

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

WAGNER DE MENDONÇA FAUSTINO

**SOBRE OS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA
ENVOLVENDO ESTADOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA LIGANTE-
METAL EM COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS**

Recife
2005

WAGNER DE MENDONÇA FAUSTINO

**SOBRE OS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA
ENVOLVENDO ESTADOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA LIGANTE-
METAL EM COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Química do DQF como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Gilberto Fernandes de Sá
Co-orientadores: Oscar Manuel Loureiro Malta
Alfredo Mayall Simas

Recife
2005

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

F268s Faustino, Wagner Mendonça
Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de
transferência de carga ligantemetal em complexos de íons lantanídeos /
Wagner Mendonça Faustino. – 2005.
207 f.: il., fig., tab.

Orientador: Gilberto Fernandes de Sá.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
Química, Recife, 2005.
Inclui referências.

1. Química. 2. Íons Lantanídeos. 3. Espectroscopia. 4. Transferência de
energia. 5. Transferência de carga. I. Sá, Gilberto Fernandes de (orientador). II.
Título.

540

CDD (23. ed.)

UFPE-CCEN 2023 - 178

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:

Prof^o Gilberto Fernandes de Sá
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)

Prof^o Petrus D'Amorim Santa Cruz Oliveira
Departamento de Química Fundamental da UFPE

Prof^o Ricardo de Carvalho Ferreira
Departamento de Química Fundamental da UFPE

Prof^o Sidhey José Lima Ribeiro
Instituto de Química da UNESP

Prof^o Sylvio Roberto Accioly Canuto
Instituto de Física da USP

***“Sobre os Processos de Transferência de Energia
Envolvendo Estados de Transferência de Carga Ligante-
Metal em Complexos de Íons Lantanídeos”.***

por

Wagner de Mendonça Faustino

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
22 de Dezembro de 2005

Dedico ao meu amado filho Iohan Lucas.

AGRADECIMENTOS:

Ao professor Gilberto Fernandes de Sá, pela orientação, amizade e incentivo.

Ao professor Alfredo Simas, pelo incentivo e, principalmente, pelos valiosos ensinamentos transmitidos na área de química quântica.

Ao professor Oscar Malta, pelos tão valiosos ensinamentos nas áreas de espectroscopia atômica e molecular.

Ao professor Hermi Felinto de Brito e ao doutorando e amigo Ercules Epaminondas, do instituto de química da USP, pela hospitalidade e ajuda na realização de medidas espectroscópicas.

Aos professores Mohan, Benício e Ricardo Longo, pelos valiosos ensinamentos.

A todos os meus colegas do BSTRe do Laboratório de Química Teórica e Computacional pela ajuda, pelo incentivo e pelas tão valiosas discussões.

A todos os meus amigos do DQF

Aos professores Sílvio Canuto, Sidney Ribeiro, Ricardo Ferreira e Petrus Amarin pelas correções e sugestões para esta tese.

Às bibliotecárias Ana, Joana e, especialmente, à amiga Manuela pelas valiosas sugestões e correções.

Aos funcionários da central analítica, Ricardo, Eliete, Erida e Juliana.

A todos os funcionários do departamento, Deyse, Marta, Dyrse e Maurílio.

A Juliana, pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

Ao CNPq, pela bolsa fornecida.

RESUMO

O problema dos processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal, LMCT, em compostos de coordenação com íons lantanídeos foi abordado sob duas perspectivas complementares, uma de natureza teórica, outra de natureza experimental. Na perspectiva teórica, os processos de transferência de energia Ln(III)-LMCT (caso 1) e ligante-LMCT (caso 2) foram tratados por metodologias baseadas na regra Áurea de Fermi. Foram obtidas expressões para o cálculo aproximado das taxas de transferência de energia e estabelecidas regras de seleção para esses processos. Demonstrou-se que os mecanismos coulômbico e de troca atuam de forma complementar e que as componentes correspondentes às interações monopolo-dipolo e monopolo- 2^{λ} pólo ($\lambda = 2, 4$ e 6) constituem as contribuições mais importantes na transferência de energia Ln(III) \rightarrow LMCT, via mecanismo coulômbico. Ademais, mostrou-se que a população térmica do nível 7F_1 e a mistura dos “Js” promovida pelo campo ligante constituem caminhos importantes para relaxação das regras de seleção. Demonstrou-se que o processo de transferência de energia ligante \rightarrow LMCT, que praticamente não tem sido levado em conta nos trabalhos descritos na literatura, pode ser extremamente eficiente como um canal de supressão da fotoluminescência em complexos de íons Ln(III). A supressão da fotoluminescência termicamente induzida mediada por estados de transferência de carga foi tratada mediante a aproximação de um sistema de coordenadas configuracionais simples para o estado LMCT e para o estado intraligante, assumindo potenciais harmônicos. Foram obtidas expressões aproximadas, que possuem dependência explícita com a temperatura, com a frequência de fônons dos modos promotores e com os parâmetros de Huang-Rhys. Na perspectiva experimental, foram realizados estudos sistemáticos do papel dos estados LMCT em várias classes de compostos do íon Eu(III). Investigou-se a fotoluminescência em complexos do Eu(III) com ditiocarbamatos nos quais os estados LMCT atuam como canais intensos de supressão. A fotoluminescência em sistemas dessa natureza foi detectada a temperatura ambiente pela primeira vez. Investigou-se o papel dos estados LMCT sobre as propriedades fotoluminescentes de complexos de Eu(III) com NCS⁻ que atuam de forma decisiva sobre a eficiência quântica nessa classe de complexos e sobre sua dependência com a temperatura. Uma forte dependência dos estados LMCT e da fotoluminescência com os substituintes em carboxilatos aromáticos como ligantes em complexos do íon Eu(III) foi demonstrada e racionalizada pelos efeitos indutivo e de ressonância. Demonstrou-se, ao longo do estudo espectroscópico, que parâmetros que refletem a natureza da ligação Ln(III)-ligante, tais como os de covalência empíricos, de campo ligante e de intensidade das transições f-f, podem ser correlacionados aos estados LMCT e ao seu papel no processo da fotoluminescência. Ademais, verificou-se que sistemas π -conjugados ao sítio de ligação do íon central podem exercer grande influência sobre os processos de supressão da fotoluminescência. Finalmente, as metodologias teóricas desenvolvidas puderam ser satisfatoriamente aplicadas à descrição da eficiência quântica dos complexos investigados, assim como sua dependência com a temperatura, por meio da seleção de parâmetros fisicamente justificáveis. A comparação entre os valores calculados e os experimentais mostrou uma boa correlação linear ($r^2 = 0,9933$), com boa significância estatística ($P < 0.0001$, $N=14$).

Palavras-chave: íons Lantanídeos; espectroscopia; transferência de energia; transferência de carga.

ABSTRACT

The study of energy transfer in lanthanide coordination compounds involving ligand-to-metal charge transfer states (LMCT) was approached through two complementary ways, one theoretical and the other experimental. In the theoretical approach, the energy transfer process Ln(III)-LMCT (case 1) and Ligand-LMCT (case 2) were treated with new methodologies which are based on Fermi's Golden Rule. In these methodologies, both the direct Coulomb and exchange interactions were taken into account, leading to expressions from which selection rules may be derived and transfer rates may be calculated. From these expressions, we have shown that the direct Coulomb and exchange mechanisms are complementary, being the monopole-dipole and the monopole- 2^λ pole ($\lambda = 2, 4$ and 6) the more relevant contributions. Moreover, our numerical estimates indicated that the thermal population of the 7F_1 and J-mixing promoted by the even components of the ligand field constitute important mechanisms for relaxing the selection rules. An important result of our numerical estimates is that the channel ligand-LMCT state (case 2) in many cases can be dominant. This behavior leads to transfer rates higher than that for the channel lanthanide ion-LMCT state (case 1) by several orders of magnitude. The thermal quenching of the luminescence process involving the LMCT states was treated considering the single configurational coordinate (SCC) approximation for both LMCT and intra-ligand states, assuming harmonic potentials. Approximated expressions were obtained for both cases 1 and 2. These expressions present an explicit dependence on temperature, phonon energies and Huang-Rhys parameters. In the experimental approach, systematic studies on the LMCT states of many Eu(III) complexes classes were performed. Complexes with dithiocarbamate ligands, where the LMCT states act as strong luminescence quenching channels, were investigated. For the first time, we observed luminescence in these kinds of compounds at room temperature. Moreover, the LMCT states role upon the luminescence properties of Eu(III) complexes with coordinated NCS^- anions was characterized. We have shown that those states have a major role upon the quantum efficiencies and temperature dependence on these complexes' classes. The strong dependence of the LMCT states as well as the photoluminescence upon the substituent group was demonstrated in the aromatic carboxylate ligands in Eu(III) complexes. This dependence may be rationalized by the concept of electron donor and electron acceptor groups, via inductive or resonance effects. From spectroscopic studies, it could be demonstrated that empirical parameters which reflect the Ln(III)-ligand bond nature, the covalency, ligand-field and f-f intensity parameters, may be correlated to the role of the LMCT states upon the photoluminescence process. Moreover, it was verified that π -conjugated systems in the ligand site can play an important role in photoluminescence quenching. Finally, the theoretical methodologies developed in this work could satisfactorily be applied to quantum efficiencies, as well as their temperature dependencies, of the investigated complexes. The comparison between the theoretical and experimental quantum efficiencies showed a good linear correlation ($r^2 = 0.9933$) and statistical significance ($P < 0.0001$, $N=14$).

Keywords: lanthanide ions; spectroscopy; energy transfer; charge transfer.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
1.1	ORIGEM E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA.....	10
1.2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
1.2.1	Estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos..	13
1.2.1.1	Estrutura Eletrônica dos Íons Lantanídeos.....	14
1.2.1.2	Íons lantanídeos sob a influência de campos ligantes.....	19
1.2.1.3	Transições radiativas nos íons lantanídeos coordenados.....	23
1.2.1.4	Decaimento multifônon em compostos de íons lantanídeos.....	25
1.2.2	Química de coordenação dos íons lantanídeos.....	26
1.2.3	Transferência de energia em compostos de coordenação de íons Ln(III).....	29
1.2.4	Bandas de transferência de carga em complexos de íons lantanídeos.....	33
2	UMA ABORDAGEM TEÓRICA PARA O CÁLCULO DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENVOLVENDO ESTADOS LMCT EM COMPOSTOS COM ÍONS LANTANÍDEOS.....	38
2.1	DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS.....	39
2.1.1	Transferência de energia entre um estado 4f e um estado LMCT: caso 1.....	39
2.1.2	Transferência de energia entre um estado excitado do ligante e um estado LMCT: caso 2.....	50
2.1.3	Casos especiais da relaxação das regras de seleção para o processo de transferência de energia Ln(III)-LMCT: população térmica de estados excitados e mistura dos “Js”.....	53
2.2	APLICAÇÕES DO MODELO NO ESTUDO DE CASOS TÍPICOS DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM O ÍON Eu(III).....	55
3	UMA PROPOSTA PARA DESCRIÇÃO DE PROCESSOS DE SUPRESSÃO TÉRMICA DA FOTOLUMINESCÊNCIA MEDIADA POR ESTADOS LMCT.....	66
3.1	DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS PARA O CÁLCULO APROXIMADO DAS INTEGRAIS DE <i>OVERLAP</i> ESPECTRAL DEPENDENTES DA TEMPERATURA.....	67
3.1.1	Integrais de <i>overlap</i> espectral para o processo de transferência de energia entre um estado 4f e um estado LMCT: caso 1.....	67
3.1.2	Integrais de <i>overlap</i> espectral para o processo de transferência de energia entre um estado intraligante e um estado LMCT: caso 2.....	72
3.2	DA SELEÇÃO DOS PARÂMETROS.....	79
3.3	APLICAÇÃO DO MODELO: ST/LMCT NO COMPLEXO Eu(DPM) ₃	82
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	87
4.1	SÍNTESE DOS COMPOSTOS.....	87
4.1.1	Materiais e métodos.....	87
4.1.2	Síntese dos ligantes	88
4.1.2.1	Síntese dos sais dos ligantes ditiocarbamatos.....	88
4.1.2.2	Síntese dos óxidos de trifenilfosfina e trifenilarsina.....	98
4.1.3	Preparação dos sais de íons Ln(III).....	103
4.1.4	Síntese dos compostos de coordenação.....	104

4.1.4.1	Síntese dos complexos de íons Ln(III) com ligantes R ₂ NCS ₂	104
4.1.4.2	Síntese dos complexos de íons Ln(III) com NCS ⁻	108
4.1.4.3	Síntese dos complexos de íons Ln(III) com <i>o</i> -RPhCOO ⁻	113
4.1.4.4	Síntese dos complexos de íons Ln(III) com <i>β</i> -dicetonatos.....	115
4.1.4.5	Síntese dos adutos de Ln(NO ₃) com óxidos de trifenilfosfina, trifenilarsina e diiminas heterocíclicas.....	117
4.2	MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS.....	120
5	TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENVOLVENDO ESTADOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM COMPLEXOS DO ÍON Eu(III): ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E COMPARAÇÕES ENTRE TEORIA E EXPERIMENTO.....	121
5.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	122
5.1.1	Complexos com ânions ditiocarbamatos coordenados: bandas de transferência de carga S→Eu(III).....	122
5.1.2	Complexos com ânions isotiocianato coordenados: bandas de transferência de carga N→Eu(III).....	138
5.1.3	Complexos com ânions carboxilatos aromáticos coordenados: bandas de transferência de carga O→Eu(III).....	157
5.1.4	Fotoluminescência em complexos de Eu(III) com <i>β</i>-dicetonatos, fosfinóxidos ou arsinóxidos e o papel da deslocalização eletrônica ao longo do sistema π-conjugado ao sítio ligante sobre o processo de supressão mediada por estados LMCT.....	179
5.1.5	Comentários finais.....	193
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	195
6.1	CONCLUSÕES.....	195
6.2	PERSPECTIVAS.....	197
	REFERÊNCIAS.....	199

1 INTRODUÇÃO

1.1 ORIGEM E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Há várias décadas, as propriedades ópticas tão especiais dos íons lantanídeos trivalentes têm despertado fascínio e motivado o trabalho de diversos grupos de pesquisa, das mais diversas áreas, no mundo inteiro. Nesse fascinante mister, destacam-se as aplicações tradicionais daqueles íons em lasers,^[1] fósforos^[2] e conversores moleculares de luz (CMLs).^[3] Apesar de as pesquisas com materiais luminescentes baseados em íons lantanídeos terem sido iniciadas há muito tempo, o interesse nos mesmos é, ainda nos dias de hoje, crescente. Isto se deve, em parte, ao fato de muitos dos problemas originais na área terem sido renovados continuamente ao longo da história recente desses íons, como se reflete, por exemplo, nas pesquisas atuais nas áreas de microlasers,^[4] de fósforos nanoestruturados^[5] e na aplicação de CMLs em geração de imagens por luminescência resolvida no tempo.^[6] Por outro lado, dentro do panorama atual da espectroscopia óptica dos íons lantanídeos, encontra-se em aberto muitas questões relevantes associadas à descrição detalhada dos mecanismos promotores da luminescência em compostos contendo esses íons, muitos dos quais datam dos primórdios dessa espectroscopia.^[7]

A fotoluminescência em compostos contendo íons lantanídeos, doravante designados por Ln(III), não resultam, em geral, da excitação direta dos mesmos.^[8] Este fato se deve às baixas seções de choque de absorção apresentadas por esses íons. Geralmente, o processo de fotoluminescência envolve uma série de etapas elementares, sendo as principais: absorção por um sensibilizador (atômico ou molecular), transferência de energia do sensibilizador para o íon lantanídeo (que atua como espécie emissora e é geralmente designado por ativador no caso das matrizes sólidas inorgânicas) e emissão radiativa por este último. Este processo sequencial, que recebe a designação especial de “efeito antena” no caso dos compostos de coordenação, é a base das aplicações que exploram a fotoluminescência dos íons lantanídeos.

Desde a última década, o grupo de espectroscopia de terras raras do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) vem desenvolvendo, mediante uma estratégia multidisciplinar que integra teoria e experimento, metodologias visando à descrição detalhada do processo de transferência

de energia e do rendimento quântico de luminescência em complexos de íons lantanídeos.^[9] Essas metodologias baseiam-se no uso do modelo *Sparkle* para lantanídeos^[10] na otimização das geometrias dos compostos de coordenação, do método INDO/S-CI^[11] para obtenção da estrutura eletrônica dos ligantes coordenados e de uma metodologia desenvolvida e aperfeiçoada por Malta *et al.*^[12] para o cálculo de taxas de transferência de energia intramolecular. Esse conjunto de metodologias tem sido aplicado com sucesso considerável na descrição do rendimento quântico de luminescência em uma grande variedade de compostos de coordenação, incluindo compostos com β -dicetonatos, ligantes heterobiariis e amidas.^[13-15]

Apesar do considerável sucesso das metodologias teóricas desenvolvidas para a descrição dos processos de luminescência em complexos de íons lantanídeos, nas mesmas, os processos não-radiativos não têm sido considerados analiticamente.^[12-15] Esta limitação é de grande relevância, pois são necessários, para modelagem dos complexos luminescentes, os valores experimentais de algumas taxas de decaimento não-radiativo da amostra sob estudo, a saber, aquelas cujos valores podem variar muito de um composto para outro. Esta limitação é ainda mais séria no que concerne, especialmente, à aplicação das metodologias no *design* de novas moléculas. Tal aplicação fica condicionada ao uso das taxas de decaimento não-radiativo obtidas para compostos similares, o que nem sempre é possível ou pertinente.^[16]

Existem vários processos não-radiativos promotores da desativação de um estado excitado em compostos de íons lantanídeos. No caso de compostos de coordenação, os principais processos de desativação não-radiativa são devidos à relaxação multifônon ou à presença de estados de transferência de carga ligante-metal, doravante designada pelo acrônimo LMCT (do inglês *Ligand to Metal Charge Transfer*).^[17-20] Este último processo é de grande importância, muitas vezes determinante quanto à existência ou não da luminescência, em compostos de coordenação nos quais os estados LMCT são de baixa energia (região do UV-Visível).^[19] Por exemplo, em muitos criptatos de Eu(III), que a princípio poderiam ser considerados bons candidatos para aplicação como marcadores luminescentes, possuem baixíssimos rendimentos quânticos de luminescência.^[21] Este é apenas um exemplo, dentre inúmeros, alguns dos quais serão tratados oportunamente nesta tese, que ilustra a importância dos estados LMCT em complexos de íons Ln(III). É digno de nota que, apesar de existirem na literatura muitos trabalhos de natureza experimental que

reportam a existência de estados LMCT de baixa energia em compostos com íons lantanídeos, assim como seus efeitos, segundo nosso conhecimento, estudos sistemáticos envolvendo compostos moleculares são escassos.^[17]

Julgamos que a importância dos processos de transferência de energia envolvendo estados LMCT para a luminescência em muitos complexos de íons Ln(III) justifica tanto a necessidade de estudos espectroscópicos sistemáticos de compostos que apresentam estados LMCT (de baixa energia), quanto a da inclusão desses processos nas metodologias teóricas que vem sendo desenvolvidas para descrição do processo de fotoluminescência. Tal inclusão constituiria, segundo nosso entendimento, uma importante ampliação dessas metodologias que, a princípio, são obviamente incapazes de descrever adequadamente a grande classe de compostos que apresentam estados LMCT de baixa energia. Ademais, consideramos que ambos os estudos caminhariam, de forma complementar, em direção ao estabelecimento das relações quantitativas de causa e efeito dos estados LMCT na fotoluminescência dos compostos de íons Ln(III), de tão grande importância, segundo nosso entendimento, para o desenvolvimento racional de novos compostos luminescentes.

O problema central a ser abordado na presente tese é desenvolver metodologias que permitam descrever quantitativamente os processos de transferência de energia envolvendo estados LMCT em complexos de íons lantanídeos trivalentes. No âmbito da abordagem do problema em questão, são almejados, em específico, quatro objetivos principais, a saber:

- 1) Desenvolver modelos quanto-mecânicos simples que permitam o cálculo aproximado das taxas de transferência de energia entre estados 4f do íon Ln(III) e estados LMCT, assim como entre estados localizados nos ligantes e estados LMCT;
- 2) Avaliar a inclusão das taxas de transferência de energia envolvendo os estados LMCT no rendimento quântico de luminescência para casos típicos de complexos luminescentes de íons Ln(III);
- 3) Sintetizar e desenvolver estudos espectroscópicos sistemáticos em complexos de íons lantanídeos, com ênfase no papel dos estados LMCT no processo de luminescência desses compostos;

- 4) Verificar as correlações entre os dados espectroscópicos e os modelos desenvolvidos.

Objetivando proporcionar ao leitor uma melhor compreensão dos resultados descritos nos próximos capítulos, discutiremos, a seguir, algumas considerações gerais que serviram de fundamentação teórica para o tratamento do problema em abordagem na presente tese.

1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.2.1 Estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos

Os lantanídeos constituem a série dos elementos químicos com números atômicos compreendidos entre 58 e 71.* Esses elementos se caracterizam pela subcamada 4f parcialmente completa a qual é fortemente blindada da interação com a sua vizinhança química pelas subcamadas preenchidas mais externas $5s^2$ e $5p^6$. Os íons trivalentes destes elementos, que são os mais estáveis, possuem a configuração fundamental $[\text{Xe}]4f^N$. A esta configuração correspondem as propriedades magnéticas e ópticas mais interessantes destes íons. Na literatura, estão disponíveis muitas informações acerca das propriedades espectroscópicas destes elementos. Como livros clássicos na área, pode-se recomendar os de Wybourne^[22] e Dieke.^[23]

Apesar de muitos trabalhos envolvendo espectros de compostos com íons lantanídeos terem sido publicados antes dos anos 20, as décadas de 20 e 30 foram determinantes para o nascimento da espectroscopia dos íons lantanídeos na forma explorada até hoje.† H. Bethe^[24] e H. Kramers^[25] deram os passos decisivos que tornaram possível o entendimento de muitos fenômenos associados às propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos. Em especial, Bethe descreveu a influência de um campo cristalino, através de um modelo de cargas pontuais, sobre as subcamadas d e f, tornando possível o entendimento da estrutura de níveis energia dos íons lantanídeos em cristais. Durante os anos 30, a investigação empírica nesse campo foi bastante

* Alguns autores consideram o La ($Z = 57$) que não apresentam elétrons 4f como fazendo parte da série dos lantanídeos. Seguimos aqui a recomendação da IUPAC de não considera-lo. Os lantanídeos também são, por razões puramente históricas, comumente chamados de terras raras. Para um breve descrição histórica da fervorosa exploração científica no campo da espectroscopia dos íons terras raras na década de 30, o leitor é remetido à monografia de Dieke.^[23]

expressiva, principalmente nos estados unidos e Alemanha, graças ao uso de cristais sintéticos de composição bem definida.^[23] Em 1937, Van Vleck.^[26] atribuiu, pela primeira vez, as fracas e estreitas bandas absorção e emissão apresentada pelos íons lantanídeos às transições entre níveis oriundos da subcamada $4f^N$. Poucos anos depois, já na década de 40, surgiam os métodos de Racah, em quatro publicações intituladas *Theory of Complex Spectra*,^[27] que proporcionaram, nas décadas seguintes, um grande impulso no desenvolvimento da espectroscopia dos íons lantanídeos. Tal desenvolvimento resultou, no início dos anos 60, no formalismo mais importante na descrição das transições f-f, hoje conhecido como teoria de Judd-Ofelt.^[28-29] Essa teoria é uma das ferramentas mais importantes para atual espectroscopia dos íons lantanídeos e será amplamente utilizada, em vários contextos, no presente trabalho.

1.2.1.1 Estrutura Eletrônica dos Íons Lantanídeos

Soluções analíticas exatas para a equação de Schrödinger não são possíveis para sistemas atômicos ou moleculares com mais de um elétron. A aproximação mais comumente usada para átomos multieletrônicos é a aproximação do campo central na qual se assume que cada elétron se move independentemente dos demais num potencial esférico que corresponde à soma do potencial atrativo do núcleo com o potencial repulsivo médio dos demais elétrons. Sendo assim, o hamiltoniano do campo central H_{cc} pode ser escrito como:

$$H_{cc} = \sum_i \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + U(r_i) \right] \quad (1.1)$$

onde \hbar é a constante de Planck-Dirac, Δ_i é o operador laplaciano atuando nas coordenadas do elétron i , m_e é a massa do elétron e $U(r_i)$ é o potencial do campo central no qual o elétron i , de coordenada radial r_i , se movimenta. A equação de Schrödinger para o campo central pode ser resolvida de forma autoconsistente^[30] e seus autovetores podem ser aproximados por produtos de funções monoelétrônicas semelhantes às hidrogenóides,^[31] as quais são descritas pelo conjunto de números quânticos (n,l,m) e podem ser representadas por φ_{nlm} . Assim como as funções de onda hidrogenóides, estas funções são dadas por produtos de uma função radial que depende dos números

acoplamento bem definido que, convenientemente, venha a facilitar esses cálculos. O esquema de acoplamento freqüentemente usado é o de Russell-Saunders (Acoplamento L-S) [22-23,30] no qual tanto os momentos angulares orbitais dos elétrons são acoplados, resultando no momento angular orbital total L, como também os spins são acoplados resultando no spin total S. Em seguida, S e L são acoplados resultando no momento angular total J.

Os elementos de matriz de H_{e-e} , calculados em uma base definida pelos estados $|nl\psi SLJM_J\rangle$, onde ψ representa o conjunto de números quânticos necessários para distinguir os estados com o mesmo conjunto de números quânticos (S, L, J), que podem ser as representações irredutíveis do grupo R_7 e de seu subgrupo G_2 , são diagonais em ψ , L e S e independentes de J e de sua componente M_J . [32] Desta forma, H_{e-e} quebra parcialmente a degenerescência da configuração eletrônica, diferenciando os estados com diferentes valores para os números quânticos S e L, definindo, assim, os termos espectroscópicos ^{2S+1}L . No caso dos íons Ln(III), o desdobramento causado por H_{e-e} é da ordem de 10^4 cm^{-1} . Os elementos de matriz deste operador para todos os íons de configuração $4f^N$ podem ser encontrados nas tabelas de Nielson e Koster, [33] como combinações lineares de integrais de Slater.

Além da repulsão intereletrônica, existem outras interações de ordem menor que afetam os estados de uma configuração $4f^N$. A de maior importância é o acoplamento spin-órbita que quebra a degenerescência dos termos ^{2S+1}L , promovendo desdobramentos da ordem de 10^3 cm^{-1} , distinguindo os estados com diferentes valores para os números quânticos J numa base $|nl\alpha SLJM_J\rangle$. O hamiltoniano da interação Spin-Orbita, H_{so} , pode ser dado por:

$$H_{so} = \sum_i \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (1.4)$$

sendo

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (1.5)$$

onde $\xi(r_i)$ é o coeficiente de acoplamento spin-órbita, $U(r_i)$ é o potencial do campo central e \vec{s}_i e \vec{l}_i são, respectivamente, o spin e o momento angular orbital do i-ésimo elétron. Normalmente, nos cálculos de níveis de energia dos íons lantanídeos, toma-se

$\langle \xi \rangle = \xi_{4f}$ como um parâmetro único para todos os estados da configuração $4f^N$.^[22] Os elementos de matriz do hamiltoniano H_{so} são diagonais em J e independentes de M_J . Para uma configuração $4f^N$, estes elementos de matriz podem ser dados por:

$$\begin{aligned} \langle 4f^N \alpha SLJM_J | H_{so} | 4f^N \alpha' S' L' J' M_J' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_J'} (-1)^{J+L+S} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ S' & S & J \end{Bmatrix} [l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \\ \times \langle 4f^N \alpha SL || V^{(1)} || 4f^N \alpha' S' L' \rangle \end{aligned} \quad (1.6)$$

onde δ é o delta de Kronecker, $V^{(1)}$ é um operador tensorial duplo definido a partir do produto direto de operadores tensoriais de Racah de posto 1 e operadores de spin de mesmo posto. Os elementos de matriz reduzidos de $V^{(1)}$ que aparecem na equação (1.6) foram tabelados por Nielson e Koster.^[33]

Tanto os elementos de matriz de H_{e-e} quanto os de H_{so} dependem de integrais radiais que, na prática, são tomadas como parâmetros, sendo determinadas a partir de dados espectroscópicos dos íons em matrizes como LaF_3 ^[34-35] ou em solução.^[36] Apesar de as interações H_{e-e} e H_{so} serem, em geral, suficientes para uma descrição qualitativa da estrutura de níveis para um íon Ln(III) livre, mesmo para casos muito simples como o íon Pr(III) ($4f^2$), essas interações fornecem erros absolutos superiores a 500 cm^{-1} .^[37] Para uma descrição quantitativa, devem ser incluídos, no hamiltoniano do íon livre, outros termos correspondentes à interação entre configurações e correções relativísticas (diferentes do acoplamento spin-orbita). Um hamiltoniano para o íon livre que contém todas essas correções é dado na famosa monografia de Carnall, Crosswhite e Crosswhite^[34] por:

$$\begin{aligned} H_{IL} = \sum_{i=2,4,6} F^i f_i + \xi_{4f} \sum_{j=1}^N s_j \cdot l_j + \alpha L(L+1) + \beta G(G2) + \gamma G(R7) + \\ \sum_{k=2,3,4,6,7} T^k t_k + \sum_{\ell=0,2,4} M^\ell m_\ell + \sum_{n=2,4,6} P^n p_n \end{aligned} \quad (1.7)$$

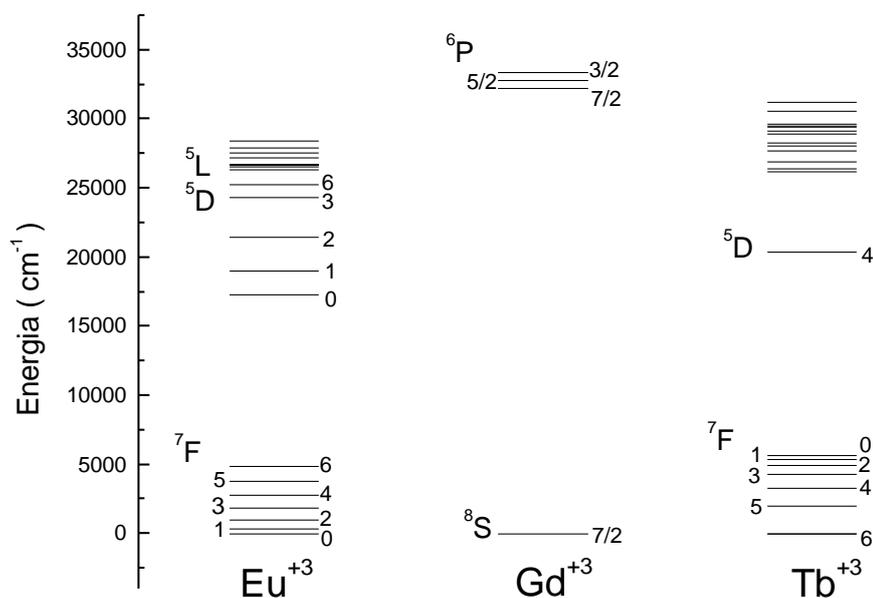
Na equação (1.7), o 1º termo corresponde à interação eletrostática, o 2º ao acoplamento spin-orbita; os 3º, 4º, 5º e 6º termos correspondem a correções devidas à interação de configuração; o 7º termo corresponde aos efeitos de acoplamento spin-spin e spin-outra órbita, enquanto o 8º termo corresponde ao efeito de acoplamento spin-

orbitalmente correlacionados.[‡] As quantidades F^i (integrais de Slater), ξ_{4f} (parâmetro de acoplamento spin-orbita), α (parâmetro de Tress), β e γ (parâmetros de Cassmir), T^i (Parâmetros de Judd), M^l (integrais de Marvin) e P^i são, geralmente, tomadas como parâmetros ajustáveis.^[34] Os fatores associados a cada uma destas quantidades são operadores. Os operadores f_i correspondem à parte angular da interação eletrostática; $G(G2)$ e $G(G7)$, denominados operadores efetivos de Cassmir, correspondem a interações de dois corpos (que não se transformam como f_k), enquanto T^i correspondem a operadores efetivos de três corpos. Os operadores m_i e p_x são, também, operadores de dois corpos (que não se transformam como f_k).

Na presença de forte acoplamento spin-órbita, como é o caso nos íons lantanídeos, é comum descrever os estados do íon livre no chamado acoplamento intermediário.^[22-23,34] Para determinar os estados neste esquema de acoplamento, inicialmente, calculam-se os elementos de matriz do operador H_{IL} em um esquema de acoplamento bem definido, geralmente no L-S. Em seguida, são construídas com estes elementos, matrizes de energia, uma para cada valor de J , com dimensões iguais ao número de estados com o mesmo J na configuração. Finalmente, diagonalizam-se essas matrizes, obtendo-se os auto-estados descritos pelo número quântico J e suas respectivas energias. Um diagrama de níveis dos íons Eu(III), Gd(III) e Tb(III), que foi amplamente usado neste trabalho, está apresentado na Figura 1. As energias destes níveis foram calculadas para cada um dos íons inseridos (como dopantes) numa matriz de LaF_3 , a partir do hamiltoniano da equação (1.7).^[34]

[‡] Esse efeito está associado ao fato de haver alguns elementos de matriz do operador H_{SO} não nulos conectando estados de uma configuração $4f^N$ com estados de uma configuração $4f^{N-1}n'f$.^[34]

Figura 1 - diagrama de níveis de energia para os íons livres Eu(III), Gd(III) e Tb(III).



Fonte: O autor (2005).

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ são responsáveis pela luminescência na região do vermelho pelo íon Eu(III), enquanto as $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ no íon Tb(III) são responsáveis pela emissão na região do verde. Como se pode observar na Figura 1, o íon Gd(III) não apresenta transições eletrônicas (mais precisamente, envolvendo o estado fundamental) na região do visível.

1.2.1.2 Íons lantanídeos sob a influência de campos ligantes

Para o íon livre existe uma simetria esférica e cada nível eletrônico é $(2J+1)$ vezes degenerado. As degenerescências desses níveis são parcial ou totalmente perdidas quando os mesmos são submetidos a fracos campos elétricos ou magnéticos. Estas quebras de degenerescência são chamadas de Efeito Zeeman e Stark para os casos de campos magnéticos e elétricos, respectivamente. Desta forma, o campo elétrico gerado pelas cargas ou dipolos dos ligantes em compostos de coordenação ou cristais remove a degenerescência dos níveis do íon livre de acordo com a simetria em torno deste. Na presença de um campo ligante, os “Js” deixam de ser, rigorosamente, bons números quânticos. Neste caso, os estados do íon Ln(III) coordenado, geralmente, são rotulados

pelas representações irredutíveis para as quais esses mesmos estados servem como base, no grupo pontual à que esse pertence.

O hamiltoniano para um íon sob influência de um campo ligante pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = H_{IL} + H_{CL} \quad (1.8)$$

onde H_{CL} corresponde à interação promovida pelo campo ligante. No caso dos íons lantanídeos, a magnitude de H_{CL} é muito menor que a de H_{IL} e as autofunções deste último podem ser previamente conhecidas, conforme descrito na subseção anterior. Desta forma, pode-se aplicar a teoria das perturbações independentes do tempo para determinação dos auto-estados de H , tomando H_{IL} como um potencial de perturbação. Este potencial de perturbação pode ser escrito como:^[37]

$$H_{CL} = -e \sum_{i=1}^N \int \frac{\rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} d^3 \vec{R} \equiv -e \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) \quad (1.9)$$

onde \vec{r}_i representa o vetor posição do elétron i e \vec{R}_i o vetor posição de algum ponto no espaço, ambos com origem no íon central, e a função $\rho(\vec{R})$ representa a densidade de carga no ponto descrito por \vec{R}_i . O potencial gerado pelo campo ligante, definido por $V(\vec{r}_i)$, pode ser expandido em operadores tensoriais de Racah, $C_q^k(\theta, \phi)$, de tal forma que o potencial de perturbação do campo ligante H_{CL} pode ser escrito como:^[23]

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i) \quad (1.10)$$

onde os coeficientes B_q^k dependem do grupo pontual do íon coordenado^[22] e do modelo de campo ligante adotado, podendo também ser tomados como parâmetros experimentais.^[22-23,34] Vários modelos de campo ligante estão descritos na literatura, dentre os quais podemos citar o modelo das cargas pontuais (PCEM),^[24,37] o covalenteletrostático,^[38] o do recobrimento angular^[39] e o de recobrimento simples (SOM).^[40]

O modelo das cargas pontuais ou *Point Charge Electrostatic Model* (PCEM), introduzido por Bethe,^[24] foi o primeiro modelo de campo ligante. Neste modelo, assume-se que o potencial gerado pelos ligantes é produzido por um arranjo de cargas pontuais, $-g_j e$, com posições descritas pelos vetores \vec{R}_j , num sistema de coordenadas centrado no íon lantanídeo. Assume-se que $|\vec{r}_i| < |\vec{R}_j| \forall (i,j)$, onde \vec{r}_i é o vetor posição do elétron i . Para os íons lantanídeos na configuração $4f^N$ os parâmetros B_q^K , assumindo-se o modelo PCEM, são dados por:

$$B_q^K = \langle 4f | r^k | 4f \rangle \sum_j \frac{g_j e^2}{|\vec{R}_j|^{k+1}} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_q^{k*}(\theta_j, \phi_j) \quad (1.11)$$

onde g_j é um fator numérico referente à contribuição da carga do ligante j no campo ligante. O modelo PCEM ainda é bastante utilizado devido à sua simplicidade. Entretanto, os parâmetros B_q^k calculados neste modelo apresentam, geralmente, grandes discrepâncias com relação aos estimados experimentalmente, provavelmente por não incluírem efeitos de covalência nas interações íon-ligante.

O modelo de simples recobrimento ou *Simple Overlap Model* (SOM), o qual foi adotado no presente trabalho, baseia-se em duas premissas:

- I) O potencial sentido pelos elétrons $4f$ devido à presença dos ligantes é produzido por cargas uniformemente distribuídas sobre pequenas regiões centradas em torno da meia distância entre o íon lantanídeo e os ligantes.
- II) A carga em cada região é igual a $-g_j \rho_j e$, onde ρ_j é a integral de *overlap* entre os orbitais $4f$ do íon lantanídeo e os orbitais moleculares do ligante j .

Assim como o modelo das cargas pontuais, o SOM descreve os níveis de energia dos íons lantanídeos perturbados pela ação de um potencial eletrostático devido aos ligantes. Entretanto, como se pode observar nas premissas acima, efeitos de covalência são levados em conta. Os parâmetros B_q^k no modelo SOM são dados, na configuração $4f$ por:

$$B_q^K = \langle 4f | r^k | 4f \rangle \sum_j \frac{g_j \rho_j e^2}{\left| \vec{R}_j \right|^{k+1}} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} (2\beta_j)^{k+1} Y_q^{k*}(\theta_j, \phi_j) \quad (1.12)$$

onde β_j é um fator numérico por cujo dobro a distância entre o ligante j e íon lantanídeo deve ser dividida para se obter a distância entre este último e a carga efetiva produzida pelo primeiro. O mesmo pode ser dado aproximadamente por:^[40]

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \quad (1.13)$$

onde o sinal positivo deve ser usado para ligantes pequenos como oxigênio ou flúor e o sinal negativo para volumosos como cloro e ligantes orgânicos.

Os elementos de matriz do hamiltoniano de perturbação do campo ligante, H_{CL} , em uma base definida pelos estados $|n\alpha SLJM_J\rangle$ podem ser escritos como:

$$\langle 4f^N \alpha SLJM_J | H_{CL} | 4f^N \alpha' S' L' J' M_{J'} \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \langle 4f^N \alpha SLJM_J | U_q^{(k)} | 4f^N \alpha' S' L' J' M_{J'} \rangle \langle 3 \| C^{(k)} \| 3 \rangle \quad (1.14)$$

sendo

$$\langle 4f^N \alpha SLJM_J | U_q^{(k)} | 4f^N \alpha' S' L' J' M_{J'} \rangle = \delta_{SS'} (-1)^{J+J'-M_J+S+L+K} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L & L & S \end{Bmatrix} x \left[(2J+1)(2J'+1) \right]^{\frac{1}{2}} \langle 4f^N \alpha SL \| U^{(k)} \| 4f^N \alpha' SL' \rangle \quad (1.15)$$

onde os valores dos elementos de matriz reduzidos do operador tensorial unitário $U^{(k)}$ podem ser encontrados nas tabelas de Nielson e Koster.^[33] Apenas os termos com $k = 0, 2, 4$ e 6 são não nulos e normalmente desconsidera-se o termo com $k = 0$, o qual contribui igualmente para todos os estados da configuração $4f^N$.

A magnitude do campo ligante sobre o íon Ln(III) pode ser medida por meio de parâmetros escalares, que apresentam invariância rotacional, tais como os parâmetros de Auzel^[41] utilizado no presente trabalho. Este parâmetro é definido como:

$$N_v = \left[\sum_{k,q} \frac{4\pi}{2k+1} |B_q^k|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.16)$$

Tem sido observado para um número expressivo de compostos, independente da simetria em torno do íon central, uma boa correlação linear entre o parâmetro N_v e o desdobramento máximo de um dado multipletto, caracterizando este parâmetro como uma medida da força do campo ligante.^[42]

1.2.1.3 Transições radiativas nos íons lantanídeos coordenados

As linhas de emissão observadas nos espectros dos íons lantanídeos em cristais ou em solução, na região do UV-Visível são geralmente correspondentes às transições entre estados da configuração $4f^N$ e, na maioria dos casos, possuem forte caráter de transições por dipolo-elétrico. Entretanto, transições intraconfiguracionais por dipolo elétrico são estritamente proibidas por paridade. A relaxação desta regra de seleção nos íons lantanídeos pode ser explicada pela teoria de Judd-Ofelt, na qual se consideram os estados da configuração $4f^N$ do íon coordenado como sendo misturados com estados de configurações de paridades opostas devido à perturbação provocada pelos termos ímpares da expansão do campo ligante.[§]

A taxa de transição entre dois níveis, no acoplamento intermediário, é dada aproximadamente por:

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{ed} + n^3 S_{JJ'}^{md} \right] \quad (1.17)$$

onde ω é a frequência angular da transição $J \rightarrow J'$, S^{ed} e S^{md} são, respectivamente, as forças de dipolo elétrico e magnético, sendo as mesmas dadas por:

[§] A mistura de configurações de paridades opostas não é o único mecanismo que pode relaxar as regras de seleção por paridade. O acoplamento vibrônico, apontado como o principal mecanismo de relaxação das regras de seleção por paridade no caso das transições d-d, pode explicar, algumas vezes, a relaxação das regras de seleção no caso das transições f-f, em situações que não podem ser bem explicadas pela teoria de Judd-Ofelt. Entretanto, sem sombra de dúvidas, na grande maioria das vezes recorre-se à teoria de Judd-Ofelt para descrição das intensidades das transições f-f.

$$S_{JJ''}^{ed} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle J \| U^{(\lambda)} \| J \rangle^2 \quad (1.18)$$

onde as quantidades Ω_{λ} são os chamados parâmetros de intensidades da teoria Judd-Ofelt^[28] e,

$$S_{JJ''}^{ed} = \frac{\hbar^2}{4mc^2} \langle J \| L + 2S \| J \rangle^2 \quad (1.19)$$

onde os elementos de matriz reduzidos nas equações 1.18 e 1.19 podem ser obtidos da referência [34]. Os parâmetros de intensidades Ω_{λ} dependem da vizinhança química e são dados por:

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda p}|^2}{2t+1} \quad (1.20)$$

As quantidades $B_{\lambda p}$, dadas inicialmente por Judd,^{[28]**} foram modificadas por Malta *et al.*^[42] a partir do método do denominador médio de energia. Eles também incluíram, naquelas quantidades, a contribuição devida ao mecanismo de acoplamento dinâmico.^[43] As mesmas são dadas pela seguinte expressão:

$$B_{\lambda p} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^{\lambda} \rangle (1 - \sigma_{\lambda}) \langle 3 \| C^{(3)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (1.21)$$

** No trabalho original de Judd, essas quantidades que não continham a contribuição devida ao mecanismo de acoplamento dinâmico, eram dadas por:

$$B_{\lambda p} = \frac{14B_p^t}{\langle r^t \rangle} \sum_{n,l} (-1)^{3+l} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ 3 & l & 3 \end{Bmatrix} \langle 3 \| C^t \| l \rangle \langle l \| C^t \| 3 \rangle \langle 3 \| r | nl \rangle \langle nl | r^k | 4f \rangle (E_{nl} - E_{4f})^{-1}$$

onde E_{4f} corresponde à energia do orbital $4f$ e E_{nl} à energia de um orbital de número quântico principal n e secundário l que possa ser preenchido por um elétron $4f$ para gerar uma configuração excitada.

onde ΔE é a diferença de energia entre os baricentros das configurações $4f^{N-1}5d$ e a configuração fundamental $4f^N$, σ_λ são fatores de blindagem,^[44] $\langle r^\lambda \rangle$ é igual a integral radial $\langle 4f|r^\lambda|4f \rangle$ e as quantidades $\theta(\tau, \lambda)$ são fatores numéricos característicos para cada íon. O primeiro termo à esquerda na equação (1.21) corresponde ao mecanismo por dipolo elétrico forçado enquanto o segundo corresponde ao mecanismo por acoplamento dinâmico. A dependência geométrica e química dos $B_{\lambda p}$ está nos parâmetros γ_p^t e Γ_p^t dados por:

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho_j \left(\frac{2}{1+\rho_j} \right)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (1.22)$$

e

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j) \quad (1.23)$$

onde os índices j denotam os ligantes, e g_j e α_j seus respectivos fatores de carga e polarizabilidades. O parâmetro ρ_j é a magnitude do *overlap* total entre os orbitais do ligante j e os orbitais $4f$.

As regras de seleção para transições por dipolo elétrico entre estados no acoplamento intermediário, derivadas do formalismo de Judd-Ofelt, são $|J-J'| \leq \lambda \leq J+J'$ (exceto $J = J' = 0$). Caso J ou J' seja nulo, existem as regras de seleção adicionais $|J-J'| = 2, 4, 6$. Para transições por dipolo magnético, as regras de seleção são $|J-J'| = 0, \pm 1$ (exceto $J = J' = 0$).

1.2.1.4 Decaimento multifônon em compostos de íons lantanídeos

Dentre os processos associados à desativação de estados excitados de um íon Ln(III) coordenado, um dos principais é a relaxação não radiativa promovida por fônons.^{††} A taxa de decaimento de um nível eletrônico mediante a emissão de n fônons com energia $h\nu$ pode ser dada por:^[44-45]

^{††} . No presente trabalho, a palavra fônon refere-se quase exclusivamente a fônons ópticos. É importante salientar, entretanto, que os fônons acústicos estão associados a muitos processos importantes no âmbito da espectroscopia dos íons lantanídeos. Dentre esses processos, o alargamento das linhas espectrais e o deslocamento do centro dessas linhas, em função da temperatura, merecem destaque. Ademais, transições

$$W_{NR}^{(n)}(T) = W_{NR}^{(n)}(0) \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{-n} \quad (1.24)$$

onde $W_{NR}^{(n)}(0)$ é a taxa de emissão espontânea de n fônons a $T = 0\text{K}$. Essa taxa, que não depende do íon ativador, mas apenas da matriz hospedeira, é geralmente descrita por:

$$W_{NR}^{(n)}(0) = C \varepsilon^n \quad (1.25)$$

onde C e ε são constantes características da matriz.^[34]

Com base na equação (1.24), pode-se verificar que a taxa de decaimento multifônon, para uma dada temperatura, diminui rapidamente com o número de fônons necessários para promover a transição não radiativa. Desta forma, a eficiência dos processos de decaimento multifônon diminui com o aumento do *gap* de energia entre os estados envolvidos na transição não-radiativa, mas aumenta com o aumento da energia dos fônons promotores. Por exemplo, moléculas de H_2O , que possuem vibrações de alta energia ($\nu\text{OH} \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$), atuam como supressoras do processo de luminescência em compostos de íons $\text{Ln}(\text{III})$. A substituição de água protonada por água deuterada aumenta em 40 vezes a eficiência da luminescência do íon $\text{Eu}(\text{III})_{(\text{aq})}$.^[46] Ademais, é um fato bastante conhecido que compostos anidros, em geral, apresentam valores de eficiência quântica de luminescência superiores aos comumente observados para compostos hidratados.^[45]

1.2.2 Química de coordenação dos íons lantanídeos

Os estudos sistemáticos em química de coordenação dos íons $\text{Ln}(\text{III})$ começaram praticamente nos anos 50, depois de os métodos cromatográficos poderem ser aplicados com sucesso ao problema da separação individual destes íons,^[47] um problema que existia desde os primórdios da química dos lantanídeos quando, pela primeira vez, em

não radiativas entre estados do mesmo multipletto $2S+1L_J$, desdobrados pelo campo cristalino, envolvem fônons acústicos. Para o leitor interessado no tema, recomenda-se o livro de Hufner.^[45]

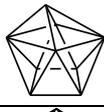
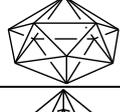
1794, J. Gadolin preparou uma mistura de sais de lantanídeos a partir do mineral gadolinita. Inicialmente, os estudos foram focalizados na determinação de constantes de equilíbrio e coeficientes de distribuição.^[48] Em seguida, como parte das intensas atividades científicas nos anos 60 em materiais altamente luminescentes e lasers, foram sintetizados e estudados muitos complexos no estado sólido, muitos dos quais foram caracterizados por difração de Raios-X. Como resultado desses estudos, verificou-se que, ao contrário dos metais de transição, os íons Ln(III) apresentam preferencialmente números de coordenação superior a 6. Na atualidade, é conhecida uma grande variedade de complexos com vários números de coordenação e uma grande variedade de tipos de ligantes, muitos dos quais possuem importantes aplicações, como por exemplo, em reagentes de deslocamento,^[50] lasers^[1,4] e marcadores luminescentes altamente seletivos.^[6]

A habilidade e a tendência de um íon metálico em formar complexos dependem de vários fatores. Para os íons Ln(III), esses fatores são tais que a natureza dos complexos formados difere consideravelmente da dos metais do bloco d. Os orbitais 4f são praticamente indisponíveis para formação de ligação química e são suficientemente blindados de tal forma que a estabilização devida ao campo ligante é da ordem de 100 cm^{-1} , ao contrário dos metais de transição que é da ordem de 30000 cm^{-1} .^[48]

Os raios dos íons Ln(III) são consideravelmente grandes (1.06 a 0.85 \AA) e, como consequência, esses íons apresentam razão carga/raio consideravelmente baixa.^[48] Por essa razão, esses íons apresentam um baixo poder polarizante. Por outro lado, os grandes raios justificam a habilidade que esses íons possuem em formar complexos com números de coordenação elevados, geralmente 7, 8 ou 9, sendo 8 o número de coordenação mais comumente observado.

O baixo poder polarizante e a alta carga conferem à ligação Ln(III)-ligante um caráter essencialmente iônico. Por essa razão, os poliedros de coordenação envolvendo esses íons não são determinados por considerações oriundas da covalência ou da estabilização do campo-ligante, como ocorre com os íons do bloco d. Ao contrário, as geometrias de coordenação dos íons Ln(III) são governadas essencialmente pela minimização de termos repulsivos, muitas vezes envolvendo átomos não ligados diretamente ao íon central.^[48,51] Na Tabela 1 são mostrados alguns exemplos selecionados de geometrias de coordenação observadas em complexos de íons Ln(III).

Tabela 1 - exemplos de geometrias observadas em complexos de íons Ln(III).

N.C.	Geometria aproximada	Poliedro de Coordenação	Grupo Pontual	Exemplos
3	Trigonal Plana		D _{3h}	Ln{N(SiMe ₃) ₂ } ₃
4	Tetraédrica		T _d	Anion Tetrakis(2,6-dimetilfenilluteciato(III))
5	Piramidal Quadrática		C _{4v}	Ln ₂ O ₂ {N(SiMe ₃) ₂ } ₃ (OPPh ₃)
6	Octaédrica		O _h	[Er(NCS) ₆] ³⁻ , [Gd(2,6-dimetil-4-pirona) ₃ Cl ₃] ³⁺
6	Prismática Trigonal		D _{3h}	Er(dipivaloilmetanoato) ₃
7	Octaédrica Monoencapuzada		C _{3v}	Ho(dibenzoilmetanoato) ₃ H ₂ O
7	Prismática Trigonal Monoencapuzada		C _{2v}	Yb(acetilacetato) ₃ H ₂ O
7	Bipiramidal Pentagonal		C _{5v}	Eu(dipivaloilmetanoato) ₃ DMSO
8	Dodecaédrica		D _{2d}	Ho(acetilacetato) ₃ 4H ₂ O Ln(C ₂ O ₄) ₃ 6H ₂ O
8	Antiprismática Quadrada		D _{4d}	[La(C ₅ H ₅ NO) ₈] ³⁺ [Eu(C ₆ H ₅ COCHCOCH ₃) ₄] ⁻
8	Prismática Trigonal Biencapuzada		D _{3h}	Eu(acetilacetato) ₃ 3H ₂ O
9	Prismática Trigonal Triencapuzada		D _{3h}	Ln(HOCH ₂ COO) ₃ Er(NO ₃) ₃ 3DMSO
9	Antiprismática Quadrada Monoencapuzada		C _{4v}	Pr(2,2',6',2''-terpiridina)Cl ₃ 8H ₂ O
10	Dodecaédrica Biencapuzada		C _{2v}	La(NO ₃) ₃ (2,2'-bipiridina) ₂
12	Icosaédrica		I _h	[Ce(NO ₃) ₆] ²⁻

Fonte: O autor (2005).

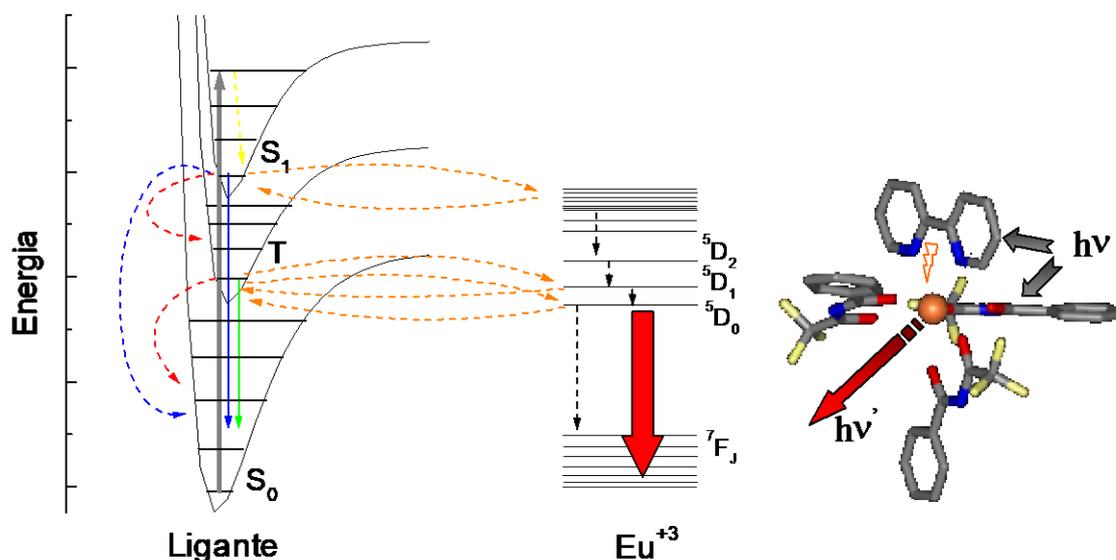
Os íons Ln(III) são ácidos duros e, por esta razão, tendem a se ligar mais facilmente a bases duras, que contém átomos de O ou N como átomos doadores.^[48,51-52] Entretanto, alguns complexos de íons Ln(III) com ligantes S e P doadores, que são bases moles, são conhecidos.^[51] No presente trabalho, por exemplo, foram estudados tanto

complexos com bases duras como 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina e carboxilatos quanto com bases moles como ditiocarbamatos.

1.2.3 Transferência de energia em compostos de coordenação de íons Ln(III)

A luminescência em compostos de coordenação com íons lantanídeos, baseia-se no chamado “efeito antena”. Este termo é utilizado para denominar a conversão descendente de energia via um processo seqüencial de absorção de radiação ultravioleta, transferência de energia intramolecular e emissão de luz envolvendo componentes absorvedores e emissores distintos. Este processo pode ser ilustrado pelo diagrama mostrado na Figura 2:

Figura 2 - diagrama de níveis de energia típico para um composto de coordenação luminescente do íon Eu(III).



Fonte: O autor (2005).

No processo de conversão, os ligantes, que constituem os componentes absorvedores, absorvem *quanta* de luz ultravioleta sofrendo uma transição eletrônica, que na maioria dos casos é de um nível singlete fundamental, S_0 , para um nível singlete excitado, S_1 . Quando os ligantes se encontram no nível excitado S_1 , vários processos fotofísicos podem acontecer para promover a relaxação eletrônica nos mesmos. Dentre

estes, os que ocorrem mais comumente são: o decaimento não radiativo via cruzamento intersistema para um nível tripleto, T, de energia inferior, o decaimento radiativo para o nível S₀ (fluorescência) e a relaxação não radiativa para este nível via os mecanismos de conversão interna ou transferência de energia não radiativa para o íon lantanídeo, promovendo a excitação eletrônica do mesmo. Quando os ligantes se encontram no nível T, que geralmente é povoado via o cruzamento intersistema partindo de S₁, os mesmos tendem a decair para o nível fundamental S₀. Esse decaimento pode ser via um mecanismo radiativo (fosforescência) ou não radiativo que pode ser por cruzamento intersistema ou transferência de energia para o íon central.

A eficiência do processo de conversão de luz é o resultado do balanço das taxas de absorção, decaimentos e transferência de energia de todos os níveis eletrônicos envolvidos. Passado algum tempo de contato entre o composto de coordenação e a radiação ultravioleta, o mesmo atinge um regime estacionário no qual as populações de todos os níveis eletrônicos, tanto dos ligantes quanto do íon central, passam a ser independentes do tempo. A luminescência do composto de coordenação é tanto mais eficiente quanto maior for a população do nível emissor neste regime e quanto maior for a taxa de decaimento radiativo a partir do mesmo.

Desde a década de 90, algumas metodologias teóricas têm sido empregadas para determinação das estruturas moleculares, taxas de transferência de energia ligante-íon central e o rendimento quântico em complexos de lantanídeos.^[9] Essas metodologias baseiam-se no uso do modelo *Sparkle* para lantanídeos^[10] para otimização das geometrias dos compostos de coordenação, do método INDO/S-CI^[11] para obtenção da estrutura eletrônica dos ligantes coordenados e de uma metodologia desenvolvida e aperfeiçoada por Malta *et al.*^[13-15] para o cálculo de taxas de transferência de energia intramolecular.

O Método desenvolvido por Malta baseia-se na aproximação de Born-Oppenheimer e na regra áurea de Fermi e é análogo à formulação de Dexter.^[53] Partindo dessas aproximações, a taxa de transferência de energia, W_{ET} , entre dois estados pode ser expressa por:

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi' \phi | H | \psi \phi \rangle|^2 F \quad (1.26)$$

onde ψ e ϕ' são os estados eletrônicos iniciais do lantanídeo e do ligante, respectivamente, e ψ' e ϕ seus respectivos estados finais depois do processo de transferência. O fator F que está associado ao *overlap* entre as funções espectrais que descrevem as formas de linha para emissão e absorção dos estados doador e receptor, respectivamente, pode ser calculado aproximadamente por:^[53]

$$F = \frac{1}{\hbar\gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta}{\hbar\gamma_L}\right)^2 \ln 2\right] \quad (1.27)$$

onde Δ é a diferença de energia entre os estados doadores e receptores e γ_L é a largura de banda à meia altura do nível ao qual pertence ϕ' . Se o hamiltoniano na equação (1.26) contiver apenas o termo correspondente à interação coulômbica direta entre o íon lantanídeo e a densidade eletrônica do ligante, W_{ET} pode ser expressa por:

$$W_{ET}^c = \frac{e^2 S_L F}{G(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \left(\frac{\Omega_{\lambda}^{e,d}}{R_L^6} + \frac{\gamma_{\lambda}}{(R_L^{\lambda+2})^2} \right) \langle \alpha' J \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (1.28)$$

onde J é o número quântico de momento angular total do estado ψ e α especifica seus demais números quânticos. G é a degenerescência do nível ao qual ϕ' pertence e S_L é a força de dipolo associada à transição $\phi \leftarrow \phi'$ no ligante. A distância R_L é o módulo do vetor posição do baricentro de ϕ' com origem no baricentro do íon lantanídeo, que pode ser dado por:^[54]

$$\vec{R}_L \approx \sum_{\mu,m} |C_{\mu}^m|^2 \vec{R}_{\mu}^m \quad (1.29)$$

onde C_{μ}^m é o coeficiente de participação de uma configuração eletrônica, na qual m representa um spin-orbital ocupado e μ um desocupado, na constituição de um estado S/CI e \vec{R}_{μ}^m são dados por:

$$\vec{R}_{\mu}^m = \frac{\sum_i n_i(\mu, m) \vec{R}_i}{\sum_i n_i(\mu, m)} \quad (1.30)$$

onde $n_i (\mu, m)$ é o número de ocupação do orbital molecular i , na configuração onde m encontra-se ocupado e μ encontra-se desocupado, e \vec{R}_i é o vetor posição de seu baricentro num sistema de coordenadas centrado no íon lantanídeo, dado aproximadamente por:

$$\vec{R}_i = \frac{\sum_j c_{ij}^2 \langle \xi_j | \hat{r} | \xi_j \rangle}{\sum_j c_{ij}^2} \quad (1.31)$$

onde c_{ij} é o coeficiente da função atômica ξ_j no orbital molecular i e \hat{r} é o operador posição com origem no íon lantanídeo.

Os fatores $\Omega_\lambda^{e,d}$ são os parâmetros de intensidades da teoria de Judd-Ofelt, descritos anteriormente, levando em conta apenas as contribuições por dipolo elétrico forçado. Os γ_λ 's são dados por:

$$\gamma_\lambda = (\lambda + 1) \langle r^\lambda \rangle^2 \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_\lambda)^2 \quad (1.32)$$

onde σ_λ são os fatores de blindagem e $\langle r^\lambda \rangle$ é igual a integral radial $\langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle$. As regras de seleção para ambos os mecanismos são : $J+J' \geq \lambda \geq |J-J'|$ (exceto $J' = J = 0$).

Se o hamiltoniano na equação (1.26) contiver apenas o termo correspondente à interação de troca, W_{ET} pode ser expressa por:

$$W_{ET} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2 (1 - \sigma_0)^2}{(2J + 1) G R_L^4} F \langle \alpha' J' \| \hat{S} \| \alpha J \rangle^2 \sum_m \left\langle \phi \left| \sum_k \mu_z(k) s_m(k) \right| \phi' \right\rangle^2 \quad (1.33)$$

onde \hat{S} é o operador de spin total para o íon lantanídeo, μ_z é a componente z do operador de dipolo elétrico do ligante e s_m ($m = 0, \pm 1$) é uma componente esférica do operador de spin. O termo σ_0 é o fator de blindagem com $\lambda = 0$. As regras de seleção para este mecanismo são $|J-J'| = 0, \pm 1$ (exceto $J' = J = 0$).

O rendimento quântico de emissão para um dado nível emissor do íon lantanídeo pode ser definido por:

$$q = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} = \frac{\eta_e \sum_i A_{ei}}{\eta_a B_a} \quad (1.34)$$

onde A_{ei} é a taxa de transição radiativa partindo do nível emissor e , com população η_e , para o nível i e B_a é a taxa total de absorção do nível a , no ligante, com população η_a . As populações de todos os níveis dependem das taxas de absorção, emissão e de transferência de energia, podendo ser obtidas por meio da solução de sistemas de equações de taxas do tipo:

$$\frac{d\eta_i}{dt} = -\sum_j K_{ij}\eta_i + \sum_j K_{ji}\eta_j \quad (1.35)$$

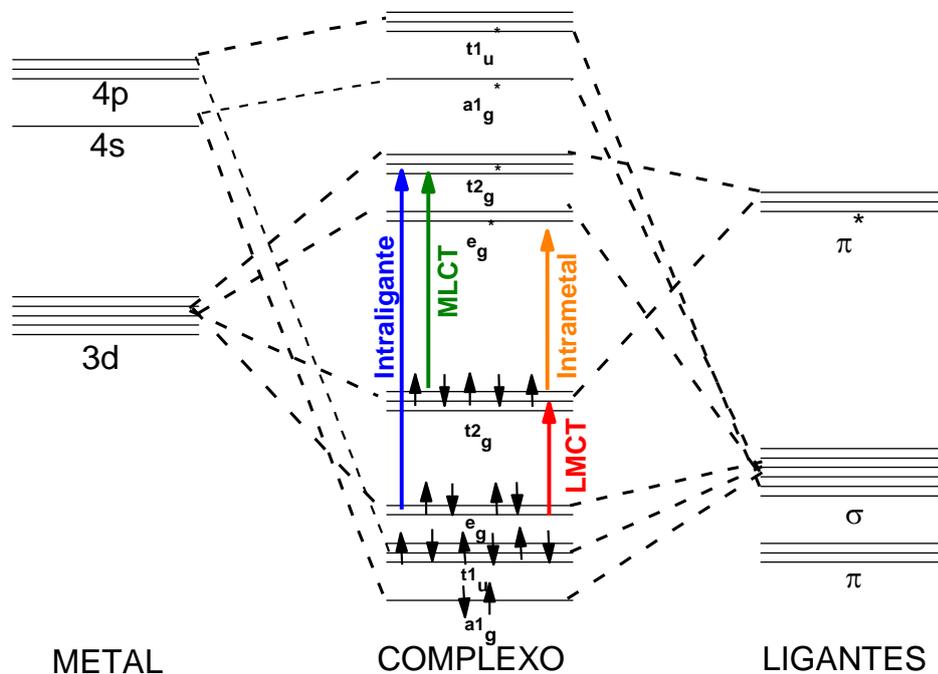
onde k_{ij} representa a taxa de população do nível j a partindo do nível i . O sistema de equações 1.35 deve ser resolvido no regime estacionário para o qual todos os níveis já estão em equilíbrio populacional. Com as populações obtidas, pode-se determinar o rendimento quântico do nível emissor, por meio da equação (1.34).

Julgamos importante fazer uma ressalva em relação à quantidade descrita na equação (1.34). Esta não deve ser confundida com a “eficiência quântica” do nível emissor que corresponde à razão entre a taxa de emissão de fótons e a taxa de decaimento total daquele nível.^[9]

1.2.4 Bandas de transferência de carga em complexos de íons lantanídeos

Em um composto de coordenação podem ocorrer, essencialmente, quatro tipos de transições eletrônicas, a saber, as transições intrametálica, intraligante, de transferência de carga metal \rightarrow ligante (MLCT) e de transferência de carga ligante \rightarrow metal (LMCT). As duas primeiras são comumente observadas nos espectros de absorção na região do UV-VIS de todos os compostos de coordenação. Já as bandas de transferência de carga ocorrem com menos frequência porque, nesses casos, tanto o íon metálico quanto os ligantes devem satisfazer requisitos particulares que favorecem o processo. Os quatro tipos de transições eletrônicas encontram-se ilustradas na Figura 3, para o exemplo de um composto de metal de transição 3d típico.

Figura 3 - diagrama de orbitais moleculares utilizado na descrição das transições eletrônicas tipicamente observadas em complexos metálicos. Este exemplo refere-se a um íon de configuração $3d^5$ (por exemplo Fé(III)) com geometria octaédrica .



Fonte: O autor (2005).

As bandas MLCT ocorrem geralmente nos espectros de complexos com íons metálicos de baixo estado de oxidação e ligantes π -receptores, como CO, 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina. Por exemplo, os complexos $[\text{W}(\text{CO})_4\text{fen}]$ e $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{bip}]$ apresentam transições eletrônicas dessa natureza. Já as bandas LMCT, ocorrem geralmente com íons metálicos de alto estado de oxidação e ligantes com baixo potencial de ionização. Estas são muito mais comuns que as MLCTs e são exemplo de complexos que as apresentam os tetraoxoânions de metais de transição como o MnO_4^- e CrO_4^{2-} .

Transições MLCT em compostos com íons lantanídeos são raras e exemplo das mesmas só foram reportados muito recentemente.^[62] Por outro lado, compostos com íons lantanídeos de alta afinidade eletrônica comumente apresentam estados de transferência de carga do tipo LMCT na região UV-visível.^[55] A energia do estado LMCT é tanto menor quanto menor é o potencial de oxidação do ligante doador e

quanto maior é a afinidade eletrônica do íon receptor. ^{[55,64]‡‡} Na Tabela 2, são mostrados alguns exemplos de compostos de lantanídeos que apresentam banda de transferência de carga na região do UV-visível, evidenciando esta tendência:

Tabela 2 - energias (cm⁻¹) das bandas de transferência de carga de menor energia para alguns complexos de íons Ln(III).^[55]

	Sm(III)	Eu(III)	Tm(III)	Yb(III)
	[Xe]4f⁵	[Xe]4f⁶	[Xe]4f¹²	[Xe]4f¹³
Ln(III) (aq)	-	53200	-	-
LnCl₆³⁻ (CH₃CN)	43100	33200	-	36700
LnBr₆³⁻ (CH₃CN)	35000	24500	38600	29200
LnI₆³⁻ (CH₃CN)	24900	14800	28000	17850
LnBr₃(anidro)	34500	26000	-	28200
Ln₂SO₄(anidro)	50800	42200	-	48500
Ln₂SO₄8H₂O	50300	41700	-	47200

Fonte: O autor (2005).

Conforme ilustrado na Tabela 2, as bandas de transferência de carga de mais baixa energia em compostos com íons lantanídeos podem encontrar-se numa ampla faixa espectral. Em geral, nos sólidos cristalinos, estas bandas aparecem em regiões de energia mais alta que em compostos de coordenação.

No caso dos sólidos, as transições LMCT são, em geral, características, pois formam bandas muito mais largas que as transições f-f, são mais intensas e dificilmente se encontram superpostas às transições f-d que ocorrem mais facilmente em íons que

‡‡ Com base neste fato, C. K Jørgesen, que foi pioneiro nos estudos das transições LMCT em compostos de coordenação metais 3d e 4f, propôs na década de 60 uma escala de eletronegatividade famosa denominada escala de eletronegatividade óptica.^[64] Essa escala é definida a partir da energia da transição de transferência de carga, σ_{LMCT} , de um ligande L para um metal M como: $\sigma_{LMCT} = 30000 \text{ cm}^{-1} [\chi_{opt}(L) - \chi_{opt}(M)]$, onde $\chi_{opt}(\)$ é a eletronegatividade óptica. Esse conceito não é muito utilizado atualmente, mas tem alguma utilidade no contexto do presente trabalho, pois pode fornecer estimativas da energia dos estados LMCT. Alguns exemplos de valores para eletronegatividade óptica são: $\chi_{opt}(\text{Eu(III)}) = 1.9$; $\chi_{opt}(\text{H}_2\text{O}) = 3.5$; $\chi_{opt}(\text{SO}_4^{2-}) = 3.2$; $\chi_{opt}(\text{Cl}^-) = 3.0$; $\chi_{opt}(\text{Br}^-) = 2.8$; $\chi_{opt}(\text{I}^-) = 2.5$.

apresentam alta tendência de sofrerem oxidação. No entanto, as mesmas podem superpor-se a outras bandas característica da matriz na qual o íon se encontra. Estas bandas podem exercer um papel muito importante na luminescência de sólidos dopados com íons terras raras. Por exemplo, no óxido de ítrio dopado com o íon Eu(III), um dos fósforos mais importantes na atualidade para geração de luz vermelha, a excitação do íon emissor se dá por transferência de energia não radiativa partindo de uma banda LMCT.^[56]

Bandas de transferência de carga em sólidos são geralmente verificadas por meio de espectroscopia de absorção ou reflectância. No entanto, na década de 70 foi reportada, pela primeira vez, a atribuição de uma banda de emissão em um sólido dopado com Yb(III) como sendo correspondente a estados LMCT.^[57] Recentemente, têm sido reportados outros casos de luminescência devido a estados LMCT em sólidos dopados com Yb(III).^[58] No entanto, casos de luminescência devido a estados LMCT em outros íons lantanídeos trivalentes não são comuns.

No caso dos compostos de coordenação, as bandas LMCT podem encontrar-se na mesma região espectral das transições interconfiguracionais das espécies ligantes, em especial, no caso dos ligantes orgânicos. Por esta razão, estados LMCT são muito difíceis de serem detectados diretamente por métodos espectroscópicos. Entretanto, tais estados, têm sido detectados em alguns poucos compostos de coordenação.^[59]

As bandas LMCT podem exercer, muitas vezes, um importante papel na supressão (*quenching*) da luminescência do íon lantanídeo em compostos de coordenação. Recentemente, tem-se atribuído o baixo rendimento quântico de alguns complexos com ligantes macrocíclicos à presença de estados LMCT como canais supressores.^[60] Uma característica importante desse processo é que, ao contrário do decaimento multifônon, o mesmo é altamente dependente da temperatura.^[17,19-20]

A importância dos estados LMCT no processo da luminescência em sólidos e compostos de coordenação com íons lantanídeos tem motivado o desenvolvimento de metodologias que permitam caracteriza-los e incluí-los no estudo destes compostos.^[61] Recentemente, Batista estudou, como parte de seu projeto de doutorado, a natureza dos estados LMCT em complexos com íons lantanídeos.^[62] No entanto, segundo nosso conhecimento, até o presente momento não foram desenvolvidas, ainda, metodologias adequadas para o cálculo de taxas de transferência de energia entre estados LMCT e estados 4f ou estados localizados nos ligantes, geralmente do tipo $\pi\pi^*$. A importância na

determinação dessas taxas reside na possibilidade que as mesmas permitiriam do estudo detalhado do rendimento quântico de luminescência em compostos com íons lantanídeos, em especial, no estabelecimento dos mecanismos de supressão da mesma. Tal importância tem sido uma das principais motivações do presente trabalho.

2 UMA ABORDAGEM TEÓRICA PARA O CÁLCULO DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENVOLVENDO ESTADOS LMCT EM COMPOSTOS COM ÍONS LANTANÍDEOS.

O problema dos estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT) foi introduzido no panorama da espectroscopia dos íons lantanídeos no início dos anos 60 pelo renomado espectroscopista C. K. Jørgensen (1931-2001).^[65] Desde o trabalho pioneiro de Jørgensen, que possui mérito de alto índice de citação, até o presente, bandas de transferência de carga têm sido descritas em uma grande variedade de compostos dentre os quais podemos citar óxidos,^[66] oxihalogenetos e oxissulfetos,^[67] como exemplos de matrizes inorgânicas, e halogenetos,^[68] pseudohalogenetos,^[69] carboxilatos^[70] β -dicetonatos,^[71] e ditiocarbamatos,^[72] como exemplo compostos moleculares.

Em compostos de coordenação de íons lantanídeos nos quais as espécies ligantes apresentam baixo potencial de oxidação e o íon central apresenta alta afinidade eletrônica, os estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT), geralmente, apresentam baixa energia. Íons metálicos com alta afinidade eletrônica são geralmente aqueles que necessitam de um elétron para adquirir uma configuração eletrônica de camada totalmente preenchida ou semipreenchida. Um caso típico entre os lantanídeos é o íon Eu(III) que apresenta estados de transferência de carga de baixa energia em certos compostos de coordenação e sólidos.^[73] Nesses compostos, o estado LMCT pode constituir um importante canal de desativação, tanto dos estados excitados dos ligantes quanto dos estados excitados do íon lantanídeo, promovendo, assim, a supressão da luminescência.^[19, 74-76]

A eficiência do processo de luminescência, conforme discutido no capítulo 1, é o resultado de um balanço entre taxas de transições e de transferência de energia intramolecular. Este problema tem sido estudado sistematicamente seguindo os métodos descritos na seção 1.2.3.^[77-78] Entretanto, nesses métodos, os efeitos referentes aos estados LMCT não têm sido considerados detalhadamente sendo apenas, particularmente nos casos de baixos rendimentos quânticos de luminescência, levantada a suspeita da importância destes estados como canais supressores, quando nenhum estado excitado do ligante apresenta energia mais baixa que o nível emissor do íon central.

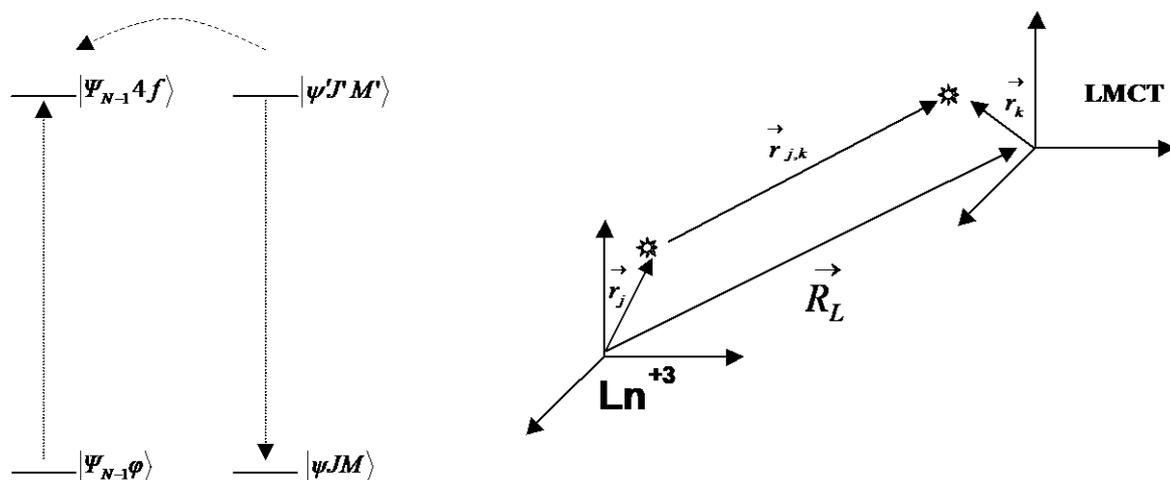
Com o objetivo de descrever os efeitos dos estados LMCT sobre o processo de luminescência em compostos de coordenação com íons lantanídeos, apresentamos, no presente trabalho, modelos para descrição dos processos de transferência de energia íon $\text{Ln(III)} \rightarrow \text{LMCT}$ (caso 1) e $\text{Ligante} \rightarrow \text{LMCT}$ (caso 2). Este problema, em princípio, é de grande complexidade dado que é requerida uma representação realista dos estados LMCT, cuja dificuldade é bem conhecida dentro do panorama da estrutura eletrônica e da espectroscopia dos compostos com íons lantanídeos. Para torná-lo tratável, consideramos, no nosso modelo, estados determinantis e interações eletrônicas de dois corpos, levando-se em conta tanto as interações coulômbicas diretas quanto as de troca. Tal abordagem permite chegarmos a expressões a partir das quais podem ser obtidas regras de seleção e as taxas de transferência de energia.

2.1 DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS

2.1.1 Transferência de energia entre um estado 4f e um estado LMCT: caso 1.

Inicialmente, consideramos o diagrama de níveis de energia e o sistema de coordenadas mostrado na Figura 4. Os índices j referem-se a elétrons do íon Ln(III) em um sistema de coordenadas centrado no seu núcleo, enquanto os índices k referem-se a elétrons do ligante em um sistema de coordenadas localizado no baricentro do estado LMCT. Os autoestados $|\psi_{JM}\rangle$, são descritos no esquema de acoplamento intermediário, abordado na subseção 1.2.1.1.

Figura 4 - estrutura de níveis de energia e sistemas de coordenadas adotados na descrição do processo de transferência de energia Ln(III)-LMCT.



Fonte: O autor (2005).

Assumindo um modelo de partículas independentes, no qual efeitos resultantes de acoplamento vibrônico podem ser desprezados (limite de acoplamento fraco), os estados inicial e final do par Ln(III)-LMCT, conforme indicado na Figura 4, podem ser tomados, respectivamente, como:

$$|i\rangle = |\Psi_{N-1}\phi_0\rangle|\psi'JM'\rangle \quad (2.1)$$

e

$$|f\rangle = |\Psi_{N-1}4f\rangle|\psi JM\rangle \quad (2.2)$$

onde $|\Psi_{N-1}\phi_0\rangle$ refere-se ao estado fundamental dos N elétrons no ligante e $|\Psi_{N-1}4f\rangle$ representa o estado LMCT que corresponde a uma excitação de um elétron do orbital molecular ϕ_0 no ligante para um orbital $4f$ no íon lantanídeo. Os estados $|\psi JM\rangle$ e $|\psi'JM'\rangle$ são estados $4f$ para os quais o número quântico de momento angular total J pode ser considerado, aproximadamente, um bom número quântico.

O Hamiltoniano de interação entre os dois grupos de elétrons é dado por:

$$H = H_C + H_{ex} = \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} - \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{j,k}} P_{j,k} \quad (2.3)$$

onde H_C e H_{ex} são, respectivamente, as interações coulômbicas e de troca, sendo $P_{j,k}$ o operador de troca.^[79] Usando a expansão bipolar, em termos de operadores tensoriais irredutíveis,^[80] a interação coulômbica direta pode ser descrita como:

$$H_C = e^2 \sum_{\substack{j,k,\ell,t \\ q,q',Q}} (-1)^\ell \left[\frac{(2\ell + 2t + 1)!}{(2\ell)!(2t)!} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \ell & t & \ell + t \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} \frac{C_{-Q}^{(\ell+t)}(L)}{R_L^{\ell+t+1}} r_k^t C_q^{(t)}(k) r_j^\ell C_{q'}^{(\ell)}(j) (1 - \sigma_\ell) \quad (2.4)$$

onde os ângulos polares contidos nos tensores de Racah $C^{(\ell+t)}(L)$ e $C^{(\ell)}(j)$ referem-se ao sistema de coordenadas centrado no íon Ln(III), enquanto os ângulos polares em $C^{(t)}(k)$ referem-se ao sistema de coordenadas centrado no baricentro da nuvem eletrônica do estado LMCT. σ_ℓ é um fator que descreve efeitos de blindagem produzidos pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ sobre os elétrons $4f$. Na expansão 2.4 é assumido que a distância R_L é maior que r_k e r_j ; a quantidade $\begin{pmatrix} \ell & t & \ell + t \\ q & q' & -Q \end{pmatrix}$ é um símbolo 3-j de Wigner.^[81]

O operador de troca de Dirac $P_{j,k}$ é definido por:^[79]

$$P_{j,k} = \frac{1}{2} + 2\hat{s}_j \cdot \hat{s}_k \quad (2.5)$$

onde \hat{s} é o operador de spin. A parte de H_{ex} correspondente ao fator $1/2$ na equação (2.5) pode ser, convenientemente, sem perda de generalidade, incorporada à H_C . Desta forma, a interação remanescente será:

$$H'_{ex} = -2e^2 \sum_{j,k} \frac{\hat{s}_j \cdot \hat{s}_k}{r_{j,k}} \quad (2.6)$$

Usando a expansão bipolar, a equação (2.6) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
H'_{\text{ex}} = e^2 \sum_{\substack{j,k,\ell,t \\ q,q,Q}} (-1)^\ell \left[\frac{(2\ell + 2t + 1)!}{(2\ell)!(2t)!} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \ell & t & \ell + t \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} \frac{C_{-Q}^{(\ell+t)}(L)}{R_L^{\ell+t+1}} \times \\
\times r_k^t s_{-m}(k) C_q^{(\ell)}(k) r_j^\ell s_m(j) C_q^{(\ell)}(j) (1 - \sigma_\ell)
\end{aligned} \quad (2.7)$$

onde s_m é uma componente esférica do operador de spin.

De acordo com a regra áurea de Fermi, e em analogia à formulação de Dexter,^[82] a taxa de transferência de energia entre os dois estados dados pelas equações (2.1) e (2.2) será, no limite de acoplamento fraco, dada por:^[82-84]

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H | i \rangle|^2 F = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{N-1} 4f \langle \psi' J' M' | H | \psi J M \rangle \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle|^2 F \quad (2.8)$$

onde o fator F , que está associado ao *overlap* entre as funções espectrais que descrevem as formas de linha para emissão e absorção dos estados doador e receptor, respectivamente, determina a dependência da taxa de transferência de energia com a condição de ressonância, conforme será discutido em mais detalhes adiante. Substituindo a equação (2.3) na equação (2.8) a taxa de transferência de energia será dada por:

$$\begin{aligned}
W_{ET} &= \frac{2\pi}{\hbar} \langle f | H_C + H_{\text{ex}} | i \rangle^2 F = \\
&\frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_{N-1} 4f \langle \psi' J' M' | H_C - \frac{H_C}{2} + H'_{\text{ex}} | \psi J M \rangle \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle \right|^2 F = \\
&\frac{2\pi}{4\hbar} |\langle \Psi_{N-1} 4f \langle \psi' J' M' | H_C | \psi J M \rangle \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle|^2 F + \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{N-1} 4f \langle \psi' J' M' | H'_{\text{ex}} | \psi J M \rangle \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle|^2 F + \\
&+ \frac{2\pi}{\hbar} \langle \Psi_{N-1} 4f \langle \psi' J' M' | H_C | \psi J M \rangle \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle \langle \Psi_{N-1} 4f \langle \psi' J' M' | H'_{\text{ex}} | \psi J M \rangle \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle F
\end{aligned} \quad (2.9)$$

Os elementos de matriz $\langle f | H_C | i \rangle$ e $\langle f | H'_{\text{ex}} | i \rangle$ podem ser calculados a partir dos hamiltonianos das equações (2.4) e (2.7). As parcelas destas duas últimas equações, freqüentemente, convergem rapidamente com o crescimento dos valores de t e ℓ devido

à dependência com $(R_L^{\ell+1})^{-1}$. Com base neste fato, optamos por considerar, da parte referente aos estados LMCT, em nossa análise, apenas os casos para $t=0$ e $t=1$. A princípio, o mesmo poderia ter sido feito para o íon Ln(III) , ou seja, poderiam ser considerados apenas os casos para $\ell=0$ e 1 . Entretanto, o conhecido efeito da mistura de configurações excitadas de paridades opostas com a configuração fundamental $4f^n$, promovida pelo campo ligante, pode ser suficientemente grande para tornar as contribuições para $\ell=2, 4$ e 6 comparáveis às para $\ell=1$. Para $t=0$, os hamiltonianos nas equações (2.4) e (2.7) reduzem-se, respectivamente, a :

$$H_C = e^2 \sum_{j,i,\ell,q} \frac{C_{-q}^{(\ell)}(L) r_j^\ell C_q^{(\ell)}(j) (1 - \sigma_\ell)}{R_L^{\ell+1}} \quad (2.10)$$

e

$$H'_{ex} = e^2 \sum_{j,k,m,\ell,q} (-1)^{2\ell+m-q} \frac{C_{-q}^{(\ell)}(L) C_q^{(\ell)}(j) r_j^\ell s_m(j) s_{-m}(k) (1 - \sigma_\ell)}{R_L^{\ell+1}} \quad (2.11)$$

Na equação (2.9) os estados $|\psi JM\rangle$ foram tomados como sendo do íon livre no esquema de acoplamento intermediário. Neste caso, os elementos de matriz sobre consideração são:

$$\langle f | H_C | i \rangle = e^2 \langle 4f | \phi_0 \rangle \sum_{i,\ell,q} \frac{C_{-q}^{(\ell)}(L)}{R_L^{\ell+1}} \langle \psi' J' M' | D_q^{(\ell)} | \psi JM \rangle (1 - \sigma_\ell) \quad (2.12)$$

onde o operador tensorial $D^{(\ell)}$ é definido como:

$$D^{(\ell)} = \sum_n r_n^\ell C^{(\ell)}(n) \quad (2.13)$$

e

$$\begin{aligned} \langle f | H'_{ex} | i \rangle = e^2 \langle 4f | \phi_0 \rangle \sum_{\ell, q, m, j, k} \frac{C_{-q}^{(\ell)}(L)}{R_L^{\ell+1}} \langle \Psi_{N-1} 4f | s_{-m}(k) | \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle \times \\ \times \langle \psi' J' M' | r_j^\ell C_q^{(\ell)}(j) s_m(j) | \psi J M \rangle (1 - \sigma_\ell) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Os elementos de matriz dos operadores de spin envolvendo o estado LMCT na equação (2.14) é proporcional à $\sqrt{S_g(S_g+1)(2S_g+1)}\delta_{S_g S_{CT}}$, onde S_g e S_{CT} são os valores esperados de spin para o estado fundamental do ligante e para o estado de transferência de carga, respectivamente. Para ligantes de camada fechada, como todos aqueles considerados no presente trabalho, $S_g = 0$ e, conseqüentemente, a contribuição via mecanismo de troca para $t=0$ é nula.

Aplicando o teorema de Wigner-Eckart^[81] para os elementos de matriz do operador $D_q^{(\ell)}$ na equação (2.12), pode-se escrever:

$$\langle f | H_C | i \rangle = e^2 \langle 4f | \phi_0 \rangle \sum_{i, \ell, q} \frac{C_{-q}^{(\ell)}(L)(1 - \sigma_\ell)}{R_L^{\ell+1}} (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & \ell & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle \psi' J' | D^{(\ell)} | \psi J \rangle \quad (2.15)$$

A fim de se obter o momento de transição total entre o estado doador e o receptor, o procedimento a seguir, a partir deste ponto, é tomar o quadrado da equação (2.15) e efetuar uma soma sobre as componentes M e M' . É necessário, ademais, dividir a soma resultante por $(2J+1)G$, onde G é a degenerescência do estado $|\Psi_{N-1} \phi_0\rangle$ do ligante. Usando o fato de que $\sum_q C_{-q}^{(\ell)}(L) C_q^{(\ell)}(L)^* = 1$ e as relações de ortogonalidade dos símbolos 3-j,^[81] pode-se mostrar que:

$$\langle f | H_C | i \rangle^2 = \frac{e^2 \langle 4f | \phi_0 \rangle N^2}{G(2J+1)} \sum_{\ell=2,4,6} \frac{(2\ell+1) \langle \psi' J' | D^{(\ell)} | \psi J \rangle^2 (1 - \sigma_\ell)^2}{(R_L^{\ell+1})^2} \quad (2.16)$$

Os elementos de matriz reduzidos do operador tensorial $D^{(\ell)}$ são dados por:

$$\langle \psi' J' \| D^{(\ell)} \| \psi J \rangle = \langle r^\ell \rangle \langle 3 \| C^{(\ell)} \| 3 \rangle \langle \psi' J' \| U^{(\ell)} \| \psi J \rangle \quad (2.17)$$

onde $\langle r^\ell \rangle$ é o valor esperado de r^ℓ para o orbital 4f e $U^{(\ell)}$ é um operador tensorial unitário. Os elementos de matriz dos operadores tensoriais de Racah $C^{(\ell)}$ determinam os possíveis valores de ℓ , que são 2, 4 e 6. Conseqüentemente, definem, para o mecanismo monopolo- 2^ℓ polo, as regras de seleção nos números quânticos J via a relação $|J - J'| \leq \ell \leq J + J'$ (exceto $J = J' = 0$).

A existência de um mecanismo correspondente a $t=0$ e $\ell=1$ (mecanismo monopolo-dipolo) é possível devido ao efeito de mistura dos estados 4f com estados de configurações de paridades opostas, promovida pelas componentes ímpares do hamiltoniano do campo ligante, assim como na teoria das intensidades de Judd-Ofelt²¹⁻²². De acordo com esta teoria, o elemento de matriz do operador tensorial de dipolo $D(1)$ pode ser dado por:

$$\langle \psi' J' M' \| D_q^{(1)} \| \psi J M \rangle = \sum_{\lambda, t, p} (-1)^{p+q} (2\lambda + 1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p - q & p \end{pmatrix} B_{\lambda, t, p}^{e, d} \langle \psi' J' M' \| U_{p+q}^{(\lambda)} \| \psi J M \rangle \quad (2.18)$$

onde os parâmetros $B_{\lambda, t, p}^{e, d}$ são proporcionais aos parâmetros de campo ligante γ_p^t ^[87] e $\lambda = 2, 4$ e 6. Partindo das equações (2.12) e (2.18) pode-se mostrar que:

$$\langle \psi' J' \| H_C \| \psi J \rangle^2 = \frac{2e^4 \langle 4f | \phi_0 \rangle^2 N^2 (1 - \sigma_1)^2}{G(2J + 1) R_L^4} \sum_{\lambda=2, 4, 6} \Omega_\lambda^{e, d} \langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 \quad (2.19)$$

onde $\Omega_\lambda^{e, d}$ são os parâmetros de intensidade da teoria de Judd-Ofelt.^[28-29, 85-86] As regras de seleção, neste caso, são as mesmas que para o mecanismo monopolo- 2^ℓ polo.

Considerando agora, a partir da equação (2.4), os termos para $t=1$, os elementos de matriz da interação coulômbica direta serão dados por:

$$\begin{aligned} \langle f | H_c | i \rangle = e^2 \sum_{\substack{j,k,\ell \\ q,q',Q}} (-1)^\ell \left[\frac{(2\ell+3)!}{(2\ell)!2} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \ell & 1 & \ell+1 \\ q & q' & -Q \end{pmatrix} \frac{C_{-Q}^{(\ell+1)}(\mathbf{L})}{R_L^{\ell+2}} \times \\ \times \langle \psi' J' M' | D_q^{(\ell)} | \psi J M \rangle \langle \Psi_{N-1} 4f | D_q^{(\ell)} | \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle (1 - \sigma_\ell) \end{aligned} \quad (2.20)$$

O estado fundamental do ligante e o estado LMCT podem ser, convenientemente, descritos numa representação que permita a aplicação do teorema de Wigner-Eckart. Para tal, pode-se representar os estados $|\Psi_{N-1} \phi_0\rangle$ e $|\Psi_{N-1} 4f\rangle$ nas formas $|\beta_g \Gamma_g \gamma_g\rangle$ e $|\beta_{ct} \Gamma_{ct} \gamma_{ct}\rangle$, onde o conjunto de estados especificados por γ_g e γ_{ct} formam bases para as representações irredutíveis Γ_g e Γ_{ct} , respectivamente, do grupo pontual de simetria do sistema. Os símbolos β_g e β_{ct} representam números quânticos adicionais, necessários para rotular diferentes estados com iguais números quânticos Γ e γ .

Os operadores tensoriais $D_{q'}^{(\ell)}$ podem ser descritos como uma combinação linear, definida por uma transformação unitária, das componentes de um tensor $T^{(\Gamma)}$ o qual serve como base para uma representação irredutível Γ do grupo pontual do sistema, tal que $\Gamma_{ct} \subset \Gamma_g \otimes \Gamma$

$$D_{q'}^{(\ell)} = \sum_{\gamma} c_{q'\gamma} T_{\gamma}^{(\Gamma)} \quad (2.21)$$

Então, a partir do teorema de Wigner-Eckart, pode-se escrever:

$$\langle \Psi_{N-1} 4f | D_q^{(\ell)} | \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle = \sum_{\gamma b} C_{q'\gamma} (d_{\Gamma_{ct}})^{\frac{1}{2}} \langle \Gamma_{ct} \gamma_{ct} b | \Gamma \gamma \Gamma_g \gamma_g \rangle \langle \beta_{ct} \Gamma_{ct} || T^{(\Gamma)} || \beta_g \Gamma_g \rangle \quad (2.22)$$

onde o índice b é requerido se Γ_{ct} com dimensão $d_{\Gamma_{ct}}$ aparece mais que uma vez no produto direto $\Gamma_g \otimes \Gamma$.

As quantidades $\langle \Gamma_{ct} \gamma_{ct} b | \Gamma \gamma \Gamma_g \gamma_g \rangle$ são coeficientes de acoplamento simétricos análogos aos coeficientes de Clebsh-Gordan em simetria esférica (ou aos símbolos 3-j) e, assim como estes, formam uma matriz ortogonal unitária.^[81]

Substituindo a equação (2.22) na equação (2.20) elevada ao quadrado, fazendo a soma sobre as componentes M , M' , γ_g e γ_{ct} e, finalmente, dividindo pelas

degenerescências G e $(2J'+1)$, dos estados LMCT e $4f$, respectivamente, teremos o quadrado do elemento de matriz do hamiltoniano de interação H_C entre os estados doador e receptor:

$$\langle f | H_C | i \rangle^2 = \frac{e^4 N^2}{G(2J+1)} \sum_{\ell, Q} \frac{C_{-Q}^{(\ell+1)}(\mathbf{L}) C_{-Q}^{(\ell+1)}(\mathbf{L})^* (1-\sigma_\ell)^2}{(\mathbf{R}_L^{\ell+2})^2} \times \\ \times \langle \psi' J' | D_q^{(\ell)} | \psi J \rangle^2 \langle \beta_{ct} \Gamma_{ct} | T^{(\Gamma)} | \beta_g \Gamma_g \rangle^2 \quad (2.23)$$

A quantidade $e^2 \langle \beta_{ct} \Gamma_{ct} | T^{(\Gamma)} | \beta_g \Gamma_g \rangle^2$ pode ser identificada como a força de dipolo, S_{ct} , da transição de transferência de carga, $|\Psi_{N-1} \phi_0\rangle \rightarrow |\Psi_{N-1} 4f\rangle$, a qual pode ser medida espectroscopicamente.^[88] Usando o fato que $\sum_Q C_{-Q}^{(k)}(\mathbf{L}) C_Q^{(k)}(\mathbf{L}) = 1$, a equação (2.23) pode ser posta na forma

$$\langle f | H_C | i \rangle^2 = \frac{e^2 S_{ct} N^2}{G(2J+1)} \sum_{\ell=2,4,6} (\ell+1) \frac{\langle \psi' J' | D_q^{(\ell)} | \psi J \rangle (1-\sigma_\ell)^2}{(\mathbf{R}_L^{\ell+2})^2} \quad (2.24)$$

As regras de seleção nos números quânticos J estabelecidas para o mecanismo dipolo- 2^ℓ polo são, desta forma, as mesmas que aquelas para o mecanismo monopolo- 2^ℓ polo, a saber, $|J-J'| \leq \ell \leq J+J'$ (exceto $J=J'=0$).

No tratamento da contribuição dos termos correspondentes a $\ell=1$, utilizou-se duas aproximações. A primeira delas foi tomar o vetor \vec{R}_L como sendo colinear ao eixo z do sistema de coordenadas centrado no íon Ln(III) (vide Figura 4). Desta forma, somente a componente cilíndrica ($Q=0$) do operador tensorial $C^{(2)}(\mathbf{L})$ é requerida. A segunda aproximação é tomar os valores dos quadrados dos símbolos $3-j \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ q-q & 0 \end{pmatrix}$ por um valor médio que corresponde $1/15$. Desta forma, a partir das equações (2.18) e (2.20), obtém-se:

$$\langle f | H_C | i \rangle^2 = \frac{e^2 S_{ct} N^2 (1 - \sigma_1)^2}{G(2J+1)R_L^4} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda^{e,d} \langle \psi' J' | U^{(\lambda)} | \psi J \rangle^2 \quad (2.25)$$

As regras de seleção nesse caso também são $|J - J'| \leq \ell \leq J + J'$ (exceto $J = J' = 0$).

Para interação de troca correspondente a $t=1$ na equação (2.7) foram considerados apenas os termos correspondentes a $\ell = 0$. Neste caso, o hamiltoniano de troca reduz-se a

$$H'_{ex} = -2 \frac{e^2}{R_L^2} \sum_{k,q,m} (-1)^{1-q'+m} C_{-q'}^{(1)}(L) S_{m k} C_q^{(1)}(k) s_{-m}(k) (1 - \sigma_0) \quad (2.26)$$

Tomando \vec{R}_L colinear ao eixo z do sistema de coordenadas centrado no íon Ln(III) e usando o teorema Wigner-Eckart pode-se mostrar que:

$$\begin{aligned} \langle f | H'_{ex} | i \rangle = & \frac{2e^2(1-\sigma_0)^2}{R_L^2} \sum_m (-1)^{m+J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M & m & M \end{pmatrix} \langle \psi' J' | S | \psi J \rangle \times \\ & \times \langle \Psi_{N-1} 4f | \sum_k r_k C_0^{(1)}(k) s_{-m}(k) | \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.27)$$

Tomando o quadrado da equação (2.27) e efetuando a soma sobre M, M' e dividindo por $(2J'+1)G$, obtém-se:

$$\langle f | H'_{ex} | i \rangle^2 = \frac{4e^4(1-\sigma_0)^2}{3R_L^4(2J+1)} \langle \psi' J' | S | \psi J \rangle^2 \sum_m \langle \Psi_{N-1} 4f | \sum_k r_k C_0^{(1)}(k) s_{-m}(k) | \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle^2 \quad (2.28)$$

O elemento de matriz reduzido do operador de spin, S, para o íon lantanídeo estabelece as seguintes regras de seleção: $J - J' = 0, \pm 1$ (exceto, $J = J' = 0$). Tais regras de seleção são complementares àquelas obtidas para interação coulombiana direta. Desta forma, dentro do limite de validade das aproximações supracitadas, a última

parcela a direita na equação (2.9), a qual corresponde à interferência entre H_C e H_{ex} , é nula.

De acordo com os resultados acima, a taxa de transferência de energia entre um estado $4f$ e um estado LMCT é dada por:

$$W_{ET} = W_{ET}^C = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_{N-1} 4f | \langle \psi' J' M' | \frac{1}{2} H_C | \psi J M \rangle | \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle \right|^2 F \quad (2.29)$$

se $|J - J'| \leq \ell \leq J + J'$ (exceto $J = J' = 0$; $\ell = 2, 4$ e 6), ou

$$W_{ET} = W_{ET}^{ex} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_{N-1} 4f | \langle \psi' J' M' | H'_{ex} | \psi J M \rangle | \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle \right|^2 F \quad (2.30)$$

se $J - J' = 0, \pm 1$ (exceto, $J = J' = 0$).

Substituindo as equações (2.16), (2.17), (2.19), (2.24) e (2.25) dentro da equação (2.29), obtém-se:

$$W_{ET}^C = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 F}{G(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \omega_{\lambda}^{CT} \langle \psi' J' | U^{(\lambda)} | \psi J \rangle^2 \quad (2.31)$$

onde,

$$\begin{aligned} \omega_{\lambda}^{CT} = \langle r^{\lambda} \rangle^2 \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 & \left(\frac{(2\lambda + 1) e^4 \langle 4f | \phi_0 \rangle^2}{(R_L^{\lambda+1})^2} + \frac{(\lambda + 1) e^2 S_{CT}}{(R_L^{\lambda+2})^2} \right) + \\ & + 2\Omega_{\lambda}^{ed} (1 - \sigma_1)^2 \left(\frac{e^4 \langle 4f | \phi_0 \rangle^2}{R_L^4} + \frac{e^2 S_{CT}}{R_L^6} \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

correspondente à transferência de energia entre o íon Ln(III) e o estado LMCT, devido à interação coulômbica. A partir das equações (2.28) e (2.30), obtém-se:

$$W_{ET}^{ex} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^4}{R_L^4} \frac{(1 - \sigma_0)^2}{(2J+1)} F \langle \psi' J' | S | \psi J \rangle^2 \sum_m \langle \Psi_{N-1} 4f | \sum_k r_k C_0^{(1)} S_{-m}^{(1)}(k) | \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle^2 \quad (2.33)$$

que é a taxa de transferência de energia entre o íon Ln(III) e o estado LMCT, devida a interação de troca.

Assumindo que a largura de banda a meia altura para a transição $|\psi'J'\rangle \leftarrow |\psi J\rangle$ é muito menor que para a banda de transferência de carga, pode-se mostrar que o fator F pode ser dado por ^[89]

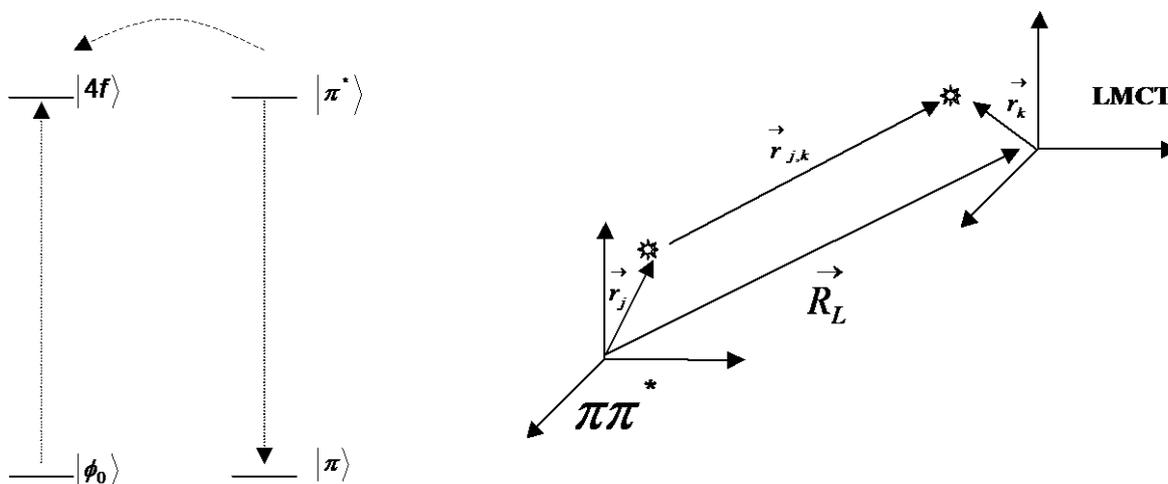
$$F = \frac{1}{\hbar\gamma_{CT}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\Delta}{\hbar\gamma_{CT}}\right)^2 \ln 2\right] \quad (2.34)$$

onde γ_{CT} é a largura de banda a meia altura da banda de transferência de carga e Δ é a diferença de energia entre os estados doador e receptor.

2.1.2 Transferência de energia entre um estado excitado do ligante e um estado LMCT: caso 2.

O problema da transferência de energia intramolecular entre estados excitado do ligante e o estado de transferência de carga LMCT foi tratado, no presente trabalho, via consideração de estados determinantis de dois elétrons. O diagrama de níveis de energia e o sistema de coordenadas utilizado no modelo são mostrados na Figura 5.

Figura 5 - estrutura de níveis de energia e sistemas de coordenadas eletrônicas adotados na descrição do processo de transferência de energia ligante-LMCT.



Fonte: O autor (2005).

Os índices j referem-se a elétrons do estado LMCT em um sistema de coordenadas centrado no seu baricentro, enquanto os índices k referem-se a elétrons do ligante em um sistema de coordenadas localizado no baricentro de um estado excitado do ligante. Os estados determinantis inicial e final podem ser descritos, respectivamente, como:

$$|i\rangle = \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cc} \pi^*(1) & \bar{\phi}_0(2) \\ \pi^*(1) & \bar{\phi}_0(2) \end{array} \right\rangle_{\mp} \\ \left| \begin{array}{cc} \bar{\pi}^*(1) & \phi_0(2) \\ \bar{\pi}^*(1) & \phi_0(2) \end{array} \right\rangle_{\mp} \end{array} \right\} \quad (2.35)$$

e

$$|f\rangle = \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cc} \pi(1) & 4f(2) \\ \pi(1) & 4f(2) \end{array} \right\rangle_{\mp} \\ \left| \begin{array}{cc} \bar{\pi}(1) & 4f(2) \\ \bar{\pi}(1) & 4f(2) \end{array} \right\rangle_{\mp} \end{array} \right\} \quad (2.36)$$

onde ϕ_0 , π e π^* são orbitais moleculares do ligante e $4f$ é um orbital atômico. O sinal positivo é utilizado para um estado singleto enquanto o negativo é utilizado para um estado tripleto de componente $S_z = 0$. Pela presente abordagem, a interação de troca é convenientemente levada em conta sem a necessidade de usar operadores de troca da equação (2.5). Como poderá ser visto adiante, tal procedimento simplifica enormemente o problema (caso 2), ainda que mantenha, sem perda de generalidade, as informações físicas relevantes.

Dado que o hamiltoniano H_C não contém operadores de spin, os elementos de matriz de interesse são:

$$\langle f|H_C|i\rangle = \langle \pi(1)|\langle 4f(2)|H_C|\phi_0(2)\rangle|\pi^*(1)\rangle \pm \langle \pi(1)|\langle 4f(2)|H_C|\pi^*(2)\rangle|\phi_0(1)\rangle \quad (2.37)$$

Exceto pelos fatores de blindagem, o hamiltoniano H_C é o mesmo da equação (2.4), com a soma sobre as nuvens eletrônicas restrita a interação de dois elétrons. A diferença mais relevante em relação ao caso 1 é que, no presente caso, o termo isotrópico, correspondente a $\ell = 0$ e $t = 0$. Naturalmente, este termo corresponde à contribuição mais relevante para os elementos de matriz na equação (2.37). Desta

forma, como os estados π e π^* são ortogonais *a priori*, pode-se mostrar que esses elementos de matriz se reduzem a

$$\langle f | H_C | i \rangle = \pm \frac{e^2}{R_L} \langle 4f | \pi^* \rangle \langle \phi_0 | \pi \rangle \quad (2.38)$$

Finalmente, substituindo a equação (2.38) na equação (2.8) obtém-se a taxa de transferência de energia entre um estado excitado do ligante e um estado LMCT como:

$$W_{ET}^L = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^4}{R_L^2} \langle 4f | \pi^* \rangle^2 \langle \phi_0 | \pi \rangle^2 F \quad (2.39)$$

O fator F na equação (2.39) difere do fator F na equação (2.34), pelo fato de as larguras de banda a meia altura de ambos os estados doador e receptor serem da mesma ordem. Neste caso, tal fator será dado aproximadamente por:^[89]

$$F = \frac{\ln 2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\hbar^2 \gamma_L \gamma_{CT}} \left\{ \left[\left(\frac{1}{\hbar \gamma_{CT}} \right)^2 + \left(\frac{1}{\hbar \gamma_L} \right)^2 \right] \ln 2 \right\}^{\frac{1}{2}} \times \exp \left(\frac{1}{4} \frac{\left(\frac{2\Delta}{(\hbar \gamma_L)^2} \ln 2 \right)^2}{\left[\left(\frac{1}{\hbar \gamma_{CT}} \right)^2 + \left(\frac{1}{\hbar \gamma_L} \right)^2 \right] \ln 2} - \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right) \quad (2.40)$$

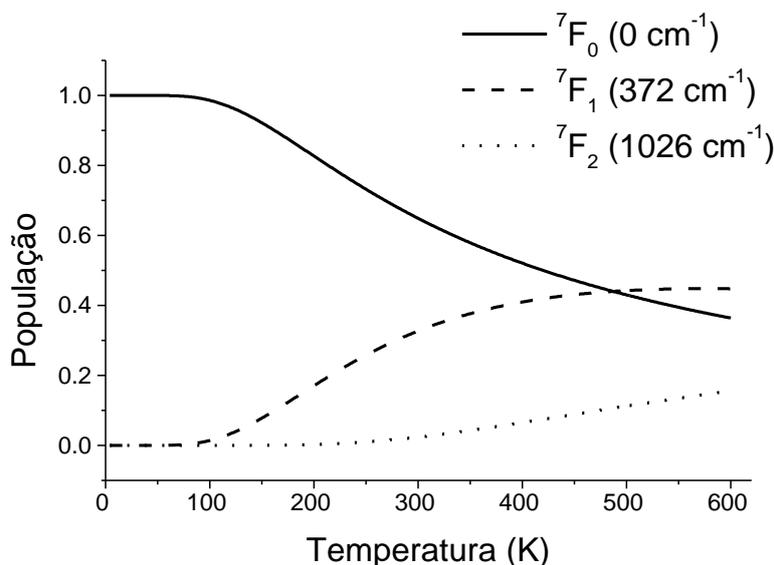
onde $\hbar \gamma_L$ e $\hbar \gamma_{CT}$ são as larguras de banda a meia altura para as transições intraligante e de transferência de carga, respectivamente. Δ é a diferença de energia entre o estado excitado intraligante e o estado LMCT.

2.1.3 Casos especiais da relaxação das regras de seleção para o processo de transferência de energia Ln(III)-LMCT : população térmica de estados excitados e mistura dos “Js”.

Na seção 2.1.1 foram obtidas as regras de seleção, determinadas pelo modelo em desenvolvimento no presente trabalho, para o processo de transferência de energia envolvendo estados 4f do íon Ln(III) e estados de transferência de carga LMCT. Tais regras são estritamente restritivas no limite de validade dos íons Ln(III) encontrarem-se inicialmente todos no mesmo estado quântico e, ademais, este poder ser “bem rotulado” pelo número quântico J.

A uma dada temperatura, entretanto, um sistema molecular (ou atômico) pode ser, geralmente, descrito por uma superposição incoerente de estados termicamente povoados, sendo estes rotulados por “bons números quânticos” distintos. Na Figura 6, como exemplo, são mostradas as populações dos três primeiros níveis de energia do íon Eu(III), que é o de maior interesse para o presente trabalho, em função da temperatura.

Figura 6 - população relativa dos três primeiros níveis de energia do íon Eu(III) em função da temperatura. As energias relativas destes níveis foram obtidas da referência [88].



Fonte: O autor (2005).

Conforme se pode observar na Figura 6, no caso especial do íon Eu(III), o efeito de população térmica não é desprezível a temperatura ambiente ou a altas temperaturas. Tal efeito poderia justificar, por exemplo, o processo de transferência de energia LMCT $\rightarrow {}^5D_0$ ou LMCT $\rightarrow {}^5D_3$ que, a princípio, violaria as regras de seleção descritas na seção 2.1.1. Neste caso, ao invés do nível fundamental 7F_0 , o nível de partida do íon Eu(III) a ser considerado seria o 7F_1 . No entanto, a taxa calculada deverá necessariamente ser ponderada pela população térmica deste nível que a temperatura ambiente, em particular, é da ordem de 30% (vide Figura 6).

Um outro fenômeno importante que pode relaxar as regras de seleção descritas acima é a “mistura dos Js” promovida pelo campo ligante. Um caso típico de fenômeno explicado pelo efeito de “mistura dos Js” é a banda de emissão correspondente transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ que, apesar de ser proibida pelos mecanismos descritos no capítulo 1 desta tese, aparece, com uma intensidade consideravelmente alta, no espectro de luminescência de muitos complexos do íon Eu(III) (por exemplo, na maioria dos compostos a serem descritos nesta tese). Este fato pode ser explicado, nos casos em que essa transição é permitida por simetria, pela mistura do nível 7F_0 com as componentes do nível 7F_2 . Neste caso, o nível fundamental do íon Eu(III) pode ser aproximadamente descrito por:²⁶

$$|({}^7F_{00})\rangle = |{}^7F_{00}\rangle + \sum_M C_M |{}^7F_{2M}\rangle \quad (2.41)$$

onde, a partir da teoria de perturbação independente do tempo,²⁷ os coeficientes C_M podem ser dados por:

$$C_M = \frac{\langle {}^7F_{2M} | H_{CL} | {}^7F_{00} \rangle}{E({}^7F_{2M}) - E({}^7F_{00})} \quad (2.42)$$

onde H_{CL} é o hamiltoniano do campo ligante descrito na equação (1.10) e o denominador corresponde a diferença de energia entre os microestados do nível 7F_2 e aquele do nível 7F_0 .

Apesar de o modelo desenvolvido nesta tese partir do pressuposto que os Js são bons números quânticos, o efeito de mistura dos Js pode ser facilmente incorporado, a partir da equação (2.40), ou similares. Esse efeito pode ser usado para descrever os processos de transferência de energia $\text{LMCT} \rightarrow {}^5\text{D}_0$ ou $\text{LMCT} \rightarrow {}^5\text{D}_3$, de uma alternativa àquele mecanismo que envolve a população térmica do nível ${}^7\text{F}_1$, discutido anteriormente.

Com base na discussão acima, ambos os efeitos de população térmica e da “mistura dos Js” devem ser levados em conta nos casos em que os processos de transferência de energia $\text{Ln(III)} \leftrightarrow \text{LMCT}$ forem proibidos pelas regras de seleção derivadas na seção 2.1. Tal consideração, segundo nossa interpretação, amplia o leque de aplicação do modelo desenvolvido aqui, ao passo que corrige, pelo menos em parte, limitações oriundas de seus pressupostos.

2.2 APLICAÇÕES DO MODELO NO ESTUDO DE CASOS TÍPICOS DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM O ÍON Eu(III) .

As equações de taxas desenvolvidas acima podem ser utilizadas no estudo detalhado do rendimento quântico de emissão em compostos com íons lantanídeos em função das posições energéticas relativas entre os estados LMCT e os outros estados. A importância deste estudo reside, principalmente, no estabelecimento dos mecanismos de supressão de luminescência devido à presença de estados de transferência de carga. Foram analisados, inicialmente, casos típicos de compostos de coordenação com íons Eu(III) . Nossa análise foi dividida em três casos, a saber:

Caso 1) Considerou-se apenas os processos de transferência e retrotransferência de energia entre os estados 4f do íon lantanídeo e os estados LMCT.

Caso 2) Considerou-se apenas os processos de transferência e retrotransferência de energia entre os estados excitados dos ligantes e os estados LMCT.

Caso 3) Considerou-se tanto os processos de transferência e retrotransferência de energia entre os estados 4f do íon lantanídeo e os estados LMCT quanto os processos de

transferência e retrotransferência de energia entre os estados excitados dos ligantes e os estados LMCT.

Esta análise, em princípio, pode ajudar na resposta de importantes questões referentes à espectroscopia de compostos de coordenação com íons lantanídeos que apresentem estados de transferência de carga, tais como: qual o principal mecanismo de supressão da luminescência?; em quais situações a presença de uma banda de transferência de carga intensifica ou suprime a luminescência ?, entre outras.

Para tratarmos os três casos acima, foi considerado um composto de coordenação típico do íon Eu(III). As energias e as funções de onda dos estados 4f neste íon foram consideradas como sendo as do íon livre no acoplamento intermediário. Os níveis excitados oriundos da configuração 4f⁶ considerados foram ⁵D₄ (27600 cm⁻¹), ⁵G₆ (26750 cm⁻¹), ⁵L₆ (25325 cm⁻¹), ⁵D₃ (24355 cm⁻¹), ⁵D₂ (21500 cm⁻¹), ⁵D₁ (19000 cm⁻¹) e ⁵D₀ (17300 cm⁻¹). Os ligantes foram considerados como sistemas de camada fechada, quando no estado fundamental, e com primeiro estado tripleto, T, posicionado a 20000 cm⁻¹ e primeiro estado excitado singleto S₁ posicionado a 30000 cm⁻¹ com respeito ao singleto fundamental S₀. Estes valores são representativos para muitos ligantes comumente usados como antenas, tais como β-dicetonatos, carboxilatos aromáticos e heterobiaris.^[92]

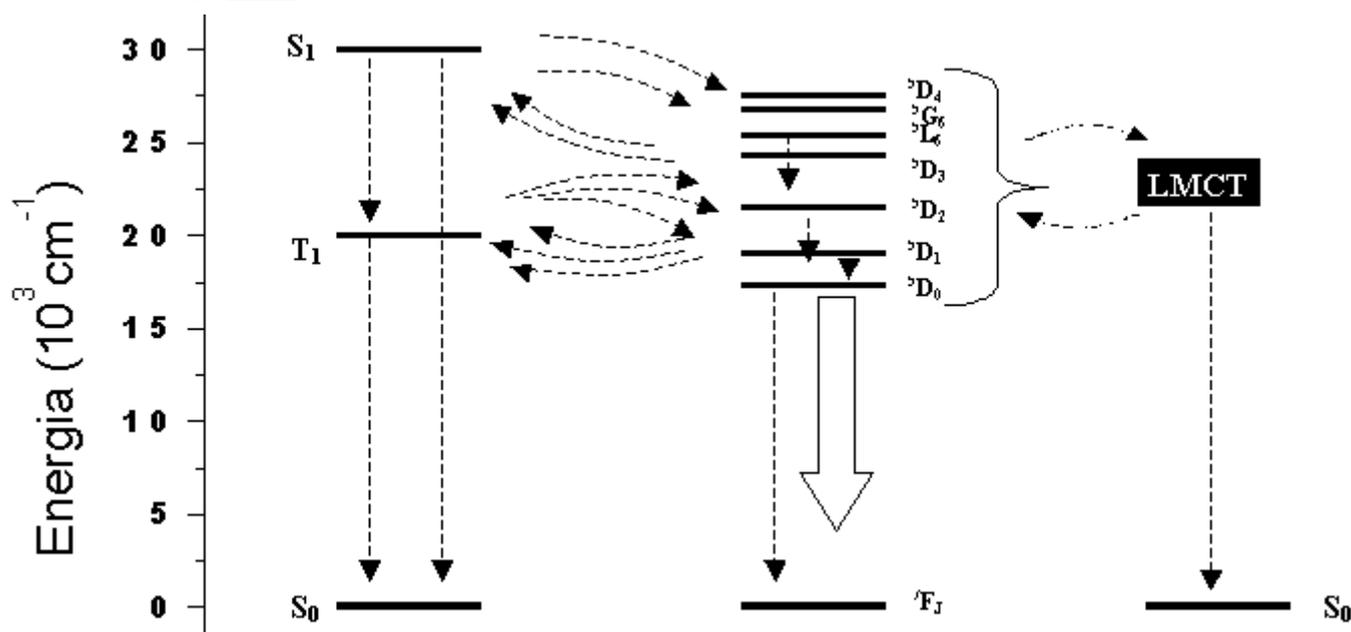
Os valores das taxas de transição (radiativa e não radiativa) foram escolhidos de acordo com valores típicos que tem sido usados em muitos casos específicos.^[78] Os valores das taxas de decaimento considerados para os ligantes foram 10⁸ s⁻¹ para o cruzamento intersistema S₁→T, e 10⁶ s⁻¹ para o cruzamento T→S₀ e para conversão interna S₁→S₀. Taxas não radiativas no íon lantanídeo foram tomadas como 10⁶ s⁻¹, exceto para o nível ⁵D₀ para o qual o valor de 10³ s⁻¹ foi considerado, devido ao grande *gap* de energia entre este nível e os multipletos ⁷F_J. Exceto para as transições ⁵D₀→⁷F_J, para as quais considerou-se uma taxa radiativa total da ordem 10³ s⁻¹, foram desprezados todos os decaimentos radiativos. A taxa de decaimento para o estado LMCT foi de 10⁸ s⁻¹ em concordância com evidências que mostram que esta deve ser superior a 10⁷ s⁻¹.^[77]

As taxas de transferência de energia entre o íon Eu(III) e os estados excitados do ligante foram calculadas de acordo com os métodos descritos no capítulo 1, assumindo um R_L igual a 4 Å, correspondendo a um valor típico para muitos complexos com β-dicetonatos, por exemplo.^[14]

As taxas de transferência de energia envolvendo o estado LMCT e o ligante foram calculadas usando a equação (2.39) (caso 2) e a taxa de transferência de energia envolvendo o estado LMCT e o íon Ln(III) foram calculadas usando as equações (2.31) e (2.33) (caso 1). As regras de seleção nos “Js” derivadas na seção 2.11 estabelecem que, para o íon Eu(III), as taxas de transferência de energia envolvendo o nível 5D_0 que é o principal nível emissor, e o 5D_3 , que é importante no processo de supressão térmica da luminescência envolvendo estados LMCT em muitos sólidos,^[77] são nulas. Entretanto, em conformidade à discussão desenvolvida em 2.1.3, os efeitos de população térmica e mistura dos “Js” promovida pelo campo ligante podem relaxar as regras de seleção em questão. Por meio de estimativas numéricas, verificou-se que a contribuição do efeito de população térmica do nível 7F_1 é, a temperatura ambiente, apenas ligeiramente maior que a contribuição da mistura dos “Js” entre o 7F_0 e o 7F_2 . Por esta razão, ambas as contribuições foram consideradas nos cálculos realizados na presente análise.

Na Figura 7 é mostrado um diagrama esquemático de níveis de energia utilizado para o estudo do caso 1, correspondente ao processo de transferência de energia Ln(III)-LMCT.

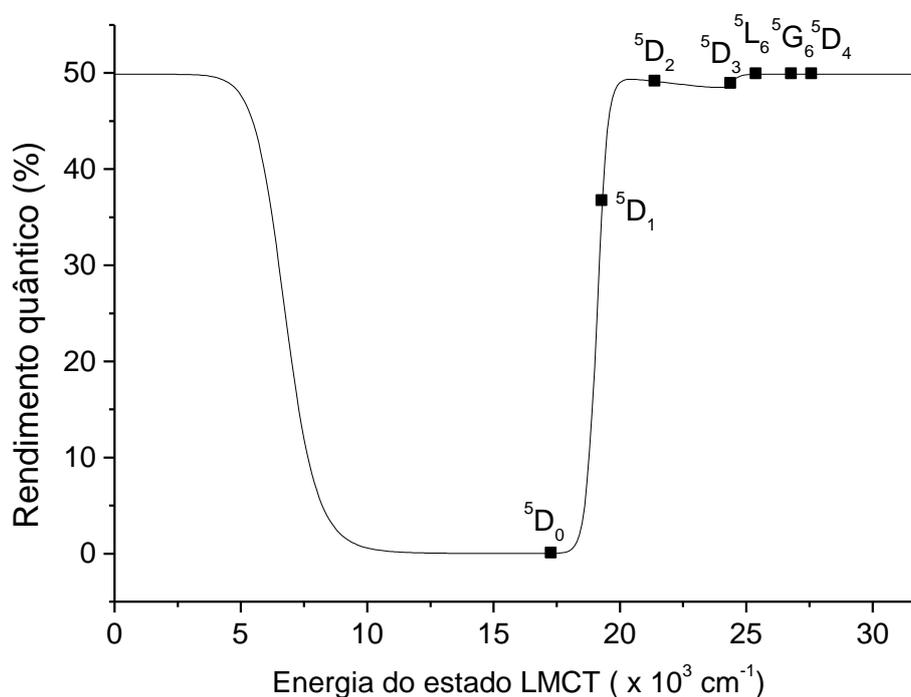
Figura 7 - digrama representativo dos níveis de energia e dos processos considerados na análise do rendimento quântico de um típico composto de coordenação de Eu(III) que apresenta banda de transferência de carga-caso 1.



Fonte: O autor (2005).

Resolvendo-se o sistema de equações de taxas correspondente aos processos indicados na Figura 7, no regime estacionário, foi possível calcular o rendimento quântico de emissão do principal nível emissor do íon Eu(III), considerando-se os processos de transferência de energia entre os níveis de energia do íon e a banda LMCT. Na Figura 8, é mostrado o rendimento quântico de emissão do Eu(III) em função da posição energética da banda de transferência de carga.

Figura 8 - rendimento quântico de emissão calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga para o caso 1.



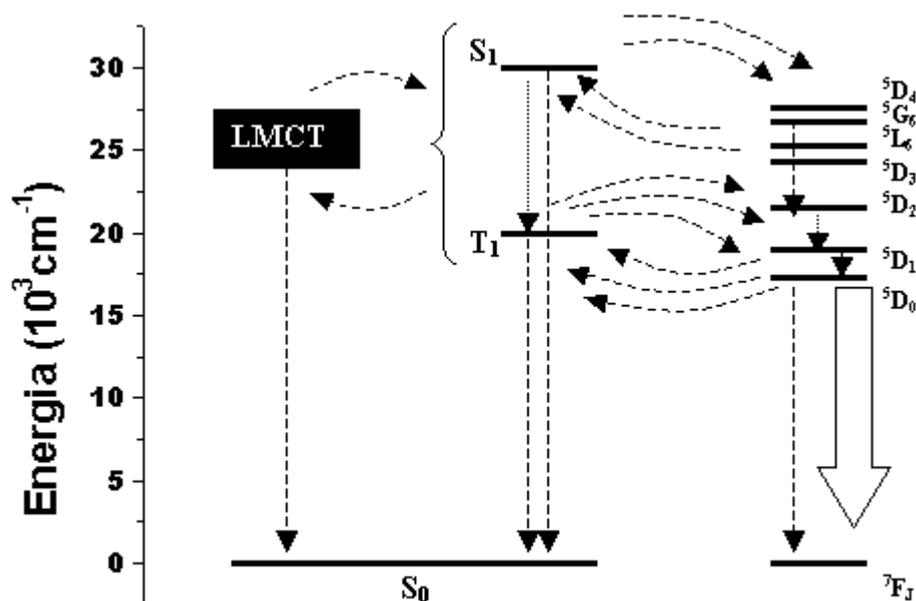
Fonte: O autor (2005).

Como se pode observar na Figura 8, o processo de supressão da luminescência devido à transferência de energia Eu(III)- LMCT é altamente dependente da posição energética da banda de transferência de carga. Cada um dos máximos locais observados na Figura 8 ocorre em energias ligeiramente superiores às dos níveis de energia 4f indicados. Nestas circunstâncias, o processo de transferência de energia da banda LMCT para estes níveis é favorecido. Entretanto, quando a banda LMCT encontra-se em energia mais baixa que a destes níveis, ocorre o esgotamento populacional dos mesmos levando ao processo de supressão.

Há uma região de energia, aproximadamente, entre 18000 cm^{-1} e 10000 cm^{-1} , na qual o processo de supressão da luminescência é extremamente alta, correspondendo à exaustão populacional dos 5D_0 e 5D_1 . Quando banda LMCT encontra-se abaixo de aproximadamente 8000 cm^{-1} , no entanto, a diferença de energia entre esta e o nível 5D_0 é tão grande que praticamente não ocorre transferência de energia. Nessas condições, assim como na situação em que a banda LMCT encontra-se acima do nível 5D_4 , o rendimento quântico de emissão do íon Eu(III) equivale ao de um complexo com estados LMCT ausentes.

O diagrama esquemático de níveis de energia utilizado para o estudo do caso 2 que corresponde ao processo de transferência de energia ligante-LMCT é mostrado na Figura 9. Neste caso, a taxa de transferência de energia intramolecular, dada pela equação (2.39), depende de dois tipos de integral de *overlap*. O integral de *overlap* envolvendo orbitais 4f pode ser calculado a partir de métodos desenvolvidos previamente,^[78] enquanto o *overlap* envolvendo os dois orbitais moleculares intraligantes requereria tratamento mais detalhado. A transição $\pi^* \rightarrow \pi$, freqüentemente, ocorre em regiões do ligante mais afastadas do íon central, como, por exemplo, em anéis aromáticos não ligados diretamente a este,^[14,78,93] enquanto espera-se que o orbital molecular ϕ_0 que participa na composição do estado LMCT seja mais próximo do íon. Estimativas grosseiras para ligantes típicos indicam que o *overlap* $\langle \phi_0 | \pi \rangle$ deve assumir valores entre 0,01 e 0,1. Por esta razão, na ausência de metodologias *ab initio* sofisticadas e aplicáveis ao cálculo dessas integrais no contexto do presente trabalho, consideramos como os valores 0,01, 0,05 e 0,1 como testes. Conforme será visto adiante, as principais conclusões para o caso 2 serão independentes dos valores escolhidos.

Figura 9 - digrama representativo dos níveis de energia e dos processos considerados na análise do rendimento quântico de um típico composto de coordenação de Eu(III) que apresenta banda de transferência de carga-caso 2.

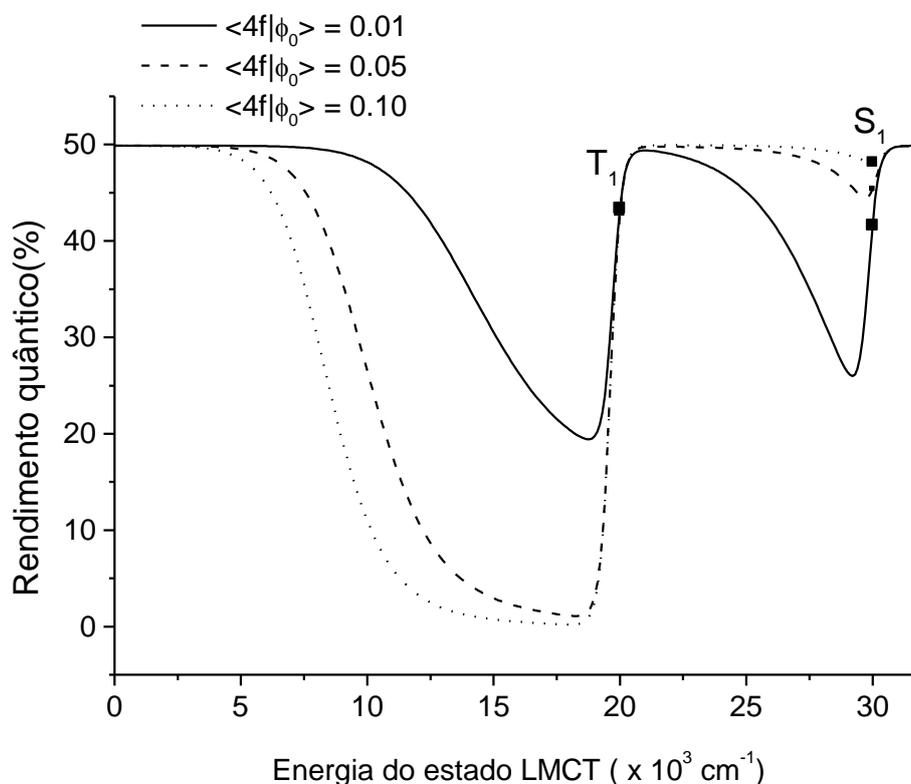


Fonte: O autor (2005).

O diagrama da Figura 9 foi utilizado na construção dos sistemas de equações de taxas a partir de cujas resoluções pôde-se determinar o rendimento quântico de emissão do principal nível emissor do íon Eu(III) em função da posição energética da banda LMCT. O mesmo é mostrado na Figura 10.

Assim como no caso 1, o processo de supressão da luminescência devido à transferência de energia ligante-LMCT é altamente dependente da posição energética da banda de transferência de carga. Neste caso, observa-se a ocorrência de um máximo local quando a banda LMCT encontra-se numa região entre o estado tripleto T e o singleto S_1 . Esse máximo está associado ao aumento da população do nível tripleto T, partindo do qual ocorrem, no complexo considerado em nossa análise e na maioria dos reportados na literatura, os processos de transferência de energia Ligante→Eu(III) mais importantes para o fenômeno da luminescência.

Figura 10 - rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga para o caso 2. Foram considerados $\langle\phi_0|\phi_\pi\rangle = 0,01, 0,05$ e $0,10$.



Fonte: O autor (2005).

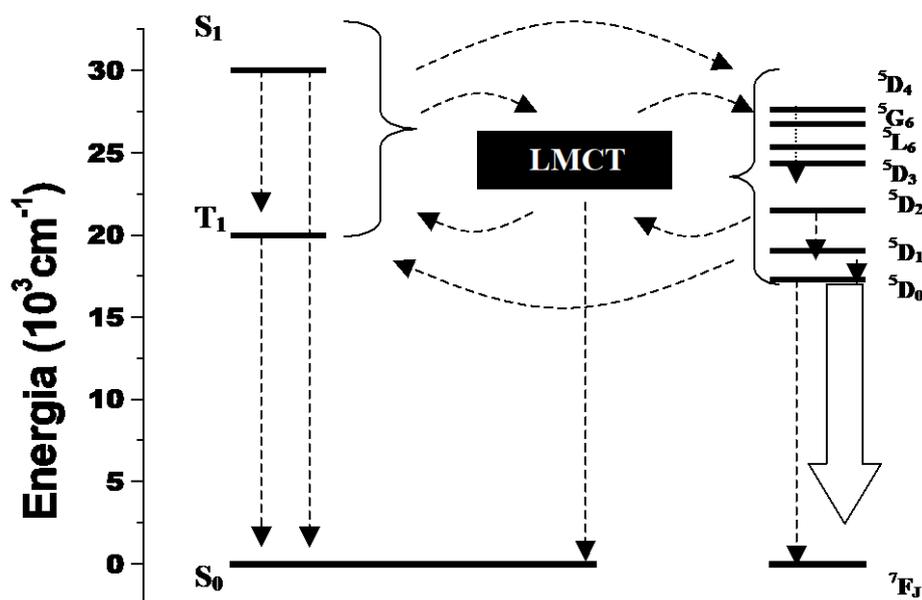
Quando a banda LMCT encontra-se muito próxima ao nível singlete S_1 , a transferência de população do mesmo para esta banda é tão efetiva que o mesmo não consegue popular efetivamente o nível T via cruzamento intersistema. Nesta circunstância, ocorre supressão na luminescência. Este processo de supressão, devido à transferência de energia $S_1 \rightarrow \text{LMCT}$, parece ser mais importantes para baixos valores de $\langle\phi_0|\phi_\pi\rangle$. À medida que a banda LMCT se afasta do nível S_1 e se aproxima do nível T, ocorre, inicialmente, uma diminuição da taxa de transferência $S_1 \rightarrow \text{LMCT}$ e um aumento da taxa de transferência $\text{LMCT} \rightarrow \text{T}$ fazendo com que haja um aumento na população do tripleto T tanto devido ao aumento desta taxa quanto devido ao cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow \text{T}$. Entretanto, ocorre também um aumento na taxa de retrotransferência $\text{T} \rightarrow \text{LMCT}$.

Quando a banda LMCT se aproxima do estado tripleto, a partir do ponto correspondente ao máximo local no rendimento quântico, o processo de

retrotransferência $T \rightarrow \text{LMCT}$ passa a competir com os processos de cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T$ e de transferência $\text{LMCT} \rightarrow T$, ocasionando uma supressão na luminescência do complexo. Quando a banda se encontra ligeiramente acima do estado tripleto, ocorre um máximo local no rendimento quântico devido ao grande aumento da taxa $\text{LMCT} \rightarrow T$. Ocorre uma supressão completa da luminescência do complexo quando a banda se encontra ligeiramente abaixo do estado tripleto. À medida que a banda LMCT se afasta do estado tripleto T a diminuição da taxa $\text{LMCT} \rightarrow T$ faz com que haja um aumento no rendimento quântico até o valor correspondente a um complexo que não apresente estados LMCT .

Para o estudo do caso 3 que engloba tanto os processos de transferência ligante $\rightarrow \text{LMCT}$ quanto os processos $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{LMCT}$, utilizou-se o diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 11

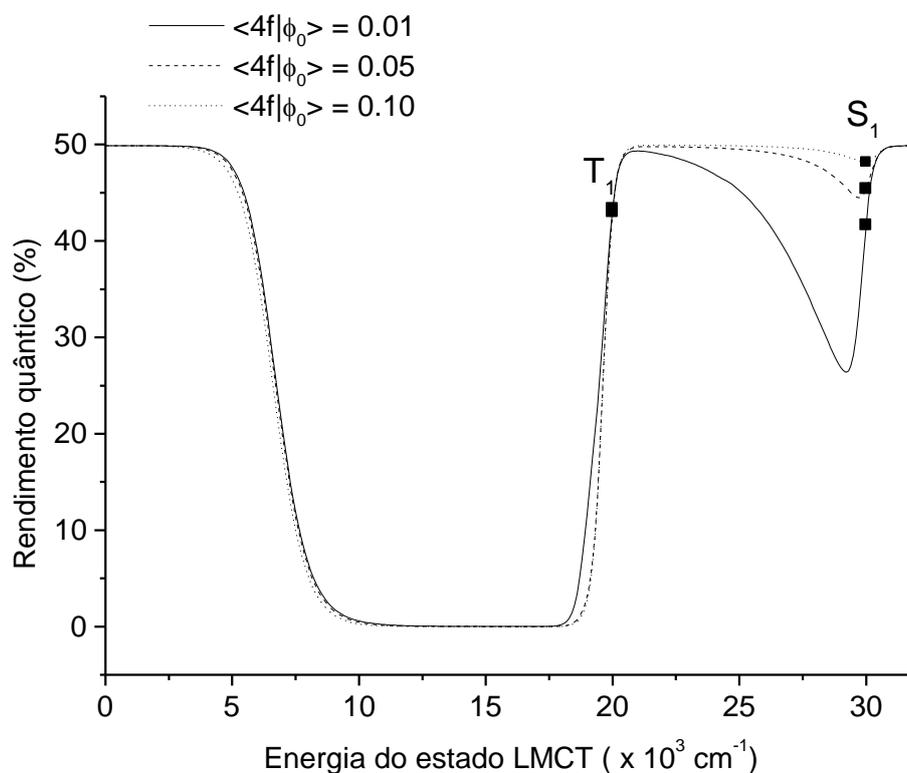
Figura 11 - digrama representativo dos níveis de energia e dos processos considerados na análise do rendimento quântico de um típico composto de coordenação de Eu(III) que apresenta banda de transferência de carga-caso 3.



Fonte: O autor (2005).

O rendimento quântico em função da posição energética da banda de transferência de carga, calculado a partir da resolução dos sistemas de equações de taxas construídos a partir do diagrama da Figura 11, é mostrado na Figura 12.

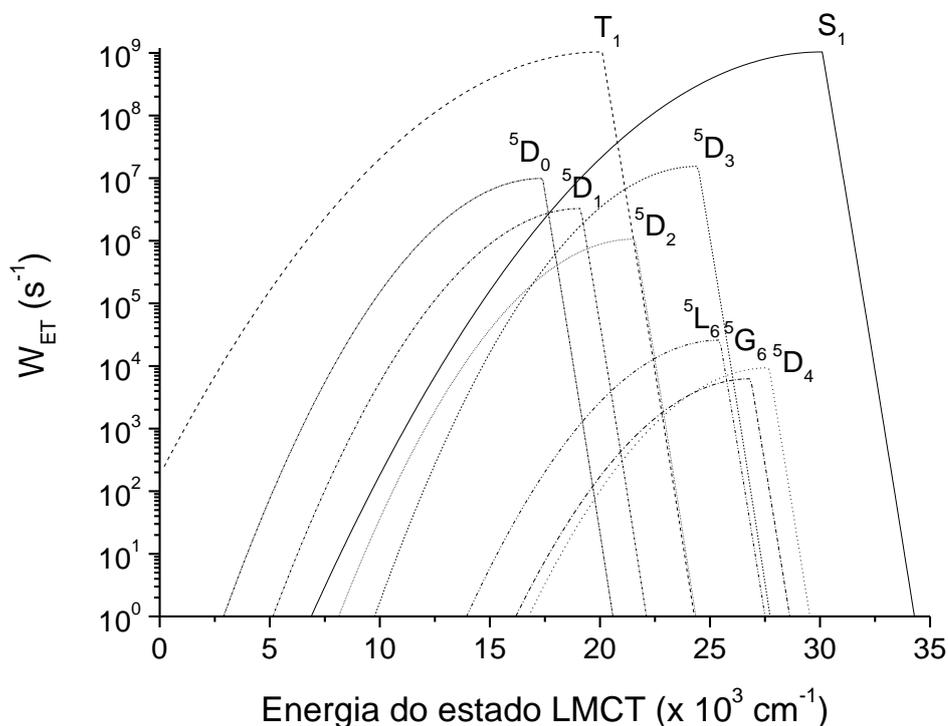
Figura 12 - rendimento quântico calculado em função da posição energética da banda de transferência de carga para o caso 3. Foram considerados $\langle\phi_0|\phi_\pi\rangle = 0.01, 0.05$ e 0.10 .



Fonte: O autor (2005).

Como se pode observar, existe grande semelhança entre a Figura 12 e a 10. Esta semelhança evidencia que o processo de transferência de energia Ligante-LMCT seja mais importante que o processo íon lantanídeo -LMCT no processo de luminescência de compostos de coordenação com estes íons. Tal evidência também pode ser verificada analisando a dependência das taxas de transferência de energia ligante-LMCT e Eu(III)-LMCT com a posição energética da banda LMCT, conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13 - taxas de transferência de energia em função da energia relativa do estado LMCT. Para ambos os níveis doadores dos ligantes foram considerados $\langle \phi_0 | \phi_\pi \rangle = 0.01$.



Fonte: O autor (2005).

Como se pode observar na Figura 13, as taxas de transferência de energia $S_1 \rightarrow LMCT$ e $T \rightarrow LMCT$ são muito superiores às taxas de transferência de energia partindo dos estados 4f para banda LMCT. Este resultado mostra que o principal mecanismo de supressão da luminescência em muitos compostos de coordenação com íons Eu(III) (e provavelmente com os demais íons lantanídeos) devido à presença de estados LMCT, possa ser via transferência de energia não radiativa Ligante-LMCT.

Os resultados da análise teórica dos casos 2 e 3 poderão ser levados em conta tanto na interpretação de resultados de estudos espectroscópicos em compostos de coordenação com íons lantanídeos com bandas de transferência de carga quanto no *design* de eficientes compostos luminescentes com estes íons. Já a análise do caso 1 pode ser levada em conta, por exemplo, no estudo espectroscópico de compostos luminescentes com íons lantanídeos nos quais não existam a participação de estados excitados dos ligantes nos processos de luminescência, tais como muitos sólidos cristalinos e vidros.

Na análise realizada no presente capítulo, o problema da supressão da fotoluminescência termicamente induzida (*thermal quenching*) não foi tratado. A dificuldade deste tratamento reside no fato de as equações (2.34) e (2.40) não possuírem dependência explícita com a temperatura. Este problema será discutido no próximo capítulo.

3 UMA PROPOSTA PARA DESCRIÇÃO DE PROCESSOS DE SUPRESSÃO TÉRMICA DA FOTOLUMINESCÊNCIA MEDIADA POR ESTADOS LMCT

Uma das principais características do processo de supressão da luminescência envolvendo estados de transferência de carga, o problema central abordado nesta tese, é a sua dependência com a temperatura. Na abordagem dos processos de transferência de energia envolvendo os estados LMCT desenvolvida no capítulo anterior, assim como na abordagem geral do problema da transferência de energia ligante-íon lantanídeo desenvolvida em trabalhos anteriores,^[94] a dependência das taxas de transferência de energia com a temperatura tem sido descrita por duas contribuições. Uma delas corresponde à população térmica dos primeiros estados excitados, por exemplo, os do 7F_1 no caso do íon Eu(III), promovendo o relaxamento das regras de seleção nos números quânticos “Js”, conforme discutido na seção 2.1.3. A outra é devida ao fator $\exp(-\Delta E/kT)$ pelo qual as taxas são multiplicadas, apenas quando o nível receptor encontra-se a uma energia correspondente ao valor ΔE acima do nível doador (retrotransferência), implicando, nesses casos, o surgimento de uma barreira térmica. ^[14, 94-95]

Essa descrição, apesar de ter se mostrado útil e pertinente para descrição de um número expressivo de casos, incluindo alguns tratados nesta tese, não é completa e, segundo nosso julgamento, o problema merece atenção. Este reside no fato de a dependência com a temperatura das integrais de *overlap* entre as formas de linha de estados doadores e receptores, que aparecem nas equações (1.27), (2.34) e (2.40), designadas aqui por F , não ser explícita. Tal dependência estaria na largura de banda dos estados eletrônicos localizados sobre os ligantes (ou do estado LMCT) para a qual, em todas as aplicações das quais temos conhecimento, tem sido assumido um valor constante em torno de 3000 cm^{-1} .^[94-95]

Nesse contexto, como pertence às nossas aspirações descrever o processo de supressão da luminescência termicamente induzida via estados LMCT, doravante designado por ST/LMCT, sentimos-nos motivados a buscar outras aproximações para aquelas integrais de *overlap* espectral. Assim como foi feito no capítulo 2 para o tratamento da parte eletrônica, dividimos o problema tratado aqui em dois casos: transferência de energia íon Ln(III) → LMCT (caso 1) e Ligante → LMCT (caso 2) .

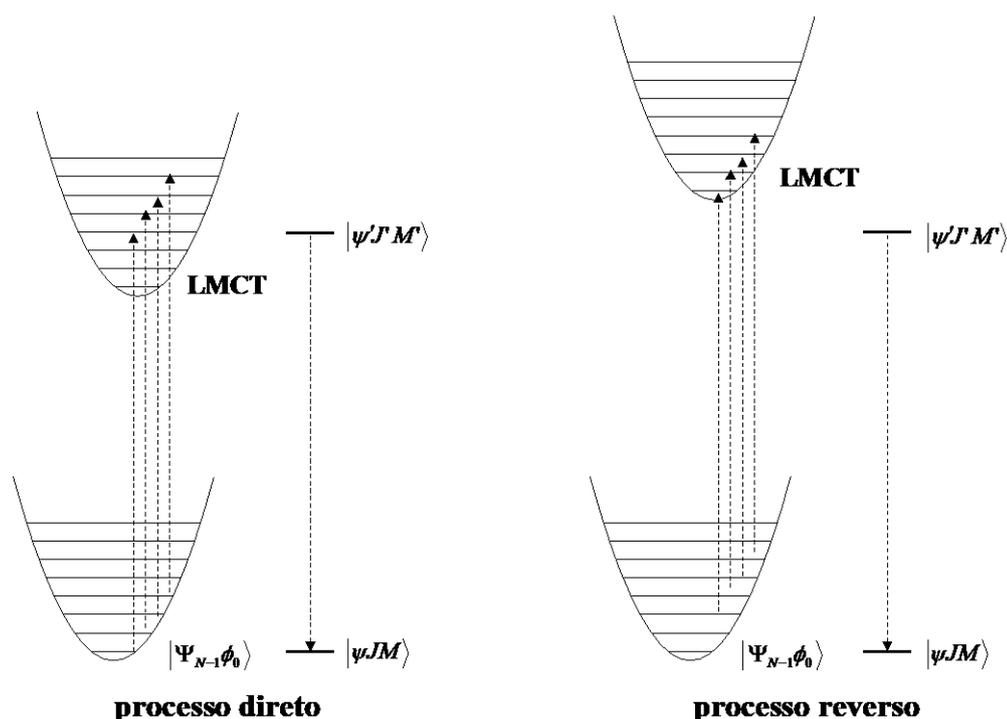
3.1 DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS PARA O CÁLCULO APROXIMADO DAS INTEGRAIS DE *OVERLAP* ESPECTRAL DEPENDENTES DA TEMPERATURA

3.1.1 Integrais de *overlap* espectral para o processo de transferência de energia entre um estado 4f e um estado LMCT: caso 1.

Conforme descrito em vários trabalhos que tratam da luminescência de íons metálicos em sistemas em fase condensada, como, por exemplo, nas referências [19], [75], [96], [97] e [98], o tratamento *ad amussim* de fatores térmicos similares às integrais F (associados não apenas à transferência de energia, mas também a outros processos, tais como decaimento radiativo e cruzamento intersistemas, entre outros) não é tarefa fácil, dado o grande número de graus de liberdade (associados ao movimento nuclear) necessários para a descrição completa das mesmas. Uma simplificação consideravelmente útil, à qual tem se recorrido em um grande número de trabalhos descritos na literatura referentes ao tema, é tratar o problema mediante um sistema único de coordenadas configuracionais, associado a um único modo normal de vibração representativo, denominado modo promotor. Uma escolha usual é o modo de estiramento simétrico, ao longo de cuja coordenada normal a vizinhança iônica pulsa (em fase) em torno do íon opticamente ativo.^[98] Entretanto, em grande parte dos trabalhos descritos na literatura, a especificação dos modos promotores não é necessária; necessita-se apenas das frequências correspondentes a esses modos, sendo muitas vezes as mesmas tratadas como parâmetros efetivos ajustáveis.^[96-98]

Em nosso caso, a dedução de uma expressão aproximada para o fator F parte dos diagramas de coordenadas configuracionais mostrados na Figura 14.

Figura 14 - diagrama de níveis de energia adotados para o processo de transferência de energia direta e reversa (retrotransferência) do íon Ln(III) para o estado LMCT. Por simplicidade, as componentes vibracionais associadas aos estados 4f não foram explicitadas.



Fonte: O autor (2005).

Com base no diagrama acima, que expressa as simplificações efetuadas para o tratamento do fator F, quando o estado doador, no caso $|\psi'JM'\rangle$, encontra-se acima do estado receptor, no caso o estado LMCT, o princípio da conservação da energia implica a criação de fônons (dois fônons no caso mostrado acima). Por outro lado, esse princípio implica a necessidade da destruição de fônons no caso contrário, ou seja, quando o estado doador se encontra abaixo do estado receptor. A partir desses fatos, assumindo que a distribuição de Boltzmann descreve a probabilidade de ocupação térmica das componentes vibracionais de cada estado eletrônico, e assumindo a aproximação de Born-Oppenheimer, a taxa de transferência de energia entre o estado 4f e o LMCT será dado por:^[94,98]

$$\begin{aligned}
W_{ET} \approx & \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_{N-1} 4f | \langle \psi'JM' | H | \psi JM \rangle | \Psi_{N-1} \phi_0 \rangle \right|^2 \times \\
& \times \left\{ \sum_{m,m',n,n'} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \right) e^{-\frac{m\hbar\omega_0}{kT}} \langle \chi_m^{CT} | \chi_{m'}^0 \rangle^2 \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_J}{kT}} \right) e^{-\frac{n'\hbar\omega_J}{kT}} \langle t_n^J | t_{n'}^{J'} \rangle^2 \int g_{n'}^{J'}(E) g_m^{CT}(E) dE dE' \right. \\
& \left. \times \delta(\Delta E + m\hbar\omega_0 - m'\hbar\omega_{CT} - n'\hbar\omega_J + n\hbar\omega_J) \right\}
\end{aligned} \tag{3.1}$$

onde χ_i^0 , χ_i^{CT} , t_i^J e $t_i^{J'}$ correspondem às i -ésimas componentes vibracionais, de frequências ω_0 , ω_{CT} , ω_J e $\omega_{J'}$, associadas aos estados eletrônicos $|\Psi_{N-1}\phi_0\rangle$, LMCT, $|\psi JM\rangle$ e $|\psi'JM'\rangle$, respectivamente, e ΔE corresponde a diferença de energia de ponto zero entre os estados receptor e doador. A integral $\int g_{n'}^{J'}(E) g_m^{CT}(E) dE dE'$ corresponde ao *overlap* espectral entre a componente emissiva vibrônica n' do estado doador, descrita pela função espectral $g_{n'}^{J'}(E)$, e a componente vibrônica m do estado receptor, descrita pela função espectral $g_m^{CT}(E)$. O δ de Dirac que aparece na equação acima garante a conservação da energia, no processo de transferência. Na equação (3.1), o somatório interno às chaves corresponde à integral F da equação (2.8).

O somatório da equação (3.1) pode ser consideravelmente simplificado mediante algumas aproximações adicionais. A primeira delas, que é frequentemente utilizada na espectroscopia dos íons Ln(III), é assumir que t_i^J e $t_i^{J'}$ correspondem ao mesmo hamiltoniano vibracional, em outras palavras, que $\langle t_n^J | t_{n'}^{J'} \rangle = \delta_{n,n'}$. A segunda, é assumir ω_0 seja aproximadamente igual a ω_{CT} ou, em outras palavras, que as parábolas correspondentes aos estados $|\Psi_{N-1}\phi_0\rangle$ e LMCT apresentam a mesma curvatura. Obviamente, essas parábolas não apresentam mínimos na mesma coordenada configuracional, conforme indicado na Figura 14. Com base nessas aproximações, a integral F reduz-se a:

$$\begin{aligned}
F \approx & \sum_{m,m'} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \right) e^{-\frac{m\hbar\omega_0}{kT}} \langle \chi_m^{CT} | \chi_{m'}^0 \rangle^2 \int \left[\sum_{n'} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_J}{kT}} \right) e^{-\frac{n'\hbar\omega_J}{kT}} g_{n'}^{J'}(E) \right] g_m^{CT}(E) dE dE' \\
& \times \delta(\Delta E + (m - m')\hbar\omega_0)
\end{aligned} \tag{3.2}$$

O termo entre colchetes na equação acima corresponde a forma de linha para a transição $|\psi'JM'\rangle \rightarrow |\psi JM\rangle$, $G^{4f}(E)$. Em geral, formas de linha para transições 4f-4f

podem ser bem descritas por funções lorentzianas ou gaussianas. Em analogia ao trabalho de Malta,^[94] optaremos por uma função gaussiana. Assumiremos, também, que cada componente vibrônica da banda LMCT apresenta forma gaussiana. Isso equivale, com base no princípio de Franck-Condon e assumindo uma distribuição Boltzmanniana para as componentes vibracionais do estado eletrônico fundamental, a admitir a seguinte forma de linha aproximada para a banda LMCT:

$$G^{CT}(E) \approx \sum_{m,m'} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \right) e^{-\frac{m\hbar\omega_0}{kT}} \langle \chi_m^{CT} | \chi_{m'}^0 \rangle^2 \left\{ \frac{1}{\hbar\gamma_{vibCT}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\left(\frac{E - E_{CT} + (m-m')\hbar\omega_0}{\gamma_{vibCT}} \right)^2 \ln 2} \right\} \\ \equiv \sum_{m,m'} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \right) e^{-\frac{m\hbar\omega_0}{kT}} \langle \chi_m^{CT} | \chi_{m'}^0 \rangle^2 G_{m' \leftarrow m}^{CT}(E) \quad (3.3)$$

onde E_{CT} denota a energia de ponto zero do estado LMCT, $\hbar\gamma_{CT}$ a largura espectral média das componentes vibrônicas e ω_0 a frequência angular do modo promotor. Dado o fato de apenas os termos correspondentes a $(m-m') = \Delta E / \hbar\omega_0$ serem não nulos, a equação (3.2) pode ser simplificada, assumindo a forma:

$$F \approx \bar{F} \sum_{i=\max(0, n_p)} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \right) e^{-\frac{i\hbar\omega_0}{kT}} \langle \chi_{i-n_p}^{CT} | \chi_i^0 \rangle^2 \quad (3.4)$$

onde $n_p \approx \Delta E / \hbar\omega_0$ corresponde ao número de fônons criados (quando $\Delta E \leq 0$) ou aniquilados (quando $\Delta E \geq 0$) no processo de transferência de energia e \bar{F} , a integral de *overlap* entre as funções gaussianas, pode ser dada por:

$$\bar{F} = \frac{\ln 2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\hbar^2 \gamma_{4f} \gamma_{vibCT}} \left\{ \left[\left(\frac{1}{\hbar\gamma_{vibCT}} \right)^2 + \left(\frac{1}{\hbar\gamma_{4f}} \right)^2 \right] \ln 2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \times \\ \times \exp \left(\frac{1}{4} \frac{\left(\frac{2\Delta}{\hbar\gamma_{4f}^2} \ln 2 \right)^2}{\left[\left(\frac{1}{\hbar\gamma_{vibCT}} \right)^2 + \left(\frac{1}{\hbar\gamma_{4f}} \right)^2 \right] \ln 2} - \left(\frac{\Delta}{\hbar\gamma_{4f}} \right)^2 \ln 2 \right) \quad (3.5)$$

que é análoga à equação (2.40). O Δ que aparece acima corresponde a uma possível dissonância entre ΔE e $n_p \hbar \omega_0$ que não implica em valor identicamente nulo para F , graças ao fato de as larguras $\hbar \gamma_{vibCT}$ e $\hbar \gamma_{4f}$ não serem infinitesimais.

A largura de linha numa transição entre estados 4f é determinada por uma soma de contribuições associadas a vários processos distintos. Essas contribuições devem ser levadas em conta em estimativas apropriadas para $\hbar \gamma_{4f}$. Os principais processos promotores do alargamento das linhas 4f são o decaimento radiativo, decaimento multifônon, processos diretos (um fônon), processo de Orbach (dois fônons), processos Raman intrínseco e extrínseco (dois fônons) e o alargamento não-homogêneo.^[97] Entretanto, de todas essas contribuições, geralmente, apenas as duas últimas parcelas são relevantes.^[100] Considerando apenas essas duas, a largura de linha $\hbar \gamma_{4f}$ pode ser estimada por:^{[97,100]§§}

$$\hbar \gamma_{4f}(T) = \hbar \gamma_{4f}^{in} + \bar{\alpha} \left(\frac{T}{T_D} \right)^7 \int_0^{T_D/T} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.6)$$

onde $\hbar \gamma_{4f}^{in}$ corresponde ao alargamento não-homogêneo, $\bar{\alpha}$ é uma constante de acoplamento elétron-fônon (associada aos processos Raman) e T_D corresponde à temperatura de Debye. Dado que o acoplamento elétron-fônon é muito fraco em complexos com íons lantanídeos trivalentes, a dependência com a temperatura não é consideravelmente alta, como de fato ocorre no caso dos íons de metais de transição. Nesse contexto, a integral \bar{F} da equação (3.5) poderá ser considerada praticamente independente da temperatura para muitas aplicações, em especial algumas tratadas nessa tese, conforme será discutido mais adiante. Por outro lado, em situações especiais nas quais o alargamento homogêneo seja muito maior do que o não-homogêneo, por exemplo em situações incomuns de acoplamento elétron-fônon elevado ou em temperaturas muito acima da temperatura de Debye, a dependência de \bar{F} com a temperatura poderá ser incorporada, sem grandes complicações, mediante a equação (3.6).

§§ A equação (3.5) não se aplica a vidros (e outros sólidos amorfos) em temperaturas muito abaixo de T_D . Neste caso, o alargamento homogêneo é comumente descrito por uma função do tipo aT^b , onde a e b são constantes. Para uma discussão detalhada, recomendamos a referência [99].

A soma que aparece na equação (3.4), multiplicando \bar{F} , pode ser descrita em função do parâmetro de Huang-Rhys, \bar{S}_{CT} , uma medida do deslocamento horizontal entre as parábolas mostradas na Figura 14.^[97] Neste caso, a equação (3.4) pode ser convenientemente reescrita como:

$$F \approx \bar{F} \sum_{i=\max(0, n_p)} e^{-\bar{S}_{CT}(2m+1)} \frac{(\bar{S}_{CT}\langle m \rangle)^i (\bar{S}_{CT}\langle 1+m \rangle)^{i-n_p}}{i!(i-n_p)!} \quad (3.7)$$

onde $\langle m \rangle$ representa um número quântico vibracional médio, dado por:

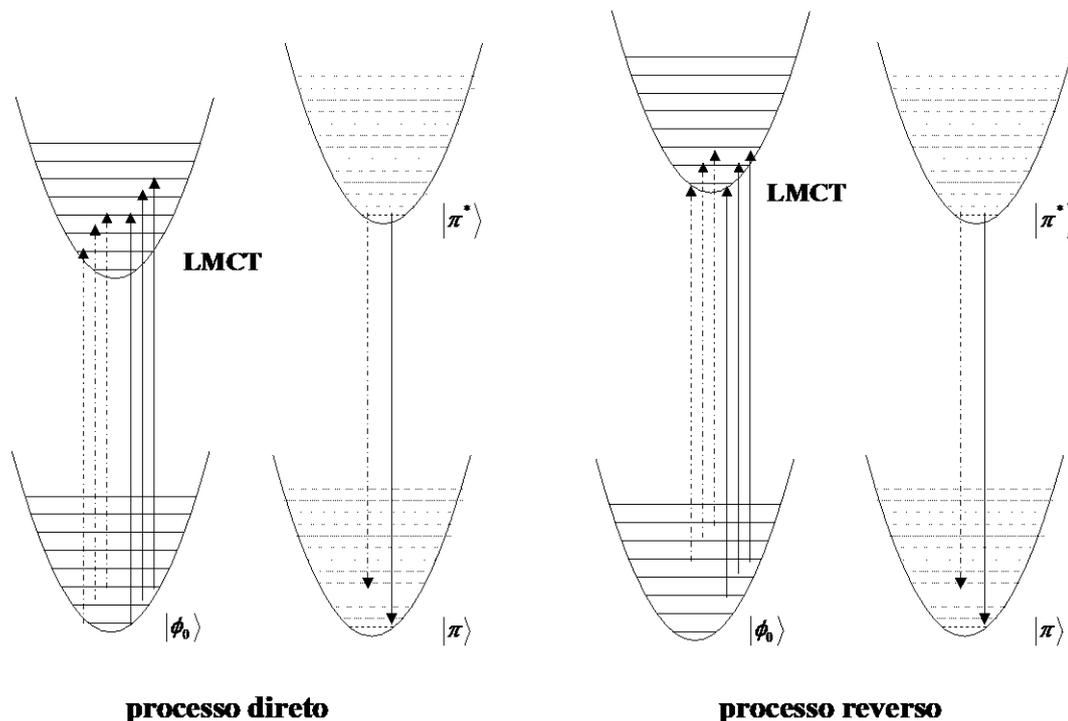
$$\langle m \rangle = \frac{\sum_m m e^{-\frac{m\hbar\omega_0}{kT}}}{\sum_m e^{-\frac{m\hbar\omega_0}{kT}}} \quad (3.8)$$

A simplicidade da equação (3.7) pode, num primeiro momento, esconder dois aspectos importantes. O primeiro, a dependência da integral de *overlap* espectral F com a diferença de energia entre o estado doador e o receptor (condição de ressonância). Naquela equação, tal dependência é descrita por n_p . O segundo, a dependência de F com a temperatura cuja descrição reside nas quantidades $\langle \rangle$, o que pode ser evidenciado a partir da (3.8).

3.1.2 Integrais de *overlap* espectral para o processo de transferência de energia entre um estado intraligante e um estado LMCT: caso 2.

Ao contrário do que ocorre no caso dos estados 4f, as componentes vibracionais correspondentes a diferentes estados eletrônicos intraligante não são aproximadamente ortogonais, pois, usando o vocabulário do método das coordenadas configuracionais que estamos adotando, existe um deslocamento horizontal considerável entre as parábolas correspondentes aos estados intraligante excitado e fundamental, assim como ocorre no caso da banda LMCT. Este fato torna o problema a ser tratado agora mais complicado do que o anterior, porém ao nosso desiderato pertence abordá-lo, mediante algumas aproximações pertinentes. Com efeito, nesta direção, partiremos dos diagramas de coordenadas configuracionais mostrados na Figura 15.

Figura 15 - diagrama de níveis de energia adotados para o processo de transferência de energia direta e reversa (retrotransferência) Ligante-LMCT.



Fonte: O autor (2005).

Um fato bastante conhecido experimentalmente é que, geralmente, transições eletrônicas intraligante emissivas partem do estado zero-fônon. Isto se deve, em grande parte, ao fato de a relaxação multifônon no estado excitado ocorrer geralmente na escala de picossegundos ou menos.^[101] Logo, admitir que, na eminência de ocorrer o processo de transferência de energia, dentre os estados vibracionais de $|\pi^*\rangle$, apenas o de ponto zero esteja povoado, parece ser uma aproximação plausível. Com base nessa aproximação, pode-se mostrar, em analogia a (3.1), que para o caso em que se considera, também do lado do ligante, um único modo normal de vibração correspondente a fônons de energia $\hbar\omega_\pi$, que o fator F pode ser dado aproximadamente por:

$$F \approx \sum_{m,m',k} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \right) e^{-\frac{m\hbar\omega_0}{kT}} \langle \chi_m^{CT} | \chi_{m'}^0 \rangle^2 \langle \chi_0^{\pi^*} | \chi_n^\pi \rangle^2 \int G_{0 \rightarrow n}^\pi(E) G_{m' \leftarrow m}^{CT}(E) dE \times \delta(\Delta E + (m - m')\hbar\omega_0 + k\hbar\omega_\pi) \quad (3.9)$$

onde, mais uma vez, admitiu-se que as parábolas correspondentes ao estado LMCT e ϕ_0 possuem a mesma curvatura. $G_{0 \rightarrow n}^\pi(E)$ é a forma de linha para uma transição vibrônica intraligante, que é análoga à que aparece na equação (3.1) por substituição de ω_0 , $\hbar\gamma_{vibCT}$ e E_{CT} por ω_π , $\hbar\gamma_{vibL}$ e E_L correspondentes à essa última. Dado que $\{\langle \chi_0^{\pi^*} | \chi_n^\pi \rangle\}^2$ segue uma distribuição de Poisson,^[102] com média de ocorrência dada pelo parâmetro de Huang-Rhys,^[96-97] pode se mostrar, em analogia às equações (3.4) e (3.7), que:

$$F \approx \bar{F} \sum_k \frac{e^{-\bar{S}_L} \bar{S}_L^k}{k!} \left\{ \sum_{i=\max(0, n_p(k))} \frac{e^{-\bar{S}_{CT} \langle 2m+1 \rangle} (\bar{S}_{CT} \langle m \rangle)^i (\bar{S}_{CT} \langle 1+m \rangle)^{i-n_p(k)}}{i! (i-n_p(k))!} \right\} \quad (3.10)$$

onde $n_p(k) \approx (\Delta E + k\hbar\omega_\pi) / \hbar\omega_0$ corresponde ao número de fônons criados (quando $\Delta E \leq k\hbar\omega_\pi$) ou aniquilados (quando $\Delta E \geq k\hbar\omega_\pi$) e \bar{S}_L corresponde ao parâmetro de Huang-Rhys para a transição intraligante. O fator \bar{F} na equação (3.10) corresponde à equação (3.5), substituindo naquela $\hbar\gamma_{4f}$ pela largura de banda a meia altura média para as componentes vibrônicas da banda $\pi^* \rightarrow \pi$, $\hbar\gamma_{vibL}$. Dado que na dedução da equação (3.10) considerou-se apenas um único modo normal de vibração intraligante, espera-se que a mesma seja mais bem aplicada a ligantes diatômicos, tais como CN^- , ou a situações onde, para uma dada transição eletrônica intraligante, o desacoplamento de um modo normal específico dos demais seja aplicável com um grau de aproximação aceitável, como se espera, por exemplo, no caso de transições $\pi\pi^*$ ou $n\pi^*$ envolvendo sulfóxidos, selenóxidos, fosfinóxidos ou arsinóxidos, entre outros. É importante notar que, além da dependência com a temperatura e as condições de ressonância que estão presentes nas parcelas internas às chaves, a equação (3.10) também expressa, implicitamente, a dependência com a largura ou, mais precisamente, com a forma de banda da transição $\pi \leftarrow \pi^*$.

Nosso objetivo agora é mostrar que a equação (3.10) pode ser utilizada como uma boa aproximação para casos mais gerais do que aqueles discutidos anteriormente. Há mais de trinta anos, Englman e Jortner^[103] obtiveram formas de linha aproximadas, para transições eletrônicas em sistemas moleculares com um número arbitrário de

modos normais de vibração. Nossa análise, parte exatamente dos resultados daqueles autores. As formas de linha aproximadas podem ser descritas por:

$$G^{\pi^*}(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{iEt}{\hbar}} \bar{G}^{\pi^*}(t) dt \quad (3.11)$$

onde $\bar{G}^{\pi^*}(t)$, que corresponde à transformada de Fourier de $G^{\pi^*}(E)$, corresponde à:^{[103-104]***}

$$\begin{aligned} \ln(\bar{G}^{\pi^*}(t)) &= -\frac{iE_{\pi^*}t}{\hbar} + \sum_j \bar{S}_j^{\pi^*} (\langle m \rangle_j + 1) e^{i\omega_j t} + \sum_j \bar{S}_j^{\pi^*} \langle m \rangle_j e^{-i\omega_j t} - \sum_j \bar{S}_j^{\pi^*} (2\langle m \rangle_j + 1) \\ &\equiv -\frac{iE_{\pi^*}t}{\hbar} + \Omega_+(t) + \Omega_-(t) - \Omega \end{aligned} \quad (3.12)$$

onde $\langle m \rangle_j$ corresponde à (3.8), substituindo naquela ω por ω_j ; $\bar{S}_j^{\pi^*}$ corresponde ao parâmetro de Huang-Rhys, correspondente ao modo j . A soma se aplica aos 3N-6 graus de liberdade vibracionais (3N-5 no caso de ligantes lineares como o NCS⁻). A forma de linha $G^{\pi^*}(E)$ será dada, obviamente, pela transformada de Fourier inversa:

$$G^{\pi^*}(E) \approx \frac{e^{-\Omega}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{iEt}{\hbar}} e^{-\frac{iE_{\pi^*}}{\hbar} + \Omega_+(t) + \Omega_-(t)} dt \quad (3.13)$$

A quantidade Ω determina a magnitude do acoplamento entre os estados fundamental e excitado. Com base nesta quantidade, pode-se definir dois regimes diferentes: o de acoplamento forte, quando $\Omega \gg 1$ e o de acoplamento fraco, quando $\Omega \lesssim 1$.^{†††} Não trataremos aqui do caso do acoplamento forte pois, em geral, não se aplica

*** Na referência [103], $\Delta_j^2/2$ corresponde ao parâmetro $\bar{S}_j^{\pi^*}$.

††† Ω está associado à energia de relaxação vibracional total, $E_R = \sum_j \bar{S}_j^{\pi^*} \hbar\omega_j$, que corresponde à metade do deslocamento de Stokes, por: $\Omega \approx (E_R/\hbar\langle\omega\rangle) \coth\left(\frac{\hbar\langle\omega\rangle}{2kT}\right)$, sendo $\langle\omega\rangle$ o valor médio de todas as frequências vibracionais. Desta forma, os regimes de acoplamentos podem ser convenientemente definidos a partir de E_R , uma quantidade obtida diretamente do experimento. Nesse contexto, o regime de acoplamento forte será definido, a baixa temperatura, por $E_R \gg \hbar\langle\omega\rangle$, enquanto o de acoplamento fraco, por $E_R \sim \hbar\langle\omega\rangle$.

às transições intraligante das quais estamos tratando aqui, mas, principalmente, ao caso das reações fotoquímicas.^[103]

A integral na equação (3.13) foi calculada pelos citados autores por meio do método *Steepest Descents*.^[103] A baixa temperatura ($\langle m \rangle_j \approx 0$), pontos de sela no plano complexo são dados pelas raízes de:

$$\sum_j \bar{S}_j^{\pi^*} \hbar \omega_j e^{i\omega_j t} - (E - E_{\pi^*}) = 0 \quad (3.14)$$

Segundo Englman e Jortner, a raiz da equação acima fisicamente mais significativa corresponderia à situação na qual as parcelas correspondentes às maiores frequências, dentre aquelas que possuem $\bar{S}_j^{\pi^*}$ suficientemente diferente de zero, fossem dominantes.^[103] A respeito dessa aproximação, podem fazer-se considerações oportunas, de conseqüências importantes, segundo nosso entendimento, relacionadas ao problema em abordagem. Tal aproximação é, sem dúvida, um ponto chave no desenvolvimento do modelo benquista para a taxa de decaimento multifônon no regime de acoplamento fraco obtido por aqueles autores e, de fato, será, também, um ponto chave em nossa análise. Desta forma, sendo d o número de modos degenerados (ou aproximadamente degenerados) de maior frequência, a raiz mais significativa estimada por eles foi:

$$t \approx -\frac{i}{\omega_M} \ln \left(\frac{(E - E_{\pi^*})}{\sum_{M=1}^d \bar{S}_M^{\pi^*} \hbar \omega_M} \right) \quad (3.15)$$

Não é difícil verificar, por exemplo trilhando o caminho inverso àquele seguido de (3.12) até (3.15), que as aproximações embutidas nesta última são completamente equivalentes a reduzir, a baixa temperatura, $\Omega_+(t)$ a:

$$\Omega_+(t) \approx \sum_{M=1}^d \bar{S}_M^{\pi^*} e^{i\omega_{\max} t} \approx e^{i\omega_{\max} t} \sum_{M=1}^d \bar{S}_M^{\pi^*} \equiv e^{i\omega_{\max} t} \bar{S}^{\pi^*} \quad (3.16)$$

a partir da qual definimos um parâmetro de Huang-Rhys efetivo \bar{S}^{π^*} , associado aos modos normais de alta frequência.

Seguiremos um caminho diferente ao de Englman e Jortner para o cálculo de (3.13), mas adotaremos exatamente as mesmas aproximações. Para nossas propostas, começaremos por expandir $\exp(\Omega_+(t))$ numa série de potência:

$$e^{\Omega_+(t)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Omega_+(t)^k}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\bar{S}^{\pi^*})^k}{k!} e^{ik\omega_{\max}t} \quad (3.17)$$

Substituindo essa última em (3.13) teremos:

$$G^{\pi^*}(E) \approx \frac{e^{-\Omega}}{2\pi\hbar} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\bar{S}^{\pi^*})^k}{k!} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{-i}{\hbar}(E_{\pi^*} - \hbar k\omega_{\max} - E)t} dt \quad (3.18)$$

Dado que,

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{-i}{\hbar}(E_{\pi^*} - \hbar k\omega_{\max} - E)t} dt = \delta(E_{\pi^*} - \hbar k\omega_{\max} - E) \quad (3.19)$$

e dado o fato de Ω ser, a baixas temperaturas, igual a \bar{S}^{π^*} (vide (3.12) e (3.16)), chega-se, finalmente, a:

$$G^{\pi^*}(E) \approx \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{-\bar{S}^{\pi^*}} (\bar{S}^{\pi^*})^k}{k!} \delta(E_{\pi^*} - \hbar k\omega_{\max} - E) \quad (3.20)$$

A equação (3.20) corresponde exatamente a forma de linha para uma transição eletrônica partindo, do estado zero-fônon, correspondente a um único modo normal de vibração, cuja frequência corresponde a frequência de vibração máxima e o deslocamento horizontal de cuja parábola correspondente é dado por \bar{S}^{π^*} . Em outras palavras, a aproximação de Englman e Jortner para um sistema com um número de modos normais arbitrários equivale à aproximação por um sistema de coordenadas

configuracionais correspondente a um único modo normal apropriadamente selecionado.

Para o tratamento a altas temperaturas, Englman e Jortner usaram uma aproximação similar à (3.15) onde naquela equação substituiu-se $\bar{S}_M^{\pi^*}$ pelo comumente chamado de parâmetro de Huang-Rhys efetivo $\bar{S}_M^{\pi^*} (\langle m \rangle_M + 1)$.^[98] Não é difícil verificar que esta aproximação equivale a considerar $\Omega_-(t)$ nulo e $\Omega_+(t)$ aproximadamente igual à $\sum_{M=1}^d \bar{S}_M^{\pi^*} (\langle m \rangle_M + 1) e^{i\omega_{\max} t}$, em (3.12). Segundo nosso entendimento, devido à primeira dessas considerações, aquela aproximação é *ad hoc*, entretanto, entrar em litígio com a proposta daqueles por essa questão, para nossas finalidades, é desnecessário e foge ao nosso desígnio. Levando a cabo aquelas aproximações, seguindo os mesmos passos dados de (3.15) a (3.20) e levando em conta que, a altas temperaturas, $\Omega \approx \bar{S}^{\pi^*} (2\langle m \rangle_M + 1)$ (vide (3.12)), chega-se à:

$$G^{\pi^*}(E) \approx \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{-\bar{S}^{\pi^*} (2\langle m \rangle_M + 1)} (\bar{S}^{\pi^*} (\langle m \rangle_M + 1))^k}{k!} \delta(E_{\pi^*} - k\hbar\omega_{\max} - E) \quad (3.21)$$

A equação (3.21) não corresponde exatamente à forma de linha para o caso de um único modo normal a altas temperaturas. Entretanto, para pequenos valores de \bar{S}^{π^*} ($< 1/4$) apenas o primeiro termo da expansão acima, que corresponde também ao primeiro termo daquele caso, é relevante.^[105] Desta forma, pode-se concluir que em muitas situações, mesmo para o caso a altas temperaturas, a descrição de Englman e Jortner para a forma de linha de uma transição eletrônica usada em seu modelo é equivalente àquela que corresponde a um sistema de coordenadas configuracionais de um único modo normal selecionado. Gostaríamos de enfatizar que a diferença existente entre as duas descrições não é uma consequência da seleção dos modos de alta frequência, mas da aproximação *ad hoc* de tomar $\Omega_-(t)$ nulo, que está implícita no trabalho de Englman e Jortner.^[103] Não é difícil verificar tal afirmativa. Considerando, apenas os termos de

alta frequência, $\Omega_-(t)$ seria aproximadamente igual à $\sum_{M=1}^d \bar{S}_M^{\pi^*} \langle m \rangle_M e^{-i\omega_{\max} t}$ e, conforme

dito anteriormente, $\Omega_+(t)$ seria aproximadamente igual à $\sum_{M=1}^d \bar{S}_M^{\pi^*} (\langle m \rangle_M + 1) e^{i\omega_{\max} t}$.

Expandindo $\exp(\Omega_+(t)) \cdot \exp(\Omega_-(t))$ teremos:

$$e^{\Omega_+(t)} e^{\Omega_-(t)} = \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Omega_+(t)^k}{k!} \right\} \left\{ \sum_{k'=0}^{\infty} \frac{\Omega_-(t)^{k'}}{k'!} \right\} = \sum_{k,k'=0}^{\infty} \frac{(\bar{S}_M^{\pi^*} (\langle m \rangle_M + 1))^k e^{ik\omega_{\max} t} (\bar{S}_M^{\pi^*} (\langle m \rangle_M + 1))^{k'} e^{ik'\omega_{\max} t}}{k!k'!} \quad (3.22)$$

Substituindo esta última em (3.13) e seguindo os passos de (3.18) a (3.20) chega-se a:

$$G^{\pi^*}(E) \approx \sum_{k,k'=0}^{\infty} \frac{e^{-\bar{S}^{\pi^*}(2\langle m \rangle_M + 1)} (\bar{S}^{\pi^*} (\langle m \rangle_M + 1))^k (\bar{S}^{\pi^*} \langle m \rangle_M)^{k'}}{k!k'!} \delta(E_{\pi^*} - (k - k')\hbar\omega_{\max} - E) \quad (3.23)$$

que corresponde à forma de linha para o caso de um único modo normal.^[97-98]

Dada a equivalência entre a forma de linha prevista pelo modelo de Englman e Jortner para uma transição intraligante, cuja plausibilidade tem sido demonstrada em centenas de trabalhos publicados nos últimos trinta e cinco anos, e aquela que aparece em (3.10), julgamos razoável considerar que esta última, a princípio, possa ser aplicada com generalidade considerável, desde que sejam utilizados os mesmos critérios que tem sido usados na aplicação daquele modelo. Nesse contexto, os parâmetros de Huang-Rhys efetivos e as frequências devem ser criteriosamente selecionados. Por sorte, para este fim, existe uma ampla literatura disponível.

3.2 DA SELEÇÃO DOS PARÂMETROS

A inclusão da dependência explícita do fator F com a temperatura mediante o modelo desenvolvido acima não sai de graça e o ônus é o aumento do número de parâmetros a serem estimados em relação ao tratamento convencional do problema. Os parâmetros adicionais são as frequências de fônon correspondente aos estados LMCT e intraligante, as larguras de linha correspondentes às componentes vibrônicas, a constante de acoplamento elétron-fônon para as transições 4f, a temperatura de Debye e os parâmetros de Huang-Rhys.

Para os modos vibracionais envolvendo os estados LMCT, uma escolha pertinente parece ser os modos de estiramento metal-ligante, onde o intervalo de 300-500 cm⁻¹ cobre uma ampla faixa de possibilidades, incluindo carboxilatos, dicetonatos, nitratos, tiocianato e ditiocarbamatos, entre muitos outros.^[107] Para os estados intraligante, a escolha dependerá do composto considerado. Para um composto aromático típico, as vibrações de frequências máximas correspondem aos modos de

estiramento ν_{CH} com energia em torno de 3000 cm^{-1} .^[104-105] Os parâmetros de Huang-Rhys efetivos para essas transições podem ser estimados a partir da referência [103] (e outras citadas naquela) como: $0,018 n_{\text{CH}} < \bar{S}^{\pi^*} < 0,088 n_{\text{CH}}$, sendo n_{CH} o número de ligações CH no cromóforo em cujo interior localiza-se o estado π^* . As larguras de linhas das componentes vibrônicas podem ser tomadas como sendo $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$, próximas das observadas para alguns sistemas aromáticos.^[108] Para banda LMCT, os parâmetros de Huang-Rhys podem ser tratados como parâmetros ajustáveis ou, quando possível, estimados a partir da largura da banda a meia altura $T = 0 \text{ K}$ que, para uma curva poissoniana, é da ordem de $2.36\hbar\omega\bar{S}^{1/2}$.^[98]

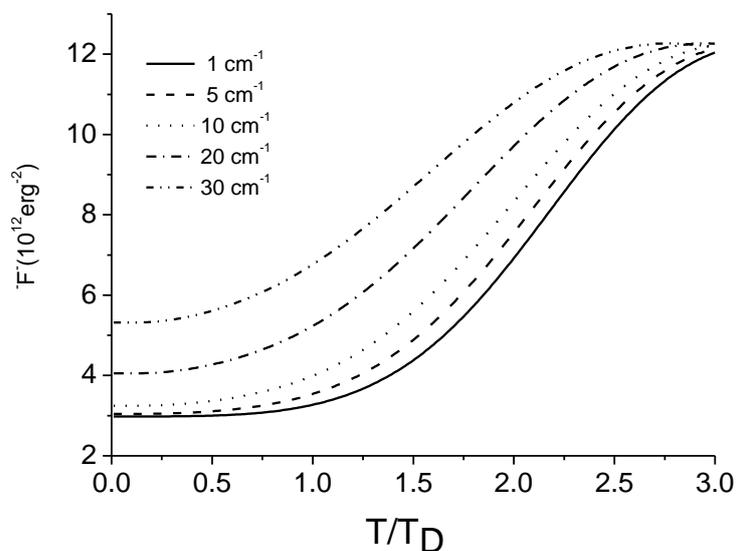
O alargamento não-homogêneo das transições 4f em sólidos, que é independente da temperatura, depende do grau de desordem da matriz em que o íon Ln(III) se encontra. Valores típicos variam desde $0,1 \text{ cm}^{-1}$ para monocristais de alta qualidade até 100 cm^{-1} para vidros.^[109] A constante de acoplamento elétron-fônon $\bar{\alpha}$ depende tanto da matriz hospedeira, quanto do íon Ln(III). Os valores mais altos são encontrados no início (Ce(III), Pr(III), Nd(III)) e no final da série (Er(III), Tm(III), Yb(III)), enquanto os mais baixos são encontrados no meio (Eu(III), Gd(III), Tb(III)).^[106] Valores típicos para o íon Eu(III) em vários compostos, incluindo LiYF₄, LaF₃ e LaOCl₃ são da ordem de 4 a 50 cm^{-1} .^[106,110]

A temperatura de Debye T_D está associada a frequência de corte ω_D para os fônons da matriz por $T_D = \hbar\omega_D/k$. Entretanto, sempre melhores ajustes para a largura de linha em função da temperatura são obtidos substituindo T_D , estimado a partir da frequência de corte ou da capacidade calorífica do cristal, por valores menores.^[98,106,111] Este fato indica que nem todos os ramos que contribuem para a capacidade calorífica do cristal contribuem para o alargamento de linha do íon dopante, mas apenas uma fração. Segundo McCumber e Sturges,^[111] a temperatura de Debye deve ser substituída por uma temperatura efetiva da ordem de $f^{1/3}T_D$, onde f , $0 \leq f \leq 1$, é a fração de modos que interagem com o íon dopante. Para o Rubi, por exemplo, apenas uma fração $f \sim 0,54$ dos modos interage com os íons Cr(III).^[110] Para o LiYF₄:Eu(III), cuja temperatura de Debye estimada a partir da frequência de corte para os fônons (570 cm^{-1})^[112] é de 820K, Ellens *et al.* conseguiram descrever satisfatoriamente o alargamento homogêneo das linhas de vários íons Ln(III) assumindo um o valor de 250 K para T_D , que corresponde a

$f \sim 0,67$.^[106] Baseando-se nesses valores, inferimos que um valor de $f \sim 0,6$ pode ser considerado apropriado para estimativas realistas.

Na Figura 16, mostra-se a dependência de \bar{F} com a temperatura para alguns valores de $\hbar\gamma_{4f}^{in}$.

Figura 16 - dependência de \bar{F} com a temperatura para o processo de transferência de energia Ln(III)-LMCT, para diferentes valores de $\hbar\gamma_{4f}^{in}$. Assumiu-se $\bar{\alpha} = 50 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta \sim \frac{1}{4} \hbar\omega_0$ e $\hbar\omega_0 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$.



Fonte: O autor (2005).

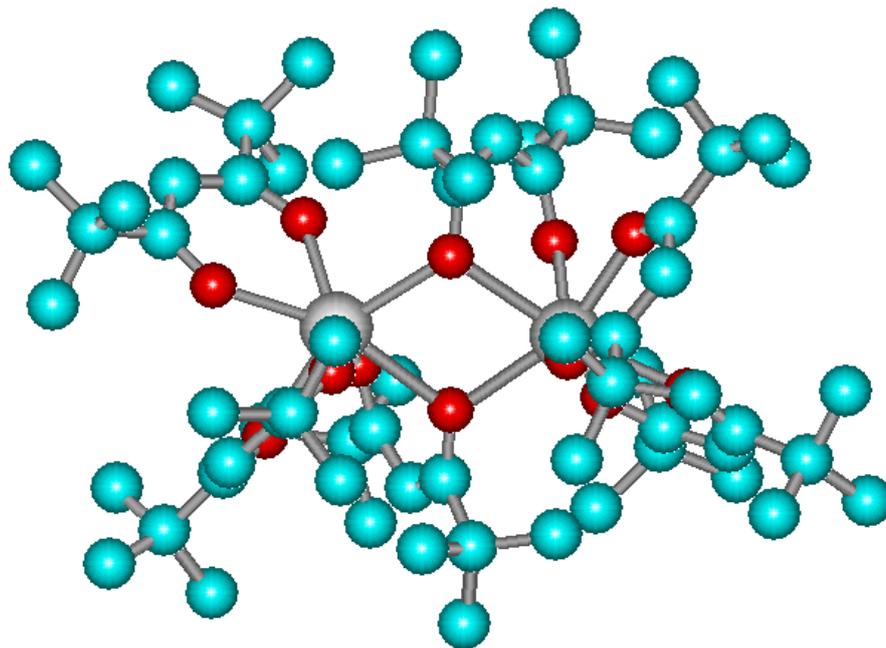
Como se pode observar na Figura 16, assumindo-se $\bar{\alpha} \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ para temperaturas próximas da temperatura efetiva de Debye ou abaixo, \bar{F} é praticamente independente da temperatura. Ademais, para alargamentos não-homogêneos pequenos da ordem de 10 cm^{-1} ou abaixo \bar{F} é praticamente independente das larguras dos estados $4f$. Nessas condições, a equação(3.6) pode ser simplificada, sendo reduzida a uma equação análoga à (1.27), substituindo naquela a largura de banda por $\hbar\gamma_{vibCT}$. Para compostos do íon Eu(III), que geralmente apresenta acoplamento elétron-fônon baixo ($\bar{\alpha} < 50 \text{ cm}^{-1}$), a temperaturas próximas da temperatura ambiente ou abaixo, aquelas condições são geralmente satisfeitas. O mesmo não é verdade, obviamente, para outros íons, especialmente para aqueles do início ou do final da série lantanídica, assim como para temperaturas elevadas.

A seguir, será feita uma aplicação da metodologia proposta, com base nos parâmetros discutidos acima, a um caso real de supressão da fotoluminescência termicamente induzida mediada por um estado LMCT.

3.3 APLICAÇÃO DO MODELO: ST/LMCT NO COMPLEXO $\text{Eu}(\text{DPM})_3$

O tris-(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)europio(III), $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ encontra-se entre os complexos mais investigados na química dos íons lantanídeos, em parte pela sua eficiência como reagente de deslocamento, em parte pela sua volatilidade incomum.^[113] A esse complexo, tem-se atribuído, em oposição ao $\text{Er}(\text{DPM})_3$ (vide Tabela 1), uma estrutura dimérica análoga à do complexo $\text{Gd}(\text{DPM})_3$, cuja estrutura cristalográfica é mostrada abaixo.^[114-115] Cada íon $\text{Ln}(\text{III})$ no dímero é heptacoordenado e apresenta um poliedro de coordenação próximo de um prisma trigonal monoencapuzado (simetria c_{2v}).

Figura 17 - estrutura cristalográfica do complexo Gd(DPM)₃.



Fonte: O autor (2005).

Uma característica bastante marcante do complexo Eu(DPM)₃ é que, ao contrário de muitos outros complexos de Eu(III) com β -dicetonatos, esse não apresenta fotoluminescência intensa a temperatura ambiente. Por outro lado, a fotoluminescência é bastante pronunciada abaixo de 250K.^[114] A supressão térmica da fotoluminescência nesse complexo tem sido sistematicamente investigada por Berry et al.^[114,116] Eles têm atribuído essa supressão à presença de uma banda LMCT de baixa energia que, segundo seus resultados, apresenta transição zero-fônon situada em torno de 15400 cm⁻¹ e máximo de absorção em torno de 31000 cm⁻¹, acima do estado fundamental. Esta banda localiza-se tanto abaixo do nível emissor ⁵D₀ (~17900 cm⁻¹) quanto do tripleto intraligante que se localiza em torno de 25470 cm⁻¹ acima do estado fundamental.^[117] Segundo aqueles autores, o Eu(DPM)₃ apresenta uma taxa de decaimento radiativo em torno de 500 s⁻¹. A taxa de decaimento multifônon do ⁵D₀ para o ⁷F₆ pôde ser estimada a partir da diferença entre o inverso do tempo de vida do primeiro a baixa temperatura (abaixo de 240 K o tempo de vida é praticamente constante em torno de 470 μ s) e a taxa de decaimento radiativo.

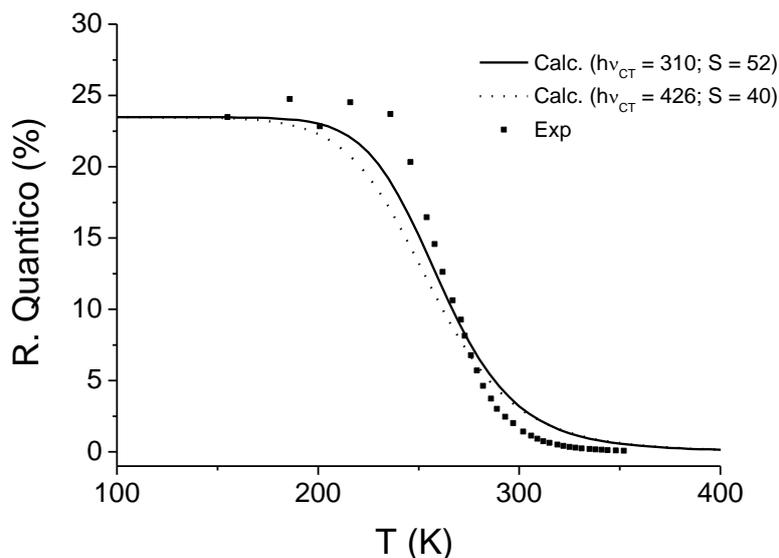
Para testar modelo desenvolvido acima na descrição do processo ST/LMCT no Eu(DPM)₃, foram utilizados os níveis de energia e as taxas de decaimento experimentais. Os parâmetros de intensidade $\Omega_2^{e,d}$, $\Omega_4^{e,d}$ e $\Omega_6^{e,d}$ foram estimados,

respectivamente, como $4,85 \times 10^{-20}$, $0,83 \times 10^{-20}$ e $0,95 \times 10^{-20}$ cm^2 , a partir da estrutura cristalográfica mostrada acima e assumindo um fator de carga da ordem de 2 que foi o mesmo adotado na referência [118] para descrição dos parâmetros de intensidade no composto $\text{Eu}(\text{DPM})_3\text{fen}$. Dado que a distância de ligação $\text{Ln}(\text{III})\text{-O}$ é da ordem de 2,3 Å, assumiremos um R_{CT} da ordem de 2 Å. Assumiremos, ademais, um tempo de vida do estado LMCT da ordem de 1ps.

As frequências de fônon foram estimadas a partir das frequências vibracionais típicas para os modos de estiramento $\text{Ln}(\text{III})\text{-O}$ em complexos β -dicetonatos. Nesses complexos, assim como em complexos com outros metais, existem duas bandas de absorção correspondente aos modos de estiramento Metal-Oxigênio.^[119-120] No caso dos íons $\text{Ln}(\text{III})$, valores típicos para essas duas são da ordem de 300-320 cm^{-1} e 420-432 cm^{-1} .^[120] Assumiremos, então, valores da ordem de 310 e 426 cm^{-1} . Assumimos larguras de banda das componentes vibrônicas da banda LMCT da ordem de 50 cm^{-1} . Para as transições 4f assumimos alargamentos não-homogêneos inferiores a 10 cm^{-1} e constante de acoplamento elétron-fônon inferiores a 50 cm^{-1} , de tal sorte que \bar{F} seja praticamente independente da temperatura e dependa apenas da largura das componentes vibrônicas da banda LMCT (*vide* seção 3.2).

Os parâmetros de Huang-Rhys foram tratados como parâmetros ajustáveis livremente. Os melhores ajustes aos dados experimentais do processo ST/LMCT no $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ foram obtidos com parâmetros de Huang-Rhys da ordem de 52 e 40 para as energias de fônon de 310 e 426 cm^{-1} , respectivamente. As curvas calculadas do rendimento quântico do nível $^5\text{D}_0$ *versus* temperatura são dadas na Figura 18, assim como a curva experimental.

Figura 18 - rendimento quântico, experimental^[114] e calculado, do nível 5D_0 em função da temperatura.



Fonte: O autor (2005).

Como se pode constatar a partir da Figura 18, existe uma concordância bastante satisfatória entre o rendimento quântico experimental e o calculado, em função da temperatura, com base na metodologia desenvolvida acima. Há uma melhor concordância quando as energias de fônon são tomadas da ordem de 310 cm^{-1} do que quando são tomadas da ordem 426 cm^{-1} . É importante comentar que existem fortes evidências, tanto teóricas quanto experimentais, que essas frequências maiores correspondem a modos normais que, apesar de possuírem um caráter essencialmente de estiramento metal-oxigênio, são razoavelmente acoplados a deformações angulares envolvendo a carbonila e os carbonos α -carbonílicos.^[119-120] Por outro lado, aqueles modos frequências menores são essencialmente $\nu(\text{Ln(III)-O})$ puros.

Na modelagem feita acima, os únicos parâmetros ajustáveis foram os parâmetros de Huang-Rhys. Nesse contexto, seria importante avaliar se os mesmos são fisicamente dotados de sentido. Para tal, seria pertinente avaliar algum outro dado experimental referente ao sistema estudado dependente desses parâmetros. Uma quantidade que depende diretamente dos mesmos é o deslocamento de Stokes, ΔE_{max} , correspondente a diferença de energia entre os máximos de absorção e de emissão. Essa dependência seria dada por: $\Delta E_{\text{max}} \approx 2Sh\omega_{\text{vib}}$.^[98] Dado que a luminescência da banda LMCT no Eu(DPM)_3 (e em todos os complexos de Eu(III) de que temos conhecimento) não pode ser observada, o deslocamento de Stokes não pode ser obtido diretamente, mas esse

corresponde a aproximadamente o dobro da diferença de energia entre o início e o máximo da banda de absorção do composto. Tomando os valores experimentais fornecidos por Berry *et al.*,^[114] o erro de previsão do deslocamento de Stokes foi de 9%, para $S = 40$ e $\hbar\omega_{\text{vib}} = 426 \text{ cm}^{-1}$, e de apenas 3%, para $S = 52$ e $\hbar\omega_{\text{vib}} = 310 \text{ cm}^{-1}$. Dada a complexidade do sistema investigado, esses erros são consideravelmente baixos. Esse fato, segundo nosso entendimento, corrobora a consistência da metodologia proposta.

Para finalizar este capítulo, é importante ressaltar que, no sistema modelado acima, o estado LMCT encontra-se abaixo do nível emissor ${}^5\text{D}_0$. Com a integral de *overlap* espectral calculada da forma convencional, como no capítulo anterior e em muitos trabalhos anteriores, não é possível estabelecer uma barreira térmica nessas condições e, conseqüentemente, não é possível descrever, daquela forma, os processos de supressão da fotoluminescência termicamente induzida. Este fato ilustra a importância de se descrever de forma explícita a dependência de F com a temperatura, como feito, ainda que de forma aproximada, na metodologia desenvolvida acima.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Além da possibilidade de observação experimental dos estados LMCT, outros critérios foram levados em conta na escolha dos complexos investigados no presente trabalho. Dentre eles, o uso de ligantes com cromóforos que promovam a sensibilização da luminescência do íon central, via “efeito antena”, tornando possível, a detecção da luminescência. Outros critérios usados na escolha foram: a viabilidade de síntese e a facilidade de derivações estruturais para estudos posteriores.

Na maioria dos complexos investigados nesta tese, além dos ânions que podem transferir carga para o íon metálico, encontram-se coordenadas moléculas de 2,2'-bipiridina, ou 1,10-fenantrolina. Dois motivos levaram à escolha de complexos com estes ligantes: na condição de quelantes, substituem moléculas de água da esfera de coordenação do íon Ln(III) de forma eficiente; atuam como eficientes antenas no processo de sensibilização da luminescência de alguns íons Ln(III), especialmente o íon Eu(III). A seguir, serão discutidos os procedimentos de síntese e a caracterização química de todos os compostos investigados nesta tese. A caracterização espectroscópica dos mesmos será dada no próximo capítulo.

4.1 SÍNTESE DOS COMPOSTOS

4.1.1 Materiais e métodos

O Éter etílico e o tetrahidrofurano utilizado nas reações em meio anidro foram tratados previamente com KOH e secados com sódio metálico, utilizando benzofenona como indicador da presença de umidade. O álcool etílico utilizado como solvente na síntese de alguns complexos foi seco com etóxido de magnésio e destilado. Os demais solventes, acetonitrila, metanol, Éter diisopropílico, N-Hexano, Ciclohexano, clorofórmio, álcool tercbutílico, das marcas Merk ou Aldrich, não foram submetidos a tratamentos prévios.

Foram destiladas sobre zinco metálico pulverizado a trietilamina, a dietilamina, a dibenzilamina e a anilina. A N,N-metilbenzilamina e a difenilamina, ambas da marca Merck, foram utilizadas sem tratamento prévio.

O ligante 1,10-fenantrolina (monoidratado) foi recristalizado numa mistura etanol/água. A 2,2'-bipiridina e o benzoato de sódio, da marca Merck com pureza superior a 99%, foram utilizados sem tratamento prévio.

Os óxidos Eu_2O_3 , Gd_2O_3 e Tb_4O_7 utilizados na preparação dos respectivos cloretos, nitratos e tiocianatos, foram de pureza superior a 99,9% e por isso não foram submetidos a nenhum tratamento prévio.

Os espectros de RMN foram determinados num espectrômetro *Varian Unity Plus* (300 MHz) em CDCl_3 , CD_3OD ou $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ usando TMS como padrão interno. A determinação dos espectros de absorção na região do infravermelho foi realizada num espectrômetro *Brucker IFS66 FT-IR* em filmes de nujol. Os espectros de massa de impacto de elétrons (70 eV) foram obtidos usando um espectrômetro *Finnigan Mat GC-MS*, modelo *GCQ* e coluna *DB-5MS*.

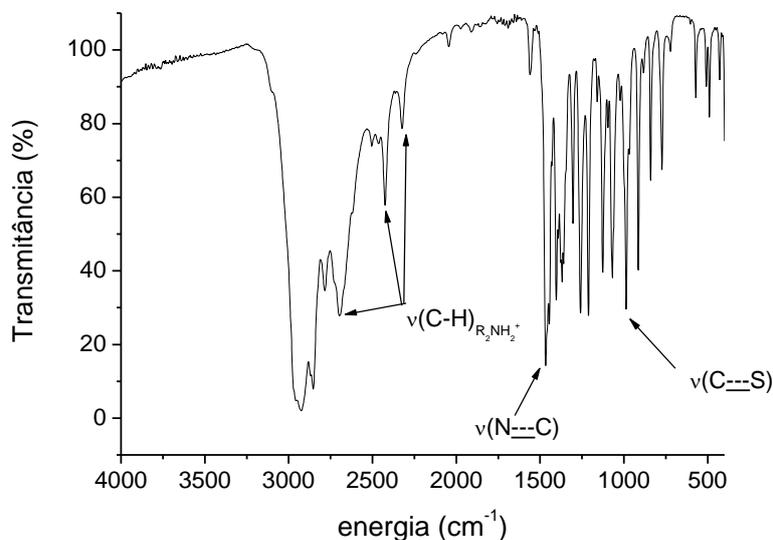
4.1.2 Síntese dos ligantes.

4.1.2.1 Síntese dos sais dos ligantes ditiocarbamatos.

Sais de ditiocarbamatos são geralmente preparados via reação de adição nucleofílica entre uma amina primária ou secundária e o dissulfeto de carbono na presença ou não de um cátion metálico ou de uma outra amina que sirva de precursora para formação de um íon amônio. Na ausência do cátion metálico ou da outra amina, a própria que reage com o dissulfeto de carbono será a precursora do íon amônio e, neste caso, a proporção utilizada deve ser de 2 eq. da mesma para 1 eq. do CS_2 . Na preparação de sais de ditiocarbamatos com cátions metálicos M^+ utilizam-se, tipicamente, amidetos metálicos. Neste trabalho, utilizamos uma rota alternativa que envolve a formação *in situ* da amida metálica $\text{K}(\text{NR}_2)$, a partir da reação da amina correspondente HNR_2 com $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$, seguida da reação desta amida com o CS_2 , em THF seco, sob atmosfera de Ar.

No esquema abaixo são mostradas as rotas utilizadas na preparação dos sais de ditiocarbamatos.

Figura 19 - espectro de absorção na região do infravermelho do N,N-dietilditiocarbamato de dietilamônio.

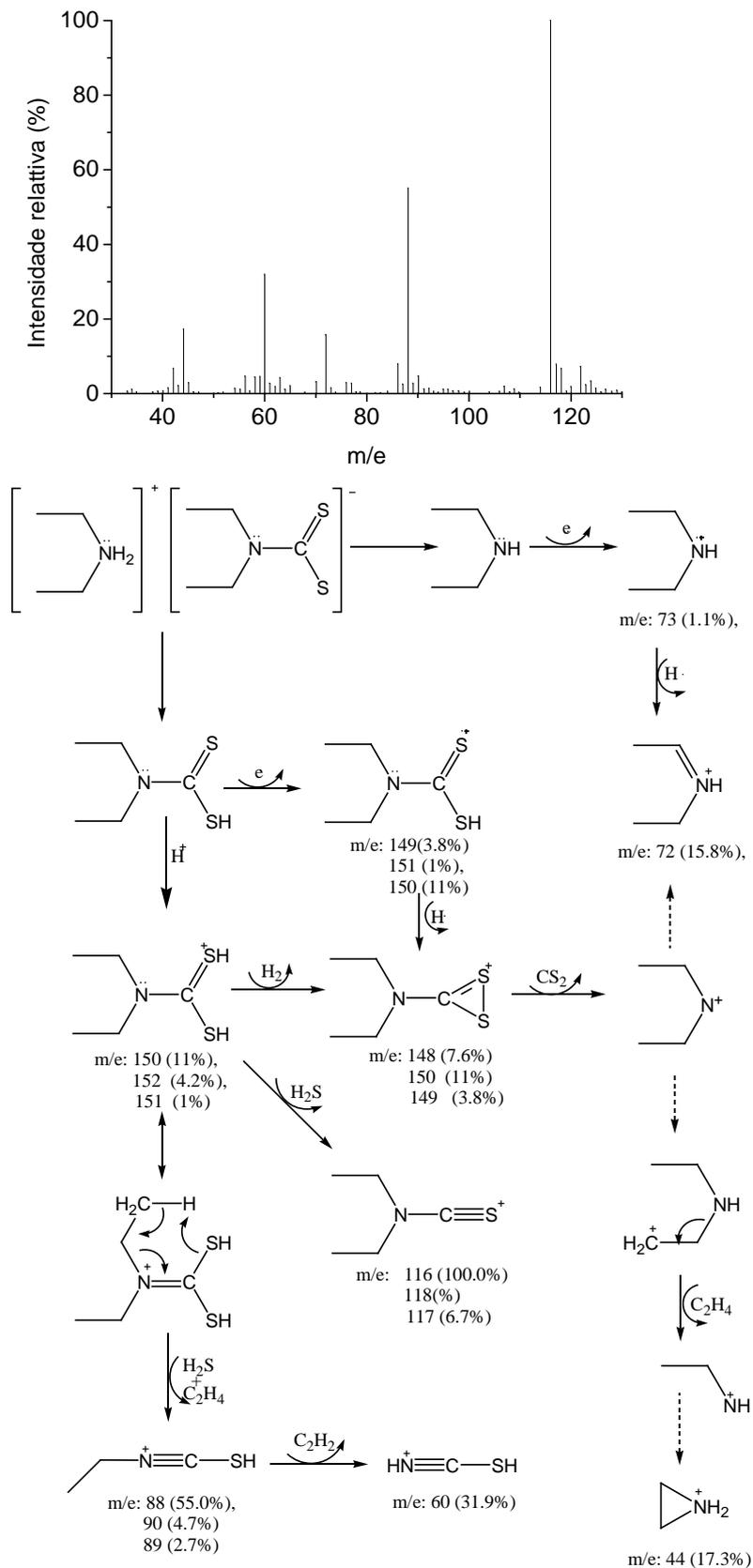


Fonte: O autor (2005).

Os compostos N,N-dibenzilditiocarbamato e N,N-metilbenzilditiocarbamato de trietilamônio foram preparados por metodologia análoga à usada na síntese do N,N-dietilditiocarbamato de dietilamônio, sendo que nesses casos utilizou-se apenas um equivalente de cada amina secundária e substituiu-se a acetona, utilizada como solvente no caso anterior, por cerca de seis equivalentes de trietilamina. Esse procedimento foi utilizado para garantir a formação do cátion trietilamônio como contra-íon para os ligantes ditiocarbamatos.

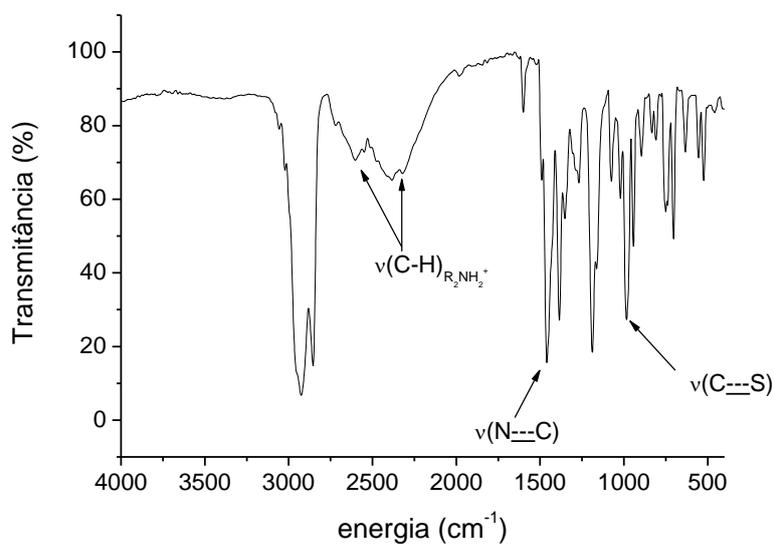
Os produtos foram obtidos na forma de pó amarelados e parecem ser bastante estáveis. A análises elementares mostraram que os produtos foram obtidos com grau de pureza satisfatório. No caso do N,N-dibenzilditiocarbamato de trietilamônio, os resultados obtidos foram: C, 67.23; H, 7.88; N, 7.53% (calculado para $C_{21}H_{30}N_2S_2$: C, 67.33; H, 8.07; N, 7.48%). Na Figura 21, é mostrado o espectro de absorção na região do infravermelho para esse composto. Seu espectro de massas obtido por impacto de elétrons é mostrado na Figura 22.

Figura 20 - espectro de massas e fragmentações propostas para o N,N-dietilditiocarbamato de dietilamônio.



Fonte: O autor (2005).

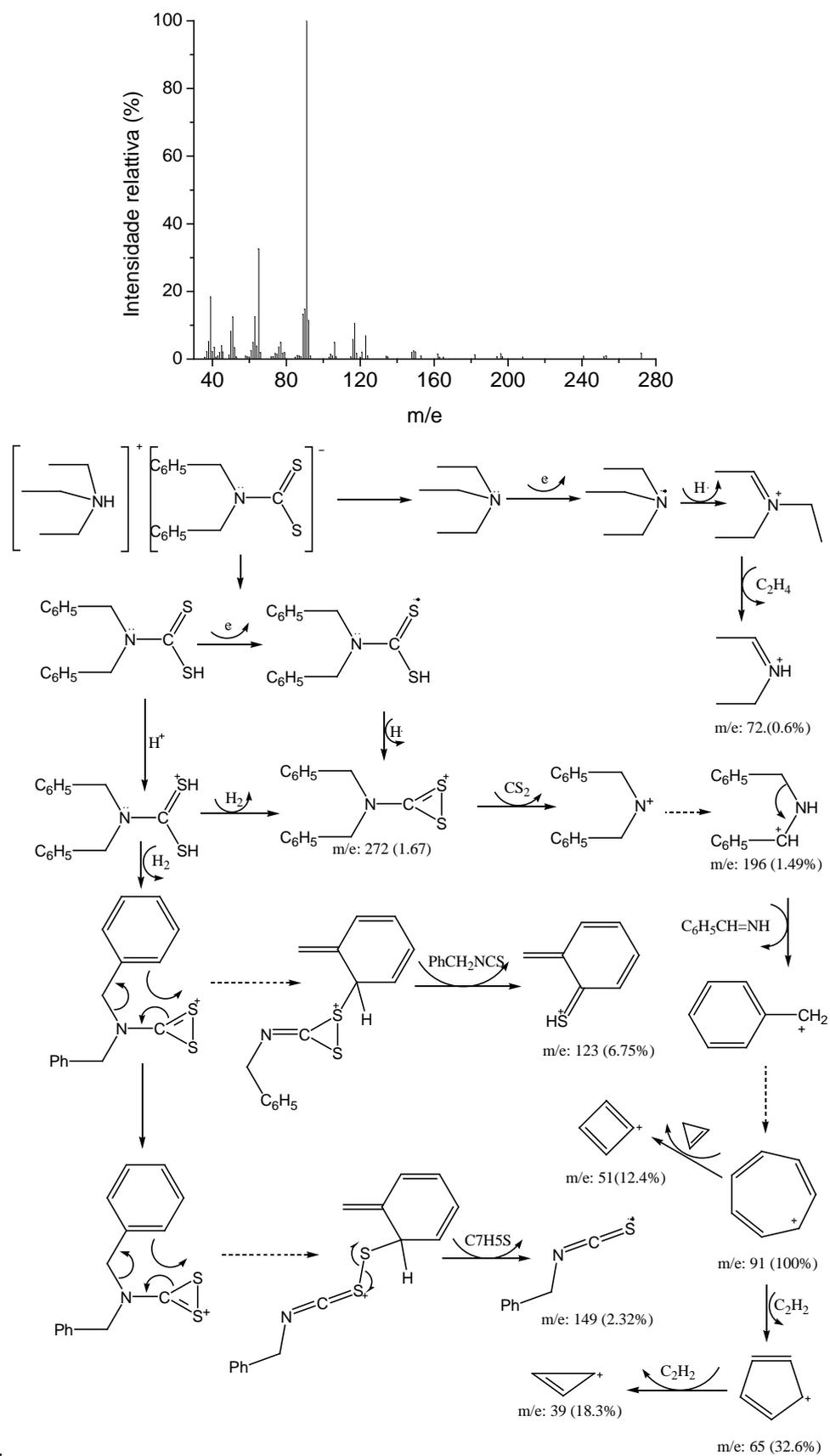
Figura 21 - espectro de absorção na região do infravermelho do N,N-dibenzilditiocarbamato de trietilamônio.



Fonte: O autor (2005).

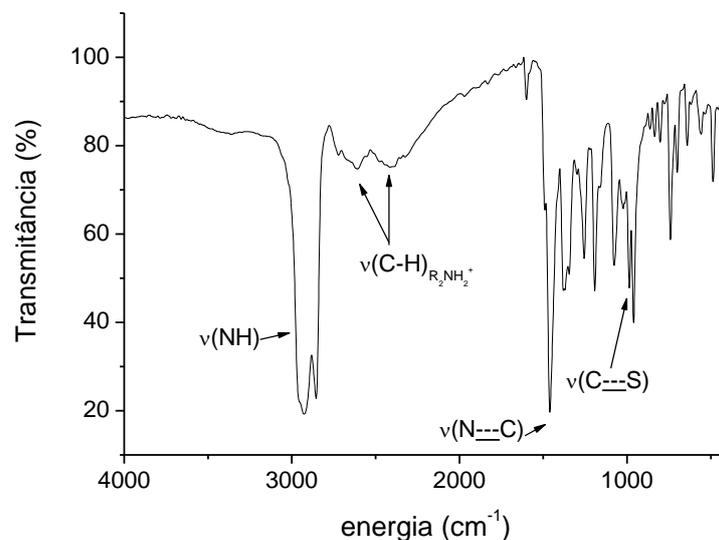
O sal de trietilamônio do ligante metilbenzilditiocarbamato também foi obtido com grau de pureza satisfatório. Os resultados analíticos obtidos foram: C, 60.33; H, 8.49; N, 9.41% (calculado para C₁₅H₂₆N₂S₂: C, 60.35; H, 8.78; N, 9.38%). Na Figura 23, encontra-se o espectro de absorção no infravermelho para esse composto, assim como as principais atribuições. Na Figura 24, encontra-se o espectro de massas do mesmo e fragmentações propostas.

Figura 22 - espectro de massas e fragmentações propostas para o N,N-dibenzilditiocarbamato de



Fonte: O autor (2005).

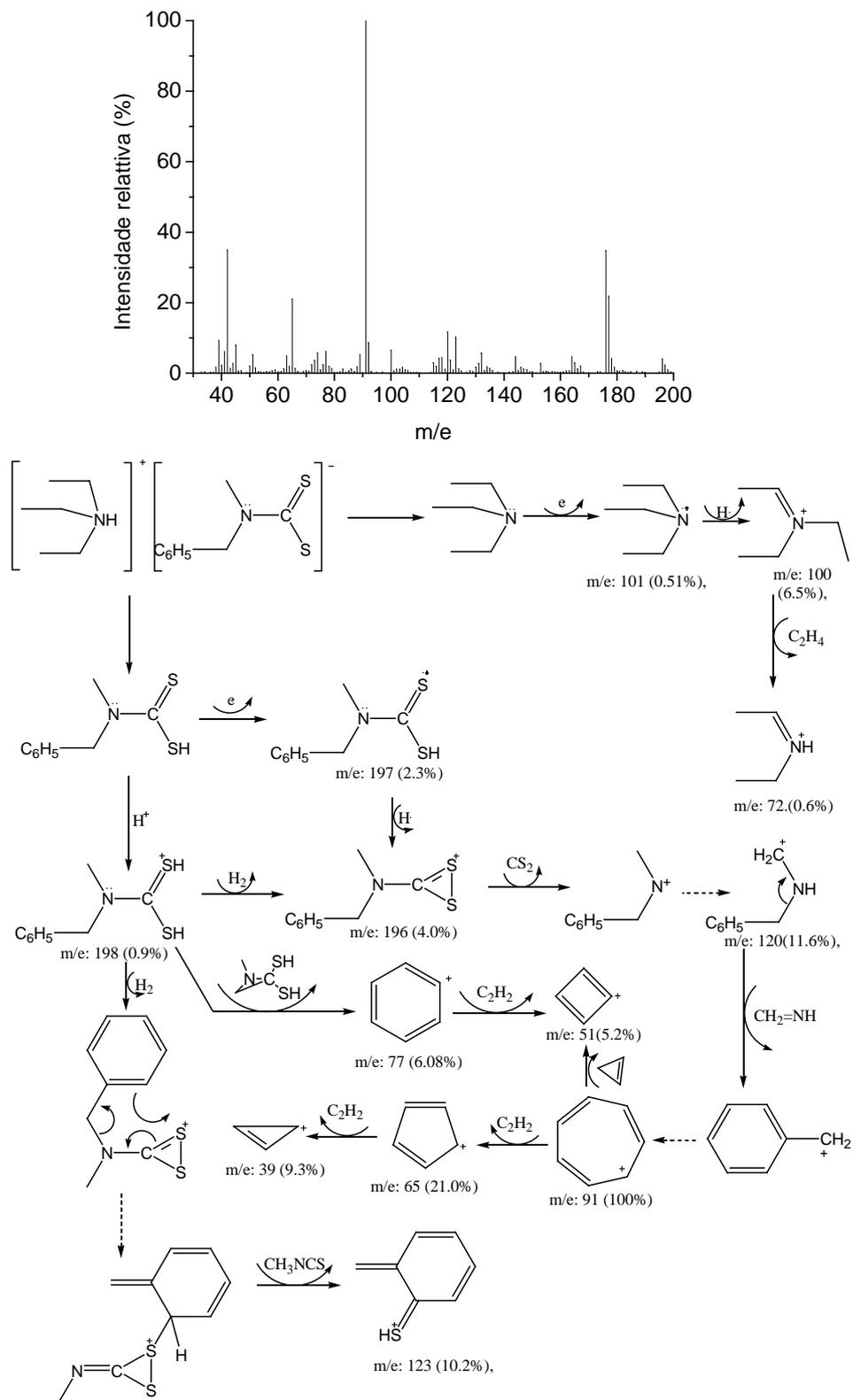
Figura 23 - espectro de absorção na região do infravermelho do N,N-benzilmetilditiocarbamato de trietilamônio.



Fonte: O autor (2005).

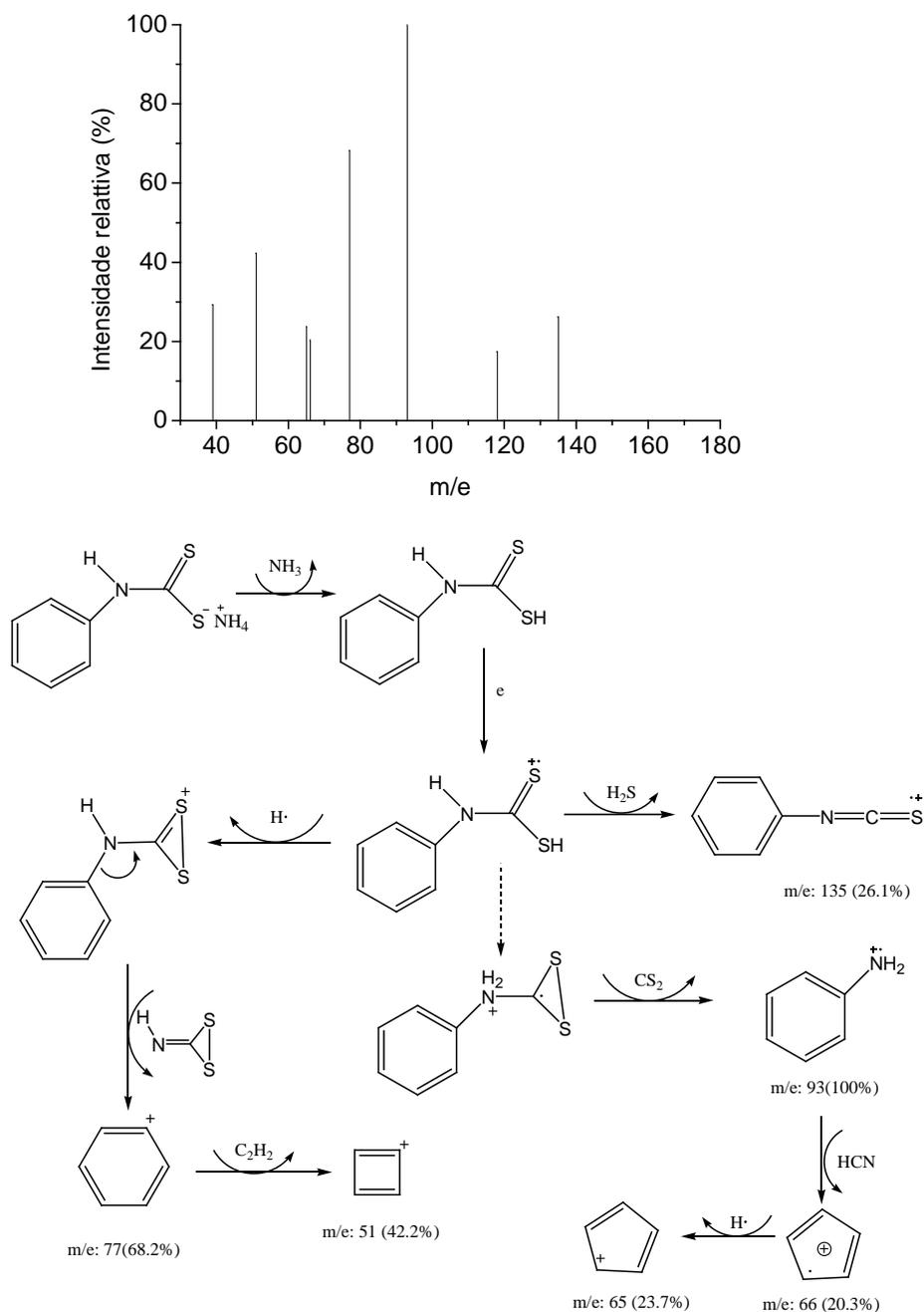
O N-fenilditiocarbamato de amônio foi preparado pelo método descrito por Su *et al.*, com ligeiras modificações.^[122] A uma solução de anilina (1 eq) em excesso de amônia concentrada (~ 0.3 ml por mmol de anilina), mantida a aproximadamente 5 °C via banho de gelo, adicionou-se gota-a-gota, sob agitação constante, 1,5 eq de CS₂. O sistema foi mantido em reação por cerca de dezesseis horas e o produto, um sólido amarelo, foi filtrado e lavado com pequenas porções de etanol gelado e seco a vácuo. Ao contrário dos três ditiocarbamatos descritos anteriormente, esse parece sofrer decomposição lentamente. Os resultados de microanálise obtidos foram: C, 49.29; H, 4.93; N, 14.16 (calculado para C₇H₁₀N₂S₂: C, 45.13; H, 5.41; N, 15.04%), indicando uma pureza em torno 92%, satisfatória o suficiente para uso como reagente de partida na síntese dos complexos. Seu espectro de massas é mostrado na Figura 25.

Figura 24 - espectro de massas e fragmentações propostas para o N,N-benzilmetilditiocarbamato de trietilamônio.



Fonte: O autor (2005).

Figura 25 - espectro de massas e fragmentações propostas para o N-fenilditiocarbamato de amônio.

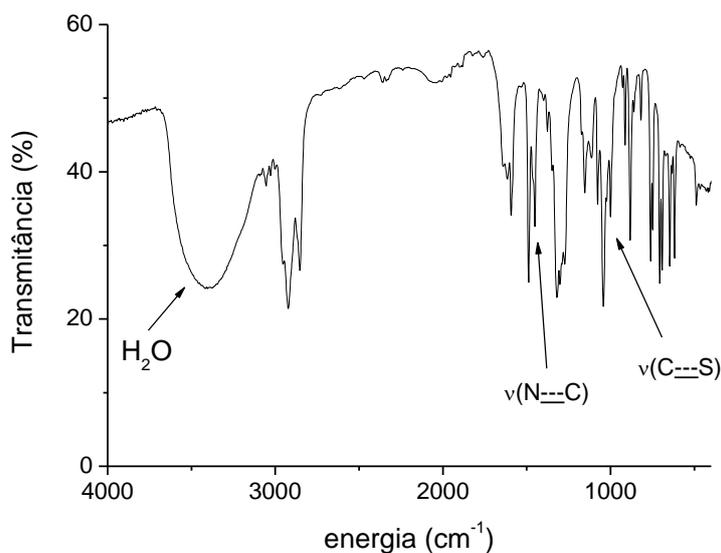


Fonte: O autor (2005).

Em comparação aos casos anteriores, a difenilamina apresenta uma baixa reatividade frente ao CS_2 . Tentativas de reação utilizando as metodologias adotadas na preparação dos outros ditiocarbamatos não resultaram no produto desejado. Isto se deve, provavelmente, ao efeito elétron-receptor que os anéis aromáticos exercem sobre o átomo de nitrogênio ao qual estão ligados, diminuindo sua nucleofilicidade. Por essa razão, seguiu-se uma rota diferente na preparação do difenilditiocarbamato, na qual

preparou-se *in situ* o amideto da correspondente amina, a partir da reação desta última com terc-butóxido de potássio a baixa temperatura (~ -78 °C), em atmosfera de Ar. Assim como o fenilditiocarbamato de amônio, esse composto foi obtido com pureza em torno de 92%. Os resultados de análise elementar foram: C, 50.46; H, 3.86; N, 4.57% (calculado para $C_{13}H_{10}KNS_2$: C, 55.08; H, 3.56; N, 4.94%). Dado que os percentuais de carbono e nitrogênio estão abaixo do esperado, enquanto o de hidrogênio está acima, é pertinente desconfiar que a impureza se trata de umidade, adquirida do meio ambiente após a síntese. Ademais, os sais de sódio do dietilditiocarbamato e do dimetilditiocarbamato, que são reagentes comerciais, são ambos hidratados, o que indica uma afinidade dos sais metálicos dos ditiocarbamatos por água. De fato, em nosso caso, o espectro de absorção na região do infravermelho do produto obtido demonstra a presença de água, como se pode ver na Figura 26.

Figura 26 - espectro de absorção na região do infravermelho do N-fenilditiocarbamato potássio.



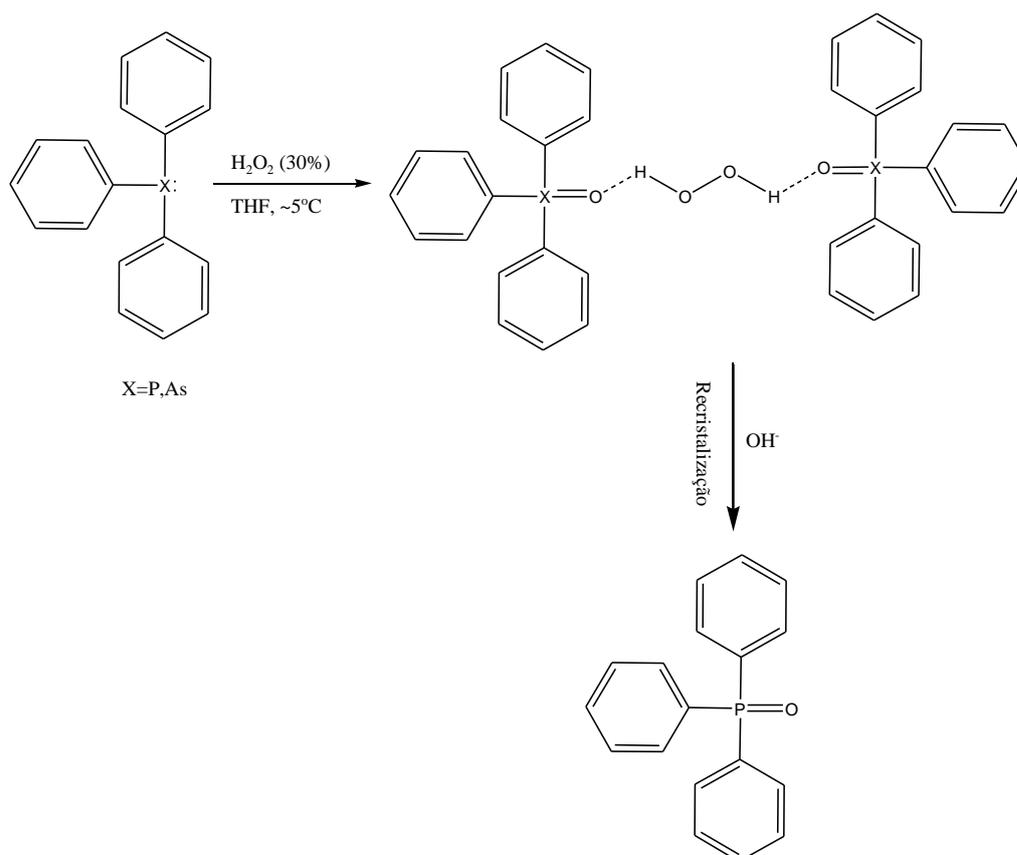
Fonte: O autor (2005).

O difenilditiocarbamato de potássio obtido apresenta pureza suficiente para aplicação na síntese dos complexos. Ademais, a umidade presente no mesmo pode ser retirada *in situ* pelo uso de reagentes dessecante, tais como o trietilortoformato e o 2,2-dimetoxipropano entre outros, como será descrito adiante.

4.1.2.2 Síntese dos óxidos de trifenilfosfina e trifenilarsina.

No presente trabalho, os óxidos de trifenilfosfina e trifenilarsina foram preparados a partir da oxidação da trifenilarsina e da trifenilfosfina com excesso de peróxido de hidrogênio em tetrahidrofurano, conforme o esquema mostrado abaixo:

Esquema 2 - rota de síntese utilizada na preparação dos óxidos de trifenilarsina e trifenilfosfina.



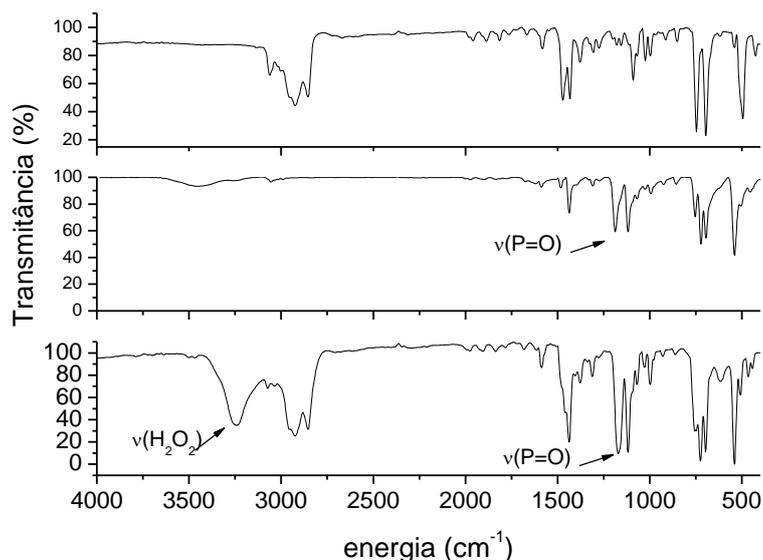
Fonte: O autor (2005).

A oxidação direta resulta nos compostos $\text{PhPO}_1/2\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{PhAsO}_1/2\text{H}_2\text{O}_2$ que são consideravelmente estáveis.^[123] O peróxido de hidrogênio pode ser retirado mediante tratamento com base e recristalização, como de fato foi feito no caso do trifenilfosfinóxido. Tanto o óxido livre quanto hemiperoxihidratado podem ser utilizados como precursores.

O óxido de trifenilfosfina contendo 0.5 eq de H_2O_2 foi obtido com pureza satisfatória, como demonstra os dados analíticos: C, 73.05; H, 5.56 (calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{P}_2$: C, 73.21; H, 5.46). A retirada do H_2O_2 , por base, também resultou em

produto com pureza satisfatória. Os resultados obtidos foram C, 77.05; H, 5.91 (calculado para C₁₈H₁₅OP: C, 77.69; H, 5.43). Na Figura 27 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho para o óxido de trifenilfosfina obtido, em comparação com o da trifenilfosfina usado como reagente de partida.

Figura 27 - espectro de absorção na região do infravermelho da trifenilfosfina (acima) e dos óxidos de trifenilfosfina hemiperoxihidratado (abaixo) e livre (centro).

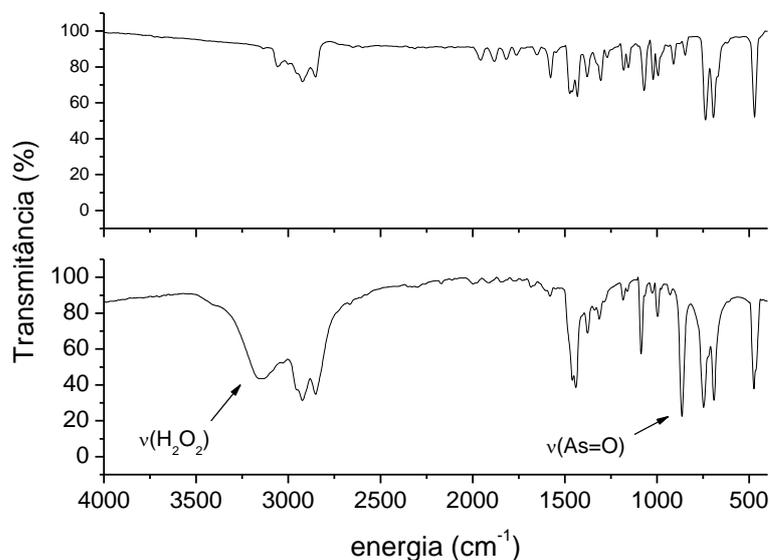


Fonte: O autor (2005).

Os principais aspectos que caracterizam a formação do produto, seguindo o Esquema 2, é o surgimento da banda correspondente ao modo de estiramento P=O (em torno de 1771 cm^{-1}) e da banda de estiramento O-H, associada ao H_2O_2 (em torno de 3244 cm^{-1}). É importante notar que esta banda não se confunde com banda correspondente à água, por ser muito estreita, o que exclui a possibilidade de formação de pontes de hidrogênio poliméricas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para o óxido de trifenilarsina obtido, em comparação com o da trifenilarsina usado como reagente de partida são mostrados na Figura 28. Em analogia ao caso anterior, os principais aspectos que caracterizam a formação do produto são o surgimento da banda correspondente ao modo de estiramento As=O (em torno de 865 cm^{-1}) e da banda de estiramento O-H, associada ao H_2O_2 (em torno de 3157 cm^{-1}).

Figura 28 - espectro de absorção na região do infravermelho da trifenilarsina (acima) e do óxido de trifenilarsina (abaixo).

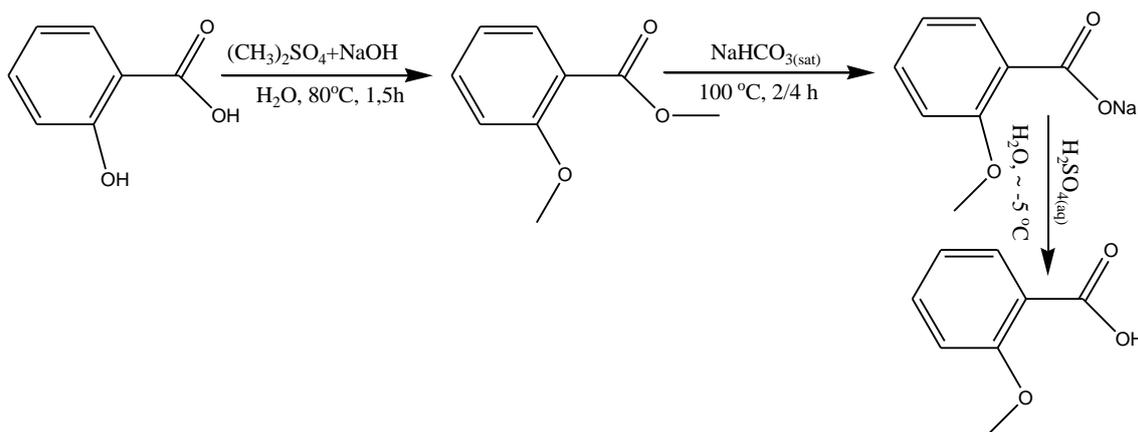


Fonte: O autor (2005).

4.1.2.3 Síntese dos benzoatos substituídos.

O ácido *o*-metoxibenzoico foi sintetizado a partir da metilação do ânion salicilato com o dimetilsulfato, conforme o esquema abaixo:

Esquema 3 - rota de síntese utilizada na preparação do ácido *o*-metoxibenzoico.

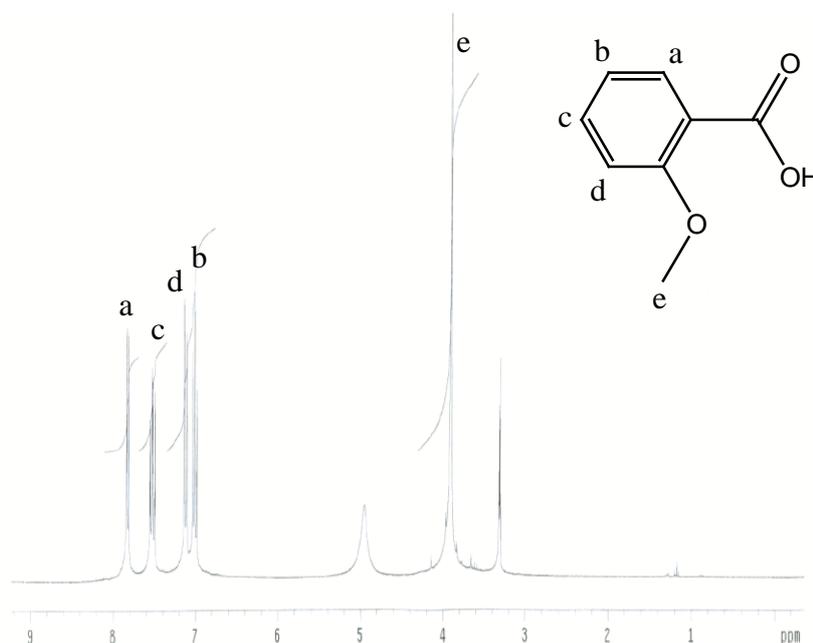


Fonte: O autor (2005).

Cerca de 4g (1 eq, 0,025mmol) de *o*-hidroxibenzoato de sódio (salicilato de sódio) foram adicionados a uma solução de 1,05g de NaOH (1,05eq, 0,026mmol) em 15ml de água, em um balão de duas bocas equipado com condensador e funil de adição. Mediante este último, foram adicionados 5,7 ml (2,4 eq, 0,06mmol) de dimetil sulfato,

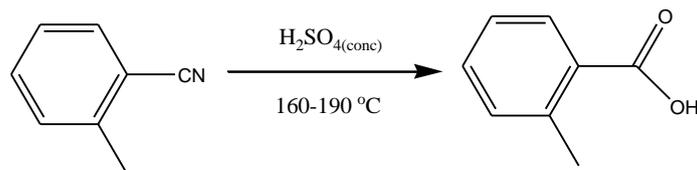
gota a gota (por aproximadamente 1h), sob agitação vigorosa e resfriamento externo por banho de gelo. Após a completa adição do dimetilsulfato, o sistema foi mantido em refluxo por cerca de duas horas a aproximadamente 80 °C. Em seguida, o sistema foi resfriado e ao mesmo foi adicionado um excesso de solução de NaOH a 10%. Da solução resultante, foi extraído com éter etílico o 2-metoxibenzoato de metila. Depois da evaporação do éter-etílico em rotoevaporador, o éster foi dissolvido em excesso de solução saturada de NaCO₃ num balão equipado com condensador. O sistema foi mantido por aproximadamente 3h a aproximadamente 90 °C para hidrólise do éster. Depois de resfriado, a solução foi neutralizada mediante solução de H₂SO₄, resultando na precipitação do ácido 2-metoxibenzoico como um sólido branco que foi recristalizado mediante mistura etanol/hexano. Na Figura 29, é mostrado o espectro de ¹H-RMN para esse complexo, assim como indicados os prótons correspondentes a cada sinal. O produto foi obtido com grau de pureza satisfatório, conforme a análise elementar realizada: C, 62.88, H, 5.20 (calculado para C₈H₈O₃: 63.15, H, 5.30).

Figura 29 - espectro de ¹H-RMN do o ácido *o*-metoxibenzoico em CD₃OD.



Fonte: O autor (2005).

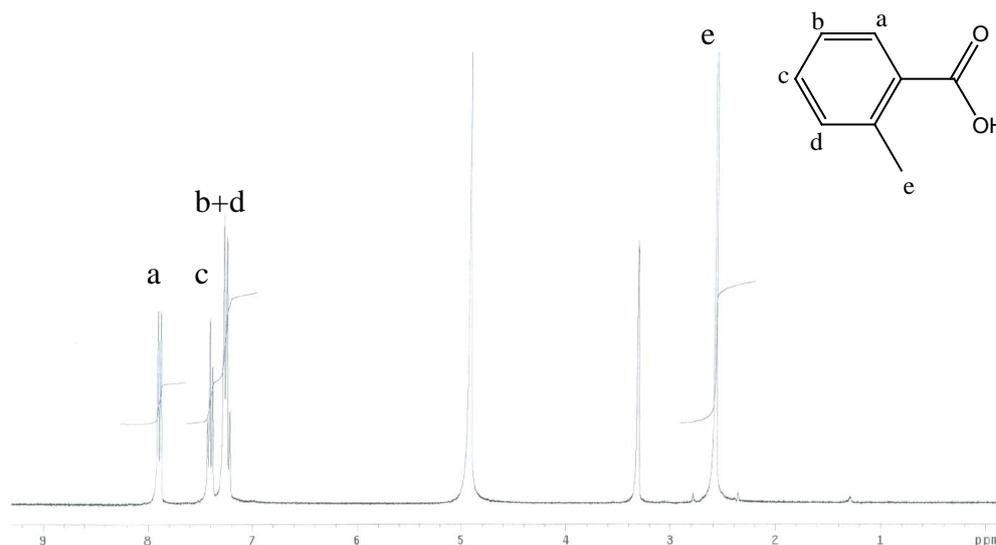
O ácido *o*-metilbenzoico foi preparado a partir da hidrólise da 2-toluenonitrila em meio ácido, a partir de procedimentos padrão descrito na literatura,^[124] com pequenas alterações, conforme o esquema abaixo:

Esquema 4 - rota de síntese utilizada na preparação do ácido *o*-metoxibenzoico.

Fonte: O autor (2005).

Cerca 1,8 ml de ácido sulfúrico concentrado (75%), em um balão de duas bocas equipado com condensador e funil de adição, foi aquecido até $150\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, sob vigorosa agitação constante, 1 g. (8.54 mmol) de 2-toluenonitrila. A mistura foi agitada a $150-160^\circ$ por mais duas horas e, em seguida, o sistema foi levado a $190\text{ }^\circ\text{C}$ e mantido por mais uma hora. A mistura foi resfriada, posta em banho de gelo e levada a geladeira por algumas horas. Separou-se o sólido formado que foi dissolvido em excesso de NaOH a 10% e filtrado. Em seguida, a solução foi acidificada com H_2SO_4 até pH ~ 3 . O sólido branco resultante foi filtrado, seco e recristalizado em etanol/hexano. Na Figura 30 é mostrado o espectro de $^1\text{HRMN}$ para o composto obtido, juntamente com as atribuições de sinais. O produto foi obtido com pureza satisfatória conforme os resultados de análise elementar: C, 70.36 , H, 4.39 (calculado para $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$: C, 70.57; H, 5.92).

Figura 30 - espectro de ^1H -RMN do ácido *o*-metilbenzoico em CD_3OD .



Fonte: O autor (2005).

4.1.3 Preparação dos sais de íons Ln(III).

Cloretos, Percloratos e Nitratos de Eu^{3+} e Gd^{3+} : Em um Becker de 100ml, dissolveu-se cerca de 2g de Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}) em excesso de um dos ácidos clorídrico, perclórico ou nítrico, completando-se o volume para cerca de 10ml com água deionizada. Em seguida, evaporou-se a água tendo o cuidado de não deixar secar totalmente. Repetiu-se o procedimento de diluição e secagem até pH aproximadamente igual a 5. Para preparação das soluções etanólicas, neste ponto, evaporou-se toda a água, dissolveu-se o sal em etanol que foi parcialmente evaporado por duas vezes para retirada de resíduos de umidade. Finalmente, completou-se o volume da solução para 100 ml.

Cloreto, Perclorato e Nitrato de Tb^{3+} : Em um Becker de 100ml, dissolveu-se cerca de 2g de Tb_4O_7 em excesso de um dos ácidos clorídrico, perclórico ou nítrico. Adicionou-se, em excesso, peróxido de hidrogênio para redução do Tb^{4+} a Tb^{3+} . Completou-se o volume para 20ml com água deionizada evaporou-se a água tendo o cuidado de não deixar secar totalmente. Repetiu-se o procedimento de diluição e secagem utilizados na preparação dos cloretos e nitratos de Eu^{3+} e Gd^{3+} .

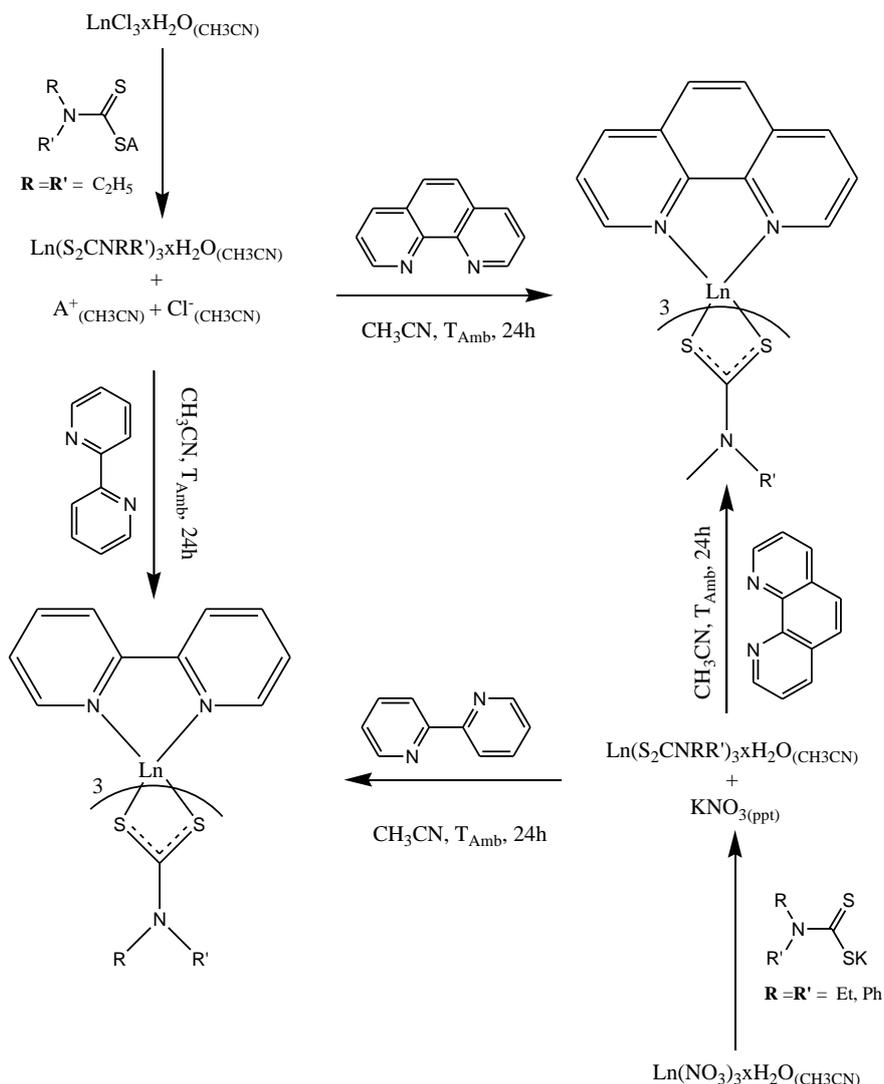
Padronização das soluções de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} : Todas as soluções foram padronizadas por meio de titulações complexométricas. Dissolveu-se 1ml de solução de $\text{LnY}_3\text{nH}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} , Tb^{3+} e $\text{Y} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , ClO_4^-) em 5 ml de uma solução tampão de $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{pH} = 6.0$ contendo xilenol orange como indicador. A solução resultante foi, então, titulada com uma solução padrão de EDTA 0.01 mol.L^{-1} .

4.1.4 Síntese dos compostos de coordenação.

4.1.4.1 Síntese dos complexos de íons Ln(III) com ligantes R_2NCS_2^- .

Os complexos de fórmula geral $[\text{Ln(L)(R,R}'\text{-NCS}_2)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Eu(III)}$, Gd(III) ; $\text{R} = \text{Et}$ ou Ph ; $\text{L} = 1,10\text{-fenantrolina}$ ou $2,2'\text{-bipiridina}$) estudados neste trabalho, foram preparados a partir da reação direta dos ditiocarbamatos, cujas sínteses foram descritas acima, com o íon Ln(III) , seguida da adição do ligante heterobiaril, em acetonitrila. Os processos de síntese encontram-se descritos no Esquema 5.

Esquema 5 - rotas de síntese utilizadas na preparação dos complexos dos íons Eu(III) e Gd(III) com ligantes ditiocarbamatos.

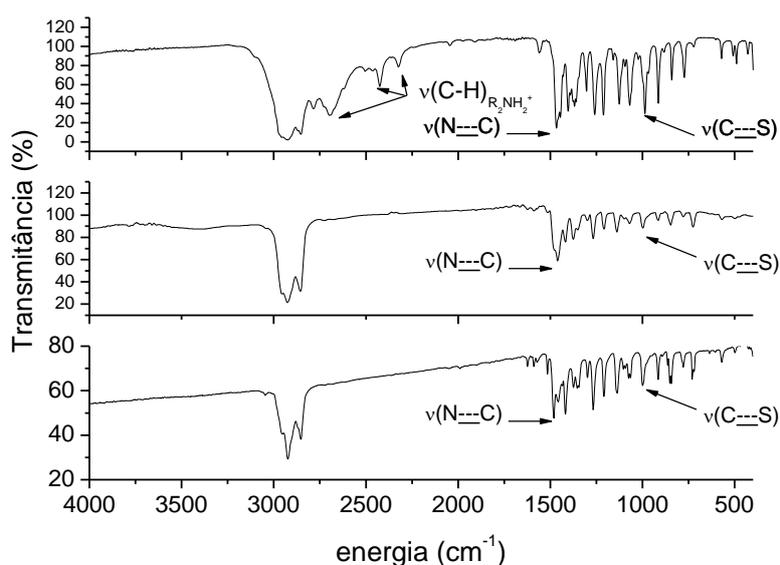


Fonte: O autor (2005).

Os complexos $[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{phen}]$, designados por LnEt_2SF , foram preparados a partir da adição de dietilditiocarbamato de dietilamônio (3eq) e 1,10-fenantrolina monoidratada (1eq), em acetonitrila, a uma solução de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1eq) em $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ (10:1,v/v). Os cristais vermelho-tijolo do produto foram coletados por filtração, lavados várias vezes com CH_3CN e secos ao ar. Seguindo o mesmo procedimento, foi preparado o complexo $[\text{Gd}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{phen}]$. Os complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia óptica (que será descrita no próximo capítulo). Os

espectros de absorção na região do infravermelho para os dois compostos, assim como para o ligante livre a título de comparação, são mostrados na Figura 31. É importante observar que, nos espectros dos complexos, as absorções correspondentes aos modos de estiramento C-H, correspondentes ao cátion dietilamônio não aparece. Aparece, porém, absorções correspondentes aos modos do ânion dietilditiocarbamato, ligeiramente deslocadas em relação ao ligante livre ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ para $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ para $\nu(\text{C}=\text{S})$) comprovando a formação daqueles complexos. Os resultados de análise elementar obtidos para o $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{fen}]$, foram: C, 41.6; H, 4.8; N, 9.4% (calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{EuN}_5\text{S}_6$: C, 41.7; H, 4.9; N, 9.0 %), indicando que o produto foi obtido com pureza satisfatória. A análise elementar para o complexo $[\text{Gd}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{fen}]$ apresentou: C, 41.3; H, 4.8; N, 8.9% (calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{GdN}_5\text{S}_6$: C, 41.5; H, 4.9; N, 9.0 %), indicando, também, um alto grau de pureza.

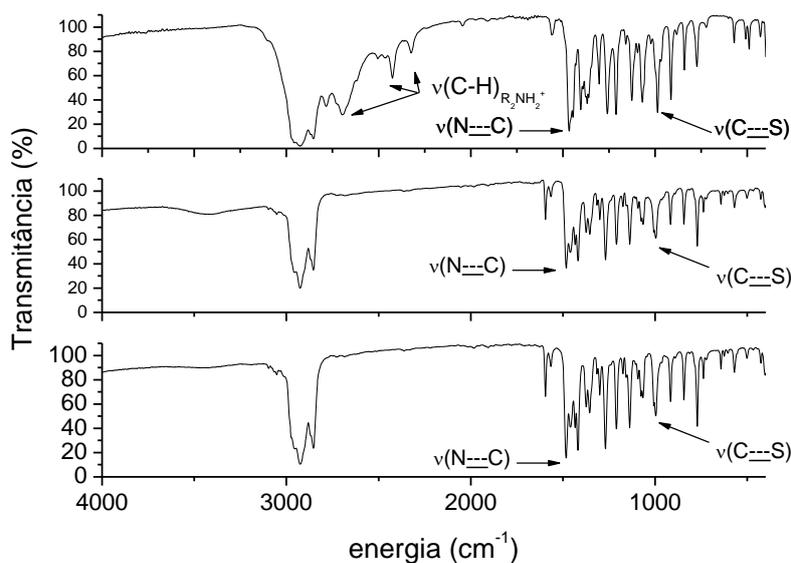
Figura 31 - espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos EuEtSF (abaixo) e GdEtSF (centro). Acima, é mostrado, a título de comparação, o espectro do precursor dietilditiocarbamato de dietilamônio.



Fonte: O autor (2005).

A partir do mesmo procedimento utilizado na síntese dos complexos $[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{fen}]$, foi preparado o complexo $[\text{Gd}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{bip}]$, GdEtB, designados por LnEtB. A análise elementar para o mesmo apresentou: C, 38.4; H, 4.7; N, 9.0% (calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{GdN}_5\text{S}_6$: C, 39.6; H, 5.0; N, 9.2%). Para o complexo $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{bip}]$, foram obtidos produtos mais puros substituindo o $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Et}_2\text{NCS}_2]$ por $\text{Na}[\text{Et}_2\text{NCS}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{EuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por $\text{EuNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Neste caso, a análise elementar apresentou: C, 39.3; H, 4.7; N, 9.4% (calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{EuN}_5\text{S}_6$: C, 39.9; H, 5.0; N, 9.3%), correspondente a um elevado grau de pureza. Na Figura 32 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho dos dois complexos os quais apresentam aspectos similares aos obtidos para os análogos com a 1,10-fenantrolina.

Figura 32 - espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos EuEtSB (abaixo) e GdEtSB (centro). Acima, é mostrado, a título de comparação, o espectro do precursor dietilditiocarbamato de dietilamônio.

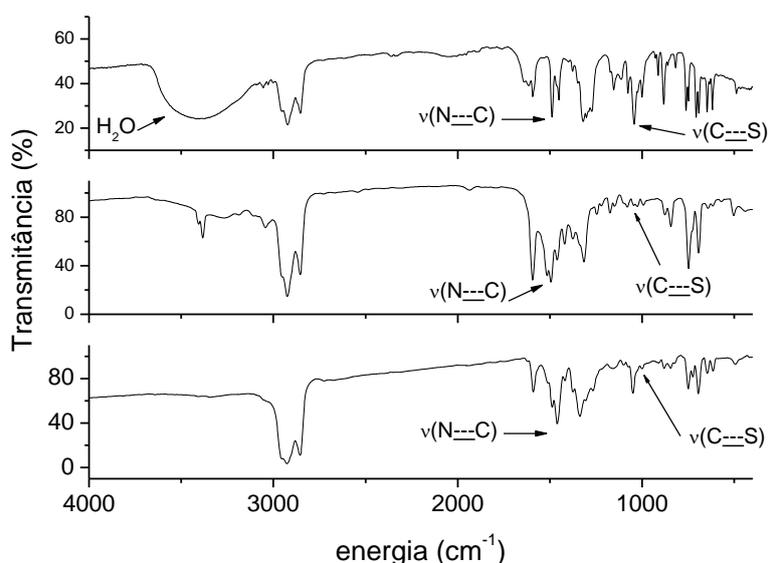


Fonte: O autor (2005).

Os complexos $[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3\text{fen}]$, LnPhSF, foram preparados a partir da adição de 3 eq de difenilditiocarbamato de potássio a uma solução contendo 1 eq de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em acetonitrila. Após filtração, para remoção do nitrato de potássio, foi adicionado ao filtrado 1.1 eq de 1,10-fenantrolina monoidratada em trietilortofornato/ CH_3CN (1:10, v/v). Os cristais vermelhos obtidos (na forma de

pequenas agulhas) foram coletados por filtração, lavados com CH_3CN e secos ao ar. Os resultados de análise elementar obtidos para os complexos EuPhSF e GdPhSF foram, respectivamente, C, 56.8; H, 3.6; N, 7.3 % (calculado para $\text{C}_{51}\text{H}_{38}\text{EuN}_5\text{S}_6$: C, 57.5; H, 3.6; N, 6.6 %) e C, 55.2; H, 3.1; N, 6.5 % (calculado para $\text{C}_{51}\text{H}_{38}\text{GdN}_5\text{S}_6$: C, 57.2; H, 3.6; N, 6.5 %). Na Figura 33 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho para os dois complexos, assim como, para comparação, o do $\text{KS}_2\text{Ph}_2\text{xH}_2\text{O}$. É importante notar que, apesar do uso do precursor hidratado, os complexos formados são anidros, como pode ser verificado pela ausência da banda de absorção correspondente à água no espectro.

Figura 33 - espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos EuPhSF (abaixo) e GdPhSF (centro). Acima, é mostrado, a título de comparação, o espectro do precursor difenilditiocarbamato de potássio hidratado.



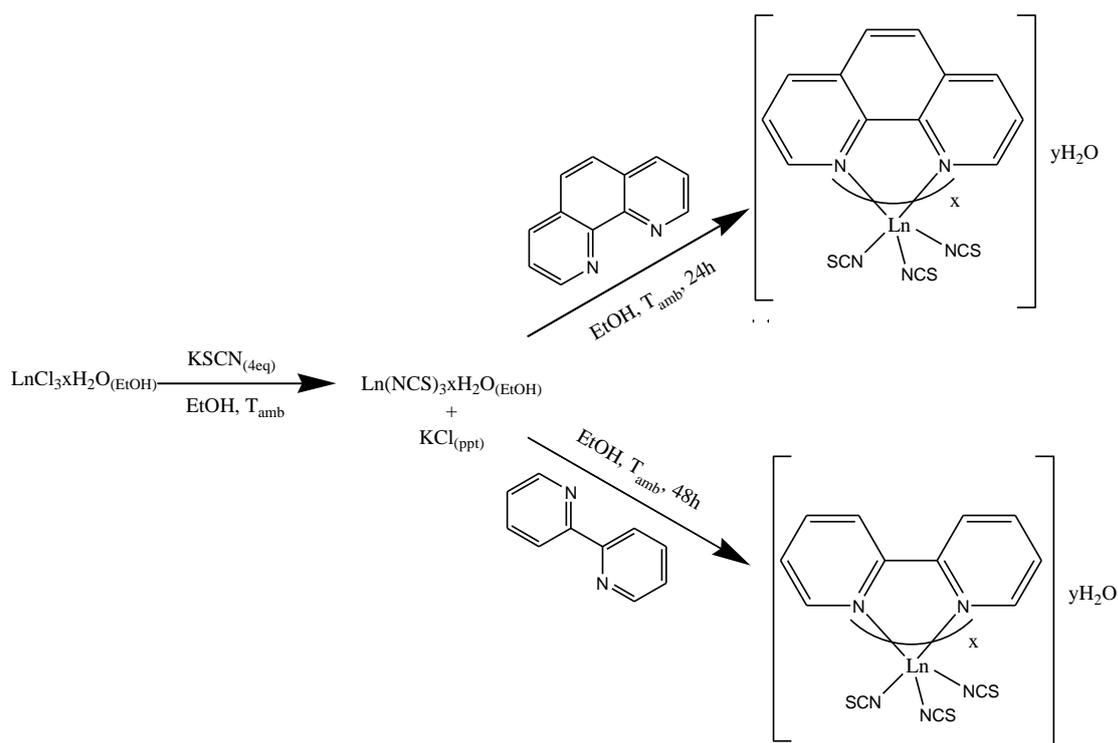
Fonte: O autor (2005).

4.1.4.2 Síntese dos complexos de íons Ln(III) com NCS^- .

Os complexos dos íons Ln(III) com 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina foram preparados a partir da reação entre esses últimos com isotiocianato de Ln(III) recém-preparado, seguindo os procedimentos de Hart e Laming,^[124] com ligeiras adaptações. Os procedimentos sintéticos utilizados encontram-se no Esquema 6.

A alta capacidade íon coordenante das diiminas heterocíclicas, oriunda em parte da habilidade de formar quelatos com anéis de 5 membros, e dos ânions NCS^- , que atuam como bases duras quando coordenam-se pelo átomo de nitrogênio, permitem que os complexos sejam formados em meio etanólico. Os complexos formados são cristalinos e, exceto os de Eu(III) , não-coloridos. Devido às bandas de transferência de carga $\text{N} \rightarrow \text{Eu(III)}$, os complexos desse íon são amarelo-pálidos.

Esquema 6 - rotas de síntese utilizadas na preparação dos complexos dos íons Eu(III) , Gd(III) e Tb(III) com ligante NCS^- .

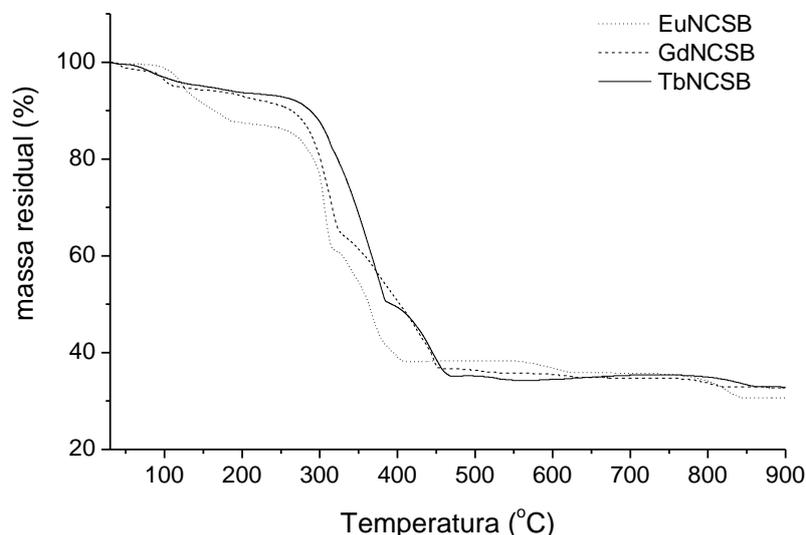


Fonte: O autor (2005).

Os resultados de análise elementar indicam que os complexos obtidos apresentaram fórmulas estequiométricas iguais a $\text{Ln}(\text{NCS})_3\text{L}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ sendo $x = 3$ e $y = 1$, no caso de $\text{L} = 1,10\text{-fenantrolina}$, e $x = 2$ e $y = 2$, no caso de $\text{L} = 2,2'\text{-bipiridina}$. Os resultados obtidos para os complexos com a 2,2'-bipiridina, designados por LnNCSB , foram: C, 40.9; H, 3.5; N, 15.1% (calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{EuN}_7\text{O}_2\text{S}_3$: C, 40.9; H, 3.0; N, 14.5%); C, 40.6; H, 3.4; N, 15.3% (calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{GdN}_7\text{O}_2\text{S}_3$: C, 40.6; H, 3.0; N, 14.42%); C, 40.6; H, 3.5; N, 15.3% (calculado para C, 40.5; H, 3.0; N, 14.4%). Para comprovar o número de hidratação obtido a partir da análise elementar ($y = 2$)

foram realizadas análises termogravimétricas. Os termogramas obtidos estão mostrados na Figura 34.

Figura 34 - termogramas obtidos para os complexos LnNCSB.

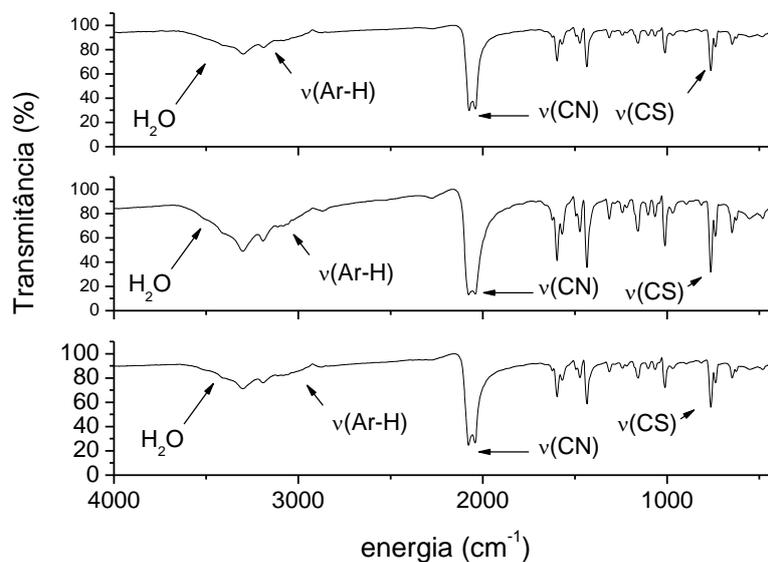


Fonte: O autor (2005).

Logo acima de 100 °C até aproximadamente 150 °C observa-se perdas de massas de aproximadamente 6% para os três complexos. O percentual de perda esperado para o número de hidratação igual a dois é, nesses casos, de 5%, o que confirma as expectativas, baseadas na análise elementar. A 900 °C, observa-se massas residuais de 30 a 33% para os complexos. Os valores esperados para os correspondentes sulfetos metálicos são em torno de 30%, mas não dispomos outras evidências para fazer uma atribuição segura para o resíduo. É importante notar a semelhança existente no perfil de termod decomposição para os três complexos. Dada esta semelhança, espera-se que os mesmos sejam isomorfos.

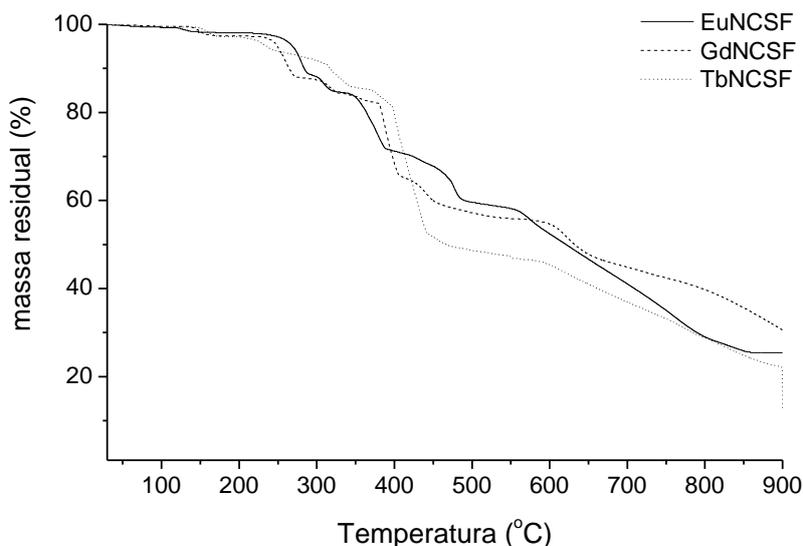
Na Figura 35, são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para os três complexos. Nesses espectros, pode-se observar, entre outras, as bandas de absorção características da água, de estiramento C-H aromático, correspondente à 2,2'-bipiridina, e as bandas de estiramento $\nu(\text{CN})$ e $\nu(\text{CS})$ correspondentes aos ânions NCS^- . Existe grande semelhança nos espectros dos três complexos investigados, o que sugere, mais uma vez, o isomorfismo na série investigada.

Figura 35 - espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos EuNCSB (acima), GdNCSB (centro) e TbNCSB (abaixo).



Fonte: O autor (2005).

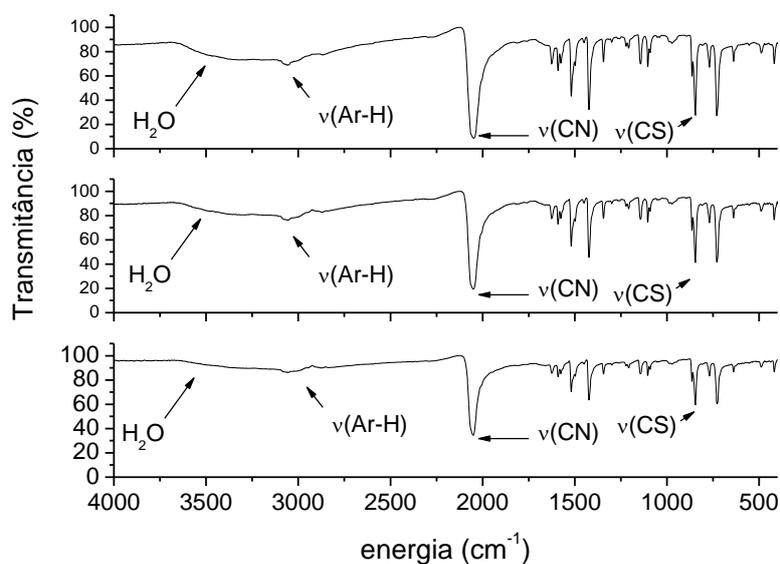
Os resultados obtidos para os complexos com a 1,10-fenantrolina, designados por LnNCSF, foram: C, 52,2; H, 2,9, N, 14,2% (calculado para C₃₉H₂₆EuN₉OS₃: C, 52,9; H, 2,9; N, 14,2%); C, 51,3; H, 3,2; N, 14,9% (calculado para C₃₉H₂₆GdN₉OS₃: C, 52,6; H, 2,9; N, 14,2%); C, 52,6; H, 3,2; N, 16,33% (calculado para C₃₉H₂₆N₉OS₃Tb: C, 52,5; H, 2,9; N, 14,1). A fim de confirmar o número de hidratação dos complexos, que foi proposto a partir dos resultados de análise elementar ($y = 1$), foram realizadas, também neste caso, análises termogravimétricas com os mesmos. Os termogramas são mostrados na Figura 36.

Figura 36 - termogramas obtidos para os complexos LnNCSF.

Fonte: O autor (2005).

Observa-se, logo acima de 120 °C perdas, de massa de 2% para o EuNCSF (calculado ~ 2%) e de 3% para o os complexos GdNCSF e TbNCSF (calculado ~2%) comprovando o número de hidratação proposto. A 900 °C, as massas residuais obtidas foram de 25, 30 e 22%, respectivamente, para Eu(III), Gd(III) e Tb(III). As massas residuais esperadas para os respectivos sulfetos são de aproximadamente 21% que está próxima da observada para o Eu(III) e o Tb(III), assim como no caso anterior. Entretanto, uma atribuição segura carece de mais evidências. No caso do Gd(III), o processo de termodecomposição não foi completado até 900 °C, como pode ser visto na Figura 36. É importante notar, também neste caso, que os perfis de termodecomposição dos três complexos são muito parecidos, o que corrobora o isomorfismo. Na Figura 37 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho para os três complexos. Observa-se nos mesmos a banda característica de água, porém, relativamente menos intensa do que no caso anterior, em concordância com um número de hidratação menor. Pode-se observar, também neste caso, os picos característicos dos modos de estiramento Ar-H, da 1,10-fenantrolina coordenada, CN e CS, do íon NCS⁻. A semelhança entre os espectros para os três íons corrobora o isomorfismo nesta série também.

Figura 37 - espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos EuNCSF (acima), GdNCSF (centro) e TbNCSF (abaixo).

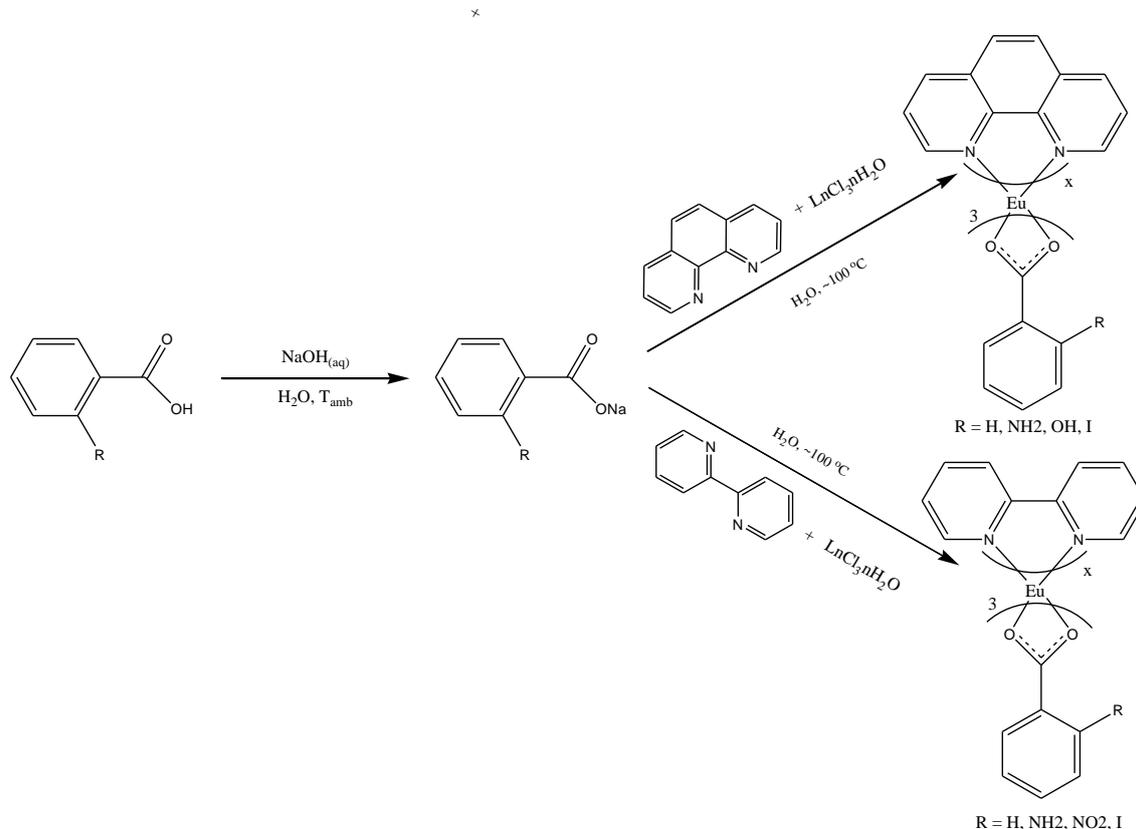


Fonte: O autor (2005).

4.1.4.3 Síntese dos complexos de íons Ln(III) com *o*-RPhCOO⁻.

Os carboxilatos foram de grande importância nos primórdios da química dos íons Ln(III), pois estiveram intimamente relacionados ao desenvolvimento dos métodos de separação desses íons por troca iônica.^[126] No caso particular dos carboxilatos aromáticos, cujas propriedades espectroscópicas tem sido sistematicamente investigadas desde os anos 40,^[127] existe uma variedade muito grande de compostos. No final dos anos 60, Sinha *et al.* sintetizaram e estudaram as propriedades espectroscópicas de uma série de complexos de Eu³⁺ com diiminas heterocíclicas e carboxilatos derivados do ácido benzóico.^[128] No presente trabalho, foram investigados complexos de íons Ln(III) com diiminas heterocíclicas e carboxilatos aromáticos contendo grupos elétrondadores e elétron-receptores. A síntese desses complexos encontra-se ilustrada no Esquema 7.

Esquema 7 - rotas de síntese utilizadas na preparação dos complexos do íon Eu(III) com ligantes *o*-RPhCOO⁻.



Fonte: O autor (2005).

Os complexos $[\text{Eu}(\text{L})_x(\text{o-RPhCOO}^-)_3]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2, \text{OH}$, e I para $\text{L} = \text{fen}$; $\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2, \text{I}$ e NO_2 , para $\text{L} = \text{bip}$) foram preparados a partir da adição, a uma solução aquosa em ebulição contendo 1eq de $\text{LnCl}_3\text{nH}_2\text{O}$ e 2 eq de 1,10-fenantrolina, de 3 eq do sal de sódio do respectivo ácido *o*-RPhCOOH. Os complexos precipitados foram lavados algumas vezes com água e com etanol e, finalmente, foram secos sob vácuo.

Para $\text{R} = \text{OH}$, a análise elementar mostrou que x foi igual a 1.5. Os resultados obtidos neste caso foram: C, 56.1; H, 3.8; N, 5.6% (calculado para $\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{Eu}_2\text{N}_6\text{O}_{18}$: C, 56.0; H, 3.6; N, 5.0%). Para os outros substituintes, foi obtido $x = 1$ em todos os casos. Os resultados de análise elementar obtidos para $\text{L} = \text{fen}$ e $\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2$ e I foram, respectivamente: C, 57.3; H, 3.5; N, 5.2% (calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{EuN}_2\text{O}_6$: C, 57.0; H, 3.3; N, 4.0%); C, 54.9; H, 3.7; N, 10.0% (calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{EuN}_5\text{O}_6$: C, 53.5; H, 3.5; N, 9.5%); C, 37.1; H, 1.8; N, 2.8% (calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{EuI}_3\text{N}_2\text{O}_6$: C, 36.9; H, 1.9; N, 2.6%). Para $\text{L} = \text{bip}$ e $\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2, \text{I}$ e NO_2 foram obtidos, respectivamente: C, 54.3; H, 3.5; N, 5.1% (calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{EuN}_2\text{O}_6$: C, 55.5; H, 3.5; N, 4.2%); C, 50.9; H, 3.7; N, 10.0% (calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{EuN}_5\text{O}_6$: C, 51.9; H, 3.6; N, 9.8%); C, 35.7; H, 1.8; N,

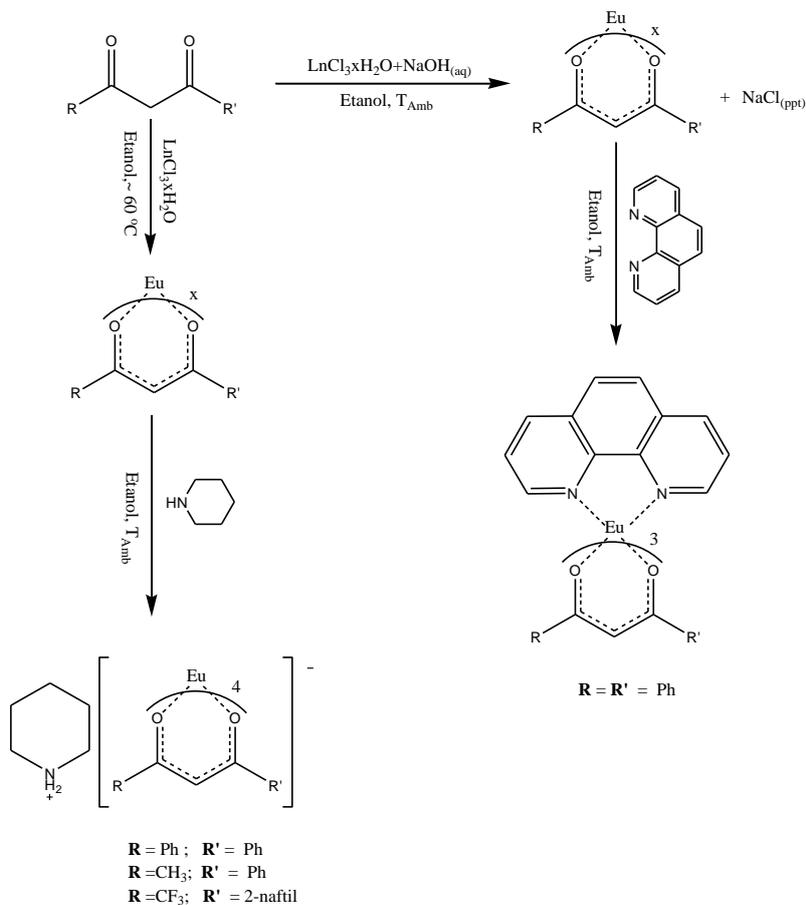
2.9% (calculado para $C_{31}H_{20}EuI_3N_2O_6$: C, 35.5; H, 1.9; N, 2.7%); C, 45.2; H, 2.7; N, 8.6(calculado para $C_{31}H_{20}EuN_5O_{12}$: C, 46.2; H, 2.5; N, 8.7).

Os complexos obtidos contendo os grupos elétron-doadores OH e NH_2 , na posição orto do ligante benzoato, apresentaram-se como sólidos de coloração amarelo-pálida. Essa cor pode ser atribuída a banda de transferência de carga ligante-metal. Já os complexos obtidos contendo os grupos elétron-retiradores ou H apresentaram-se como sólidos brancos. Conforme será discutido em detalhe no próximo capítulo, as evidências espectroscópicas indicam mudanças significativas na primeira esfera de coordenação do íon Eu(III) com a mudança do *o*-substituente.

4.1.4.4 Síntese dos complexos de íons Ln(III) com β -dicetonatos.

Os β -dicetonatos aniônicos encontram-se entre os ligantes mais empregados na química de coordenação dos íons Ln(III). Existem dezenas de trabalhos reportados na literatura que descrevem a síntese e caracterização espectroscópica desses complexos.^[129] No presente trabalho, foram investigados os compostos $C_5H_{12}N^+[Eu(NTF)_4]^-$, $C_5H_{12}N^+[Eu(BZA)_4]^-$, $C_5H_{12}N^+[Eu(DBM)_4]^-$ e $Eu(DBM)_3fen$, sendo NTF = 3,3',3''-2naftiltrifluoroacetona, BZA = benzoilacetona e DBM = dibenzoilmetano, que serão designados, respectivamente por: EuNTF, EuBZA, EuDBM e EuDBMF. A maioria das metodologias de síntese descritas na literatura são baseados na reação do íon Ln(III) com a β -dicetona, previamente desprotonada, em um solvente não aquoso como etanol.^[129] Esse foi o método usado no presente trabalho, conforme esquematizado abaixo.

Esquema 8 - rotas de síntese utilizadas na preparação dos complexos do íon Eu(III) com ligantes β -dicetonatos



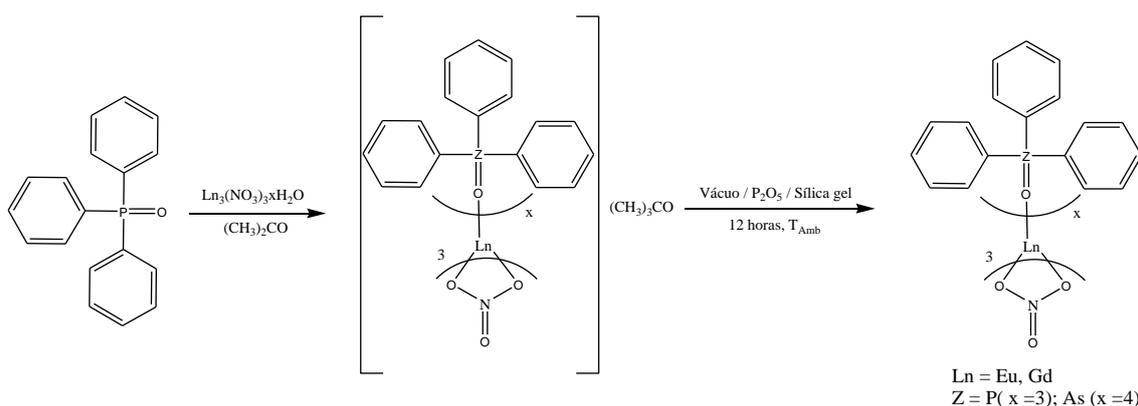
Fonte: O autor (2005).

Todos os complexos apresentam coloração ligeiramente amarelada devida a transições intraligantes. As fórmulas estequiométricas indicadas acima, assim como a pureza dos produtos, foram confirmadas por análise elementar. Os resultados para os complexos : EuNTF, EuBZA, EuDBM e EuDBMF foram, respectivamente, C, 55.7; H, 3.6 N, 1.1% (calculado para $\text{C}_{61}\text{H}_{44}\text{EuF}_{12}\text{NO}_8$: C, 56.4; H, 3.4; N, 1.1%); C, 60.8; H, 5.3; N, 2.2% (calculado para $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{EuNO}_8$: C, 61.2; H, 5.5; N, 1.6%); C, 69.0; H, 4.8; N, 1.5% (calculado para $\text{C}_{65}\text{H}_{56}\text{EuNO}_8$: C, 69.0; H, 5.0; N, 1.2%); C, 67.7; H, 4.0; N, 2.8% (calculado para $\text{C}_{57}\text{H}_{41}\text{EuN}_2\text{O}_6$: C, 68.3; H, 4.1; N, 2.8%). A caracterização espectroscópica detalhada de todos os complexos será feita no próximo capítulo.

4.1.4.5 Síntese dos adutos de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ com óxidos de trifenilfosfina, trifenilarsina e diiminas heterocíclicas.

Moléculas orgânicas contendo grupos fosfônio, X_3PO , são excelentes ligantes monodentados para íons de metais de transição e elementos do bloco f. Existem quatro categorias principais de ligantes neutros dessa natureza, a saber, fosfatos ($\text{X} = \text{OR}$), fosforamidas ($\text{X} = \text{NR}_2$), Haletos de fosforila ($\text{X} = \text{halogenetos}$) e fosfinóxidos ($\text{X} = \text{grupos alquil ou aril}$).^[121] Íons $\text{Ln}(\text{III})$ ligam-se a fosfinóxidos os arsinóxidos, ou outros ligantes contendo grupos $\text{P}=\text{O}$ ou $\text{As}=\text{O}$, mais facilmente que a maioria dos outros grupos doadores neutros e monodentados. Nos anos 60, Melbi *et al.*^[130] reportaram, a pela primeira vez, a síntese do complexo $\text{EuCl}_3(\text{OPh}_3)_3$ e, logo em seguida, Cousins e Hart sintetizaram uma grande variedade de complexos de íons $\text{Ln}(\text{III})$ contendo fosfinóxidos e arsinóxidos com nitratos.^[131] No presente trabalho, foram sintetizados, via uma adaptação do método desses últimos, complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3$, com $\text{Ln} = \text{Eu}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$ e $\text{Tb}(\text{III})$. O procedimento de síntese desses complexos encontra-se esquematizado abaixo.

Esquema 9 - rotas de síntese utilizadas na preparação dos complexos do íon $\text{Eu}(\text{III})$ com óxidos de trifenilfosfina e trifenilarsina.

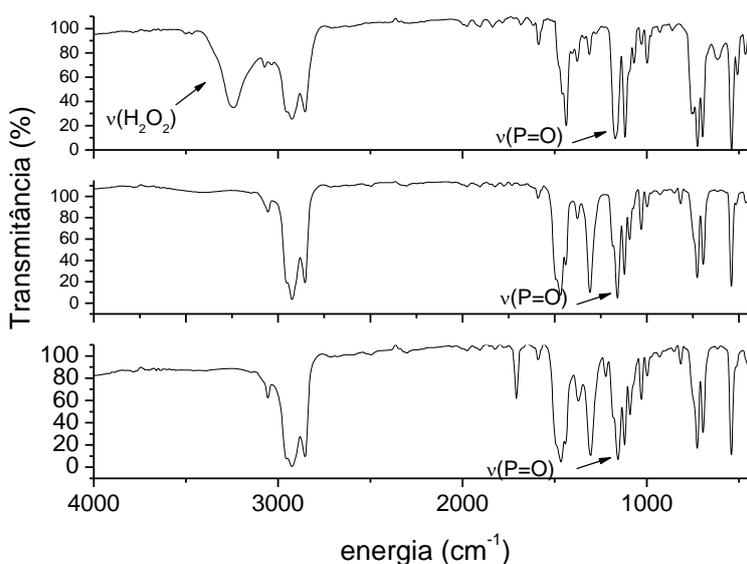


Fonte: O autor (2005).

As fórmulas estequiométricas e a pureza dos produtos foram confirmadas por análise elementar. Os resultados obtidos para os complexos $\text{Ln}(\text{TPPO})_3(\text{NO}_3)_3$ foram: C,

55.1; H, 3.9; N, 3.7% (calculado para $C_{54}H_{45}EuN_3O_{12}P_3$: C, 55.3; H, 3.8; N, 3.6%); C, 55.1; H, 3.6; N, 3.5% (calculado para $C_{54}H_{45}GdN_3O_{12}P_3$: 55.1; H, 3.8; N, 3.6%). Na Figura 38 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho para esses complexos, em comparação com o precursor TPPO1/2H₂O₂.

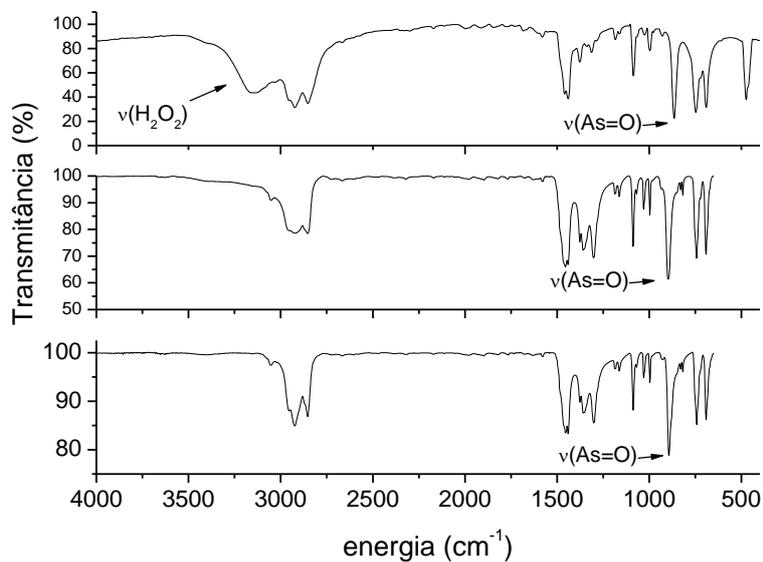
Figura 38 - espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos GdTPPO (centro), e EuTPPO (centro). Acima, é mostrado, a título de comparação, o espectro do precursor TPPO1/2H₂O₂.



Fonte: O autor (2005).

Para os complexos $Ln(TPAso)_4(NO_3)_3$, foram obtidos os seguintes resultados de análise elemental: C, 52,7; H,3,7;N,2,6% (calculado para $C_{73}H_{64}As_4EuN_3O_{13}$: C, 53,3; H, 3,9; N, 2,6%); C, 49,2; H, 3,7; N, 3,4% (calculado para $C_{54}H_{45}As_3GdN_3O_{12}$: C, 49,5; H, 3,5; N, 3,2%). Esses resultados confirmam a estequiometria esperada e indicam que os produtos foram obtidos com grau de pureza satisfatório. Na Figura 39 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho para esses complexos, em comparação com o precursor TPAso1/2H₂O₂.

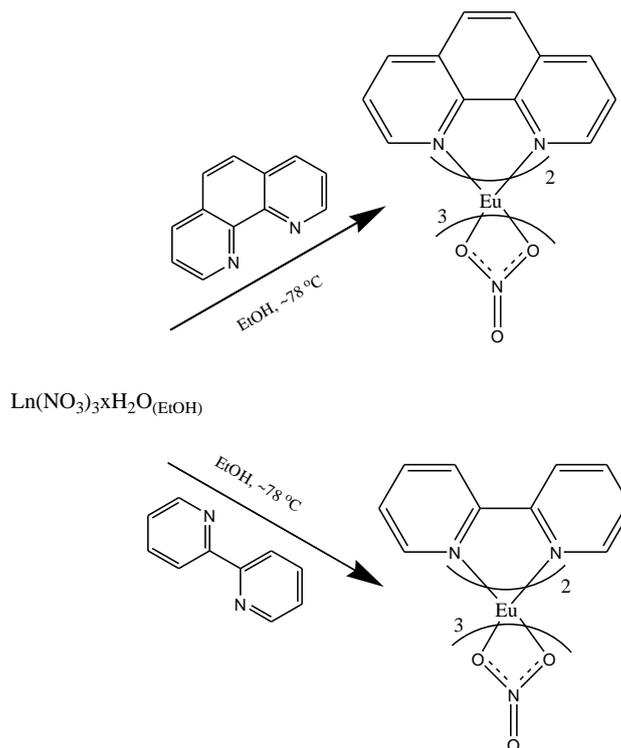
Figura 39 - espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos GdTPAsO (centro), e EuTPAsO (centro). Acima, é mostrado, a título de comparação, o espectro do precursor TPAsO1/2H₂O₂.



Fonte: O autor (2005).

Os complexos de nitratos de íons Ln(III) com diiminas heterocíclicas são conhecidos desde a década de 60.^[126] Estes complexos podem ser preparados a partir da reação lenta entre os nitratos ou acetatos dos íons Ln(III) com os ligantes heterobiaris em meio etanólico. Abaixo, encontra-se esquematizado o procedimento utilizado neste trabalho. A uma solução contendo 3 eq da diimina em etanol em ebulição, adicionou-se 1 eq de Ln(NO₃)₃nH₂O também em etanol. Depois de 24 horas os complexos LnL₂(NO₃)₃ depositam-se como cristais que foram lavados com etanol e secos sob vácuo.^[125]

Esquema 10 - rota de síntese utilizadas na preparação dos complexos do íon Eu(III) com nitratos e diiminas heterocíclicas.



Fonte: O autor (2005).

Os produtos obtidos foram confirmados por análise elementar. Os resultados obtidos foram: C, 41.1; H, 2.1; N, 13.3% (calculado para C₂₄H₁₆EuN₇O₉: C, 41.3; H, 2.3; N, 14.0%); C, 36.4; H, 2.5; N, 14.9% (calculado para C₂₀H₁₆EuN₇O₉: C, 36.9; H, 2.5; N, 15.1%), respectivamente para Eu(fen)₂(NO₃)₃ e Eu(bip)₂(NO₃)₃.

4.2 MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

Os espectros de emissão e excitação da luminescência foram registrados por meio de um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos SPEX 1680, com lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (face frontal). As curvas de decaimento da luminescência foram registradas por meio de um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro. Esses dispositivos foram controlados via o programa computacional DM3000F.

5 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENVOLVENDO ESTADOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM COMPLEXOS DO ÍON Eu(III): ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E COMPARAÇÕES ENTRE TEORIA E EXPERIMENTO

Dentre os íons lantanídeos, o Eu(III) tem sido o mais estudado, graças às suas propriedades fotoluminescentes muito especiais. Como já foi dito antes, esse íon, quando presente em muitos compostos, apresenta fotoluminescência intensa na região do vermelho devido às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$. A eficiência dessa luminescência, em um grande número de casos, é devida a dois fatores: primeiro, o nível 7F_6 , que é o mais próximo em energia abaixo do nível emissor 5D_0 , encontra-se muito distante do mesmo, conferindo-lhe, geralmente, uma baixa taxa de decaimento multifônon^[132] (vide subseção 1.2.1.4); segundo, em um número expressivo de compostos, o nível 5D_0 encontra-se próximo em energia e abaixo de estados eletrônicos localizados sobre os ligantes, o que favorece o processo de transferência de energia (vide subseção 1.2.3).^[9, 133]

Entretanto, a configuração $4f^6$ confere ao íon Eu(III) a propriedade de ser, dentre os íons Ln(III), o que apresenta maior afinidade eletrônica e, como conseqüência, o que apresenta estados de transferência de carga LMCT de mais baixa energia. A título de comparação, o íon Tb(III), de configuração eletrônica $4f^8$, apresenta baixa afinidade eletrônica e, conseqüentemente, bandas LMCT de energias muito superiores às apresentadas por aquele outro em compostos similares.^{†††} Em muitos compostos de Eu(III), os estados LMCT encontram-se na região do UV próximo ou do visível e, nesses casos, podem atuar como eficientes canais de supressão da fotoluminescência. Isso ocorre, geralmente, nos casos em que os ligantes (orgânicos ou inorgânicos) apresentam baixas energias de ionização.

A atuação dos estados LMCT como canais supressores da fotoluminescência do Eu(III) em sólidos inorgânicos tem sido extensivamente investigada.^[135] Por outro lado, estudos sistemáticos envolvendo compostos moleculares são consideravelmente escassos.^[19, 75, 96, 136] Estudos dessa natureza são o principal foco desse capítulo. Aqui, o

^{†††} A configuração $4f^8$ confere ao íon Tb(III) um potencial de ionização relativamente baixo. Por essa razão, transições interconfiguracionais do tipo $5d \leftarrow 4f$ de baixa energia aparecem em muitos compostos contendo estes íons.

papel dos estados LMCT, incluindo estados de transferência de carga $S \rightarrow \text{Eu(III)}$, $N \rightarrow \text{Eu(III)}$ e $O \rightarrow \text{Eu(III)}$, será investigado em vários contextos.

5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 Complexos com ânions ditiocarbamatos coordenados: bandas de transferência de carga $S \rightarrow \text{Eu(III)}$.

Átomos de enxofre são doadores de elétrons comparativamente fracos para íons Ln(III). Entretanto, em circunstâncias muito favoráveis, a coordenação pode ocorrer, especialmente no caso de ligantes bidentados com carga negativa.^[137] Uma classe importante de complexos contendo ligação Ln(III)-S são os adutos dos ânions ditiocarbamatos, os quais têm sido estudados esporadicamente desde os anos 60.^[138] Recentemente, o interesse nesta classe de compostos tem ressurgido, tanto no âmbito dos estudos acadêmicos, incluindo estudos estruturais,^[139] termodinâmicos^[140] e espectroscópicos,^[141] quanto no campo das aplicações, tais como em nanotecnologia e microeletrônica.^[142] Esses compostos podem ser preparados com vários tipos de ditiocarbamatos ($\text{RR}'\text{NCS}_2^-$, onde R e R' são grupos alquílicos ou arílicos), como complexos aniônicos (complexos tetrakis) ou complexos neutros, geralmente contendo um segundo tipo de ligante que, em geral, são bases de Lewis neutras, mono ou bidentadas, incluindo, sulfóxidos, fosfinóxidos, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, etc.^[139-141] Os adutos resultantes possuem, em geral, número de coordenação igual a oito, alta solubilidade em alguns solventes orgânicos e, em alguns casos, possuem volatilidade suficiente para serem sublimados e depositados como filmes finos.^[142-143]

Uma importante característica dos complexos de íons lantanídeos com ditiocarbamatos, identificada pela primeira vez por C. K. Jørgensen nos anos 60, é que eles apresentam estados LMCT de energias muito baixas na região do visível. Conforme discutido anteriormente, nessas condições, tais estados podem atuar como eficientes canais de supressão da fotoluminescência. Provavelmente, por essa razão, as propriedades fotoluminescentes dos complexos de Eu(III) com ditiocarbamatos não têm sido descritas na literatura da espectroscopia dos íons Ln(III), apesar de muitos outros aspectos da espectroscopia destes compostos terem sido explorados e descritos. Nesse

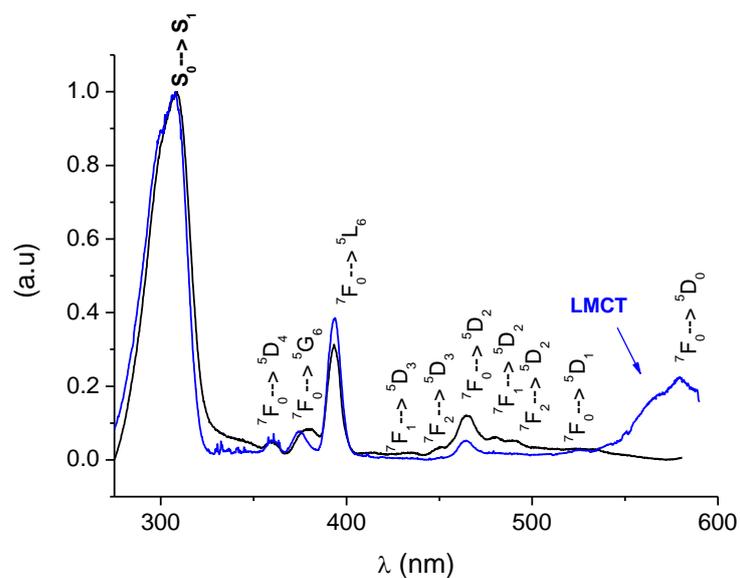
contexto, uma rara exceção foi o artigo relativamente recente de Kobayashi et al. no qual eles reportaram a fotoluminescência do $\text{Na}[\text{Eu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)]_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ a 4.2 K.^[145]

A espectroscopia dos íons lantanídeos tem sido desenvolvida desde os anos 30 até os dias de hoje quase exclusivamente em termos de compostos de coordenação com ligantes N e O-doadores.^[137] Estudos detalhados envolvendo as propriedades fotoluminescentes de compostos de íons lantanídeos S-coordenados, visando correlacionar parâmetros de intensidade, taxas de transferência de energia intramolecular, eficiência quântica de emissão e a supressão da luminescência via os estados LMCT, segundo nosso conhecimento, ainda não foram descritos na literatura.

Nesta seção, serão investigadas algumas propriedades fotoluminescentes estáticas e dinâmicas dos complexos $[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{fen}]$, $[\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{bip}]$ e do novo complexo $[\text{Ln}(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)_3\text{fen}]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$), designados, respectivamente, por LnEtSF, LnEtSB e LnPhSF. Ademais, serão investigadas correlações entre a estrutura eletrônica dos ligantes ditiocarbamatos e a posição dos estados LMCT. Finalmente, a eficiência quântica da fotoluminescência dos complexos investigados será analisada em termos da sua dependência com as taxas de transferência de energia tanto dos ligantes quanto do íon $\text{Eu}(\text{III})$ para a banda LMCT, calculadas via a metodologia desenvolvida nesta tese.

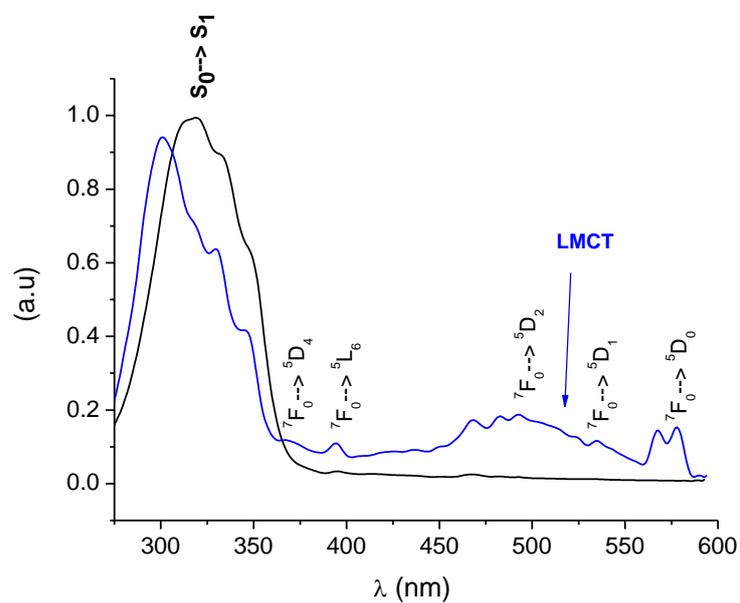
Para o novo complexo sintetizado, EuPhSF, assim como para os outros dois complexos com ditiocarbamatos, EuEtSB e EuEtSF, investigados no presente trabalho, foram detectadas fotoluminescências moderadamente fracas tanto a 77K quanto a 300K. Segundo nosso conhecimento, essa foi a primeira vez em que a fotoluminescência oriunda de um complexo de $\text{Eu}(\text{III})$ com ditiocarbamatos pôde ser detectada a temperatura ambiente. A dificuldade de tal detecção reside exatamente no fato de os estados LMCT atuarem como canais supressores da fotoluminescência. Nas Figuras 40-42 são mostrados os espectros de excitação para o íon $\text{Eu}(\text{III})$ nos complexos investigados, monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Figura 40 - espectros de excitação normalizados do complexo EuEtSB a 300 K e a 77K.



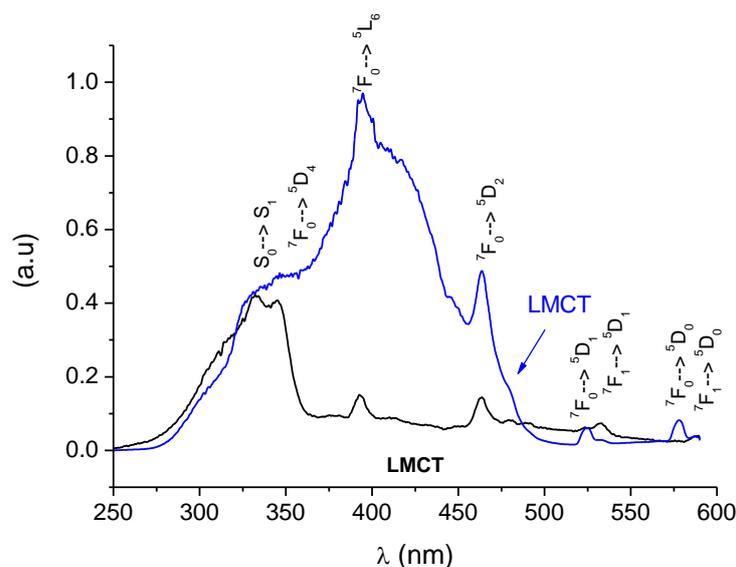
Fonte: O autor (2005).

Figura 41 - espectros de excitação normalizados do complexo EuEtSF a 300 K e a 77K.



Fonte: O autor (2005).

Figura 42 - espectros de excitação normalizados do complexo EuPhSF a 300 K e a 77K.



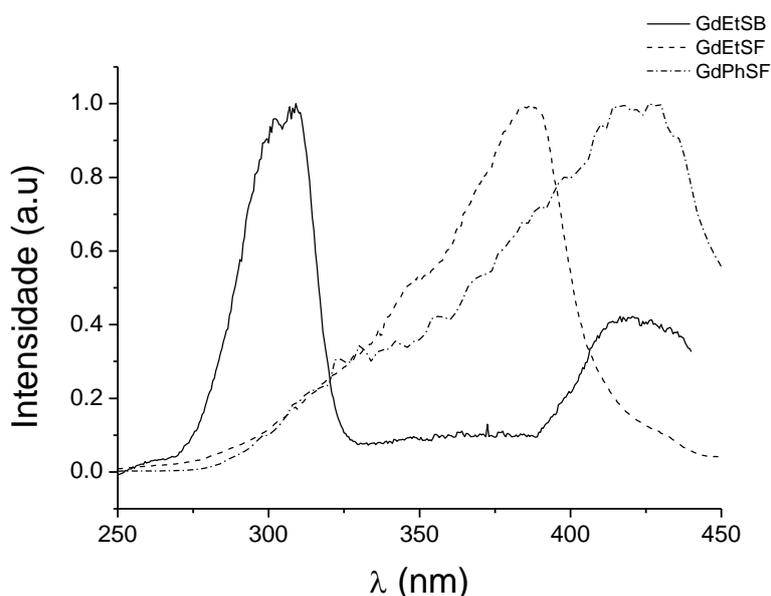
Fonte: O autor (2005).

Para todos os compostos investigados, foi possível observar várias linhas correspondentes às transições intraconfiguracionais 4f-4f, algumas das quais partindo do primeiro nível excitado 7F_1 , especialmente a temperatura ambiente. Dado que no espectro de excitação de todos esses complexos observa-se nitidamente que a banda de maior intensidade corresponde a uma transição intraligante (banda larga na região de baixo comprimento de onda), infere-se que nesses sistemas, apesar da baixa intensidade de fotoluminescência, ocorrem processos de transferência de energia eficiente. A banda larga observada para o complexo EuPhSF, na região espectral compreendida aproximadamente entre 270 e 370nm, é muito similar àquela que ocorre, na mesma região, no espectro do complexo EuEtSF, indicando que em ambos os casos o estado excitado, inferido tacitamente como singleto, é localizado na 1,10-fenantrolina. Aproximadamente na mesma região espectral, uma banda similar, presumidamente localizada na 2,2'-bipiridina, pôde ser observada para o complexo EuEtSB.

A 77K, surgem bandas de excitação que não podem ser detectadas a temperatura ambiente. As mesmas podem ser atribuídas aos estados LMCT. Conforme discutido anteriormente, o principal mecanismo de sensibilização da fotoluminescência em complexos de íons lantanídeos via o chamado “efeito antena” envolve a transferência de energia de um estado tripleto de um dos ligantes para um estado 4f do íon Ln(III). Por tal razão, espera-se que o espectro de excitação dos estados tripletos (localizados

nos ligantes coordenados) num complexo do íon Gd(III) seja bastante similar ao espectro de excitação do nível 5D_0 do complexo de Eu(III) correspondente. Entretanto, conforme discutido anteriormente, grandes diferenças entre os dois espectros podem ser observadas se existirem canais de supressão da luminescência, como os estados LMCT, no complexo de Eu(III) que não existem no do Gd(III). Os espectros de excitação dos complexos deste último íon são mostrados na Figura 43.

Figura 43 - espectros de excitação normalizados dos complexos GdEtSB, GdEtSF e GdPhSF, a 77K, com emissões centradas em 473, 510 e 550nm, respectivamente.

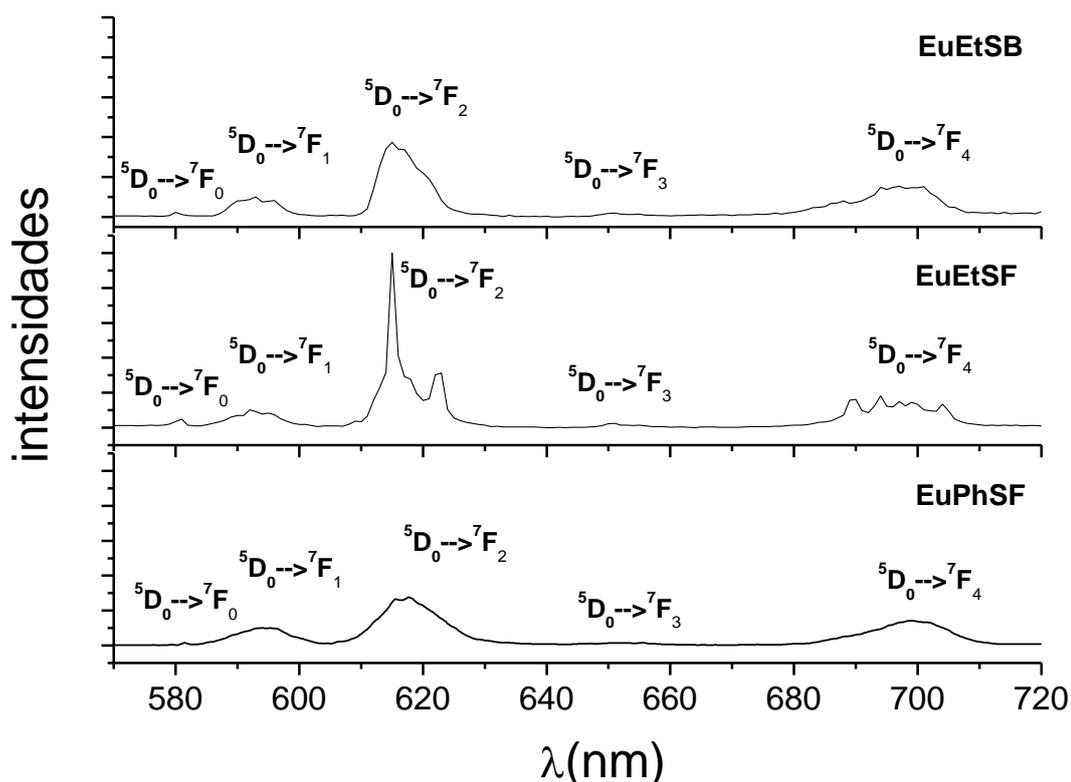


Fonte: O autor (2005).

No espectro de excitação de cada um dos complexos de Gd(III) existem bandas que não aparecem no espectro dos complexos de Eu(III). Essas bandas podem ser atribuídas a estados singletos localizados nos ligantes ditiocarbamatos. O povoamento desses estados é suprimida pela banda de transferência de carga e, desta forma, os mesmos não podem relaxar para os níveis tripletos doadores. No caso do complexo EuPhSF, a supressão ocorre a 77K, mas não 300K. Desta forma, a temperatura ambiente, os estados 4f são despovoados pela banda LMCT que se encontra próxima e acima dos mesmos, e, neste caso, eles não podem relaxar para o nível 5D_0 . Por essa razão, algumas absorvâncias 4f-4f próximas da região onde a banda LMCT encontra-se, que não podem ser detectadas a temperatura ambiente, podem ser a 77K.

Na Figura 44, são mostrados os espectros de emissão correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) para os complexos do íon Eu(III) com os ditiocarbamatos. Em cada um dos casos, a excitação foi feita nos máximos locais a direita, mostrados nas figuras 40 a 42, correspondentes aos níveis centrados nos ligantes herterobiariis.

Figura 44 - espectros de emissão dos complexos EuEtSB, EuEtSF e EuPhSF, a 77K, com excitação em 394nm.



Fonte: O autor (2005).

Todos os picos que aparecem nos espectros de emissão são oriundos do nível 5D_0 . A presença da banda correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, a qual só aparece em simetrias baixas, tais como C_{nv} , C_n e C_s , indicam que todos os complexos apresentam uma geometria de coordenação de simetria baixa. Em concordância com esta observação, está o fato de as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ apresentarem três picos, indicando que a degenerescência do nível 7F_1 foi completamente removida.

A partir dos espectros mostrados anteriormente, foi possível construir a estrutura de níveis de energia para o complexo de Eu(III). Os resultados estão mostrados na

Tabela 3. A energia de cada nível 4f foi considerada como sendo o centro de cada banda estreita de excitação. As energias dos estados singletos e dos estados LMCT foram estimadas a partir das energias correspondentes aos semimáximos de menor energia, obtidos a partir de ajustes gaussianos. No caso dos estados LMCT, as gaussianas foram obtidas por deconvolução. Todos os procedimentos de ajuste apresentaram $r^2 > 0.99$ e $\chi^2 < 10^{-4}$. As energias dos níveis tripletos foram obtidas a partir do início das bandas de emissão, considerando a região espectral de maior energia, correspondente à transição zero-fônon.

Tabela 3 - níveis de energia experimentais obtidos para os complexos de Eu(III) com ditiocarbamatos (cm^{-1}).

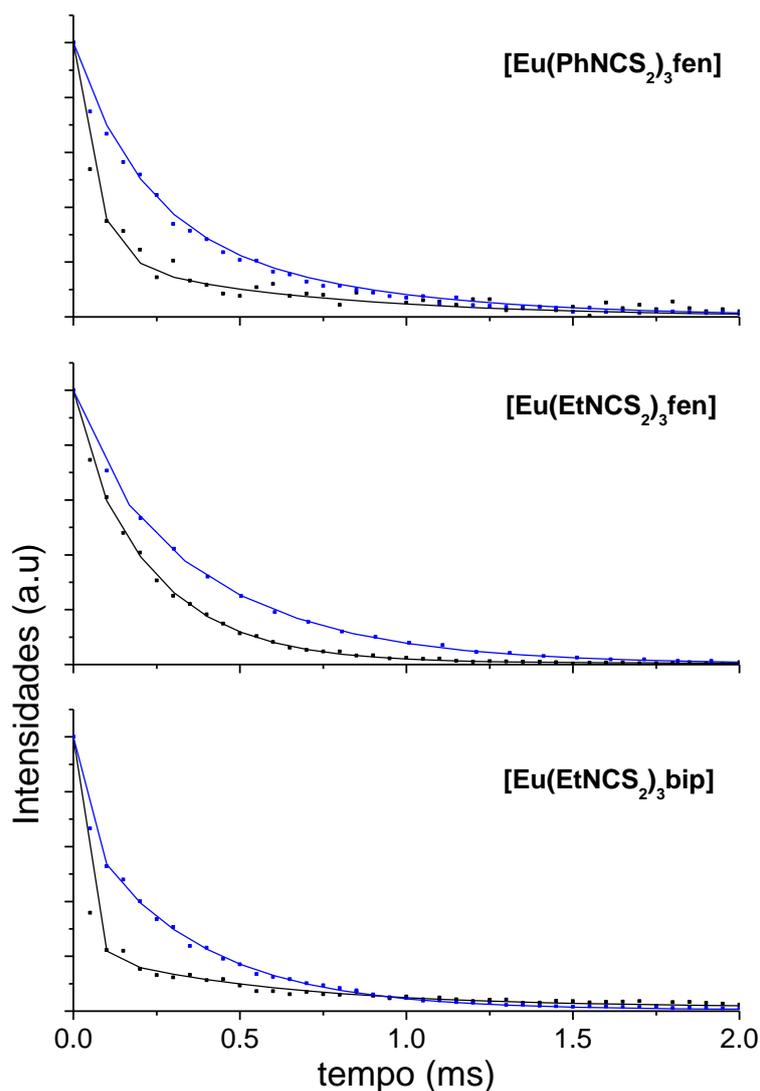
	EuEtSB	EuEtSF	EuPhSF
S_L	32787	27548	27624
S_{dt}	23641	25907	23577
T_L	23148	21645	21978
T_{dt}	19120	20012	20877
⁵D₄	27762	27322	27308
⁵G₆	26709	-	26245
⁵L₆	25394	25381	25342
⁵D₃	24329	-	-
⁵D₂	21533	21368	21570
⁵D₁	18954	18692	19062
⁵D₀	17271	17212	17277
⁷F₂	1086	953	1057
⁷F₁	372	336	389
LMCT	17527	19080	19960

Fonte: O autor (2005).

As curvas de decaimento para o nível ⁵D₀ nos complexos EuEtSB, EuEtSF e EuPhSF estão mostradas na Figura 45. Os tempos de vida obtidos a partir de ajustes biexponenciais foram, respectivamente, 50±3, 224±10 e 261±21 μs, a 77K, e abaixo de 50, 90±15 e 75±6 μs, a temperatura ambiente. Esses tempos de vida são muito baixos em comparação com muitos complexos de íons lantanídeos com ligantes O-doadores, o que indica um processo de supressão da luminescência, causado pela banda LMCT. A forte dependência dos tempos de vida com a temperatura corrobora essa proposição. Entretanto, os valores obtidos para os complexos EuEtSF e EuPhSF a 77K são maiores do que aqueles obtidos por Kobayashi *et al.* para o complexo

$\text{Na}[\text{Eu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$, indicando uma melhor eficiência quântica para esses compostos.^[145]

Figura 45 - decaimento da luminescência correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em função do tempo para os complexos do íon Eu(III) com ditiocarbamatos a 300K (em preto) e a 77 K (em azul). Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes biexponenciais.



Fonte: O autor (2005).

A covalência da ligação metal-ligante em compostos de coordenação pode ser descrita por meio de parâmetros teóricos, como o α_{OP} desenvolvido recentemente por Malta *et al.*, ou por parâmetros espectroscópicos, tais como o parâmetro nefelauxético (β), o parâmetro de Sinha (δ) ou o parâmetro de ligação de Choppin ($b^{1/2}$).^[146] Para

nossas propostas, foram considerados apenas os parâmetros empíricos. Nesse contexto, temos assumido os níveis de energia do íon Eu(III) incorporado na matriz de LaF₃ como sendo correspondentes ao do íon livre. Na Tabela 4, são mostrados alguns desses parâmetros espectroscópicos, obtidos a partir dos dados experimentais, discutidos anteriormente.

Tabela 4 - parâmetros espectroscópicos obtidos para os complexos do íon Eu(III) com ditiocarbamatos.

	EuEtSB	EuEtSF	EuPhSF
β	0.9987	0.9953	0.9991
δ	0.1265	0.4723	0.0919
$b^{1/2}$	0.0251	0.0485	0.0214
N_v (cm ⁻¹)	848	940	533
Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	5.5±0.3	8.0±0.4	6.7±0.3
Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	8.4±0.4	11.5±0.6	13.8±0.7
A_{rad} (s ⁻¹)	338±17	468±23	458±23
τ_{300K} (μs)	< 50	90±15	75±6
τ_{77K} (μs)	50±3	224±10	261±21
η_{300K} (%)	-	4.2±0.9	3.4±0.4
η_{77K} (%)	1.7±0.2	10.5±1.0	12.0±1.6

Fonte: O autor (2005).

Os resultados indicam que a interação entre o íon Eu(III) e o ânion ditiocarbamato R₂NCS₂⁻ é menos covalente para R = Ph que para R = Et. Neste último caso, a covalência depende do Segundo ligante, L, sendo maior para L = 1,10-fenantrolina do que para L = 2,2'-bipiridina. Este fato é concordante com o que foi obtido por Su *et al.* para os complexos em solução clorofórmica, via o espectro de absorção 4f-4f.^[147]

O parâmetro de Auzel (N_v), conforme discutido na subseção 1.2.1.2, é uma medida da força do campo ligante.^[148] Neste trabalho, este parâmetro foi calculado a partir do desdobramento Stark máximo do nível ⁷F₁. Os resultados mostram que a força do campo ligante nos complexos com ditiocarbamatos aumentam com o aumento da covalência. Este comportamento é concordante, qualitativamente, com modelos de campo ligante que consideram efeitos de covalência, tais como o modelo do recobrimento angular,^[149] o covalo-eletrostático^[150] e o modelo simples do recobrimento.^[151]

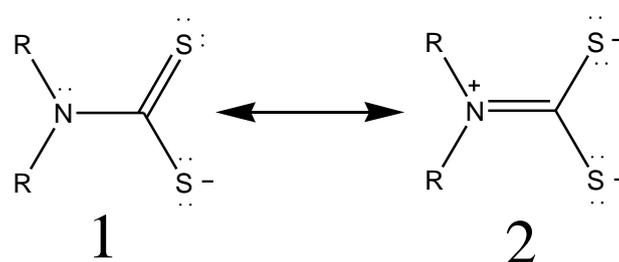
Os parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 (o parâmetro Ω_6 não pôde ser determinado porque a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ não pôde ser detectada) de Judd-Ofelt, determinados a partir das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente, tomando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência, não apresentaram mudanças significativas com a mudança dos ligantes. Entretanto, o parâmetro Ω_2 , conforme esperado, aumenta com a covalência. As taxas de decaimento radiativo mostradas na Tabela 4 foram obtidas a partir desses parâmetros de intensidade, via teoria de Judd-Ofelt, assumindo um índice de refração de 1,5 para a correção de campo local de Lorentz.

A eficiência quântica (η) para os complexos com ditiocarbamatos, mostrada na tabela acima, foi determinada a partir da razão entre as taxas de decaimento radiativo e a taxa de decaimento total (inverso do tempo de vida). É interessante notar que esses complexos apresentaram eficiências muito baixas e altamente dependentes da temperatura.

A partir deste ponto, nosso objetivo será o de tentar racionalizar os dados experimentais discutidos até aqui em termos da correlação entre estrutura eletrônica dos complexos de Eu(III) com ditiocarbamatos e os parâmetros espectroscópicos. Ademais, objetivamos realizar uma análise quantitativa do processo de fotoluminescência nesses complexos, por meio das metodologias desenvolvidas nos capítulos 2 e 3.

Conforme indicado na Figura 46, um aspecto especial dos ligantes ditiocarbamatos é um “fluxo adicional de elétrons π ” partindo do átomo de nitrogênio para o átomo de enxofre via um sistema π plano-deslocalizado.

Figura 46 - estruturas de ressonância para um ânion ditiocarbamato.



Fonte: O autor (2005).

Como um resultado dessa descrição heurística para aquele ligante, uma forte capacidade elétron-doadora do mesmo é esperada (e de fato observada na química de coordenação) e, como conseqüência, uma alta densidade eletrônica na vizinhança do íon

Eu(III) quando coordenado ao mesmo. É esperado que a covalência da ligação ligante-metal e, conseqüentemente, os estados LMCT dependam deste fato. Nesse contexto, se o grupo R ligado ao átomo de nitrogênio é um bom doador de elétrons, a forma de ressonância **2** será estabilizada e, conseqüentemente, uma maior covalência será esperada. Por outro lado, se R é um bom receptor de elétrons, a forma **1** será estabilizada e uma menor covalência será esperada.

O grupo etil, assim como outros grupos alquílicos, atuam, predominantemente, como um doador fraco para um sistema π , via hiperconjugação.^[152] Ao contrário, o grupo fenil atua como grupo retirador de elétrons, atraindo o par eletrônico do nitrogênio para o sistema aromático. A fim de verificar a validade dessas afirmativas, no contexto dos sistemas investigados, foram realizados cálculos de orbitais moleculares, a nível *ab initio* e semiempírico, para os ligantes $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ e $\text{Ph}_2\text{NCS}_2^-$. Algumas quantidades relevantes obtidas a partir desses cálculos estão mostradas na Tabela 5

Tabela 5 - cargas atômicas, comprimentos de ligação, e energias orbitais calculadas para os ligantes ditiocarbamatos

		$\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$	$\text{Ph}_2\text{NCS}_2^-$
Carga de Mulliken no átomo de S (a.u)	AM1	-0.52	-0.44
	HF/6-31G*	-0.51	-0.47
Carga de Mulliken no átomo de N (a.u)	AM1	-0.30	-0.23
	HF/6-31G*	-0.57	-0.74
Comprimento da ligação C—S (Å)	AM1	1.65	1.63
	HF/6-31G*	1.72	1.70
Comprimento da ligação N—CS₂ (Å)	AM1	1.40	1.42
	HF/6-31G*	1.36	1.38
energia do HOMO (eV)	AM1	-3.3	-3.7
	HF/6-31G*	-3.0	-3.1
energia do LUMO (eV)	AM1	4.7	3.1
	HF/6-31G*	8.2	6.3

Fonte: O autor (2005).

As diferenças entre as quantidades calculadas pela aplicação do método de orbitais moleculares para os dois compostos não são grandes, porém ajudam a racionalizar as observações experimentais. Os resultados indicam, a partir dos comprimentos de ligação C-S e N-CS₂ e das cargas atômicas nos átomos de N e S que a estabilização da forma **2** e, conseqüentemente, a capacidade elétron-doadora são aumentadas quando o grupo Ph é substituído pelo Et. Este fato está em concordância com a posição energética da banda de transferência de carga $\text{S} \rightarrow \text{Eu(III)}$, assim como

com os parâmetros de covalência, de campo ligante e de intensidade obtidos para os complexos EuEtSF e EuPhSF que diferem apenas no ligante ditiocarbamato.

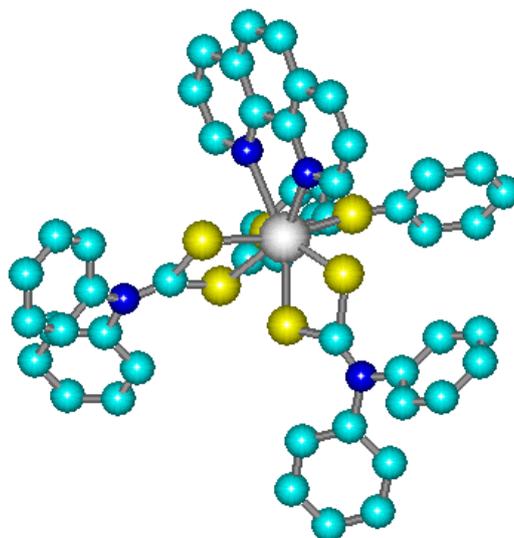
Cálculos *ab initio* de alto nível não podem ser facilmente realizados para compostos de coordenação com íons lantanídeos com dimensões iguais aos estudados neste trabalho. Por essa razão, para o cálculo da geometria dos complexos de Eu(III) com ditiocarbamatos, foram realizados cálculos semiempíricos, usando o método Sparkle/AM1. Na Tabela 6 são mostrados as coordenadas dos poliedros de coordenação do íon Eu(III) nos complexos, obtidos como resultados desses cálculos. Na Figura 47 é mostrada a estrutura calculada para o complexo EuEtSF.

Tabela 6 - coordenadas esféricas para o poliedro de coordenação calculadas a partir do método Sparkle/AM1 para os complexos investigados

	Átomos	R (Å)	θ (deg)	ϕ (deg)
EuEtSF	S1	2.377	97.5	14.8
	S2	2.397	81.6	75.2
	S3	2.370	136.7	281.1
	S4	2.401	149.5	163.9
	S5	2.407	96.3	132.0
	S6	2.379	64.9	187.9
	N8	2.535	63.1	291.9
	N9	2.541	9.5	33.6
	EuEtSF	S1	2.370	86.9
S2		2.401	97.1	59.3
S3		2.377	13.0	268.4
S4		2.397	55.8	152.6
S5		2.379	162.1	161.0
S6		2.407	104.6	118.6
N8		2.535	100.6	284.8
N9		2.541	96.9	218.4
EuPhSF		S1	2.368	90.0
	S2	2.402	90.0	61.8
	S3	2.377	18.9	283.3
	S4	2.394	49.5	158.0
	S5	2.377	155.7	148.4
	S6	2.405	96.6	120.2
	N8	2.533	111.9	287.3
	N9	2.538	97.8	220.4

Fonte: O autor (2005).

Figura 47 - estrutura calculada através do método SPARKLE/Am1 para o complexo EuPhSF (Eu(Ph₂NCS₂)₃fen)



Fonte: O autor (2005).

Em todos os casos, o Eu(III), que é octacoordenado, possui uma geometria antiprismática distorcida, que concorda com observações experimentais.^[147] O erro médio na predição das distâncias foi de 15% para as distâncias Eu-S, mas apenas de 1% para as distâncias Eu-N (obtidos da comparação com as estruturas de Raio-X dos complexos EuEtSF e EuEtSB). O grande erro na predição da ligação S-coordenada é provavelmente devido ao fato de o método Sparkle/AM1 não incluir efeitos de covalência. Entretanto, este erro não é maior do que o observado para cálculos a nível B3LYP/6-31G para alguns complexos de íons lantanídeos.^[153]

A partir dos poliedros de coordenação mostrados na Tabela 6, foi possível calcular as quantidades $\Omega_{\lambda}^{e,d}$ que foram usadas no cálculo das taxas de transferência de energia. Tendo em vista a complexidade dos efeitos de campo ligante nos complexos investigados, no cálculo desses parâmetros, os fatores de carga g_{js} foram tomados como parâmetros ajustados livremente, com valores selecionados a partir dos melhores resultados teóricos obtidos para o parâmetro de campo ligante N_V em comparação com os experimentais. Os melhores resultados teóricos estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - parâmetros de intensidade(10^{-20} cm²) e de campo ligante(cm⁻¹) calculados para os complexos de Eu(III) com ditiocarbamatos

	EuEtSB	EuEtSF	EuPhSF
g _S	2.2	2.2	2.0
g _N	1.7	0.3	0.3
Ω ₂ ^{e.d}	6.0	12.4	10.1
Ω ₄ ^{e.d}	0.4	0.4	0.3
Ω ₆ ^{e.d}	0.4	0.3	0.2
N _V	839	942	532

Fonte: O autor (2005).

Os valores obtidos para o parâmetro N_V estão em boas concordâncias com os valores experimentais. Ademais, a ordem relativa para os melhores valores das quantidades g_j para os ligantes Et₂NCS₂ e Ph₂NCS₂ é consistente com a capacidade elétron-doadora prevista para esses ligantes, tanto heurísticamente quanto a partir dos resultados dos cálculos de orbitais moleculares. Esses fatos indicam, para nossas propostas, plausibilidade para os valores selecionados.

De acordo com os métodos descritos nos capítulos 2 e 3, foram calculadas as taxas de transferência de energia e o rendimento quântico de emissão (q) dos complexos sob investigação. Para tal, foram utilizados os valores de A_{rad} e τ_{77K}, dados na Tabela 4, sendo (1/τ_{77K})-A_{rad} tomado como estimativa para a taxa de decaimento multifônon ⁵D₀-> ⁷F₆. Ademais, foram utilizados os valores obtidos experimentalmente para as energias dos estados singlete, tripleto e LMCT. Apesar de os estados tripletos dos ligantes ditiocarbamatos possuírem energias mais baixas do que o das diiminas heterocíclicas, os estados intraligantes considerados foram os desses últimos. Isso porque a sensibilização da fotoluminescência do íon Eu(III) é mais eficiente pela excitação desses últimos ligantes, conforme foi visto acima, e, por essa razão, todos os experimentos foram feitos com excitação direta nos mesmos. Ao fazer esta aproximação, estamos desconsiderando, como usual,^[9] processos de transferência de energia interligante. Para o cálculo das taxas de transferência de energia envolvendo os estados LMCT, considerou-se uma mistura da ordem de 5% entre o ⁷F₀ e o ⁷F₂, R_{CT} ~2 Å para o processo de transferência Eu(III)→LMCT e ~5 Å para o processo 1,10-fenantrolina(2,2'-bipiridina) → LMCT . Para este último processo, considerou-se ρ_π ~0.001. Foram consideradas frequências vibracionais típicas para ligação metal-ditiocarbamato, que são da ordem 350 a 400 cm⁻¹. Os parâmetros de Huang-Rhys efetivos para a transição intraligante, \bar{S}^{π^*} , foram estimados conforme descrito na seção

3.2, considerando oito osciladores CH, apropriados para a descrição da 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina. Os parâmetros de Huang-Rhys associados aos estados LMCT, \bar{S}_{CT} , foram tratados como parâmetros ajustáveis, selecionados a partir da comparação entre os valores experimentais para a eficiência quântica (η) e os valores obtidos a partir de um cálculo aproximado. O cálculo da eficiência quântica foi realizado considerando todos os processos de transferência de energia descritos no capítulo 2, mas o canal de excitação $S_1 \leftarrow S_0$ é substituído pelo ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$. Esta aproximação pode ser fisicamente justificada pelo fato do 5D_0 ser um estado transiente de tempo de vida superior ao de seus antecessores (na evolução temporal do processo de excitação/emissão) de mais alta energia. Foram assumidos nesses cálculos baixas constantes de acoplamento elétron-fônon para o íon Eu(III), conforme discutido na seção 3.2. As demais quantidades utilizadas nos cálculos foram as mesmas utilizadas no cálculo da seção 3.3 para o $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (e também na 2.2). Na Tabela 8, são mostrados os valores de rendimento quântico e eficiência quântica calculados, assim como as principais taxas envolvidas no processo de supressão da fotoluminescência. Os parâmetros de Huang-Rhys selecionados estão dentro da faixa dos valores fisicamente aceitáveis para processos de transferência de carga.^[132,155] A diminuição no valor desse parâmetro quando se troca o ligante Et_2NCS_2 por Ph_2NCS_2 é fisicamente plausível, dado que o último apresenta uma estrutura mais rígida. Ademais, a diminuição na frequência de fônons também é plausível, pois, conforme discutido acima, a partir de evidências teóricas e experimentais, o caráter doador do Ph_2NCS_2 é menor do que o do Et_2NCS_2 e, conseqüentemente, a ligação Ln(III) será mais forte no último caso. Essa afirmativa pode ser corroborada mediante os valores relativos dos parâmetros de covalência discutidos acima.

Tabela 8 - taxas de transferência de energia envolvendo estados LMCT, rendimento quântico e eficiência quântica calculados para os complexos do íon Eu(III) com ligantes ditiocarbamatos.

		EuEtSB		EuEtSF		EuPhSF	
$\hbar\omega_0$ (cm ⁻¹)		400		400		350	
\bar{S}_{CT}		35		35		29	
Temperatura		300K	77K	300K	77K	300K	77K
Taxas	S ₀ → LMCT	0	0	6.78 x10 ⁷	3.19 x10 ⁷	3.44 x10 ⁸	3.11 x10 ⁸
	T → LMCT	3.23 x10 ⁶	2.58 x10 ⁵	2.52 x10 ⁴	32.2	4.62 x10 ⁵	1.36 x10 ³
	⁵ D ₁ → LMCT	5.59 x10 ⁶	519.5	1.67 x10 ⁵	0.015	1.17 x10 ⁶	1.59 x10 ⁻³
	⁵ D ₀ → LMCT	1.71 x10 ⁵	4.07 x10 ⁻⁴	3.07 x10 ³	0	1.22 x10 ⁴	0
q _{calc} (%)		0.03	1.3	3.3	10.0	0.49	8.8
η _{calc} (%)		0.17	1.7	6.2	10.4	2.8	11.9
η _{exp} (%)		<< 1.7	1.7	4.2	10.5	3.4	12.0

Fonte: O autor (2005).

Como se pode observar na Tabela 8, existe boa concordância entre os valores calculados e os experimentais de eficiência quântica. Ademais, a sua dependência com a temperatura também pôde ser descrita, a partir dos parâmetros fisicamente aceitáveis, de forma satisfatória. A metodologia desenvolvida no presente trabalho prevê uma diferença considerável entre os valores de rendimento quântico e eficiência quântica nos casos tratados, nos quais os estados LMCT são de baixa energia. Essa diferença estaria associada às perdas envolvendo o processo de transferência ligante → LMCT enfatizado nessa tese. Observa-se experimentalmente que, por exemplo, em compostos de β-dicetonatos altamente luminescentes essa diferença é pequena.^[14, 156-157] Nas próximas seções voltaremos a discutir este ponto.

Segundo nosso entendimento, o problema que acabou de ser abordado pode ser tomado como ponto de partida para trabalhos futuros envolvendo outros sistemas nos quais os estados LMCT possam atuar como eficientes canais de supressão da fotoluminescência. Ademais, pode servir como ponto de partida para outras pesquisas envolvendo complexos que apresentam ligação S-Ln(III), podendo contribuir para um melhor entendimento da ligação química e, conseqüentemente, das propriedades

químicas desses complexos pouco comuns, que a literatura recente têm revelado como promissores para importantes aplicações tecnológicas.

5.1.2 Complexos com ânions isotiocianato coordenados: bandas de transferência de carga $N \rightarrow Eu(III)$.

Complexos de íons lantanídeos contendo ânions NCS^- coordenados têm sido estudados esporadicamente desde a década de 60.^[158-160] Nos últimos anos, entretanto, o interesse nas propriedades desses compostos, tanto em solução quanto no estado sólido, tem crescido de forma apreciável.^[161-163] Dependendo do processo de síntese, uma grande variedade de complexos de íons $Ln(III)$ com isotiocianatos podem ser obtidos, incluindo $[Ln(NCS)_6]$, $[Ln(NCS)_7]$, $[Ln(NCS)_7(H_2O)]$, $[Ln(NCS)_6(H_2O)(MeOH)]$ e $[Ln(NCS)_8]$.^[158] Ademais, uma grande variedade de adutos de $Ln(NCS)_3$ com 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina são possíveis, incluindo, $Ln(L)_2(NCS)_3x(H_2O)$,^[159] $Ln(L)_3(NCS)_3$,^[160] $Ln(L)_3(NCS)_3(H_2O)$,^[164] $Ln(L)_3(NCS)_3(EtOH)$,^[162] para vários íons $Ln(III)$, sendo L um desses dois ligantes.

Quanto às propriedades fotoluminescentes de complexos de $Ln(III)$ com ânions NCS^- coordenados, segundo nosso conhecimento, têm sido pouco investigadas.^[165-166] Na década de 80, Strek *et al.*^[165] investigaram o composto $[Eu(NCS)_6](N(C_4H_9)_4)_3$ e discutiram suas propriedades estruturais com base nos espectros vibracionais e de luminescência. Auzel *et al.*^[166] reportaram, também naquela década, a dependência do acoplamento elétron-fônon com a concentração do íon $Eu(III)$ em sistemas do tipo $[Eu_xY_{1-x}(NCS)_6](N(C_4H_9)_4)_3$. Segundo nosso conhecimento, entretanto, estudos espectroscópicos envolvendo adutos de $Ln(NCS)_3$ com ligantes que possam atuar como antenas para intensificação da luminescência dos íons $Ln(III)$ via transferência de energia intramolecular não têm sido reportados.

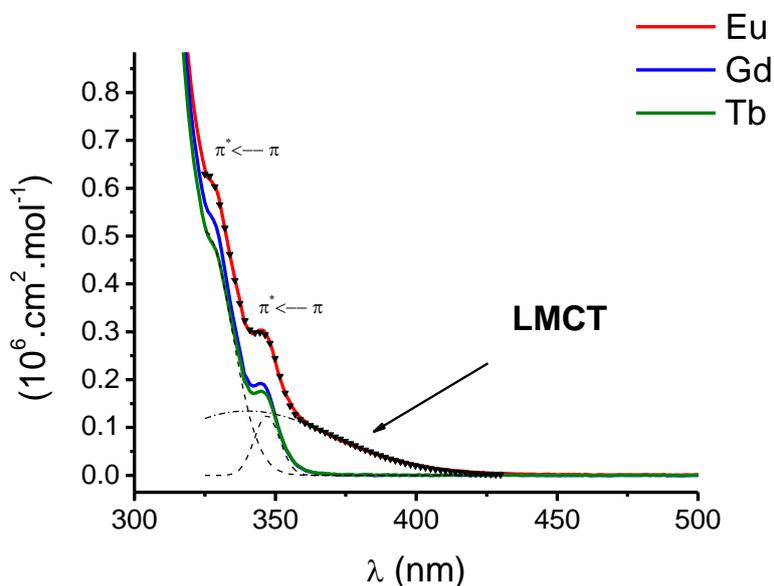
Uma das características importantes dos complexos de $Eu(III)$ com NCS^- coordenados é que os mesmos apresentam bandas LMCT de baixa energia (na região do visível), fato reportado pela primeira vez ainda nos anos 60.^[167] Entretanto, segundo nosso conhecimento, o papel dessas bandas sobre as propriedades fotoluminescentes em compostos dessa natureza também não tem sido reportados na literatura.

No presente trabalho, foram investigadas as propriedades espectroscópicas de duas séries de complexos, a saber, $[Ln(fen)_3(NCS)_3]$ monoidratados e

[Ln(bip)₂(NCS)₃] biidratados, designados, respectivamente, por LnNCSF e LnNCSB, com Ln =Eu, Gd e Tb. É importante ressaltar que não temos conhecimento de trabalhos reportando adutos de Eu(NCS)₃, Gd(NCS)₃ ou Tb(NCS)₃ com a 2,2'-bipiridina, mas Hart e Laming reportaram os adutos [Ln(bip)₃(NCS)₃] (Ln = La, Ce e Dy),^[160] e Bower et al. reportaram, recentemente, o aduto [Pr(bip)₃(NCS)₃].^[163] Conforme descrito no capítulo 4, a caracterização dos complexos sintetizados sugere isomorfismo para os diferentes íons metálicos. Dessa forma, a partir do fato de os raios dos três lantanídeos serem muito próximos e das generalidades da natureza da ligação química nos complexos desses íons, discutidas no primeiro capítulo dessa tese, nas interpretações a serem feitas adiante, estaremos assumindo uma mesma estrutura para complexos de íons diferentes, mas com os mesmos ligantes.

Na Figura 48, são mostrados os espectros de absorção obtidos para os complexos LnNCSF, em solução etanólica. No espectro dos três complexos, aparecem máximos locais em torno 326 e 345 nm, correspondentes a transições $\pi^* \leftarrow \pi$ localizadas na 1,10-fenantrolina. Por outro lado, ocorre no espectro do complexo de Eu(III) uma banda de absorção que não aparece nos espectros dos complexos dos íons Tb(III) e Gd(III), centrada em aproximadamente 340 nm (com largura de aproximadamente 61 nm). Esta pôde ser atribuída à banda de transferência de carga $SCN^- \rightarrow Eu(III)$. Como o centro da banda LMCT encontra-se superposto a outra banda, associada a uma transição intraligante, a posição daquela foi estimada por deconvolução gaussiana ($r^2 = 0.9997$ e $\chi^2 = 3.4 \cdot 10^{-6}$). A localização do máximo foi estimada em torno de 350 nm.

Figura 48 - espectros de absorção dos complexos LnNCSF em solução etanólica. O espectro simulado (triângulos) foi obtido por deconvolução em três gaussianas (linhas tracejadas) do espectro experimental do complexo de Eu(III).

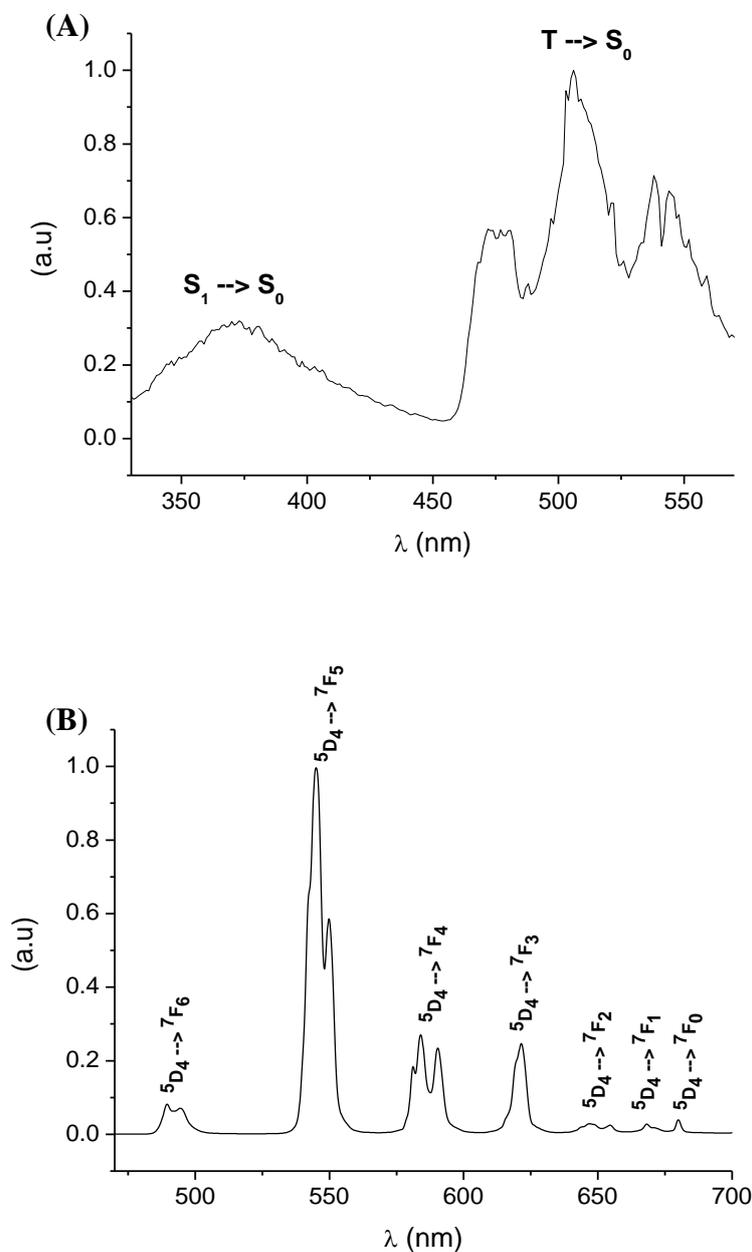


Fonte: O autor (2005).

Devido à banda LMCT, que se estende até parte do visível, o complexo EuNCSF apresenta coloração amarela, enquanto seus análogos de Tb(III) e Gd(III) são brancos. O complexo EuNCSF, quando excitado por radiação UV (~ 390 nm), apresenta luminescência não muito intensa na região do vermelho. Sob mesma excitação, seu análogo de Tb(III) apresenta forte luminescência na região do verde. O complexo GdNCSF apresenta luminescência verde quando excitado a 77 K. Os espectros de emissão obtidos para os complexos GdNCSF a 77K^{§§§} e TbNCSF a temperatura ambiente são mostrados na Figura 49.

^{§§§} A fosforescência do ligante coordenado geralmente só pode ser detectada a baixa temperatura, como neste caso.

Figura 49 - espectros de emissão do complexo GdNCSF a 77 K (A) e do complexo TbNCSF a temperatura ambiente (B). Ambos os complexos foram excitados em 315 nm.



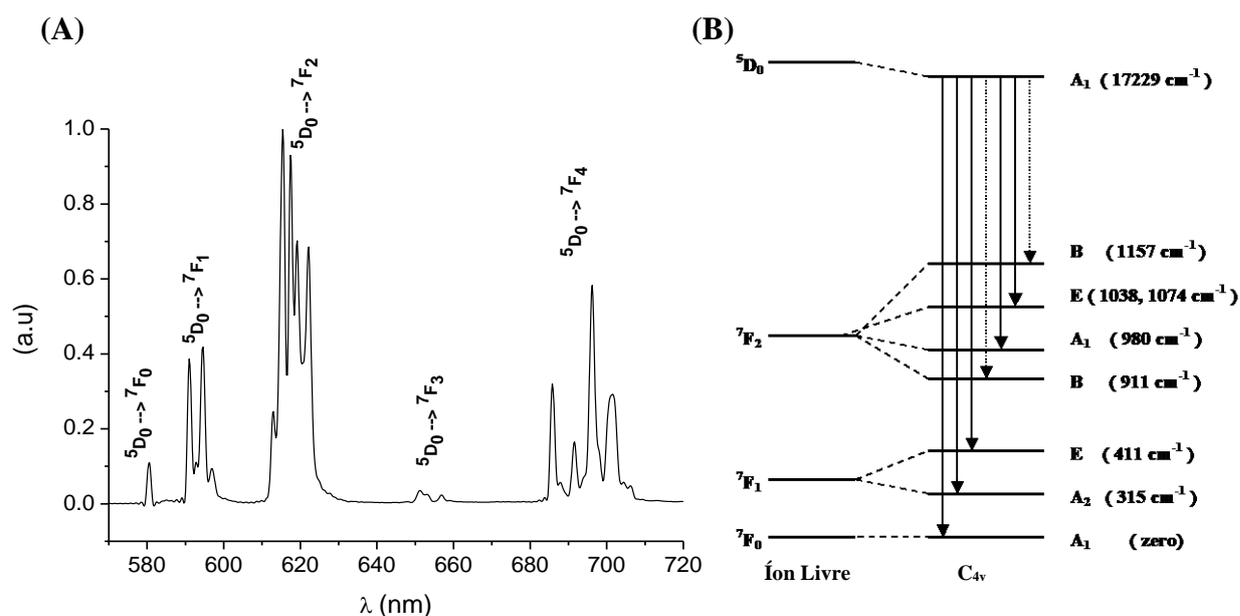
Fonte: O autor (2005).

O complexo do íon Gd(III) apresenta entre 330 nm e 570 nm duas bandas largas que podem ser atribuídas às transições intraligante $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescência) e $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescência), sendo essa última mais intensa, o que indica uma alta taxa de população do estado tripleto a partir do primeiro estado singleto excitado (cruzamento intersistema). O início dessa banda, que corresponde à transição zero-fônon, localiza-se

em torno de 461 nm. A princípio, esta banda poderia aparecer no espectro do complexo de Tb(III). Entretanto, entre 470 nm e 700 nm, são observados para o complexo TbNCSF apenas as transições correspondentes às transições f-f do íon Tb(III). Isto indica a existência de um processo de transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_4$ eficiente, que pode ser justificado pela pequena diferença de energia entre o estado tripleto (21692 cm^{-1}) e o 5D_4 (20292 cm^{-1}), conforme discutido na subseção 1.2.3.

Na Figura 50, é mostrado o espectro de emissão e um diagrama de níveis eletrônicos qualitativo para o complexo EuNCSF.

Figura 50 - espectro de emissão a 77 K (A) e diagrama de níveis de energia qualitativo para o complexo EuNCSF no estado sólido, assumindo uma vizinhança próxima da simetria C_{4v} (B). A amostra foi excitada em 335 nm. As linhas pontilhadas indicam transições proibidas por simetria via ambos os mecanismos de dipolo elétrico forçado e dipolo magnético.



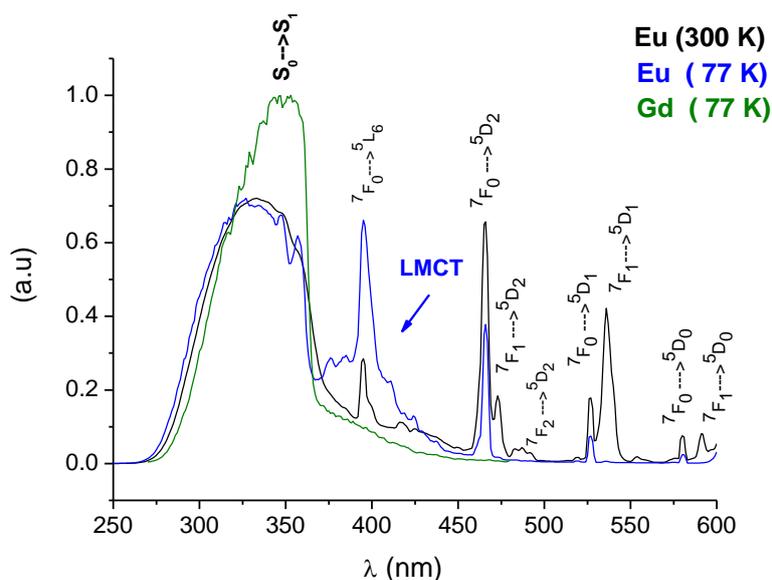
Fonte: O autor (2005).

Assim como ocorreu no caso do complexo de Tb(III), a banda de fosforescência da 1,10-fenantrolina coordenada não aparece no espectro do complexo do íon Eu(III), evidenciando, neste caso, um eficiente processo de transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_0$. Por analogia a trabalhos anteriores descritos na literatura,^[162] assumindo inicialmente que a molécula de água não se encontra coordenada, espera-se que o poliedro de

coordenação para o complexo nonacoordenado EuNCSF seja próximo do antiprisma quadrático monoencapuzado, que corresponde ao grupo pontual C_{4v} . Nesta simetria, os estados 7F_1 , 7F_2 e 7F_4 desdobram-se em, respectivamente, duas, quatro e sete componentes Stark. Esses números correspondem ao número de linhas observadas para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4}$ no espectro da Figura 49. As transições ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_1(A_1)$ e ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_1(E)$ são ambas permitidas por simetria para os mecanismos de dipolo elétrico forçado (DEF) e dipolo magnético (DM). Porém, as transições ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_2(B_1)$ e ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_2(B_2)$ são proibidas para ambos, mas aparecem, ainda que com baixa intensidade, devido à distorção no poliedro resultante da diferença entre os ligantes. Por essa razão, as linhas que foram atribuídas a essas transições foram as duas de intensidades menores, enquanto as atribuídas às transições ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_2(A_1)$ e ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_2(E)$ foram as de intensidades maiores. Cinco transições eletrônicas a partir do nível 5D_0 para o nível 7F_4 (não mostradas na Figura 49 (B), por simplicidade) são permitidas por simetria via pelo menos um dos mecanismos DEF ou DM. Essas correspondem às cinco linhas de maior intensidade que aparecem no espectro de emissão do complexo em questão no intervalo entre 680 e 715 nm, mostrado na Figura 49 (A). Com base em todas essas observações espectroscópicas, podemos esperar que o complexo EuNCSF monoidratado sintetizado neste trabalho seja correspondente a uma geometria próxima da calculada (mostrada na Figura 59, adiante) e que a molécula de água não se encontra na primeira esfera de coordenação, assim como acontece com a molécula de Etanol para o composto $[Nd(fen)_3(NCS)_3](EtOH)$ reportado por Cotton et al.^[162]

Informações relevantes referentes à estrutura eletrônica e às propriedades fotofísicas de compostos de coordenação podem ser obtidas a partir de seus espectros de excitação. Com esta finalidade, foram obtidos espectros de excitação a temperatura ambiente e a 77 K para o complexo EuNCSF e a 77 K para o complexo de GdNCSF, no estado sólido. As emissões foram fixadas, respectivamente, em 612 e 520 nm, correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $T_1 \rightarrow S_0$, respectivamente. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 51.

Figura 51 - espectros de excitação normalizados dos complexos EuNCSF e GdNCSF no estado sólido.



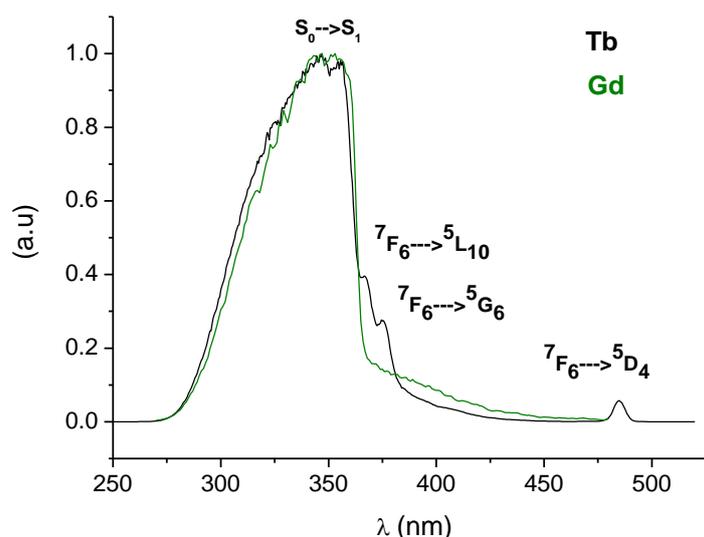
Fonte: O autor (2005).

Aparecem várias linhas no espectro de excitação do complexo íon Eu(III) correspondentes a transições intraconfiguracionais 4f-4f, que estão indicadas na Figura 51. Algumas dessas linhas aparecem a 300 K, mas não a 77 K. Essas podem ser atribuídas a transições oriundas de estados excitados termicamente povoados, especialmente os estados do nível 7F_1 . No espectro de excitação do complexo GdNCSF com emissão monitorada na banda de fosforescência da 1,10-fenantrolina coordenada, em torno de 500 nm, aparece uma banda com máximo em torno de 353 nm (28328 cm^{-1}) que pode ser atribuída à transição eletrônica do estado fundamental S_0 para o primeiro estado singlete excitado localizado sobre a 1,10-fenantrolina S_1 . A presença dessa banda representa uma forte evidência para existência de um processo de cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T$ eficiente. Por outro lado, uma banda muito semelhante a esta aparece no espectro do complexo de Eu(III), tanto a temperatura ambiente quanto a 77 K, sendo a mais intensa de todas. Essas observações corroboram um processo de transferência de energia $T \rightarrow {}^5D_0$ eficiente.

Na Figura 51, pode-se verificar, no espectro de excitação do complexo EuNCSF a 77 K, a presença de uma banda larga centrada em torno de 400 nm (25000 cm^{-1}) que não aparece a temperatura ambiente. Ademais, essa banda não aparece no espectro de

excitação do complexo similar com o íon Gd(III). Essas observações indicam que esta banda corresponde ao estado de transferência de carga $\text{SCN}^- \rightarrow \text{Eu(III)}$, para o complexo EuNCSF no estado sólido. A presença dessa banda no espectro de excitação, segundo nosso entendimento, indica, a princípio, a existência de processos de transferência de energia $\text{LMCT} \rightarrow {}^5\text{D}_{1,0}$ ou $\text{LMCT} \rightarrow \text{T} \rightarrow {}^5\text{D}_{1,0}$ que competem com os processos reversos que constituem canais de supressão da luminescência. A banda LMCT, obviamente, não deveria aparecer no espectro de excitação do complexo do íon Tb(III). Essa previsão é confirmada conforme pode ser visto no espectro de excitação do complexo TbNCSF a 77 K com emissão fixada em 540 nm, correspondente à transição ${}^4\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, mostrado na Figura 52.

Figura 52 - espectros de excitação normalizados do complexo TbNCSF em comparação com espectro de excitação do complexo GdNCSF, ambos no estado sólido.



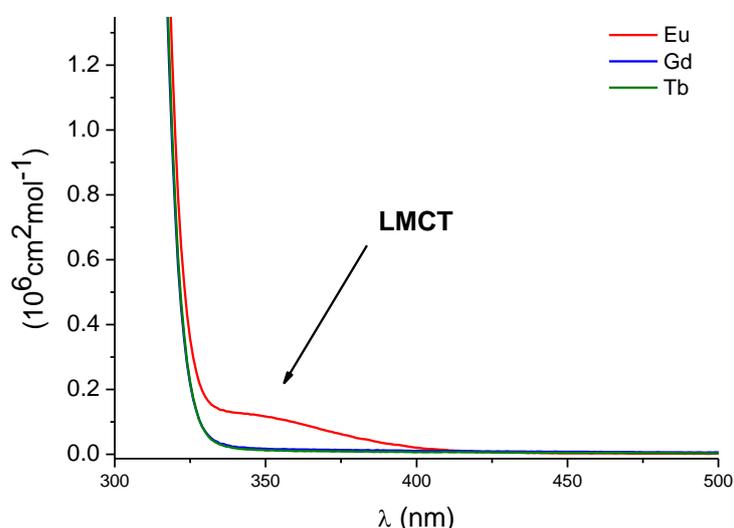
Fonte: O autor (2005).

A partir das Figura 51 e 52 fica evidente o processo de transferência de energia da 1,10-fenantrolina para os íons Eu(III) e Tb(III). Ademais, fica evidente a presença de uma banda LMCT de baixa energia no complexo do íon EuNCSF que pode ter um papel importante nas suas propriedades fotoluminescentes. É importante verificar que o máximo de excitação do estado tripleto no complexo de Gd(III) coincide com o máximo de excitação do nível ${}^5\text{D}_4$ do íon Tb(III). Por outro lado, estes não coincidem com o máximo de excitação do nível ${}^5\text{D}_0$ do íon Eu(III), apesar de ser bastante provável, por

similaridade, que nos três casos a banda de excitação seja a mesma, ou seja, corresponda ao mesmo estado excitado da parte ligante. Esta observação sutil leva-nos a suspeitar que no caso do íon Eu(III) esteja ocorrendo um processo de transferência de energia desse estado excitado para a banda LMCT.

A substituição da 1,10-fenantrolina por 2,2'-bipiridina resultou na formação de complexos $[\text{Ln}(\text{bip})_2(\text{NCS})_3]$ biiidratados. Neste caso, também, apenas o complexo de Eu(III) apresentou coloração amarela. Os espectros de absorção obtidos para os três compostos, em solução etanólica, são mostrados na Figura 53

Figura 53 - espectros de absorção dos complexos LnNCSB em solução etanólica.



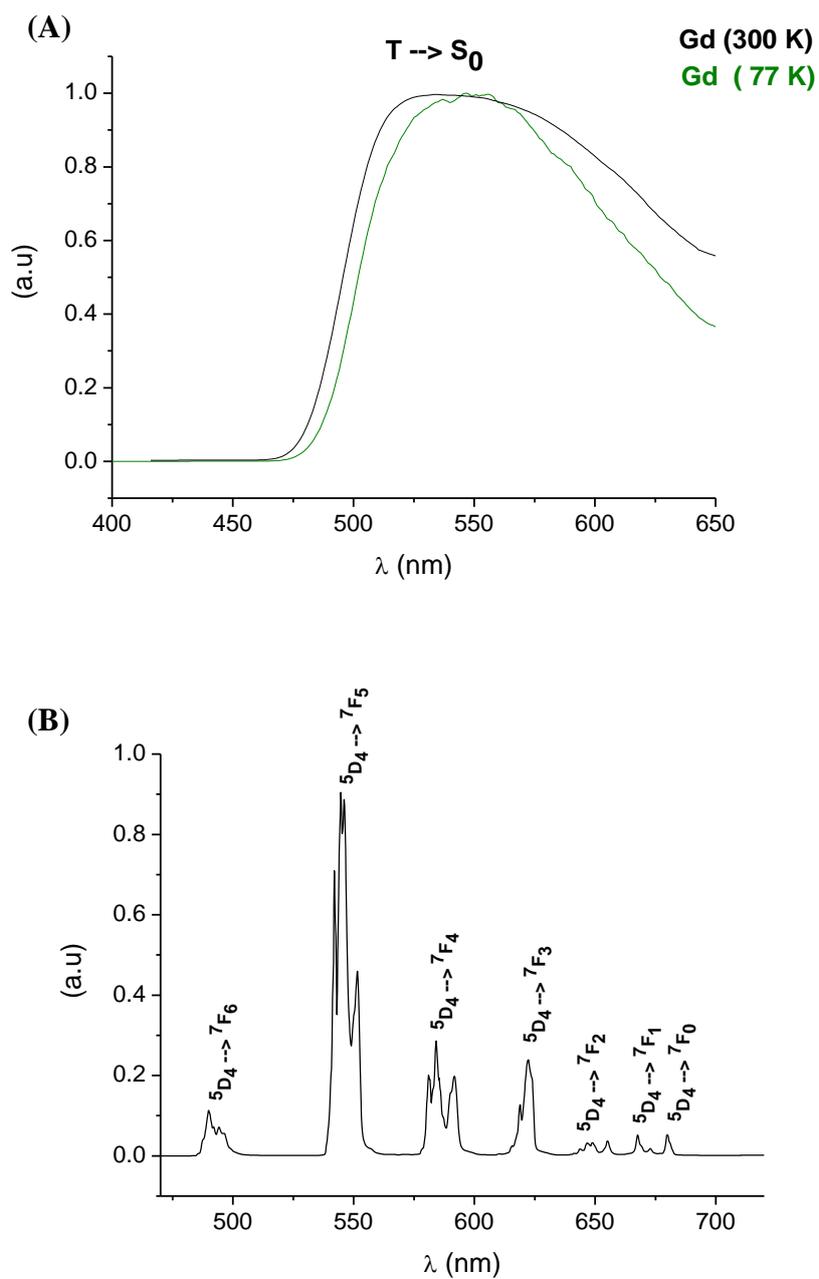
Fonte: O autor (2005).

Neste caso, também se atribuí a banda larga que ocorre apenas no complexo de Eu(III), como no caso anterior com máximo em torno de 350 nm, à transição de transferência de carga $\text{SCN} \rightarrow \text{Eu(III)}$. Esta aparece na mesma região da observada para o complexo com a 1,10-fenantrolina. Este fato indica que a ligação SCN-Eu(III) deva ser bastante similar nos dois compostos.

O aduto de Eu(NCS)_3 com a 2,2'-bipiridina apresentou uma luminescência na região do vermelho muito fraca, quase imperceptível, exceto no escuro. Por outro lado, o complexo correspondente com o íon Tb(III) apresentou uma luminescência razoavelmente intensa na região do verde. Este fato indica que a banda LMCT também deve estar atuando como um canal de supressão da luminescência neste caso. O

complexo de Gd(III) apresentou fraca luminescência verde amarelada, mesmo a temperatura ambiente. Na Figura 54, são mostrados os espectros de luminescência dos complexos de Gd(III) e Tb(III).

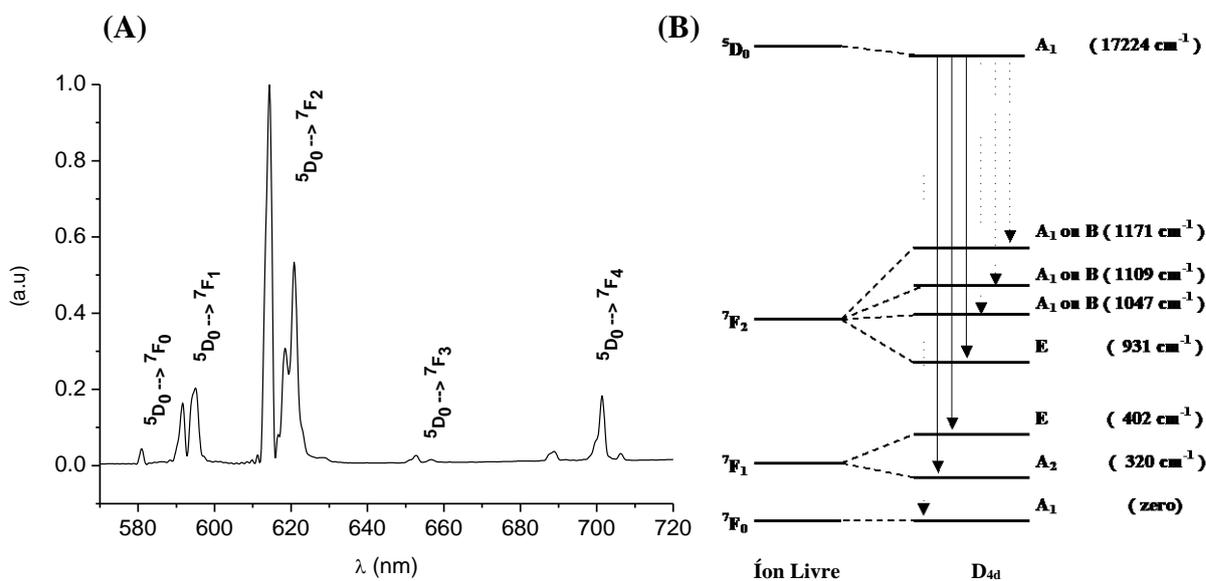
Figura 54 - espectros de emissão do complexo GdNCSB, a 77 K (A) e a temperatura ambiente, e do complexo TbNCSB a temperatura ambiente (B). Ambos os complexos foram excitados em 360 nm.



Fonte: O autor (2005).

Os espectros acima indicam um processo de transferência de energia eficiente $T \rightarrow {}^5D_4$ para o complexo TbNCSB, assim como ocorreu para o complexo com a 1,10-fenantrolina. No presente caso, a diferença de energia entre o nível 5D_4 e o tripleto, conforme se observa na figura acima, é ainda menor do que no caso anterior. Também, se observou um processo de transferência de energia eficiente no caso do complexo de Eu(III), como se pode verificar na figura abaixo.

Figura 55 - espectro de emissão a 77 K (A) e diagrama de níveis de energia qualitativo para o complexo EuNCSB no estado sólido, assumindo uma vizinhança próxima da simetria D_{4d} (B). A amostra foi excitada em 335 nm. As linhas pontilhadas indicam transições proibidas por simetria via ambos os mecanismos de dipolo elétrico forçado e dipolo magnético.



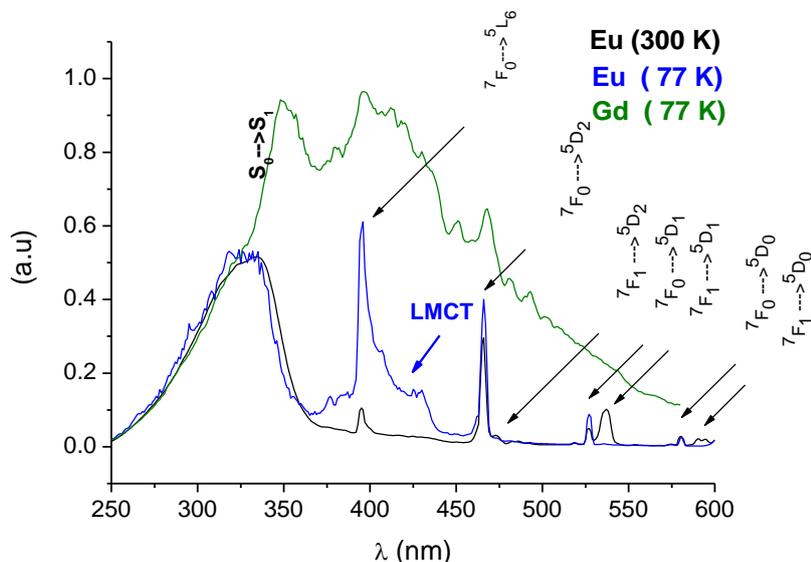
Fonte: O autor (2005).

Uma comparação entre os espectros mostrados nas Figuras 50 e 55 sugere que o poliedro de coordenação do íon Eu(III) no aduto do $\text{Eu}(\text{NCS})_3$ com a 2,2'-bipiridina seja mais simétrico do que o da 1,10-fenantrolina. A partir deste fato e da alta habilidade dos íons Ln(III) em formar complexos estáveis com número de coordenação igual a oito, seria razoável suspeitar que uma das duas moléculas de água se encontra coordenada ao íon Eu(III). Dentre as possibilidades mostradas na Tabela 1, a mais

compatível com espectro acima seria o antiprisma quadrático, cujo grupo pontual é D_{4d} . É óbvio que, neste caso, espera-se que o poliedro de coordenação seja ainda mais distorcido do que no caso anterior, devido à grande diferença entre os ligantes, especialmente entre o oxigênio da água e os nitrogênios tanto do NCS^- quanto da 2,2'-bipiridina. Devido a essa distorção, algumas transições que seriam estritamente proibidas por simetria devem ocorrer, mas com intensidades não muito altas. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, por exemplo, ocorre, mas sua intensidade integrada corresponde a apenas 1% da correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Na simetria D_{4d} , os estados 7F_1 , 7F_2 e 7F_4 também se desdobram em, respectivamente, duas, quatro e sete componentes Stark. As duas transições $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_1(A_2)$ e $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_1(E)$ são permitidas por simetria. Já as transições $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_2(B_1)$, $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_2(B_2)$ e $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_2(A_1)$ são proibidas por simetria. Por essa razão, as linhas que foram atribuídas a essas transições foram as três de intensidades menores, enquanto a atribuída à transição $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_2(E)$ foi a de maior intensidade. Apenas três transições eletrônicas a partir do nível 5D_0 para o nível 7F_4 (não mostradas na Figura 55 (B), por simplicidade) são permitidas por simetria via pelo menos um dos mecanismos DEF ou DM. Essas correspondem às três linhas de maior intensidade que aparecem no espectro acima. Dada a bem conhecida semelhança química entre o pseudo-halogênio NCS^- e o Cl^- , o poliedro proposto a partir das evidências espectroscópicas supracitadas parece-nos bastante plausível, pois o mesmo seria análogo ao do complexo $Pr(bip)_2Cl_3(H_2O) \cdot EtOH$ reportado por Bower et al.^[163]

Na Figura 56 são mostrados os espectros de excitação obtidos para os complexos de Eu(III) e Gd(III).

Figura 56 - espectros de excitação normalizados do complexo EuNCSB em comparação com espectro de excitação do complexo GdNCSB, ambos no estado sólido.

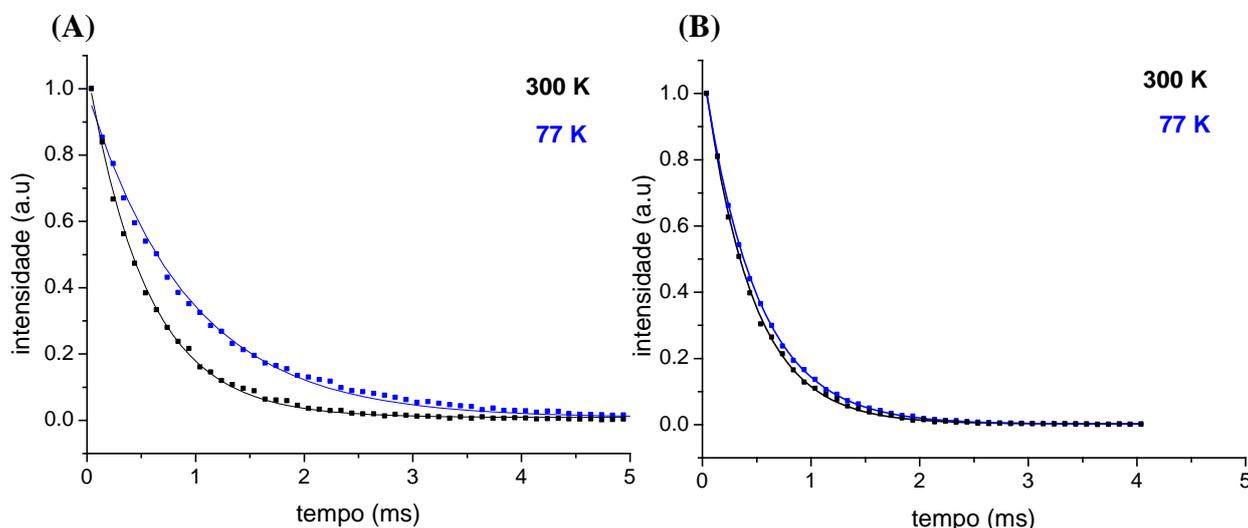


Fonte: O autor (2005).

Os espectros de excitação do complexo de Eu(III) com a 2,2'-bipiridina são bastante similares aos do complexo análogo com a 1,10-fanantrolina. Neste caso, também se observa além da banda larga que pode ser atribuída a uma transição singleto-singleto intraligante, uma outra que aparece apenas a 77 K, mas não a temperatura ambiente, podendo ser atribuída à LMCT. Situação bastante diferente ocorre, entretanto, para o complexo de Gd(III). Para este íon, existe uma segunda banda larga, com máximo em torno de 406 nm (24630 cm^{-1}) que, ao contrário da primeira, não aparece nos espectros do complexo do íon Eu(III). Como essa segunda banda encontra-se na mesma região da banda LMCT do Eu(III), seria bastante razoável suspeitar de um processo de supressão da luminescência causado por esta última.

Ainda rumo ao entendimento dos mecanismos envolvidas no processo de supressão da luminescência nos complexos do íon Eu(III) envolvendo estados LMCT, informações importantes podem ser obtidas a partir do estudo do decaimento da população do seu nível emissor em função do tempo, assim como no caso dos ditiocarbamatos. Na Figura 57, são mostradas as curvas de decaimento da luminescência, a partir desse nível, obtidas para os dois complexos investigados, monitorando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Figura 57 - decaimento da luminescência correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função do tempo para os adutos de $\text{Eu}(\text{NCS})_3$ com a 1,10-fenantrolina (A) e a 2,2'-bipiridina (B). Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes monoexponenciais.



Fonte: O autor (2005).

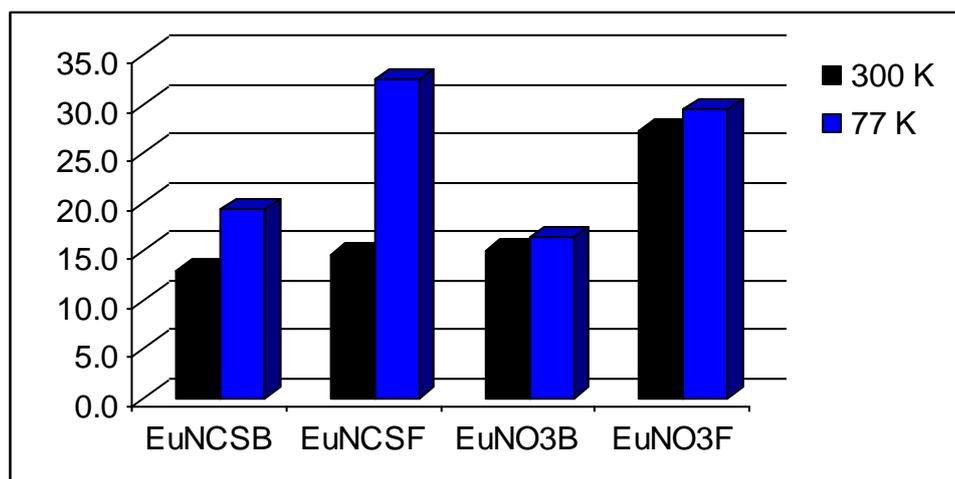
No caso do complexo EuNCSF , verifica-se uma grande dependência do tempo de vida do nível 5D_0 no composto com a temperatura. Os tempos de vida estimados, a partir dos ajustes monoexponenciais, para esse nível a 300 K ($r^2 = 0,9988$, $\chi^2 = 6,38 \times 10^{-5}$) e a 77 K ($r^2 = 0,9973$, $\chi^2 = 1,06 \times 10^{-4}$) foram, respectivamente, $549 \pm 6 \mu\text{s}$ e $929 \pm 6 \mu\text{s}$. Ao contrário do que ocorreu com o EuNCSF , uma pequena dependência do tempo de vida do nível 5D_0 com a temperatura foi observada para o composto EuNCSB . Os tempos de vida estimados, a partir dos ajustes monoexponenciais para esse composto a 300 K ($r^2 = 0,9995$, $\chi^2 = 2,7 \times 10^{-6}$) e a 77 K ($r^2 = 0,9999$, $\chi^2 = 4,8 \times 10^{-6}$) foram, respectivamente, $440 \pm 3 \mu\text{s}$ e $493 \pm 2 \mu\text{s}$.

A partir dos espectros de emissão dos dois complexos de $\text{Eu}(\text{III})$ mostrados anteriormente é possível estimar as taxas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_0 que foram descritas na subseção 1.2.1.3. Os valores obtidos foram 350 e 296 s^{-1} para os complexos EuNCSF e EuNCSB , respectivamente. A partir destas e dos tempos de vida descritos acima, é possível avaliar a dependência da eficiência quântica**** dos

**** Conforme dito algures, essa quantidade não deve ser confundida com o “rendimento quântico” de emissão do complexo (vide seção 1.2.3)

complexos de Eu(III) com a temperatura. A Figura 58 mostra essas eficiências quânticas em comparação com adutos de $\text{Eu}(\text{NO}_3)$ com as mesmas diiminas heterocíclicas.

Figura 58 - dependência da eficiência quântica (%) dos adutos EuNCSF e EuNCSB com a temperatura em comparação com os complexos $[\text{Eu}(\text{bip})_2(\text{NO}_3)_3]$ e $[\text{Eu}(\text{fen})_2(\text{NO}_3)_3]$, designados, respectivamente por, EuNO3B e EuNO3F.



Fonte: O autor (2005).

A comparação entre os adutos de Eu(III) com NO_3^- e NCS^- sugere a presença de processos de supressão termicamente induzidos nesses últimos. Por outro lado, em princípio, poderia se pensar que, a partir da diferença de comportamento entre os dois complexos com os ligantes NCS^- , o mecanismo de supressão da fotoluminescência não fosse o mesmo nos dois casos. Por exemplo, poderia se esperar que no caso do complexo EuNCSB, que segundo nossas evidências experimentais parece possuir uma molécula de água na primeira esfera de coordenação, o processo de decaimento multifônon envolvendo os modos de alta energia $\nu(\text{O-H})$, que, conforme discutido na subseção 1.2.1.4, é pouco dependente da temperatura, fosse dominante. Porém, devido à eficiência do processo de supressão da luminescência mediada por estados LMCT de baixa energia, demonstrada, por exemplo, na seção anterior, não acreditamos que aquele mecanismo seja dominante sobre este último. Por essa razão, e dada a complexidade do processo global da fotoluminescência dos complexos investigados, se faz pertinente, no contexto desta tese, analisar a possibilidade de os processos de transferência de energia para a banda LMCT serem os responsáveis pelos processos de supressão nos compostos sob investigação.

Dessa forma, nosso objetivo agora é fazer uma avaliação das taxas de transferência de energia para a banda LMCT a partir dos modelos desenvolvidos nos capítulos 2 e 3, como foi feito no final da seção anterior.

Dessa vez, devido à maior simplicidade dos complexos investigados, em relação ao caso dos ditiocarbamatos, pode-se tratar a contribuição do efeito da mistura dos “Js” para as taxas de transferência de energia $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{LMCT}$ sem assumir valores de uma forma *ad hoc*, como no caso anterior. Conforme descrito no capítulo 2, o processo de transferência de energia ${}^5\text{D}_0 \rightarrow \text{LMCT}$ só pode ser descrito pelo modelo se os efeitos de população térmica do ${}^7\text{F}_1$ ou o da mistura dos “Js”, ou ambos, forem levados em conta. A mistura entre o nível ${}^7\text{F}_0$ e o nível ${}^7\text{F}_2, \dagger\dagger\dagger$ pode ser levada em conta mediante as equações (2.41), (2.42), (1.14) e (1.15). A partir desta última, pode-se verificar que para $J=0$ e $J'=2$, apenas os parâmetros B_q^2 contribuem para mistura entre aqueles dois níveis. Para os grupos pontuais C_{4v} e D_{4d} , para $k=2$, apenas o parâmetro B_0^2 é não nulo. Neste caso, apenas a componente $|{}^7F_{20}\rangle$ do nível ${}^7\text{F}_2$ se mistura com a $|{}^7F_{00}\rangle$ do ${}^7\text{F}_0$. O coeficiente C_0 pode ser obtido a partir da equação (2.48) desde que o valor de B_0^2 seja conhecido. Este parâmetro pode ser estimado a partir dos desdobramentos dos multipletos ${}^7\text{F}_J$, obtidos a partir dos espectros de emissão dos complexos de Eu(III) . Por exemplo, considerando, isoladamente, o nível ${}^7\text{F}_1$ que nas simetrias C_{4v} e D_{4d} , conforme ilustrado nas figuras 50 (B) e 55 (B), se desdobra em A_1 (componente $|{}^7F_{10}\rangle$) e E (componentes $|{}^7F_{1+1}\rangle$ e $|{}^7F_{1-1}\rangle$), pode-se mostrar, a partir de (1.14) e (1.15), que :

$$B_0^2 \approx \frac{E({}^7F_{10}) - E(\langle {}^7F_1 \rangle)}{3 \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix} \langle 4f^6 7F \| U^{(2)} \| 4f^6 7F \rangle \langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle} = \frac{E({}^7F_{1\pm 1}) - E(\langle {}^7F_1 \rangle)}{3 \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ \mp 1 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix} \langle 4f^6 7F \| U^{(2)} \| 4f^6 7F \rangle \langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle} \quad (5.1)$$

††††† O campo ligante não promove, em primeira ordem, a mistura entre o nível ${}^7\text{F}_0$ e o nível ${}^7\text{F}_1$, pois o símbolo 3-j que aparece na equação (1.15) é nulo para $J=0$ e $J'=1$, para qualquer um dos valores possíveis de k (2,4,6).

onde $\langle {}^7F_1 \rangle$ representa o baricentro do multipeto 7F_1 . Dado que, a partir das equações (1.14), (1.15) e (2.42),

$$C_0 = B_0^2 \frac{\sqrt{5} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix} \langle 4f^{67}F \| U^{(2)} \| 4f^{67}F \rangle \langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle}{E({}^7F_{20}) - E({}^7F_{00})} \quad (5.2)$$

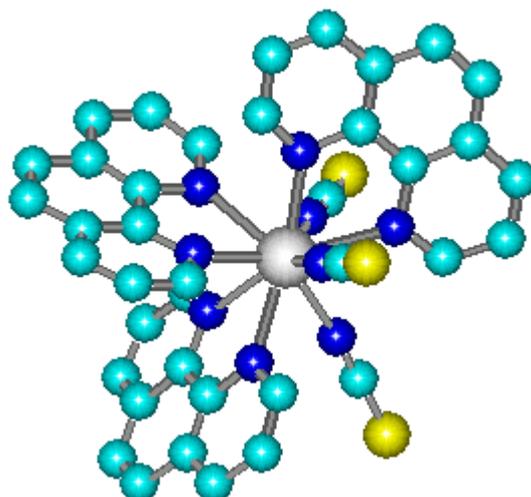
pode-se mostrar, a partir da substituição da equação (5.1) nesta última e das propriedades dos símbolos 3-j e 6-j, que:

$$C_0 \approx \frac{4\sqrt{3}}{3} \left\{ \frac{E({}^7F_{10}) - E(\langle {}^7F_1 \rangle)}{E({}^7F_{20}) - E({}^7F_{00})} \right\} = -\frac{8\sqrt{3}}{3} \left\{ \frac{E({}^7F_{1\pm 1}) - E(\langle {}^7F_1 \rangle)}{E({}^7F_{20}) - E({}^7F_{00})} \right\} \quad (5.3)$$

Os valores de C_0 estimados, a partir desta última equação e das energias mostradas nas Figuras 50(B) e 55(B), para os compostos EuNCSF e EuNCSB foram, respectivamente, $-0,143$ e $-0,122$. Esses valores correspondem a uma mistura entre os níveis 7F_0 e 7F_2 de 2.0% para o composto EuNCSF e de 1.5% para o composto EuNCSB. Essa contribuição é suficiente para que o mecanismo de transferência de energia associado a essa mistura sejam dominantes a baixa temperatura. Por exemplo, a temperatura 300 K na qual a população térmica do nível 7F_1 estimada a partir da estrutura de níveis mostrada na Figura 50(B), assumindo a distribuição de Boltzmann, é de 32,6%, a razão entre a taxa de transferência ${}^5D_0 \rightarrow$ LMCT devida ao processo de mistura dos Js e a devida a população térmica do 7F_1 é, segundo nossas estimativas, da ordem de 10^{-2} , porém, a 77 K, essa mesma razão é acima de 1. Logo, ambos os efeitos devem ser considerados.

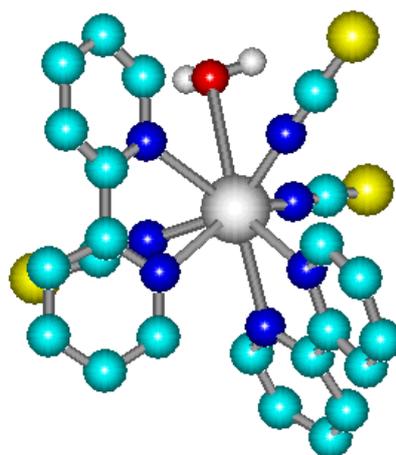
As estruturas moleculares dos compostos investigados aqui também foram calculadas a partir do método SPARKLE/AM1. Nas figuras 59 e 60 são mostradas as estruturas calculadas:

Figura 59 - estrutura calculada através do método SPARKLE/Am1 para o complexo EuNCSF.



Fonte: O autor (2005).

Figura 60 - estrutura calculada através do método SPARKLE/Am1 para o complexo EuNCSB.



Fonte: O autor (2005).

A partir das estruturas mostradas acima foram calculados os parâmetros de intensidade necessários para o cálculo das taxas de transferência de energia, conforme discutido anteriormente. Para os átomos de nitrogênio da 1,10-fenantrolina e da 2,2'-bipiridina, foram utilizados os mesmos fatores de carga da seção anterior. Para o NCS⁻, assumimos um valor ~1. Os valores obtidos para Ω_2^{ed} , Ω_4^{ed} e Ω_6^{ed} , em unidades de 10^{-20} cm² foram, respectivamente, 1.095, 0.076 e 0.073 para o EuNCSF e 7.883, 0.145 e 0.123 para o EuNCSB.

Assim como na seção anterior, considerando os valores para as taxas de decaimento (radiativo e não radiativo) do nível 5D_0 obtidas experimentalmente, e os parâmetros de intensidade calculados acima, foram realizados cálculos da eficiência quântica e do rendimento quântico de emissão para os complexos contendo ânions tiocianato coordenados. Os resultados estão mostrados na Tabela 9

Tabela 9 - taxas de transferência de energia envolvendo estados LMCT, rendimento quântico e eficiência quântica calculados para os complexos do íon Eu(III) com ligantes tiocianatos.

		EuNCSF		EuNCSB	
$\hbar\omega_0$ (cm ⁻¹)		340		340	
\bar{S}_{CT}		29		32	
Temperatura		300K	77K	300K	77K
Taxas	$S_0 \rightarrow$ LMCT	0	0	0	0
	$T \rightarrow$ LMCT	1.11×10^5	3.00×10^1	3.36×10^4	2.28
	$^5D_1 \rightarrow$ LMCT	1.30×10^5	7.91×10^{-9}	4.03×10^4	0
	$^5D_0 \rightarrow$ LMCT	866.2	0	301.8	0
q_{calc} (%)		4.4	28.0	5.0	13.0
η_{calc} (%)		18.2	32.5	12.7	14.5
η_{exp} (%)		19.2	32.4	13.0	14.6

Fonte: O autor (2005).

Conforme pode ser observado na Tabela 9, a supressão da fotoluminescência nos complexos do íon Eu(III) com tiocianatos investigados podem ser satisfatoriamente modelados com os métodos desenvolvidos neste trabalho. As frequências de fônons utilizadas nos cálculos são típicas para complexos com tiocianatos. Os parâmetros de Huang-Rhys também são fisicamente aceitáveis. A diferença de comportamento entre os dois complexos no que se refere a dependência com a temperatura, segundo nossa análise, seria justificada por um alargamento na banda de transferência de carga, que está sendo descrito pelo aumento no parâmetro \bar{S}_{CT} de 29 para 32. De fato, pode-se notar um ligeiro alargamento da banda atribuída à transição LMCT no espectro de excitação do EuNCSB a 77 K, em relação ao do EuNCSF.

A classe dos adutos de íons Ln(III) com NCS^- , a que pertencem os complexos estudados aqui, assim como, também, a de outros pseudo-halogênios como o $NCSe$, é

especialmente interessante por oferecer um grande número de possibilidades de compostos de coordenação, conforme discutido no início desta seção, mas que guardam em comum o fato de possuírem bandas LMCT aproximadamente na mesma região espectral. Este fato, pode ser de grande utilidade na investigação dos processos de transferência de energia pois pode-se variar a posição dos estados excitados intraligante, por meio de substituições, mantendo fixa a posição do estado LMCT. Ademais, pode-se estudar variações causadas por ligantes que não participam diretamente da excitação do íon central, mas perturbam o sítio luminescente. Tais estudos podem fornecer informações importantes acerca das interações ligante-Ln(III), em particular, sobre a covalência, podendo contribuir para um melhor entendimento da química desses elementos.

5.1.3 Complexos com ânions carboxilatos aromáticos coordenados: bandas de transferência de carga $O \rightarrow Eu(III)$.

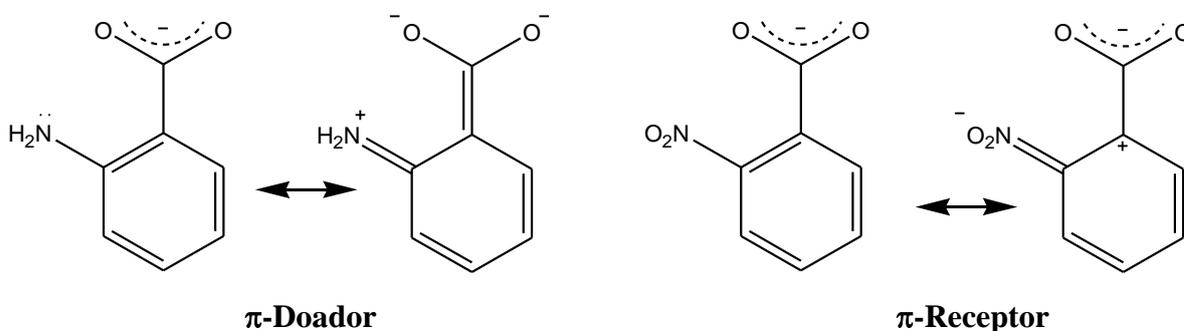
Uma importante classe de complexos luminescente dos íons lantanídeos é constituída pelos adutos de carboxilatos aromáticos com bases de Lewis heterocíclicas, tais como a 2,2'-bipiridina, a 1,10-fenantrolina , etc. Dentre estes, existe uma grande variedade de complexos com derivados do ácido benzóico ($RPhCOO^-$, com R pertencendo a uma grande variedade de grupos substituintes nas posições 2, 3 ou 4 do anel benzênico). Esses complexos, nos quais o íon Ln(III) geralmente apresenta número de coordenação igual a oito, apresentam, freqüentemente, estruturas diméricas termodinamicamente estáveis, nas quais os carboxilatos coordenam-se como quelantes ou em ponte.^[168]

Quanto às propriedades espectroscópicas daqueles complexos, as mesmas têm sido bastante investigadas há várias décadas.^[133,168-170] Recentemente, têm recebido atenção os processos de transferência de energia nesses complexos. Por exemplo, Zhang *et al.* tem investigado tais processos em complexos com derivados do ânion benzoato e com a 1,10-fenantrolina e proposto um mecanismo que envolve as etapas de absorção de fótons pelo carboxilato aromático, transferência de energia daquele para a molécula de fenantrolina, transferência de energia dessa última para o íon lantanídeo e, finalmente, emissão de luz por esse último têm sido proposto.^[170] Pouca atenção,

entretanto, tem sido dada ao papel dos estados LMCT na luminescência desses compostos.^{††††}

Um importante aspecto de ligantes do tipo $RPhCOO^-$ é o fluxo adicional de elétrons π do anel aromático para o grupo carboxilato.^[171-173] Por essa razão, a densidade eletrônica nos átomos de oxigênio pode ser consideravelmente alterada a partir da substituição de átomos de hidrogênio dentro do anel-aromático por grupos elétron-doadores ou elétron-receptores, conforme ilustrado na figura abaixo. Conseqüentemente, a estrutura de níveis de energia do ligante coordenado e a dos níveis Stark do íon $Ln(III)$ podem ser consideravelmente alteradas por tais substituições. Por outro lado, podem ser consideravelmente alterados o potencial de ionização do carboxilato coordenado e, conseqüentemente, a energia do estado de transferência de carga $O \rightarrow Ln(III)$. Nesse contexto, as propriedades fotoluminescentes de complexos do tipo $[Ln(RPhCOO)_3L]$ podem ser altamente dependente da posição e da natureza dos grupos R.

Figura 61 - representação esquemática do efeito de um grupo π -doador (NH_2) e de um π -receptor (NO_2) sobre o ligante benzoato. A título de ilustração, são mostradas apenas algumas estruturas de ressonância.



Fonte: O autor (2005).

^{††††} Durante a escrita desta tese, tomamos conhecimento de um artigo intitulado “Regulation of excitation and luminescence efficiencies of europium and terbium benzoates and 8-oxyquinolates by modification of ligands”, da Dr^a V. Tsaryuk e colaboradores (referência [171]), que, na presente data, encontra-se no prelo. Neste artigo, propriedades fotoluminescentes e a dependência das mesmas com os estados LMCT de vários compostos, incluindo alguns dos sistemas investigados nesta tese, foram reportadas. Do ponto de vista qualitativo, muitas das conclusões reportadas no referido artigo são comuns às obtidas, de forma completamente independente, no presente trabalho. No entanto, segundo nosso entendimento, existem diferenças significativas, do ponto de vista metodológico, nos caminhos trilhados em direção às mesmas.

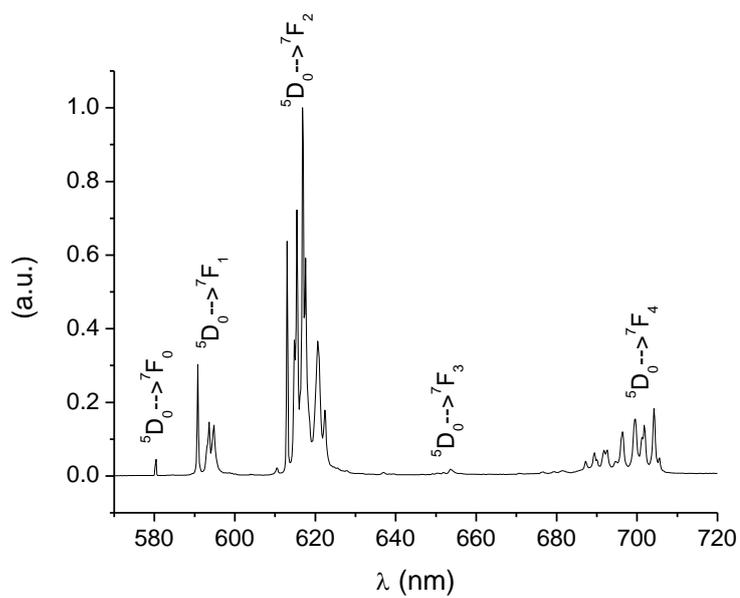
Nesta seção, faremos uma investigação espectroscópica em complexos do tipo $\text{Eu}(o\text{-RPhCOO})_3\text{bip}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2, \text{NO}_2$ e I), $\text{Eu}(o\text{-RPhCOO})_3\text{fen}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2$ e I) e $\text{Eu}(o\text{-OHPhCOO})_3\text{fen}_{1,5}$. Nosso objetivo é racionalizar os efeitos eletrônicos dos substituintes no anel aromático do ânion benzoato nas propriedades fotoluminescentes desses complexos, com ênfase especial no papel dos estados LMCT.^{§§§§} Os grupos OH e NH_2 são grupos doadores por “efeito de ressonância”, dos quais, elétrons não-ligantes são compartilhados com anel aromático, conforme ilustrado na figura acima. Já o átomo de I , atua como doador por efeito de ressonância (via o sistema π), mas como receptor de elétrons por efeito indutivo (via o sistema σ). Finalmente, o grupo NO_2 atua como elétron-receptor por efeito de ressonância.

Os complexos do íon $\text{Eu}(\text{III})$ com $o\text{-RPhCOO}^-$ para $\text{R} = \text{H}, \text{I}$ e NO_2 foram obtidos como sólidos brancos enquanto os com OH e NH_2 como sólidos amarelos.^{*****} Este fato indica que a coloração amarela observada para os complexos de $\text{Eu}(\text{III})$ contendo $o\text{-OHPhCOO}^-$ e $o\text{-NH}_2\text{PhCOO}^-$ é devida a banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Eu}(\text{III})$ que nestes complexos deve aparecer na região do visível, dado que os grupos OH e NH_2 promovem uma diminuição no potencial de oxidação do ligante benzoato, além de aumentar a densidade eletrônica sobre os átomos de oxigênio que atuam como ligantes.

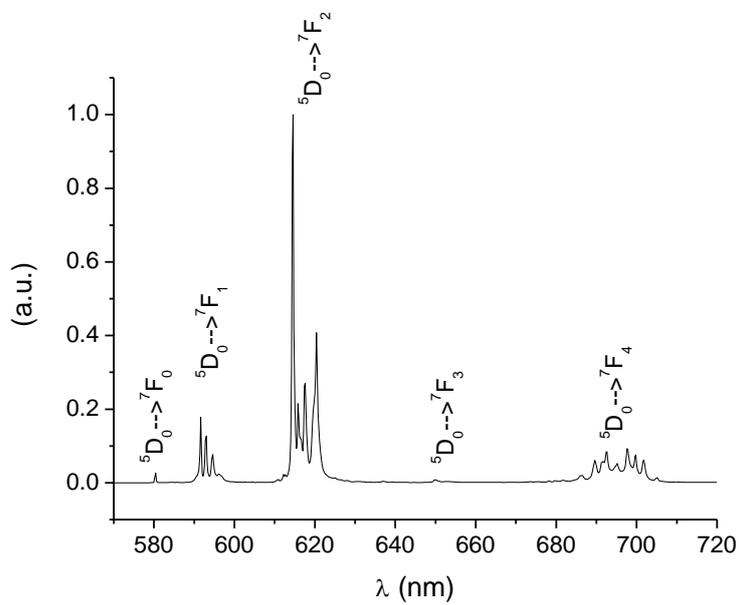
Os complexos do íon $\text{Eu}(\text{III})$ com PhCOO^- e com $o\text{-IPhCOO}^-$ apresentam fotoluminescência muito intensa a temperatura ambiente, ao contrário dos complexos com $o\text{-OHPhCOO}^-$, $o\text{-NH}_2\text{PhCOO}^-$ e $o\text{-NO}_2\text{PhCOO}^-$, que apresentam fotoluminescência muito fraca. Nas Figuras 62 a 69 são mostrados os espectros de luminescência desses complexos.

^{§§§§} Temos, recentemente, investigados sistemas com $\text{R} = \text{CH}_3, \text{OCH}_3$, assim como com todos os substituintes, exceto o I , nas posições meta e para do anel aromático. No decorrer do texto, serão feitos alguns comentários sobre alguns resultados preliminares dessa pesquisa em desenvolvimento.

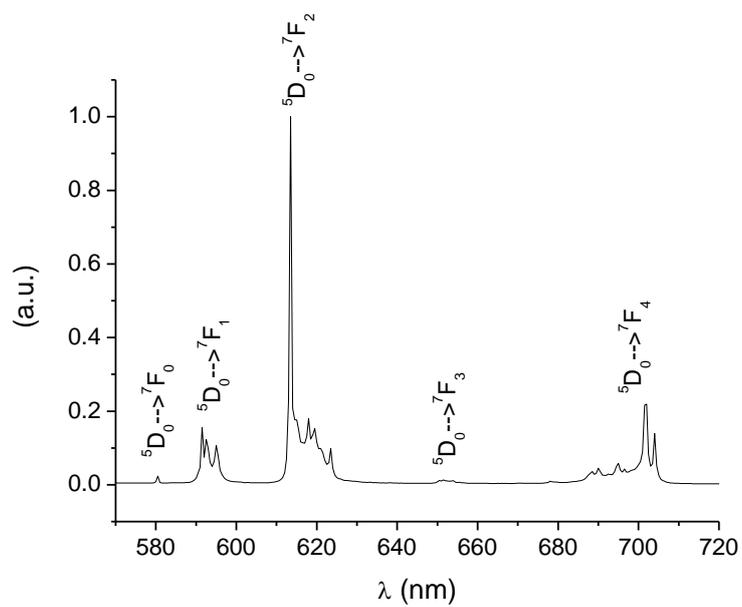
^{*****} A título de comparação, foram também preparados complexos de $\text{Tb}(\text{III})$ e $\text{Gd}(\text{III})$ com $o\text{-OHPhCOO}^-$ que apresentaram composições similares aos de $\text{Eu}(\text{III})$. Entretanto, ao contrário deste último, os mesmos foram obtidos como sólidos brancos. Ademais, o complexo de $\text{Tb}(\text{III})$ exibe fotoluminescência bastante intensa a temperatura ambiente, ao contrário daquele de $\text{Eu}(\text{III})$ que apresenta fotoluminescência muito fraca, corroborando a presença da banda LMCT de baixa energia no complexo deste último, desde que essa banda esteja mediando o processo de supressão da fotoluminescência.

Figura 62 - espectros de emissão a 77 K do complexo $\text{Eu}(\text{PhCOO})_3\text{bip}$.

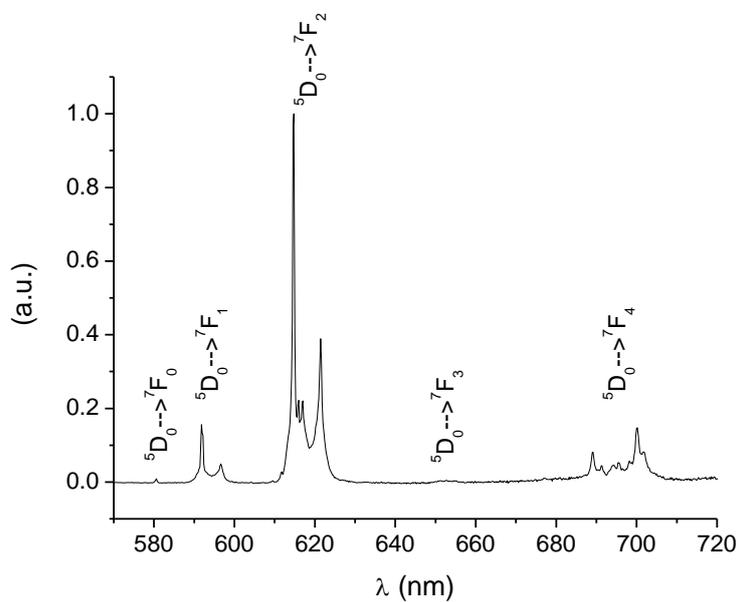
Fonte: O autor (2005).

Figura 63 - espectros de emissão a 77 K do complexo $\text{Eu}(\text{PhCOO})_3\text{fen}$.

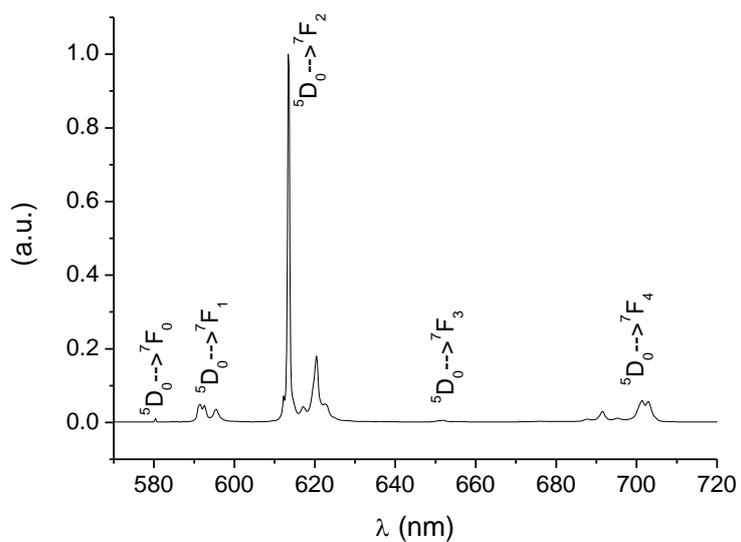
Fonte: O autor (2005).

Figura 64 - espectros de emissão a 77 K do complexo $\text{Eu}(o\text{-NO}_2\text{PhCOO})_3\text{bip}$.

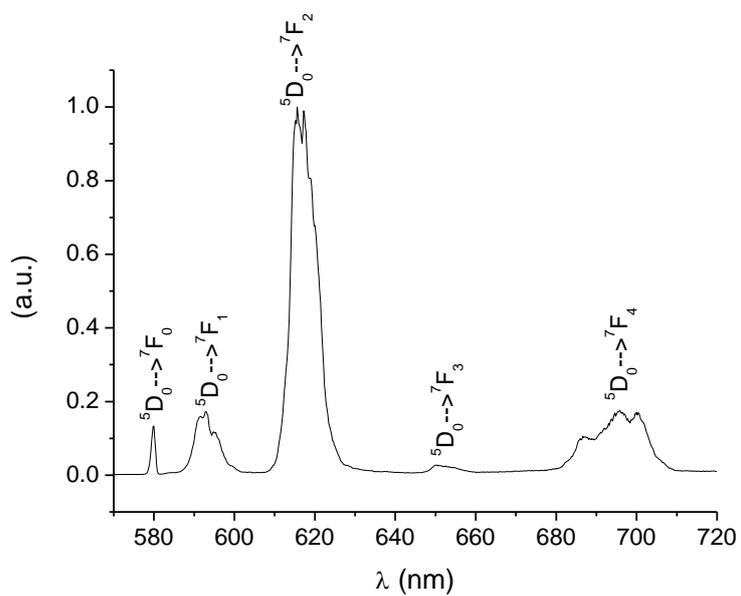
Fonte: O autor (2005).

Figura 65 - espectros de emissão a 77 K do complexo $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_3\text{bip}$.

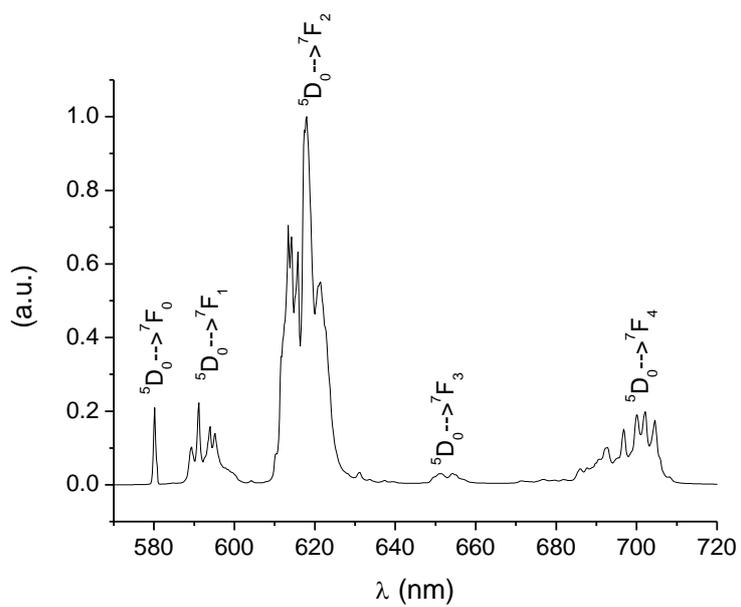
Fonte: O autor (2005).

Figura 66 - espectros de emissão a 77 K do complexo $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_3\text{fen}$.

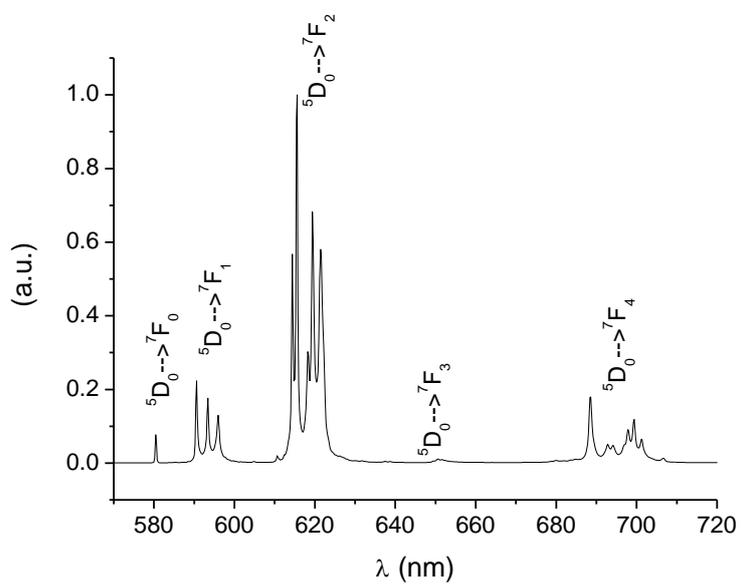
Fonte: O autor (2005).

Figura 67 - espectros de emissão a 77 K do complexo $\text{Eu}(o\text{-OHPhCOO})_3\text{fen}_{1.5}$.

Fonte: O autor (2005).

Figura 68 - espectros de emissão a 77 K do complexo $\text{Eu}(o\text{-IPhCOO})_3\text{bip}$.

Fonte: O autor (2005).

Figura 69 - espectros de emissão a 77 do complexo $\text{Eu}(o\text{-IPhCOO})_3\text{fen}$.

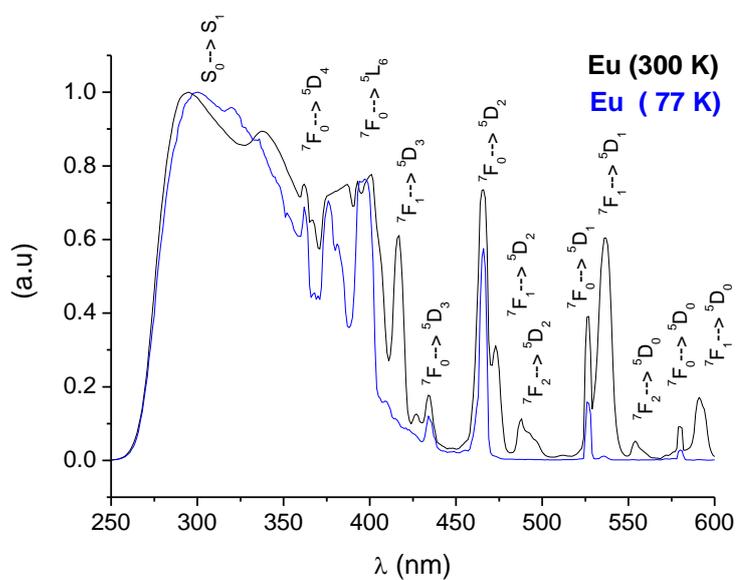
Fonte: O autor (2005).

Os espectros de emissão indicam que os complexos investigados são constituídos de um único isômero, já que, em todos os casos, aparece uma única banda de emissão correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Nos espectros dos complexos com $2\text{-NH}_2\text{PhCOO}^-$ e $2\text{-NO}_2\text{PhCOO}^-$ a intensidade correspondente a essa transição é praticamente desprezível. Ademais, aparece uma única banda intensa na região da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e, na região da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, aparecem duas bandas quase completamente superpostas além de uma terceira razoavelmente afastada das outras duas. Esses espectros são compatíveis com uma geometria de coordenação próxima de um antiprisma-quadrangular, que pertence ao grupo D_{4d} , podendo aquelas bandas serem atribuídas, respectivamente, às transições permitidas por simetria ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_2(E)$, ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_1(A_2)$ e ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_1(E)$. Jin *et al.* obtiveram estruturas de Raio-X de monocristais de um composto similar ao $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_3\text{bip}$, mas de composição $[\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_3\text{bip}]\text{bip}$, no qual a biperidina não coordenada promove distorções consideráveis no poliedro de coordenação, conforme reflete o espectro de emissão daquele composto que é consideravelmente diferente daquela da Figura 65.^[174]

No caso do caso dos demais complexos, os espectros de emissão sugerem um poliedro de coordenação consideravelmente mais distorcido, do antiprisma quadrangular, para baixa simetria.

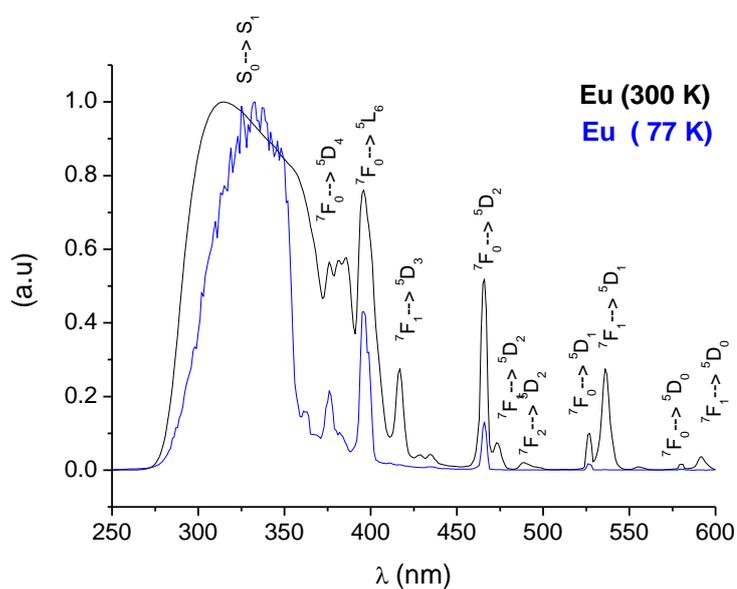
Nas Figuras 70 a 77 são mostrados os espectros de excitação desses complexos com emissão monitorada na linha ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Figura 70 - espectros de excitação normalizados do complexo $\text{Eu}(\text{PhCOO})_3\text{bip}$.



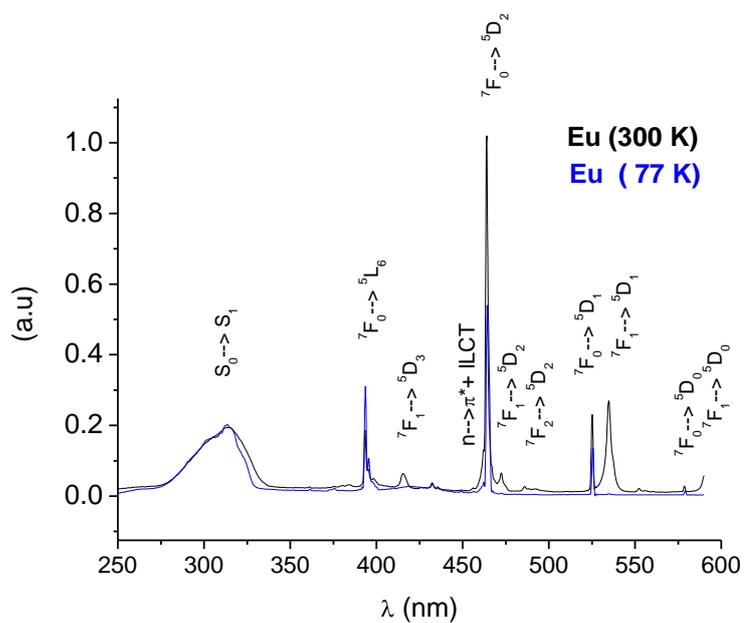
Fonte: O autor (2005).

Figura 71 - espectros de excitação normalizados do complexo $\text{Eu}(\text{PhCOO})_3\text{fen}$.



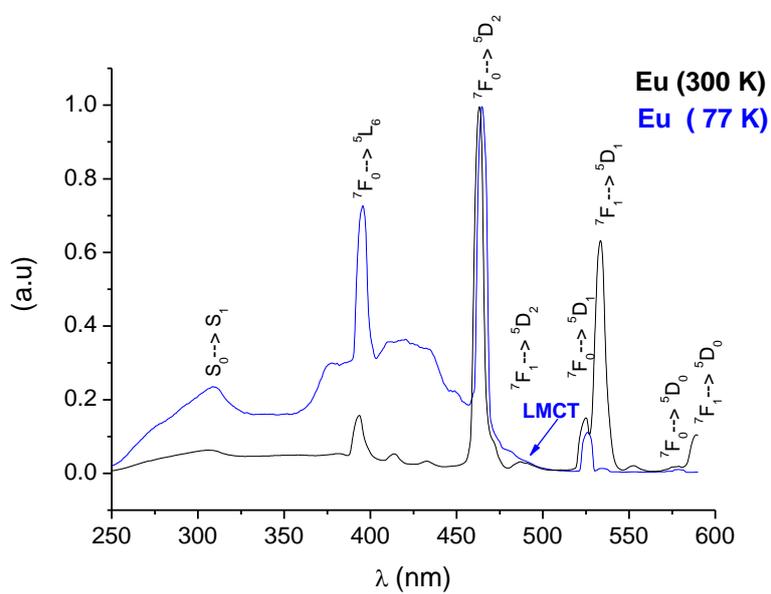
Fonte: O autor (2005).

Figura 72 - espectros de excitação normalizados do complexo $\text{Eu}(\text{o-NO}_2\text{PhCOO})_3\text{bip}$.



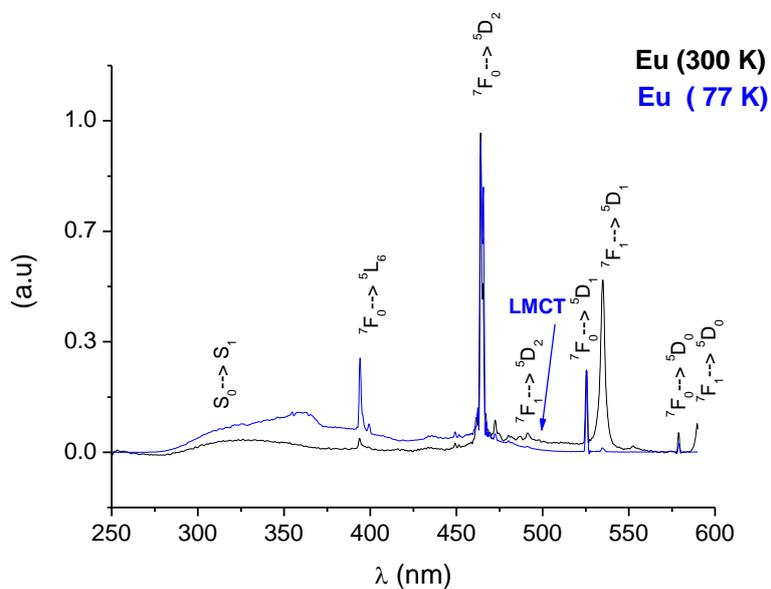
Fonte: O autor (2005).

Figura 73 - espectros de excitação normalizados do complexo $\text{Eu}(\text{o-NH}_2\text{PhCOO})_3\text{bip}$. O início da banda LMCT está indicado.



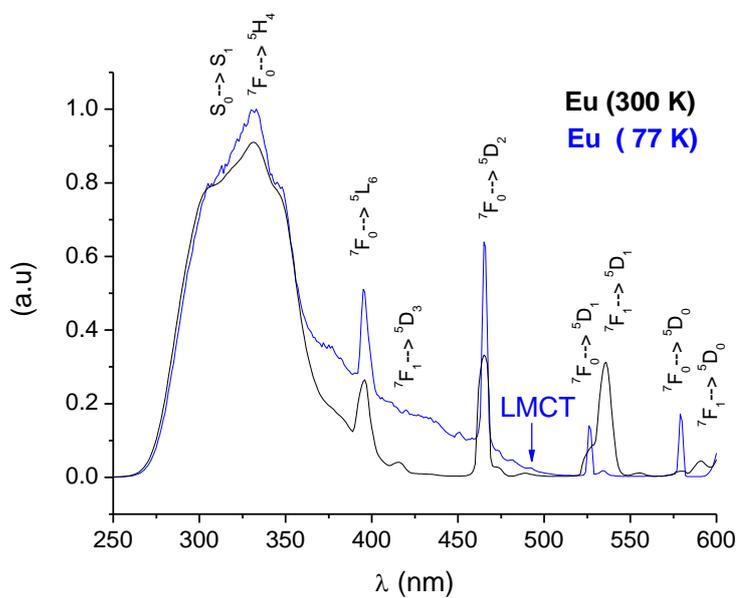
Fonte: O autor (2005).

Figura 74 - espectros de excitação normalizados do complexo $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_3\text{fen}$. O início da banda LMCT está indicado.



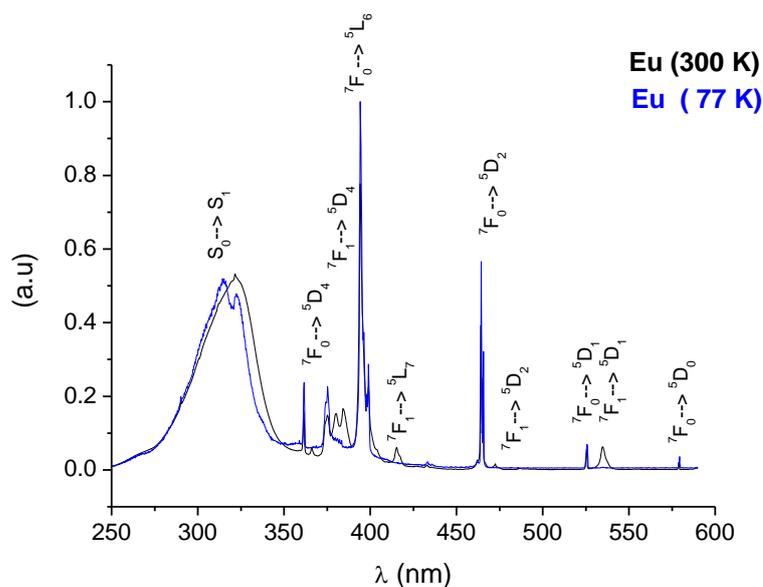
Fonte: O autor (2005).

Figura 75 - espectros de excitação normalizados do complexo $\text{Eu}(o\text{-OHPhCOO})_3\text{fen}_{1.5}$. O início da banda LMCT está indicado.



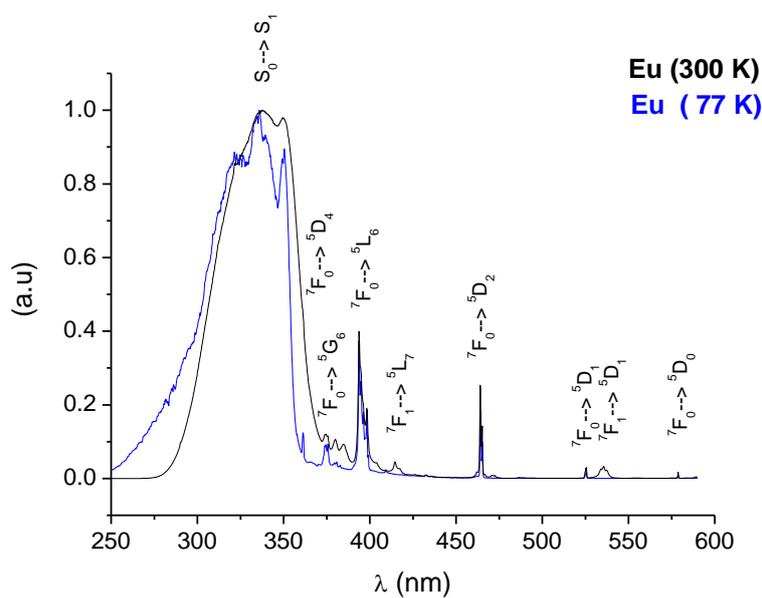
Fonte: O autor (2005).

Figura 76 - espectros de excitação normalizados do complexo EuIbZb.



Fonte: O autor (2005).

Figura 77 - espectros de excitação normalizados do complexo EuIbZf.



Fonte: O autor (2005).

Conforme se pode observar nas Figuras 70 a 77, as propriedades espectroscópicas dos complexos de Eu(III) são muito dependentes do grupo R do

ligante *o*-RPhCOO⁻. No espectro de excitação dos complexos Eu(PhCOO)₃bip e Eu(PhCOO)₃fen a banda larga com início em torno de 260 nm e que termina em torno de 450 nm corresponde a uma superposição das bandas correspondentes a transições singleto-singleto tanto do benzoato quanto do ligante heterobiaryl. No caso do complexo Eu(PhCOO)₃fen, a intensidade da banda correspondente à transição intra-1,10-fenantrolina, a baixa temperatura, é consideravelmente superior às correspondentes aos grupos benzoatos.

Quando R corresponde aos grupos OH e NH₂ (ambos π -doadores), aparecem bandas de excitação a baixa temperatura, com início em torno de 500 nm, que não aparecem a temperatura ambiente e, como nos casos anteriores, podem ser atribuídas à banda LMCT. No caso dos complexos com o ligante *o*-NH₂PhCOO⁻, com início em torno de 260 nm, que pode ser atribuída a uma transição centrada neste ligante, só parece a baixa temperatura. Este fato indica um processo de transferência de energia ligante \rightarrow LMCT, sobre o qual temos discutido ao longo desta tese. Este processo, assim como o processo de transferência de energia a partir das diiminas heterocíclicas, ocorre de forma apreciável mesmo a baixa temperatura, dado que a excitação direta do íon Eu(III) (por meio das transições $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ e $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$), a 77 K, é mais efetiva do que via “efeito antena” (envolvendo a transição intraligante $S_1 \leftarrow S_0$), como se pode verificar nas Figuras 73 e 74.

Ocorre, naqueles complexos contendo os grupos π -doadores no anel aromático dos carboxilatos, também, o processo de transferência de energia Eu(III) \rightarrow LMCT. Corrobora essa afirmativa, o fato de o povoamento do nível emissor 5D_0 a partir do nível 5L_6 nesses complexos ser menos eficiente do que a partir do nível 5D_2 , ainda que a seção de choque para a transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ seja quase sempre menor do que para a transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$, dado que, para o íon Eu(III), $\langle ^5D_2 \| U^{(2)} \| ^7F_0 \rangle^2 \sim 10^{-3}$ é consideravelmente menor do que $\langle ^5L_6 \| U^{(2)} \| ^7F_0 \rangle^2 \sim 1,5 \times 10^{-2}$ (*vide* seção 1.2.1.3). Este fato pode ser racionalizado por um processo de transferência de energia eficiente do 5L_6 para o estado LMCT.

No complexo Eu(*o*-NO₂PhCOO)₃bip o processo de excitação direta do íon Eu(III) também é mais eficiente do que a excitação via “efeito antena”, tanto a temperatura ambiente quanto a baixa temperatura. Por outro lado, dado que o grupo nitro é um grupo elétron-receptor forte, não se espera que os estados LMCT nesses

complexos possuam energia mais baixa do que no complexo $\text{Eu}(\text{PhCOO})_3\text{bip}$, no qual esses estados não atuam como fortes supressores. Entretanto, a 77K, aparece uma banda de excitação (pouco intensa) entre 370 e 450 nm. Em torno dessa região, mas pouco acima (em unidades de energia), Tsaryuk *et al.* observaram bandas similares para complexos de Eu(III) com *p*-nitrobenzoatos e *m,m*-dinitrobenzoatos e atribuíram-nas a transições eletrônicas que possuem caráter $\pi_{\text{NO}_2}^* \leftarrow n_{\text{NO}_2}$ e de transferência de carga intraligante, ILCT, $\pi_{\text{NO}_2}^* \leftarrow \pi_{\text{Bz}}$.^[171] Ademais, observaram para aqueles complexos um processo de supressão da fotoluminescência, que pode ser justificado pela transferência de energia para esses estados. Nesse contexto, podemos atribuir o comportamento observado no espectro de excitação do $\text{Eu}(o\text{-NO}_2\text{PhCOO})_3\text{bip}$ a um processo de transferência de energia similar àquele.

Um caso bastante especial é o do ligante *o*-IPhCOO⁻. Neste caso, existirá uma competição entre o efeito indutivo e o de ressonância, que atuam antagonicamente. Em geral, no caso dos halogênios, o efeito indutivo prevalece. Em se querendo um exemplo, o pKa dos ácidos *p*-XPhCOOH segue a ordem *p*-IPhCOOH < *p*-BrPhCOOH < *p*-ClPhCOOH < *p*-FPhCOOH, que é inversa a da eletronegatividade daqueles átomos.^[172] Em se querendo outro exemplo, frente às reações de substituição eletrofílica aromática, a reatividade dos halobenzenos, ao contrário da anilina(NH₂-C₆H₅) ou do fenol (OH-C₆H₅) e de muitos outros benzenos substituídos com grupos π -doadores, é sempre menor do que a do benzeno, devido ao efeito indutivo elétron-receptor dos halogênios.^[173] Por outro lado, o caráter π -doador desses átomos, por efeito de ressonância, predomina no que concerne à regioselectividade daquelas mesmas reações. Por exemplo, na nitração dos halobenzenos, assim como ocorre com o fenol ou a acetanilida (CH₃CONH-C₆H₅),^{††††} o produto de substituição na posição meta, que é a menos ativada por ressonância, é inferior a 2%.^[173] A partir desses exemplos emprestados do campo da reatividade química, que são reflexos das conseqüências dos dois efeitos na estrutura eletrônica do sistema π , seria bastante razoável esperar que a banda de transferência de carga nos complexos com *o*-IPhCOO⁻, como uma conseqüência da superposição desses dois, se encontrasse numa posição intermediária entre à de complexos similares com *o*-NO₂PhCOO⁻ e à de complexos similares com *o*-NH₂PhCOO⁻ ou *o*-OHPhCOO⁻.

†††† A anilina não segue esta tendência porque na reação de nitração, que se dá em meio fortemente ácido, a mesma encontra-se protonada, com o grupo -NH₃⁺ atuando como elétron-receptor.

De fato, existem evidências experimentais que a posição energética da banda LMCT seja intermediária nos complexos com *o*-IPhCOO⁻. A primeira delas é o fato destes complexos apresentarem, ao contrário daqueles que contém o grupo OH ou NH₂, um povoamento do nível emissor ⁵D₀ a partir do nível ⁵L₆ mais eficiente do que a partir do nível ⁵D₂, indicando que o estado LMCT no mesmo encontra-se bem acima dos que aparecem naqueles outros. Por outro lado, sugerindo que esse estado encontra-se próximo do estado singleto da 2,2'-bipiridina, está o fato de, tanto a temperatura ambiente quanto a 77 K, o processo direto de excitação do íon Eu(III) ser mais eficiente do que via transferência de energia a partir daquele ligante, corroborando um processo de transferência de energia ligante-LMCT eficiente. Por outro lado, esse estado LMCT deve encontrar-se razoavelmente acima do estado singleto da 1,10-fenantrolina, dado que, ao contrário do que ocorre com o Eu(*o*-IPhCOO)₃bip, o processo de excitação do íon Eu(III) via “efeito antena” é mais eficiente do que o processo direto. Neste complexo, o processo de supressão do estado singleto centrado no ligante IPhCOO não é eficiente a baixa temperatura, como pode ser inferido a partir do surgimento da banda de excitação do íon Eu(III) abaixo de 260 nm, a 77 K.

Já que os substituintes do anel aromático do ligante benzoato exercem um papel significativo sobre os estados LMCT dos complexos de Eu(III), os quais, conforme discutido com base nos espectros de excitação, podem atuar como supressores da fotoluminescência, é esperado que os mesmos exerçam um papel significativo na definição dos tempos de vida dos estados excitados do íon Eu(III). Na Figura 78, são mostradas as curvas de decaimento da luminescência correspondente à transição ⁵D₀ → ⁷F₂ obtidas para os complexos investigados com os ligantes *o*-RPhCOO⁻. Na Tabela 10, são mostrados os tempos de vida obtidos a partir de ajustes exponenciais, obtidos a partir dessas curvas de decaimento, usando o método dos mínimos quadrados. Exceto para os complexos Eu(PhCOO)₃bip e Eu(*o*-NH₂PhCOO)₃fen, a temperatura ambiente, que foram melhor ajustados com duas exponenciais, os ajustes foram obtidos com exponenciais simples. Todos eles apresentaram $r^2 > 0.997$ (a maioria superior a 0.999) e $\chi^2 < 3 \times 10^{-4}$.

Tabela 10 - tempo de vida do nível 5D_0 nos complexos contendo os ligantes RPhCOO⁻

	τ_{300K} (ms)	τ_{77K} (ms)
Eu(PhCOO)₃bip	0.809 ± 0.017 ^a	1.288 ± 0.005
Eu(PhCOO)₃fen	1.402 ± 0.013	1.519 ± 0.011
Eu(<i>o</i>-NH₂PhCOO)₃bip	0.266 ± 0.002	0.985 ± 0.012
Eu(<i>o</i>-NH₂PhCOO)₃fen	0.116 ± 0.002 ^b	0.996 ± 0.005
Eu(<i>o</i>-IPhCOO)₃bip	1.221 ± 0.010	1.241 ± 0.011
Eu(<i>o</i>-IPhCOO)₃fen	1.149 ± 0.012	1.406 ± 0.021
Eu(<i>o</i>-NO₂PhCOO)₃bip	0.625 ± 0.001	0.710 ± 0.006
Eu(<i>o</i>-OHPhCOO)₃fen	0.462 ± 0.003	0.586 ± 0.004

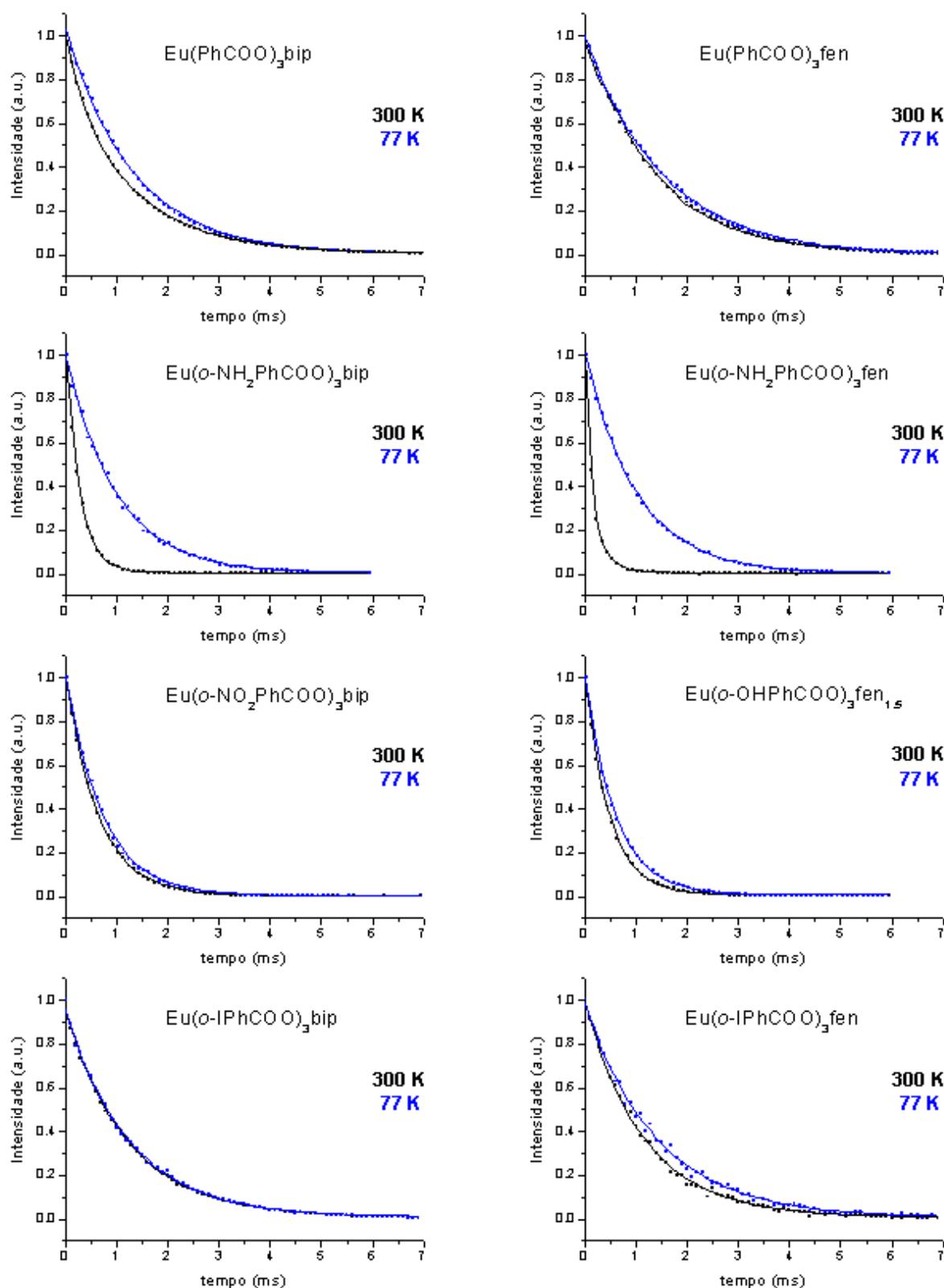
^a oriundo de um ajuste biexponencial: $\tau_1 = 0.374 \pm 0.001$ ($A_1 = 0.266 \pm 0.008$) e $\tau_2 = 1.342 \pm 0.009$ ($A_2 = 0.778 \pm 0.008$)

^b oriundo de um ajuste biexponencial: $\tau_1 = 0.284 \pm 0.007$ ($A_1 = 0.403 \pm 0.022$) e $\tau_2 = 0.094 \pm 0.002$ ($A_2 = 0.992 \pm 0.018$)

Fonte: O autor (2005).

De fato, os substituintes do ligante benzoato exercem grande influência sobre o tempo de vida do nível emissor 5D_0 do íon Eu(III). Ademais, exercem grande influência sobre sua dependência com a temperatura. Não é difícil perceber que tal influência está intimamente relacionada às variações nos estados de transferência de carga O \rightarrow Eu(III) naqueles complexos. Para o complexo Eu(PhCOO)₃fen que não apresenta estados LMCT de baixa energia, conforme os espectros de excitação mostrados acima, o decaimento do nível 5D_0 é consideravelmente lento e praticamente independente da temperatura (na faixa de 77 a 300 K). O decaimento desse mesmo nível no complexo Eu(PhCOO)₃bip, que também não apresenta estados LMCT de baixa energia, também é lento, mas apresenta uma dependência com a temperatura significativamente superior à do caso anterior. Essa diferença pode ser atribuída à relaxação estrutural 2,2'-bipiridina, que é muito mais flexível do que a 1,10-fenantrolina.

Figura 78 - decaimento da luminescência correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo para os complexos $\text{Eu}(o\text{-RPhCOO})_3\text{L}$. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes mono ou biexponenciais (*vide* texto).



Fonte: O autor (2005).

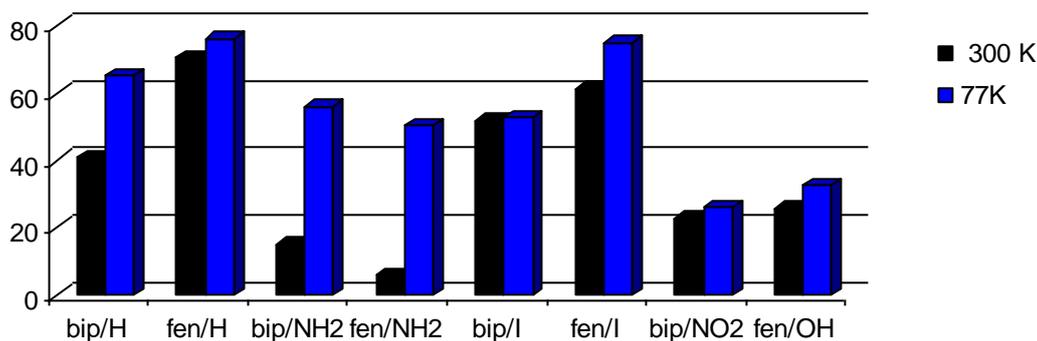
Nos complexos contendo o ligante $o\text{-NH}_2\text{PhCOO}^-$, que apresentam estados LMCT de baixa energia, a dependência do decaimento do nível $^5\text{D}_0$ com a temperatura é notável. A 77 K, este decaimento é quase tão lento quanto o de seus análogos com PhCOO^- . Porém, a 300 K, os decaimentos naqueles primeiros são notavelmente rápidos, indicando a presença de um canal de supressão, termicamente ativado, que não aparece nesses últimos. Atribuímos esse à transferência de energia para os estados LMCT. No complexo $\text{Eu}(o\text{-OHPhCOO})_3\text{fen}_{1.5}$, que também apresenta estados LMCT de baixa energia, a dependência do decaimento do $^5\text{D}_0$ com a temperatura também é grande, porém razoavelmente menor do que nos complexos com o ligante $o\text{-NH}_2\text{PhCOO}^-$. Naquele, a supressão da luminescência mediada pelo estado LMCT, mesmo a 77 K, é razoavelmente alta.

O complexo $\text{Eu}(o\text{-NO}_2\text{PhCOO})_3\text{bip}$ apresenta um decaimento rápido do nível emissor $^5\text{D}_0$, mas pouco dependente da temperatura. Esse comportamento pode ser atribuído ao processo de supressão mediado por um estado $n\pi^*$ do grupo NO_2 , discutido anteriormente.

No caso dos complexos com o ligante $o\text{-IPhCOO}^-$ que, conforme mostrado anteriormente, devem apresentar estados LMCT em posição energética bem acima das observadas naqueles que contém os grupos OH e NH_2 , apresentam taxas de decaimento comparáveis a dos complexos contendo o ligante PhCOO^- . Este fato indica que, assim como nesses últimos, o processo de transferência de energia do nível $^5\text{D}_0$ para o estado LMCT é, naqueles primeiros, ineficiente.

A partir dos espectros de emissão dos complexos investigados e dos tempos de vida mostrados na Tabela 10, pôde-se calcular a eficiência quântica do nível emissor $^5\text{D}_0$, nos complexos investigados. Os resultados são mostrados na Figura 79.

Figura 79 - dependência da eficiência quântica (%) dos complexos de Eu(III) com os ligantes L/o-RPhCOO (L= bip, fen; R = H, NH₂, I, NO₂ e OH) com a temperatura.



Fonte: O autor (2005).

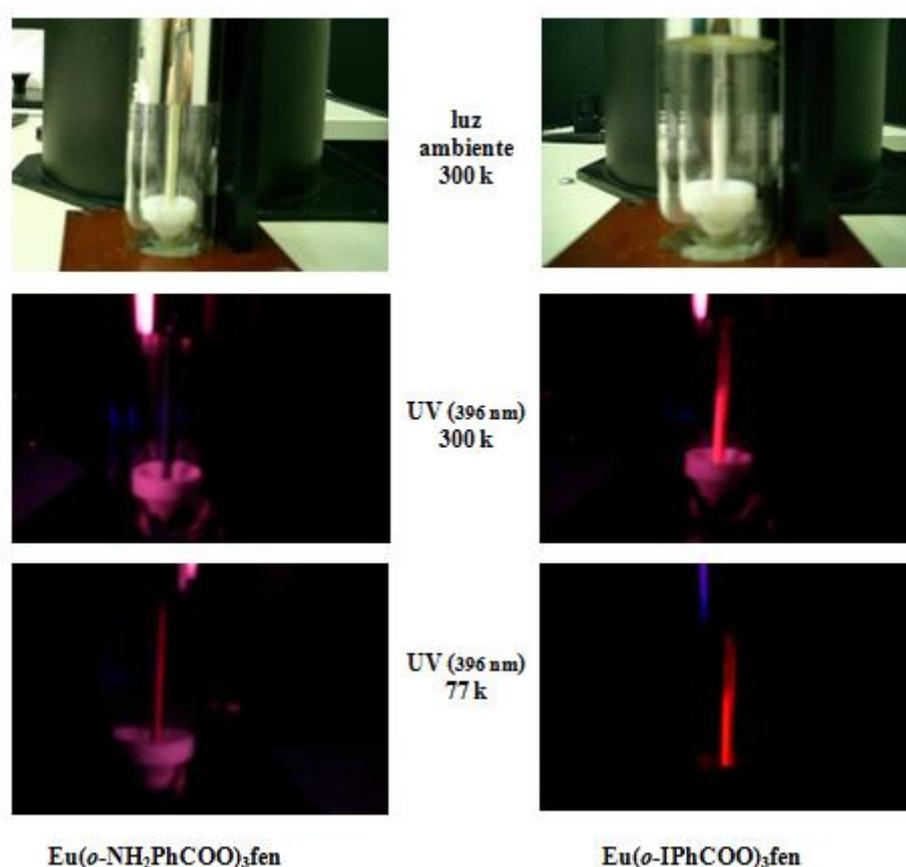
Na Figura 79, o processo de supressão da fotoluminescência mediado pelos substituintes no ligante benzoato fica bastante evidente. Verifica-se que o processo de supressão causado pelo grupo nitro é bastante eficiente, mas praticamente independente da temperatura. O Processo de supressão promovido pelo grupo OH, devido ao abaixamento energético da banda LMCT, é razoavelmente dependente da temperatura, mas ainda eficiente a 77K. É importante verificar a semelhança desse comportamento com o do complexo EuNCSB, tratado na seção anterior. Aqui, trata-se de uma situação onde não existe molécula de água coordenada ao íon Ln(III) e o processo de supressão, que segundo nossa interpretação baseada nos fatos discutidos acima é mediado pelo estado LMCT, é pouco dependente da temperatura, porém muito eficiente.

A supressão causada pelo grupo amino é extremamente eficiente a temperatura ambiente, mas é altamente dependente da temperatura. Este processo é pouco eficiente a 77 K. Já o grupo I, que promove o abaixamento energético da banda LMCT, mas de forma menos pronunciada que o NH₂ devido ao efeito indutivo, não promove um processo de supressão eficiente no caso do complexo com a 2,2'-bipiridina, mas considerável no caso do complexo com a 1,10-fenantrolina.

A fim de ilustrar as conseqüências práticas dos efeitos de supressão da fotoluminescência discutidos acima, em especial aqueles envolvendo os estados LMCT que são o foco principal desta tese, na Figura 80 são mostrados dois exemplos, por meio de fotografias, que podem ser convenientemente analisados pelo leitor com auxílio das Figuras 74, 77, 78 e 79.

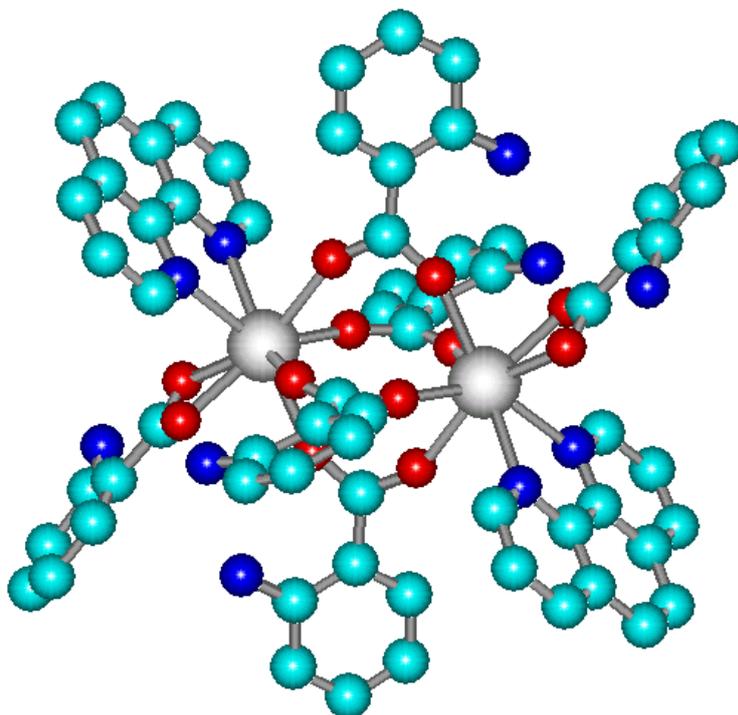
O processo de fotoluminescência dos complexos contendo o ligante $o\text{-NH}_2\text{COO}^-$ também foi modelado mediante a metodologia desenvolvida neste trabalho. Dentre os exemplos analisados nesta tese, esses últimos foram escolhidos por apresentam a maior dependência da eficiência quântica com a temperatura. Logo, refletem bem o problema principal abordado nesta tese. Nas Figuras 81 e 82, são mostradas as estruturas calculadas para os dois complexos, através do método SPARKLE/AM1.

Figura 80 - exemplos de processos de supressão térmica da fotoluminescência do íon Eu(III) mediada por estados LMCT.



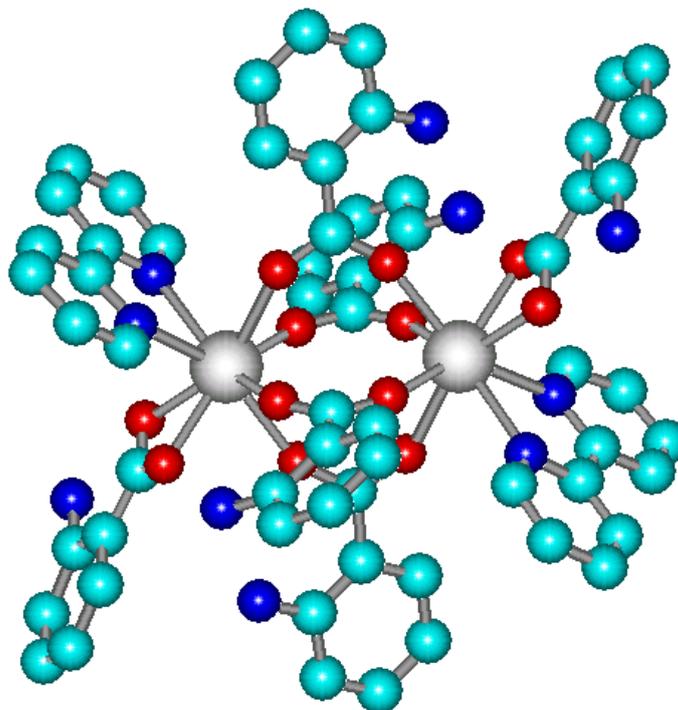
Fonte: O autor (2005).

Figura 81 - estrutura calculada através do método SPARKLE/Am1 para o complexo $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{fen}$



Fonte: O autor (2005).

Figura 82 - estrutura calculada através do método SPARKLE/Am1 para o complexo $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{bip}$



Fonte: O autor (2005).

A partir das estruturas mostradas acima foram calculados os parâmetros de intensidade necessários para o cálculo das taxas de transferência de energia. Mais uma vez, assumimos para os átomos de nitrogênio da 1,10-fenantrolina e da 2,2'-bipiridina os mesmos fatores de carga usados anteriormente. Para os oxigênios dos carboxilatos, assumimos o mesmo valor utilizado na modelagem do $\text{Eu}(\text{DPM})_3$. Os valores obtidos para Ω_2^{ed} , Ω_4^{ed} e Ω_6^{ed} , em unidades de 10^{-20} cm^2 foram, respectivamente, 5.036, 0.519 e 0.68 para o $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{fen}$ e 7.036, 0.467 e 0.548 para o $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{bip}$.

A partir dos espectros mostrados nas Figuras 66 e 67 e da equação 5.3 o percentual de mistura entre o nível ${}^7\text{F}_0$ e o ${}^7\text{F}_2$ foi estimado. Os valores obtidos foram de 1.4 % para o $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{fen}$ e de 1.2 % para o $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{bip}$. Como já está se tornando de praxe, considerando esses valores, os das taxas de decaimento (radiativo e não radiativo) do nível ${}^5\text{D}_0$ obtidas experimentalmente, e os parâmetros de intensidade calculados, foram realizados os cálculos da eficiência quântica e do rendimento quântico de emissão para os complexos investigados. Os resultados estão mostrados na Tabela 11

Tabela 11 - taxas de transferência de energia envolvendo estados LMCT, rendimento quântico e eficiência quântica calculados para os complexos do íon $\text{Eu}(\text{III})$ com o ligante *o*-aminobenzoato.

		$\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{bip}$		$\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{fen}$	
$\hbar\omega_0 (\text{cm}^{-1})$		420		420	
\bar{S}_{CT}		27		26	
Temperatura		300K	77K	300K	77K
Taxas	$\text{S}_0 \rightarrow \text{LMCT}$	0	0	0	0
	$\text{T} \rightarrow \text{LMCT}$	9.52×10^5	2.93×10^4	2.66×10^5	2.57×10^3
	${}^5\text{D}_1 \rightarrow \text{LMCT}$	3.83×10^5	9.32×10^{-4}	6.18×10^5	2.33×10^{-3}
	${}^5\text{D}_0 \rightarrow \text{LMCT}$	3.99×10^3	0	6.26×10^3	0
$q_{\text{calc}} (\%)$		2.1	45.8	1.0	39.4
$\eta_{\text{calc}} (\%)$		11.4	56.1	7.0	50.4
$\eta_{\text{exp}} (\%)$		15.1	56.1	5.9	50.5

Fonte: O autor (2005).

Para os complexos $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{fen}$ e $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{bip}$ também houve uma concordância satisfatória entre os valores calculados e os experimentais de eficiência quântica. A frequência de fônons nesse caso também foi selecionada a partir dos valores tipicamente observados experimentalmente.^[175] Assim como nos casos anteriores, observa-se uma diferença considerável entre os valores de rendimento quântico (q) e eficiência quântica (η). Conforme discutido anteriormente, atribuímos essa diferença principalmente a processos de perda associados ao processo de transferência de energia ligante \rightarrow LMCT. O rendimento quântico do complexo $\text{Eu}(o\text{-NH}_2\text{PhCOO})_2\text{fen}$ foi determinado experimentalmente.^{††††} O valor obtido foi de apenas 0.1%. A título de comparação, determinou-se o rendimento quântico do $\text{Eu}(o\text{-IPhCOO})_2\text{fen}$ que apresenta estado LMCT de energia muito superior à do caso anterior. Neste caso, o valor obtido foi de 45 %. Esses fatos corroboram a nossa proposição.

Os resultados dos estudos realizados nessa seção, assim como o das duas seções anteriores, refletem a sensibilidade das propriedades luminescentes dos complexos do íon Eu(III) a ligeiras modificações nos ligantes que implicam mudanças nos estados LMCT. Dada a correlação verificada entre a posição dos estados LMCT, e suas implicações nas propriedades luminescentes dos complexos investigados, com as propriedades elétron-doadoras(receptoras) dos substituintes, estudos similares ao realizado nesta seção poderão vir a ser convenientemente úteis na quantificação desses efeitos. Podem resultar de tais estudos, por exemplo, o estabelecimento de escalas de acidez (do ácido conjugado do ligante) ou da capacidade íon- coordenante desses ligantes substituídos, entre outros.

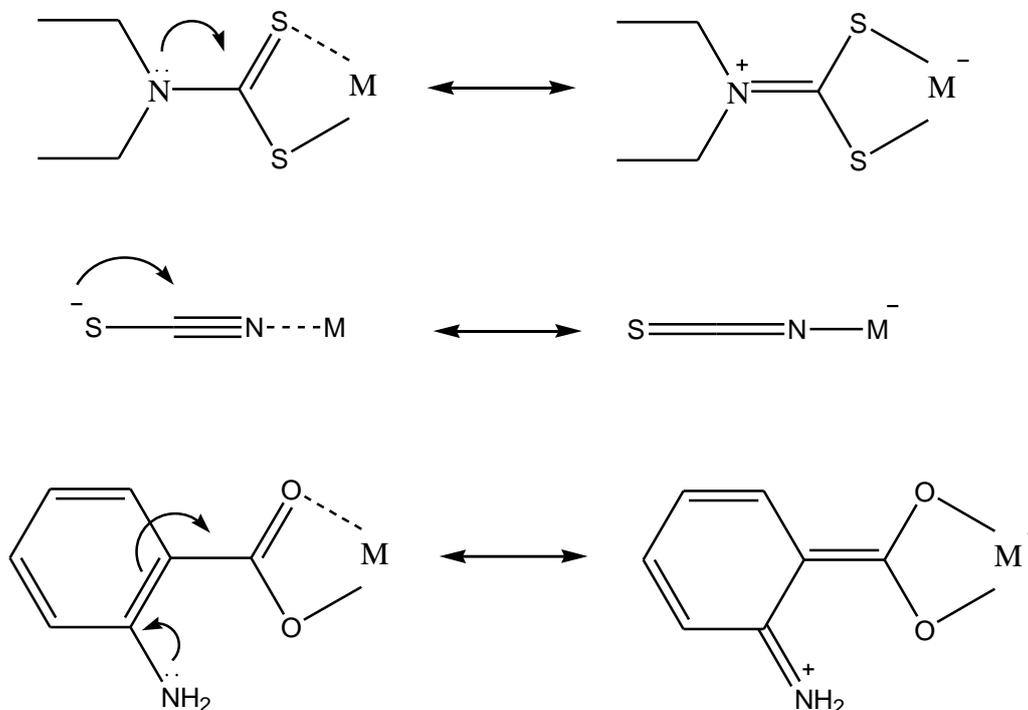
5.1.4 Fotoluminescência em complexos de Eu(III) com β -dicetonatos, fosfinóxidos ou arsinóxidos e o papel da deslocalização eletrônica ao longo do sistema π -conjugado ao sítio ligante sobre o processo de supressão mediada por estados LMCT.

Uma característica comum aos ânions promotores das bandas LMCT de baixa energia nos complexos investigados nesta tese é a deslocalização sobre um sistema π

^{††††} As medidas de rendimento quântico foram gentilmente realizadas pelo Dr. Ercules Epaminondas do Instituto de Química da USP, via a metodologia descrita na referência [15].

conjugado, que permite um “fluxo de elétrons” para o sítio de ligação do íon metálico, conforme esquematizado nos três exemplos abaixo:

Figura 83 - descrição esquemática da participação de sistemas π conjugados no processo de transferência de carga ligante-metal.



Fonte: O autor (2005).

A descrição heurística dada na figura acima pode ser de alguma utilidade na racionalização de fatos experimentais, por exemplo, nos descritos anteriormente. Nesta seção, pretendemos utilizá-la como ferramenta útil na descrição de alguns fatos espectroscópicos ligados a mais duas classes de complexos do íon Eu(III) , a saber, os quelatos aniônicos com ânions β -dicetonatos e adutos do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ com ligantes do tipo $\text{R}_3\text{X}=\text{O}$, com $\text{X} = \text{P}$ e As .

Complexos do íon Eu(III) com β -dicetonatos são de importância histórica, por terem sido importantes “personagens” na corrida pelos lasers líquidos baseados em terras raras nos anos 60.^[176] Por outro lado, são de relevância tecnológica, pois estão ligados a aplicações promissoras nos dias atuais.^[177]

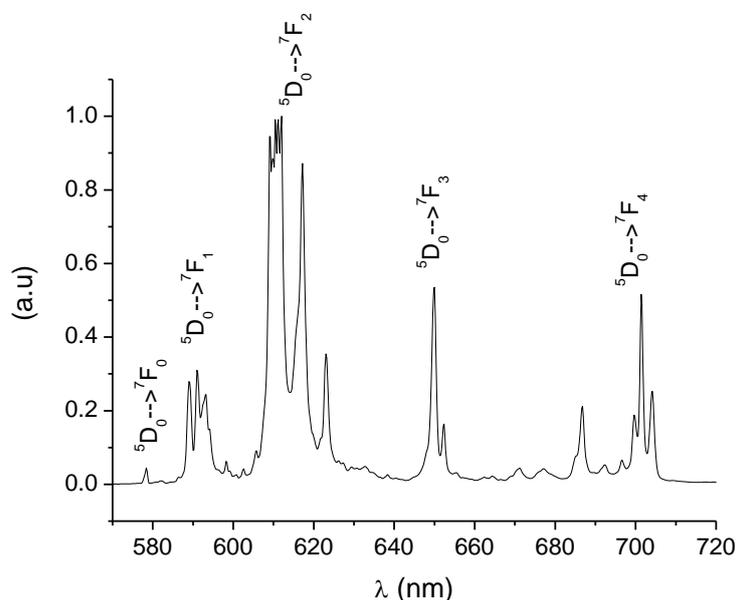
A presença de bandas de transferência de carga em complexos com β -dicetonatos têm sido reportada esporadicamente desde os anos 70. Naquela década, Napier *et al.* reportaram, pela primeira vez, a presença de estados LMCT de baixa

energia em complexos neutros de íons Ln(III) com alguns daqueles ligantes, especialmente o acetilacetato e o dipivaloilmetano.^[178] É importante destacar que este é um dos poucos trabalhos descritos na literatura, dos quais temos conhecimento, que sugere o processo de transferência de energia ligante \rightarrow LMCT como canal importante de supressão da fotoluminescência em complexos de íons lantanídeos. Recentemente, o interesse em processos de supressão envolvendo estados LMCT em complexos com β -dicetonatos têm ressurgido, como reflete o número considerável de trabalhos que têm sido publicados abordando o tema nos últimos anos.^[179]

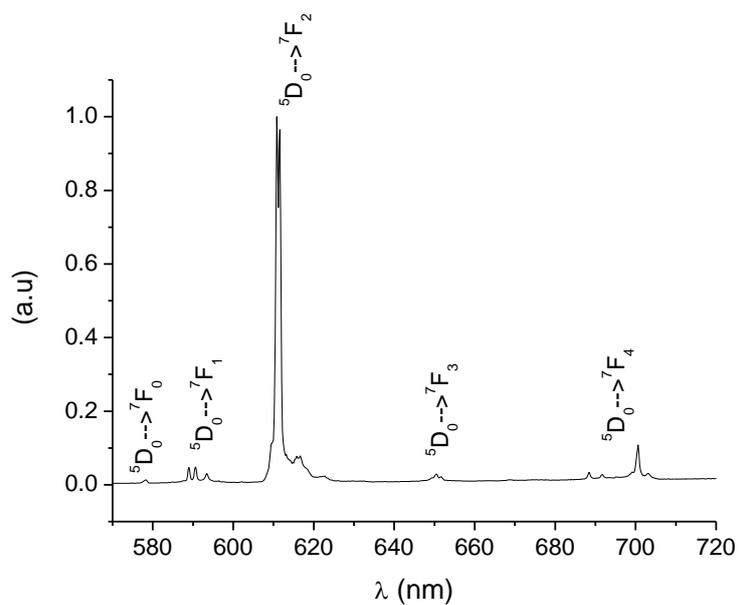
No presente trabalho, foram investigadas as propriedades fotoluminescentes, com ênfase no papel dos estados LMCT, dos sais complexos $C_5H_{12}N^+[Eu(NTF)_4]^-$, $C_5H_{12}N^+[Eu(BZA)_4]^-$, $C_5H_{12}N^+[Eu(DBM)_4]^-$ e, a título de comparação, do complexo neutro $Eu(DBM)_3fen$, sendo $NTF = 3,3',3''$ -2naftiltrifluoroacetona, $BZA =$ benzoilacetona e $DBM =$ dibenzoilmetano, que serão designados, respectivamente por: $EuNTF$, $EuBZA$, $EuDBM$ e $EuDBMF$.

Nas Figuras 84 a 87 são dados os espectros de luminescência desses complexos.

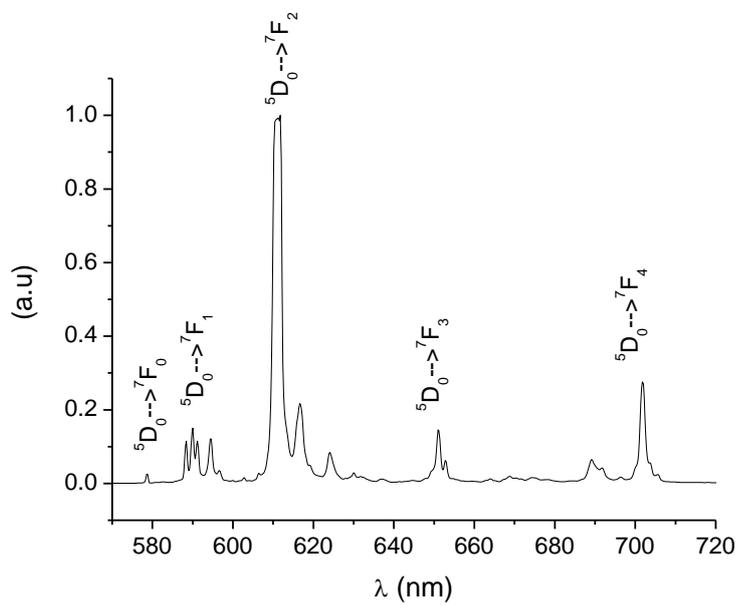
Figura 84 - espectros de emissão do complexo $EuNTF$ a 77 K.



Fonte: O autor (2005).

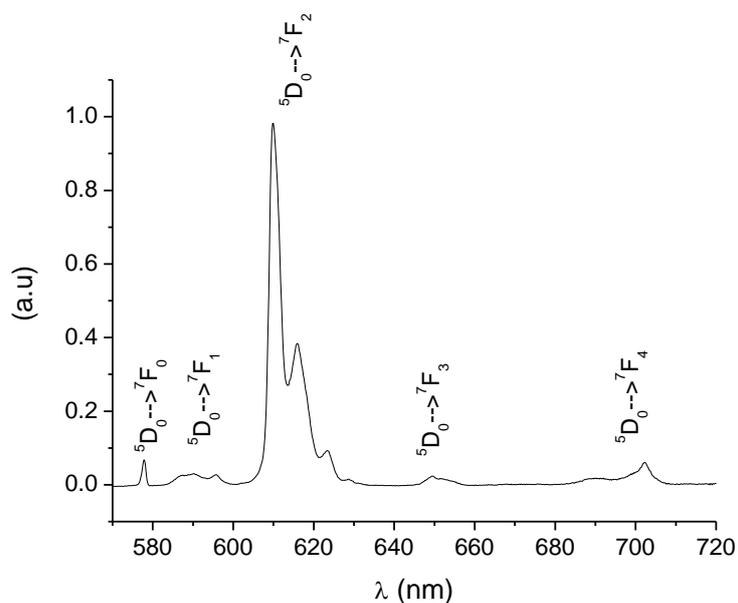
Figura 85 - espectros de emissão do complexo EuBZA a 77 K.

Fonte: O autor (2005).

Figura 86 - espectros de emissão do complexo EuDBM a 77 K.

Fonte: O autor (2005).

Figura 87 - espectros de emissão do complexo EuDBMF a 77 K.



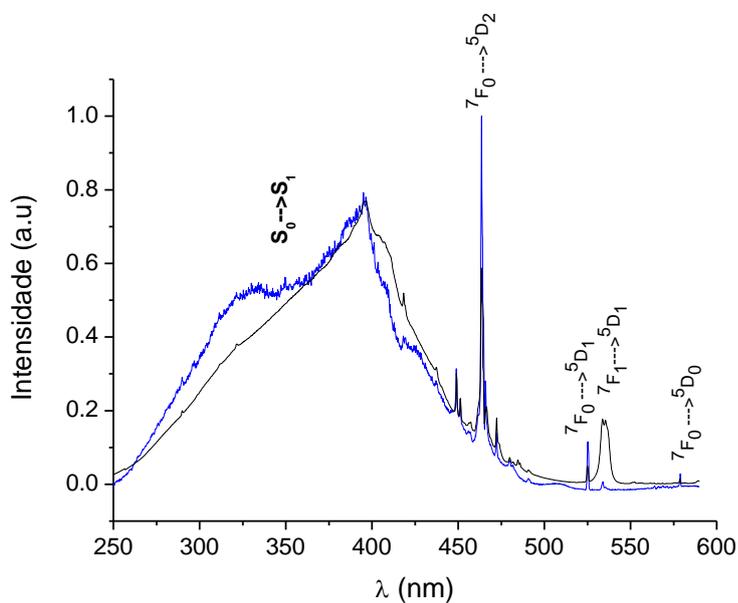
Fonte: O autor (2005).

Os espectros dos complexos aniônicos, nos quais o íon Eu(III) liga-se a quatro ânions β -dicetonatos, apresentam semelhança entre si. A análise dos espectros sugere para esses complexos uma geometria de coordenação dodecaédrica, cuja simetria é D_{2d} . Tomando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, cuja intensidade absoluta é praticamente independente da simetria, a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nesses complexos possui intensidade muito baixa, o que sugere que a mesma seja proibida, compatível com a transição ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_0(A_1)$ esperada para a simetria D_{2d} . Ademais, observa-se para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ duas linhas consideravelmente superpostas, que podem ser atribuídas à transição ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_1(E)$, afastada de uma terceira, que pode ser atribuída à transição ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_1(B_2)$. No caso do EuDBM aparecem duas linhas adicionais que podem ser atribuídas como de origem vibrônica. Na região espectral da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em todos os casos aparecem três bandas, sendo uma delas de intensidade muito baixa que será desconsiderada. A mais intensa pode ser atribuída à transição ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_2(E)$. A outra pode ser atribuída à transição ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_2(B_2)$ que é permitida apenas pelo mecanismo de dipolo magnético. Essas atribuições corroboram uma simetria D_{2d} . Tal simetria tem sido atribuída em trabalhos anteriores a um dos isômeros do $[Eu(DBM)_4]^-$.^[180] A substituição de um dos ânions DBM⁻ desse último pela 1,10-fenantrolina resulta no abaixamento da simetria, como se reflete no aumento considerável na intensidade associada à transição

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, que agora passa a ser permitida por simetria, e na quebra total da degenerescência do nível 7F_1 , verificada pelo fato de a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ aparecer no espectro como um tripleto. Ahmed *et al.* reportaram, recentemente, a estrutura cristalográfica desse composto que apresenta geometria de coordenação antiprismática quadrada distorcida.^[181]

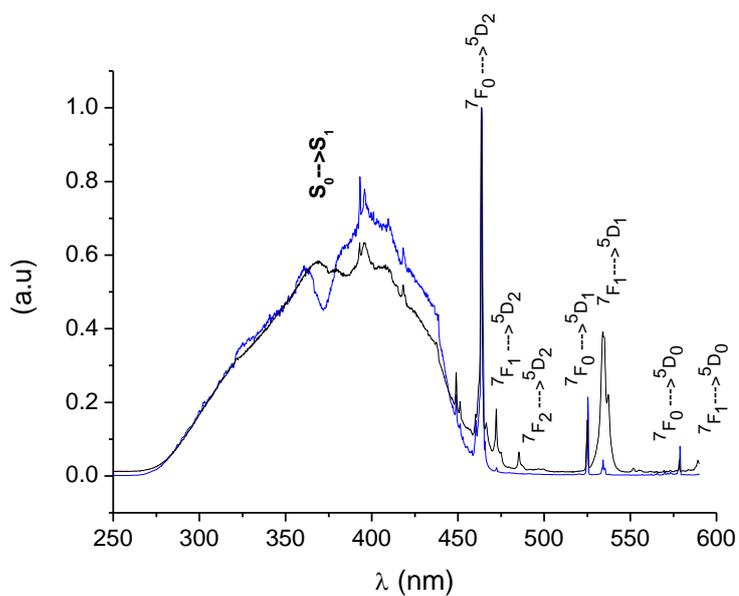
Apesar da semelhança estrutural entre os complexos aniônicos em estudo, que pode ser deduzida a partir dos espectros de luminescência apresentados acima, os mesmos exibem diferenças consideráveis quanto seus espectros de excitação. Esses espectros são apresentados, abaixo, nas Figuras 88 a 91.

Figura 88 - espectros de excitação normalizados do complexo EuNTF.



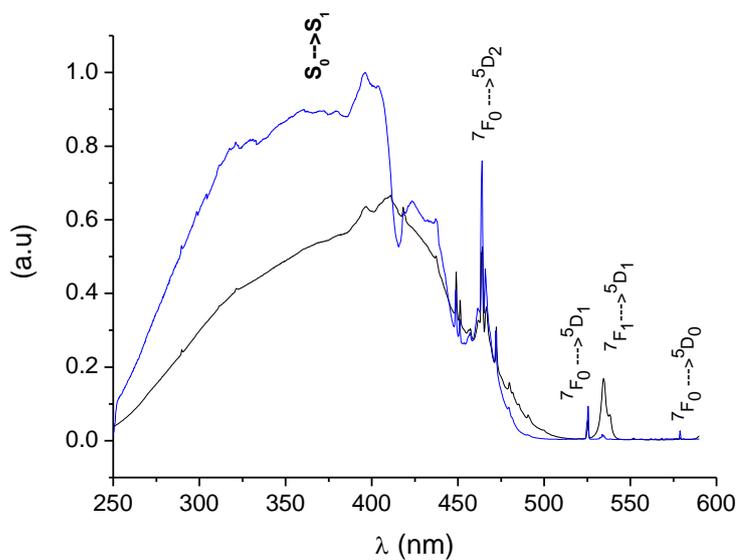
Fonte: O autor (2005).

Figura 89 - espectros de excitação normalizados do complexo EuBZC.



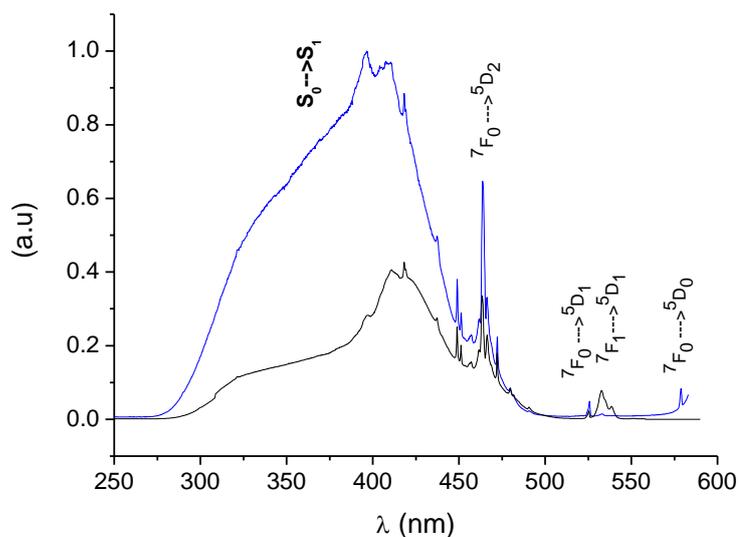
Fonte: O autor (2005).

Figura 90 - espectros de excitação normalizados do complexo EuDBM.



Fonte: O autor (2005).

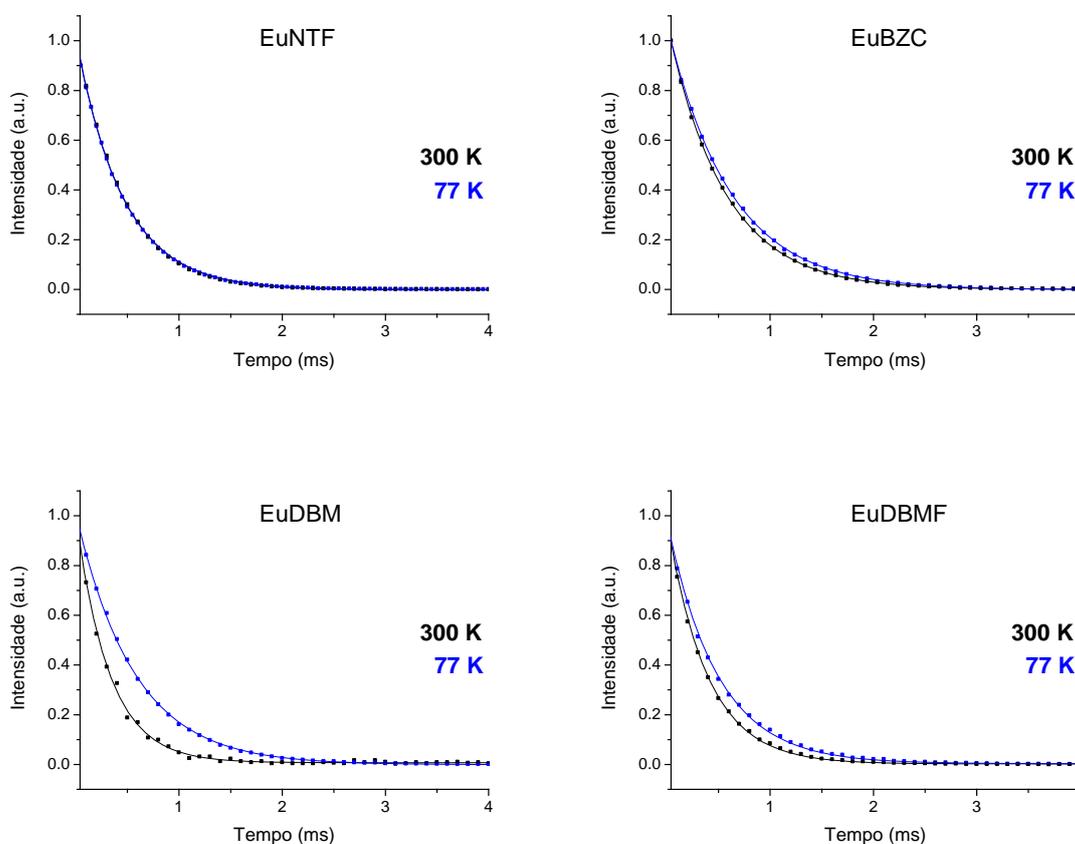
Figura 91 - espectros de excitação normalizados do complexo EuDBMF.



Fonte: O autor (2005).

A partir dos espectros de excitação não é possível identificar a posição dos estados LMCT, mas é possível inferir a presença de processo de supressão termicamente induzidos que são menos pronunciados nos casos do EuNTF e EuBZC e mais pronunciados nos casos dos complexos EuDBM e EuDBMF. A fim de comprovar tal processo de supressão, foram determinadas as curvas de decaimento do nível 5D_0 para esses complexos. Os resultados estão mostrados na Figura 92.

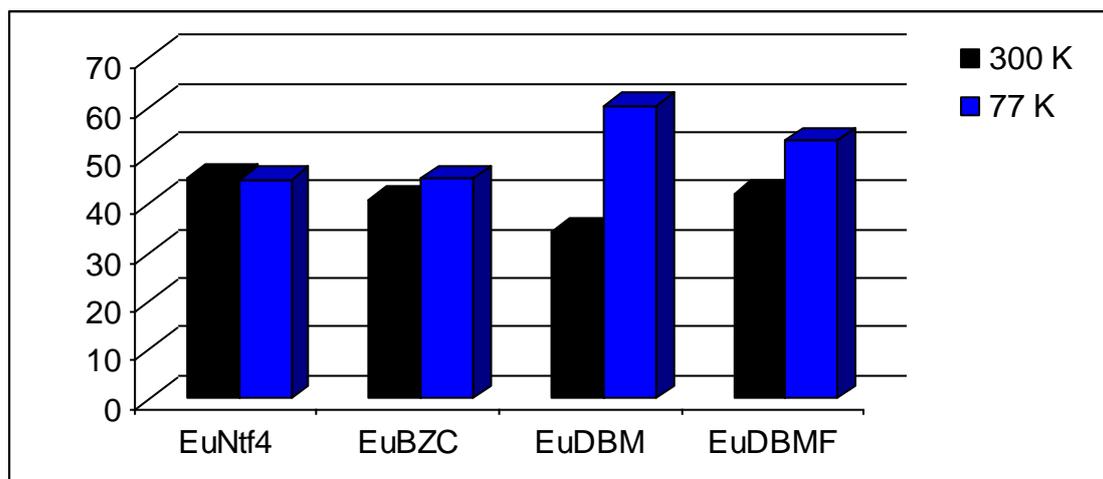
Figura 92 - decaimento da luminescência correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo para os complexos com ligantes dicetonatos. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes monoexponenciais.



Fonte: O autor (2005).

A dependência do decaimento da luminescência a partir do nível 5D_0 com a temperatura indica um processo de supressão térmica pronunciado para os dois complexos contendo o ligante DBM, em concordância com os espectros de excitação. Os tempos de vida do 5D_0 nos complexos EuNTF, EuBZC, EuDBM e EuDBMF calculados a partir de ajustes monoexponenciais foram, respectivamente 453 ± 3 , 555 ± 1 , 321 ± 4 , 385 ± 2 μ s, a temperatura ambiente, e 450 ± 1 , 613 ± 2 , 563 ± 3 e 485 ± 4 μ s a 77K. A partir dos tempos de vida e dos espectros de emissão, determinou-se a eficiência quântica do nível emissor 5D_0 para cada um dos complexos. Os resultados são mostrados na Figura 93

Figura 93 - dependência da eficiência quântica (%) dos complexos de Eu(III) com os ligantes β -dicetonatos com a temperatura.



Fonte: O autor (2005).

A partir da Figura 93, fica bastante evidente a existência de um processo de supressão térmica associado ao ligante DBM. Considerando os modos de estiramento $\nu(\text{CO})$ cuja energia de fônons é da ordem de 1500 cm^{-1} (em β -dicetonatos), o processo de decaimento multifônon envolveria a criação de 8 fônons. Dado que processos que envolvem mais de 5 ou 6 fônons são ineficientes, pode-se desconsiderar esse mecanismo de relaxação para os complexos EuDBM e EuDBMF. Neste caso, o processo de relaxação mediado por estados LMCT parece mais plausível.

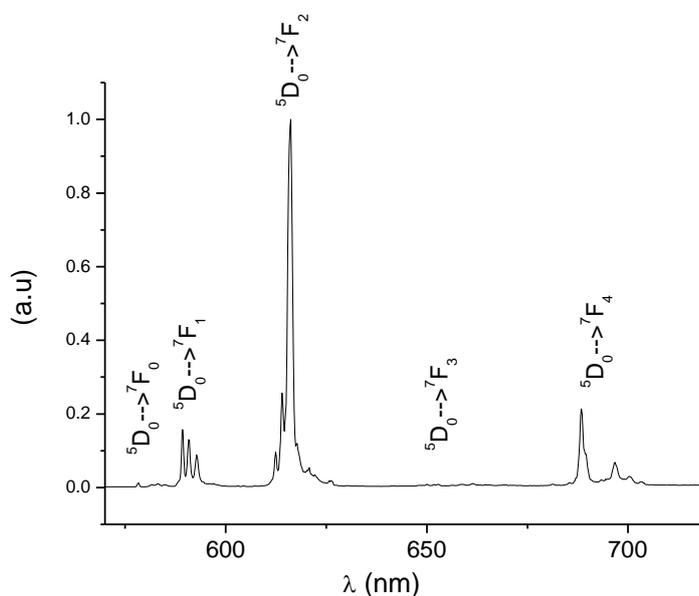
Cabe-nos agora tentar racionalizar o fato de, entre os três ligantes β -dicetonatos investigados, apenas o DBM apresentar estados LMCT. Aqueles três apresentam, ligados à uma das carbonilas, um carbono sp^2 que, sabidamente, atua como grupo elétron-receptor fraco. Já à outra carbonila, estão ligados três grupos de naturezas diferentes: um elétron-doador fraco, o CH_3 no caso do BZC; um elétron-receptor fraco, o C_6H_5 no caso do DBM; um elétron-receptor forte, o CF_3 no caso do NTF. Dado que o caráter eletrônico (no contexto da presente discussão) do C_6H_5 é intermediário entre o CH_3 e o CF_3 , não parece razoável atribuir o processo de supressão a um efeito indutivo. Por outro lado, dada a presença dos grupos C_6H_5 ligados às duas carbonilas, o número de estruturas de ressonância associadas à uma carga formal negativa em cada um dos dois átomos ligantes é maior no DBM. Em outras palavras, o “fluxo de elétrons” para o sítio de ligação, conforme os esquemas da Figura 83, seria mais provável no DBM do que nos demais. No momento, é a única diferença que reconhecemos entre os três

ligantes que justificaria, de forma razoável, os fatos experimentais observados aqui. Essa hipótese pode ser testada de várias formas. Uma delas, seria investigar complexos com derivados do DBM com *o*-substituintes volumosos o suficiente para promover um grande desvio da planaridade, destruindo assim a conjugação com o sistema π β -dicarbonílico.

Sistemas π análogos às carbonilas são os fosfinóxidos e arsinóxidos. Esses ligantes possuem excelentes capacidades íon-coordenantes para vários metais, especialmente íons lantanídeos. No caso desses íons, os primeiros sistemas investigados foram reportados por Melbi *et al.*^[182] e Cousins e Hart nos anos 60.^[183]

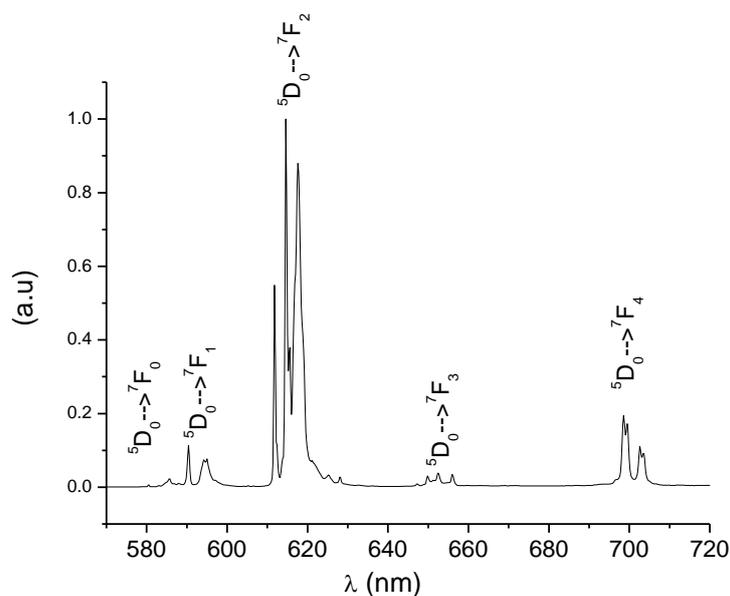
Dada a boa capacidade doadora dos grupos P=O e As=O e o fato de as eletronegatividades do P e do As serem menores do que a do carbono, poderia se esperar, em princípio, estados LMCT de baixa energia em sistemas do tipo Ph₃PO e Ph₃AsO, por analogia aos grupos PhCO presentes no DBM. No presente trabalho, foram investigados os compostos [Eu(NO₃)₃(OPPh₃)₃] e [Eu(NO₃)₂(OAsPh₃)₄]NO₃ designados por EuTPPO e EuTPAsO. Nas Figuras 96 e 97 são dados os espectros de luminescência desses dois compostos.

Figura 94 - espectros de emissão do complexo EuTPPO a 77 K.



Fonte: O autor (2005).

Figura 95 - espectros de emissão do complexo EuTPAsO a 77 K.



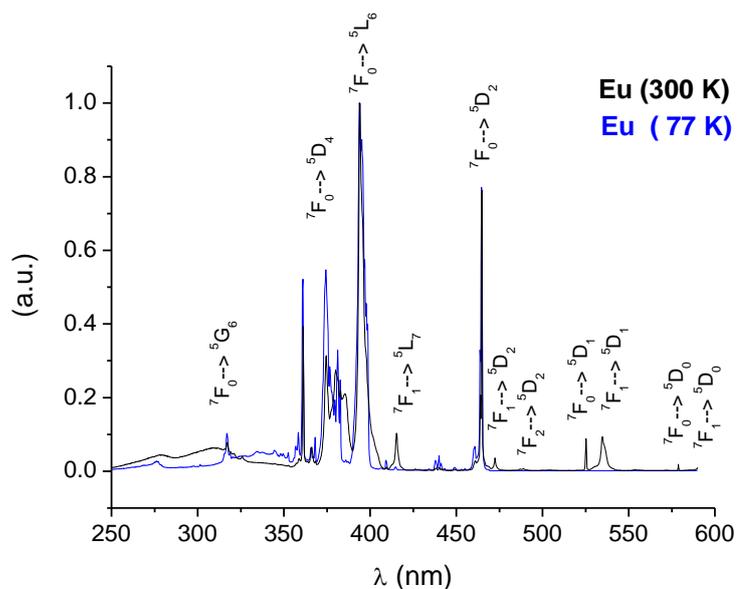
Fonte: O autor (2005).

O espectro mostrado na Figura 94 é compatível com uma geometria de coordenação próxima de um prisma trigonal monoencapuzado, correspondente a uma simetria D_{3h} . A linha correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ apresenta intensidade muito baixa, frente às demais transições, o que sugere que a mesma seja proibida por simetria. Observa-se para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ duas linhas próximas que podem ser atribuídas às transições ${}^5D_0(A'_1) \rightarrow {}^7F_1(E')$, afastada de uma terceira, que pode ser atribuída à transição ${}^5D_0(A'_1) \rightarrow {}^7F_1(A'_2)$. Na região espectral da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, aparecem cinco linhas, sendo duas de intensidades muito baixas. A mais intensa pode ser atribuída à transição ${}^5D_0(A'_1) \rightarrow {}^7F_2(E')$, permitida por dipolo elétrico forçado. A segunda mais intensa pode ser atribuída à ${}^5D_0(A'_1) \rightarrow {}^7F_2(E'')$, permitida por dipolo magnético. Já a terceira pode ser atribuída à ${}^5D_0(A'_1) \rightarrow {}^7F_2(A'_2)$. Na região espectral da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, aparecem quatro linhas que podem ser atribuídas às transições ${}^5D_0(A'_1) \rightarrow {}^7F_4(E')$, ${}^5D_0(A'_1) \rightarrow {}^7F_4(A''_2)$ e às duas ${}^5D_0(A'_1) \rightarrow {}^7F_4(E'')$.

No caso do EuAsO, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ também parece ser proibida. O espectro mostrado na Figura 95 é compatível com uma geometria de coordenação próxima da dodecaédrica, correspondente a uma simetria D_{2d} como no caso dos β -dicetonatos discutidos acima, sendo, neste caso, mais distorcido. Na região espectral da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ observa-se duas linhas que podem ser atribuídas às transições

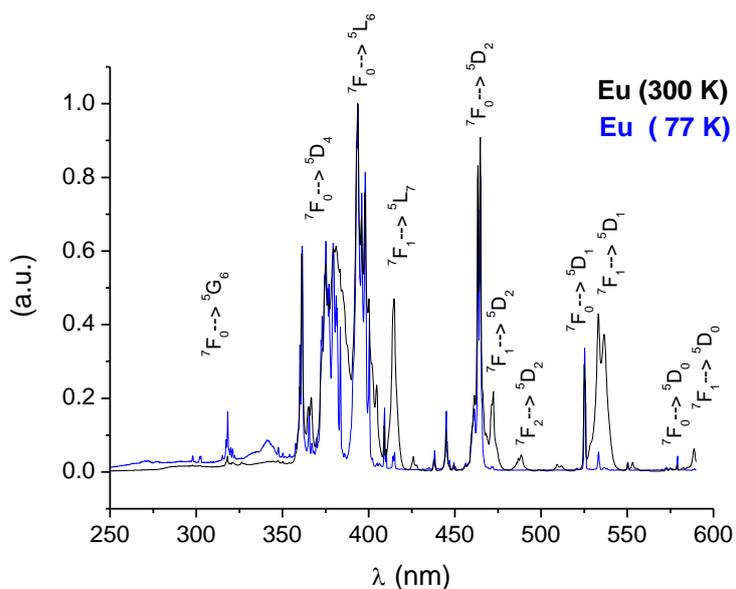
$^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_1(E)$ e $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_1(A_2)$. Na região espectral da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ observa-se duas linhas intensas e uma de intensidade mais baixa. As duas primeiras podem ser atribuídas às transições $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_2(E)$ e $^5D_0(A_1) \rightarrow ^7F_2(B_2)$. A de baixa intensidade ocorre devido às distorções do dodecaedro.

Figura 96 - espectros de excitação normalizados do complexo EuTPPO.



Fonte: O autor (2005).

Figura 97 - espectros de excitação normalizados do complexo EuTPAsO.



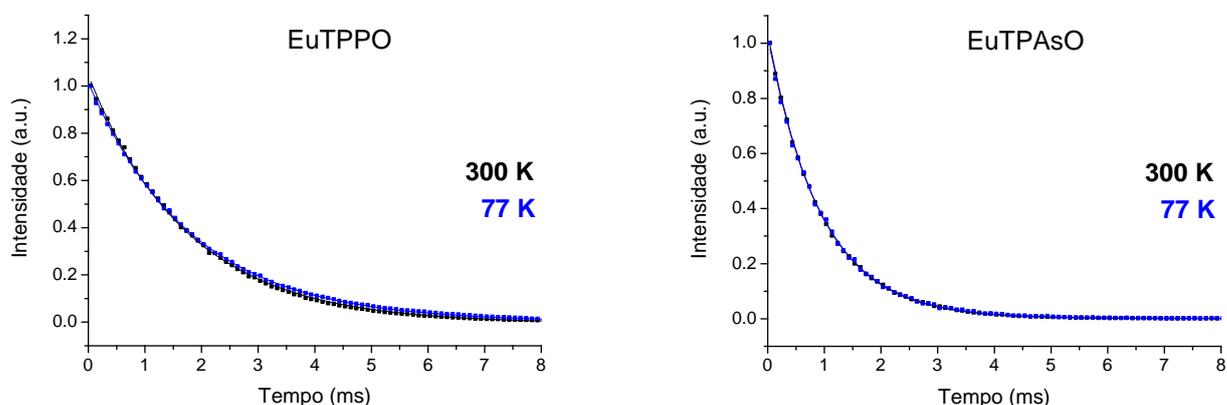
Fonte: O autor (2005).

A fim de verificar a existência de supressão térmica nos complexos com os ligantes Ph_3PO e Ph_3AsO , como em vários dos compostos descritos nesta tese, foram obtidos os espectros de excitação para estes a temperatura ambiente e a 77 K. Os mesmos são mostrados nas Figuras 96 e 97.

Ao contrário do esperado, com base na semelhança entre os grupos fosfinóxidos e arsinóxidos com as carbonilas e com base nas eletronegatividades do carbono do fósforo e do arsênio, não observa-se evidências de um processo de supressão térmica nos complexos EuTPPO e EuTPAsO. Nesses sistemas, o fato de a excitação direta do íon ser mais eficiente do que via efeito antena não está associada a um processo de supressão, mas ao das antenas se encontrarem espacialmente muito distantes do íon emissor, implicando uma taxa de transferência de energia ligante-metal baixa (*vide* seção 1.2.3)

Para comprovar a inexistência de processos de supressão térmica nesses sistemas, foram determinadas as curvas de decaimento do nível emissor. Os resultados são mostrados na Figura 98 abaixo.

Figura 98 - decaimento da luminescência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em função do tempo para os complexos EuTPPO e EuTPAsO. Os quadrados correspondem às intensidades obtidas experimentalmente, enquanto as linhas cheias correspondem a ajustes monoexponenciais.



Fonte: O autor (2005).

Como se pode observar na Figura 98, o tempo de vida do nível emissor $^5\text{D}_0$ praticamente não muda com a temperatura nos complexos EuTPPO e EuTPAsO. Os tempos de vida determinados para estes complexos a partir de ajustes monoexponenciais das curvas de decaimento da luminescência do nível $^5\text{D}_0$ foram,

respectivamente, 1746 ± 9 e 939 ± 2 μs , a temperatura ambiente, e 1824 ± 5 e 952 ± 4 μs , a 77 K. A independência do tempo de vida do nível emissor com a temperatura comprova a inexistência de processos de supressão térmica. Este fato indica a não existência de estados LMCT de baixa energia.

Apesar da semelhança dos grupos PhCO presentes no DBM com os ligantes Ph_3PO e Ph_3AsO , existe uma diferença particular de caráter estrutural entre eles à qual atribuímos as diferenças de comportamento fotofísico. Ao contrário do que ocorre no DBM, nos ligantes TPPO e TPAO, por impedimento estérico,^[184] os anéis benzênicos não formam sistemas π -conjugado com o os grupos $\text{P}=\text{O}$ ou $\text{As}=\text{O}$. Logo, processos análogos aos esquematizados na Figura 83 não devem ocorrer.

Os fatos espectroscópicos discutidos nesta seção corroboram a importância dos sistemas π -conjugados ao sítio de ligação do íon emissor para a constituição de estados LMCT de baixa energia e, conseqüentemente, processos de supressão da fotoluminescência. Esse é um fato que deve ser levado em conta no desenvolvimento racional de conversores moleculares de luz, baseados em íons Ln(III), já que “antenas” eficientes estão, naturalmente, associadas a sistemas π -conjugados. É possível que o problema da baixa eficiência quântica em muitos criptatos de íons Ln(III), muitas vezes atribuída a estados LMCT de baixa energia,^[185] esteja intimamente relacionado à questão abordada aqui.

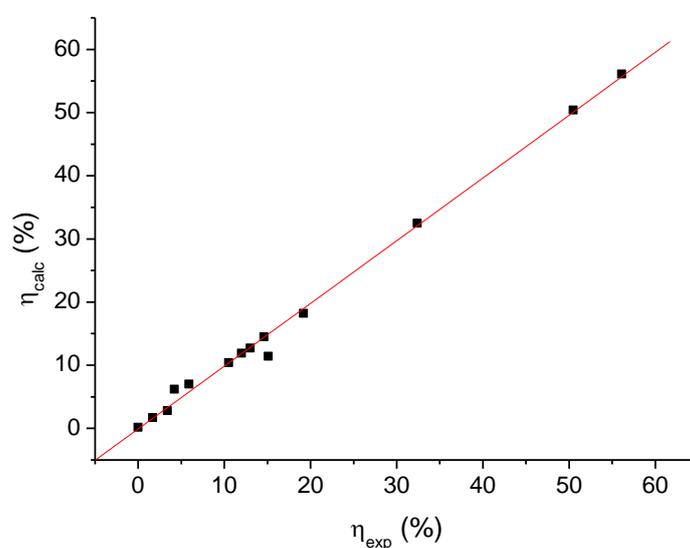
5.1.5 Comentários finais

Os resultados mostrados nas seções precedentes podem servir como demonstração da importância dos processos de transferência de energia envolvendo os estados LMCT para a fotoluminescência em complexos de íons Ln(III). Nesse contexto, julgamos que a presença desses processos ou de sua possibilidade sempre deva ser levada em conta tanto na análise de resultados experimentais quanto no desenvolvimento racional de novos compostos luminescentes, cuja importância tecnológica já foi comentada algures.

Nesse mister, a utilização de modelos que possam auxiliar na interpretação ou na predição desses processos, ainda que dotado de muitas simplificações como aqueles desenvolvidos nesse trabalho, parece-nos pertinente. Entretanto, não é novidade que a utilização de modelos para esses fins só deverá ser feita *a posteriori*, mediante

exposição dos mesmos à prova. Não poderia deixar de pertencer às nossas pretensões, dentro de nossas possibilidades, fazer tal exposição, como de fato foi feito nas seções anteriores. Os resultados dos testes encontram-se nas tabelas 5.6, 5.7 e 5.9 e, possivelmente, possam ser melhor analisados, no contexto da discussão presente, mediante uma comparação entre os valores calculados e os experimentais como feito na figura abaixo:

Figura 99 - eficiência quântica calculada *versus* experimental.



Fonte: O autor (2005).

Como se pode observar na Figura 99, existe boa correlação entre os valores calculados, mediante o uso de parâmetros fisicamente plausíveis, e os experimentais ($r^2 = 0,9933$), com boa significância estatística ($P < 0.0001$, $N=14$). Não temos nenhuma pretensão de validar os modelos propostos mediante apenas esses poucos dados analisados, mas, segundo nosso entendimento, esse resultado pode ser um bom indicativo de que a metodologia proposta neste trabalho poderá ser utilizada no futuro para interpretação de resultados experimentais e, possivelmente, no *design* de novos compostos luminescentes.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSÕES

No presente trabalho, o problema dos processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal, LMCT, em compostos de coordenação com íons lantanídeos foi abordado sob duas perspectivas complementares, uma de natureza teórica, outra de natureza experimental.

Na perspectiva teórica, os processos de transferência de energia Ln(III)-LMCT (caso 1) e ligante-LMCT (caso 2) foram tratados por metodologias baseadas na regra Áurea de Fermi. Foram obtidas expressões para o cálculo aproximado das taxas de transferência de energia nos dois casos, assim como foram estabelecidas regras de seleção para esses processos. A partir das mesmas, mostrou-se que os mecanismos coulômbico e de troca atuam de forma complementar, assim como no caso do processo de transferência de energia ligante-Ln(III), porém as componentes correspondentes às interações monopolo-dipolo e monopolo- 2^λ polo ($\lambda = 2, 4$ e 6), que são nulas nesse último processo, constituem as contribuições mais importantes no processo de transferência de energia Ln(III) \rightarrow LMCT, via mecanismo coulômbico. Ademais, nossas estimativas numéricas mostraram que a população térmica do nível 7F_1 e a mistura dos “Js” promovida pelo campo ligante constituem caminhos importantes para relaxação das regras de seleção no número quântico J para o processo de transferência de energia envolvendo, por exemplo, os níveis 5D_0 e 5D_3 do íon Eu(III). Um resultado importante das nossas análises numéricas foi que o processo de transferência de energia ligante \rightarrow LMCT, que praticamente não tem sido levado em conta nos trabalhos descritos na literatura, pode ser extremamente eficiente como um canal de supressão da fotoluminescência em complexos de íons Ln(III).

O processo de supressão da fotoluminescência termicamente induzida mediada por estados de transferência de carga ST/LMCT foi tratado, mediante a aproximação de um sistema de coordenadas configuracionais simples para o estado LMCT e para o estado intraligante, assumindo potenciais harmônicos. Foram obtidas expressões aproximadas para os casos 1 e 2, que possuem dependência explícita com a temperatura, com a frequência de fônons dos modos promotores e com os parâmetros de Huang-

Rhys. A metodologia desenvolvida foi capaz de descrever, mediante o uso de parâmetros fisicamente justificáveis, o processo ST/LMCT no complexo $\text{Eu}(\text{DPM})_3$.

Na perspectiva experimental, foram realizados estudos sistemáticos do papel dos estados LMCT em compostos do íon $\text{Eu}(\text{III})$ de várias classes. Pela primeira vez, um estudo sistemático do processo de fotoluminescência em complexos de $\text{Eu}(\text{III})$ com ditiocarbamatos foi realizado. Segundo nosso conhecimento, fotoluminescência em sistemas dessa natureza nunca havia sido detectada a temperatura ambiente. O papel dos estados LMCT sobre as propriedades fotoluminescentes de complexos de $\text{Eu}(\text{III})$ com NCS^- também foi caracterizado. Mostrou-se que aqueles estados atuam de forma decisiva sobre a eficiência quântica nessa classe de complexos e sobre sua dependência com a temperatura. Uma forte dependência dos estados LMCT e, como consequência, da fotoluminescência com os substituintes em carboxilatos aromáticos, atuando como ligantes em complexos do íon $\text{Eu}(\text{III})$, foi demonstrada. Essa dependência pôde ser racionalizada a partir dos conceitos de grupos elétron-receptores e elétron-doadores por efeito indutivo e por ressonância. Durante o estudo, foram verificadas fortes evidências da existência de processos de transferência de energia ligante-LMCT e de sua importância para as propriedades luminescentes dos compostos investigados.

Pôde-se demonstrar que parâmetros que refletem a natureza da ligação $\text{Ln}(\text{III})$ -ligante, tais como parâmetros de covalência empíricos, parâmetros de campo ligante e parâmetros de intensidade das transições f-f, podem ser correlacionados aos estados LMCT e ao seu papel no processo da fotoluminescência. Dessa forma, estudos de natureza igual ao descrito nesta tese podem vir a contribuir para um melhor entendimento da ligação química $\text{Ln}(\text{III})$ -ligante e, como uma consequência natural, da reatividade química dos íons $\text{Ln}(\text{III})$ que representa um grande desafio de importantes implicações. Ademais, verificou-se que sistemas π -conjugados ao sítio de ligação do íon central podem exercer grande influência sobre os processos de supressão da fotoluminescência.

Finalmente, as metodologias teóricas desenvolvidas puderam ser satisfatoriamente aplicadas à descrição da eficiência quântica dos complexos investigados nesta tese, assim como à sua dependência com a temperatura, por meio da seleção de parâmetros fisicamente justificáveis. A comparação entre os valores calculados e o experimentais mostrou uma boa correlação linear ($r^2 = 0,9933$), com boa significância estatística ($P < 0.0001$, $N=14$). A importância dos processos de

transferência de energia ligante—LMCT na fotoluminescência dos complexos do íon Eu(III), pôde ser reforçada a partir dessas aplicações. Em especial, demonstrou-se que a existência de uma grande diferença entre o rendimento quântico do complexo (a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos) e da eficiência do nível emissor (a razão entre a taxa de decaimento radiativo e a de decaimento total) nos complexos em que os estados LMCT atuam como supressores da fotoluminescência pode ser racionalizada por esses processos. Com base nesses resultados, acreditamos que a metodologia proposta poderá vir a ser útil na interpretação de dados espectroscópicos em complexos de íons lantanídeos fora dos limites desta tese.

6.2 PERSPECTIVAS

Dado o *status* preliminar em que, nos limites desta tese, este trabalho se encerra, muitas perspectivas que apontam para os nossos objetivos iniciais restaram. Citaremos apenas algumas delas, a maioria das quais associadas a investigações já em andamento:

- Como uma extensão dos estudos realizados neste trabalho, analisar os processos de supressão da fotoluminescência mediada por estados LMCT em complexos do íon Eu(III) com derivados do ânion benzoato substituídos com grupos elétron-doadores nas posições meta e para. Ademais, investigar a possibilidade de tais processos em derivados do ácido cinâmico, nos quais os substituintes estarão ainda mais distantes do íon-metálico do que no caso dos benzoatos.
- Investigar o efeito da quebra de conjugação sobre o processo ST/LMCT em complexos de Eu(III) com derivados dos ânions benzoatos e dibenzoilmetanoato, por meio de substituições convenientes na posição orto dos anéis ligados às carboxilas ou às carbonilas, respectivamente.
- Investigar outros sistemas contendo o ânion NCS^- coordenado ao íon Eu(III) que possuam ligantes de naturezas diversas, visando analisar o efeito de variar a posição dos estados eletrônicos intraligante mantendo o estado LMCT aproximadamente inalterado. Conforme discutido anteriormente, os complexos

com NCS^- parecem se prestar bem para essa proposta. Ademais, fazer uma extensão desses estudos para os ânions NCSe^- e N_3^- .

- Investigar o processo de fotoluminescência em complexos com outros ânions ditiocarbamatos, em especial, aqueles que foram sintetizados como parte deste trabalho, a saber, o N,N-dibenzilditiocarbamato, o fenilditiocarbamato e o N,N-benzilmetilditiocarbamato, como uma extensão dos estudos realizados.
- Investigar o papel dos estados de transferência de carga $\text{S} \rightarrow \text{Eu(III)}$ em complexos com ligantes mesoiônicos S-coordenados.
- Investigar a aplicação da metodologia desenvolvida no terceiro capítulo desta tese a processos de supressão térmica da luminescência diferentes do investigado neste trabalho, em particular, processos envolvendo transferência de energia reversa para estados intraligantes em complexos do íon Tb(III) .
- Finalmente, tentar aplicar os métodos desenvolvidos neste trabalho ao estudo de compostos com outros íons Ln(III) , especialmente, Sm(III) , Tm(III) e Yb(III) .

REFERÊNCIAS

- [1] A. Lempici and H. Samelson *Phys. Lett.* 4, 133 (1963); R. B. Nehrlich, E. J. Schimitschek and J. A. Tras. *Phys. Lett.* 12, 198 (1964); H. Samelson, V. A. Brophy, C. Brecher and A. Lempicki, *J. Chem. Phys.* 41, 3998 (1964); S. Bjorklund, G. Kellermayer, C. R. Hurt, N. McAvoy and N. Filipescu. *Appli. Phys. Lett.* 10, 160 (1967).
- [2] G. Blasse and A. Bril, *J. Chem. Phys.* 47 1920 (1964); A Bril and W. L. Wanmaker, *J. Electrochem. Soc.* 111, 1363 (1964).
- [3] I. Hemilä and V. Laitala, *J. Fluoresc.* 15, 529 (2005); I. Hemilä, V-M Mukkala and Harri Takalo, *J. Alloy. Comp.* 249 158 (1997).
- [4] F. D. Martini, P. Mataloni and L. Crescentini, *Opt. Lett.* 17, 1370 (1992); F.D. Martini, M. Marroco P. Mataloni and D. Murra, *J. Opt. Soc. Am. B.* 10 360 (1993).
- [5] H. Huang and B. Yan, *Mater. Sci. Eng. B*, 117, 261 (2005); L. Kepinski, M. Zawadzki and W. Mista, *Sol. Stat. Sci.* 6,1327 (2004); S. Daniele and L. G. Hubert-Pfalzgraf *Mat. Lett.* 58, 1989 (2004); R. Bazzi, M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein and P. Perriat *J. Lumin.* 102-103, 445 (2003);
- [6] N. Weibel, L. J. Charbonnière, M. Guardigli, A. Roda, and R. Ziessel, *JACS* 126 , 4888 (2004), A. Beeby, S. W. Botchway, I. M. Clarkson, S. Faulkner, Anthony W. Parker, D. Parker and J. A. G. Williams, *J. Photochem. Photobio. B*, 57, 83 (2000).
- [7] B. G. Wybourn, *J. Alloy. Comp.* 380, 96 (2004).
- [8] S. I. Weisman, *J. Chem. Phys.*, 10, 214 (1942); G. A. Crosby, *Mol. Cryst.* 1, 37 (1966).
- [9] G. F. de Sa, O. L. Malta, C. D. Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva, *Coord. Chem. Rev.* 196, 165 (2000).
- [10] G. B. Rocha M. E. de Mesquita, A. M. Simas and G. F. de Sá, *Mater. Sci. Fórum* 200, 315 (1999); A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., O. L. Malta, R. L. Longo, A. M. Simas and G. F. de Sá., *J. Alloys Compd.* 250, 222 (1997); A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., A. M. Simas and G. F. de Sá., *Chem. Phys. Lett.* 227, 329 (1994).
- [11] J. E. Ridley and M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta.* 42, (1976) 223; M. C. Zerner, *ZINDO Manual*, QTP, University of Florida, Gainesville, FL 32611-8436, (1990).
- [12] O. L. Malta and F. R. G. e Silva, *Spectrochim. Acta A* 52, 1593 (1998); F. R. G. e Silva and O. L. Malta, *J. Alloys Comp.* 250, 227 (1997); O. L. Malta, *J. Lumin.* 71, 229 (1997).
- [13] F. R. Gonçalves, “Estudo dos processos de transferência de energia entre ligante e o íon lantanídeo em compostos de coordenação”, Tese de Doutorado, UFPE, Recife, (1999).
- [14] W. M. Faustino, S. A. Junior, L. C. Thompson, G. F. de Sá, O. L. Malta and Alfredo M. Simas, *Int. J. Quantum Chem.* 103, 572 (2005).
- [15] E. E. S. Teotônio, “Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas”, Tese de Doutorado, USP, São Paulo, (2004).
- [16] W. M. Faustino, G. B. Rocha, F. R. Gonçalves e Silva, O. L. Malta, G. F. de Sá and A. M. Simas, *J. Mol. Struct. (theochem)* 527, 225 (2000).
- [17] G. Blasse and N. Sabbatini, *Mat. Chem. Phys.* 16, 237 (1987).

- [18] C. W. Struck and W. H. Fonger, *Understanding luminescence Spectra and efficiency using W_P and related functions: Inorganic chemistry concepts 13* (Spring-Verlag, Berlin, 1991).
- [19] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Lumin.* 14, 253 (1976); W. Struck and W. H. Fonger, *J. Chem. Phys.* 64, 1784 (1976); W. H. Fonger and C. W. Struck, *J. Electr. Chem. Soc.* 118, 273 (1971).
- [20] Y. An, G. E. Schramm and M. T. Berry, *J. Lumin* 97, 7 (2002); C. Galaup, J. Azeém, P. Tisne and C. Picard, P. Ramos, O. Juanes, E. Brunet and J. C. Rodríguez-Ubis, *Helv. Chim. Acta* 85, 1613 (2002); S. Petoud, J-C. G. Bunzli, T. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang, and R. P. Thummel, *J. Lumin.* 82, 69 (1999); M. T. Berry, P. S. May and H. Xu, *J. Phys. Chem.* 100, 9216 (1996); M.P. Tsvirko, G.F. Stelmakh, V.E. Pyatosin, K.N. Solovyov, T.F. Kachura, A.S. Piskarskas and R.A. Gadonas, *Chem. Phys.* 106, 467 (1986); P. D. Allen and J. Twarowski, *J. Chem. Phys.* 85, 6623 (1986).
- [21] N. Sabatini, M. Guardigli and J. –M Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123, 201 (1993).
- [22] B. G. Wibourn, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience, Wiley, New York, (1965).
- [23] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, Wiley, New York, (1968).
- [24] H. A. Bethe, *Ann. Der Physik*, 3, 133 (1929).
- [25] H. A. Kramers, *Proc. Acad. Amsterdam*, 33, 959 (1930).
- [26] J. H. Van Vleck, *J. Phys. Chem.*, 41 67 (1937).
- [27] G. S. Racah, *Phys. Rev.*, 61, 186 (1942); 62, 438 (1942); 63, 367 (1943); 73, 1352 (1949).
- [28] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127, 750 (1962).
- [29] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 127, 511 (1962).
- [30] I. Sobelman, *Introdution to the Theory of Atomic Spectra*, Oxford, New York (1972).
- [31] Ver por exemplo: I. Levine, *Quantun Chemistry*, Prentice-Hall, New York (1991).
- [32] B. R. Judd, *Operators Techniques in Atomic Espectroscopy*, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1963).
- [33] C. W. Nielson and G. F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations*, M. I. T. Press, Cambridge (1964).
- [34] W.T. Carnall, H.Crosswhite, H. M. Crosswhite, *Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* , Argonne National Laboratory, 1977.
- [35] B. R. Judd, H. M. Crosswhite, and H. Crosswhite, *Phys. Rev.* 169, 130 (1967).
- [36] W. T. Carnall, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 3, 171 (1979).
- [37] J. Balhausen, *Introdution to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York (1962).
- [38] O. Garcia and M. Faucher, *J. Chem. Phys.*, 82, 5554 (1985).
- [39] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo and H. H. Schimiditke, *J. Chem Phys.*, 39, 1422 (1963).
- [40] O. L. Malta, *Chem. Phys. Leters*, 87, 27 (1982).
- [41] F. Auzel, *Matter. Res. Bull.* 14, 223 (1979); F. Auzel O. L. Malta, *J. Phys.*, 44, 201, (1983).
- [42] F. Auzel, *Opt. Matter.* 19, 89 (2002); O. L. Malta, M. A. Couto dos Santos, L. C. Thompson and N. K. Ito., *J. Lumin.* 69, 77 (1996); O.L. Malta, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang, M. Taibi, *J. Alloy. Comp.* 228, 41 (1995).

- [43] O. L. Malta, A. A. S. Da Gama e S. Canuto., *Revista Brasileira de Física*, 12, 563 (1982).
- [44] B. Henderson and G. F Inbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford University Press, New York , 1989).
- [45] S. Hufner, *Optical Properties of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, New York, 1978).
- [46] W. De W. Horrocks and D. R. Snudick, *JACS*. 101, 334 (1979).
- [47] F. H. Spedding, A. F. Voight, E. M. Gladrow e N. R. Sleight, *JACS*, 69 (1947) 2777.
- [48] L. C. Thompson, *handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, 3 (1979) 209.
- [50] C. C. Hinckley, *JACS*, 91 (1969) 5160.
- [51] S. P. Sinha, *Europium* (Spring Verlag, Berlin, 1967).
- [52] R. G. Pearson, *JACS*, 85 (1963) 3533.
- [53] O.L. Malta , *Phys. Lett.*, 114A (1986) 195; D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, 836 (1953).
- [54] W. M. Faustino, “Design de compostos de coordenação com íons Lantanídeos: conversores moleculares de luz”, dissertação de mestrado, Recife, maio de 2001.
- [55] R. Reinsfeld and C. K. Jørgensen, “Lasers and excited states of Rare Earths”, *Inorganic Chemistry Concepts*, 1, Berlin, (1977).
- [56] G. Blasse, *Luminescence of Inorganic Solids*, Plenum Press, New York, (1978).
- [57] E. Nakazawa, *Chem. Phys. Lett.*, 56 (1978) 161.
- [58] E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. Mcfarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg and X. D. Wu, *Science*, 279 (1998) 837.
- [59] J.-C. Bunzli, P. Fridevaux and J. M. Harrowfield, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 3306; L. S. Vilata, E. Wolcan, M. R. Feliz and A. L. Capparrelli, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 5661; G. Blasse and N. Sabatini, *Mater. Chem. Phys.*, 16 (1987) 237.
- [60] S. Petoud, J.-C. Bunzli, T. Glanzman, C. Piguet and Q. Xiang, R. Thummel, *J. Luminesc.*, 82 (1999) 69; J.-C. Bunzli and F. Ihringer, *Inorg. Chim. Acta*, 246 (1996) 195.
- [61] R. Longo, F. R. Gonçalves and O. L. Malta, *Chem. Phys. Lett.*, 328 (2000) 67.
- [62] H. J. Batista, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, (2003).
- [63] H. Kunkely and A. Vogler, *Inorg. Chem. Comun.* 9,1 (2005); H. Kunkely and A. Vogler, *J. Photochem-Photobio A*. 151, 45 (2002).
- [64] C. K. Jørgensen, “Oxidation numbers and oxidations states”, Spring-Verlag, Berlin, (1969).
- [65] C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 5, 271 (1962).
- [66] R. C. Ropp and B. Carroll, *J. Phys. Chem.* 81, 1699 (1977); R. C. Ropp, *J. Electrochem. Soc.* 112, 181 (1965).
- [67] W. Struck and W. H. Fonger, *J. Chem. Phys.* 52, 6364 (1970).
- [68] J. L. Ryan and C. K. Jørgensen, *J. Phys. Chem.* 70, 2845 (1966); J. L. Ryan, *Inorg. Chem.* 8, 2053 (1969).
- [69] B. D. Bird, P. Day and E. A. J. Grant, *J. Chem. Soc. A*, 100 (1970).
- [70] V. Zolin , L. Puntus , V. Kudryashova , V. Tsaryuk , J. Legendziewicz , P. Gawryszewska , R. Szostak, *J. Alloy. Comp.* 341, 376 (2002).
- [71] G. D. R. Napier, J. D. Neilson and T. M. Shepherd, *Chem. Phys. Lett.* 31, 328 (1975).
- [72] D. Brown and D. G. Holah, *Chem. Commun*, 1545 (1968); D. Brown, D. G. Holah and D. F. Rickard, *J. Chem. Soc. (A)*, 786 (1970); T. H. Siddal III and W. E.

- Stewart, J. *Inorg. Nucl. Chem.* 32, 1147 (1970); M. Ciampolline, N. Nardi, P. Colamarino, and P. Orioli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 379 (1977).
- [73] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1992); B. Henderson and G. F. Inbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford University Press, New York, 1989); V. Zolin, L. Puntus, V. Kudryashova, V. Tsaryuk, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska and R. Szostak, *J. Alloys Compd.* 321, 376 (2002); L. N. Puntus, V. F. Zolin, V. A. Kudryashova, V. I. Tsaryuk, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska and R. Szostak, *Phys. Sol. Stat.* 22, 1220 (2002); S. Shengyong, Ning Tang, Minyu Tan, T. Weisheng Liu and Xinmin Gan, *Polyhedron* 15, 76 (1996); K. M. C. Davis Kmc, and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 2079 (1965).
- [74] Y. An, G. E. Schramm and M. T. Berry, *J. Lumin* 97, 7 (2002); C. Galaup, J. Azeém, P. Tisne and C. Picard, P. Ramos, O. Juanes, E. Brunet and J. C. Rodríguez-Ubis, *Helv. Chim. Acta* 85, 1613 (2002); S. Petoud, J-C. G. Buzli, T. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang, and R. P. Thummel, *J. Lumin.* 82, 69 (1999); M. T. Berry, P. S. May and H. Xu, *J. Phys. Chem.* 100, 9216 (1996); M.P. Tsvirko, G.F. Stelmakh, V.E. Pyatosin, K.N. Solovyov, T.F. Kachura, A.S. Piskarskas and R.A. Gadonas, *Chem. Phys.* 106, 267 (1986); P. D. Allen and J. Twarowski, *J. Chem. Phys.* 85, 6623 (1986).
- [75] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Lumin.* 1-2, 456 (1970).
- [76] G. Blass (Chapter 32), M. J. Weber (Chapter 35) and F. K. Fonger (Chapter 36) in K. A. Gschneidner, Jr and L. Eyring (eds), *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (North-Holland, Amsterdam, 1979) and B. Diantolo (ed.), *Radiationless Process* (Plenum Press, New York, 1980).
- [77] G. F. de Sa, O. L. Malta, C. D. Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva, *Coord. Chem. Rev.* 196, 165 (2000); O. L. Malta and F. R. G. e Silva, *Spectrochim. Acta A* 52, 1593 (1998); F. R. G. e Silva and O. L. Malta, *J. Alloys Comp.* 250, 227 (1997); O. L. Malta, *J. Lumin.* 71, 229 (1997).
- [78] G. B. Rocha, R. O. Freire, N. B. Costa G. F. de Sá and A. M. Simas, *Inorg. Chem.* 23, 2326 (2002); G. B. Rocha M. E. de Mesquita, A. M. Simas and G. F. de Sá, *Mater. Sci. Fórum* 200, 315 (1999); A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., O. L. Malta, R. L. Longo, A. M. Simas and G. F. de Sá, *J. Alloys Compd.* 250, 222 (1997); A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., A. M. Simas and G. F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.* 227, 329 (1992).
- [79] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 123, 714 (1929).
- [80] B. R. Judd, *Angular momentum theory for diatomic molecules* (Academic Press, New York, 1975).
- [81] B. L. Silver, *Irreducible Tensor Methods* (Academic Press, London, 1976); I. I. Sobel'man, *Introduction To Theory Of Atomic Spectra* (Pergamon Press, New York, 1972); B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1963); A. R. Edmonds, *Angular momentum in quantum mechanics* (Princeton university Press, Princeton, 1957).
- [82] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, 836 (1953).
- [83] O. L. Malta and F. R. G. e Silva, *Spectrochim. Acta A* 52, 1593 (1998); O. L. Malta, *J. Lumin.* 71, 229 (1997).
- [84] J. T. Yardlay, *Introduction to Molecular Energy Transfer* (Academic Press, New York, 1980).
- [85] L. Smentek, B. G. Wybourne, B. A. Hess Jr. *J. All. Comp.* 323–324, 645 (2001).
- [86] G. S. Ofelt. *Mol. Phys.* 101, 891–892 (2003).

- [87] O. L. Malta, S. L. Ribeiro, M. Faucher and P. Porcher, *J. Phys. Chem. Solids* 52, 587 (1991).
- [88] W. T. Carnall and H. M. Crosswhite, energy structure and transitions probabilities of the trivalent lanthanides in LnF_3 (Argonne National Laboratory Report, EUA, 1977).
- [89] O. L. Malta, *Phys. Lett. A* 114, 195 (1986).
- [90] O. L. Malta, M. A. Couto dos Santos, L. C. Thompson and N. K. Ito., *J. Lumin.* 69, 77 (1996).
- [91] I. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice-Hall, New York, 1991).
- [92] M. Latva, H. Takalo, V-M. Mukkala, C. Matachesca, J. C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.* 75, 149 (1997); B. Marciniak, G. Hug, *Coordin. Chem. Rev.* 159, 55 (1997); Y. Bin, Z. Hongjie, W. Shubin and N. Jiazuan, *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry* 116, 209 (1998).
- [93] H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, N. K. Ito and L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* 37, 3522 (1998).
- [94] O. L. Malta, *J. Lumin.* 71, 229 (1997).
- [95] G. F. de Sa, O. L. Malta, C. D. Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva, *Coord. Chem. Rev.* 196, 165 (2000); G. B. Rocha M. E. de Mesquita, A. M. Simas and G. F. de Sá, *Mater. Sci. Fórum* 200, 315 (1999); A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., O. L. Malta, R. L. Longo, A. M. Simas and G. F. de Sá., *J. Alloys Compd.* 250, 222 (1997); A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., A. M. Simas and G. F. de Sá., *Chem. Phys. Lett.* 227, 329 (1994).
- [96] G. Blasse, *J. Chem. Phys.* 45, 2356 (1966).
- [97] C. W. Struck and W. H. Fonger, *Understanding luminescence Spectra and efficiency using W_P and related functions: Inorganic chemistry concepts 13* (Spring-Verlag, Berlin, 1991).
- [98] B. Henderson and G. F. Inbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [99] R. M. Macfarlane and R. M. Shekby, *J. Lumin.* 36, 179 (1987).
- [100] A. Ellens, H. Andres, M. L. H. ter Heerdt, R. T. Wegh, A. Meijerink and G. Blasse, *Phys. Rev. B.* 55, 180 (1997); *Phys. Rev. B.* 55, 180 (1997) 173.
- [101] J. R. Lckovicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999).
- [102] G. Milone, *Estatística: Geral e aplicada* (Thomson, São-Paulo, 2004).
- [103] R. Englman and J. Jortner, *Molec. Phys.*, 18, 145 (1970)
- [104] T. H. Keil, *Phys. Rev.* 140, A601 (1965).
- [105] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Lumin.* 10, 1 (1975)
- [106] A. Ellens, H. Andres, M. L. H. ter Heerdt, R. T. Wegh, A. Meijerink and G. Blasse, *Phys. Rev. B.* 55, 180 (1997); *Phys. Rev. B.* 55, 180 (1997) 173
- [107] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: part B*, 5th ed (Wiley-Interscience, New York, 1997); R. M. Silverstein e F. X. Webster, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6^a ed (LTC, Rio de Janeiro, 2000).
- [108] D. C. Haris and M. D. Bertolucci, *Symetry and Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1978).
- [109] H. Riesen and E. Krausz, *J. Chem. Phys.* 97, 7902 (1992); T. Kushida, *Phys. Rev.* 185, 500 (1969); W. M. Yen, W. C. Scott, and A. L. Schawlow, *Phys. Rev.* 136, A271 (1964).
- [110] A. P. Vink, M. A. Reijme and A. Meijerink, *J. Lumin.* 92, 189 (2001).

- [111] D. E. McCumber and M. D. Sturger, *J. Appl. Phys.* 34, 1682.
- [112] S. A. Miller, H. E. Rast, and H. H. Caspers, *J. Chem. Phys.* 52, 4172 (1970).
- [113] J. E. Sicre, J. T. Dubois, K. J. Eisentraut and R. E. Silvers, *JACS*, 91, 3476 (1969).
- [114] M. T. Berry, P. S. May and H. Xu, *J. Phys. Chem.* 100, 9216 (1996).
- [115] C. S. Erasmus, J. C. A. Boyens, *Acta. Crystalllogr. B28*, 2335 (1972).
- [116] Y. An, G. E. Schramm and M. T. Berry, *J. Lumin.* 97, 7 (2002).
- [117] J. S. Brinen, F. Halverson and J. R. Leto, *J. Chem. Phys.* 42, 4213 (1965).
- [118] O. L. Malta, M. A. Couto dos Santos, L. C. Thompson and N. K. Ito., *J. Lumin.* 69, 77 (1996).
- [119] D. A. Thornton, *Coord. Chem. Rev.* 104, 173 (1990).
- [120] R. C. Mehrotra, R. Bohra and D. P. Gaur, *Metal b-diketonates and Alloys Derivatives* (Academic Press, London, 1978).
- [121] K. J. Kavel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41 1277 (1979).
- [122] C. Su, Minyu Tan, N. Tang, X. Gan and L. P. Cai, *Synth. React. Met. Org. Chem.*, 22, 291 (1997).
- [123] D. B. Copley, F. Fairbrother, J. R. Miller and A. C. Thompson, *Proc. Chem. Soc.*, 300 (1964).
- [124] H. T. Clarke and E. R. Taylor, *Organic Syntheses*.
- [125] F. A. Hart and F. P. Laming, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 1825 (1965); F. A. Hart and F. P. Laming, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 579 (1964); F. A. Hart and F. P. Laming, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 1605 (1965).
- [126] L. C. Thompson, *Handbook On The Physics And Chemistry Of Rare Earths*, 3, 209 (1979).
- [127] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, 10, 214 (1942).
- [128] S. P. Sinha and E. Butter, *Mol. Phys.*, 16, 285 (1969).
- [129] P. Gawryszewska, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, *Coord. Chem. Rev.* 249, 2489 (2005) referências citadas neste; H. Xin, F. Y. Li, M. Shi, Z. Q. Bian, and C. H. Huang, *JACS* 125, 7166 (2003); B. N. Nelson, A. G. Caster and M. T. Berry, *Chem. Phys. Lett.* 396, 256 (2004); V. Tsaryuk, V. Zolin, J. Legendziewicz, *J. Lumin.* 102–103, 744 (2003); A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev and V. P. Kazakov, *J. Lumin.* 93, 191 (2001); *J. Photochem-Photobio A*, 136, 203 (2000); V. Tsaryuk, J. Legendziewicz, L. Puntus, V. Zolin and J. Sokolnicki, *J. Alloy. Comp.* 300, 464 (2000); G. D. R. Napier, J. D. Neilson and T. M. Shepherd, *Chem. Phys. Lett.* 31, 328 (1975); A. Lempicki and H. Samelson *Phys. Lett.* 4, 133 (1963); R. B. Nehrlich, E. J. Schimitschek and J. A. Tras, *Phys. Lett.* 12, 198 (1964); H. Samelson, V. A. Brophy, C. Brecher and A. Lempicki, *J. Chem. Phys.* 41, 3998 (1964); S. Bjorklund, G. Kellermayer, C. R. Hurt, N. McAvoy and N. Filipescu, *Appl. Phys. Lett.* 10, 160 (1967).
- [130] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson and J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5117 (1974)
- [131] D. R. Cousins and F. A. Hart, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1745 (1967); *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2965 (1967); *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 3009 (1968).
- [132] B. Henderson and G. F. Inbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [133] Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* 1942, 10, 214.; Crosby, G. A., Whan, R. E.; Alire, R. M. *J. Chem. Phys.* 1961, 34, 743.
- [134] S. A. Junior, Tese de Doutorado, “Estudos espectroscópicos de complexos mistos de β -dicetona com íons lantanídeos (III)”, UFPE, Recife, (1998).
- [135] G. Blasse and N. Sabbatini, *Mat. Chem. Phys.* 16, 237 (1987).

- [136] W. H. Fonger and C. W. Struck, *J. Chem. Phys.* 52, 6364 (1970).
- [137] L. C. Thompson, *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, 3, 209 (1979); S. P. Sinha, *Complexes of the rare earths*, (Pergamon Press, Oxford, 1966).
- [138] D. Brown and D. G. Holah, *Chem. Commun.*, 1545 (1968); D. Brown, D. G. Holah and D. F. Rickard, *J. Chem. Soc. (A)*, 786 (1970); T. H. Siddal III and W. E. Stewart, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 1147 (1970); M. Ciampolline, N. Nardi, P. Colamarino, and P. Orioli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 379 (1977).
- [139] V. L. Varand, L. A. Glinskaya, R. F. Klevtsova and S. V. Larinov, *J. Struct. Chem.* 41, 544 (2000); C. Y. Su, M. Y. Tan, Z. F. Zhang, N. Tang, L. P. Cai and Q. J. Xue, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 29, 35 (1999); C. Y. Su, N. Tang, M. Y. Tan, K. Yu, *Polyhedron* 15, 233 (1995).
- [140] S. Chen, G. Xie, G. Fan, S. Gao and Q. Shi, *J. Chem. Thermodynamics.* 37, 397 (2005).
- [141] C. Y. Su, N. Tang, M. Y. Tan, X. Gan and L. P. Cai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 27, 291 (1997); C. Y. Su, N. Tang, M. Y. Tan, W. Liu and K. Yu, *J. Coord. Chem.* 36, 41 (1995).
- [142] M. D. Regulacio, N. Tomoson and S. L. Stoll, *Chem. Matter.* 17, 3114 (2005); N. Pradban and S. Efrima, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2050 (2003); Y. W. Koh, C. S. Lai, A. Y. Du, F. R. T. Tiekink and K. P. Loh, *Chem. Matter.* 15, 4544 (2003); I. G. Vasylieva, E. N. Iavanova, A. A. Vlasov, V. V. Malakhov, *Mater. Res. Bull.* 38, 209 (2003); O. C. Monteiro, T. Trindade, J.-H Park, P. O'Brian, *Chem. Vap. Deposition*, 6 230 (2000).
- [143] V.G. Bessergenev, E.N. Ivanova, Yu.A. Kovalevskaya, I.G. Vasilieva, V.L. Varand, S.M. Zemskova, S.V. Larionov, B.A. Kolesov, B.M. Ayupov, and V.A. Logvinenko, *Mater. Res. Bull.* 32, 1403 (1997).
- [144] C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 5, 271 (1962).
- [145] T. Kobayashi, H. Naruke, T. Yamase, *Chem. Lett.* 907 (1997).
- [146] O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chem. Phys.* 2002, 282, 21; C. K. Jørgensen and R. Reisfeld, *Struct. Bond.*, 100, 127.
- [147] C. Y. Su, M. Y. Tan, N. Tang, W. Liu and X. Wang, *J. Coord. Chem.*, 38 207 (1996).
- [148] O. L. Malta, M. A. Couto dos Santos, L. C. Thompson and N. K. Ito., *J. Lumin.* 69, 77 (1996); F. Auzel, *Mater. Res. Bull.* 14, 223 (1979); F. Auzel O. L. Malta, *J. Phys.*, 44, 201, (1983).
- [149] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, and H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* 39, 1422 (1963); C. K. Jørgensen, *J. Phys.*, 26, 285 (1965); C. E. Schäffer and C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, 9 401 (1965).
- [150] D. J. Newman, *Adv. Phys.*, 20, 197 (1971); D. Garcia and M. Faucher, *Phys. Rev. B*, 30, 1773 (1984); D. Garcia and M. Faucher, *J. Chem. Phys.*, 82, 5554.
- [151] O. L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 88, 353 (1982).
- [152] H. Rakoff, N. C. Rose, *Organic Chemistry*, (Macmillan Company, New York, 1966); S. J. Weininger, F. R. Stermitz, *Organic Chemistry*, (Academic Press, London, 1984).
- [153] G. B. Rocha, M. E. de Mesquita, A. M. Simas and G. F. de Sá, *Mater. Sci. Fórum* 400, 315 (1999); H. J. Batista, A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, N. K. Ito and L. C. Thompson., *Inorg. Chem.* 37, 3542 (1998); A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., O. L. Malta, R. L. Longo, A. M. Simas and G. F. de Sá., *J. Alloys Compd.* 250, 422 (1997).

- [154] J. A. Fernandes, R. A. S. Ferreira, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, P. J. A. Ribeiro-Claro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3913 (2004).
- [155] C. W. Struck and W. H. Fonger, *Understanding luminescence Spectra and efficiency using W_P and related functions: Inorganic chemistry concepts 13* (Spring-Verlag, Berlin, 1991).
- [156] E. E. S. Teotonio, H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, C. A. Kodaira and O. L. Malta, *J. Coord. Chem.*, 56, 913 (2003).
- [157] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, C. M. Donegá, S. Alves Jr. *Chem. Phys. Lett.*, 282, 233 (1998).
- [158] J. L. Martin, L. C. Thompson, L. J. Radonovich and M. D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4493 (1968).
- [159] F. A. Hart and F. P. Laming, *Proc. Chem. Soc.* 107 (1963).
- [160] F. A. Hart and F. P. Laming, *J. Inor. Nucl. Chem.*, 27, 1825 (1965); F. A. Hart and F. P. Laming, *J. Inor. Nucl. Chem.*, 26, 579 (1964) ; F. A. Hart and F. P. Laming, *J. Inor. Nucl. Chem.*, 26, 1605 (1965).
- [161] M.F.P. da Silva, J. Zukerman-Schpector, G. Vicentini and P.C. Isolani, *Inorg. Chim. Acta* 358 796 (2005).
- [162] S. A. Cotton, V. Franckvicius, R. E. How, B. Ahrens, L. L. Ooi, M. F. Mahon, P. R. Raithby and S. J. Teat, *Polyhedron* 22, 1489 (2003), e referências citadas neste.
- [163] J. B. Bower, S. A. Cotton, J. Fawcett, R. S. Hughes, and D. R. Russell, *Polyhedron*, 22, 347 (2003).
- [164] A. A. Khan, A. K. Saxena and K. Iftikhar, *Polyhedron* 16, 4143 (1997).
- [165] W. Strek, E. Megenski, R. Cyuinsk, J. Hanuza and B. Jezowska-Trzebiatowska, *J. Mol. Struct.*, 159, 207 (1987).
- [166] F. Auzel, G. F. de Sá and W. M. Azevedo, *J. Lummin.*, 21, 187 (1980).
- [167] J. C. Barnes, *J. Chem. Soc.* 3880 (1964); J. C. Barnes and P. Day *J. Chem. Soc.* 3886 (1964).
- [168] S.-G. Roh, M.-K. Nah, J. B. Oh, N. S. Baek, K.-M. Park and H. K. Kim, *Polyhedron*. 24, 137 (2005); X. Li, L. P. Jin, X. J. Zheng, S. Z. Lu and J. H. Zhang, *J. Mol. Struct.* 607, 59 (2002); L. Jin, R. Wang, L. Li, S. Lu and S. H. Huang, *Polyhedron*, 18, 487 (1999).
- [169] L. Yuan, J. Sun and K. Zhang, *Spect. Acta A*, 59 729 (2003).
- [170] B. Yan, H. Zhang, S. Wang and J. Ni, *J. Photchem.-Photobio. A*. 116, 209 (1998).
- [171] V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Zolin, P. Gawryszewska, J. Legendziewicz, V. Kudryashova and I. Pekareva, *J. Photchem.-Photobio. A*. In Press.
- [172] Paulo Costa, Vitor Ferreira, Pierre Esteves e Mário Vasconcelos, *Ácidos e Bases em Química Orgânica* (Artmed Editora S.A., Porto Alegre, 2005).
- [173] Ver por exemplo: R. Morisson e R. Boyd, *Química Orgânica, XII ed. (Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa)*.
- [174] L. Jin, S. Lu and S. Lu, *Polyhedron*. 15, 4069 (1996).
- [175] M. D. Taylor, C. P. Carter and C. I. Winter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 1503 (1968).
- [176] A. Lempicki and H. Samelson *Phys. Lett.* 4, 133 (1963); R. B. Nehrlich, E. J. Schimitschek and J. A. Tras. *Phys. Lett.* 12, 198 (1964); H. Samelson, V. A. Brophy, C. Brecher and A. Lempicki, *J. Chem. Phys.* 41, 3998 (1964); S. Bjorklund, G. Kellermayer, C. R. Hurt, N. McAvoy and N. Filipescu. *Appli. Phys. Lett.* 10, 160 (1967).
- [177] P. Gawryszewska, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, *Coord. Chem. Rev.* 249, 2489 (2005) e referências citadas neste; H. Xin, F. Y. Li, M. Shi, Z. Q. Bian, and C. H. Huang, *JACS* 125, 7166 (2003).

- [178] G. D. R. Napier, J. D. Neilson and T. M. Shepherd, *Chem. Phys. Lett.* 31, 328 (1975).
- [179] B. N. Nelson, A. G. Caster and M. T. Berry, *Chem. Phys. Lett.* 396, 256 (2004); V. Tsaryuk, V. Zolin, J. Legendziewicz, *J. Lumin.* 102–103, 744 (2003); A. I. Voloshin, N. M. Shavaleev and V. P. Kazakov, *J. Lumin.* 93, 191 (2001); *J. Photochem-Photobio A*, 136, 203 (2000); V. Tsaryuk J. Legendziewicz, L. Puntus, V. Zolin and J. Sokolnicki, *J. Alloy. Comp.* 300, 464 (2000).
- [180] H. Bauer, J. Blanc and D. L. Ross, *JACS* 86, 5125 (1964).
- [181] M. O. Ahmed, J-L Liao, X. Chen, S-A Chen and J. H. Kaldis, *Acta Crystall.* E59, m29 (2003).
- [182] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson and J. C. Caris, *JACS.* 86, 5117 (1964)
- [183] D. R. Cousins and F. A. Hart, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 1745 (1967)
- [184] K. A. Al-Farhan, *J. Crystal. Spect. Res.* 22, 687 (1992).
- [185] N. Sabatini, M. Guardigli and J. –M Lenh, *Coord. Chem. Rev.* 123, 201 (1993).