



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Química

Leonis Lourenço da Luz

**Uso de Epitaxia em Fase Líquida na Obtenção de
Redes de Coordenação Heteroestruturadas
Contendo Íons Lantanídeos.**

Recife
2014

Leonis Lourenço da Luz

**Uso de Epitaxia em Fase Líquida na Obtenção de Redes de
Coordenação Heteroestruturadas Contendo Íons
Lantanídeos.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial necessário à obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Dr. Severino Alves Júnior

Coorientador: Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

Recife

2014

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Cristina de Freitas CRB 4-1790

L979u Luz, Leonis Lourenço da
Uso de Epitaxia em Fase Líquida na Obtenção de Redes de
Coordenação Heteroestruturadas Contendo Íons Lantanídeos / Leonis
Lourenço da Luz . – 2014.
135 f.: fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior
Dissertação (Mestrado)– Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Química Fundamental. Recife, 2014.
Inclui referências e anexos.

1. Química inorgânica. 2. Crescimento epitaxial. 3. Íons lantanídeos. 4.
Rede de coordenação heteroestruturada. I. Alves Júnior, Severino.
(Orientador). II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2018-04

Dissertação 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 Mestre em Química.

Aprovada em 15 de abril de 2014

Prof. Severino Alves Júnior
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Ivani Malvestiti
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Wagner de Mendonça Faustino
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal da Paraíba

**Uso de epitaxia em fase líquida para a obtenção de redes
de coordenação heteroestruturadas
contendo íons lantanídeos**

Por

Leonis Lourenço da Luz

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

“Dedico estas páginas à minha
querida mãe, Lúcia.”

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores e idealizadores deste projeto, Severino Alves Júnior e Marcelo Oliveira Rodrigues, por me conduzirem durante a realização deste trabalho, pela amizade e pelo conhecimento compartilhado.

Ao professor Oscar Malta e seu grupo de pesquisa pelo conhecimento compartilhado, pela disponibilidade.

Aos meus familiares, na pessoa de minha mãe, pelo apoio e incentivo.

À Jessica Braz por sua dedicação, parceria e amor.

Aos amigos e colegas de grupo, pela parceria, amizade e por propiciarem um ambiente de trabalho agradável.

Às minhas “neguinhas”, Cintya e Raquel, pela parceria científica e amizade.

Ao amigo Rodrigo, pela troca de conhecimentos e amizade.

Aos técnicos da central analítica, pelas análises realizadas.

A todos os amigos que me acompanharam nesta caminhada.

Às instituições que apoiaram financeiramente este trabalho: UFPE, CNPq, FACEPE, CAPES e INAMI.

RESUMO

A obtenção de materiais metal-orgânicos heteroestruturados, contendo combinações em nano, micro ou em macroescala, de múltiplas arquiteturas moleculares, vem atraindo a atenção de grupos de pesquisa em todo o mundo. Sobretudo, devido à reunião de características dos componentes individuais e à possibilidade do surgimento de novas propriedades, devido ao sinergismo entre os componentes. Neste sentido, este trabalho utilizou a epitaxia em fase líquida na produção de cristais metal-orgânicos, heteroestruturados, com o intuito de se obter materiais emissores de luz, *full-colour*. Foram obtidas as redes de coordenação, 3D, $[\text{Gd}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, designadas de $\text{GdMell} = \text{B}$, $\text{TbMell} = \text{G}$ e $\text{EuMell} = \text{R}$, respectivamente. Os cristais heteroestruturados (núcleo@camada) e (núcleo@camada1@camada2) obtidos foram: (RG), (RB) e (BG), e (BGR), (BRG), (RGB), (RBG), (GBR) e (GRB), respectivamente. Também foi sintetizada a rede de coordenação mista, 3D, $[(\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Gd}_z)_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (em que $x + y + z = 1$), designada de Mix-LnMell. Todos os compostos foram obtidos por cristalização aberta. As propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura e de fluorescência, análise termogravimétrica, difração de raios X de pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e de fluorescência. As redes de coordenação LnMell e Mix-LnMell, apresentaram morfologia definida e elevada cristalinidade. Os compostos GdMell, TbMell e EuMell, apresentara-se como bons dispositivos moleculares conversores de luz, com emissões nas cores primárias azul, verde e vermelho, respectivamente. Os correspondentes cristais BGR, BRG, RGB, RBG, GBR e GRB apresentaram cor de fotoluminescência sintonizável, a partir do comprimento de onda de excitação, com emissão de cores primárias e secundárias, sugerindo que cada camada apresenta propriedade espectroscópica independente. O composto Mix-LnMell exibiu, predominantemente, cor de fotoluminescência no vermelho, com excitações variando de 290 à 395 nm, devido à eficiente transferência de energia para o íon Eu^{3+} , principalmente a partir do íon Tb^{3+} . Este comportamento reforça a hipótese da preservação das propriedades ópticas de emissão de cada camada, nos cristais heteroestruturados, através da metodologia de crescimento epitaxial utilizada. Através da microscopia de fluorescência, visualizou-se a presença de todas as camadas nos cristais heteroestruturados. Verificou-se também, através dos espectros de excitação, que as camadas comportam-se como filtro de radiação. Exibiram emissão de luz branca, com coordenadas da Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), de 1931, (x;y), os cristais RGB (0,337; 0,336), RBG (0,339; 0,330), BRG (0,338; 0,337) e BGR (0,333; 0,336) após excitação em 361, 347, 378 e 360 nm, respectivamente.

Palavras-chave: Crescimento epitaxial. Íons lantanídeos. Rede de coordenação heteroestruturada. Dispositivos luminescentes. *Full-colour*.

ABSTRACT

The obtaining of heterostructured metal-organic materials containing combinations in nano, micro or macro scale, of multiple molecular architectures, have attracted attention from research groups around the world. Especially, due to the characteristics of the meeting individual components and the possibility of the emergence of new properties due to the synergism between the components. Thus, this study utilized in liquid phase epitaxy in the production of metal-organic crystals, heterostructured, with the purpose of obtaining light emitting materials, full-color. Were obtained, the Networks the coordination, 3D, $[\text{Gd}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, designadas de GdMell= B, TbMell= G e EuMell= R, respectively. The heteroestructurados crystals (core @ @ Layer1 Layer2) were obtained: (BGR), (BRG), (RGB), (RBG), (GBR) e (GRB). Has also been synthesized network of mixed coordination, 3D, designated Mix-LnMell. All compounds were obtained by crystallization open. The morphological, structural and photophysical properties Were investigated by scanning electron and fluorescence microscopy, thermogravimetric analysis, XRD powder, absorption spectroscopy in the infrared region and fluorescence. The coordination networks LnMell and Mix-LnMell showed defined morphology and high crystallinity. The compounds GdMell, TbMell and EuMell, Has presented as good light converters molecular devices with emission in the blue, green and red primary colors, respectively. The corresponding crystals BGR, BRG, RGB, RBG, GBR and GRB present color of photoluminescence tunable from the wavelength of excitation with emission of primary and secondary colors, suggesting that each layer has independent spectroscopic property. The compound LnMell-Mix exhibited predominantly photoluminescence in red color with excitation ranging from 290 to 395 nm due to efficient energy transfer to the Eu^{3+} ions, primarily from the Tb^{+3} ion. This behavior strengthens the hypothesis preservation of the optical emission properties of each layer in heterostructured crystals by epitaxial growth methodology. By fluorescence microscopy, visualized the presence of all the heteroestructurados crystal layer. It was also verified through the excitation spectra, the layers behave in as radiation filter. Exhibited emission of white light, with the coordinates of the Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), from 1931, (x;y), the crystals RGB (0,337; 0,336), RBG (0,339; 0,330), BRG (0,338; 0,337) and BGR (0,333; 0,336) after excitation at 361, 347, 378 and 360 nm, respectively.

Keywords: Epitaxial growth. Lanthanide ions. Coordination network heterostructures. Luminescent devices. Full-color.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma hierárquico das subdivisões dos compostos de coordenação, com enfoque nos compostos Metal-Orgânicos.	24
Figura 2: Representação esquemática da formação de redes de coordenação 1D, 2D e 3D...	25
Figura 3: Compostos orgânicos muito utilizados como ligantes na construção de redes de coordenação. (a) ácido 3,5-piridinodicarboxílico, (b) ácido 1,4-benzenedicarboxílico, (c) 4,4'-bipiridina e (d) imidazolato.	26
Figura 4: Estruturas cristalinas das IRMOF-n (n = 1-7, 8, 10, 12, 14 e 16).(James, 2003)	28
Figura 5: Modos de coordenação apresentados por grupos carboxilatos: (a) monodentado, (b) quelato, (c) bidentado ponte (Syn-Syn), (d) bidentado ponte (Syn-anti), (e) bidentado ponte (anti-anti), (f) ponte oxo , (g) ponte bidentado e oxo e (h) e (j) arranjos envolvendo quelato e ponte oxo (Nakamoto, 1986).....	29
Figura 6: Estrutura plana do ácido 1,2,3,4,5,6-benzenoexacarboxílico (ácido Melítico).	30
Figura 7: Arranjos esquemáticos de métodos de síntese de redes de coordenação metal-orgânicas empregados atualmente. (a) cristalização aberta, (b) hidro/solvotérmicas convencional, (c) solvotérmicas assistida por micro-ondas, (d) ultrassom, (e) eletroquímica, (f) ionotérmica, (g) microfluído, (h) dry-gel conversion e (i) mecanoquímica (Stock and Biswas 2012, Lee, Kim et al., 2013).....	32
Figura 8: Mecanismos e interações envolvidos em algumas aplicações das redes de coordenação metal-orgânicas (Khan, Hasan et al., 2013).	35
Figura 9: Potenciais aplicações mais difundidas das redes de coordenação metal-orgânicas porosas (Chaemchuen, Kabir et al., 2013).....	36
Figura 10: (A) Capilar contendo MOF como sensor de cloro, (B) capilar após (a) cartucho produzido (b) após 10s de exposição e (c) após 30 s de exposição e (C) foto de pellet produzido	

(a), após exposição a gás fosgênio (b) e após lavagem com solução 100 mM de HBr(c) (Kreno, Leong et al., 2011).....	37
Figura 11: Relações dos raios atômicos (A) e iônico (B) com os números atômicos dos lantanídeos (Huang, 2010).....	40
Figura 12: Função de distribuição radial dos elétrons nos subníveis 4f, 5s, 5p do íon Pr^{3+} (Cotton, 2007).....	41
Figura 13: Representação geral das principais interações intra-atômicas e com o campo ligante para compostos contendo íons lantanídeo (da Luz et al., 2014).....	42
Figura 14: Regras de correlação entre os 32 grupo pontuais de simetria (Reisfeld, Zigansky et al., 2004).....	43
Figura 15: Representação esquemática das absorções, migrações, emissões e desativações não radiativas em complexos contendo íons Ln^{3+} . (Bünzli and Eliseeva, 2011)	47
Figura 16: Representação esquemática dos mecanismos de transferência de energia em um sistema multimetal (Ramya, Sharma et al., 2012).....	51
Figura 17: Representação esquemática dos mecanismos e níveis mais relevantes dos íons Yb e Tb com excitação na transição $5D0 \rightarrow 7F1$ via sensibilização cooperativa (SC) e absorção sequencial em duas etapas, onde um fóton é absorvido pelo estado fundamental (AEF) e pelo estado excitado (AEE) do íons Yb^{3+} (Weber, Terra et al., 2012).....	53
Figura 18: Funções padrão de colorimetria (CMFs) de 1931 da CIE (Schanda, 2007).....	55
Figura 19: Diagrama de cromaticidade da CIE (1931). O triângulo representa as cores primárias R (laser de He-Ne; 633nm), G (laser de Ar; 514 nm, B (laser de He-Cd; 442nm) definindo o sistema tricromático CIE (Schanda, 2007).....	57
Figura 20: Esquema contendo o passo a passo do processo de crescimento de filmes sobre substrato funcionalizado (Bétard and Fischer, 2011).	59

Figura 21: Processo de crescimento de heterocamadas de MOFs, por epitaxia fase líquida em substrato funcionalizado (Liu and Fischer, 2011) M = Metal e L+P = Mistura de ligantes. ...	59
Figura 22: Imagens de microscopia óptica e inset contendo esquema da estrutura interna do cristal obtido por epitaxia de fase líquida, formadas com IRMOF-1 (cinza), IRMOF-3 (laranja). a) IRMOF-3 _(camada) @IRMOF-1 _(núcleo) , b) IRMOF-1 _(camada) @IRMOF-3 _(núcleo) , c) IRMOF-1 _{(2ª} camada) _@ IRMOF-3 _{(1ª} camada) _@ IRMOF-1 _(núcleo) , d) IRMOF-3 _{(2ª} camada) _@ IRMOF-1 _{(1ª} camada) _@ IRMOF-3 _(núcleo) (Yoo and Jeong, 2010).	60
Figura 23: Esquema de obtenção dos cristais heteroestruturados núcleo@camada1@camada2.	65
Figura 24: Difratogramas experimentais dos GdMell (linha azul), TbMell (linha verde) e EuMell (linha vermelha), e calculado (linha preta).	69
Figura 25: Ambiente de coordenação do melitato nos compostos LnMell. As esferas rosas correspondem aos íons Ln^{+3} , as esferas cinza escuro correspondem aos átomos de carbono, as esferas vermelhas correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas cinza claro correspondem aos átomos de hidrogênio.	71
Figura 26: Espectros de infravermelho em estado sólido e temperatura ambiente das redes de coordenação GdMell (linha azul), TbMell (linha verde) e EuMell (linha vermelha), e do ligante livre H_6Mell (linha preta).	72
Figura 27: Espectros de infravermelho no estado sólido a temperatura ambiente dos GdMell (linha azul), TbMell (linha verde) e EuMell (linha vermelha), e do H_6Mell (linha preta).	73
Figura 28: Poliedro de coordenação do íon Ln^{3+} . As esferas rosa correspondem aos íons Ln^{+3} , as esferas vermelhas correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas cinza claro correspondem aos átomos de hidrogênio.	74
Figura 29: Crescimento da rede GdMell vista do eixo c.	75

Figura 30: Curvas de TG e DTG da decomposição térmica da rede de coordenação GdMell.	76
Figura 31: Curvas de TG para as decomposições térmicas das redes de coordenação GdMell, TbMell e EuMell.	77
Figura 32: Difratogramas experimentais de Heteroestrutura (linha cinza claro), Mix-LnMell (linha laranja) e calculado para a rede de coordenação GdMell (linha preta).	78
Figura 33: Microscopias de fluorescência de cristais dos compostos TbMell (a), GdMell (b) e EuMell (c) e microscopia eletrônica de varredura da rede de coordenação EuMell.	79
Figura 34: Representação do sistema de coordenadas e orientação adotados para o acompanhamento do processo de obtenção do material heteroestruturado GBR.	80
Figura 35: Fotografias mostrando as dimensões dos cristais durante o processo de obtenção do material heteroestruturado GBR.	81
Figura 36: Microscopias de fluorescência do cristal heteroestruturado BGR após cortes sucessivos, com lâmina de aço.	82
Figura 37: Microscopia de fluorescência da face exposta, após corte transversal, dos cristais BRG, BGR e GRB.	83
Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura (a) e espectro de EDS do cristal heteroestruturado GBR (b).	84
Figura 39: Esquema ilustrativo do posicionamento das amostras para na realização das medidas de fotoluminescência luminescência.	84
Figura 40: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 333 \text{ nm}$) da rede de coordenação GdMell.	86
Figura 41: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 305 \text{ nm}$) da rede de coordenação TbMell.	87

Figura 42: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$) da rede de coordenação EuMell.	89
Figura 43: Diagrama de cromaticidade CIE, contendo as cores de fotoluminescência das redes de coordenação TbMell, GdMell e EuMell, quando excitados com luz de comprimento de onda de 305, 333 e 395 nm, respectivamente.....	91
Figura 44: (a) Espectros de excitação do cristal heteroestruturado RB monitorando a emissão em 440 nm ($\pi^*-\pi$), linha azul, e 615 nm ($5D_0 \rightarrow 7F_2$), linha vermelha. (b) Espectros de emissão, com excitação em 326, 338, 381 e 395 nm. (c) Diagrama de cromaticidade CIE: (1) $\lambda_{ex} = 326 \text{ nm}$, (2) $\lambda_{ex} = 338 \text{ nm}$, (3) $\lambda_{ex} = 381 \text{ nm}$, (4) $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$	92
Figura 45: (a) Espectros de excitação do cristal heteroestruturado RG monitorando a emissão em 545 nm ($5D_4 \rightarrow 7F_5$), linha verde, e 615 nm ($7F_0 \rightarrow 5L_6$), linha vermelha. (b) Espectros de emissão, com excitação em 286, 338, 346, 374, 362, 382 e 395 nm. (c) Diagrama de cromaticidade CIE: (1) $\lambda_{ex} = 286 \text{ nm}$, (2) $\lambda_{ex} = 346 \text{ nm}$, (3) $\lambda_{ex} = 374 \text{ nm}$, (4) $\lambda_{ex} = 362 \text{ nm}$, (5) $\lambda_{ex} = 382 \text{ nm}$, (6) $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$	94
Figura 46: (a) Espectros de excitação do cristal heteroestruturado GB monitorando a emissão em 440 nm ($\pi-\pi^*$), linha azul, e 545 nm $5D_4 \rightarrow 7F_5$, linha verde. (b) Espectros de emissão, com excitação em 290, 326, 338, 374 e 378 nm. (c) Diagrama de cromaticidade CIE: (1) $\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$, (2) $\lambda_{ex} = 326 \text{ nm}$, (3) $\lambda_{ex} = 338 \text{ nm}$, (4) $\lambda_{ex} = 374 \text{ nm}$, (5) $\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$.96	
Figura 47: Fotografias da luminescência dos compostos com fórmula geral $[(\text{Ce}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ com $y + x \leq 2$ sob irradiação com luz ultravioleta.(Kerbellec, Kustaryono et al., 2009)	98
Figura 48: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado BGR com excitações de 320, 325, 330, 332, 334, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 370, 373, 375, 380, 385, 390 e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente	

aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha. 100

Figura 49: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado BRG com excitações de 320, 330, 335, 340, 360, 374, 375, 377, 378, 380, 385, 390, e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha..... 102

Figura 50: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado RGB com excitações de 320, 330, 335, 340, 350, 357, 359, 360, 361, 363, 370, 380, 390 e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha..... 103

Figura 51: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado RBG com excitações de 310, 320, 325, 330, 340, 345, 346, 347, 348, 349, 365, 370, 380, 390 e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha..... 105

Figura 52: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado GRB com excitações de 325, 330, 335, 340, 350, 375, 380, 385, 390 e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha..... 106

Figura 53: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado GBR com excitações de 320, 330, 335, 340, 345, 350, 360, 375, 385, 390 e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c)

Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha.....	108
Figura 54: Espectros de emissão dos cristais RGB, RBG, BRG e BGR e suas respectivas coordenadas de cor.	110
Figura 55: Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 (linha azul), 545 (linha verde) e 615 nm (linha vermelha) dos cristais RGB, GRB, BRG, RBG, GBR e BGR.	111
Figura 56: Espectros de emissão da rede de coordenação Mix-LnMell, mediante excitações variando de 290 a 395 nm (a) e digrama de cromaticidade contendo as respectivas cores de fotoluminescência (b).	112
Figura 57: Espectros de excitação normalizados da rede de coordenação Mix-LnMell, com monitoramento da emissão em 545 nm (linha verde) e 615 nm (linha vermelha).	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos lantanídeos e seus íons trivalentes (Huang, 2010). 39	
Tabela 2: Linhas teoricamente permitidas para as transições $5D0 \rightarrow 7FJ (J = 0 \text{ a } 6)$ de íons Eu^{3+} nos 32 grupos pontuais de simetria (Hänninen and Härmä, 2011).	45
Tabela 3: Composição elementar, calculada e experimental, para as redes de coordenação GbMell, TbMell e EuMell.	70
Tabela 4: Valores experimentais dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas de decaimento radiativo(A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ).	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo Geral.....	22
2.2	Objetivos Específicos	22
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
3.1	Compostos Metal-Orgânicos.....	23
3.2	Redes de Coordenação e MOFs	24
3.3	Ligantes Aromáticos Rígidos	26
3.4	Métodos de Síntese de Redes de Coordenação	30
3.5	Aplicações das Redes de Coordenação Metal-Orgânicas.....	34
3.6	Lantanídeos, Luminescência e Cor	38
3.6.1	Os Íons Lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}).....	38
3.6.2	Conversões Energéticas em Sistemas Contendo íons Ln^{3+}	46
3.6.2.1	<i>Transferência de Energia Intramolecular: Ligante Orgânico $\leftrightarrow$ Íon Ln^{3+}</i>	<i>46</i>
3.6.2.2	<i>Transferência de energia entre íons Ln^{3+} (íon-íon)</i>	<i>49</i>
3.6.3	Cor	53
3.7	Epitaxia de Fase Líquida Aplicada à Síntese de MOFs.....	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1	Reagentes.....	62
4.2	Preparação dos Nitratos de Lantanídeos	62

4.3	Sínteses	63
4.3.1	Preparação das redes de coordenação LnMell (Ln = Eu ³⁺ , Tb ³⁺ ou Gd ³⁺).....	63
4.3.2	Preparação da rede de coordenação Mix-LnMell.....	63
4.3.3	Preparação dos cristais heteroestruturados RB, RG, GB, RGB, RBG, GBR, GRB, BGR e BRG	63
4.4	Instrumentação	65
4.4.1	Análise Elementar.....	65
4.4.2	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	65
4.4.3	Difração de Raios X de pó.....	66
4.4.4	Análise Termogravimétrica	66
4.4.5	Microscopia Óptica de Fluorescência	66
4.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
4.4.6.1	<i>Preparo das amostras</i>	66
4.4.6.2	<i>Obtenção das imagens</i>	67
4.4.7	Espectroscopia de Luminescência	67
4.5	Parâmetros de Intensidade Experimentais (Ω_2 e Ω_4)	67
4.6	Eficiência Quântica de Emissão	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1	Caracterização Estrutural e Morfológica	69
5.1.1	Identificação de Fase	69
5.1.2	Estabilidade Térmica	75
5.1.3	Microscopias de Fluorescência e Eletrônica de Varredura e Espectro de EDS	78

5.2	Propriedades Fotofísicas	84
5.2.1	LnMell (Ln = Eu ³⁺ , Tb ³⁺ e Gd ³⁺)	85
5.2.2	LnMell@Ln'Mell (Ln ≠ Ln' = Eu ³⁺ , Tb ³⁺ ou Gd ³⁺).....	91
5.2.3	LnMell@Ln'Mell@Ln''Mell (Ln ≠ Ln' ≠ Ln'' = Eu ³⁺ , Tb ³⁺ ou Gd ³⁺).....	97
5.2.4	Mix-LnMell (Ln = Eu _x Tb _y Gd _z ; x+y+z = 1).....	112
6	CONCLUSÕES	116
7	PERSPECTIVAS	118
	REFERÊNCIAS	119
	ANEXOS	126
	Curvas de tempo de vida	126
	Publicações no Período	133

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais emissores de luz em estado sólido vem atraindo intenso interesse das comunidades científicas e industriais, devido ao seu potencial de aplicação em áreas como o desenvolvimento de telas planas eletroluminescentes para dispositivos móveis, iluminação, óptica de telecomunicações e luz de fundo para telas de cristal líquido.(Wu, Ying et al., 2009) (Zou, Liu et al., 2009) (Choi, Yun et al., 2012) Tradicionalmente vem-se empregando óxidos inorgânicos, polímeros, moléculas orgânicas ou *quantum dots* (pontos quânticos) para a produção destes dispositivos.(Tokmoldin, Griffiths et al., 2009) (Nandhikonda and Heagy, 2010) (Wang, Kreiter et al., 2010) (Brovelli, Chiodini et al., 2012)

Recentemente, redes de coordenação metal-orgânicas têm emergido como uma classe interessante de compostos híbridos orgânico-inorgânicos que podem ser usados como suporte para o desenvolvimento de materiais emissores de luz.(Sava, Rohwer et al., 2012) Estas redes de coordenação metal-orgânicas, apesar de possuírem um baixo grau de previsibilidade estrutural, apresentam robustez física e química, e um ambiente químico bem definido para os centros emissores.(Allendorf, Bauer et al., 2009) (Rocha, Carlos et al., 2011) O caráter híbrido das redes de coordenação, contendo dois centros metálicos distintos, ou clusters metálicos, e ligantes orgânicos, permite-lhes mostrar uma diversidade de fenômenos ópticos incomum em relação a materiais emissores de luz clássicos(Wang, Zhang et al., 2011) (Cui, Yue et al., 2012).

Entre centenas de redes de coordenação luminescentes relatadas, as que contém íons lantanídeos são as mais promissoras devido às suas conhecidas propriedades espectroscópicas, como os longos tempos de vida, da ordem de 10^{-3} s, e elevada pureza de cor causada pelas acentuadas transições $f-f$ (Rodrigues, da Costa et al., 2008) (Rodrigues, Paz et al., 2009). Estas características fotofísicas foram exploradas na ciência de materiais, em particular, no desenvolvimento de sondas, de sensor óptico, na investigação forense e em medições de temperatura (Wong, Law et al., 2006) (Luo and Batten, 2010) (Cui, Xu et al., 2012) (Rao,

Huang et al., 2012). A concepção de Redes de coordenação, contendo íons lantanídeos, emissoras de luz visível sintonizável e branca continua a ser um desafio, porque requer a compreensão de cada etapa envolvida nos processos de transferência de energia nestes materiais. Tal conhecimento permite uma modulação mais eficiente da emissão dos centros metálicos em termos de abordagens di e tricromática (Rao, Huang et al., 2012), com o objetivo de obter uma boa compatibilidade na composição de cor (Schubert and Kim, 2005).

Atualmente, a produção de materiais emissores de luz visível sintonizável a partir de compostos metal-orgânicos, consiste basicamente no controle das concentrações dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} numa matriz com emissão no azul (Liu, Wu et al., 2013). Neste caso, a matriz pode ser composta por centros metálicos opticamente inativos, como o íon La^{3+} e um ligante orgânico que emite luz azul ou com base em um centro metálico emissor de luz azul, como o íon Tm^{3+} (Luo, Calvez et al., 2011) (Rao, Huang et al., 2012) (Wang, Yang et al., 2012). Embora esses métodos possam trazer resultados interessantes, a distribuição de populações distintas de íons Ln^{3+} na rede de coordenação é completamente casualizado. Essa falta de controle sobre a distribuição de espécies emissoras de cores de fotoluminescência no vermelho, verde e azul no material pode favorecer processos de transferência de energia não-radiativos entre íons distintos Ln^{3+} contribuindo, assim, para supressão de uma cor específica (Kerbellec, Kustaryono et al., 2009).

Epitaxia é uma técnica valiosa para a produção de heteroestruturas multi-camadas com alto ordenamento e funcionalidades distintas em cada camada. A obtenção de redes de coordenação multicamadas por epitaxia emerge como uma alternativa interessante para a produção de materiais emissores de luz visível sintonizável, uma vez que a engenharia de materiais multi-camadas permite o melhor controle da distribuição dos centros emissores, minimizando o efeito negativo causado por transferência de energia entre estes. Assim, a rede

de coordenação presente em cada camada pode atuar como um cristal independente, mantendo intactas as suas propriedades ópticas.

Ácido melítico (H_2Mell) é um ligante orgânico interessante, no sentido que pode ser utilizado como blocos de construção na obtenção de redes de coordenação robustas, já que pode formar ligações cruzadas através de vários centros metálicos e seus seis grupos carboxilatos. Vários relatos na literatura têm enfatizado as propriedades estruturais, magnéticas e ópticas de materiais baseados em redes de coordenação formadas com ácido melítico e os íons Ln^{3+} (Tang, Yue et al., 2008) (Rodrigues, Paz et al., 2009) (Han, Fu et al., 2012). Em meados da década de 1990, Munakata e colaboradores (Liang Ping, Munakata et al., 1996) relataram o isolamento de cristais bem formados de $[Eu_2(Mell)(H_2O)_8]$ produzido em condições suaves (60 °C durante 15 dias). Devido às características estruturais, às relatadas propriedades espectroscópicas, e à facilidade de produção de cristais grandes, nós escolhemos esta rede de coordenação 3D como plataforma para a engenharia de materiais emissores em estado sólido. Além disso, nosso grupo de pesquisa tem histórico no desenvolvendo de redes de coordenação baseados em íons lantanídeos (Eu, Tb e Gd) e ácido melítico (Rodrigues, Paz et al., 2009).

Desta forma, neste trabalho são apresentadas as propriedades espectroscópicas dos materiais $[Gd_2Mell(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$, $[Tb_2Mell(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$, $[Eu_2Mell(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$, designados como GdMell= B, TbMell= G e EuMell= R, respectivamente. Apresentamos o primeiro exemplo da produção dos materiais heteroestruturados, núcleo@camada, RB, RG e GB, e núcleo@camada1@camada2, BGR, BRG, RGB, RBG, GBR e GRB, emissores de luz visível sintonizável, incluindo a luz branca, através da epitaxia em fase líquida. Também foi sintetizada a rede de coordenação mista, 3D, $[(Eu_xTb_yGd_z)_2Mell(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$ (em que $x + y + z = 1$), designada de Mix- $LnMell$. Todos os compostos foram obtidos por cristalização aberta.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo central o desenvolvimento e caracterização de materiais heteroestruturados (núcleo@camada1@camada2) a partir das redes de coordenação GdMell, TbMell e EuMell. Para tanto, foi empregado a técnica de epitaxia em fase líquida. Além disto, realizou-se um estudo detalhado das propriedades fotoluminescentes destes materiais.

2.2 Objetivos Específicos

- Utilizar a epitaxia em fase líquida na obtenção dos cristais heteroestruturados RB, RG, GB, BGR, BRG, RGB, RBG, GBR e GRB;
- Obter os compostos B, G, R e Mix-LnMell por cristalização aberta;
- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos materiais B, G, R, Mix-LnMell, RB, RG, GB, BGR, BRG, RGB, RBG, GBR e GRB.
- Caracterizar os materiais B, G, R, Mix-LnMell, BGR, BRG, RGB, RBG, GBR e GRB por microscopia eletrônica de varredura e de fluorescência, análise termogravimétrica, difração de raios X de pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Compostos Metal-Orgânicos

A partir da elucidação da estrutura e natureza das ligações químicas dos íon-complexosⁱ, feitas inicialmente por A. Werner (1866-1919)(Constable and Housecroft, 2013), o número de compostos de coordenaçãoⁱⁱ, novos, produzidos em laboratório cresceu muito ao longo dos tempos e nos dias atuais, têm sido foco de pesquisas nos mais diversos campos de ciência e tecnologia (Zhou, Long et al., 2012). No cenário atual da química dos compostos de coordenação, as atenções da comunidade científica estão voltadas para a classe dos compostos Metal-Orgânicos, com destaque para as redes de coordenação. Dentre as redes de coordenação, as *MOFs* (*Metal-Organic Framework*) apresentam-se como os representantes mais promissores desta subclasse (Tong, Lin et al., 2013).

Os compostos Metal-Orgânicos constituem uma classe dos compostos de coordenação em que, íons metálicos e compostos orgânicos funcionalizados com grupos doadores de elétrons, interligam-se como um par ácido-base de Lewis na formação da entidade de coordenaçãoⁱⁱⁱ (Shriver and Atkins, 1999). No fluxograma da figura 1, são apresentadas as classes e subclasses dos compostos de coordenação segundo as novas resoluções da *IUPAC* (Batten, Champness et al., 2013). Na atual conjuntura, as *MOFs* passam a compor uma subdivisão das Redes de coordenação metal-orgânicas.

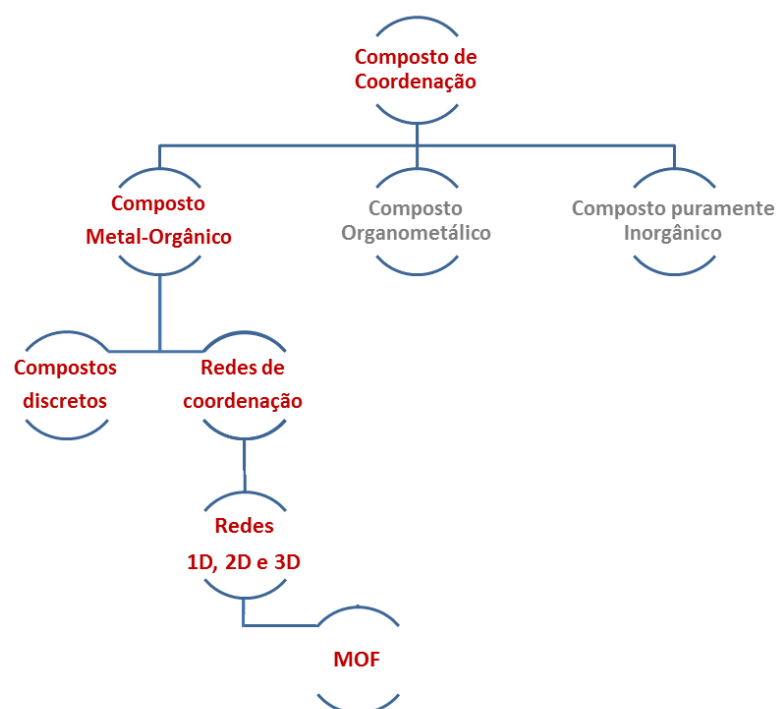


Figura 1: Fluxograma hierárquico das subdivisões dos compostos de coordenação, com enfoque nos compostos Metal-Orgânicos.

3.2 Redes de Coordenação e MOFs

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), uma rede de coordenação é um composto de coordenação cristalino, que se estende através de repetições de entidades de coordenação em 1, 2 ou 3 dimensões, formando compostos designados como 1D, 2D ou 3D, respectivamente (Batten, Champness et al., 2013). Na figura 2, tem-se a representação esquemática das interligações das entidades de coordenação e sua relação com a dimensionalidade da rede. As *MOFs* constituem a classe de redes de coordenação contendo ligantes orgânicos (rede metal-orgânica de coordenação) e potencialmente porosas (Batten, Champness et al., 2013).

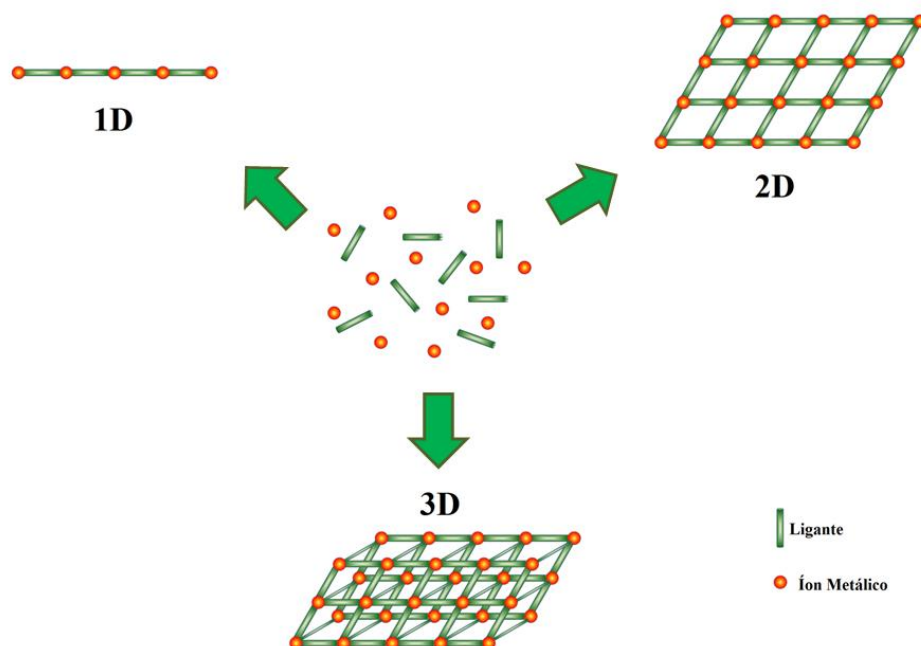


Figura 2: Representação esquemática da formação de redes de coordenação 1D, 2D e 3D.

O grande interesse pelas redes de coordenação Metal-Orgânicas, estão relacionadas a características como diversidade estrutural, estabilidade térmica, porosidade e grande potencial em aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia (Kuppler, Timmons et al., 2009). Estas características são resultantes das propriedades individuais do metal, do ligante e de novas propriedades decorrentes das interações entre eles (Kreno, Leong et al., 2011). Como exemplo, pode-se citar a MOF $\text{Na}[\text{EuL}(\text{H}_2\text{O})_4]32\text{H}_2\text{O}$ (L é o ácido 1,4,8,11-tetra-azaciclotetradecano-1,4,8,11 -tetrapropionico) obtida por Liu e colaboradores (Liu, Jiao et al., 2004). Esta MOF, que apresenta emissão no vermelho, pode ter sua fosforescência significativamente atenuada mediante a substituição dos íons Na^+ por cátions de metais de transição como Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} e Cd^{2+} . As diferentes respostas na atenuação da fotoluminescência do material devido a interações dos diferentes cátions com os sítios de coordenação dos ligantes azaciclo merece destaque.

3.3 Ligantes Aromáticos Rígidos

Considerando-se que na formação das redes de coordenação metal-orgânicas, os compostos orgânicos ligam-se aos íons metálicos por grupos doadores de elétrons num processo de reconhecimento molecular, a formação da estrutura cristalina se dá por um processo de auto-organização, utilizando interações fracas como ligações coordenadas, ligações de hidrogênio e interações π - π (empilhamento π - π) (Kajiro, Kondo et al., 2010). Devido a esta característica, a estrutura final pode ser altamente afetada pelas condições de síntese. Verifica-se na literatura um grande número de trabalhos utilizando compostos orgânicos aromáticos funcionalizados, principalmente com grupos O-doadores e/ou N-doadores. Dentre estes compostos, destacam-se os imidazolcarboxilatos (figura 3 (d)), piridinodicarboxilatos (figura 3 (a)), bipiridínicos (figura 3 (c)) e benzenopolicarboxilatos (figura 3 (b)) (Stock and Biswas 2012, Lee, Kim et al. 2013).

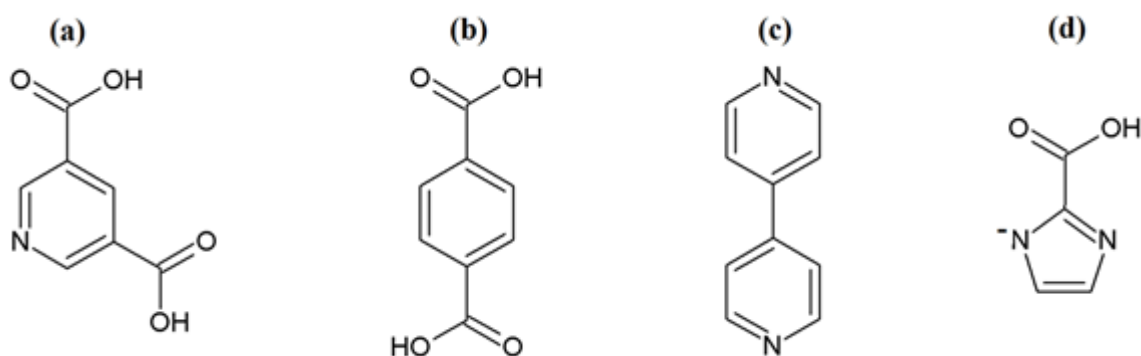


Figura 3: Compostos orgânicos muito utilizados como ligantes na construção de redes de coordenação. (a) ácido 3,5-piridinodicarboxílico, (b) ácido 1,4-benzenodicarboxílico, (c) 4,4'-bipiridina e (d) imidazolato.

Dentre os ligantes carboxilatos, os derivados aromáticos são os mais utilizados devido à quasi-planaridade do anel. Esta característica proporciona um caráter direcional das ligações e permite controlar as conectividades na estrutura das redes metal-orgânicas induzindo o

crescimento preferencial do cristal e permitindo, mesmo que de forma ainda limitada, o controle e predição do design final da estrutura. Outra vantagem em se utilizar esta classe de ligantes, é a possibilidade de funcionalização do anel pré e/ou pós-síntese, sem alteração de suas conectividades (Cohen, 2011). Neste contexto, a química orgânica sintética se faz muito presente e imprescindível.

ⁱ Um íon complexo é um composto de coordenação formado por um íon metálico rodeado por um conjunto de ligantes.(Shriver and Atkins, 1999)

ⁱⁱ Um composto de coordenação é qualquer composto que contém uma entidade de coordenação.(Batten, Champness et al., 2013)

ⁱⁱⁱ Uma entidade de coordenação é um íons ou molécula neutra, que é composta de um átomo central, geralmente um metal, o qual está ligado a uma matriz de átomos ou grupos de átomos ao seu redor (ligantes) e que não segue a valência primária.(Batten, Champness et al., 2013)

Como exemplo da utilização de ligantes policarboxilatos e de sua relação com a previsibilidade e manutenção da estrutura, tem-se a série de MOFs isoreticulares da MOF-5 (IRMOFs), obtida por Yaghi e colaboradores. Esta série consiste de redes de coordenação 3D, cúbicas, altamente porosas e com densidade muito baixa (Figura 4). As IRMOFs são constituídas por íons Zn^{2+} coordenados a dicarboxilatos aromáticos constituído por um ou vários anéis aromáticos condensados, conjugados e/ou funcionalizados com outros grupos, além dos grupos carboxilatos.

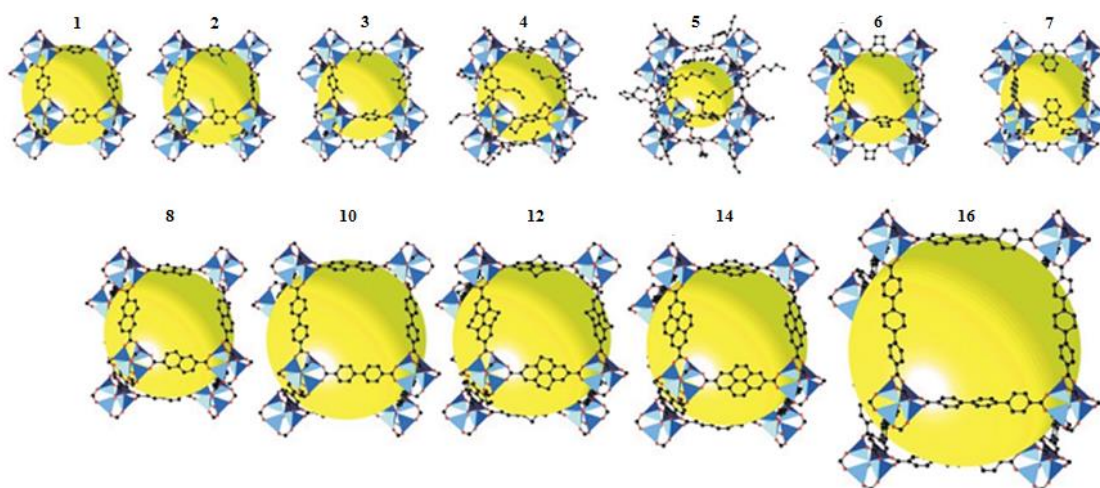


Figura 4: Estruturas cristalinas das IRMOF-n (n = 1-7, 8, 10, 12, 14 e 16). (James, 2003)

Na figura 5, pode-se verificar a grande versatilidade nos modos de coordenação dos grupos carboxilatos a metais, que dão origem a estruturas tão diversificadas.

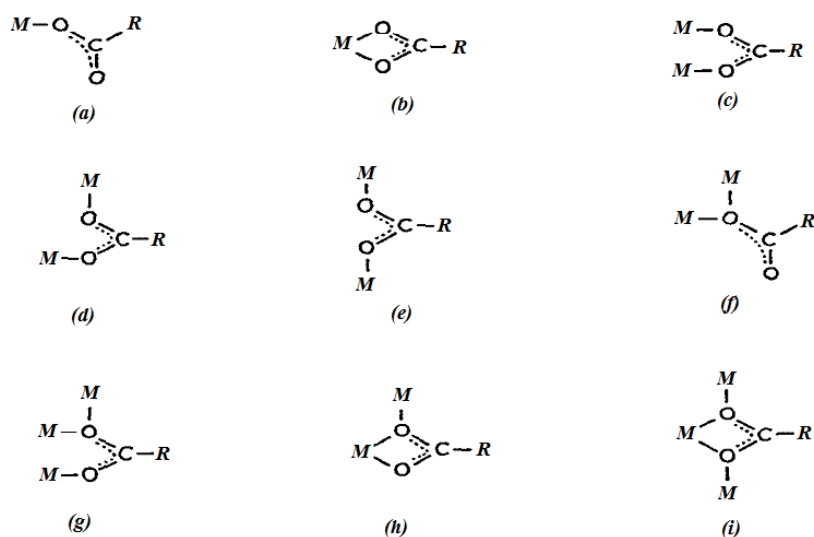


Figura 5: Modos de coordenação apresentados por grupos carboxilatos: (a) monodentado, (b) quelato, (c) bidentado ponte (Syn-Syn), (d) bidentado ponte (Syn-anti), (e) bidentado ponte (anti-anti), (f) ponte oxo , (g) ponte bidentado e oxo e (h) e (j) arranjos envolvendo quelato e ponte oxo (Nakamoto, 1986)

Esta grande versatilidade em modos de coordenação, apresentado pelos ligantes policarboxilatos, torna difícil a previsibilidade estrutural de redes de coordenação contendo íons metálicos muito volumosos, como os íons lantanídeos, actinídeos e metais de transição pesados, pois apresentam número de coordenação altos e variáveis geometrias de coordenação.

Um ligante que vem ganhado notoriedade é o ácido 1,2,3,4,5,6-banzenoexacarboxílico (figura 6), usualmente chamado de ácido melítico, devido a sua robustez química, versatilidade de modos de coordenação podendo formar ligações cruzadas através de vários centros metálicos e seus seis grupos carboxilatos, devido a possibilidade de utilização como blocos de construção na obtenção de redes de coordenação, pela facilidade de se trabalhar em solução e por sua estabilidade térmica e química. Nos últimos anos, este ligante vem sendo utilizado, com sucesso, na obtenção de redes de coordenação com íons lantanídeos (Rodrigues, Paz et al., 2009) (Han, Fu et al., 2012).

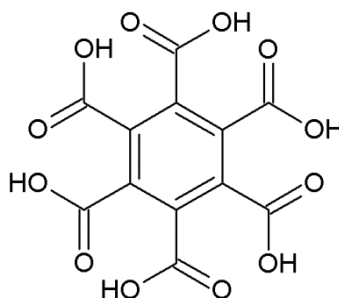


Figura 6: Estrutura plana do ácido 1,2,3,4,5,6-benzenoexacarboxílico (ácido Melítico).

Apesar de o ácido melítico não formar redes metal-orgânicas potencialmente porosas, sua utilização na produção de redes de coordenação tornam-se promissoras, sobretudo, em termos de propriedades fotoluminescentes (Rodrigues, Paz et al., 2009) (Han, Fu et al., 2012).

3.4 Métodos de Síntese de Redes de Coordenação

As condições de síntese com que são submetidos ligante e metal, polaridade do solvente, força iônica do meio, temperatura, pressão e solubilidade, desempenham papéis críticos na composição e na estrutura dos produtos (Ren, Zhang et al., 2011) (de Oliveira, da Silva et al., 2013). Embora técnicas convencionais venham fornecendo bons resultados do ponto de vista da pesquisa básica, esforços tem sido empregados no desenvolvimento de rotas sintéticas e técnicas que permitam a diminuição do tempo de síntese, produção de cristais pequenos e uniformes e alto rendimento (Haque and Jhung, 2011) (Hu, Niu et al., 2012) (Stock and Biswas, 2012) (Wu, Feng et al., 2012) (Lee, Kim et al., 2013).

As técnicas não solvotérmicas (figura7 (a)) constituem as mais tradicionais metodologias de síntese de compostos de coordenação cristalinos. Estas técnicas permitem a obtenção de cristais bem formados com dimensões macroscópicas, mas com dispersão de tamanho de partícula muito grande. A reação ocorre, normalmente, em recipiente aberto e a temperaturas abaixo da temperatura de ebulição do solvente. Neste processo, que pode durar de

horas a semanas, a evaporação do solvente, com consequente aumento da concentração da solução induzem a coordenação do ligante ao íon metálico. As vantagens dessa técnica giram em torno da simplicidade do procedimento e aparato experimental.

Na técnica solvotérmica convencional (figura 7 (b)), aquela que utiliza aquecimento elétrico, a reação ocorre em recipiente fechado, sob pressão autogerada e normalmente em temperaturas acima da temperatura de ebulição do solvente. Além de ser mais rápida, envolvendo horas ou dias, essa técnica tem a vantagem de poder utilizar condições subcríticas e, com isso, obter estruturas que não seriam possíveis em condições ambiente.

A técnica de síntese hidro/solvotérmicas assistida por forno de micro-ondas (figura 7 (c)) permite a obtenção de redes de coordenação em um curto período, seletividade de fase, fácil controle de morfologia e controle do tamanho e da distribuição do tamanho de partícula. Esta técnica consiste em submeter uma mistura contendo os reagentes e solvente, ou mistura de solventes, a um campo elétrico oscilante que se acopla com os momentos de dipolo permanente das moléculas no meio de síntese induzindo rotações moleculares, resultando assim na rápida geração de calor. Os aparelhos de micro-ondas disponíveis no mercado possibilitam o controle de variáveis como potência máxima, temperatura, pressão e agitação.

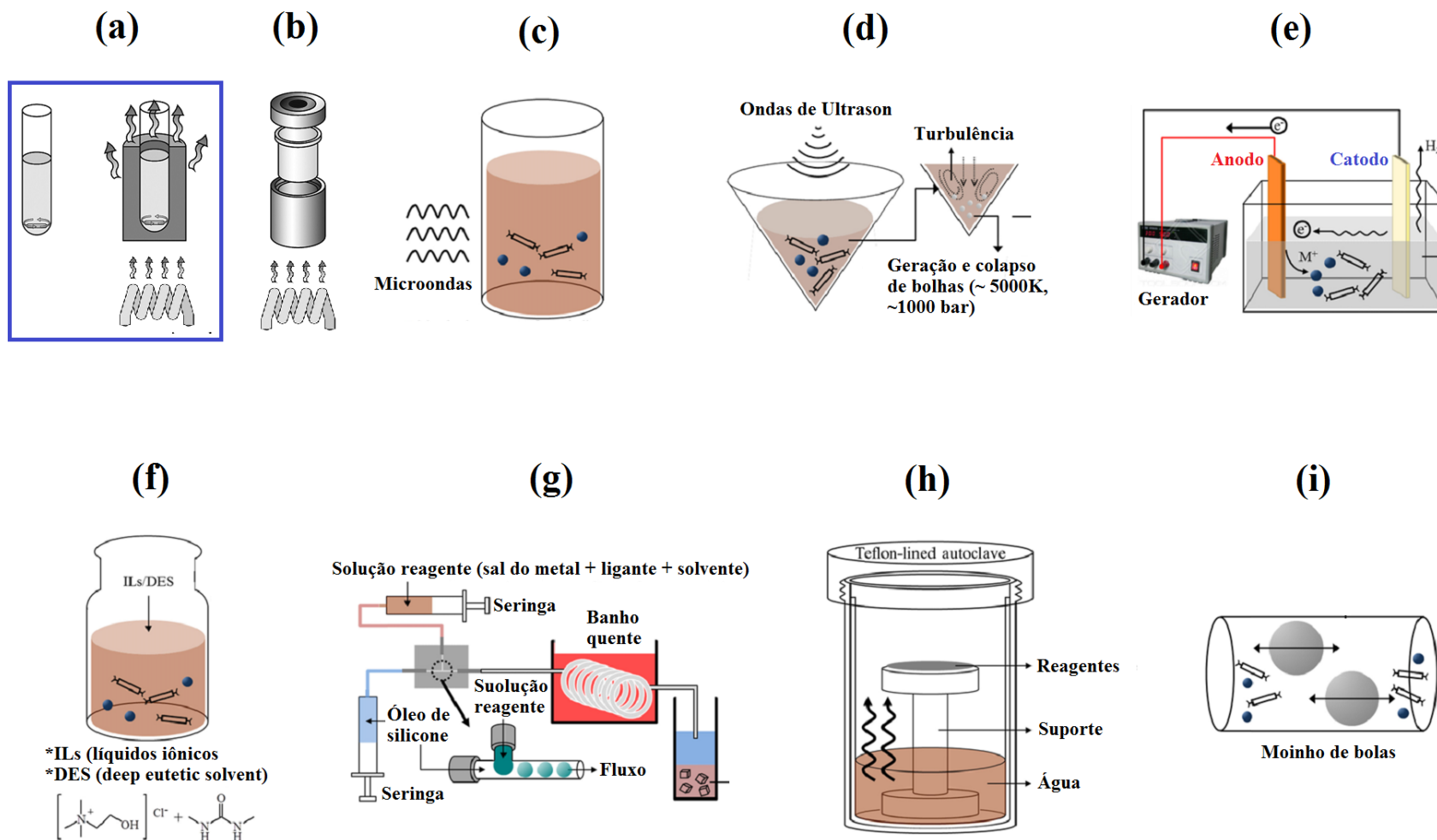


Figura 7: Arranjos esquemáticos de métodos de síntese de redes de coordenação metal-orgânicas empregados atualmente. (a) cristalização aberta, (b) hidrosolvotérmica convencional, (c) solvotérmica assistida por micro-ondas, (d) ultrassom, (e) eletroquímica, (f) ionotérmica, (g) microfluídico, (h) dry-gel conversion e (i) mecanoquímica (Stock and Biswas 2012, Lee, Kim et al., 2013).

A técnica sonoquímica (figura7 (d)), além de permitir a aceleração da nucleação e redução no tempo de síntese, também viabiliza a diminuição e uniformização do tamanho das partículas, em relação à técnica solvotérmicas convencional. Esta técnica consiste em introduzir no meio reacional, uma sonda de ultrassom com potência ajustável. Durante a sonicação, há a formação e colapso de pequenas bolhas na superfície da sonda, produzindo temperaturas locais da ordem de 5000K e pressões da ordem de 1000bar (Tahmasian and Morsali, 2012) (Lee, Kim et al., 2013).

Na síntese de compostos metal-orgânicos pela rota eletroquímica (figura7 (e)), empregando eletrodos ativos, os íons metálicos são fornecidos continuamente através da dissolução anódica e reagem com os ligantes dissolvidos em um meio eletrolítico. A deposição do metal no cátodo é evitada utilizando-se solventes próticos, resultando na geração de hidrogênio. Esta técnica permite um processo contínuo e possibilita o processamento de uma quantidade maior de material.

Recentemente vem-se empregando outras técnicas na preparação de redes de coordenação, com o intuito de aumentar a eficiência no processo de produção, viabilidade industrial e diminuição no tamanho de partícula. O uso de líquido iônico como solvente (técnica ionotémica – figura 7(f)) vem atraindo atenção devido à propriedades únicas desse tipo de composto, como sua pressão de vapor quase zero, excelente solvatação, fácil recuperação e alta estabilidade térmica. Também verificam-se o uso de sistemas de microflúido (figura7 (g)) como processo de preparação rápida. Esta técnica emprega dois líquidos imiscíveis, sendo um deles o meio reacional, e aquecimento. O sistema de conversão gel-seco (*Dry-gel conversion - DGC*) (figura7 (h)) tem sido aplicado na síntese de zeólitas. Entretanto, recentemente foram reportadas as sínteses da ZIF-8 e Fe-MIL-100 por este método(Lee, Kim et al., 2013).

A técnica mecanoquímica (figura7 (i)) emprega a quebra mecânica de ligações intramoleculares por moagem, seguido por uma transformação química. Esta técnica permite

rendimentos quantitativos de partículas pequenas em tempos curtos (10 à 60 minutos). A utilização de pequenas quantidades de solventes às vezes se faz necessário.

Um outro procedimento que vem ganhando força é a utilização de direcionadores estruturais (*template*) na obtenção de redes de coordenação (Chandra, Kasture et al., 2008) (Zhang, Peng et al., 2010). Com esta metodologia, consegue-se controlar a morfologia externa e interna dos materiais, induzir o crescimento em determinados eixos cristalográficos e controle de tamanho de partícula (Yang, Qiu et al., 2013).

3.5 Aplicações das Redes de Coordenação Metal-Orgânicas

Devido a características como porosidade, alta área superficial e estabilidade térmica, que são resultantes da natureza do íon metálico, do ligante e decorrentes da interação entre eles, as principais aplicações das redes de coordenação giram em torno destas características.

A figura 8 apresenta alguns mecanismos e interações relevantes envolvidos em algumas aplicações das redes de coordenação metal-orgânicas, sobretudo quando se fala de adsorção e liberação de materiais.

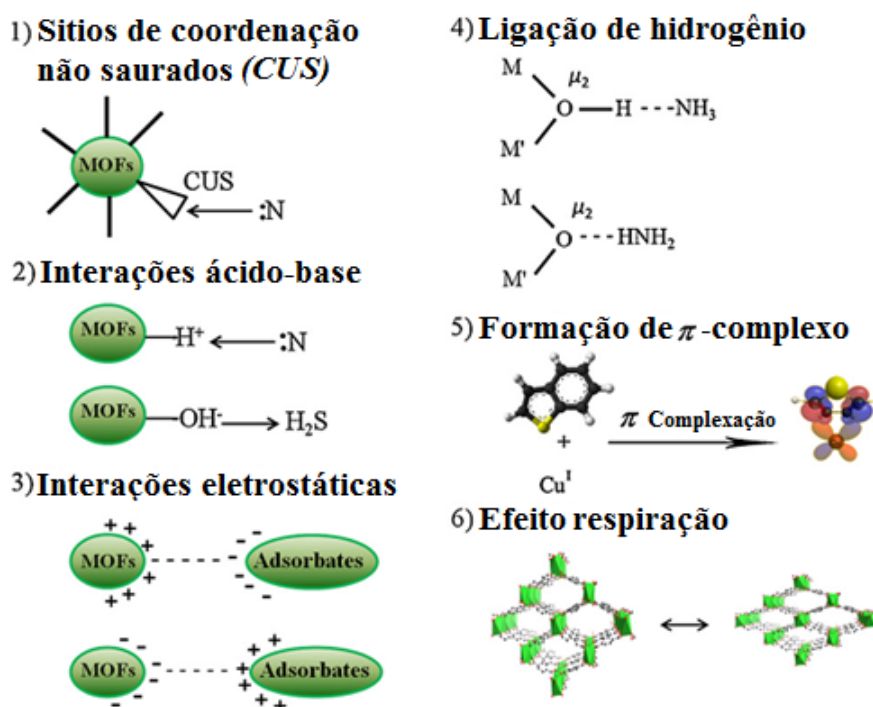


Figura 8: Mecanismos e interações envolvidos em algumas aplicações das redes de coordenação metal-orgânicas (Khan, Hasan et al., 2013).

A figura 9 traz um panorama geral das principais aplicações relacionadas com interações nas cavidades das redes de coordenação metal-orgânicas. O expressivo número de trabalhos relacionados a processos dessa natureza vem motivando o desenvolvimento métodos computacionais, inclusive em nosso grupo de pesquisa, para auxiliar na elucidação dos mecanismos envolvidos nestes processos (Getman, Bae et al., 2011) (Zhou, Long et al., 2012). Com o desenvolvimento desta área, espera-se que seja possível realizar a predição, por exemplo, da afinidade de um dado adsorvente metal-orgânico (uma MOF) com um fármaco, sem que seja necessária a realização prévia de experimentos. Snurr e colaboradores são os pioneiros na simulação de adsorção de hidrogênio e acetileno em MOFs (Zhou, Long et al., 2012).

Além de aplicações relacionadas com adsorção, como armazenamento, estocagem e separação de gás (Li, Sculley et al., 2011) (Suh, Park et al., 2011) (Sumida, Rogow et al., 2011)

(Wu, Gong et al., 2012), verificam-se ainda trabalhos envolvendo aplicações biomédicas, como a geração de imagem, adsorção e liberação de fármacos, entre outras (Horcajada, Gref et al., 2011). Em eletroquímica, pode-se citar o uso de redes metal-orgânicas como eletrodos de bateria e revestimento para proteção contra corrosão (Morozan and Jaouen, 2012).

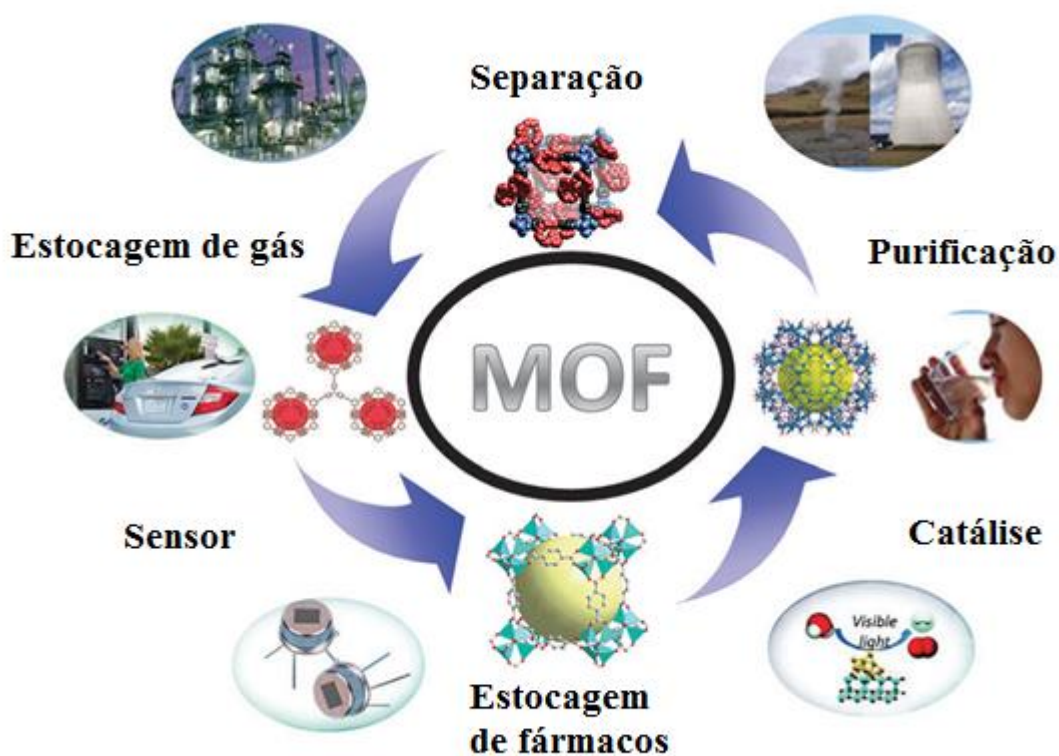


Figura 9: Potenciais aplicações mais difundidas das redes de coordenação metal-orgânicas porosas (Chaemchuen, Kabir et al., 2013).

Em relação ao armazenamento e separação de gases, a estrutura do ligante (presença ou não de grupos funcionais livres) tem um papel secundário. Contudo, o volume interno, abertura das cavidades (poros), estabilidade térmica e a existência de sítios metálicos abertos são de extrema relevância. Em decorrência destes fatos, a proteção destes sítios e produção de materiais $M@MOF$ (M = Metal, normalmente na forma de nanopartícula) vem ganhando destaque (Esken, Zhang et al. 2009, Ke, Qiu et al. 2012, Yang, Li et al. 2013). Ainda no campo da adsorção, a estrutura do ligante se torna mais relevante quando se fala na remoção de metais

e compostos orgânicos presentes em efluentes e também em catálise, sobretudo em relação à enantioseletividade catalítica (Kuppler, Timmons et al., 2009) (Yoon, Srirambalaji et al., 2011).

No tocante à utilização de redes metal-orgânica como sensores, a propriedade mais explorada é a fotoluminescência. Normalmente, estes sensores baseiam-se na supressão da fosforescência do ligante ou de íons metálicos, com destaque para os íons lantanídeos trivalentes. Outra característica estudada é a mudança na coloração da rede metal-orgânica, como o trabalho realizado por Long e colaboradores (Kreno, Leong et al., 2011) em que a rede coordenação CoTTB foi colocada em uma coluna de vidro (figura 10 (A)) e fez-se passar, pelo tubo, vapores de HCl, SOCl₂, (COCl)₂ e COCl₂ (figura 10 (B)). Como resultado, verificou-se a mudança de coloração do material, que foi atribuído à mudanças na simetria local e efeitos do campo ligante no íon Co²⁺.

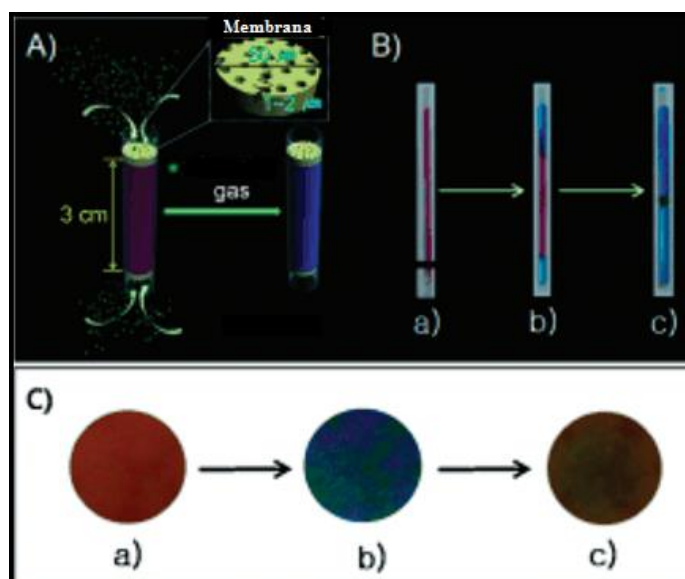


Figura 10: (A) Capilar contendo MOF como sensor de cloro, (B) capilar após (a) cartucho produzido (b) após 10s de exposição e (c) após 30 s de exposição e (C) foto de pellet produzido (a), após exposição a gás fosgênio (b) e após lavagem com solução 100 mM de HBr(c) (Kreno, Leong et al., 2011).

3.6 Lantanídeos, Luminescência e Cor

Os lantanídeos constituem a classe de elementos do bloco f que vão do cério ($Z = 58$) ao Lutécio ($Z = 71$). No entanto, são admitidos nesta série os elementos scândio ($Z = 21$), ítrio ($Z = 39$) e lantânio ($Z = 57$) do grupo 3 da tabela periódica. Embora tenham estados de oxidação variável, o mais comum e mais estudado é o +3. Seus íons trivalentes apresentam bandas muito finas de absorção e de emissão, que serão chamadas daqui em diante de linhas. A primeira observação destas linhas é atribuída a Becquerel (1906), mas a explicação foi dada inicialmente, por Bethe, Kramers e o próprio Bequerel por volta de 1930. Eles sugeriram que a origem das linhas eram devido a transições eletrônicas no interior das configurações 4f (transições $f-f$) (Werts 2000, Wybourne, 2004).

3.6.1 Os Íons Lantanídeos trivalentes (Ln^{3+})

Nos íons trivalentes Ln^{3+} os elétrons dos orbitais 4f são os mais energéticos (ver tabela 1). À medida que o número atômico vai aumentando na série, elétrons vão sendo adicionados a orbitais deste subnível (ver tabela 1) e não aos orbitais dos subníveis mais externos 5s e 5p ,camada de valência, por que estão totalmente preenchidos e são mais externos (ver figura 12). Por este motivo, os raios atômicos e iônicos dos Ln^{3+} diminuem com o aumento da carga nuclear (ver figura 11). Este efeito é chamado de contração lantanídica.

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos lantanídeos e seus íons trivalentes (Huang, 2010).

Z	Element	Configurações eletrônica dos átomos neutros					Configurações eletrônica dos íons trivalentes
		4f	5s	5p	5d	6s	
57	La	0	2	6	1	2	[Xe]4f ⁰
58	Ce	1	2	6	1	2	[Xe]4f ¹
59	Pr	3	2	6		2	[Xe]4f ²
60	Nd	4	2	6		2	[Xe]4f ³
61	Pm	5	2	6		2	[Xe]4f ⁴
62	Sm	6	2	6		2	[Xe]4f ⁵
63	Eu	7	2	6		2	[Xe]4f ⁶
64	Gd	7	2	6	1	2	[Xe]4f ⁷
65	Tb	9	2	6		2	[Xe]4f ⁸
66	Dy	10	2	6		2	[Xe]4f ⁹
67	Ho	11	2	6		2	[Xe]4f ¹⁰
68	Er	12	2	6		2	[Xe]4f ¹¹
69	Tm	13	2	6		2	[Xe]4f ¹²
70	Yb	14	2	6		2	[Xe]4f ¹³
71	Lu	14	2	6	1	2	[Xe]4f ¹⁴
		3d	4s	4p	4d	5s	
21	Sc	1	2				[Ar]
39	Y	10	2	6	1	2	[Kr]

Os comportamentos anormais observadas nos raios atômicos para elementos Ce Eu e Yb, mas não para seus íons, se deve a efeitos de ligação química no metal.

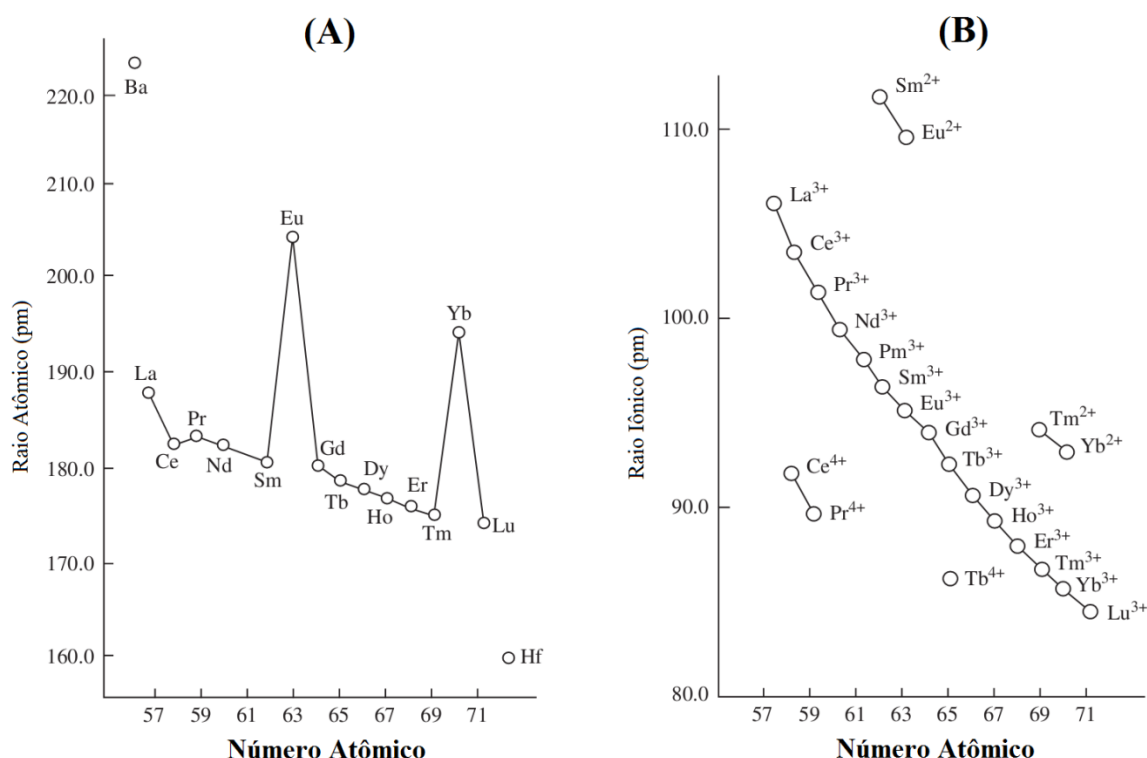


Figura 11: Relações dos raios atômicos (A) e iônico (B) com os números atômicos dos lantanídeos (Huang, 2010).

A partir da distribuição radial para o quadrado das funções de onda dos elétrons 4f, 5s e 5p do íon Pr^{3+} (figura 12), verifica-se que os elétrons 4f estão protegidos (blindados) do ambiente externo ao átomo, pelos subníveis 5s e 5p ocupados. As propriedades espectroscópicas dos íons de metais de um modo geral, estão fortemente relacionadas com os elétrons da camada de valência. Estas propriedades nos íons lantanídeos trivalentes, no entanto, estão relacionadas aos elétrons nos subníveis 4f, e estes por sua vez, sofrem pouca influência do ambiente externo, resultando no comportamento quase atômico para as transições eletrônicas, explicando as linhas finas de absorção e de emissão ao invés de bandas largas, comumente apresentadas por compostos orgânicos e íons de metais de transição, por exemplo.

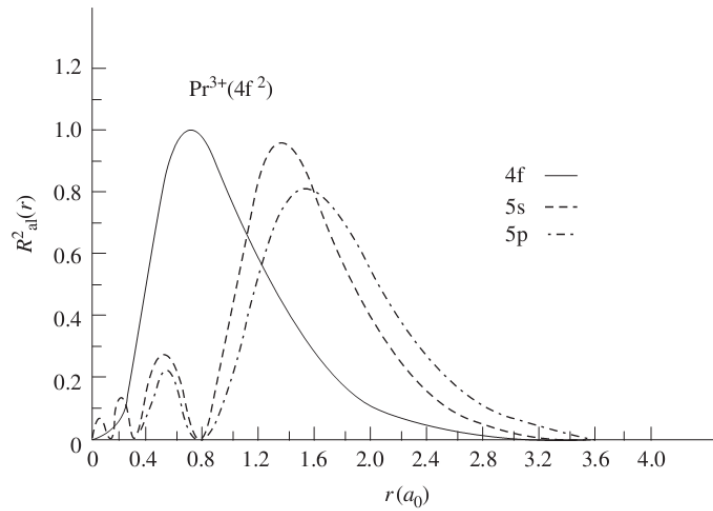


Figura 12: Função de distribuição radial dos elétrons nos subníveis 4f, 5s, 5p do íon Pr^{3+} (Cotton, 2007).

Embora o ambiente externo tenha pouca interação com os elétrons dos orbitais 4f, nos íons Ln^{3+} , as ações de interações intra-atômicas, do campo ligante e da simetria local do íon, estão intimamente relacionadas com a observação e a intensidade de transições eletrônicas dentro de configurações $4f^n$.

A interação de maior relevância, em termos de magnitude, é devido o hamiltoniano do campo central (H_o) (ver figura 13). Essa interação fornece as energias dos baricentros das configurações e dá origem a outras interações, como a repulsão coulombiana inter eletrônica (H_c) e o acoplamento spin-órbita (H_{so}). A repulsão coulombiana entre os elétrons, é mais forte que a interação spin-órbita (ver figura 13) e é responsável pelos acoplamentos independentes dos momentos de spin e angular orbital, dando origem aos níveis eletrônicos ^{2S+1}L , em que L é o momento angular orbital total e S é o momento de spin total. No acoplamento spin-órbita, também chamado de acoplamento L-S ou Russel-Saunders, tem-se o acoplamento do momento de spin total (S) com o momento angular orbital total (L), dando origem ao momento angular total J e, consequentemente, aos níveis $^{2S+1}L_J$. Esse acoplamento faz com que as regras de seleção em L e S tornem-se menos restritivas e possam ser violadas.

Em simetria esférica, os estados eletrônicos apresentam paridade bem definida e as transições intraconfiguracionais $f-f$ não podem ocorrer pelo mecanismo de dipolo elétrico. No entanto, a influência de um campo ligante e da simetria local do íon Ln^{3+} (ausência de centro de inversão) leva a uma pequena mistura entre estados eletrônicos com paridades opostas.

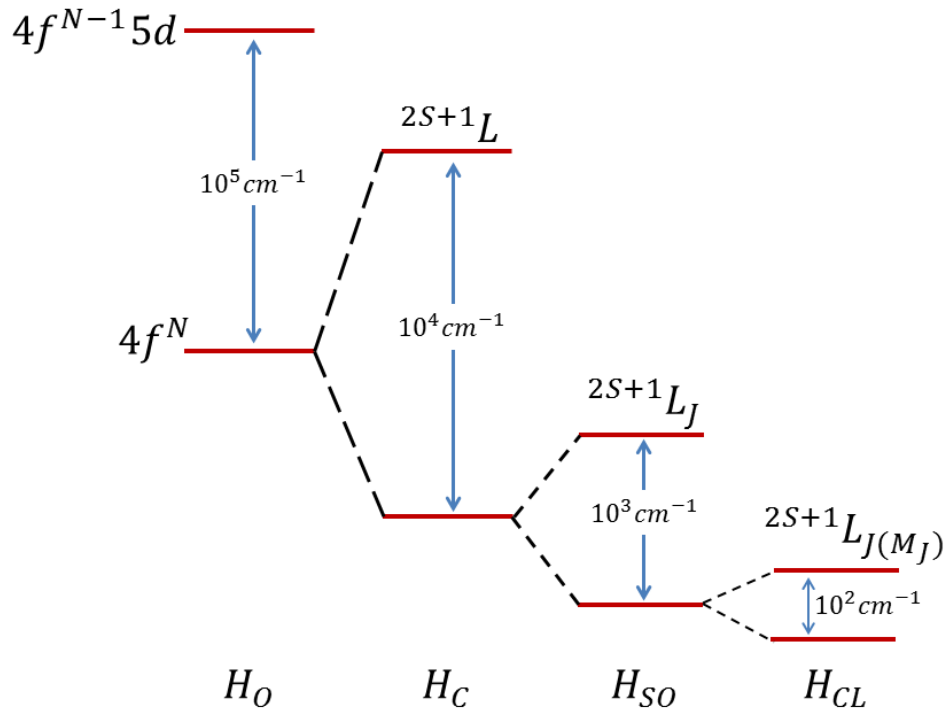


Figura 13: Representação geral das principais interações intra-atômicas e com o campo ligante para compostos contendo íons lantanídeo (da Luz et al., 2014).

Essa pequena mistura, promovida pela parte ímpar do hamiltoniano do campo ligante, é responsável por tornar as regras de seleção de Laporte menos restritivas e viabilizam transições eletrônicas pelo chamado mecanismo de dipolo elétrico forçado (Judd e Ofelt – 1962). Entretanto, há casos em que mesmo com a mistura promovida pelo campo ligante, os estados resultantes continuam com paridade bem definida e as transições $f-f$ não ocorrem pelo mecanismo de dipolo elétrico. Isto acontece quando o íon se encontra em um ambiente cuja simetria apresenta centro de inversão. A observação de transições eletrônicas por este

mecanismo só seria possível se houvessem pequenas distorções, temporárias (efeitos vibracionais) ou fixas (efeitos estruturais), no ambiente ao redor do íon em direção a simetrias mais baixas. A figura 14 apresenta as correlações entre os 32 grupos de simetria, que pode ser utilizada para prever as direções de possíveis distorções na simetria local do íon, em conjunto com os resultados obtidos no estudo de fotoluminescência.

Além do mecanismo de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético e mecanismos vibrônicos, efeitos devido a polarização do ligante pode dar origem a outro mecanismo, o chamado acoplamento dinâmico (Jørgensen e Judd – 1964).

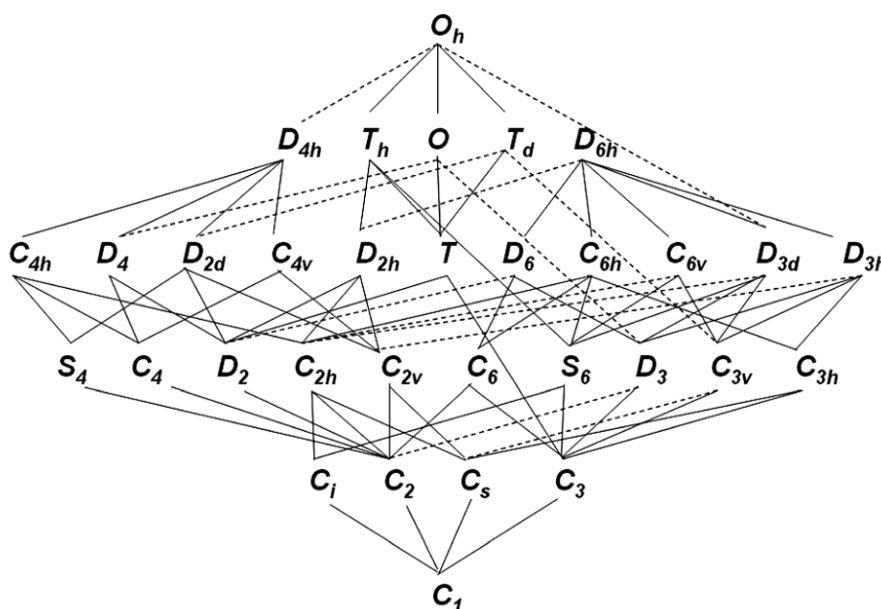


Figura 14: Regras de correlação entre os 32 grupo pontuais de simetria (Reisfeld, Zigansky et al., 2004).

Dentre os íons lantanídeos, o európio é o mais utilizado em estudos estruturais, pois seu primeiro estado excitado (5D_0) é não-degenerado^{iv} e o campo ligante não consegue dividi-lo (Bünzli and Eliseeva, 2011), tornando possível fazer a atribuição da simetria local do íon com base na presença ou não de cada transição e no número de linhas associada a cada uma (desdobramentos starks). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, mecanismo de dipolo elétrico, é normalmente mais intensa quanto menor for a simetria ao redor do íon Eu^{3+} . A razão das

intensidades integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ / $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (I_{02}/I_{01}) fornecem informações sobre a simetria local do íon, pois a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocorre pelo mecanismo de dipolo magnético e sua intensidade é aproximadamente constante. Logo, quanto maior for o valor da razão (I_{02}/I_{01}), menor deverá ser a simetria ao redor do íon Eu^{3+} (Binnemans, Van Deun et al. ,2000) (Bunzli and Piguet, 2005). A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, também fornece informações valiosas com relação à simetria ao redor do íon. De acordo com as regras de seleção para transições pelo mecanismo de dipolo elétrico, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é induzida pela mistura de Js através do campo ligante, e está presente no espectro de emissão em compostos cujo íon está em um ambiente com simetria C_s , C_1 , C_n ou C_{nv} ($n= 2, 3, 4$ e 6) (Bunzli and Piguet, 2005) (Teotonio, Fett et al., 2008). Com base nestas relações, e nos dados da tabela 2, pode-se prever, de maneira aproximada, a simetria local do íon Eu^{3+} .

^{iv} A degenerescência máxima de um estado com momento angular total J é dado por $(2J+1)$

Tabela 2: Linhas teoricamente permitidas para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 \text{ a } 6$) de íons Eu^{3+} nos 32 grupos pontuais de simetria (Hänninen and Härmä, 2011).

Simetria Local	Grupo pontual	Número de linhas permitidas para transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$						
		$J = 0$	1	2	3	4	5	6
Triclínico	C_1	1	3	5	7	9	11	13
	C_i	0	3	0	0	0	0	0
Monoclínico	C_s	1	3	5	7	9	11	13
	C_2	1	3	5	7	9	11	13
	C_{2h}	0	3	0	0	0	0	0
Ortorômbico	C_{2v}	1	3	4	5	7	8	10
	D_2	0	3	3	6	6	9	9
	D_{2h}	0	3	0	0	0	0	0
Tetragonal	C_4	1	2	2	3	5	6	6
	C_{4v}	1	2	2	2	4	4	5
	S_4	0	2	3	4	4	5	7
	D_{2d}	0	2	2	3	3	4	5
	D_4	0	2	1	3	3	5	4
	C_{4h}	0	2	0	0	0	0	0
	D_{4h}	0	2	0	0	0	0	0
Trigonal	C_3	1	2	3	5	6	7	9
	C_{3v}	1	2	3	3	5	5	7
	D_3	0	2	2	4	4	6	6
	D_{3d}	0	2	0	0	0	0	0
	S_6	0	2	0	0	0	0	0
Hexagonal	C_6	1	2	2	2	2	3	5
	C_{6v}	1	2	2	1	2	2	4
	D_6	0	2	1	2	1	3	3
	C_{3h}	0	2	1	3	4	4	4
	D_{3h}	0	2	1	2	3	3	3
	C_{6h}	0	2	0	0	0	0	0
	D_{6h}	0	2	0	0	0	0	0
Cúbico	T	0	1	1	2	2	3	3
	T_d	0	1	1	1	1	1	2
	T_h	0	1	0	0	0	0	0
	O	0	1	0	1	1	2	1
	O_h	0	1	0	0	0	0	0

3.6.2 Conversões Energéticas em Sistemas Contendo íons Ln^{3+}

Por volta de 1940, as emissões dos compostos contendo íons terras raras despertou grande interesse devido a seu potencial de aplicações em óptica de comunicação, produção de telas luminescentes e sensores. A dificuldade girava em torno do baixo coeficiente de absorção molar dos íons Ln^{3+} , tipicamente $< 1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, devido às transições eletrônicas $f-f$ envolverem estados de mesma paridade e serem proibidas pela regra de seleção de Laporte. Para melhorar a absorção dos íons Ln^{3+} , tem-se utilizado compostos orgânicos, com cromóforos aromáticos, coordenados a estes íons. Esses compostos orgânicos apresentam uma alta absorvidade molar e atuam como sensibilizador do íon Ln^{3+} (efeito antena) aumentando a eficiência na conversão energética por parte do íon terra rara trivalente (Latva, Takalo et al., 1997) (Teotonio, Fett et al., 2008) (Armélao, Quici et al., 2010).

3.6.2.1 Transferência de Energia Intramolecular: Ligante Orgânico $\leftrightarrow$ Íon Ln^{3+}

Em sistemas moleculares contendo íons terras raras coordenados a ligantes orgânicos, a eficiência na sensibilização^v do íon através do ligante depende de fatores como: a) energia do estado tripleto do ligante, b) energia da banda de transferência de carga ligante-metal e c) taxa de desativação dos estados excitados por processos não-radiativos vibracionais e multi-fonon d) taxa de desativação do estado excitado por processos radiativos (Bünzli and Eliseeva, 2011).

O diagrama da figura 16 mostra os principais estados eletrônicos e processos envolvidos na sensibilização dos íons terras raras em complexos contendo compostos orgânicos como ligantes. Como processo inicial, tem-se a absorção de energia a partir do estado fundamental $^1\text{S}_0$ do ligante. Esta absorção pode resultar no estado excitado $^1\text{S}_1$, $^1\text{S}_2$ ou ILCT, dependendo da energia da radiação absorvida. Se o estado excitado for o $^1\text{S}_2$, podem ocorrer dois processos

subsequentes: i) relaxação não-radiativa^{vi} para o estado 1S_1 , chamada de conversão interna, ou ii) relaxação não-radiativa para um dado nível excitado do Ln^{3+} .

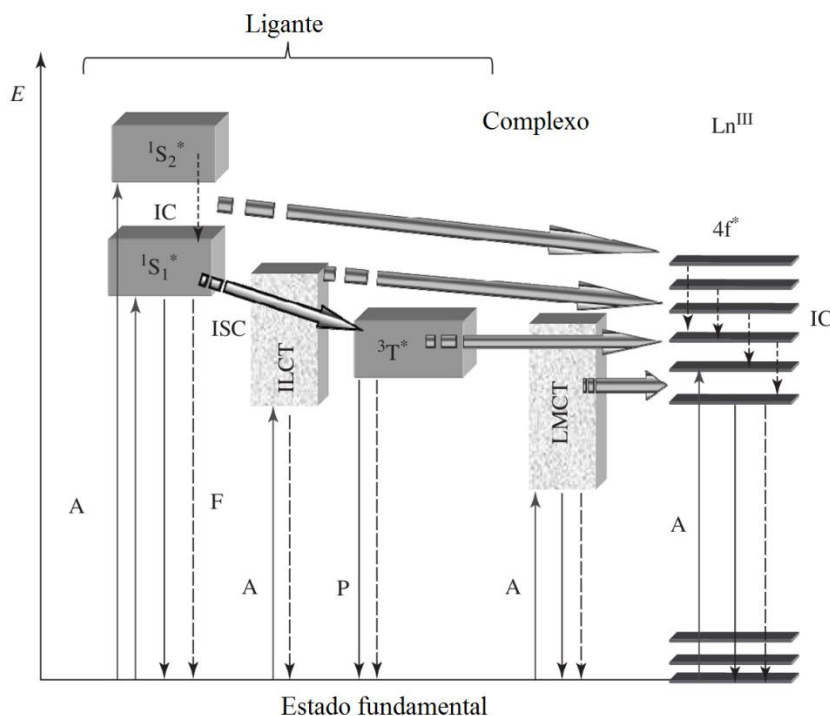


Figura 15: Representação esquemática das absorções, migrações, emissões e desativações não radiativas em complexos contendo íons Ln^{3+} . (Bünzli and Eliseeva, 2011)

^v Sensibilização, é o termo empregado para descrever o processo de transferência de energia não radiativamente, sem emissão de fótons por uma espécie doadora e absorção destes fótons por uma espécie receptora. Em um composto de coordenação o ligante orgânico normalmente comporta-se como o doador e o íon metálico como aceitador (ou receptor).

^{vi} O termo relaxação, ou decaimento não radiativo, é empregado para descrever processos de relaxação de estados eletrônicos excitados, em compostos orgânicos ou inorgânicos, sem a emissão de radiação eletromagnética. Estes processos podem ocorrer através de vibrações moleculares (normalmente devido a ligações C-H, N-H e O-H), mecanismos multi-fonon ou choque entre moléculas.(Beeby, M. Clarkson et al., 1999).

Se o estado eletrônico excitado diretamente, ou através do 1S_2 , for o 1S_1 . Este estado pode transferir energia diretamente para um estado eletrônico excitado do íon Ln^{3+} , pode decair para o estado fundamental (1S_0) por processos não-radiativo ou radiativo^{vii} (fluorescência^{viii}) ou pode transferir energia para o estado $^3T^*$. Esta última conversão energética é chamada de cruzamento interisitemas (ISC) e por envolver estados com paridades opostas, ela é proibida, mas pode ocorrer devido a efeitos de simetria. O estado excitado $^3T^*$ pode transferir energia por processos não-radiativos para o Ln^{3+} ou decair para o estado fundamental de forma radiativa (fosforescência^{ix}) ou não-radiativamente.

Os dois últimos processos envolvidos na sensibilização do íon terra rara são a excitação direta nas bandas de transferência de carga intra-ligante ou ligante-metal. Estas, por sua vez podem ser desativadas por processos não radiativos ou transferir energia para o Ln^{3+} .

Através do esquema da figura 16, verifica-se que a presença do ligante orgânico e suas interações com o íon terra rara viabilizam inúmeras possibilidades de sensibilização, além da excitação direta no íon Ln^{3+} . Dessa forma, dependendo do estado excitado que o íon Ln^{3+} se encontrar, pode haver decaimentos não radiativos até o nível emissor e a partir dele a desativação radiativa (fosforescência) ou não radiativa.

^{vii} O termo relaxação, ou decaimento radiativo, é empregado para descrever processos de relaxação de estados eletrônicos excitados, em compostos orgânicos ou inorgânicos, que resulte na emissão de ondas eletromagnéticas.(Bunzli and Piguet, 2005).

^{viii} O termo fluorescência é empregado para descrever processos eletrônicos radiativos entre estados com mesma multiplicidade de spin, como por exemplo, as transições: $^1S_1 \rightarrow ^1S_0$, em um compostos orgânico, e $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ em um complexo de Yb.(Bunzli and Piguet, 2005).

^{ix} O termo fosforescência é empregado para descrever processos eletrônicos radiativos entre estados com multiplicidade de spin diferentes, como por exemplo, as transições: $^3T_1 \rightarrow ^1S_0$, em um compostos orgânico, e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em um complexo de Eu.(Bunzli and Piguet, 2005).

Um critério energético para que qualquer um dos estados excitados apresentados na figura 16 possa transferir energia eficientemente para um dado nível excitado do íon Ln^{3+} , é que eles estejam em condição de ressonância. Estudos mostram que, por terem energias muito altas, os estados singletos não transferem energia eficientemente para o íon Ln^{3+} . É bem difundido que o estado tripleto confere o principal canal de transferência de energia para o íon Ln^{3+} (Latva, Takalo et al., 1997). Adicionalmente, verifica-se que estas observações nortearam o desenvolvimento de pesquisas que buscavam o design de ligantes bons sensibilizadores (Ramya, Sharma et al., 2012).

Se algum desses níveis excitados do ligante estiver abaixo do nível emissor do íon terra rara, dependendo da interação, ele pode fornecer uma alta taxa na desativação do estado excitado do íon Ln^{3+} por processos não-radiativos (retrotransferência). Nas últimas décadas, vêm-se relatando a importância das bandas de transferência de carga, sobretudo na desativação do estado excitado do íon terra rara por processos não-radiativos (Bunzli and Piguet, 2005) (Malta, 2008). Tem-se que, se a banda de transferência de carga tiver energias tipicamente $\geq 40000 \text{ cm}^{-1}$, ele atuará como um eficiente sensibilizador. Por outro lado, se tiver energias tipicamente $\leq 25000 \text{ cm}^{-1}$, a luminescência do íon deverá ser significativamente suprimida (Bunzli and Piguet, 2005).

3.6.2.2 *Transferência de energia entre íons Ln^{3+} (íon-íon)*

Nas últimas décadas vem-se desenvolvendo materiais contendo íon Ln^{3+} de mais de um elemento químico, com o intuito de se obter sistemas emissores de luz em uma ampla faixa espectral, normalmente do visível ao infravermelho. Comumente se utilizam os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} , como geradores de cores de fotoluminescência tricromáticas básicas, em dispositivos luminescentes e displays (Bunzli and Piguet, 2005).

Alternativamente se emprega o íon La^{3+} ou Gd^{3+} para a utilização da fosforescência do ligante como gerador da componente azul. Em sistemas mistos, o controle da cor de fotoluminescência é feito através do controle da razão estequiométrica entre os íons. Entretanto, a sintonização da cor através da excitação é restrita (Kerbellec, Kustaryono et al., 2009) (Liu, Wu et al., 2013). A transferência de energia entre os íons lantanídeos em um sistema misto surge como um fator limitante na habilidade de emissão independente.

Os principais canais de transferência de energia entre o ligante e os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , bem com os decaimentos radiativos de ambos, estão representados na figura 16. Verifica-se que a proximidade dos níveis emissores do Eu^{3+} ($^5D_0 \sim 16300 \text{ cm}^{-1}$) e Tb^{3+} ($^5D_4 \sim 18.350 \text{ cm}^{-1}$) viabilizam a transferência de energia entre os íons. Neste caso, a transferência ocorre do íon Tb^{3+} (doador) para o íon Eu^{3+} (aceitador) devido às energias relativas dos seus níveis emissores. Compostos contendo íons Gd^{3+} são utilizados em sistemas para a obtenção da emissão no azul, devido a diferença de energia entre o primeiro estado emissor ($^6P_{7/2}$) e o estado fundamental ($^8S_{7/2}$) deste íon ($\Delta E = 32.200 \text{ cm}^{-1}$) estar tipicamente acima do estado tripleto do ligante.

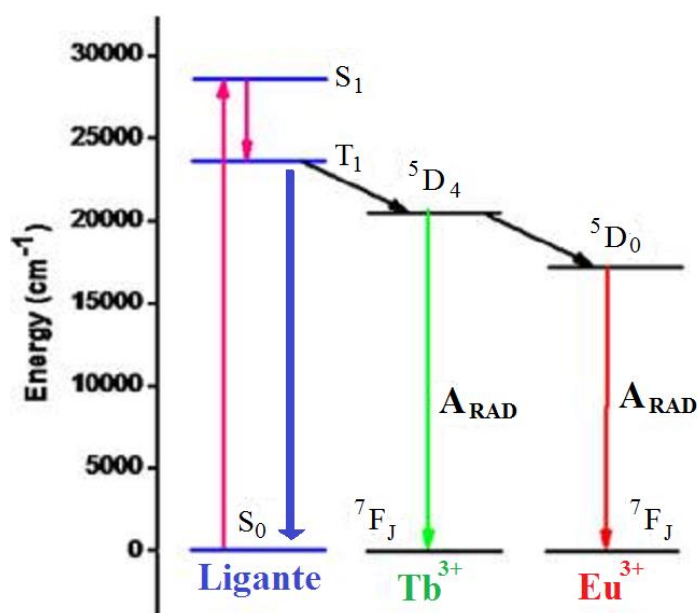


Figura 16: Representação esquemática dos mecanismos de transferência de energia em um sistema multimetal (Ramya, Sharma et al., 2012).

Além da diminuição da intensidade das linhas de emissão do íon Tb^{3+} , em um sistema misto Eu:Tb . O tempo de vida de emissão no composto, representa uma importante ferramenta na descrição da amplitude de transferência de energia entre estes íons. Normalmente, observa-se o aumento no tempo de vida de fosforescência do íon Eu^{3+} (aceitador) e diminuição no tempo de vida de fosforescência do íon Tb^{3+} (doador), em relação aos compostos contendo apenas cada um dos íons.

A regra de seleção de Laporte regula as transições eletrônicas pelo mecanismo de dipolo elétrico. Determina que transições por dipolo elétrico só são permitidas entre estados eletrônicos com paridades opostas.

Experimentalmente, pode-se estimar as taxa (k_{ET}) e eficiência (η_{ET}) na transferência de energia, sem discriminar o mecanismo, através das equações (1) e (2), respectivamente (Rodrigues, Dutra et al., 2012).

$$k_{ET} = \tau_1^{-1} - \tau_0^{-1} \quad \text{Equação 1}$$

$$\eta_{ET} = \frac{\tau_1^{-1} - \tau_0^{-1}}{\tau_0^{-1}} \quad \text{Equação 2}$$

Nestas equações, τ_1^{-1} e τ_0^{-1} são os tempos de vida do doador na presença e na ausência do aceitador, respectivamente (Ramya, Sharma et al., 2012).

Sistemas compostos por misturas de nanopartículas dopadas com íons Ln^{3+} diferentes (normalmente Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}) em cada componente individual da mistura vêm sendo empregados na obtenção de sistemas fluorescentes *full colour* (Sun, Bai et al., 2012). Também se tem reportado a utilização de nanopartículas com estruturas multicamadas, contendo em cada camada um tipo de íon Ln^{3+} . Verificam-se nestes sistemas que cada camada comporta-se independentemente uma da outra. A grande dificuldade na obtenção de sistemas eficientes destes dispositivos é a supressão da luminescência do quantumdot quando íons terras raras são incorporados (Sun, Bai et al., 2012).

Os processos de relaxação radiativos apresentados até agora, são chamados de descendentes ou *down conversion*, pois envolvem a emissão de radiação eletromagnética com energia menor que a radiação incidente (de excitação). Além deste mecanismo, há uma outra forma de conversão de energia chamado de conversão ascendente ou *Up-Conversion* (Bunzli and Piguet, 2005). Este processo pode envolver uma série de mecanismos de excitação eletrônica, com subsequente emissão de fótons com energia maior que a dos fótons absorvidos.

A figura 17 apresenta um sistema que utiliza tipicamente o mecanismo de absorção de dois fótons por uma espécie (íons Yb^{3+}), para sensibilizar uma segunda espécie (íons Tb^{3+}) por transferência de energia de forma não radiativa. Os íons Tb^{3+} emitem radiação com o dobro da

energia da radiação incidente. No sistema apresentado, os íons Yb^{3+} podem sensibilizar o íon Tb^{3+} de duas maneiras: i) a primeira corresponde ao chamado efeito cooperativo, onde dois íons Yb^{3+} absorvem energia e transferem para o íon Tb^{3+} , que por sua vez emite um fóton com aproximadamente o dobro de energia dos fótons incidentes. ii) o segunda, chamado de absorção sequencial em duas etapas, envolve apenas um íon. Neste caso, um íon Yb^{3+} absorve um fóton e antes que volte para o estado fundamental, absorve o segundo e transfere a energia resultante para o íon Tb^{3+} , e estes decaem de forma radiativa para o estado fundamental.

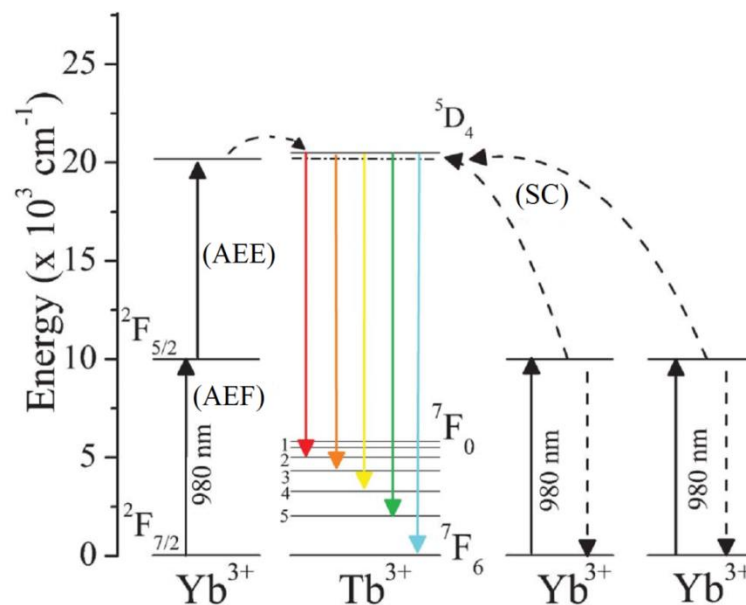


Figura 17: Representação esquemática dos mecanismos e níveis mais relevantes dos íons Yb e Tb com excitação na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ via sensibilização cooperativa (SC) e absorção sequência em duas etapas, onde um fóton é absorvido pelo estado fundamental (AEF) e pelo estado excitado (AEE) dos íons Yb^{3+} (Weber, Terra et al., 2012).

3.6.3 Cor

Normalmente a cor de um dado material está associada a dois processos: A absorção e reflexão, ou a emissão de radiações eletromagnética (luz). O primeiro dá origem à chamada cor pigmento, que resultam de uma mistura subtrativa^x. O segundo dá origem à chamada cor de

fotoluminescência, ou cor luz, que resulta de uma mistura aditiva^{xi}. Entretanto, existem formas de decomposição de cores que incluem outros fenômenos físicos, como interferência e difração, que são responsáveis por exemplo, pela coloração de alguns insetos e pássaros. Este tópico será concentrado nas cores de fotoluminescência.

As cores produzidas a partir da teoria do triestímulo envolvem combinações monoespectrais das cores primárias azul (B), verde (G) e vermelho (R). Dentre os modelos que fazem uso desta teoria, os mais utilizados são os sistemas da Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) e RGB. Neste trabalho só serão discutidos o sistema CIE de 1931 (Schanda, 2007).

No caso do sistema de valores tricromáticos CIE-XYZ, as cores primárias (R, G e B) são representadas por coordenadas, de forma que $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$ codificam funções de representação de cores do padrão CIE de 1931, com valores centrados em 460, 530 e 650 nm (figura 19).

^x A mistura de cores subtrativa é o feito da passagem de luz através de vários filtros.

^{xi} A mistura de cores aditiva é o efeito da projeção de luzes de várias cores no mesmo ponto.

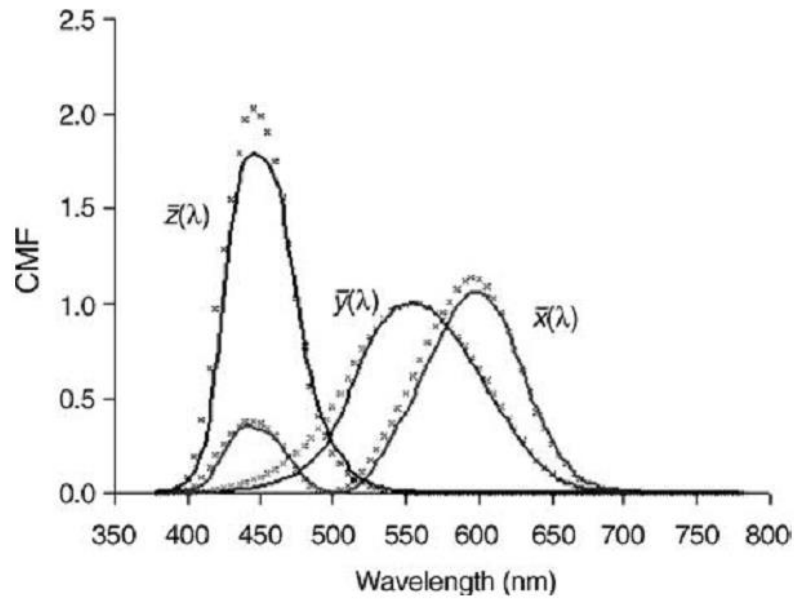


Figura 18: Funções padrão de colorimetria (CMFs) de 1931 da CIE (Schanda, 2007).

O diagrama de cromaticidade (Figura 19) é projeção do plano ($X + Y + Z$) em um plano (X, Y), de coordenadas de cromaticidade ($x; y$), de modo que

$$X = K \int_{380}^{780} \varphi_{\lambda}(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad \text{Equação 3}$$

$$Y = K \int_{380}^{780} \varphi_{\lambda}(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad \text{Equação 4}$$

$$Z = K \int_{380}^{780} \varphi_{\lambda}(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad \text{Equação 5}$$

onde φ_{λ} é uma função de estímulos de cor da luz observada, $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$ são funções de representação de cor, e K é uma constante.

As coordenadas de cromaticidade (x ; y) são relacionadas com X , Y e Z pelas equações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad \text{Equação 6}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad \text{Equação 7}$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad \text{Equação 8}$$

No diagrama de cromaticidade, as cores espectralmente puras (monocromáticas) são definidas nas bordas curvas do diagrama. As cores sobre a linha reta não são puras, são compostas pela mistura aditiva em diferentes proporções de azul e vermelho. As coordenadas do branco (centro do diagrama) são $x = y = z = 1/3$. Para as coordenadas de qualquer cor, a soma $x + y + z = 1$.

O sistema CIE, permite ainda distinguir tom e pureza (saturação) de cor. O tom de uma cor é caracterizado pelo comprimento de onda dominante, enquanto que pureza de cor indica o quão próxima ela está do comprimento de onda dominante.

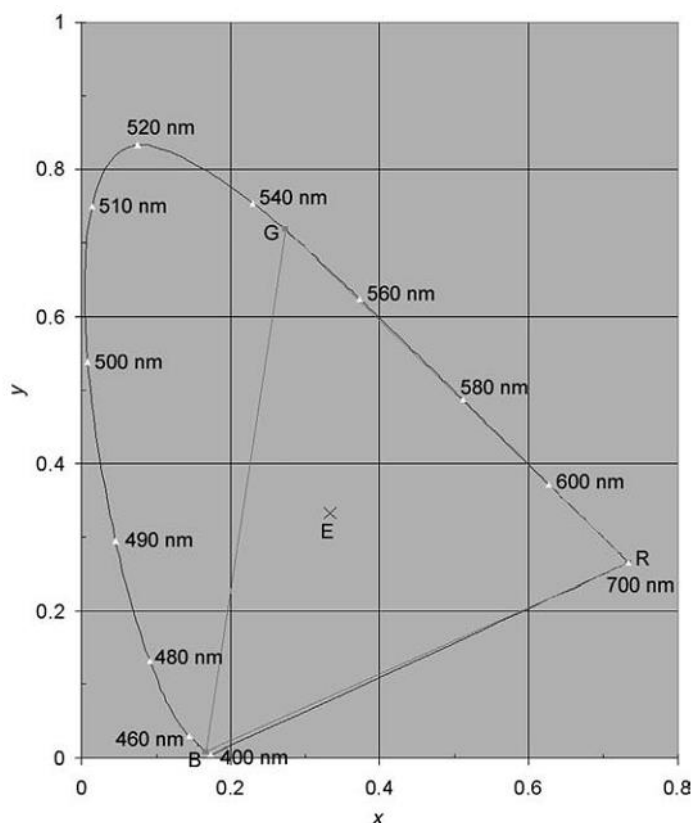


Figura 19: Diagrama de cromaticidade da CIE (1931). O triângulo representa as cores primárias R (laser de He-Ne; 633nm), G (laser de Ar; 514 nm, B (laser de He-Cd; 442nm) definindo o sistema tricromático CIE (Schanda, 2007).

3.7 Epitaxia de Fase Líquida Aplicada à Síntese de MOFs

Na última década, diversos grupos de pesquisa em todo o mundo, vêm investindo esforços na obtenção de filmes finos de redes metal-orgânicas empregando, em muitos casos, substratos funcionalizados (Furukawa, Hirai et al., 2009) (Zacher, Schmid et al., 2011) (Bradshaw, Garai et al., 2012) (Gliemann and Wöll, 2012). A obtenção destas camadas mono ou policristalinas ordenadas vêm sendo realizada por epitaxia em fase líquida, representando assim o estado da arte da técnica para a preparação destes filmes (Liu and Fischer, 2011) (Silvestre, Franzreb et al., 2013).

Basicamente, duas técnicas são empregadas na produção destes filmes: o processo i) top-down e o ii) bottom-up. O primeiro método consiste em dissolver os precursores metálico e orgânico em um reator e aquecê-los a altas temperaturas, para iniciar a formação da rede. Em seguida, a solução é posta em contato com o substrato. Acredita-se que na solução existam íons metálicos, ligantes solvatados e unidades inorgânicas formadas, como as SBUs. Neste caso, não se tem um controle preciso sobre a orientação do crescimento e nem da taxa de nucleação.

A segunda técnica envolve o uso de substratos funcionalizados com compostos orgânicos contendo grupos carboxilatos ou piridínicos livres. Estes grupos foram escolhidos para a funcionalização das superfícies, devido ao grande número de trabalhos publicados relatando o uso de ligantes orgânicos contendo tais funções. A técnica envolve basicamente a imersão do substrato, de forma alternada, em soluções contendo os precursores metálico e orgânico em recipientes separados. O crescimento ocorre camada a camada, mediante lavagens intercaladas para a retirada de possíveis excessos de ligante e íons metálicos, como ilustra o esquema da figura 21.

O termo epitaxia foi introduzido em 1928 por Royer para designar o crescimento orientado de cristais de uma espécie química sobre um substrato. Este crescimento orientado pode ocorrer em fase líquida, solução ou em fusão, ou em fase gasosa do material a ser depositado (Capper and Mauk, 2007).

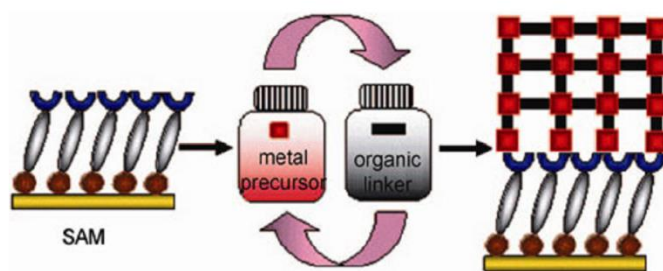


Figura 20: Esquema contendo o passo a passo do processo de crescimento de filmes sobre substrato funcionalizado (Bétard and Fischer, 2011).

Este método de crescimento não se restringe, apenas, a obtenção de filmes de redes de coordenação contendo apenas um tipo de ligante ou íon metálico. Por exemplo, a obtenção de estruturas pilarizadas com o emprego de compostos contendo grupos N-doadores é muito comum (Furukawa, Hirai et al., 2009) (Zacher, Schmid et al., 2011). A Figura 22 ilustra um processo em que dois tipos de íons metálicos e uma mistura de ligantes são empregados na obtenção de um filme heteroestruturado (MOF-on-MOF) em substrato funcionalizado (Liu and Fischer, 2011).

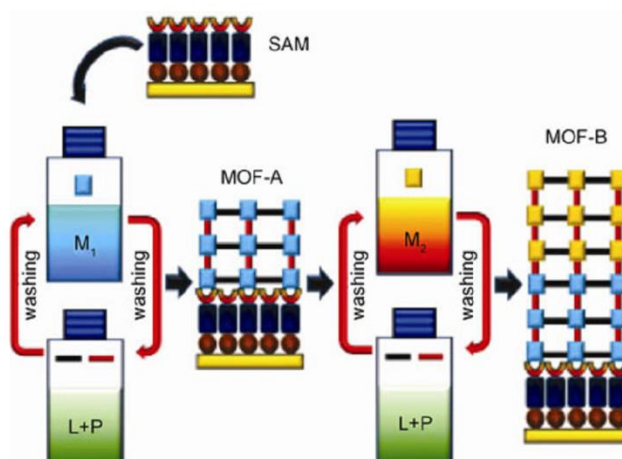


Figura 21: Processo de crescimento de heterocamadas de MOFs, por epitaxia fase líquida em substrato funcionalizado (Liu and Fischer, 2011) M = Metal e L+P = Mistura de ligantes.

Apesar de ser aplicada predominantemente na obtenção de filmes heteroestruturados de redes de coordenação, a epitaxia em fase líquida foi inicialmente aplicada na obtenção de cristais heteroestruturados núcleo@camada (sistema *core-shell*) de MOF e continua sendo empregado para este fim até hoje. A exemplo, tem-se os trabalhos de Matzger e colaboradores (Koh, Wong-Foy et al., 2009) e Jeong e colaboradores (Yoo and Jeong, 2010), que reportaram o crescimento epitaxial de camadas monocristalina de IRMOF-5 sobre monocristais de IRMOF-3 e vice versa, utilizando condições solvotérmicas conforme está ilustrado na figura 23.

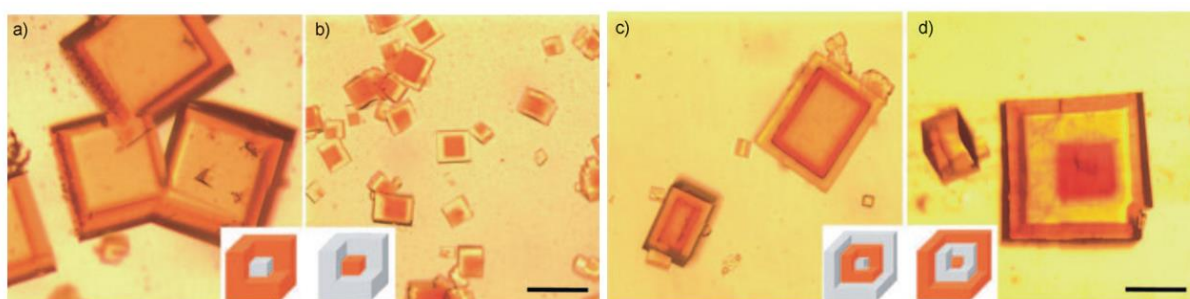


Figura 22: Imagens de microscopia óptica e inset contendo esquema da estrutura interna do cristal obtido por epitaxia de fase líquida, formadas com IRMOF-1 (cinza), IRMOF-3 (laranja). a) IRMOF-3_(camada)@IRMOF-1 (núcleo), b) IRMOF-1_(camada)@IRMOF-3 (núcleo), c) IRMOF-1_(2ª camada)@ IRMOF-3_(1ª camada)@IRMOF-1 (núcleo), d) IRMOF-3_(2ª camada)@ IRMOF-1_(1ª camada)@IRMOF-3 (núcleo) (Yoo and Jeong, 2010).

A obtenção de redes de coordenação heteroestruturadas trazem como vantagem, a possibilidade de obtenção de estruturas com variações de densidade, porosidade, propriedades fotoluminescentes e catalíticas em toda a extensão do material, na direção do crescimento. Com a união de propriedades individuais dos diferentes materiais empregados e a possibilidade de produção de uma membrana com progressiva variação no volume e densidade do poro e características como hidro, lipo e anfifilicidade, não necessariamente nesta ordem, estas heteroestruturas se tornam promissoras, por exemplo, para a separação de gases ou corantes em misturas complexa. Até o momento, estudos vêm apresentando uma alta dependência das

propriedades destes materiais com sua arquitetura (Meilikhov, Furukawa et al., 2013). Outra característica, até aqui não explorada, está relacionado com as propriedades fotoluminescentes.

A obtenção de um sólido heteroestruturado, apresentando propriedades fotoluminescentes diferentes por parte dos centros emissores de cada camada, abre precedentes para aplicações que vão desde a produção de telas luminescentes e eletroluminescentes à dispositivos fotovoltaicos.

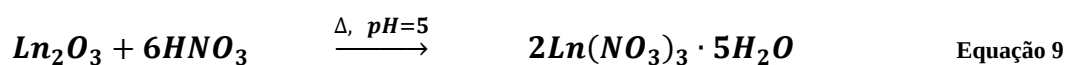
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes ácido 1,2,3,4,5,6-benzenohexacarboxílico ($C_{12}H_6O_{12}$), óxidos de gadolínio (Gd_2O_3), térbio (Tb_2O_3) e európio (Eu_2O_3), e ácido nítrico (HNO_3), ambos de grau analítico e procedência Sigma-Aldrich, foram utilizados sem prévia purificação.

4.2 Preparação dos Nitratos de Lantanídeos

Os nitratos $Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (com $Ln = Eu^{3+}$, Tb^{3+} ou Gd^{3+}), foram obtidos a partir da reação dos respectivos óxidos trivalentes com ácido nítrico (PA) e água destilada, segundo equação química abaixo (equação 9).



Os sais foram preparados em um béquer, no qual pesamos 10 mmol do óxido de lantanídeo e adicionamos água suficiente para cobrir o volume do sólido. O sistema foi submetido à agitação magnética e o ácido nítrico (PA) foi adicionado, em gotas, até que a solução se tornasse límpida.

Em seguida, fomos adicionando água e submetendo o sistema a aquecimento ($\sim 90^\circ C$), com manutenção da agitação, para aumentar do pH mediante a vaporização do excesso de ácido. Quando a solução apresentou pH em torno de 5, a temperatura foi reajustada para $50^\circ C$ e o aquecimento foi mantido até a cristalização total do sal.

4.3 Sínteses

4.3.1 Preparação das redes de coordenação LnMell (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺ ou Gd³⁺)

Em um béquer, foram dissolvidos 0,5 mmol de Ln(NO₃)₃•5H₂O (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺ ou Gd³⁺), e 0,5 mmol de ácido 1,2,3,4,5,6-benzenoexacarboxílico (ácido melítico = H₆Mell) em 5 mL de água, sob agitação magnética. Em seguida, a solução foi transferida para uma placa de petri, fechada com a própria tampa da placa de petri e deixada em repouso por 15 dias. Os cristais obtidos foram lavados com água destilada e com etanol, e a secagem foi feita por evaporação. Assim, foram obtidas as redes de coordenação, 3D, [Gd₂Mell(H₂O)₈]•2H₂O, [Tb₂Mell(H₂O)₈]•2H₂O, [Eu₂Mell(H₂O)₈]•2H₂O, designadas de GdMell= B, TbMell= G e EuMell= R, respectivamente.

4.3.2 Preparação da rede de coordenação Mix-LnMell

A rede de coordenação mista, 3D, [(Eu_xTb_yGd_z)₂Mell(H₂O)₈]•2H₂O (em que x + y + z = 1), designada de Mix-LnMell foi obtida a partir da dissolução de 5/3 mmol de Gd(NO₃)₃•5H₂O, 5/3 mmol de Tb(NO₃)₃•5H₂O, 5/3 mmol de Eu(NO₃)₃•5H₂O e 0,5 mmol de ácido melítico, em um béquer contendo 5 mL de água, empregando-se agitação magnética. Esta solução foi transferida pra uma placa de petri, fechada com a própria tampa da placa de petri e deixada em repouso por 15 dias. Os cristais obtidos foram lavados com água destilada e com etanol, e a secagem foi feita por evaporação.

4.3.3 Preparação dos cristais heteroestruturados RB, RG, GB, RGB, RBG, GBR, GRB, BGR e BRG

A obtenção dos cristais heteroestruturados (núcleo@camada1) RB, RG, GB, (núcleo@camada1@camada2) denominados RGB, RBG, GBR, GRB, BGR e BRG foram

obtidos de acordo com as etapas ilustradas na figura 23. Para facilitar a compreensão do procedimento de síntese destes cristais heteroestruturados, será descrito detalhadamente a preparação de um cristal RGB.

Primeiramente, um cristal de EuMell= R, sintetizado de acordo com o procedimento descrito na subseção 4.3.1, foi colado na ponta de uma agulha hipodérmica de dimensões 30 X 0,7 mm com cola Fix Tudo e auxílio de um microscópio óptico. Em seguida, na tampa desta agulha adicionou-se 60 μ L de uma solução preparada a partir da dissolução de 5 mmol Tb(NO₃)₃•5H₂O e 5 mmol ácido melítico em 5 mL de água. Este sistema de crescimento foi deixado em repouso por três dias para garantir o completo recobrimento do cristal, e após este período, o cristal agora designado de RG foi lavado com água destilada. Posteriormente, preparou-se uma solução a partir da dissolução de 5 mmol Gd(NO₃)₃•5H₂O e 5 mmol ácido melítico em 5 mL de água, transferiu-se uma alíquota de 60 μ L desta solução para outra tampa de agulha, onde o cristal RG foi imerso e deixado em repouso por três dias. Após este período, o cristal agora designado de RGB foi lavado com água destilada e com etanol, e a secagem foi feita por evaporação. Os demais cristais, RBG, GBR, GRB, BGR e BRG, foram obtidos de maneira semelhante, alterando-se apenas o íon lantanídeo presente nas soluções de crescimento das camadas.

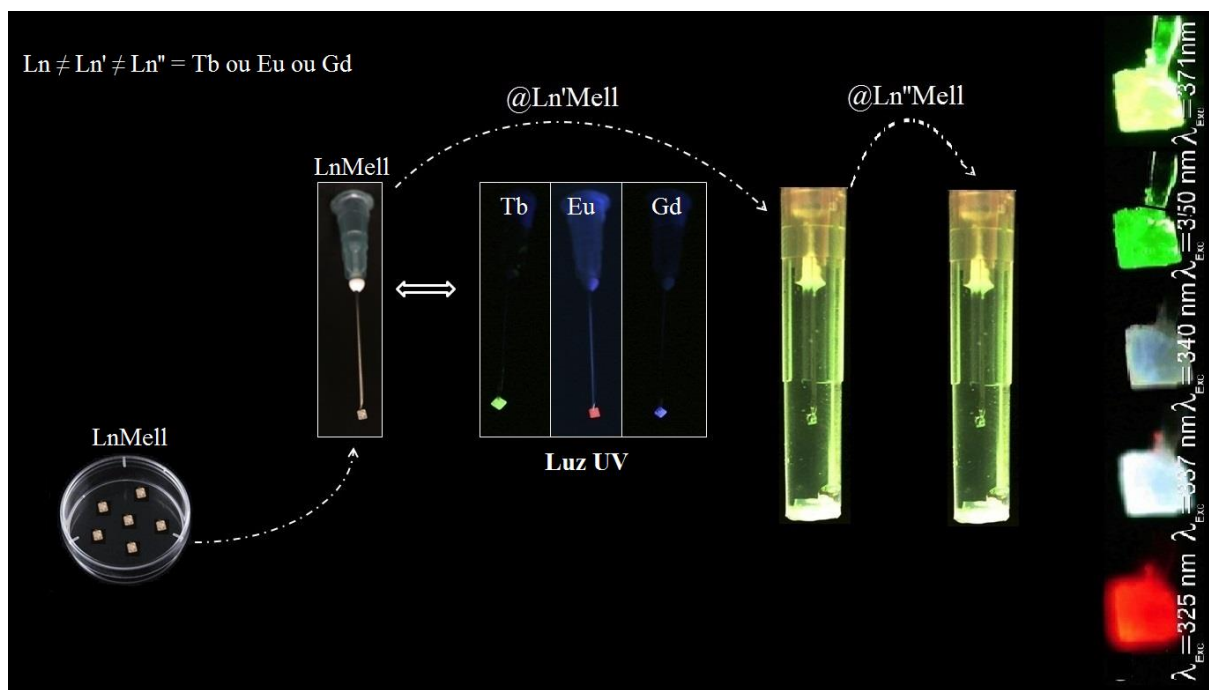


Figura 23: Esquema de obtenção dos cristais heteroestruturados núcleo@camada1@camada2.

4.4 Instrumentação

As instrumentações a seguir, descrevem os principais componentes e parâmetros utilizados nas investigações morfológicas, estruturais e fotofísicas.

4.4.1 Análise Elementar

As análises elementar, CHN, foram realizadas em um analisador Carlo Erba Instrument, modelo EA1110.

4.4.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrômetro FT-IR Brucker, modelo IFS66, no intervalo de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , usando pastilha de KBr.

4.4.3 Difração de Raios X de pó

Os padrões de difração foram medidos em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D8 Advance, com fonte de cobre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), com passo de $0,01^\circ$, tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular (2θ) de $5-50^\circ$.

4.4.4 Análise Termogravimétrica

A avaliação da estabilidade térmica foram feitas, via análise termogravimétrica, em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-60/60H utilizando porta amostra de alumina, fluxo de 50mL/ min de Ar sintético, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C .

4.4.5 Microscopia Óptica de Fluorescência

As imagens de microscopia de fluorescência foram obtidas em um microscópio Olympus, modelo BX51TF, utilizando um filtro de autofluorescência de 330 a 385 nm. As imagens dos cristais R, G e B foram realizadas sem preparação prévia, mas as imagens dos cristais heteroestruturados foram obtidas a partir do corte transversal dos cristais BRG, BGR, e GRB emblocadas em resina Poly/Bed® 812.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

4.4.6.1 *Preparo das amostras*

As amostras foram colocadas em um dessecador por 3 dias e então fixadas em suporte de alumínio revestido com fita de carbono. Depois foram metalizadas com uma camada de ouro com espessura entre 10 e 20 nm.

4.4.6.2 Obtenção das imagens

As imagens foram obtidas por um microscópio eletrônico com filamento de tungstênio da Shimadzu SS550, com tensão de aceleração de 15KV, sonda 3.0 e distância de trabalho de 17 a 31 nm.

4.4.7 Espectroscopia de Luminescência

As propriedades fotoluminescentes (espectros de excitação e emissão, e tempo de vida do estado excitado) dos materiais produzidos neste trabalho foram realizadas em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 ISA. O aparelho é equipado com monocromador duplo de excitação e de emissão, modelo FL-1039/40. Lâmpadas contínua de xenônio com potência de 450 W e pulsada de xenônio de 150 W, fotomultiplicadora R928P. Os dados foram coletados em um ângulo de 90°, em relação ao feixe de emissão.

4.5 Parâmetros de Intensidade Experimentais (Ω_2 e Ω_4)

Os parâmetros de intensidade experimentais Ω_2 e Ω_4 , para o íon Eu^{3+} foram determinados a partir dos coeficientes de emissão espontânea através da equação:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad \text{Equação 10}$$

onde χ é fator de correção do campo local de Lorentz e determinado $n(n^2 + 2)^2/9$ e $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ ($\lambda = 2$ e 4) é o quadrado do elemento de matriz reduzido e assume os valores de 0,0032 e 0,0023 para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente. Utilizou-se o índice de refração médio ($n = 1,5$). $A_{0\lambda}$ representa o coeficiente de emissão

espontânea, que calculada pela expressão: $A_{0\lambda} = A_{01} \left(\frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \right)$, tomando-se a transição por dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência, uma vez que esta transição é praticamente insensível ao ambiente químico ao redor do íon. Onde os termos $S_{0\lambda}$ e S_{01} são as áreas sob as curvas relacionadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, com $\nu_{0\lambda}$ e ν_{01} sendo as energias dos seus respectivos baricentros. O coeficiente de emissão espontânea A_{01} foi determinado a partir da expressão $A_{01} = 0,31 \cdot 10^{11}(n)^3(\nu_{01})^3$ (Malta, Brito et al., 1997) (Borges, Dutra et al., 2012).

4.6 Eficiência Quântica de Emissão

A eficiência quântica de emissão (η) é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelo íon. Neste trabalho, foi calculada a partir da equação 11, onde A_{rad} é a taxa de decaimento radiativo, dada por $A_{rad} = \sum_J A_{0 \rightarrow J}$ ($J = 0 - 4$) e A_{total} é a taxa de decaimento total, ou seja, $A_{total} = A_{rad} + A_{nrad} = \frac{1}{\tau}$, com τ representando o tempo de decaimento radiativo relacionado à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Borges, Dutra et al., 2012).

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Equação 11}$$

Os parâmetros de intensidade experimental Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), também chamados de parâmetros de Judd-Ofelt, trazem informação do ambiente químico ao redor do íon Ln^{3+} . Tais parâmetros são determinados experimentalmente, por meio das intensidades das respectivas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2, 4$ e 6) do íon Eu^{3+} , em que os mecanismos de dipolo elétrico forçado e o acoplamento dinâmico são considerados simultaneamente. A dependência da polarizabilidade dos átomos vizinhos confere ao mecanismo de acoplamento dinâmico uma maior dependência da natureza do ambiente químico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

5.1.1 Identificação de Fase

Os padrões de difração de raios X de pó, para os compostos GdMell, TbMell e EuMell, estão dispostos na figura 24. Os difratogramas experimentais revelam que os materiais obtidos são cristalinos, puros e isoestruturais ao reportado por Munakata e colaboradores, (Liang Ping, Munakata et al., 1996) com todos os picos de difração consistentes com o correspondente padrão calculado a partir do arquivo da estrutura de monocristal da rede de coordenação $[\text{Gd}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (GdMell). O material cristaliza no sistema cristalográfico monoclinico, com grupo espacial $P2_1/n$.

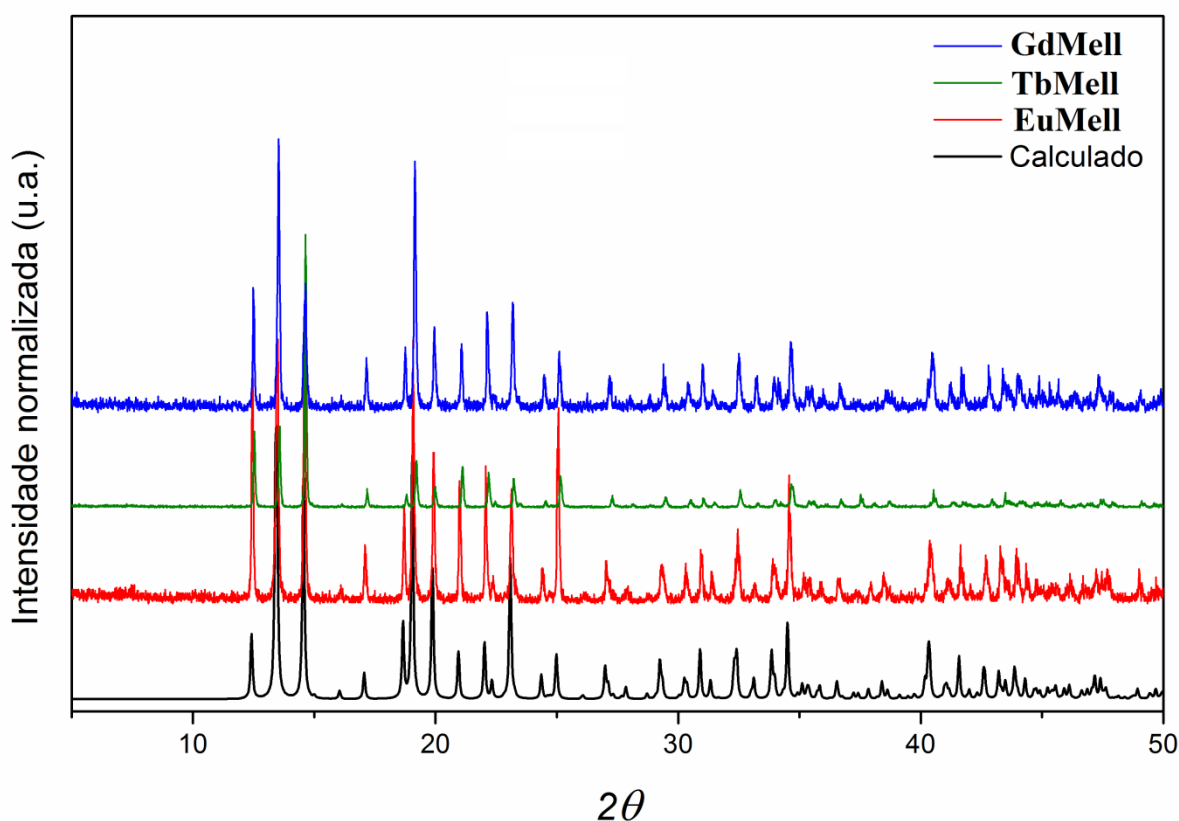


Figura 24: Difratogramas experimentais dos GdMell (linha azul), TbMell (linha verde) e EuMell (linha vermelha), e calculado (linha preta).

Os resultados de análise elementar (CHN), para os compostos GdMell, TbMell e EuMell, estão apresentados na tabela 3. Pode-se verificar que os teores experimentais de carbono e hidrogênio estão em boa concordância com as fórmulas mínimas dos compostos, reforçando a hipótese de pureza nas amostras, previstas através da difratometria de raios X de pó.

Tabela 3: Composição elementar, calculada e experimental, para as redes de coordenação GbMell, TbMell e EuMell.

Composto		Carbono	Hidrogênio
GdMell	$[\text{Gd}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17,3	4,0
	Experimental	17,4	1,0
TbMell	$[\text{Tb}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17,3	4,1
	Experimental	17,1	2,7
EuMell	$[\text{Eu}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17,6	4,2
	Experimental	17,5	2,7

Na figura 25, é apresentado o ambiente de coordenação do resíduo melitato ($\text{C}_{12}\text{O}_{12}^{6-}$) na rede. Verifica-se que todos os grupos carboxilatos, do ácido melítico, estão desprotonados e coordenados a seis íons Ln^{3+} , através de dois modos coordenação: monodentado e quelato bidentado.

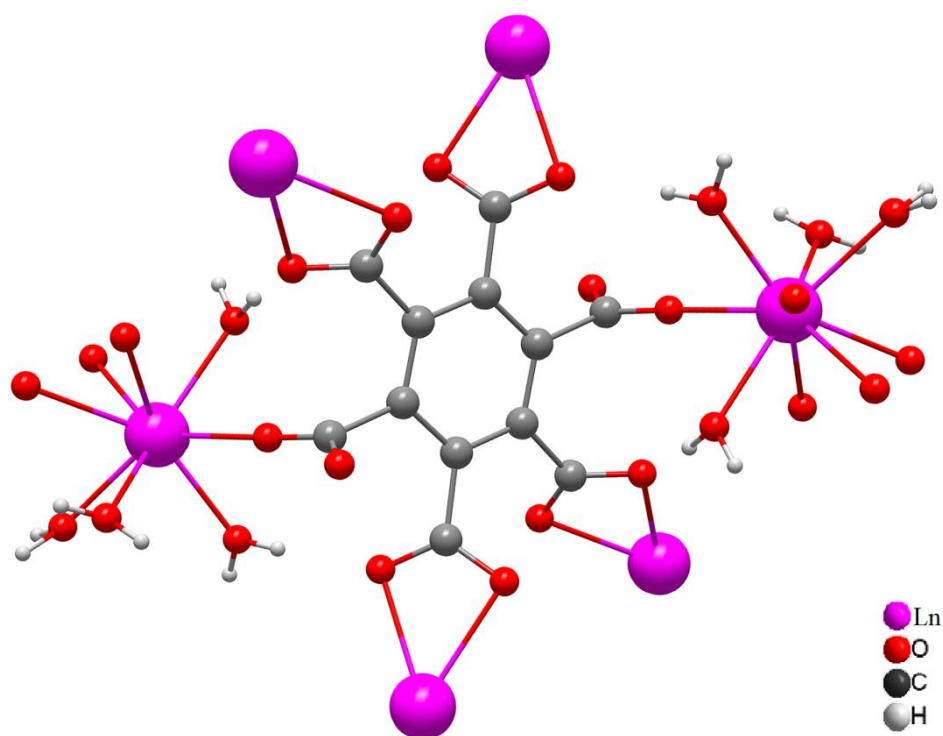


Figura 25: Ambiente de coordenação do melitato nos compostos LnMell. As esferas rosas correspondem aos íons Ln^{+3} , as esferas cinza escuro correspondem aos átomos de carbono, as esferas vermelhas correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas cinza claro correspondem aos átomos de hidrogênio.

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para verificar dos modos normais de vibração relacionados à coordenação do ligante ao íon. Essa verificação é feita através da comparação destes modos normais de vibração, no ligante livre e no ligante coordenado, relacionados a ligações correspondentes a grupos funcionais responsáveis pela coordenação. Neste caso, foram monitoradas as bandas devido aos estiramentos das ligações presentes nos grupos carboxilatos. Dentre as bandas de absorção nos espectros de infravermelho apresentados na figura 26, para a rede de coordenação EuMell (linha vermelha) e para o ligante livre (linha preta), pode-se destacar a presença de uma banda larga na região de 2800 à 3700 cm^{-1} , para ambos os compostos. No caso do ligante, a banda centrada em 3424 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H, dos grupos carboxílicos protonados. Em relação

à rede de coordenação EuMell, esta banda corresponde ao estiramento O-H de moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} .

Com relação aos estiramentos relacionados às ligações carbono-oxigênio, verifica-se que a banda ao estiramento C=O sofre um deslocamento de 1706 cm^{-1} , no ligante, para 1608 e 1557 cm^{-1} na rede de coordenação. Este deslocamento para menores energias, com aparecimento de dois picos (um dubleto), confirma a existência de dois modos de coordenação distintos do ligante na rede. O desaparecimento da banda correspondente à deformação angular das ligações fora do plano C-O-H, em 1433 cm^{-1} , em relação ao ligante livre, é mais uma evidência da coordenação do ligante e desprotonação dos grupos carboxilatos. As duas bandas observadas em 1338 cm^{-1} e 1448 cm^{-1} correspondem aos estiramentos simétricos COO^- ($\nu_s(\text{COO}^-)$) confirmam dois modos de coordenação (monodentado e quelato bidentado) para o íon melitato (Nakamoto, 1986). Dessa forma, fica configurado os modos de coordenação para o íon melitato na rede de coordenação LnMell, apresentado na figura 25.

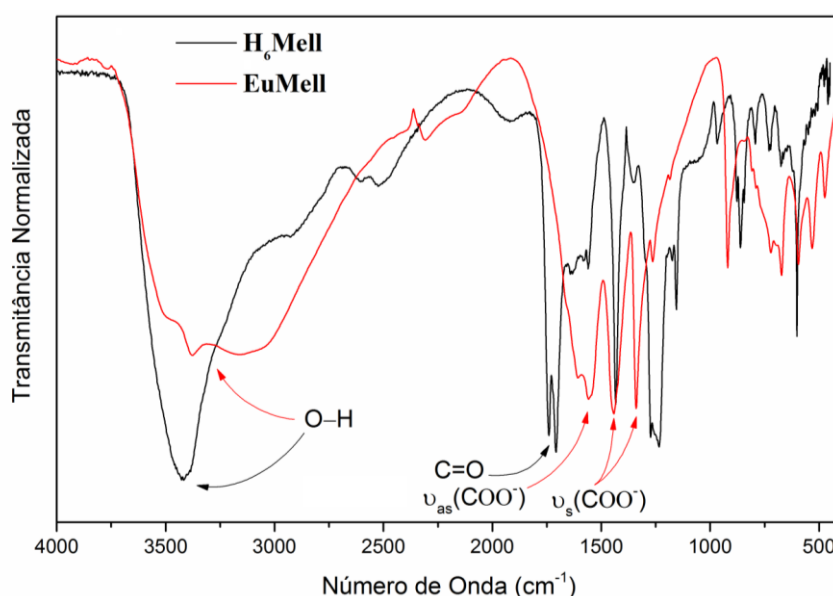


Figura 26: Espectros de infravermelho em estado sólido e temperatura ambiente das redes de coordenação GdMell (linha azul), TbMell (linha verde) e EuMell (linha vermelha), e do ligante livre H_6Mell (linha preta).

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, para os compostos EuMell, GdMell e TbMell, estão dispostos na figura 27. Observa-se que ambos os compostos apresentam o mesmo perfil nos modos normais de vibração das ligações no íon melitato, indicando o mesmo tipo de coordenação e interação dos ligantes com os íons Ln^{3+} nos três compostos.

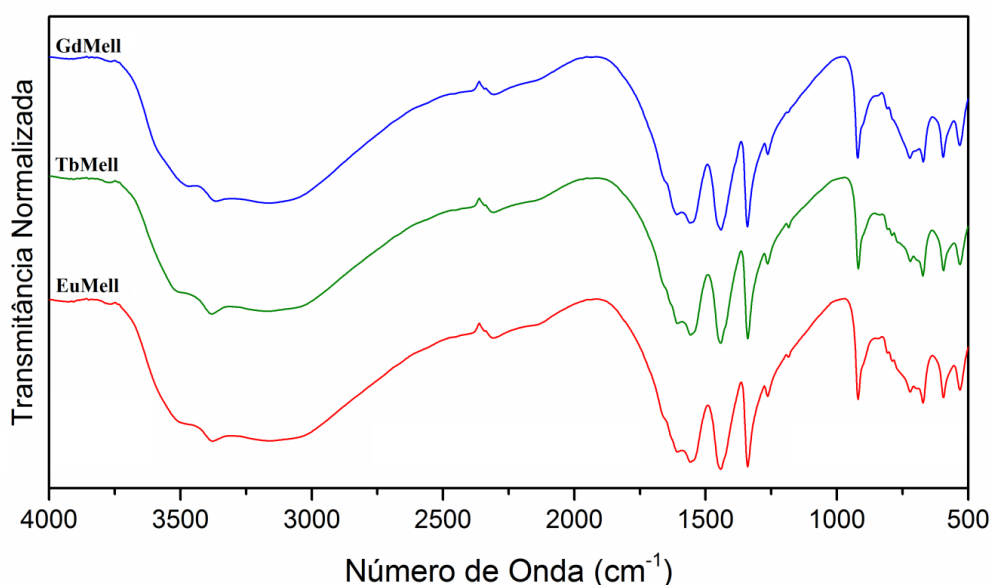


Figura 27: Espectros de infravermelho no estado sólido a temperatura ambiente dos GdMell (linha azul), TbMell (linha verde) e EuMell (linha vermelha), e do H_6Mell (linha preta).

O poliedro de coordenação do íon Ln^{3+} (figura 28) mostra que o metal está coordenado a nove átomos de oxigênio, dos quais cinco são oxigênios de grupos carboxilatos provenientes do ligante e quatro são de moléculas de água coordenadas ao íon.

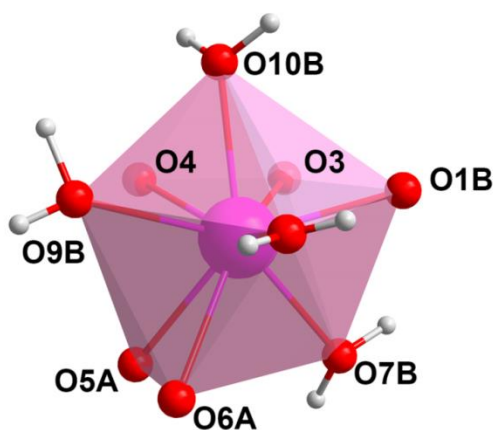


Figura 28: Poliedro de coordenação do íon Ln^{3+} . As esferas rosa correspondem aos íons Ln^{+3} , as esferas vermelhas correspondem aos átomos de oxigênio e as esferas cinza claro correspondem aos átomos de hidrogênio.

A figura 29 mostra a interconexão dos ânions melitatos e cátions Ln^{3+} , formando a rede tridimensional LnMell. Verifica-se que esta rede cresce ao longo do eixo cristalográfico b através da conexão dos cátions metálicos pelos ligantes em zig-zag, com os planos dos anéis aromáticos paralelos, ao longo do eixo a. O crescimento ao longo do eixo a é feita através da interconexão dos íons metálicos por meio de átomos de oxigênios dos grupos carboxila distintos. Na estrutura, também é possível identificar moléculas de água de cristalização, com os átomos de oxigênio em azul, onde sua proximidade com os íons metálicos merece destaque.

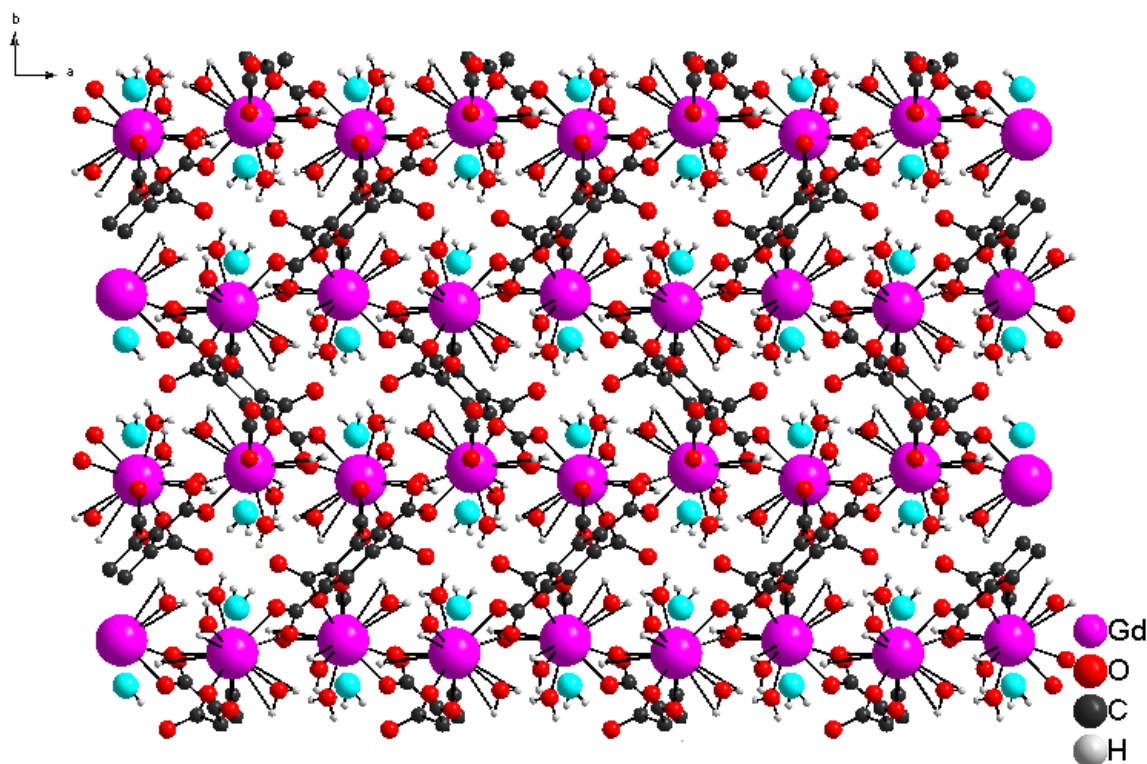


Figura 29: Crescimento da rede GdMell vista do eixo c.

5.1.2 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos compostos LnMell (Ln= Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}), em atmosfera oxidante, foram investigadas por análise termogravimétrica.

A figura 30 apresenta as curvas de TG e DTG para a rede de coordenação EuMell. Observa-se que a curva de TG apresenta cinco eventos bem definidos de perda de massa, evidenciados através da DTG. Os três primeiros eventos, que ocorrem entre 40 e 190 °C totalizam uma perda de massa de 21,13 % (21,95 % - calculado) e correspondem à perda de moléculas de água coordenadas, de cristalização e fisisorvidas. Os dois últimos eventos, equivalente a 38,21 % (38,22 % - calculado), correspondem à decomposição da parte orgânica, resultando na formação do óxido de európio III (40,66 % - experimental e (42,93 % calculado).

A concordância dos valores experimentais e calculados, confirmam a pureza do composto obtido, já observado através da difração de raios X de pó e da análise elementar.

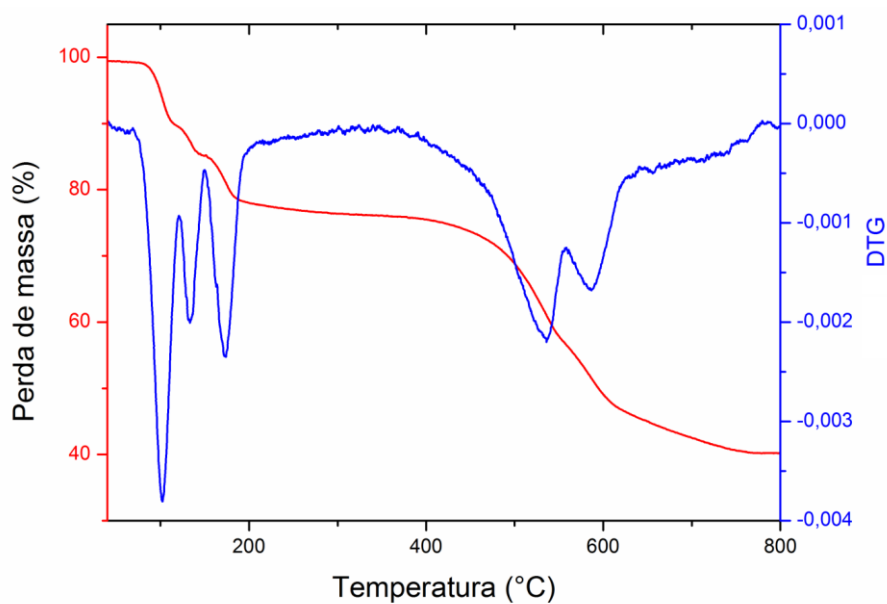
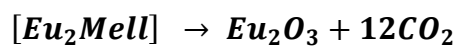
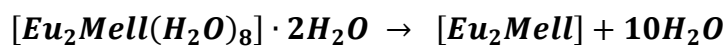


Figura 30: Curvas de TG e DTG da decomposição térmica da rede da coordenação GdMell.

Resumidamente, estes eventos podem ser representados pelas equações químicas abaixo.



As curvas termogravimétricas da figura 31 mostram que as redes de coordenação GdMell, TbMell e EuMell apresentam o mesmo perfil de decomposição.

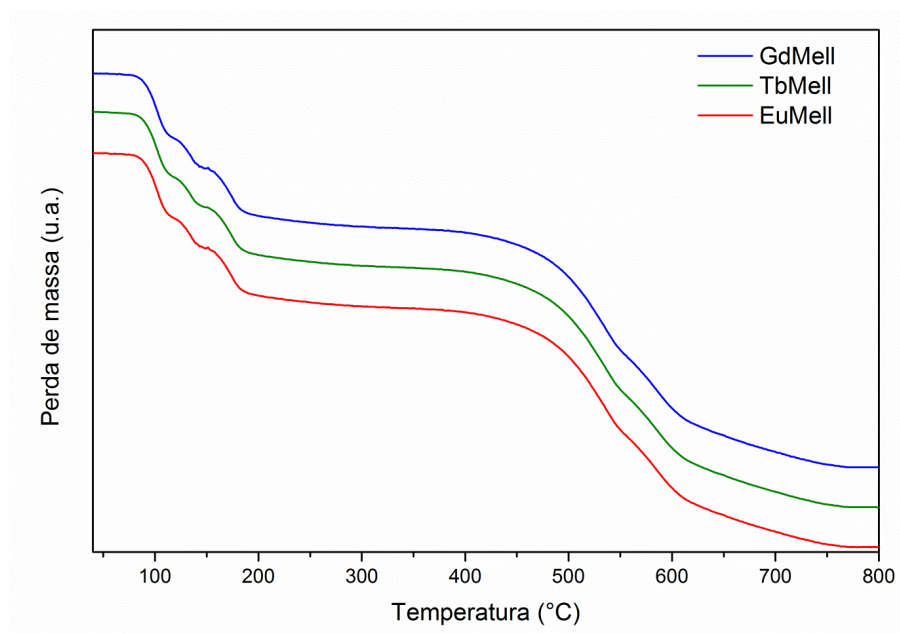


Figura 31: Curvas de TG para as decomposições térmicas das redes de coordenação GdMell, TbMell e EuMell.

Na figura 32 são apresentados os padrões de difração de raios X de pó da rede de coordenação Mix-LnMell (linha laranja), do cristal heteroestruturado núcleo@camada1@camada2 (linha cinza) e calculado para a estrutura do LnMell (linha preta). Pode-se verificar que o padrão de difração do Mix-LnMell apresenta boa correlação com os picos de difração calculados a partir do arquivo da estrutura de monocristal GdMell. Com relação ao material heteroestruturado, verifica-se que os picos de difração, também apresentam boa correlação com o padrão calculado, sugerindo que durante o recobrimento, as camadas crescem seguindo os mesmos planos de difração do substrato (cristal central), abrindo a possibilidade da ocorrência de epitaxia.

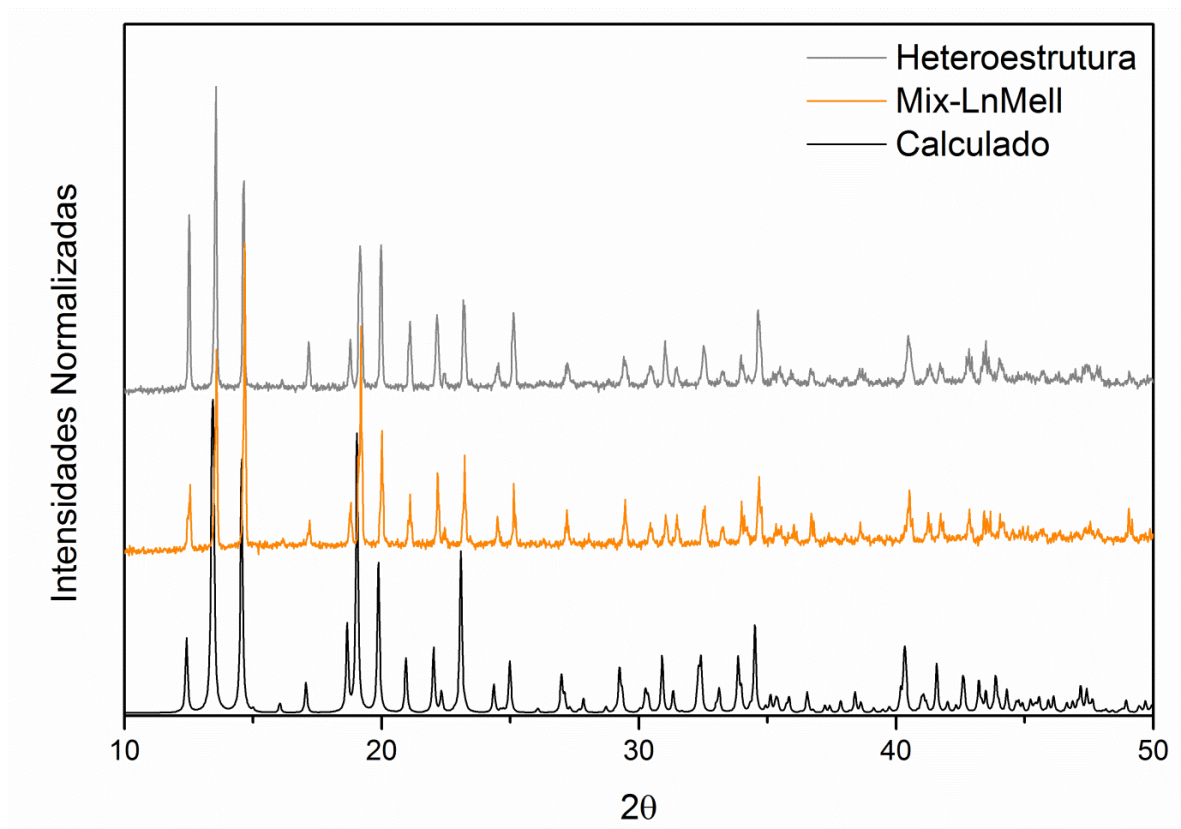


Figura 32: Difratogramas experimentais de Heteroestrutura (linha cinza claro), Mix-LnMell (linha laranja) e calculado para a rede de coordenação GdMell (linha preta).

5.1.3 Microscopias de Fluorescência e Eletrônica de Varredura e Espectro de EDS

De maneira complementar, as microscopias de fluorescência e eletrônica de varredura, foram utilizadas com o intuito de verificar as características morfológicas e fotoluminescentes dos diferentes materiais obtidos neste trabalho.

Através das imagens de microscopias de fluorescência e eletrônica de varredura, figura 32, pode-se verificar o isomorfismo entre os cristais formados pelas redes de coordenação TbMell (a), GdMell (b) e EuMell (c e d). Este comportamento reflete o caráter isoestrutural entre os compostos e a igualdade no processo de cristalização.

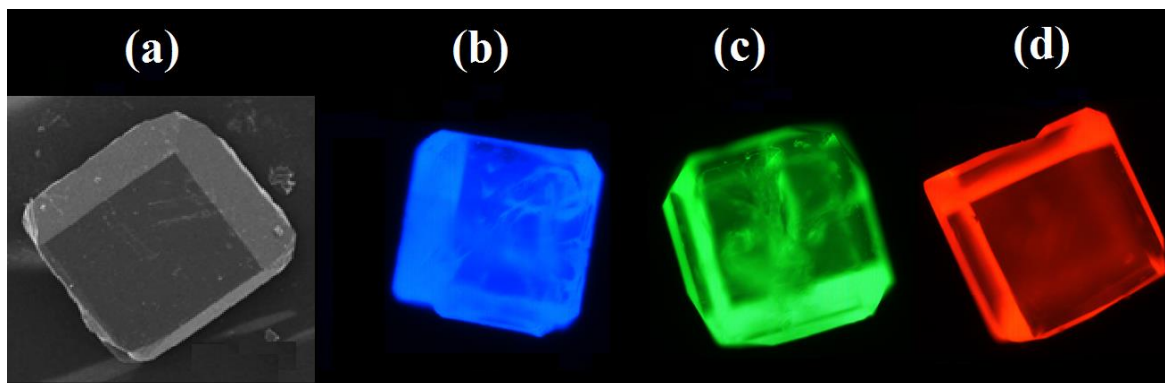


Figura 33: Microscopias de fluorescência de cristais dos compostos TbMell (a), GdMell (b) e EuMell (c) e microscopia eletrônica de varredura da rede de coordenação EuMell.

As dimensões do cristal heteroestruturado GBR em cada etapa do crescimento, foram acompanhadas com o auxílio de um paquímetro digital. O plano evidenciado pelas imagens (a), (d) e (g) da figura 35 são equivalentes ao plano zy da figura 34, e o paquímetro mostra a dimensão ao longo do eixo x. O plano evidenciado pelas imagens (b), (e) e (h) da figura 35 são equivalentes ao plano xy da figura 34, e o paquímetro mostra a dimensão ao longo do eixo z. O plano evidenciado pelas imagens (c), (f) e (i) da figura 35 são equivalentes ao plano yz da figura 34, e o paquímetro mostra a dimensão ao longo do eixo y. A figura 35 fornece evidências de que a formação da heteroestrutura GBR, se dá através do crescimento de camadas cristalinas sobre o núcleo cristalino, e não por transmetalção como reportado por Xiaokai Song e colaboradores (Song, Kim et al., 2012). Apesar da pequena precisão nas medidas, $\pm 0,01\mu\text{m}$, pode-se verificar que em dois dos eixos de coordenadas adotado, o crescimento ocorre em taxas percentuais muito semelhantes. Para o eixo x, os percentuais de crescimento das camadas 1 e 2 foram de 11,5 % e 25,8 %, respectivamente. Ao longo do eixo y, os crescimentos foram de 12,5% e 25%. Já em relação ao eixo z, o crescimento foi de 19,4 % e 15 %.

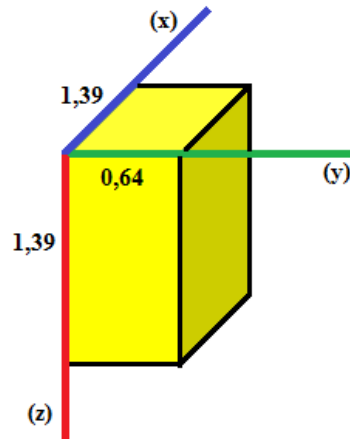
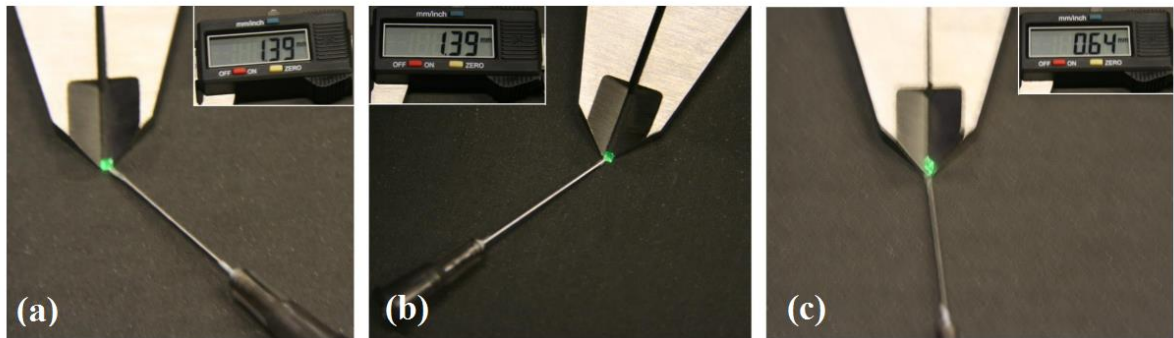


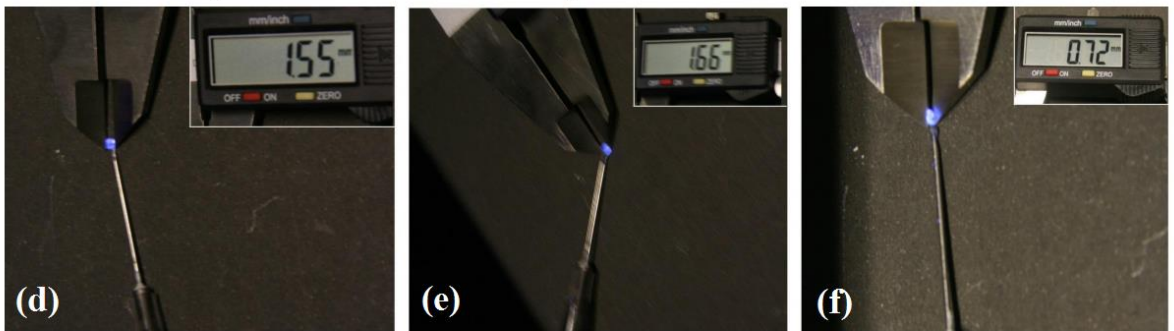
Figura 34: Representação do sistema de coordenadas e orientação adotados para o acompanhamento do processo de obtenção do material heteroestruturado GBR.

As imagens (a), (b) e (c) da figura 35, ilustram as dimensões em x, z e y, respectivamente, do cristal da rede de coordenação GdMell, empregado na obtenção da heteroestrutura GBR. As imagens (d), (e) e (f) ilustram as dimensões x, z e y, respectivamente, do cristal heteroestruturado GB. As imagens (g), (h) e (i) ilustram as dimensões em x, z e y do cristal heteroestruturado GBR. Além das variações nas dimensões dos cristais, os recobrimentos também puderam ser acompanhados através da mudança na cor de fotoluminescência exibida pelo cristal em cada etapa, quando irradiado com luz UV de comprimento de onda de 565 nm.

Dimensões do núcleo



Dimensões após o crescimento da primeira camada



Dimensões após o crescimento da segunda camada

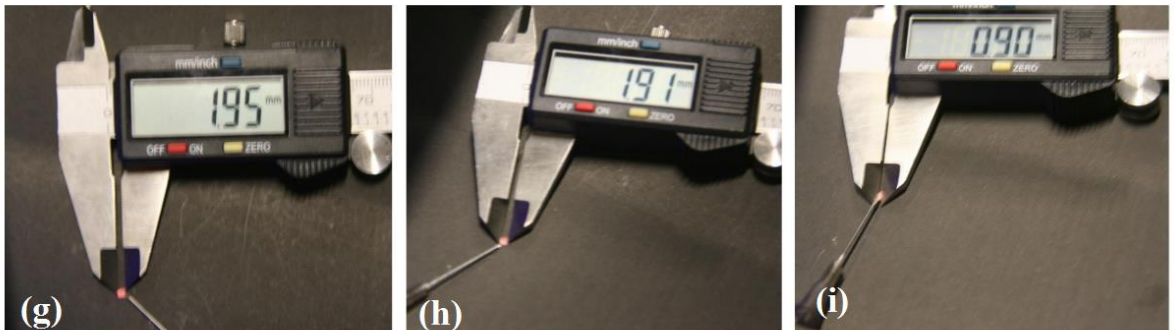


Figura 35: Fotografias mostrando as dimensões dos cristais durante o processo de obtenção do material heteroestruturado GBR.

Amicroscopia de fluorescência e de varredura, e EDS foram utilizados para a verificação da estruturas e composição, em termo de íons metálicos, das heteroestruturas (núcleo@camada1@camada2) BGR, BRG e GRB obtidas neste trabalho.

A figura 33 mostra imagens sucessivas de microscopia de fluorescência, do cristal heteroestruturado BGR, emblocado com resina Poly/Bed® 812, após sucessivos cortes com lâmina de aço para a exposição gradual da sua composição interna. Em (a), verifica-se o cristal fluorescente sob irradiação com luz UV. A cor de fotoluminescência predominante no vermelho ocorre devido a alta absorção pelo componente da última camada, na faixa de comprimento de onda da radiação do equipamento, e à fluorescência do íon Eu^{3+} . Com o primeiro corte, a primeira camada é exposta e pode-se verificar a cor de fosforescência no verde devido à fosforescência do íon Tb^{3+} , presentes na composição da mesma. Após o segundo corte, o núcleo de gadolínio é expostos, possibilitando a observação da fosforescência dos três componentes (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Ligante).

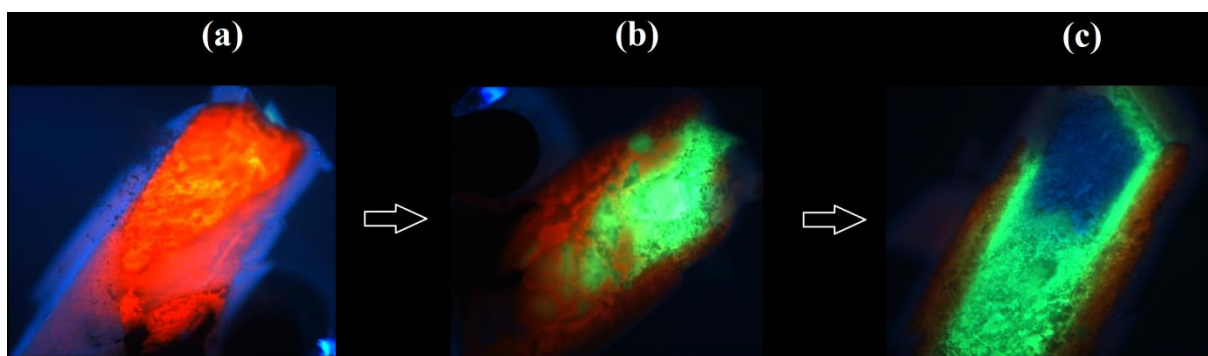


Figura 36: Microscopias de fluorescência do cristal heteroestruturado BGR após cortes sucessivos, com lâmina de aço.

Os cristais heteroestruturados BRG, BGR e GRB foram emblocados em resina Poly/Bed® 812 e cortados transversalmente, de modo a viabilizar a observação de sua heteroestrutura através da fosforescência de seus componentes. As imagens de microscopia de fluorescência apresentadas na figura 37, revelam os componentes individuais de cada região do cristal, através da fosforescência com contrastes de emissão de cor correspondente ao GdMell

(azul), TbMell (verde) e EuMell(vermelho). Verifica-se ainda que cada camada no cristal tem espessura de pelo menos 50 μm .

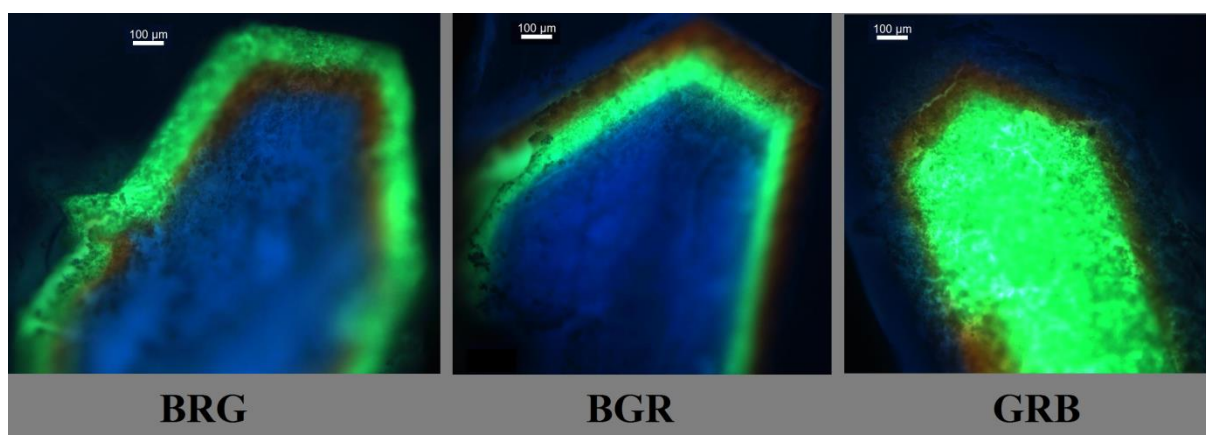


Figura 37: Microscopia de fluorescência da face exposta, após corte transversal, dos cristais BRG, BGR e GRB.

A figura 38 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectro de EDS para o cristal GBR. Verifica-se preliminarmente, através das imagens nas figuras 36, 37 e 38 que os crescimentos das camadas seguem a mesma orientação do núcleo cristalino, com manutenção da morfologia. O mapa de EDS confirma a presença dos íons Gd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} (Figura38-b) no cristal. A presença do ouro (Figura38-a) é justificada pela deposição do mesmo, no processo de metalização da amostra.

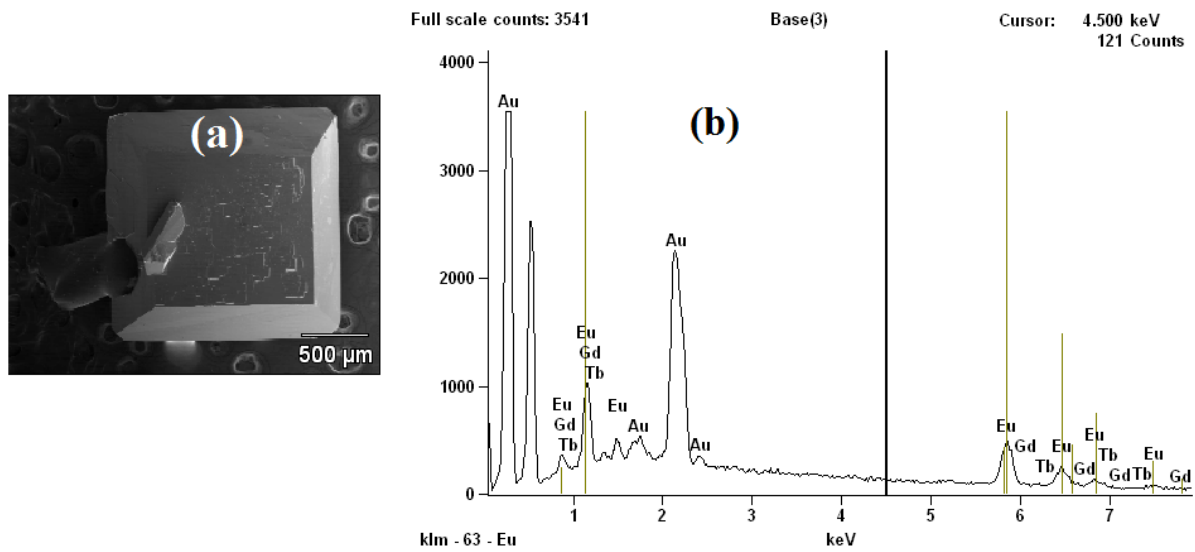


Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura (a) e espectro de EDS do cristal heteroestruturado GBR (b).

5.2 Propriedades Fotofísicas

As medidas de fotoluminescência para todos os materiais foram adquiridas com os cristais colados em pontas de agulhas e posicionados no equipamento, de acordo com o esquema a seguir (figura 39).

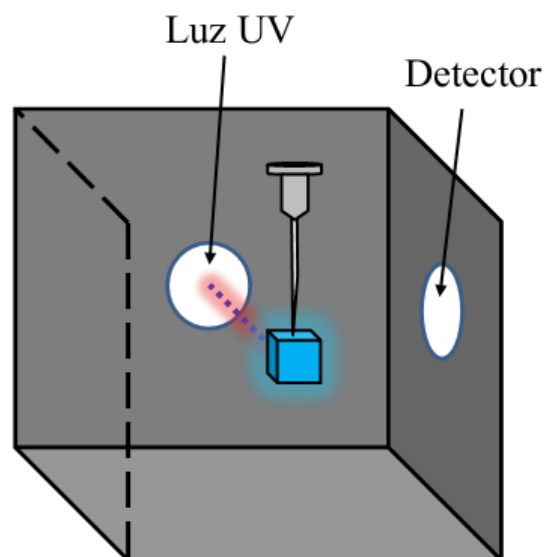


Figura 39: Esquema ilustrativo do posicionamento das amostras para na realização das medidas de fotoluminescência luminescência.

5.2.1 LnMell (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺)

A figura 40, apresenta os espectros de excitação ($\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$) e de emissão ($\lambda_{ex} = 333 \text{ nm}$), em estado sólido e à temperatura de 20°C, da rede de coordenação GdMell. No espectro de excitação (linha preta), a banda centrada em 333 nm pode ser atribuída à transição $\pi-\pi^*$ devido à parte orgânica, uma vez que a energia do primeiro estado excitado do íon Gd³⁺ (⁶P_{7/2}) apresenta energia maior, tipicamente 32.200 cm⁻¹ (Bunzli and Piguet, 2005). O espectro de emissão (linha azul), exibe uma banda larga centrada em 440 nm, que é atribuído ao resíduo melitato. Essa banda é responsável pela cor de fotoluminescência no azul do material (ver figura 43). A curva de decaimento radiativo (figura A1) exibe comportamento monoexponencial e tempo de vida de 3,35 ms. Os tempos de vida longos de ligantes orgânicos em compostos de coordenação são comuns e deve-se à presença do íon pesado. Este comportamento pode ser atribuído ao acoplamento spin-órbita e à efeitos de simetria, que tornam a regra de seleção no spin ($\Delta s = 0$) menos restritiva, contribuindo assim, para o aumento na taxa de cruzamento intersistemas.

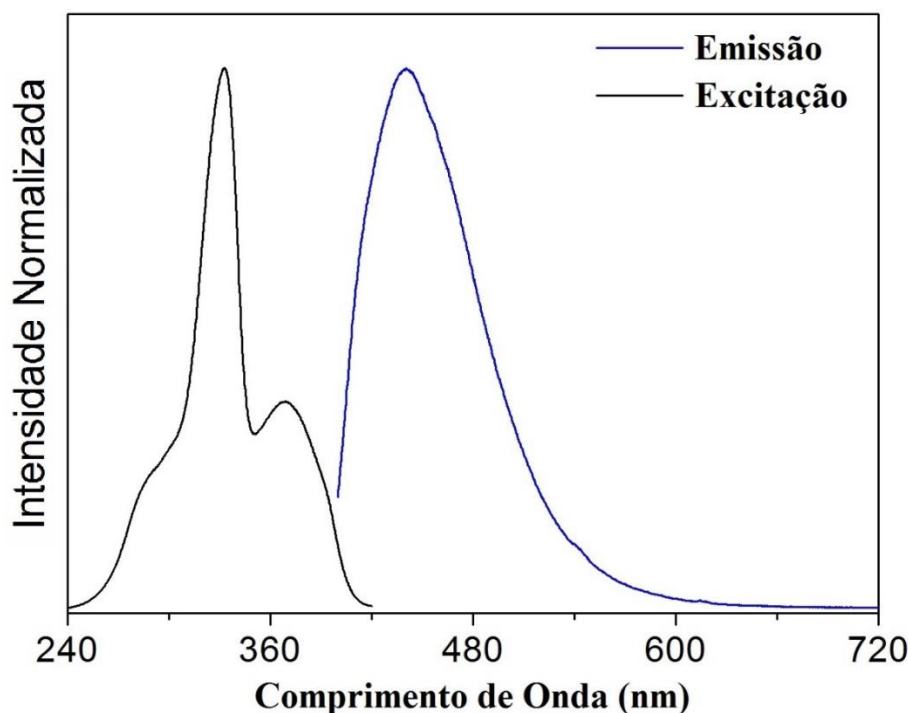


Figura 40: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 333 \text{ nm}$) da rede de coordenação GdMell.

Os espectros de fotoluminescência, em estado sólido e temperatura de 20°C da rede TbMell são apresentados na figura 41. O espectro de excitação, linha preta na figura 41, foi adquirido a partir do monitoramento da emissão do íon Tb^{3+} em 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), com excitações variando de 240 à 520 nm. O espectro mostra uma banda larga entre 240 e 335 nm ($\lambda_{m\acute{a}x} = 305 \text{ nm}$) atribuída à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ no resíduo orgânico melitato. Os picos intensos observados no intervalo de 335 à 505 nm são atribuídos a transições intraconfiguracionais $f-f$ do íon Tb^{3+} , e indicam que a excitação direta no íon é uma importante via para a fotoluminescência elevada do material. O espectro de emissão (linha verde na figura 41) foi obtido a partir da excitação na banda do ligante (305nm). Neste espectro não é observada a banda de fosforescência do ligante na região entre 400 e 550 nm, indicando uma eficiente transferência de energia do estado excitado do ligante para o nível emissor do metal. Entre 450 e 700 nm são observadas linhas associadas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6)

dos íons Tb^{3+} . A transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ é a mais intensa, 66% do espectro integrado, e a principal responsável pela cor verde de fotoluminescência do material (ver figura 43). Relatos anteriores (Rodrigues, da Costa et al. 2008), demonstraram que a posição do estado tripleto está em 24.213 cm^{-1} , sendo aproximadamente 3400 cm^{-1} acima do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} . Neste caso, a taxa de retrotransferência não parece desempenhar um papel significativo na desativação não-radiativa do íon. A curva de decaimento radiativo do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} (figura A2) foi obtida com excitação em 305 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) e monitoramento da emissão em 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). O perfil monoexponencial, com tempo de vida de 60 ms , indica que estes íons apresentam, predominantemente, ambientes de coordenação, com a mesma simetria.

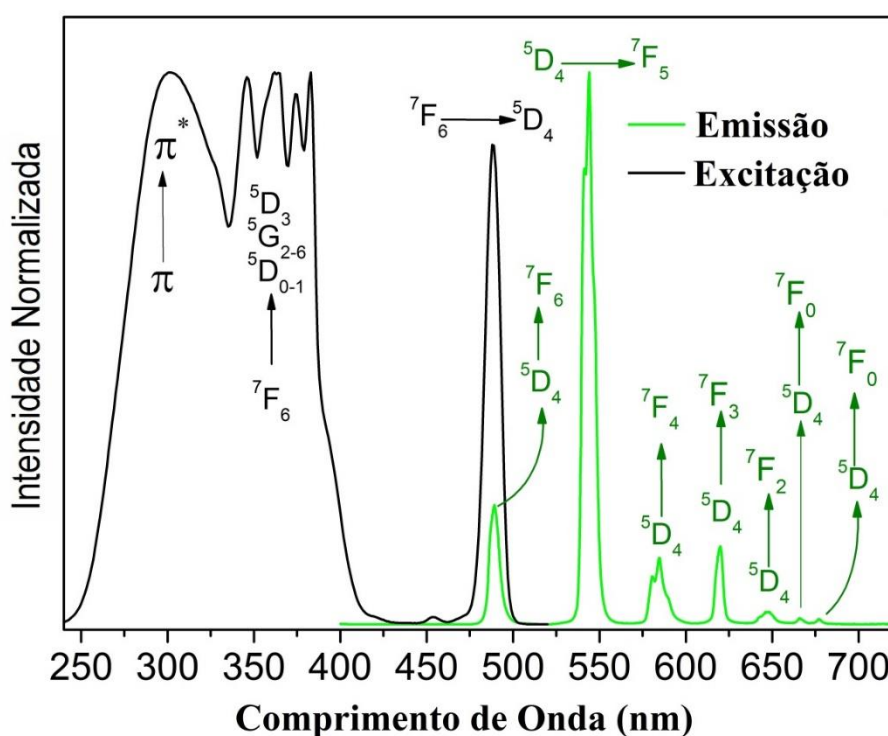


Figura 41: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 305 \text{ nm}$) da rede de coordenação TbMell.

Os espectros de excitação e emissão, em estado sólido e temperatura de 20 °C , da rede de coordenação EuMell, estão apresentados na figura 42. O espectro de excitação (linha preta

na figura 42) exibe uma banda larga entre 240 e 350 nm ($\lambda_{\text{máx}} = 330 \text{ nm}$), que é atribuída à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ do resíduo orgânico melitato. Os picos observados entre 350 e 580 nm são atribuídos a transições intraconfiguracionais f-f do íon Eu^{3+} , sendo a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ a mais intensa do espectro, indicando que a excitação direta no íon deve conferir a maior contribuição para fotoluminescência do composto. O espectro de emissão (linha vermelha na figura 42) foi obtido a partir da excitação direta no íon Eu^{3+} em 395 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$). O espectro mostra bandas estreitas, características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) nos íons Eu^{3+} . A ausência da banda de emissão do ligante indica que o mesmo atua como bom sensibilizador do íon Eu^{3+} . A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, centrada em 615 nm, é a mais intensa, representando 70% do espectro integrado, e a principal responsável pela cor vermelha de fotoluminescência do material (ver figura 42). O espectro de emissão apresenta um único pico, simétrico, em 578 nm, atribuído à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Como dito anteriormente, as regras de seleção para a transição por dipolo elétrico indicam que esta transição é observada apenas se o grupo pontual de simetria ao redor do íon for C_1 , C_n , C_{nv} , C_s ou distorções em direção a esses grupos. Considerando-se que os níveis 5D_0 e 7F_0 são não-degenerados, e o campo ligante não pode dividi-lo, a existência de um único pico em 578 nm é um indicativo de que existe, predominantemente, íons Eu^{3+} com a mesma simetria local. Esta hipótese pode ser confirmada pelo perfil monoexponencial da curva de decaimento radiativo do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} (figura A3), a partir da excitação direta no íon em 395 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) e monitorando a emissão em 615 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$), e pela difração de fração de raios X de pó.

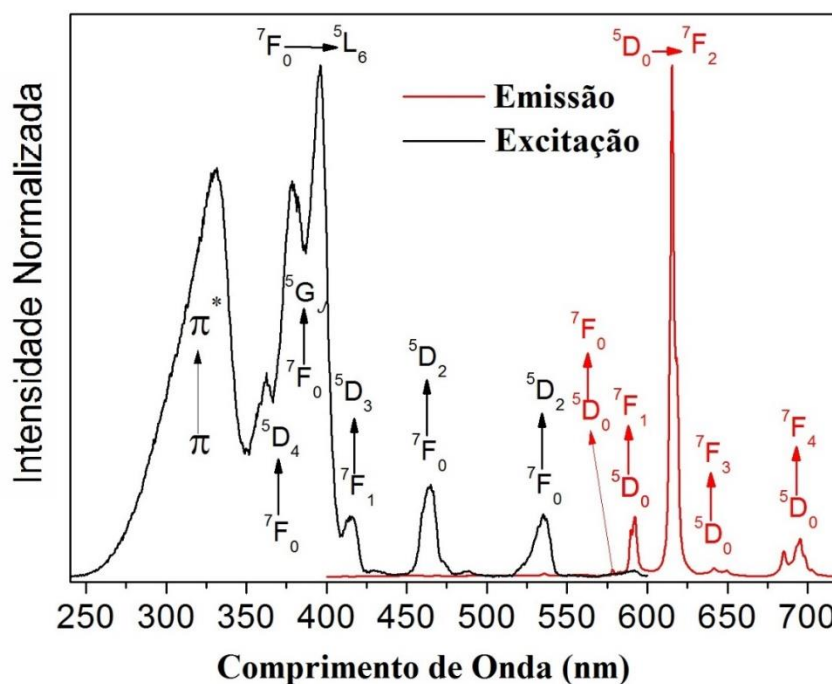


Figura 42: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$) da rede de coordenação EuMell.

Os valores experimentais dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica de emissão (η) para a rede de coordenação EuMell estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Valores experimentais dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ).

$\Omega_2 \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_4 \text{ (cm}^2\text{)}$	$A_{rad} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$A_{nrad} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\eta \text{ (%)}$	$\tau \text{ (ms)}$
$13 \cdot 10^{-20}$	$4 \cdot 10^{-20}$	527	4428	10	0,20

O elevado valor da taxa de decaimento não-radiativo ($A_{nrad} = 4428 \text{ s}^{-1}$) em relação à taxa de decaimento radiativa ($A_{rad} = 527 \text{ s}^{-1}$), a baixa eficiência quântica ($\eta = 10\%$) e o curto tempo de vida ($\tau = 0,20 \text{ ms}$), podem ser associados à elevada incidência de processos não-radiativos, devido ao acoplamento vibrônico dos osciladores O-H a partir de moléculas de água

coordenadas aos íons Eu^{3+} . O parâmetro de intensidade Ω_2 é altamente sensível a pequenas variações de ambiente de coordenação. O valor de $13 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ para este parâmetro é semelhante aos valores encontrados na literatura para sistemas compostos por ligantes orgânicos com grupo carboxilatos, como a rede de coordenação $[\text{Eu}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})]$, desenvolvida em nosso grupo de pesquisa por Rodrigues¹³, com $\Omega_2 = 12 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ e para o complexo $[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$, desenvolvido por Lourenço et al, com $\Omega_2 = 11 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ (Lourenço, Kodaira et al. ,2011). Estes resultados indicam semelhanças no ambiente químico para os íons Eu^{3+} entre estes compostos. O parâmetro Ω_4 é menos sensível à esfera de coordenação que o Ω_2 , no entanto, seu valor reflete a rigidez do ambiente químico ao redor do íon Ln^{3+} . A rede de coordenação EuMell, desenvolvida neste trabalho, apresenta valor para Ω_4 ($\Omega_4 = 4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$) , muito próximo dos valores relatados para a rede de coordenação $[\text{Eu}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})]$, $\Omega_4 = 3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$, indicando que a rigidez estrutural nestes dois compostos são semelhantes. Comparando-se com o complexo $[\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_6]$, $\Omega_4 = 10 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$, o valor mais baixo apresentado pela rede de coordenação EuMell reflete o efeito de rede na rigidez estrutural do material.

A figura 43 apresenta as cores de fotoluminescência produzida por cristais das redes de coordenação TbMell (a), GdMell (b) e EuMell (c), quando irradiados com luz UV nos comprimentos de onda de 305, 333 e 395 nm, respectivamente. O espectro de emissão do cristal da rede de coordenação TbMell gera cor de fotoluminescência no verde, com coordenadas $x = 0,302$ e $y = 0,598$. A rede de coordenação GdMell, exibe cor de fotoluminescência no azul devido a fosforescência do resíduo malitato, com coordenadas de cor de $x = 0,145$ e $y = 0,153$. Já a rede EuMell gera cor de fotoluminescência no vermelho, com coordenadas $x = 0,650$ e $y = 0,326$. Dessa forma, tem-se que a reunião destas propriedades fluorescentes, se torna um fator atrativo e motivador para a produção de um cristal heteroestruturado

núcleo@camada1@camada2, com estas redes de coordenação, para a obtenção de um material emissor *full colour*.

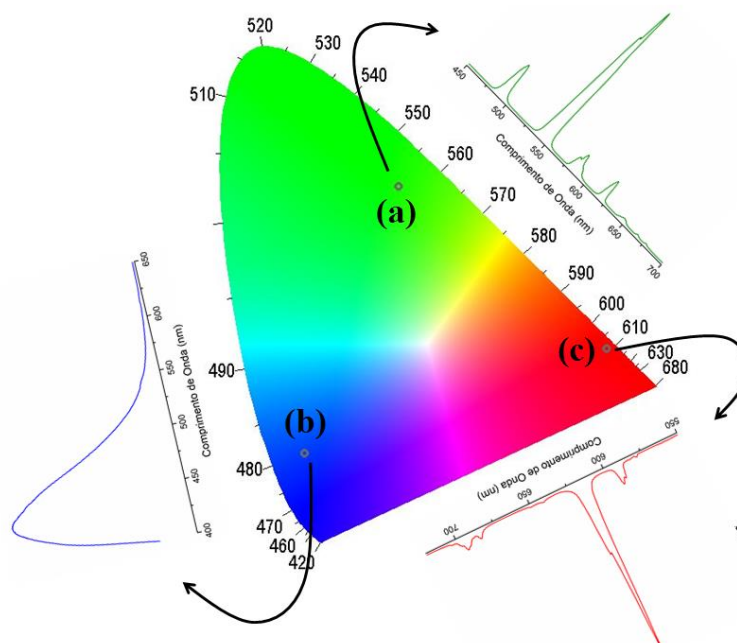


Figura 43: Diagrama de cromaticidade CIE, contendo as cores de fotoluminescência das redes de coordenação TbMell, GdMell e EuMell, quando excitados com luz de comprimento de onda de 305, 333 e 395 nm, respectivamente.

5.2.2 LnMell@Ln'Mell ($\text{Ln} \neq \text{Ln}' = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+} \text{ ou } \text{Gd}^{3+}$)

Os resultados apresentados a seguir, mostram um eficiente recobrimento de cristais de redes de coordenação LnMell por outras redes Ln'Mell, sendo $\text{Ln} \neq \text{Ln}' = \text{Eu}^{3+} \text{ ou } \text{Tb}^{3+} \text{ ou } \text{Gd}^{3+}$, com a obtenção de cristais heteroestruturados que exibem as características fotoluminescentes dos materiais puros e novos comportamentos provenientes da arquitetura.

As propriedades de fotoluminescência do cristal heteroestruturado RB, são apresentados na figura 44. O espectro de excitação (figura 44(a)) exhibe perfis semelhantes aos dos materiais puros EuMell e GdMell. Os espectros de emissão (figura 44(b)), após excitação em 326, 338,

381 e 395 nm exibem tipicamente bandas estreitas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ do íon Eu^{3+} e uma banda larga centrada em 495 nm, atribuída à transição $\pi^*-\pi$ por parte dos resíduos melitatos da cama que é formada pela rede de coordenação GdMell. Pode-se observar que a fosforescência do ligante vai diminuindo, em relação ao máximo de emissão do íon Eu^{3+} , à medida que o comprimento de onda de excitação vai sendo alterado de 326 nm em direção à 400 nm, permitindo um ajuste eficiente da cor de fotoluminescência. A figura 44(c) mostra o diagrama de cromaticidade CIE com as cores de fotoluminescência produzidas pelo cristal heteroestruturado RB através de excitações com comprimentos de onda distintos. Observa-se que a cor de fotoluminescência pode ser ajustada do azul ($x = 0,253$; $y = 0,188$) ao vermelho ($x = 0,625$; $y = 0,305$).

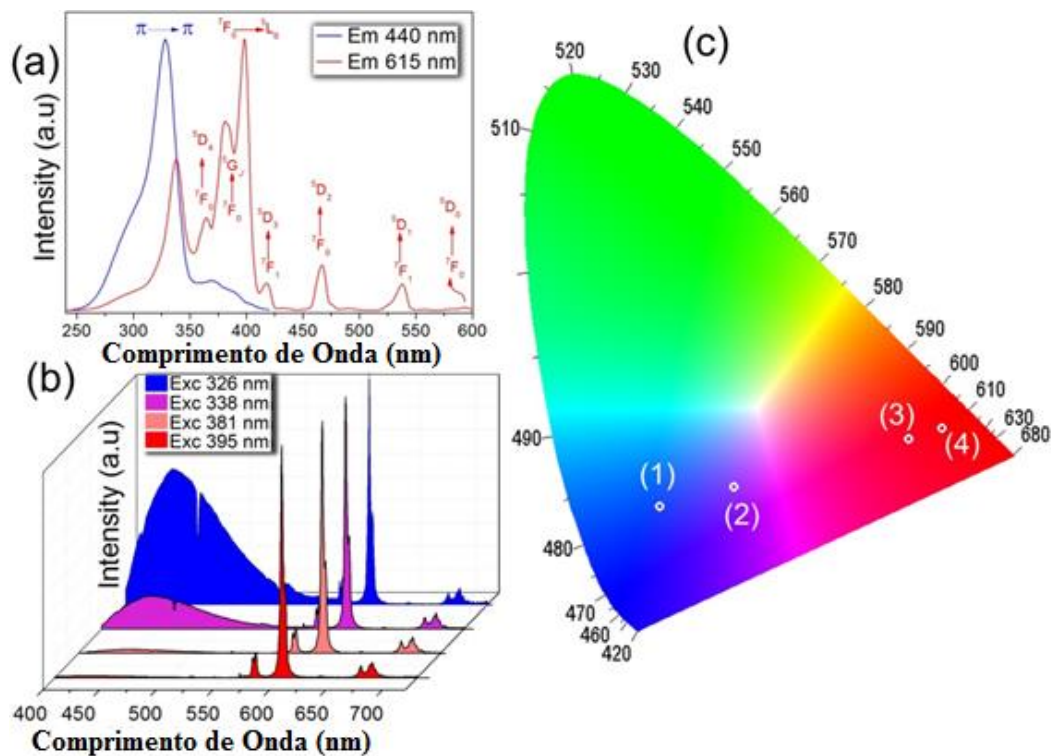


Figura 44: (a) Espectros de excitação do cristal heteroestruturado RB monitorando a emissão em 440 nm ($\pi^*-\pi$), linha azul, e 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), linha vermelha. (b) Espectros de emissão, com excitação em 326, 338, 381 e 395 nm. (c) Diagrama de cromaticidade CIE: (1) $\lambda_{ex} = 326 \text{ nm}$, (2) $\lambda_{ex} = 338 \text{ nm}$, (3) $\lambda_{ex} = 381 \text{ nm}$, (4) $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$.

A figura 45 mostra os espectros de fotoluminescência, à temperatura ambiente e diagrama de cromaticidade CIE para o cristal heteroestruturado RG. Os espectros de excitação no estado sólido, obtidos através do monitoramento das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm), para o íon Tb^{3+} , e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm), para o íon Eu^{3+} , são compostos por bandas entre 250 e 350 nm designadas ao ligante orgânico e linhas entre 350 e 600 nm que são atribuídas à transições intraconfiguracionais $f-f$ dos respectivos íons lantanídeos. Os espectros de emissão na figura 45(b) foram obtidos após excitação nos comprimentos de onda 286, 338, 346, 374, 362, 382 e 395 nm. As linhas de emissão observadas são características dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . O diagrama CIE apresentado na figura 45(c), mostra que a amostra emite cores de fotoluminescência do verde ($x= 0,310$; $y= 0,595$) ao vermelho ($x= 0,645$; $y= 0,343$) quando excitados com luz UV, variando de 280 à 395 nm. Adicionalmente, verifica-se que as intensidades de emissão no verde e no vermelho são dependentes do comprimento de onda de excitação, permitindo assim o ajuste da emissão visível de cor.

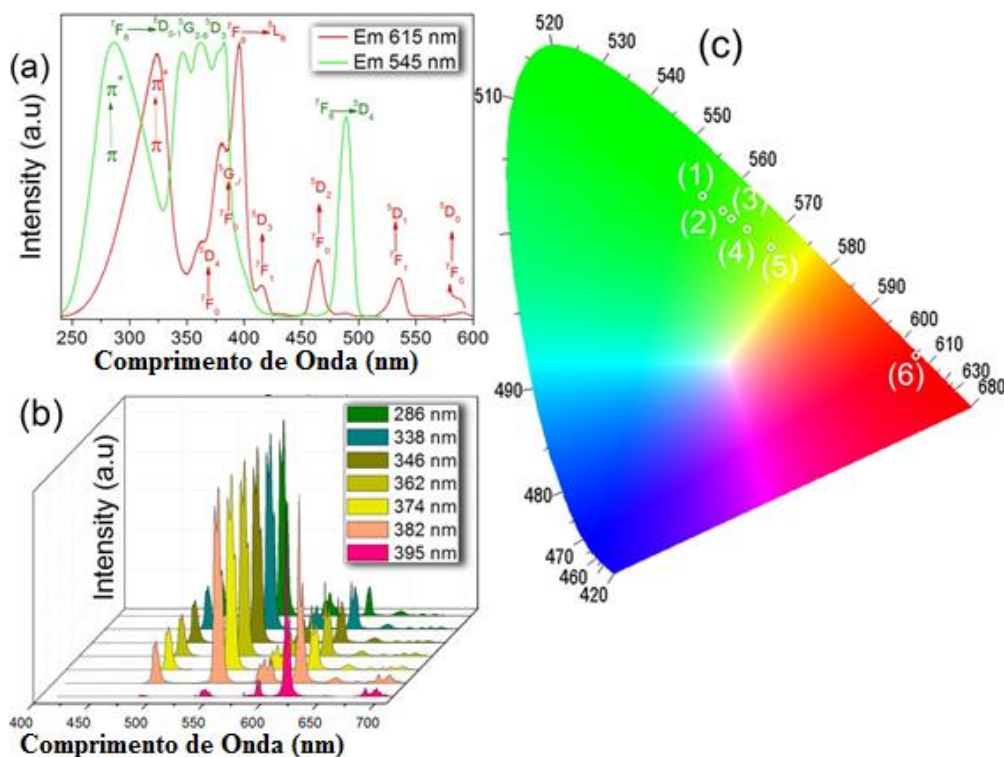


Figura 45: (a) Espectros de excitação do cristal heteroestruturado RG monitorando a emissão em 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), linha verde, e 615 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$), linha vermelha. (b) Espectros de emissão, com excitação em 286, 338, 346, 374, 362, 382 e 395 nm. (c) Diagrama de cromaticidade CIE: (1) $\lambda_{ex} = 286 \text{ nm}$, (2) $\lambda_{ex} = 346 \text{ nm}$, (3) $\lambda_{ex} = 374 \text{ nm}$, (4) $\lambda_{ex} = 362 \text{ nm}$, (5) $\lambda_{ex} = 382 \text{ nm}$, (6) $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$.

A figura 46 mostra as propriedades fotoluminescentes e diagrama de cromaticidade do cristal heteroestruturado GB. O espectro de excitação (figura 46 (a)) correspondente ao monitoramento da emissão em 440 nm (transição $\pi-\pi^*$ do ligante orgânico) apresenta o mesmo perfil verificado para um cristal da rede de coordenação GdMell (linha preta na figura 40). No entanto, o espectro de excitação (figura 46 (a)) a partir do monitoramento da emissão em 545 nm (transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+}) só apresenta linhas referentes às transições intraconfiguracionais $f-f$ do íon Tb^{3+} na região entre 330 e 520 nm. Este comportamento indica que a camada formada pela rede de coordenação GdMell atua como filtro de absorção, atenuando profundamente a quantidade de radiação que passa para o núcleo formado pela rede de coordenação GdMell, fazendo com que a banda referente à absorção pelo ligante nesta rede

não seja observada. Este efeito é verificado no material RG, através do deslocamento no máximo de excitação referente a absorção por parte do ligante orgânico.

Os espectros de emissão, figura 46(b) após excitação em 290, 326, 338, 374 e 378 nm, apresentam bandas características das emissões do ligante orgânico, através da camada constituída pela rede de coordenação GdMell, e do íon Tb^{3+} , através do núcleo do cristal. Verifica-se que a fosforescência do ligante vai diminuindo enquanto que a fosforescência do íon vai aumentando, quando o comprimento de onda de excitação vai sendo alterado de 290 em direção à 380 nm, permitindo um ajuste eficiente da cor de fotoluminescência. O diagrama de cromaticidade apresentado na figura 46(c) mostra as cores de fotoluminescência apresentada pelo cristal heteroestruturado GB correspondentes a cada espectro de emissão da figura 46(b). Verifica-se que o cristal permite a sintonização da cor de fotoluminescência do azul ($x= 0,158$; $y= 0,171$) ao verde ($x= 0,288$; $y= 0,523$), quando excitados com luz UV variando de 290 à 380 nm.

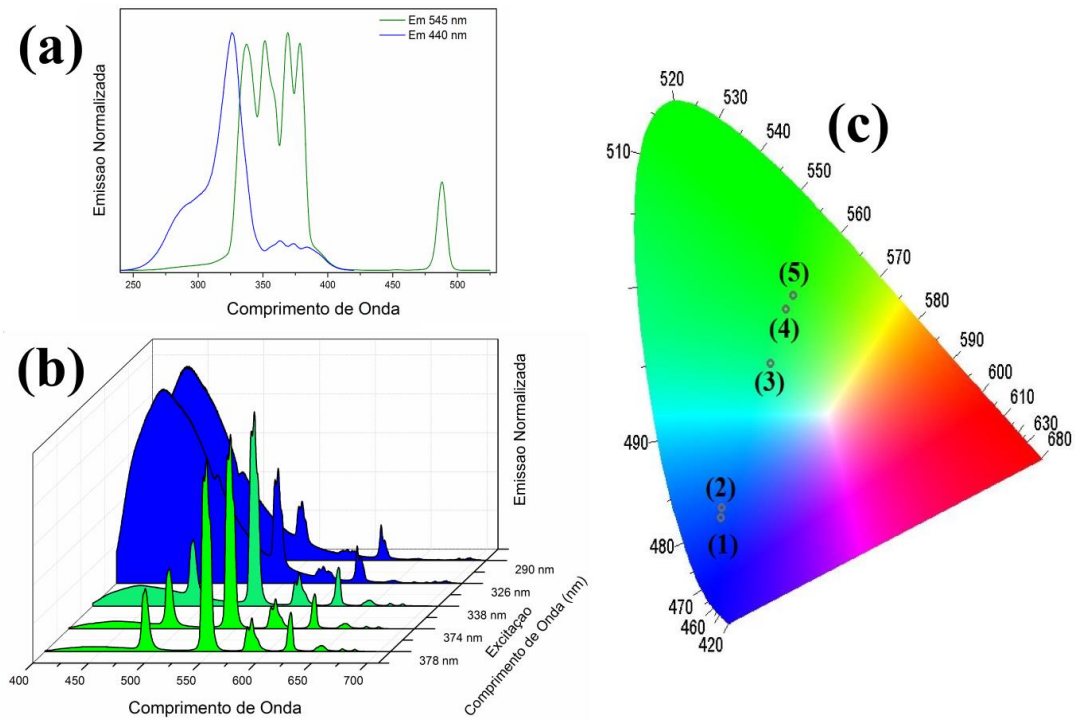


Figura 46: (a) Espectros de excitação do cristal heteroestruturado GB monitorando a emissão em 440 nm (π - π^*), linha azul, e 545 nm $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, linha verde. (b) Espectros de emissão, com excitação em 290, 326, 338, 374 e 378 nm. (c) Diagrama de cromaticidade CIE: (1) $\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$, (2) $\lambda_{ex} = 326 \text{ nm}$, (3) $\lambda_{ex} = 338 \text{ nm}$, (4) $\lambda_{ex} = 374 \text{ nm}$, (5) $\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$.

A partir das propriedades apresentadas pelos materiais desenvolvidos até aqui, constatou-se que o isolamento dos materiais emissores de luz vermelho, verde e azul em regiões específicas do cristal, através da epitaxia em fase líquida, permitiu a preservação das propriedades espectroscópicas de emissão dos materiais puros. As mudanças nos perfis dos espectros de excitação são decorrentes do efeito de filtro de absorção da camada1 tanto da radiação incidente quanto para a radiação emitida pelo núcleo, nos cristais heteroestruturados. O sucesso obtido na preparação dos cristais heteroestruturados núcleo@camada1 e às propriedades espectroscópicas apresentadas por estes cristais, motivaram a preparação dos cristais heteroestruturados núcleo@camada1@camada2, considerando as possíveis permutações para os componentes de cada região do cristal.

5.2.3 $\text{LnMell@Ln'Mell@Ln''Mell}$ ($\text{Ln} \neq \text{Ln}' \neq \text{Ln}'' = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ou Gd^{3+})

A produção de redes de coordenação emissoras de luz branca vem sendo realizada através de uma abordagem de mistura aditiva das cores primárias azul, verde e vermelho em sistemas heterometálicos (Rao, Huang et al., 2012). A exemplo, podemos citar os trabalhos desenvolvidos recentemente por Rao et al. (Rao, Huang et al., 2012) Ma et al. (Ma, Ji et al., 2013) e Kerbellec et al. (Kerbellec, Kustaryono et al., 2009), que utilizam diferentes proporções estequiométricas dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} como dopantes em matrizes emissora no azul, contendo íons não emissores de luz visível, como La^{3+} , Gd^{3+} e Ce^{3+} . A figura a seguir mostra as diferentes cores de fotoluminescência apresentadas pelos compostos $[(\text{Ce}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ com $y + x \leq 2$. Através deste trabalho, desenvolvido por Kerbellec et al., verifica claramente a dependência e limitação na obtenção da cor de fotoluminescência dos compostos metal-orgânicos multimetálicos com as proporções estequiométricas entre os íons emissores e não emissores de luz visível, incluindo a luz branca.

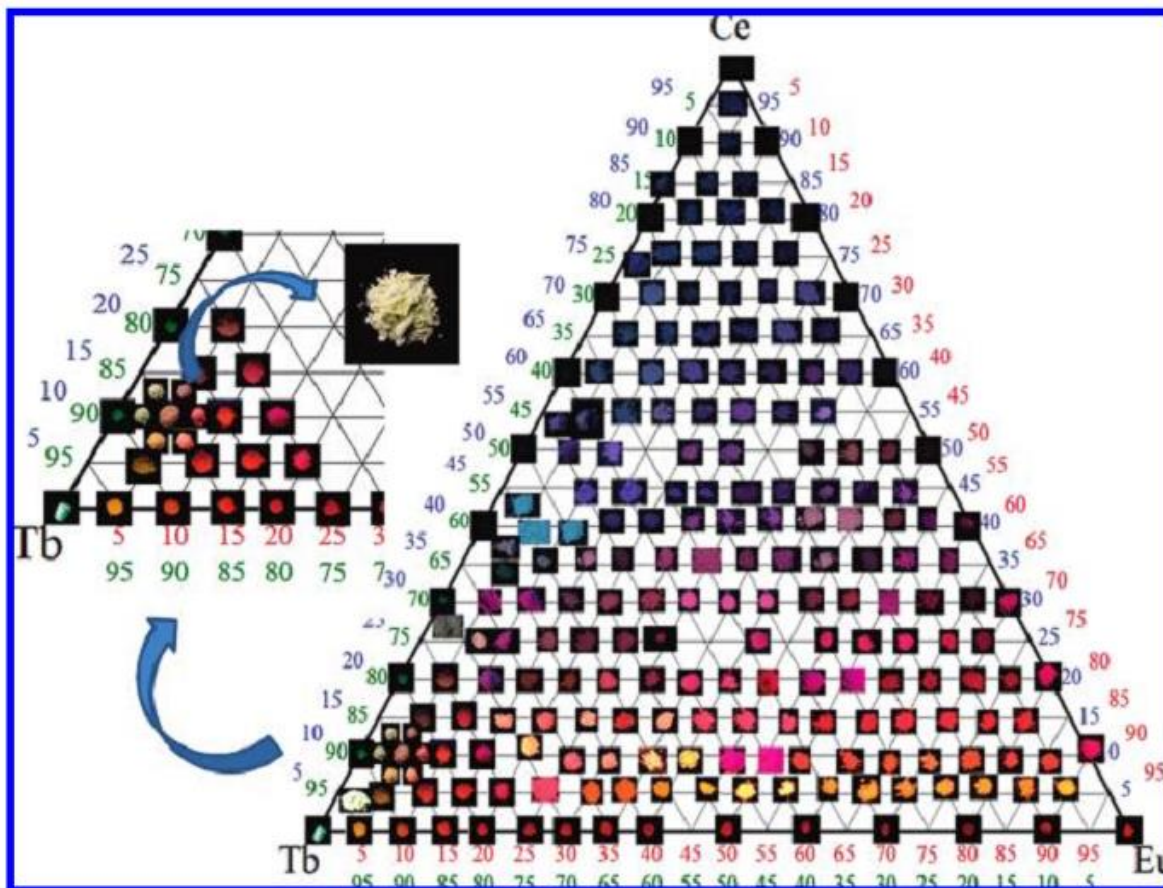


Figura 47: Fotografias da luminescência dos compostos com fórmula geral $[(\text{Ce}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ com $y + x \leq 2$ sob irradiação com luz ultravioleta. (Kerbellec, Kustaryono et al., 2009)

Motivados pelo sucesso na obtenção dos cristais heteroestruturados dicromáticos, nós trazemos a proposta de obtenção de materiais metal-orgânicos full-colour heteroestruturados núcleo@camada1@camada2, através do controle do crescimento ordenado das camadas emissoras de luz com composição distinta em um único cristal.

A figura 47(c) ilustra os espectros de excitação para o cristal heteroestruturado BGR, a partir do monitoramento da emissão em 440, 545 e 615 nm, correspondente às transições eletrônicas $\pi^*-\pi$ do resíduo orgânico melitato do núcleo formado por GdMell, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ da primeira camada composta por TbMell e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ da segunda camada composta por EuMell, respectivamente.

Nos espectros de excitação, verificam-se claramente que nas regiões de 240 à 330nm e acima de 385 nm a segunda camada, formada pela rede de coordenação EuMell, apresenta maior absorção, em relação aos demais componentes. Este fato se reflete no perfil apresentado pelos espectros de emissão (figura 47(a)) e sua correspondente cor de fotoluminescência (figura 47(b)). Na região entre 250 e 340 nm dos espectros de excitação, verifica-se a existência de bandas relacionadas à absorção dos componentes através do ligante orgânico. A banda de excitação referente ao componente do núcleo (GdMell) apresenta modificações substanciais em termos de amplitude relativa e máximo de intensidade, quando comparado ao material puro. O componente da primeira camada (TbMell) não apresenta a banda de absorção referente ao ligante orgânico, como já verificado anteriormente para o cristal GB, estas observações refletem o efeito de filtro produzido por cada camada. Entre 350 e 385 nm, verifica-se predominantemente linhas referentes à absorção dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Estes comportamentos refletem-se na composição dos espectros de emissão, em que as intensidades referentes à banda do resíduo orgânico melitato e as linhas devido ao íon Tb^{3+} , vão aumentando à medida que o comprimento de onda de excitação vai sendo alterado, a partir de 320 nm em direção à 340nm. Como resultado, a cor de fotoluminescência varia do vermelho ao azul. Com excitações entre 340 e 360 nm, verifica-se a maior participação das transições do íon Tb^{3+} nos espectros de emissão, conferindo cor de fotoluminescência no verde ao material. A excitação em 370 nm confere ao espectro de emissão composição adequada à obtenção de luz branca. Variando a excitação do material de 373 à 395 nm, a participação das linhas do íon Eu^{3+} na composição dos espectros de emissão vai aumentando, resultando na variação da cor de fotoluminescência do amarelo ao vermelho.

De modo geral, tem-se que a cor de fotoluminescência apresentada pelo cristal heteroestruturado, está relacionada com a ordem e regiões de absorção máxima, no espectro de excitação, dos componentes puros de cada uma das camadas. A forma heteroestruturada deste

crystal, levou a obtenção de um material emissor de luz sintonizável, com componentes nas três cores primárias (azul, verde e vermelho), com destaque para a emissão no vermelho, e geração de cores aditivas como magenta, ciano, amarelo e a luz branca.

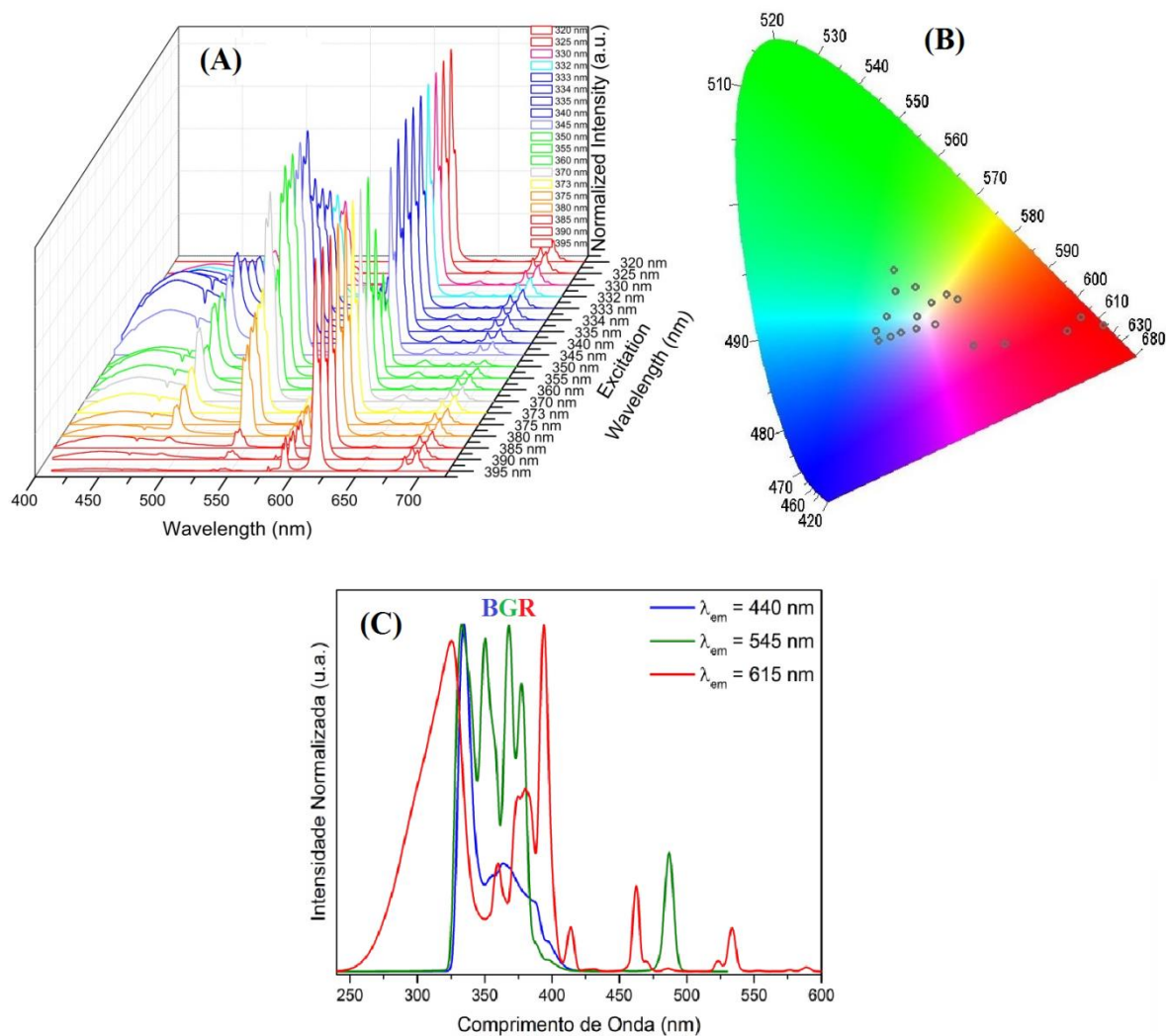


Figura 48: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado BGR com excitações de 320, 325, 330, 332, 334, 335, 340, 345, 350, 355, 360, 370, 373, 375, 380, 385, 390 e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha.

A figura 48 apresenta as propriedades fotoluminescentes do cristal heteroestruturado BRG. Os espectros de excitação (figura 48 (C)) apresentam entre 240 e 325 nm bandas devido à absorção da parte orgânica em ambos os componentes do cristal (GdMell, TbMell e EuMell).

As regiões e máximos de intensidade de absorção neste intervalo para cada um dos três componentes são modulados pelo efeito de filtro e arquitetura do cristal, ou seja, a última camada composta por TbMell apresenta a maior região de absorção pela parte orgânica entre os três componentes. Comparando os espectros de excitação deste cristal com os do cristal BGR, descrito anteriormente, verifica-se que o componente mais externo modula a região de absorção dos componentes mais internos, na região relacionada à absorção por parte do ligante orgânico devido ao efeito de filtro. Verifica-se também, que a cor de fotoluminescência apresentada pelo material (figura 48 (b)), quando excitado na região do ligante, inicia com a cor de fotoluminescência do componente mais externo (camada 2).

Em termos de modulação da cor em função do comprimento de onda de excitação, verifica-se que excitações a partir de 320nm em direção a 395 nm a intensidade banda de emissão (figura 48 (A)) correspondente à fosforescência no azul do componente GdMell vai aumentando até excitação com comprimento de onda de 340nm, e volta a diminuir à medida que o comprimento de onda vai sendo alterado em direção à 395 nm. As linhas devido à fosforescência do íon Tb^{3+} , na região de excitação considerada, são inicialmente as mais intensas e diminuem progressivamente com o aumento do comprimento de onda de excitação. As intensidades relativas das transições relacionadas à fosforescência do íon Eu^{3+} aumentam com o aumento do comprimento de onda de excitação. Este comportamento pode ser explicado através da análise dos espectros de excitação (figura 48). Como resultado, verifica-se que o cristal BRG apresenta cores de fotoluminescência sintonizável através da excitação, iniciando com a cor verde, passando pelo azul até o vermelho. Este arranjo possibilitou combinações das cores primárias, produzindo cores aditivas como magenta, ciano, amarelo e luz branca.

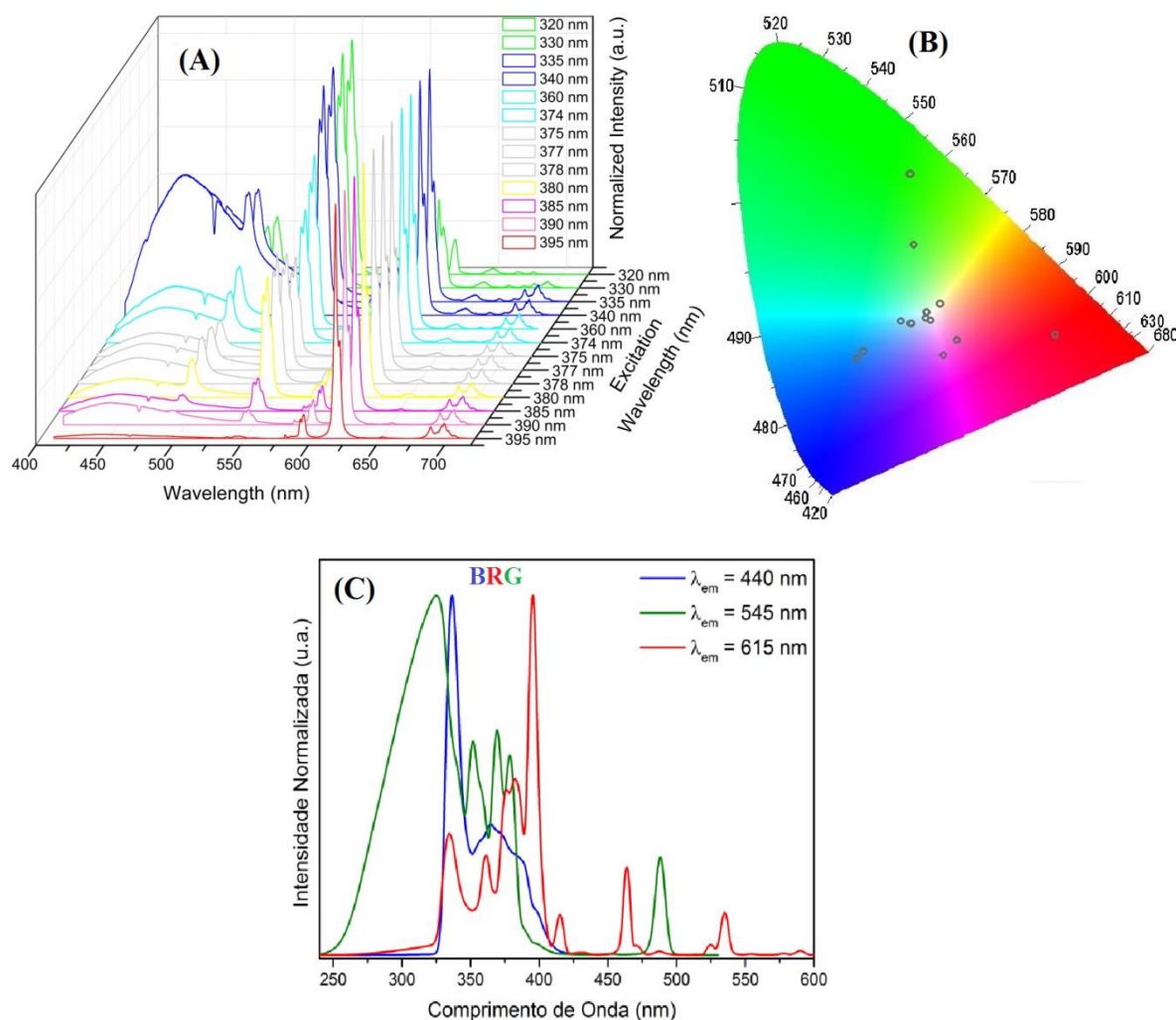


Figura 49: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado BRG com excitações de 320, 330, 335, 340, 360, 374, 375, 377, 378, 380, 385, 390, e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha.

As propriedades fotoluminescentes do cristal heteroestruturado RGB, estão apresentadas na figura 49. Através do espectro de excitação, o efeito de filtro também é verificado (figura 49(C)) tal qual ocorre nos cristais heteroestruturados descritos até o momento. As cores de fotoluminescência observadas para este cristal começa com a cor azul, devido à maior participação da banda de fosforescência do ligante orgânico correspondente ao componente GdMell (última camada) em relação aos demais. A intensidade desta banda de

emissão (figura 49(A)) diminui progressivamente com o aumento do comprimento de onda de excitação, enquanto que as intensidades das bandas relativas à fosforescência dos íons metálicos Eu^{3+} e Tb^{3+} aumentam. A cor de fotoluminescência deste cristal também pode ser modulada através do comprimento de onda de excitação para a obtenção das cores primárias, azul, verde e vermelho, bem como das cores aditivas como o magenta, ciano, amarelo, laranja e branco.

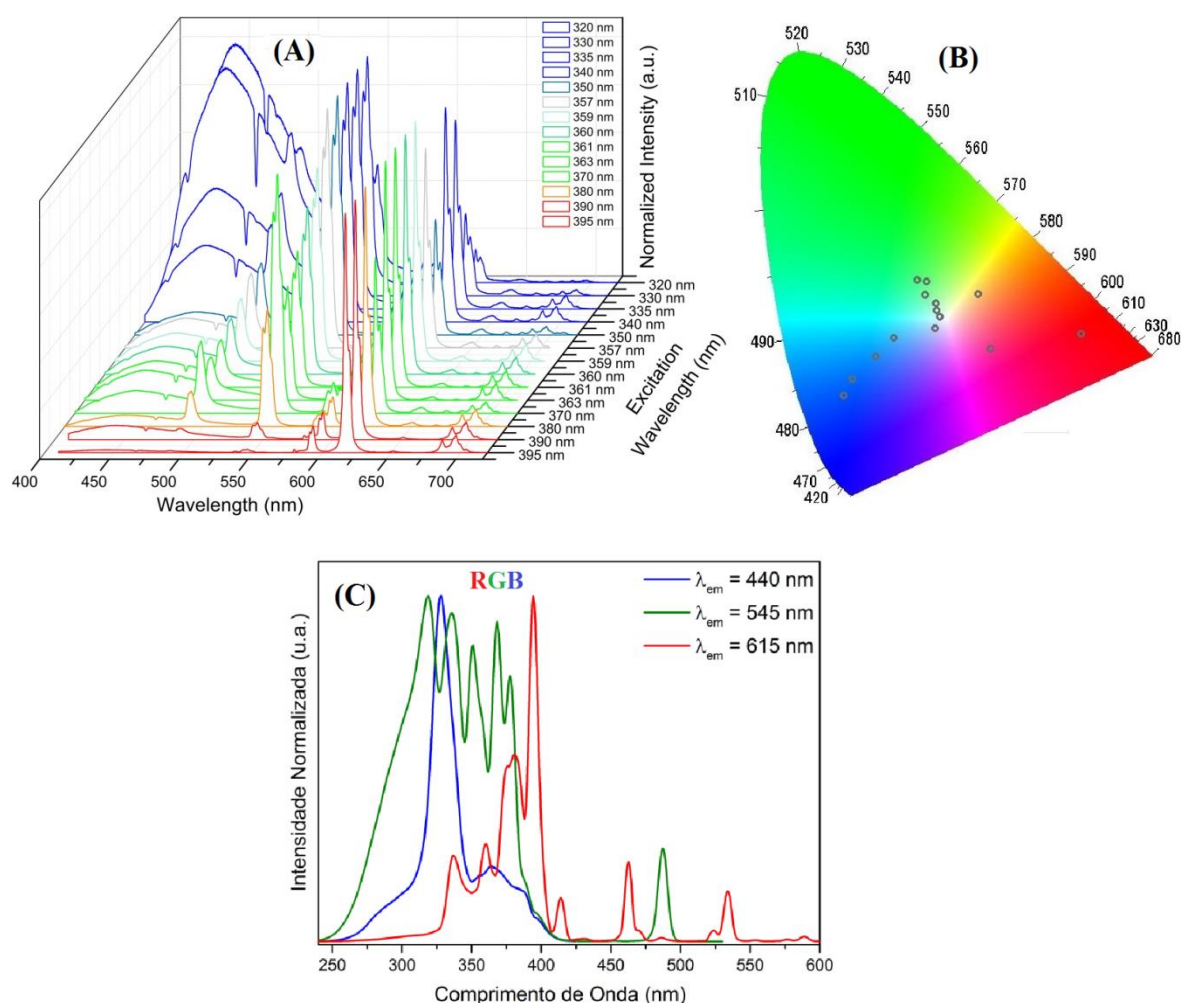


Figura 50: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado RGB com excitações de 320, 330, 335, 340, 350, 357, 359, 360, 361, 363, 370, 380, 390 e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha.

Na figura 50, são apresentadas as propriedades fotoluminescentes do cristal heteroestruturado RBG. A exemplo dos demais casos analisados até o momento, este cristal também apresenta efeito de filtro de radiação entre as camadas, identificado através dos espectros de excitação (figura 50(C)). A cor de fotoluminescência apresentada pelo material, variam a partir do verde, passando pelo azul, até o vermelho, através da modulação do comprimento de onda de 310 à 395 nm. Além das cores primárias, o material também apresenta cores aditivas como ciano, amarelo e branco (figura 50(B)). Através do diagrama de cromaticidade verifica-se que este material apresenta muitos pontos com coordenadas em torno da cor de fotoluminescência no branco.

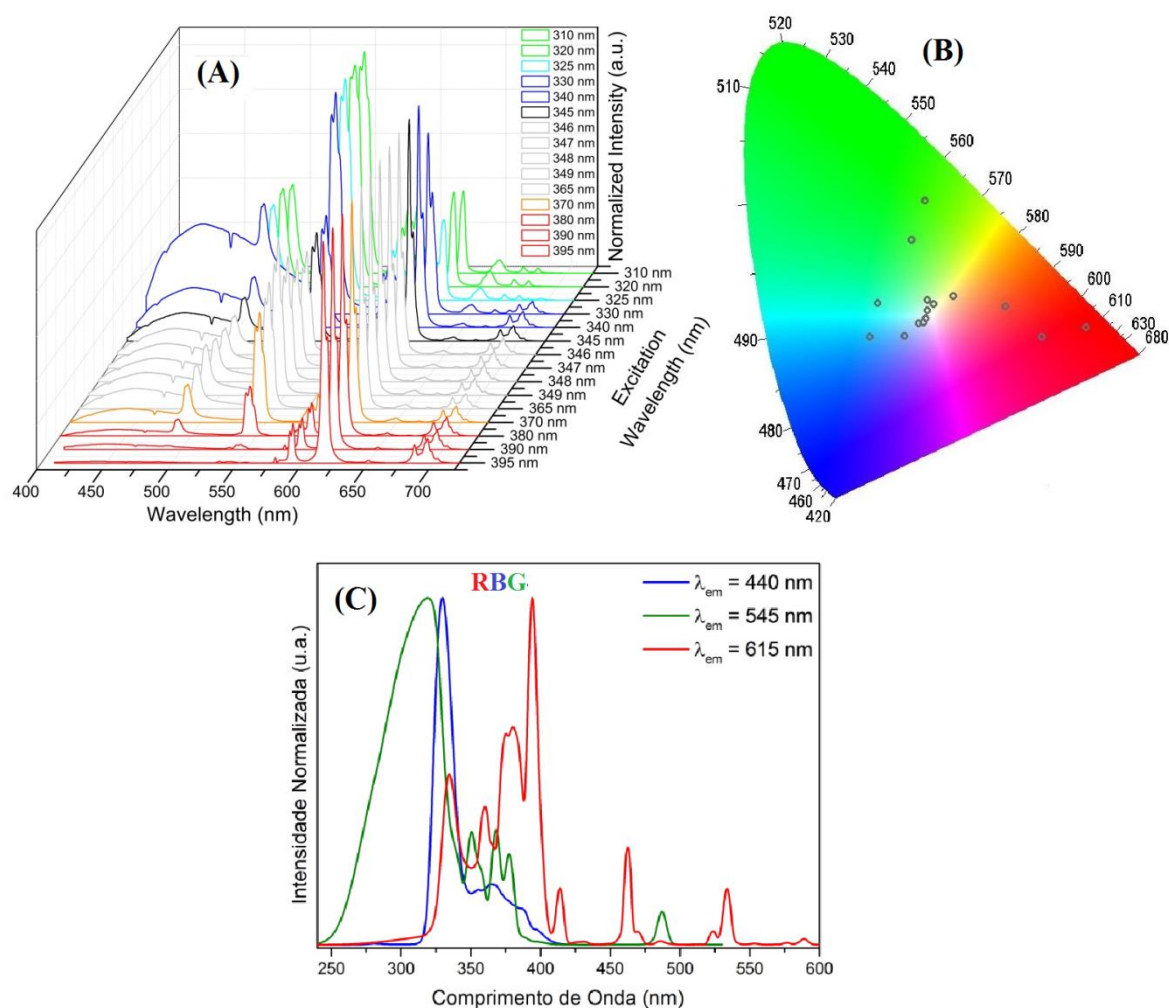


Figura 51: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado RBG com excitações de 310, 320, 325, 330, 340, 345, 346, 347, 348, 349, 365, 370, 380, 390 e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha.

As propriedades fotoluminescentes do cristal heteroestruturado GRB estão reunidas na figura 51. O comportamento sintonizável para a cor de fotoluminescência, a partir da excitação, e sua dependência com a ordem das camadas também são observados. Verifica-se que esta ordem decrescimento das camadas, mesmo apresentando fotoluminescência nas cores primárias, não viabiliza a produção de cor com coordenadas no banco. Observa-se apenas cores aditivas com coordenadas correspondentes às cores magenta e ciano. Este comportamento

indica a alta dependência da cor de fotoluminescência não só em relação à ordem de distribuição dos materiais, mas também com a espessura de cada camada. Neste caso, as pequenas espessuras (quantidades) das camadas contendo as redes de coordenação GdMell (segunda camada) e EuMell (primeira camada) em relação ao núcleo contendo a rede de coordenação TbMell indica a alta sensibilidade da cor de fotoluminescência com o componente emissor no verde, uma vez que nos demais cristais heteroestruturados este comportamento não foi verificado.

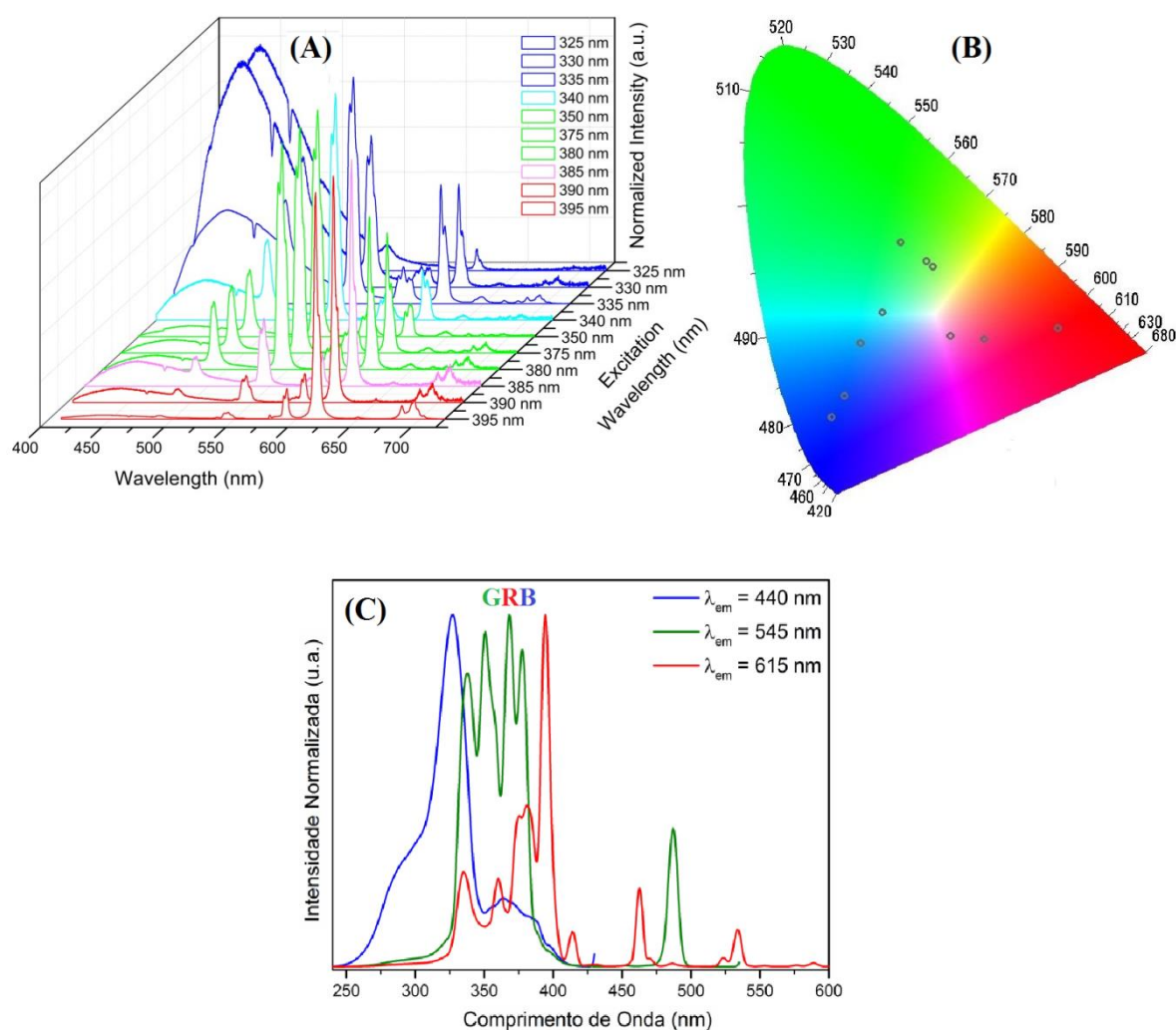


Figura 52: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado GRB com excitações de 325, 330, 335, 340, 350, 375, 380, 385, 390 e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha.

A figura 52 reúne as propriedades fotoluminescentes do cristal heteroestruturado GBR. Neste cristal, a dependência da cor de fotoluminescência com arquitetura do material também é verificada (espectros de excitação da figura 52 (C)). Devido à pequena quantidade (espessura da camada) do componente emissor no azul (rede de coordenação GdMell) e o efeito de filtro da primeira camada formada pela rede de coordenação EuMell, a sintonização das cores de fotoluminescência tornou-se ainda mais restrita que a verificada para o cristal GBR.

O cristal GBR exibe apenas cores de fotoluminescência no visível que vão do verde ao vermelho, a partir da variação do comprimento de onda de excitação de 320 à 395 nm. O cristal não apresenta intensidade da cor com componente no azul suficiente para viabilizar a geração de cor no azul nem branca.

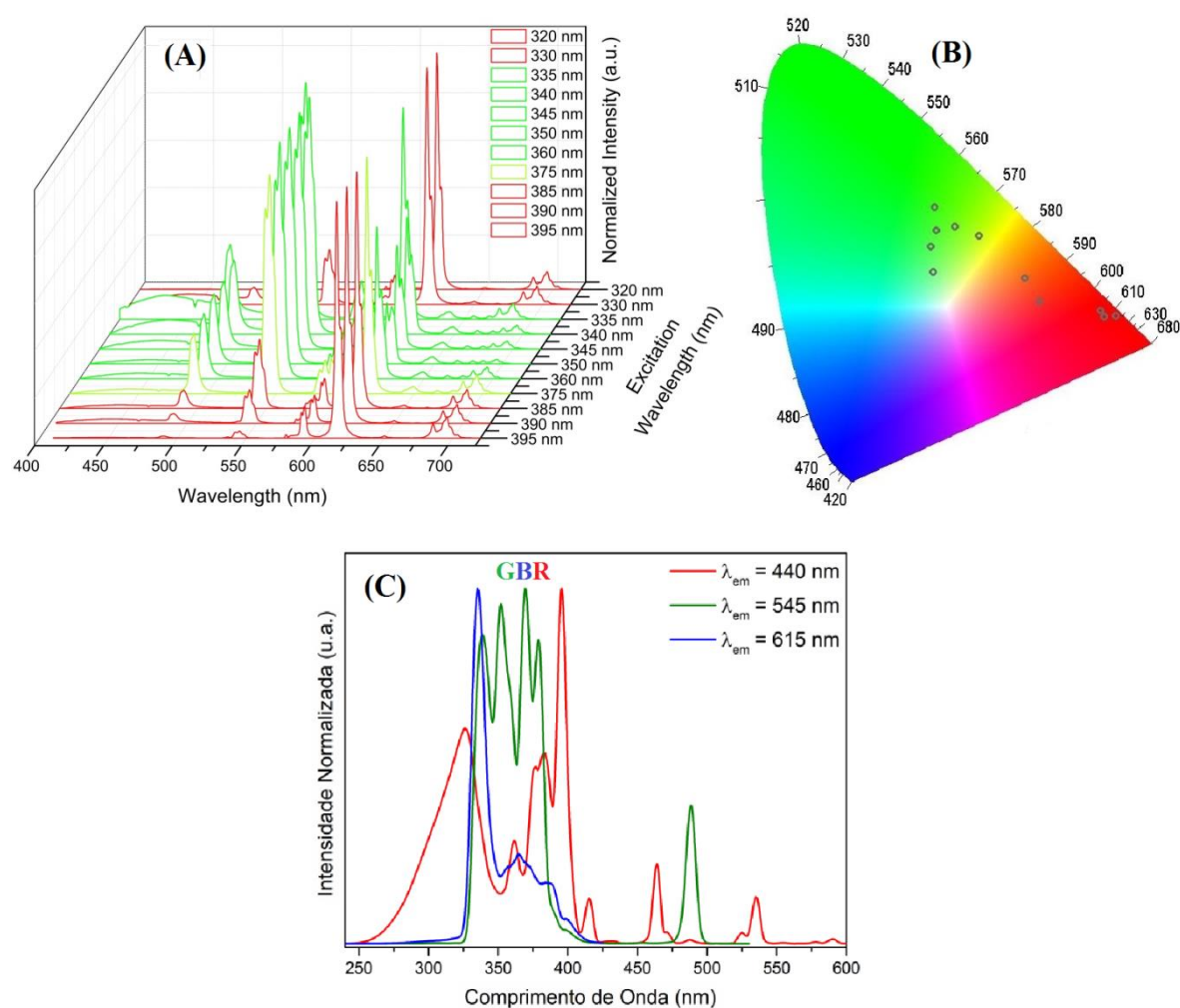


Figura 53: (a) Espectros de emissão do cristal heteroestruturado GBR com excitações de 320, 330, 335, 340, 345, 350, 360, 375, 385, 390 e 395 nm. (b) Diagrama de cromaticidade da CIE, contendo as cores de fotoluminescência correspondente aos espectros de emissão em (a). (c) Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 nm, linha azul, 545 nm, linha verde e 615 nm, linha vermelha.

Na Figura 53, tem-se os espectros de emissão e os respectivos diagramas de cromaticidade dos cristais heteroestruturados RGB, RBG, BRG e BGR. Observa-se que ambos os materiais apresentaram bandas de emissão centradas em 440, 545 e 615 nm, correspondendo às emissões no azul, verde e vermelho do ligante orgânico, íons Tb^{3+} e íons Eu^{3+} , respectivamente. Os espectros de emissão (Figura 53(a-d)) exibem os perfis de emissão a partir dos comprimentos de onda de excitação otimizados para a produção de luz branca. Como

mostrado na Figura 53 (a-d), os espectros de emissão têm demonstrado dependência sensível do comprimento de onda de excitação, uma vez que as amplitudes relativas das bandas de emissão apresentaram alterações substanciais sobre excitações distintas (ver figuras 47 à 52). As Figuras 53(e-h) ilustram os diagramas de cromaticidade e coordenadas de cor da CIE para os cristais heteroestruturados RGB, RBG, BRG e BGR. Os diagramas CIE mostram vários pontos próximos do centro do diagrama. As emissões de luz branca foram obtidas com coordenadas CIE de (0,337, 0,336), (0,339, 0,330), (0,338, 0,337) e (0,333, 0,336) para os cristais RGB, RBG, BRG e BGR, respectivamente.

Em resumo, produzimos com sucesso quatro materiais heteroestruturados núcleo@camada1@camada2 multiemissor, permitindo a emissão de luz branca. A transferência de energia entre os centros emissores foram controladas restringindo-os a regiões específicas do domínio do cristal. Esta estratégia permitiu que cada camada emissora atuasse como um cristal independente, mantendo a integridade de suas propriedades ópticas individuais.

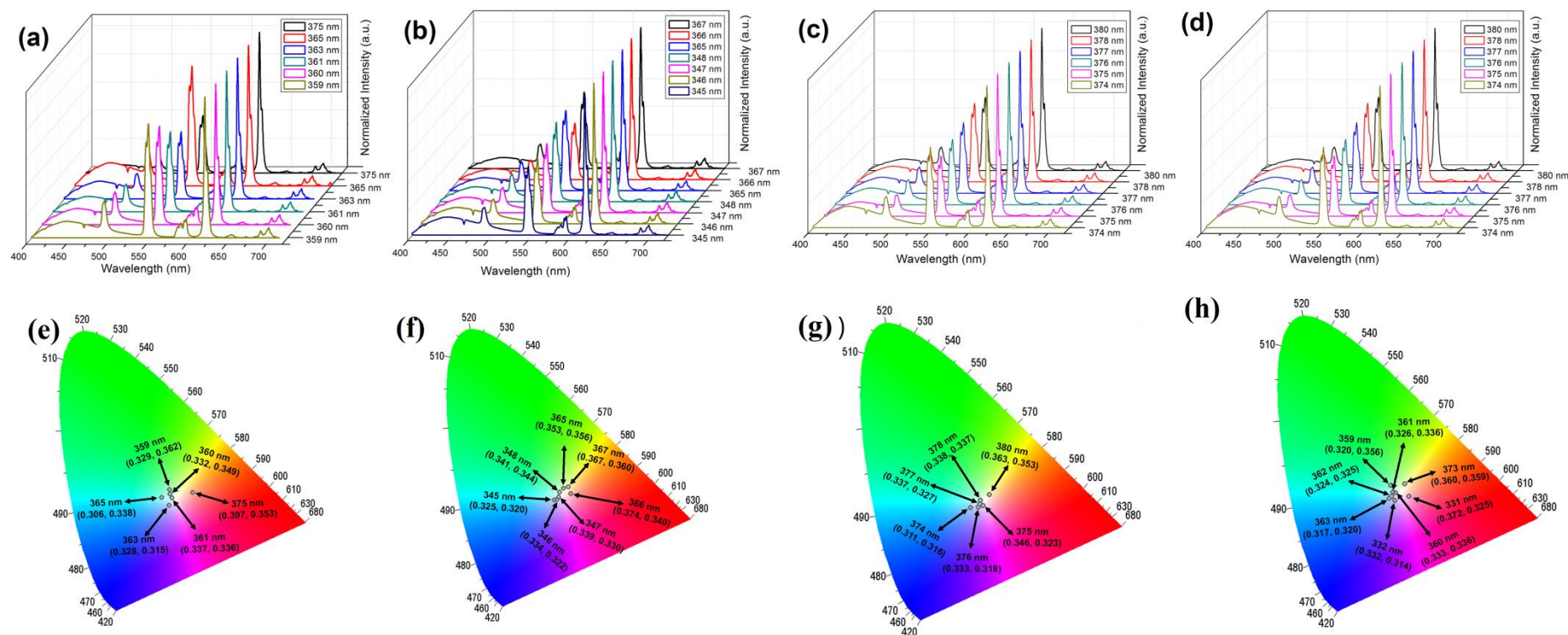


Figura 54: Espectros de emissão dos cristais RGB, RBG, BRG e BGR e suas respectivas coordenadas de cor.

A figura 54 apresenta os espectros de emissão para os cristais heteroestruturados RGB, GRB, BRG, RBG, GBR e BGR, com monitoramento da emissão em 440 (linha azul), 545 (linha verde) e 615 nm (linha vermelha) em cada um dos cristais. A reunião destes espectros permite uma melhor observação do efeito de filtro realizado por cada camada, sobretudo na região de absorção por parte do ligante orgânico. Desta forma, a última camada de cada um dos cristais acaba modulando os espectros de excitação dos materiais mais internos.

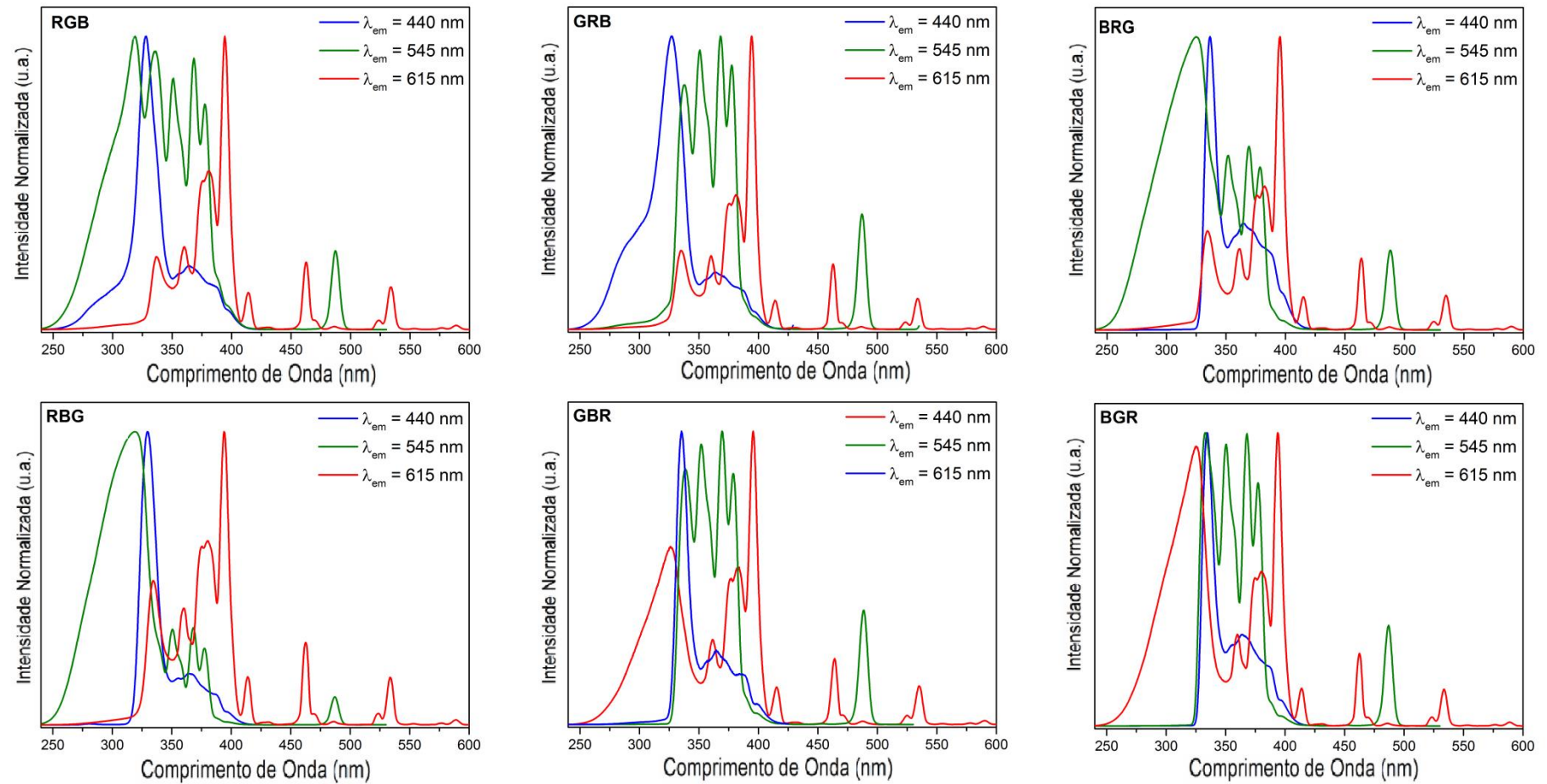


Figura 55: Espectros de excitação com monitoramento da emissão em 440 (linha azul), 545 (linha verde) e 615 nm (linha vermelha) dos cristais RGB, GRB, BRG, RBG, GBR e BGR.

5.2.4 Mix-LnMell ($\text{Ln} = \text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Gd}_z$; $x+y+z = 1$)

Na Figura 54 estão expostos os espectros de emissão e os respectivos pontos no diagrama de cromaticidade da CIE para rede de coordenação $[(\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Gd}_z)_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (em que $x + y + z = 1$), designada de Mix-LnMell, que é constituída, simultaneamente, por íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} e ânion Melitato. Fundamentalmente, este experimento prova que a estratégia adotada para a produção de materiais emissores de luz branca, é consideravelmente afetada pela transferência de energia, devido à distribuição aleatória dos centros emissores. Os perfis dos espectros de emissão da rede de coordenação Mix-LnMell mostram uma predominância das linhas de emissão do Eu^{3+} (responsável pela emissão no vermelho), em relação à fosforescência do ligante (responsável pela emissão no azul) e as linhas de emissão dos íons Tb^{3+} (responsável pela emissão no verde), resultam em uma produção limitada de tons de cor. Relatos anteriores demonstraram que a modulação na transferência de energia entre os centros emissores em sistemas mistos, dispostos aleatoriamente, não é uma tarefa simples (Zou, Liu et al., 2009) (Rao, Huang et al., 2012) (Wang, Yang et al., 2012) (Liu, Wu et al., 2013).

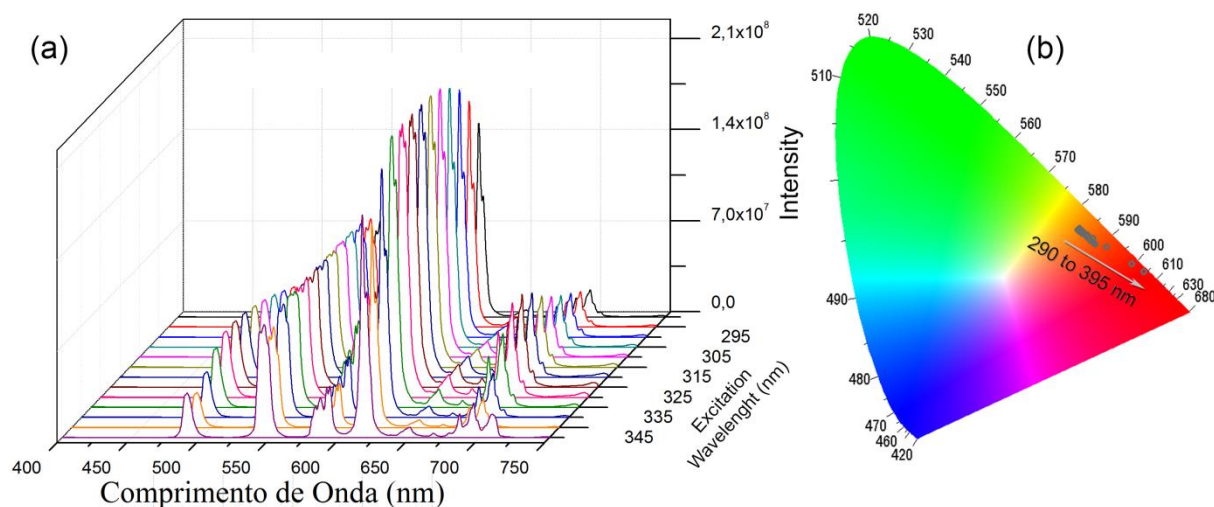


Figura 56: Espectros de emissão da rede de coordenação Mix-LnMell, mediante excitações variando de 290 a 395 nm (a) e digrama de cromaticidade contendo as respectivas cores de fotoluminescência (b).

Uma evidência importante da transferência de energia entre dois íons terras raras é a presença de picos adicionais no espectro de excitação do íon aceitador, em relação ao material puro, que estão presentes no espectro de excitação do íon doador. (Rodrigues, Dutra et al., 2012)

Na rede de coordenação Mix-LnMell, verifica-se no espectro de excitação (figura 56), monitorando a emissão do íon Eu^{3+} (linha vermelha), o aparecimento de uma banda centrada em 480 nm (área laranja), que está presente no espectro de excitação com monitoramento da emissão do íon Tb^{3+} (área verde) e corresponde à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Este comportamento indica que a transferência de energia para o íon Eu^{3+} ocorre através do estado excitado 5D_4 do íon Tb^{3+} , populando os níveis excitados 5D_1 e 5D_0 do íon Eu^{3+} .

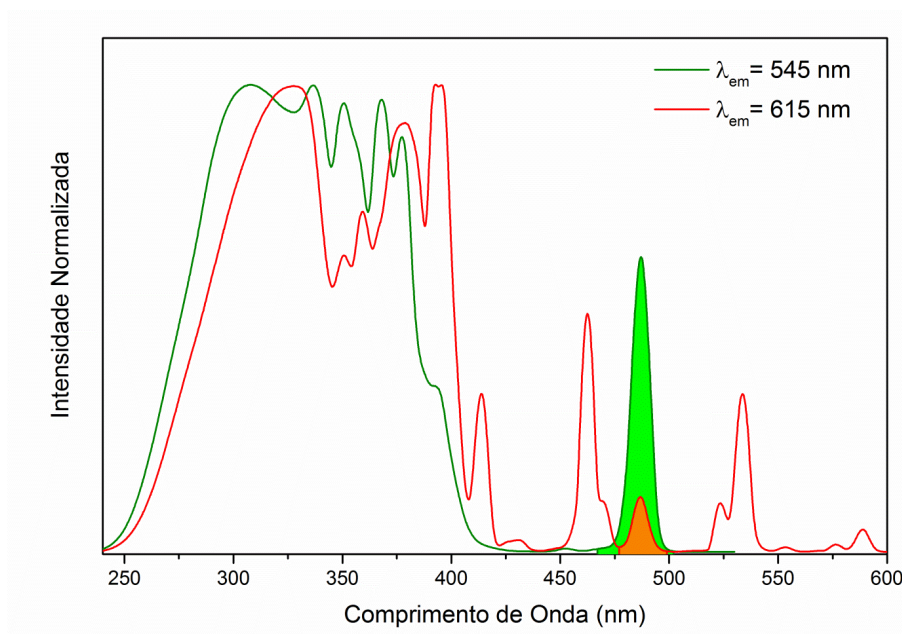


Figura 57: Espectros de excitação normalizados da rede de coordenação Mix-LnMell, com monitoramento da emissão em 545 nm (linha verde) e 615 nm (linha vermelha).

As curvas de decaimento radiativo associados às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} (figura A4) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} (figura A5) apresentaram componentes não-exponenciais, indicando a existência de níveis de interação distintas entre as subpopulações dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} . (da Silva, de Menezes et al., 2014) Embora estes íons se encontrem no mesmo domínio cristalino, uma lenta migração de energia entre os íons Tb^{3+} induziriam um comportamento não-exponencial em domínios de tempo curtos, devido a transferência de energia para íons Eu^{3+} mais próximos. Os valores de tempo de vida para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , adquirida em temperatura ambiente, após excitação em 374 nm são 0,14 e 0,30, e 0,22 e 0,51 ms, respectivamente. Sem levar consideração o efeito da contração lantanídica, a taxa de transferência de energia (K_{ET}) e eficiência na transferência de energia (η_{ET}) no processo $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ foram estimadas pelas Equações (1) e (2).

No Mix-LnMell a emissão azul está completamente extinta, enquanto que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} é a mais intensa dos espectros de emissão apresentados na figura 55. Isso é justificado por uma taxa de transferência de energia $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ (K_{ET}) de $741,61 \text{ s}^{-1}$, com eficiência (η_{ET}) de 45,2%.

Como discutido acima, apesar da construção de materiais emissores de luz branca poder ser realizada através de uma abordagem de mistura de emissores das cores primárias vermelho, verde e azul, a transferência de energia desempenha um papel limitante na capacidade de sintonizar sistematicamente as emissões a partir de centros emissores específicos inseridos no mesmo domínio do hospedeiro.

A fim de investigar a transferência de energia entre os componentes R, G e B nos cristais heteroestruturados BGR e BRG, foram adquiridas as curvas de tempo de vida à temperatura ambiente através do monitoramento da emissão máxima em 615 nm após excitação em 395 nm, monitoramento da emissão em 545 nm e 615 sobre excitação em 378 nm, e monitoramento da emissão em 440, 545 e 615 nm sobre excitação em 336 nm. Os perfil das curvas de

decaimento (Figuras 6A e 7A) apresentaram, predominantemente, perfil monoexponencial e tempos de vida de 0,18-0,21 ms (0,20 ms para a rede de coordenação EuMell), 0,59 - 0.61ms (0,60 ms para a rede de coordenação TbMell) e 3,98-4,0 ms (3,35 ms para a rede de coordenação para a rede de coordenação GdMell). O perfil di-exponencial apresentado pelo cristal BRG, por meio do monitoramento da emissão máxima a 615 nm após excitação a 336 são atribuídos às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} nas camadas dois e um, respectivamente. É importante notar que os valores de tempo de vida são uma prova importante de que a transferência de energia entre as diferentes camadas tem um papel secundário no material heteroestruturado. Estes resultados confirmam a hipótese de que a segregação dos centros emissores de cor através de camadas epitaxialmente depositadas preservam intactas as propriedades ópticas dos respectivos materiais puros.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho relatou a síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoluminescentes das redes de coordenação $[\text{Gd}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[(\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Gd}_z)_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (em que $x + y + z = 1$), designadas de GdMell= B, TbMell= G, EuMell= R e Mix-LnMell, respectivamente, bem como o desenvolvimento dos cristais heteroestruturados, núcleo@camada, RG, RB e BG, e núcleo@camada1@camada2, RGB, RBG, BGR, BRG, GRB e GBR por epitaxia em fase líquida.

As redes de coordenação $[\text{Gd}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Eu}_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[(\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Gd}_z)_2\text{Mell}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentaram morfologia bem definida, elevada cristalinidade e pureza. Em termos de propriedades fotoluminescentes, as redes de coordenação R, G e B exibiram cor de fotoluminescência nas cores primárias azul, verde e vermelho, respectivamente.

Os cristais heteroestruturados mantiveram a morfologia do núcleo e apresentaram padrão de difração de raios X de pó igual aos dos materiais puros individuais, indicando crescimento epitaxial das camadas.

A separação dos centros emissores de cor, através de camadas epitaxialmente depositadas, nos cristais heteroestruturados, preservaram intactas as propriedades ópticas dos respectivos materiais puros, de modo que cada camada emissora atua como um cristal independente.

As amplitudes relativas das bandas de emissão referentes a cada componente do cristal heteroestruturado (440, 545 e 615 nm para GdMell, TbMell e EuMell, respectivamente) apresentaram alterações substanciais sobre excitações distintas. Devido, principalmente, ao

efeito de filtro de absorção produzido pelas camadas, sobretudo nas regiões de absorção dos ligantes.

Observou-se pela primeira vez o efeito filtro de absorção entre as camadas nos materiais metal-orgânicos heteroestruturados, desenvolvidos neste trabalho.

Os cristais heteroestruturados RGB, RBG, BGR, BRG, GRB e GBR apresentaram emissão de luz visível, em uma ampla faixa do espectro. Exibiram emissão de luz branca os cristais RGB, RBG, BRG e BGR, com coordenadas de cores (x;y), (0,337; 0,336), (0,339; 0,330), (0,338; 0,337) e (0,333; 0,336) e excitação em 361, 347, 378 e 360 nm, respectivamente.

A rede de coordenação Mix-LnMell apresentaram cor de fotoluminescência dependentes das transferências de energia do ligante para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} e dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} , com predominância das linhas referentes às transições dos íons Eu^{3+} e sintonização das cores restrita a combinações que vão do laranja ao vermelho.

7 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se propor como perspectivas:

- Realizar estudo da cinética de crescimento epitaxial, levando em consideração, principalmente, as influências da temperatura e concentração;
- Elucidar os mecanismos de crescimento epitaxial (interações, taxa de crescimento) entre as camadas nos sistemas heteroestruturados núcleo@camada1@camada2;
- Elucidar os principais mecanismos de transferência de energia no sistema Mix-LnMell, a partir do estudo de fotoluminescência em sistemas com outras proporções estequiométricas entre os íons Gd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} e simulações computacionais.
- Produzir filmes por epitaxia em fase líquida, com as redes de coordenação GdMell, EuMell e TbMell em substratos funcionalizados e em estruturas de LEDs.
- Expandir o processo de desenvolvimento de cristais heteroestruturados a metodologias hidrotérmicas.

REFERÊNCIAS

- Allendorf, M. D., C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houk (2009). **Luminescent metal-organic frameworks**. *Chemical Society Reviews* **38**(5): 1330-1352.
- Armelaio, L., S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini and E. Tondello (2010). **"Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials."** *Coordination Chemistry Reviews* **254**(5-6): 487-505.
- Batten, S. R., N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk (2013). **"Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)."** *Pure and Applied Chemistry* **85**(8).
- Beeby, A., I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. Gareth Williams and M. Woods (1999). **"Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states."** *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*(3): 493-504.
- Bétard, A. and R. A. Fischer (2011). **"Metal-Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications."** *Chemical Reviews* **112**(2): 1055-1083.
- Binnemans, K., R. Van Deun, C. Görller-Walrand, S. R. Collinson, F. Martin, D. W. Bruce and C. Wickleder (2000). **"Spectroscopic behaviour of lanthanide(III) coordination compounds with Schiff base ligands."** *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**(17): 3753-3757.
- Borges, A. S., J. D. Dutra, R. O. Freire, R. T. Moura, Jr., J. G. Da Silva, O. L. Malta, M. H. Araujo and H. F. Brito (2012). **"Synthesis and characterization of the europium(III) pentakis(picrate) complexes with imidazolium counteranions: structural and photoluminescence study."** *Inorg Chem* **51**(23): 12867-12878.
- Bradshaw, D., A. Garai and J. Huo (2012). **"Metal-organic framework growth at functional interfaces: thin films and composites for diverse applications."** *Chem Soc Rev* **41**(6): 2344-2381.
- Brovelli, S., N. Chiodini, R. Lorenzi, A. Lauria, M. Romagnoli and A. Paleari (2012). **"Fully inorganic oxide-in-oxide ultraviolet nanocrystal light emitting devices."** *Nat Commun* **3**: 690.
- Bünzli, J.-C. and S. Eliseeva (2011). **Basics of Lanthanide Photophysics. Lanthanide Luminescence.** P. Hänninen and H. Härmä, Springer Berlin Heidelberg. **7**: 1-45.
- Bünzli, J. C. and C. Piguet (2005). **"Taking advantage of luminescent lanthanide ions."** *Chem Soc Rev* **34**(12): 1048-1077.
- Capper, P. and M. Mauk (2007). **Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials**, Wiley.
- Chaemchuen, S., N. A. Kabir, K. Zhou and F. Verpoort (2013). **"Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy."** *Chem Soc Rev* **42**(24): 9304-9332.
- Chandra, D., M. W. Kasture and A. Bhaumik (2008). **"A new microporous MOF material based on Zn(II)-polycarboxylate coordination polymer synthesized with the aid of 1,6-diaminohexane as template."** *Microporous and Mesoporous Materials* **116**(1-3): 204-209.
- Choi, S., Y. J. Yun and H.-K. Jung (2012). **"Eu²⁺ and Mn²⁺ activated single phase white emitting phosphor Na(Sr,Ba)PO₄ for phosphor converted-LEDs."** *Materials Letters* **75**(0): 186-188.

- Cohen, S. M. (2011). **"Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal–Organic Frameworks."** Chemical Reviews **112**(2): 970-1000.
- Constable, E. C. and C. E. Housecroft (2013). **"Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner."** Chem Soc Rev **42**(4): 1429-1439.
- Cotton, S. (2007). **Lanthanide and Actinide Chemistry**, Wiley.
- Cui, Y., H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian and B. Chen (2012). **"A Luminescent Mixed-Lanthanide Metal–Organic Framework Thermometer."** Journal of the American Chemical Society **134**(9): 3979-3982.
- Cui, Y., Y. Yue, G. Qian and B. Chen (2012). **"Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks."** Chemical Reviews **112**(2): 1126-1162.
- da Silva, F. F., F. L. de Menezes, L. L. da Luz and S. Alves (2014). **"Supramolecular luminescent hydrogels based on β -amino acid and lanthanide ions obtained by self-assembled hydrothermal reactions."** New Journal of Chemistry **38**(3): 893.
- de Oliveira, C. A. F., F. F. da Silva, I. Malvestiti, V. R. d. S. Malta, J. D. L. Dutra, N. B. da Costa, R. O. Freire and S. A. Júnior (2013). **"Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate."** Journal of Solid State Chemistry **197**: 7-13.
- Esken, D., X. Zhang, O. I. Lebedev, F. Schröder and R. A. Fischer (2009). **"Pd@MOF-5: limitations of gas-phase infiltration and solution impregnation of [Zn₄O(bdc)₃] (MOF-5) with metal–organic palladium precursors for loading with Pd nanoparticles."** Journal of Materials Chemistry **19**(9): 1314.
- Furukawa, S., K. Hirai, Y. Takashima, K. Nakagawa, M. Kondo, T. Tsuruoka, O. Sakata and S. Kitagawa (2009). **"A block PCP crystal: anisotropic hybridization of porous coordination polymers by face-selective epitaxial growth."** Chem Commun (Camb)(34): 5097-5099.
- Getman, R. B., Y.-S. Bae, C. E. Wilmer and R. Q. Snurr (2011). **"Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in Metal–Organic Frameworks."** Chemical Reviews **112**(2): 703-723.
- Gliemann, H. and C. Wöll (2012). **"Epitaxially grown metal-organic frameworks."** Materials Today **15**(3): 110-116.
- Han, Y., L. Fu, L. Mafra and F.-N. Shi (2012). **"Hydrothermal synthesis, crystal structures and photoluminescence properties of mixed europium–yttrium organic frameworks."** Journal of Solid State Chemistry **186**(0): 165-170.
- Hänninen, P. and H. Härmä (2011). **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**, Springer.
- Haque, E. and S. H. Jung (2011). **"Synthesis of isostructural metal–organic frameworks, CPO-27s, with ultrasound, microwave, and conventional heating: Effect of synthesis methods and metal ions."** Chemical Engineering Journal **173**(3): 866-872.
- Horcajada, P., R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris and C. Serre (2011). **"Metal–Organic Frameworks in Biomedicine."** Chemical Reviews **112**(2): 1232-1268.
- Hu, S.-M., H.-L. Niu, L.-G. Qiu, Y.-P. Yuan, X. Jiang, A.-J. Xie, Y.-H. Shen and J.-F. Zhu (2012). **"Facile synthesis of highly luminescent nanowires of a terbium-based metal–organic framework by an ultrasonic-assisted method and their application as a**

- luminescent probe for selective sensing of organoamines." *Inorganic Chemistry Communications* **17**: 147-150.
- Huang, C. H. (2010). **Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons.
- James, S. L. (2003). "**Metal-organic frameworks**." *Chemical Society Reviews* **32**(5): 276.
- Kajiro, H., A. Kondo, K. Kaneko and H. Kanoh (2010). "**Flexible two-dimensional square-grid coordination polymers: structures and functions**." *Int J Mol Sci* **11**(10): 3803-3845.
- Ke, F., L.-G. Qiu, Y.-P. Yuan, X. Jiang and J.-F. Zhu (2012). "**Fe₃O₄@MOF core-shell magnetic microspheres with a designable metal-organic framework shell**." *Journal of Materials Chemistry* **22**(19): 9497.
- Kerbellec, N., D. Kustaryono, V. Haquin, M. Etienne, C. Daiguebonne and O. Guillou (2009). "**An Unprecedented Family of Lanthanide-Containing Coordination Polymers with Highly Tunable Emission Properties**." *Inorganic Chemistry* **48**(7): 2837-2843.
- Khan, N. A., Z. Hasan and S. H. Jung (2013). "**Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review**." *J Hazard Mater* **244-245**: 444-456.
- Koh, K., A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger (2009). "**MOF@MOF: microporous core-shell architectures**." *Chem Commun (Camb)*(41): 6162-6164.
- Kreno, L. E., K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne and J. T. Hupp (2011). "**Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors**." *Chemical Reviews* **112**(2): 1105-1125.
- Kuppler, R. J., D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang and H.-C. Zhou (2009). "**Potential applications of metal-organic frameworks**." *Coordination Chemistry Reviews* **253**(23-24): 3042-3066.
- Latva, M., H. Takalo, V.-M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodríguez-Ubis and J. Kankare (1997). "**Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield**." *Journal of Luminescence* **75**(2): 149-169.
- Lee, Y.-R., J. Kim and W.-S. Ahn (2013). "**Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review**." *Korean Journal of Chemical Engineering* **30**(9): 1667-1680.
- Li, J.-R., J. Sculley and H.-C. Zhou (2011). "**Metal-Organic Frameworks for Separations**." *Chemical Reviews* **112**(2): 869-932.
- Liang Ping, W., M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa and Y. Suenaga (1996). "**Synthesis, crystal structures and magnetic behavior of polymeric lanthanide complexes with benzenehexacarboxylic acid (mellitic acid)**." *Inorganica Chimica Acta* **249**(2): 183-189.
- Liu, B. and R. A. Fischer (2011). "**Liquid-phase epitaxy of metal organic framework thin films**." *Science China Chemistry* **54**(12): 1851-1866.
- Liu, W., T. Jiao, Y. Li, Q. Liu, M. Tan, H. Wang and L. Wang (2004). "**Lanthanide Coordination Polymers and Their Ag⁺-Modulated Fluorescence**." *Journal of the American Chemical Society* **126**(8): 2280-2281.
- Liu, Z.-F., M.-F. Wu, S.-H. Wang, F.-K. Zheng, G.-E. Wang, J. Chen, Y. Xiao, A. Q. Wu, G.-C. Guo and J.-S. Huang (2013). "**Eu³⁺-doped Tb³⁺ metal-organic frameworks emitting tunable three primary colors towards white light**." *Journal of Materials Chemistry C* **1**(31): 4634.

- Lourenço, A. V. S., C. A. Kodaira, E. R. Souza, M. C. F. C. Felinto, O. L. Malta and H. F. Brito (2011). **"Preparation and photoluminescence properties of functionalized silica materials incorporating europium complexes."** *Optical Materials* **33**(10): 1548-1552.
- Luo, F. and S. R. Batten (2010). **"Metal-organic framework (MOF): lanthanide(iii)-doped approach for luminescence modulation and luminescent sensing."** *Dalton Transactions* **39**(19).
- Luo, Y., G. Calvez, S. Freslon, K. Bernot, C. Daiguebonne and O. Guillou (2011). **"Lanthanide Aminoisophthalate Coordination Polymers: A Promising System for Tunable Luminescent Properties."** *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**(25): 3705-3716.
- Ma, M. L., C. Ji and S. Q. Zang (2013). **"Syntheses, structures, tunable emission and white light emitting Eu³⁺ and Tb³⁺ doped lanthanide metal-organic framework materials."** *Dalton Trans* **42**(29): 10579-10586.
- Malta, O. L. (2008). **"Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited."** *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**(42-44): 4770-4776.
- Malta, O. L., H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. e. Silva, S. Alves Jr, F. S. Farias Jr and A. V. M. de Andrade (1997). **"Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model."** *Journal of Luminescence* **75**(3): 255-268.
- Meilikhov, M., S. Furukawa, K. Hirai, R. A. Fischer and S. Kitagawa (2013). **"Binary Janus porous coordination polymer coatings for sensor devices with tunable analyte affinity."** *Angew Chem Int Ed Engl* **52**(1): 341-345.
- Morozan, A. and F. Jaouen (2012). **"Metal organic frameworks for electrochemical applications."** *Energy & Environmental Science* **5**(11): 9269.
- Nakamoto, K. (1986). **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**, Wiley.
- Nandhikonda, P. and M. D. Heagy (2010). **"An organic white light-emitting dye: very small molecular architecture displays panchromatic emission."** *Chemical Communications* **46**(42).
- Ramya, A. R., D. Sharma, S. Natarajan and M. L. Reddy (2012). **"Highly luminescent and thermally stable lanthanide coordination polymers designed from 4-(dipyridin-2-yl)aminobenzoate: efficient energy transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺ in a mixed lanthanide coordination compound."** *Inorg Chem* **51**(16): 8818-8826.
- Rao, X., Q. Huang, X. Yang, Y. Cui, Y. Yang, C. Wu, B. Chen and G. Qian (2012). **"Color tunable and white light emitting Tb³⁺ and Eu³⁺ doped lanthanide metal-organic framework materials."** *Journal of Materials Chemistry* **22**(7).
- Rao, X., Q. Huang, X. Yang, Y. Cui, Y. Yang, C. Wu, B. Chen and G. Qian (2012). **"Color tunable and white light emitting Tb³⁺ and Eu³⁺ doped lanthanide metal-organic framework materials."** *Journal of Materials Chemistry* **22**(7): 3210.
- Reisfeld * †, R., E. Zigansky and M. Gaft (2004). **"Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals."** *Molecular Physics* **102**(11-12): 1319-1330.
- Ren, Y.-X., M.-L. Zhang, D.-S. Li, F. Fu, J.-J. Wang, M. Du, X.-Y. Hou and Y.-P. Wu (2011). **"Unusual (4,6)-connected lanthanide 1,3-phenylenediacetate coordination frameworks displaying lanthanide contraction effect and 1D and 2D mixed self-weaving architecture."** *Inorganic Chemistry Communications* **14**(1): 231-234.

- Rocha, J., L. D. Carlos, F. A. A. Paz and D. Ananias (2011). "**Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks.**" *Chemical Society Reviews* **40**(2).
- Rodrigues, M. O., N. B. da Costa, C. A. de Simone, A. A. S. Araujo, A. M. Brito-Silva, F. A. A. Paz, M. E. de Mesquita, S. A. Junior and R. O. Freire (2008). "**Theoretical and experimental studies of the photoluminescent properties of the coordination polymer [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂] $\cdot$ 4H₂O.**" *Journal of Physical Chemistry B* **112**(14): 4204-4212.
- Rodrigues, M. O., J. D. L. Dutra, L. A. O. Nunes, G. F. de Sá, W. M. de Azevedo, P. Silva, F. A. A. Paz, R. O. Freire and S. A. Júnior (2012). "**Tb³⁺→Eu³⁺ Energy Transfer in Mixed-Lanthanide-Organic Frameworks.**" *The Journal of Physical Chemistry C* **116**(37): 19951-19957.
- Rodrigues, M. O., F. A. Paz, R. O. Freire, G. F. de Sa, A. Galembeck, M. C. Montenegro, A. N. Araujo and S. Alves (2009). "**Modeling, structural, and spectroscopic studies of lanthanide-organic frameworks.**" *Journal of Physical Chemistry B* **113**(36): 12181-12188.
- Sava, D. F., L. E. S. Rohwer, M. A. Rodriguez and T. M. Nenoff (2012). "**Intrinsic Broad-Band White-Light Emission by a Tuned, Corrugated Metal–Organic Framework.**" *Journal of the American Chemical Society* **134**(9): 3983-3986.
- Schanda, J. (2007). **Colorimetry: Understanding the CIE System**, Wiley.
- Schubert, E. F. and J. K. Kim (2005). "**Solid-State Light Sources Getting Smart.**" *Science* **308**(5726): 1274-1278.
- Shriver, D. D. F. and P. P. W. Atkins (1999). **Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, Incorporated.
- Silvestre, M. E., M. Franzreb, P. G. Weidler, O. Shekhah and C. Wöll (2013). "**Magnetic Cores with Porous Coatings: Growth of Metal–Organic Frameworks on Particles Using Liquid Phase Epitaxy.**" *Advanced Functional Materials* **23**(9): 1210-1213.
- Song, X., T. K. Kim, H. Kim, D. Kim, S. Jeong, H. R. Moon and M. S. Lah (2012). "**Post-Synthetic Modifications of Framework Metal Ions in Isostructural Metal–Organic Frameworks: Core–Shell Heterostructures via Selective Transmetalations.**" *Chemistry of Materials* **24**(15): 3065-3073.
- Stock, N. and S. Biswas (2012). "**Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites.**" *Chem Rev* **112**(2): 933-969.
- Suh, M. P., H. J. Park, T. K. Prasad and D.-W. Lim (2011). "**Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks.**" *Chemical Reviews* **112**(2): 782-835.
- Sumida, K., D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long (2011). "**Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks.**" *Chemical Reviews* **112**(2): 724-781.
- Sun, Z., F. Bai, H. Wu, D. M. Boye and H. Fan (2012). "**Monodisperse Fluorescent Organic/Inorganic Composite Nanoparticles: Tuning Full Color Spectrum.**" *Chemistry of Materials* **24**(17): 3415-3419.
- Tahmasian, A. and A. Morsali (2012). "**Ultrasonic synthesis of a 3D Ni(II) Metal–organic framework at ambient temperature and pressure: New precursor for synthesis of nickel(II) oxide nano-particles.**" *Inorganica Chimica Acta* **387**: 327-331.
- Tang, X., S. Yue, P. Li, N. Wang and Y. Liu (2008). "**Hydrothermal synthesis and crystal structure study of two novel 3-D mellitates {Nd₂[C₆(COO)₆] (H₂O)₆} and {Ho₂[C₆(COO)₆](H₂O)₆}.**" *Journal of Rare Earths* **26**(6): 800-803.

- Teotonio, E. E. S., G. M. Fett, H. F. Brito, W. M. Faustino, G. F. de Sá, M. C. F. C. Felinto and R. H. A. Santos (2008). **"Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior."** *Journal of Luminescence* **128**(2): 190-198.
- Tokmoldin, N., N. Griffiths, D. D. C. Bradley and S. A. Haque (2009). **"A Hybrid Inorganic–Organic Semiconductor Light-Emitting Diode Using ZrO₂ as an Electron-Injection Layer."** *Advanced Materials* **21**(34): 3475-3478.
- Tong, X.-L., H.-L. Lin, J.-H. Xin, F. Liu, M. Li and X.-P. Zhu (2013). **"Recent Advances as Materials of Functional Metal–Organic Frameworks."** *Journal of Nanomaterials* **2013**: 1-11.
- Wang, C., T. Zhang and W. Lin (2011). **"Rational Synthesis of Noncentrosymmetric Metal–Organic Frameworks for Second-Order Nonlinear Optics."** *Chemical Reviews* **112**(2): 1084-1104.
- Wang, F., M. Kreiter, B. He, S. Pang and C.-y. Liu (2010). **"Synthesis of direct white-light emitting carbogenic quantum dots."** *Chemical Communications* **46**(19).
- Wang, Z., Y. Yang, Y. Cui, Z. Wang and G. Qian (2012). **"Color-tunable and white-light emitting lanthanide complexes based on (Ce_xEu_yTb_{1-x-y})₂(BDC)₃(H₂O)₄."** *Journal of Alloys and Compounds* **510**(1): L5-L8.
- Weber, I. T., I. A. A. Terra, A. J. G. d. Melo, M. A. d. M. Lucena, K. A. Wanderley, C. d. O. Paiva-Santos, S. G. Antônio, L. A. O. Nunes, F. A. A. Paz, G. F. d. Sá, S. A. Júnior and M. O. Rodrigues (2012). **"Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials."** *RSC Advances* **2**(7): 3083.
- Werts, M. H. V. (2000). **Luminescent lanthanide complexes : visible light sensitised red and near-infrared luminescence.**
- Wong, K. L., G. L. Law, Y. Y. Yang and W. T. Wong (2006). **"A Highly Porous Luminescent Terbium–Organic Framework for Reversible Anion Sensing."** *Advanced Materials* **18**(8): 1051-1054.
- Wu, H., Q. Gong, D. H. Olson and J. Li (2012). **"Commensurate Adsorption of Hydrocarbons and Alcohols in Microporous Metal Organic Frameworks."** *Chemical Reviews* **112**(2): 836-868.
- Wu, H., L. Ying, W. Yang and Y. Cao (2009). **"Progress and perspective of polymer white light-emitting devices and materials."** *Chemical Society Reviews* **38**(12).
- Wu, Z.-F., M.-L. Feng, B. Hu, B. Tan and X.-Y. Huang (2012). **"Ionothermal synthesis of a metal-organic framework constructed by magnesium(II) and 4,4'-oxybis(benzoic acid) ligand."** *Inorganic Chemistry Communications* **24**: 166-169.
- Wybourne, B. G. (2004). **"The fascination of the rare earths—then, now and in the future."** *Journal of Alloys and Compounds*.
- Yang, H., J. Li, L. Wang, W. Dai, Y. Lv and S. Gao (2013). **"Exceptional activity for direct synthesis of phenol from benzene over PMoV@MOF with O₂."** *Catalysis Communications* **35**: 101-104.
- Yang, L.-T., L.-G. Qiu, S.-M. Hu, X. Jiang, A.-J. Xie and Y.-H. Shen (2013). **"Rapid hydrothermal synthesis of MIL-101(Cr) metal–organic framework nanocrystals using expanded graphite as a structure-directing template."** *Inorganic Chemistry Communications* **35**: 265-267.
- Yoo, Y. and H.-K. Jeong (2010). **"Heteroepitaxial Growth of Isorecticular Metal–Organic Frameworks and Their Hybrid Films."** *Crystal Growth & Design* **10**(3): 1283-1288.

- Yoon, M., R. Srirambalaji and K. Kim (2011). "**Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis.**" *Chemical Reviews* **112**(2): 1196-1231.
- Zacher, D., R. Schmid, C. Woll and R. A. Fischer (2011). "**Surface chemistry of metal-organic frameworks at the liquid-solid interface.**" *Angew Chem Int Ed Engl* **50**(1): 176-199.
- Zhang, P.-P., J. Peng, A.-X. Tian, H.-J. Pang, Y. Chen, M. Zhu, D.-D. Wang and Y.-H. Wang (2010). "**Two new organic–inorganic supramolecular hybrids templated by the Wells–Dawson polyoxometalates.**" *Journal of Molecular Structure* **968**(1-3): 19-23.
- Zhou, H.-C., J. R. Long and O. M. Yaghi (2012). "**Introduction to Metal–Organic Frameworks.**" *Chemical Reviews* **112**(2): 673-674.
- Zou, J., J. Liu, H. Wu, W. Yang, J. Peng and Y. Cao (2009). "**High-efficiency and good color quality white light-emitting devices based on polymer blend.**" *Organic Electronics* **10**(5): 843-848.

ANEXOS

Curvas de tempo de vida

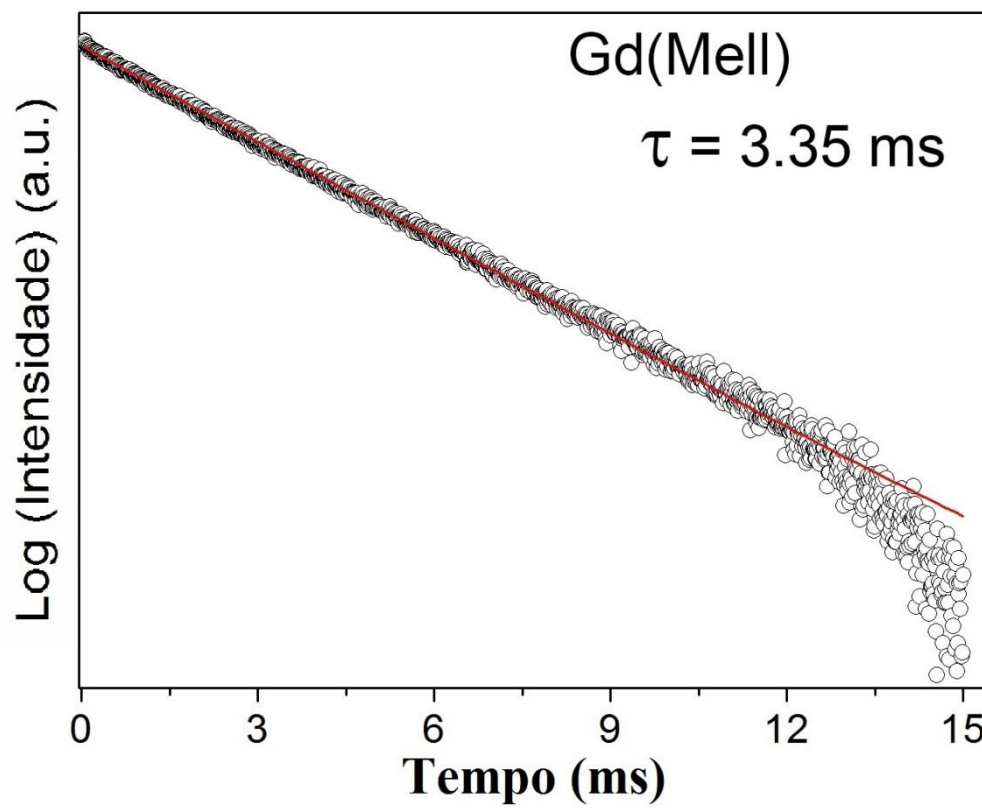


Figura 1A: Curvas de caimento radiativo da rede de coordenação GdMell, com $\lambda_{\text{ex}} = 333 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$

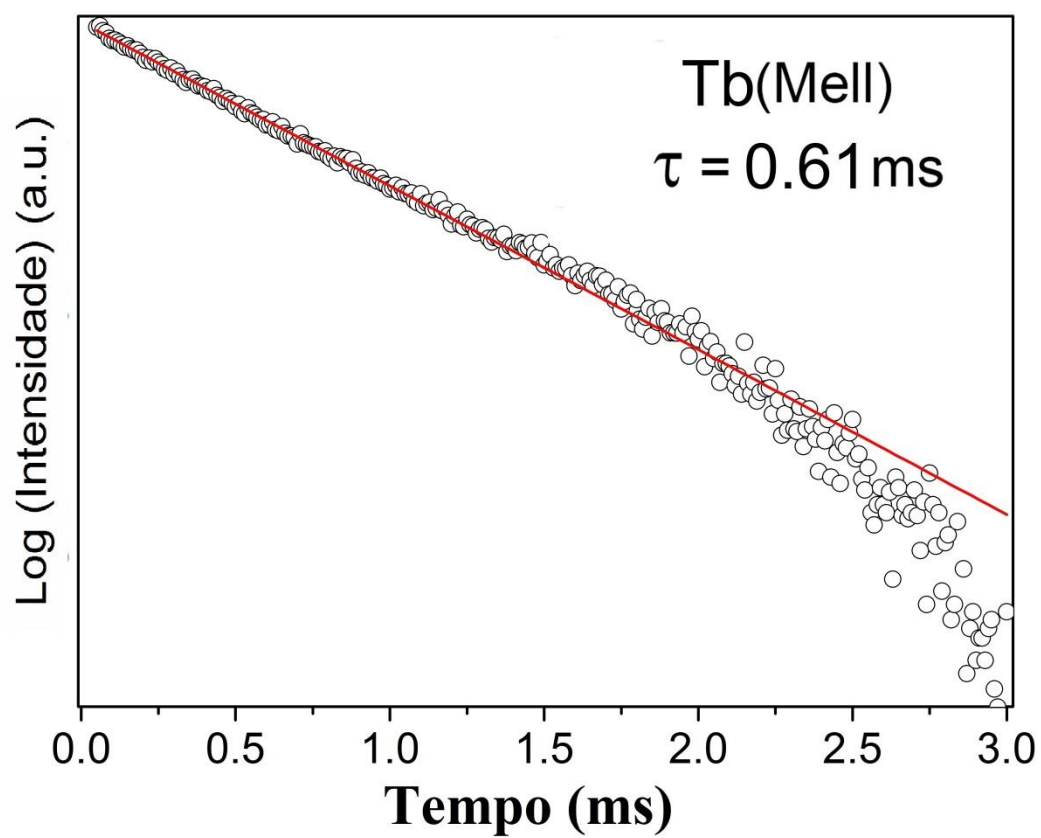


Figura 2A: Curvas de caimento radiativo da rede de coordenação TbMell, com $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$

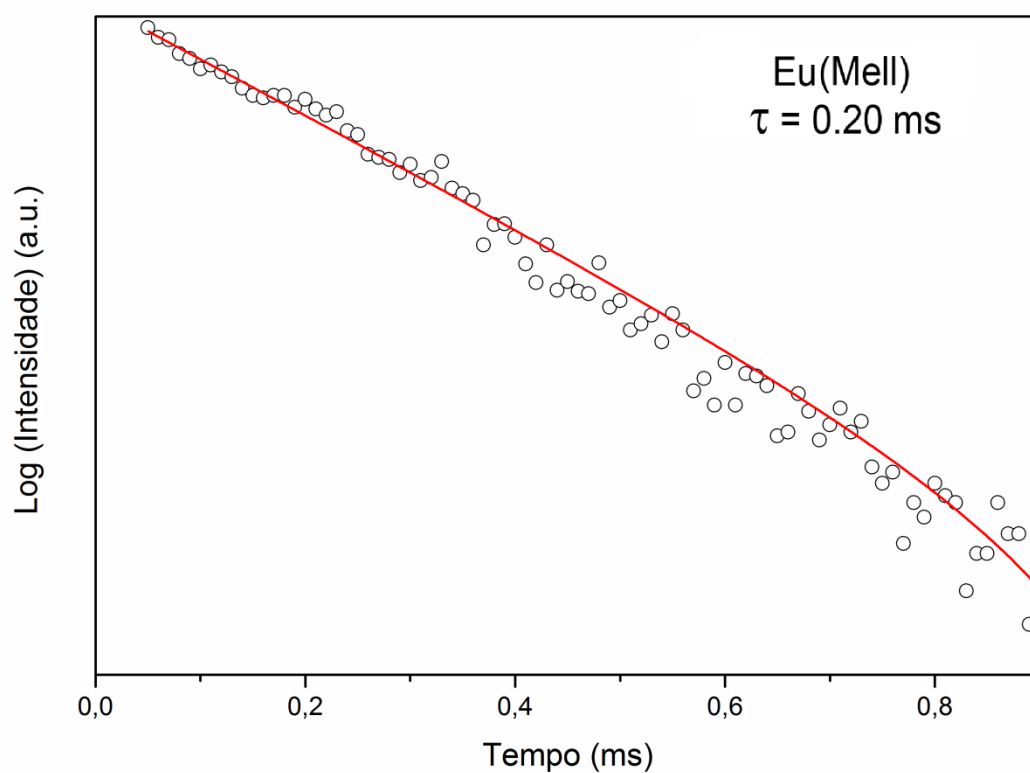


Figura 3A: Curvas de caimento radiativo da rede de coordenação EuMell, com $\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 615$ nm

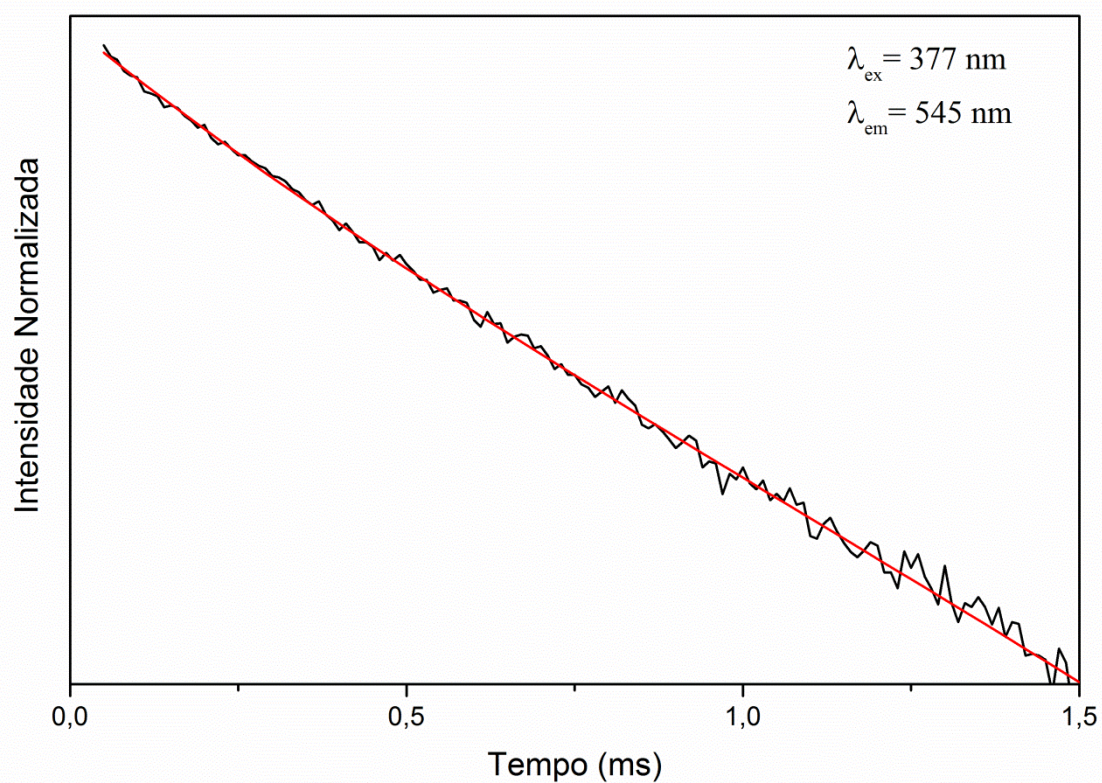


Figura 4A: Curvas de caimento radiativo da rede de coordenação Mix-LnMell, com $\lambda_{ex} = 377 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$

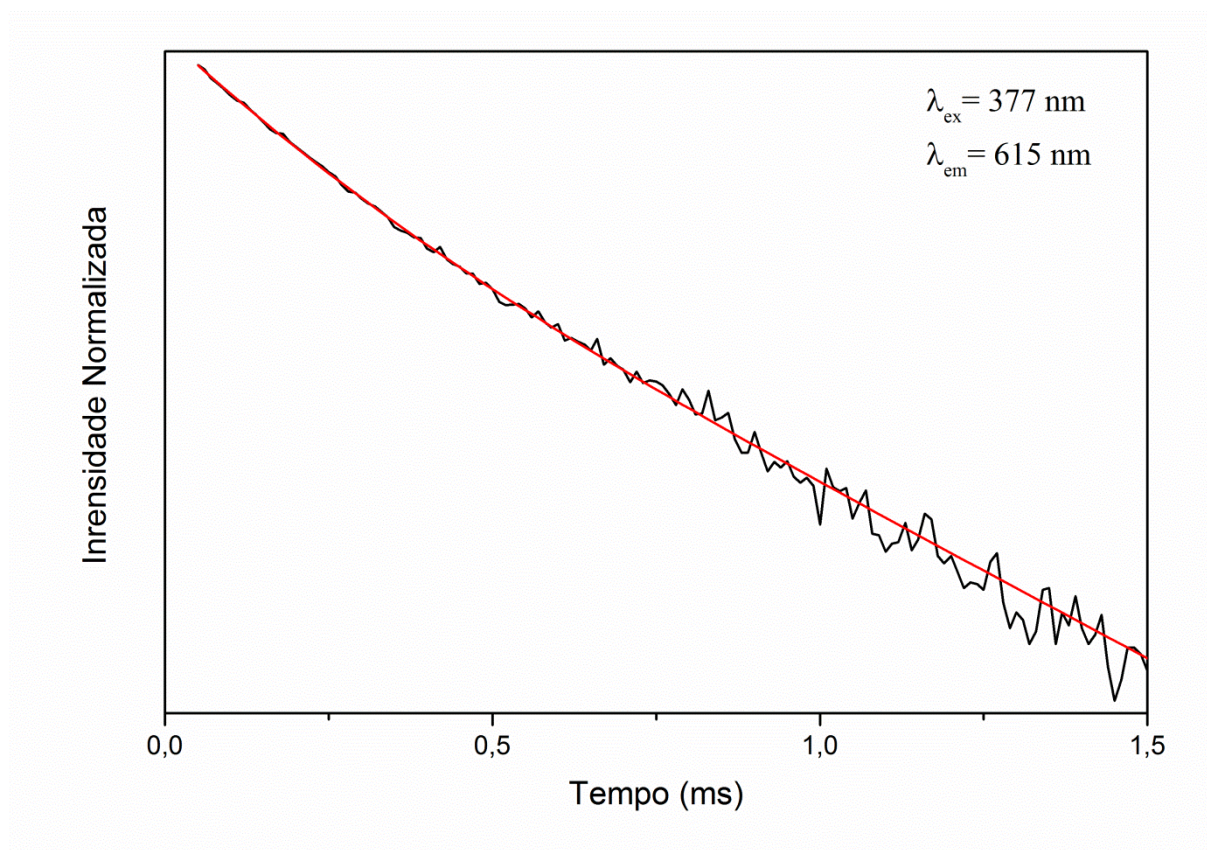


Figura 5A: Curvas de caimento radiativo da rede de coordenação Mix-LnMell, com $\lambda_{\text{ex}} = 377 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$

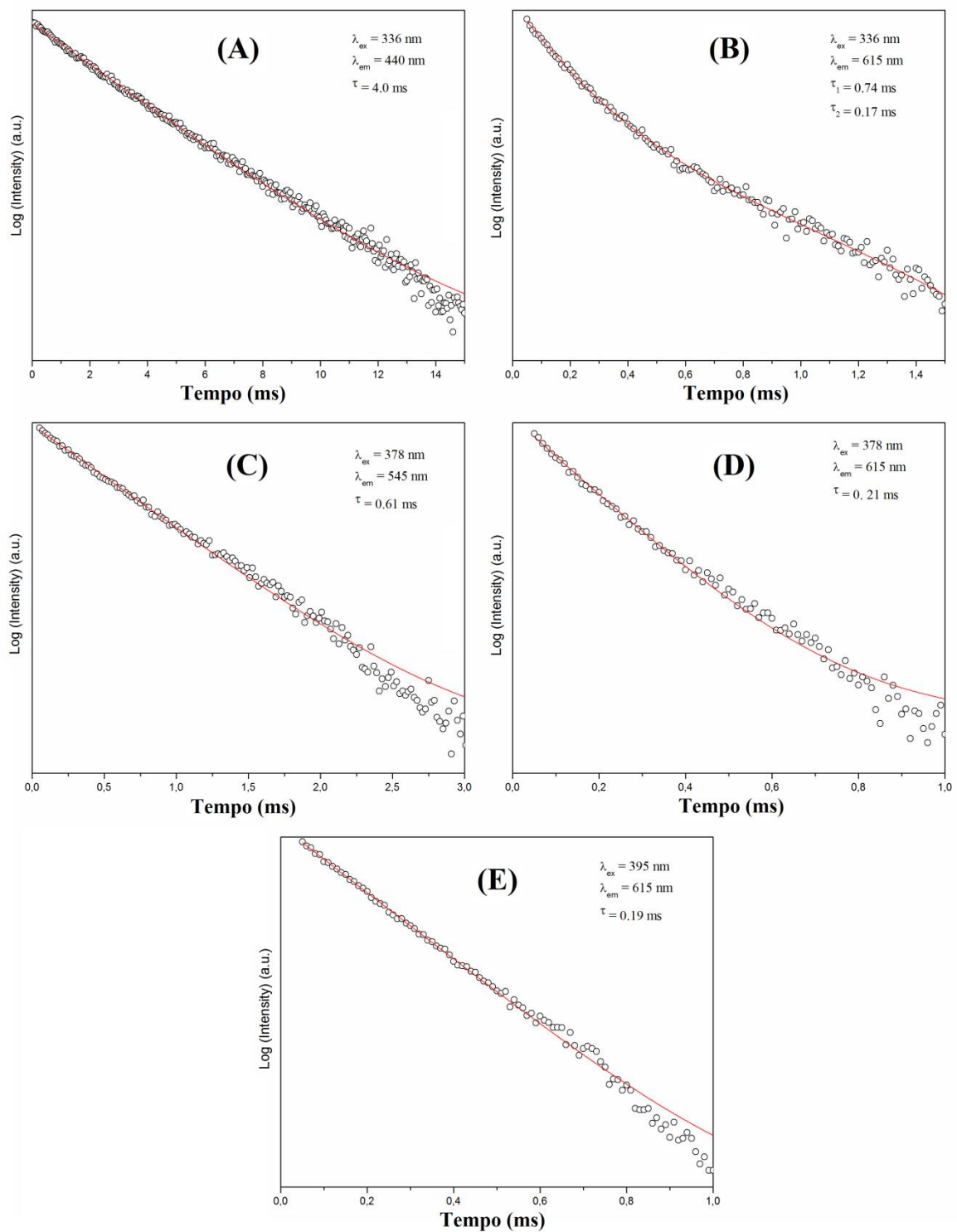


Figura 6A: Curvas de decaimento radiativo do cristal heteroestruturado BGR, com excitação em 336 nm e monitoramento da emissão do ligante em 440 nm (A) e na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em 615 nm (B), com excitação em 378 nm e monitoramento da emissão na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} em 545 nm (C) e na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em 615 nm (D), e com excitação em 395 nm e monitoramento da emissão na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em 615 nm (E).

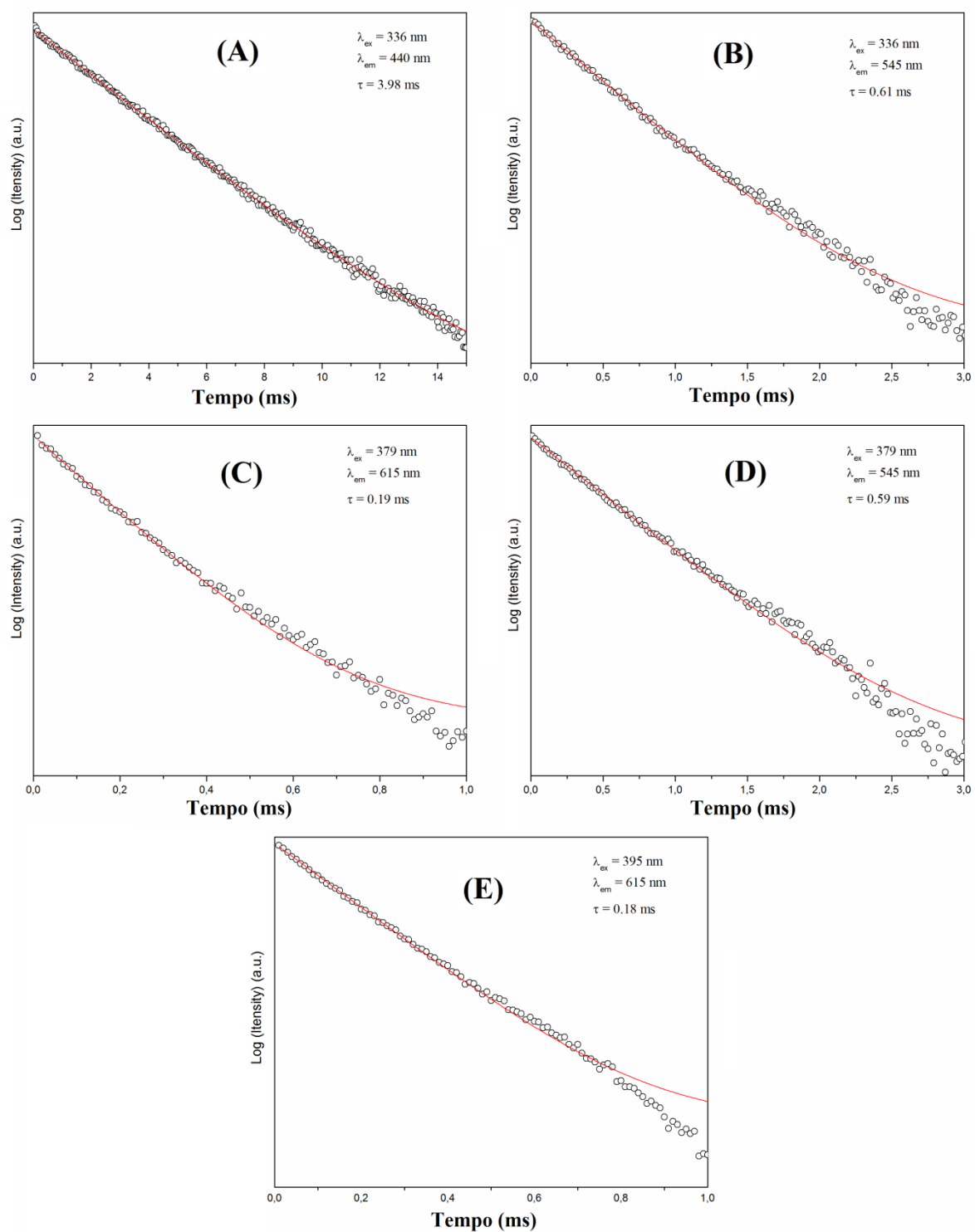


Figura 7A: Curvas de decaimento radiativo do cristal heteroestruturado BGR, com excitação em 336 nm e monitoramento da emissão do ligante em 440 nm (A) e na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} em 545 nm (B), com excitação em 379 nm e monitoramento da emissão na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} em 545 nm (D) e na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em 615 nm (C), e com excitação em 395 nm e monitoramento da emissão na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em 615 nm (E).

Publicações no Período**Controlling the Energy Transfer in Lanthanide-Organic Frameworks for White-Light Emitting Materials Production**

Leonis L. da Luz ^a, Bárbara F. Lucena Viana ^b, Gabriel C. Oliveira da Silva ^b, Claudia C. Gatto ^b, Adriana M. Fontes^c, Marcos Malta^c, Ingrid T. Weber ^b, Marcelo O. Rodrigues ^{b*} and Severino Alves Júnior ^a

^a Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50670-901, Recife, PE, Brazil. Tel. +55 81 2126-7475; Fax: +55 81 2126-8442; E-mail: salvesjt@ufpe.br

^b Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900, Brasília – DF, Brazil. Tel. +55 61 3107-3876; Fax: +55 61 3273-4149; E-mail: marcelozohio@unb.br

^c Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Ondina, Salvador (BA), Brazil. Fax: 55 71 3237 4117; Tel: 55 71 3283 6850;



Disponível em:

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/CE/C4CE00538D#!divAbstract>

DOI: 10.1039/C4CE00538D

Unusual Photoluminescent Properties of the 3D Mixed-Lanthanide-Organic Frameworks Induced by Dimeric Structure: A Theoretical and Experimental Approach

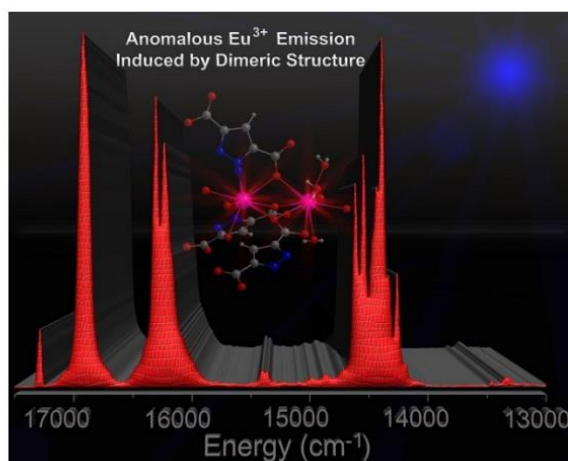
Carime V. Rodrigues,^[a] Leonis L. Luz,^[b] José Diogo L. Dutra,^[c] Severino A. Junior,^[b] Oscar L. Malta,^[b] Claudia C. Gatto,^[a] Huayna C. Streit,^[d] Ricardo O. Freire,^{*,[c]} Claudia Wickleder,^{*,[d]} and Marcelo Oliveira Rodrigues^{*,[a]}

^[a] Instituto de Química, Campus Universitário Darcy Ribeiro, CEP 70904970, P.O.Box 4478, Brasília-DF, Brazil.

^[b] Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50590-470, Recife - PE, Brazil.

^[c] Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, Sergipe, Brazil.

^[d] Inorganic Chemistry, Department of Science and Technology, University of Siegen. Adolf-Reichwein-Strasse 2, 57068 Siegen, Germany.



Disponível em:

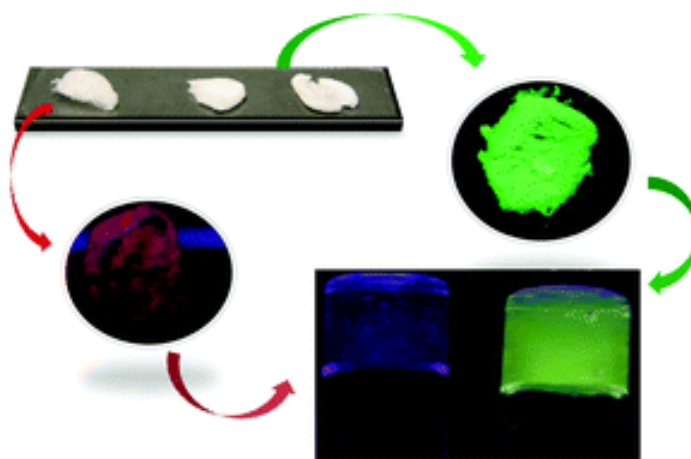
<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/CP/c4cp00405a#!divAbstract>

DOI: 10.1039/C4CP00405A

Supramolecular Luminescent Hydrogels Based on β -Amino Acid and Lanthanide Ions Obtained by Self-Assembled Hydrothermal Reactions

Fausthon Fred da Silva^a, Fernanda Lira de Menezes^a, Leonis Lourenço da Luz^a, Severino Alves

Jr



Disponível em:

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/NJ/c3nj01560b#!divAbstract>

DOI: 10.1039/C3NJ01560B