obtidas.

## 5.2 PERSPECTIVAS

Algumas das principais perspectivas de continuidade deste trabalho consistem em:

- Simplificar os estados considerados relevantes na modelagem da luminescência do complexo [Eu(hfa)<sub>3</sub>bpyO<sub>2</sub>], por exemplo, removendo o estado LMCT, assim como modificar os valores das taxas das transições visando obter uma melhor concordância com os valores experimentais de rendimento quântico e tempo de vida;
- Aplicar a metodologia de cálculo das taxas de transferência de energia para os demais complexos com Tb<sup>3+</sup> e realizar as modelagens das suas propriedades luminescentes (rendimento quântico, tempo de vida, etc.) com a solução numérica das equações de taxa;

- Estender a metodologia de cálculo dos parâmetros de intensidade de emissão,  $\Omega_{\lambda}$ , para os complexos com íon  $Tb^{3+}$  e tentar demonstrar a sua validade e generalidade;
- Realizar levantamento de dados experimentais das taxas de radiativas e não-radiativas em complexos com íons lantanídeos visando a obtenção de padrões nos valores das taxas não-radiativas e assim viabilizar a construção de um modelo quantitativo que permita diminuir o número de parâmetros empíricos (experimentais) utilizados na modelagem da luminescência destes complexos.

## REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM, 1994, p.212.
- ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 3, p. 845–856, 2013.
- ANDRADE, A. V. M., da COSTA JÚNIOR, SIMAS, N. B., A. M., SÁ, G. F. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes, **Chemical Physics Letters**, 227, 349, 1994.
- D'ANGELO, P.; ZITOLO, A.; MIGLIORATI, V.; CHILLEMI, G.; DUVAIL, M.; VITORGE, P.; ABADIE, S.; SPEZIA, R. Revised Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution. **Inorganic Chemistry**, 50 (10), 4572-4579, 2011.
- ATKINS, P W; FRIEDMAN, R. Molecular Quantum Mechanics. **Oxford University Press** v. 134, p. 588 , 2011.
- BAIRD, N. C.; DEWAR, M. J. S. Ground States of  $\sigma$ -Bonded Molecules. IV. The MINDO Method and Its Application to Hydrocarbons. **The Journal of Chemical Physics** v. 50, n. May 2013, p. 1262 , 1969.
- BATISTA, H J. **Novos desenvolvimentos e aplicações de métodos de química quântica para compostos de coordenação com íons lantanídeos**. 2003. Tese de Doutorado em Química, Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- BATISTA, P. K. **Desenvolvimento de  $\beta$ -Dicetonas E Estudo Das Propriedades Luminescentes De Complexos Com Íons Lantanídeos**, 2011. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal Da Paraíba, Centro De Ciências Exatas e Da Natureza, Departamento De Química, João Pessoa, 2011.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. the Role of Exact Exchange. **Journal of Chemical Physics** v. 98, n. 7, p. 5648–5652 , 1993.
- BEKIARI, B. V.; LIANOS, P. Strongly Luminescent Poly(ethylene glycol)-2',2'-bipyridine Lanthanide Ion Complexes. **Communications** p. 1996–1999 , 1998.
- BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths** v. 35, n. 5, p. 107–272 , 2005.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews** v. 109, p. 4283–4374, 2009.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews** v. 295, p. 1–45 , 2015.
- BLASSE, G. Luminescent centres in insulators. In: KITAI, A. H. Solid State Luminescence: Theory, materials and devices. **Chapman & Hall**, 2-6 Boundary Row, London, CAP. 2 p. 21-52, 1993.

BRAGA, G. B. **A Química Das Terras Raras E Suas Potencialidades**, 2014. Monografia (Química), Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2014.

BRITO, H. F.; MALTA, O. M. L.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO, E. E. S. Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates. **Chemistry of Functional Groups**, 131-184, 2010.

BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. Lanthanide Probes in Life. **Chemical and Earth Sciences-Theory and Practice**. Amsterdam:Elsevier, 1989.

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

BÜNZLI, J.-C.G. Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions. **Accounts of Chemical Research** v. 39, n. 1, p. 53–61 , 2006.

BÜNZLI, J.-C. B.; COMBY, S.; CHAUVIN, A-S.; VANDEVYVER, C.D.B.. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. **Journal of Rare Earths** v. 25, n. 3, p. 257–274 , 2007.

BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S.V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. **Journal of Rare Earths** v. 28, n. 6, p. 824–842 , 2010.

BÜNZLI, J.-C.G.; ELISEEVA, S. V. **Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds**. v. 8, p.339-398, 2013.

BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews** v. 293–294, p. 19–47 , 2015.

BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths** v. 50, p. 141–176 , 2016.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF, **ANL**, 1978

COMBY,S.; IMBERT, D.; CHAUVIN, A-S.; BUNZLI, J-C.G.. Influence of anionic functions on the coordination and photophysical properties of lanthanide(III) complexes with tridentate bipyridines. **Inorganic Chemistry** v. 43, n. 23, p. 7369–7379 , 2004.

DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. The Development and Use of Quantum-Mechanical Molecular-Models.76. AM1 - A New General-Purpose Quantum-Mechanical Molecular-Model. **Journal of the American Chemical Society**, 107(13), 3902-3909, 1985.

DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground-States of Molecules .38. Mndo Method - Approximations and Parameters. **Journal of the American Chemical Society**, 99(15), 4899-4907, 1977.

DE SÁ, G. F. de; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. de M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA Jr., E. F. Spectroscopic properties and design of highly

luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165–195, 2000.

DE SOUSA FILHO, Paulo C.; SERRA, Osvaldo A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas. **Química Nova** v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.

DELEERSNYDER, K. **Lanthanide-mediated organic synthesis: lanthanide (III) compounds as Lewis acid catalysts and cerium (IV) compounds as reagents for reactions in ionic**, 2007. Tese de Doutorado em Química, KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN, Leuven. 2007.

DIRK, V. J. M. F.; SCHUURMANS, J. M. F. H. On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f–4f transitions in rare-earth ions. **Chemical Physics**, 78, 5317, 1983.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC Lanthanide Luminescence Software: Efficient and User Friendly. **Journal of Computational Chemistry**, 35, 772–775, 2014.

DUTRA, J. D. L. **Desenvolvimento e Aplicação do Pacote Computacional LUMPAC**, 2017. Tese de Doutorado em Química, Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

ELISEEVA, S. V.; PLESHKOV, D. N.; LYSSENKO, K. A.; LEPNEV, L. S.; BUNZLI, J.-C.G.; KUZMINA, N. P. Deciphering three beneficial effects of 2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide on the luminescence sensitization of lanthanide(III) hexafluoroacetylacetonate ternary complexes. **Inorganic Chemistry** v. 50, n. 11, p. 5137–5144, 2011.

ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry** v. 35, n. 6, p. 1165, 2011.

FREIRE, R. O. Modelo Sparkle: **Novos avanços para o estudo químico-quântico de complexos de lantanídeos**, 2007. Tese de Doutorado em Química, Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1 Parameters for Eu (II), Gd (III), and Tb (III). **Inorganic Chemistry** v. 44, n. 9, p. 3299–3310, 2005.

GALVÃO, R.; MENEZES, F. S. Breve Discussão Histórica sobre a “Descoberta” dos Lantanídeos e sua Relação com as Teorias de Luz e Cores de Maxwell e Einstein. **Química Nova na Escola**, 38, p. 25–32, 2016.

Gaussian 09, Revision D.01, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENDONÇA, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A., JR.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.;

COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

HEHLEN, M. P.; BRIK, M. G.; KRÄMER, K. W. 50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application. **Journal of Luminescence** v. 136, p. 221–239, 2013.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B** v. 7, n. 5, p. 1912–1919, 1964.

JÓNSSON, E. O.; LEHTOLA, S.; PUSKA, M.; JÓNSSON, H. Theory and applications of generalized Pipek-Mezey Wannier functions. **Journal Chemistry Theory Computation**, 13 (2), p 460–474, 2017.

JÚNIOR, F. A. S. **Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos**, 2011. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal Da Paraíba, Centro De Ciências Exatas E Da Natureza, Departamento De Química, João Pessoa. 2011.

KODAIRA, C. A. **Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstatos e íons Terras Raras**, 2003. Tese de Doutorado em Química, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo. 2003.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review** v. 140, n. 4A, 1965.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEVINE, I.; Quantum Chemistry, 6. ed., **Prentice Hall**. Upper Saddle River, 2009.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42-44, p. 4770–4776, 2008.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L.R.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova** v. 30, n. 8, p. 2001–2006, 2007.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova** v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.0100-4042.

MING, X.; SELVIN, P. R. Quantum yields of luminescent lanthanide chelates and far-IR dyes measured by resonance energy transfer. **Journal of the American Chemical Society** v. 123, n. 4, p. 7067–7073, 2001.

**MOPAC2012**, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2012).

MOURA, R. T.; CARNEIRO NETO, A. N.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f

transitions in  $\text{Eu}^{3+}$  complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 420–430, 2016

NERY, A.L.; FERNANDEZ, Carmen. Fluorescência e Estrutura Atômica: Experimentos Simples para Abordar o Tema. **Química Nova na Escola** v. 19 , 2004.

NETO, A. N. C. **Sobre O Cálculo E Interpretação Da Covalência Nos Parâmetros De Intensidade  $f-f$** , 2016. Dissertação de Mestrado em Química, Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

NOBRE, S. S.; FERREIRA, R. A. S.; CATTOËN, X.; BENYAHYA, S.; TAILLEFER, M.; BERMUDEZ, V. Z.; MAN, M. W. C.; CARLOS, L. D. Lanthanide-containing 2,2'-bipyridine bridged urea cross-linked polysilsesquioxanes. **Spectroscopy Letters** v. 43, n. 5, p. 321–332 , 2010.

ORTOLAN, A. O. **Apostila De Práticas De Química Computacional**, 2014. Trabalho de conclusão de curso (Lic. em Química), Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Pato Branco. 2014.

PRESS, W. H., VETTERLING, W. T., TEWKOLSKY, S. A., FLANNERY, B. P., **Numerical Recipes in FORTRAN: The art of scientific computing**, 2nd ed., cap. 16: Integration of Ordinary Differential Equations, 1992.

POPLE, J. A.; BEVERIDGE, D. L.; DOBOSH, P. A. Approximate self-consistent molecular-orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap. **The Journal of Chemical Physics** v. 47, n. 6, p. 2026–2033 , 1967.

POPLE, J. A.; SANTRY, D. P.; SEGAL, G. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures. **The Journal of Chemical Physics** v. 43, n. 10, p. S129–S135 , 1965.

RAJ, D. B.A.; BIJU,S.; REDDY, M.P.L. 3-Phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolonate complex of  $\text{Eu}^{3+}$  with tri-*n*-octylphosphine oxide as a promising light-conversion molecular device. **Inorganic Chemistry** v. 45, n. 5, p. 2184–2192 , 2006.

REDDY, M. L. P.; SIVAKUMAR, S. Lanthanide benzoates: a versatile building block for the construction of efficient light emitting materials. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 8, p. 2663–2678, 2013.

RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. Triplet-States Via Intermediate Neglect of Differential Overlap -Benzene, Pyridine and Diazines. **Theoretica Chimica Acta**, 42(3), 223-236, 1976.

ROCIO, M. A. R.; DA SILVA, M.M.; DE CARVALHO, P.S.L.; CARDOSO, J.G.R. Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial** n. 35, p. 369–420 , 2012.

ROCHA, G. B. **SMLC II. Nova Versão do Modelo Sparkles para o Cálculo de Complexos de Lantanídeos: Parâmetros para AM1, PM3 e MNDO e Testes**, 1998. Dissertação de mestrado em Química, Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 1998.

ROCHA, G. B. **Desenvolvimento e Parametrização de Métodos Semi-empíricos para Cálculo de Moléculas Orgânicas e Complexos de Íons Lantanídeos e Actinídeos**, 2002. Tese de Doutorado em Química, Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2002.

ROCHA, G. B., FREIRE, R. O., SIMAS, A. M. AND STEWART, J. J. P. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**, 27: 1101–1111, 2006.

ROMA, A. C. **Desenvolvimento e Aplicação de Métodos Quânticos a Complexos com Íons Lantanídeos**, 2009. Tese de Doutorado em Química, Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2009.

SANTOS, E. R. **Estudos Espectroscópicos De Complexos De Lantanídeos Livres E Em Matrizes Vítreas**, 2006. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2006.

SANTOS, L. L. **Fluxionalidade Estrutural em complexos contendo íons terras raras com ligante  $\beta$ -dicetonato: Uma abordagem teórico experimental**, 2017. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife. 2017.

SERRA, O. A.; DE LIMA, J. F.; DE SOUSA FILHO, P. C. A luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química** v. 7, n. 1, p. 242–266, 2015.

SILVA, J. A. B. da; **Compostos de Coordenação Oxo-Diperoxo de Molibdênio (Quirais) e a Oxidação de Sulfetos**. 2004. 77 f. Monografia (Graduação em Bach. em Química) – Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2004.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios Fundamentais E Modelos De Transferência De Energia Inter E Intramolecular. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841–1847, 2012.

SOUZA Filho, P. C. **Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo**. Tese de Doutorado em Química, Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Ribeirão Preto. 2013.

STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods .1. Method. **Journal of Computational Chemistry**, 10(2), 209-220, 1989.

STEWART, J. J. P. “Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters” **Journal of Molecular Modeling**, 19, 1-32, 2013.

STURZA, C. M.; BOSCENCU, R.; NACEA, V. The Lanthanides: Physico-Chemical Properties Relevant For Their Biomedical Applications. **Farmacia**, v. LVI, 3, 2008.

TOMLINSON, A.; YARON, D. Direct {INDO\SCI} method for excited state calculations. **Journal of Computational Chemistry** v. 24, n. 14, p. 1782–1788, 2003.

USSG, INTERIOR, U.S. Department of the; SURVEY, U.S. Geological. **Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey**, 2017, 48-49.

VIEIRA, S. A. **Estudo do processo de transferência de energia cooperativo entre os íons de terras raras Yb<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> na matriz de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>**, 2014. Dissertação de Mestrado em Ciencia De Materiais, Universidade Federal Do Vale Do São Francisco, Juazeiro. 2014.

WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu<sup>3+</sup> in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 4, n. 9, p. 1542–1548 , 2002.

**ZINDO** Program - QTP, Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, FL, 32611-8435, 1990