

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ (UTFPR)
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE FÍSICA (DAFIS)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA E ASTRONOMIA (PPGFA)**

JOYCE DE MATTOS LEÃO

**COMPLEXOS LUMINESCENTES BASEADOS EM Tb³⁺ COM ALTO
RENDIMENTO QUÂNTICO**

CURITIBA

2019

JOYCE DE MATTOS LEÃO

**COMPLEXOS LUMINESCENTES BASEADOS EM Tb³⁺ COM ALTO
RENDIMENTO QUÂNTICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física do Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andreia Gerniski Macedo

Coorientador: Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior.

CURITIBA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Leão, Joyce de Mattos

Complexos luminescentes baseados em Tb³⁺ com alto rendimento quântico [recurso eletrônico] / Joyce de Mattos Leão.-- 2019.

1 arquivo eletrônico (81 f.): PDF; 2,83 MB.

Modo de acesso: World Wide Web

Título extraído da tela de título (visualizado em 29 abr. 2019)

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia, Curitiba, 2019

Bibliografia: f. 71-78

1. Física - Dissertações. 2. Fotoluminescência. 3. Luminescência. 4. Luminescência opticamente estimulada. 5. Metais de terras-raras. 6. Análise espectral. 7. Microscopia eletrônica de varredura. 8. Ligantes do complexo receptor. I. Macedo, Andreia Gerniski. II. Viana Junior, Emilson Ribeiro. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia. IV. Título.

CDD: Ed. 23 – 530

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba.

Bibliotecário: Adriano Lopes CRB-9/1429

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 005

A Dissertação de Mestrado intitulada: “**Complexos luminescentes Baseados em Tb³⁺ com alto rendimento quântico**” defendida em sessão pública pela candidata **Joyce de Mattos Leão**, no dia 18 de março de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Física, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Área de Concentração Física e Linha de Pesquisa: Física da Matéria Condensada.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Jr - Presidente – (UTFPR)

Prof. Dr. Edna Regina Spada - (USP)

Prof. Dr. Anna Luiza Metidieri Cruz Malthez - (UTFPR)

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 18 de março de 2019

AGRADECIMENTOS

Obrigado ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia (PPGFA) e também a UTFPR pela oportunidade de fazer este curso.

À Minha Orientadora Prof^o Dr^a.Andreia Gerniski Macedo pela infinita disponibilidade, por todos os ensinamentos e pela impecável condução deste meu trabalho. O meu eterno agradecimento!

Ao Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior por ter me co-orientado, pela paciência, pelos incentivos, conselhos e as suas contribuições, sou totalmente grata.

À Prof^o.Dr^a.Jaísa pela sua gentileza ao disponibilizar os complexos e as discussões ao longo do andamento do trabalho.

Ao Prof^o.Dr. Luis Dias Carlos e a Prof^o Dr.Rute A. S. Ferreira por conceder o uso dos equipamentos – PL, PLE e QY (300 K e 11 K) e também ao Prof^o Cristiano Fantini pelas medidas de Refletância Difusa.

Ao Prof^o Dr.Pedro Zambiacchi Junior por transmitir os seus conhecimentos em Física Quântica e também por me incentivar.

Meu agradecimento especial a minha amada mãe (Inoema), minha irmã (Suzan), minha madrinha Soraia e também a uma pessoa querida, Estefani De Oliveira, são essas as pessoas que me estimulam a nunca desistir de lutar pelos meus sonhos.

Em memória ao meu avô João Cordeiro dos Santos (Seu Jango) que sempre me apoiou nos meus objetivos.

À Gisele Maria Moreira pela paciência de ensinar Física Quântica e por incentivar no mestrado.

Às minhas amigas, Viviane Franciely, Alessandra Alves,Raquel Corotti,que sempre estiveram ao meu lado durante esta fase, pelo companheirismo, força e apoio.

Às minhas amigas Lia Doubrawa, Gretchen Abreu Saenz Yamakawa, Rosildas Faguldes, pelas conversas, risadas e troca de conhecimentos.

Ao meu amigo Will Coutinho e Lucimeire N. Costa pelas conversas, pela força, incentivo e ao apoio incondicional.

Ao CNPq, Fundação Araucária e Instituto Serrapilheira pelo financiamento do projeto e a UTFPR/Capes pela bolsa.

RESUMO

LEÃO, Joyce de Mattos. **Complexos luminescentes baseados em Tb³⁺ com alto rendimento quântico**. 2019. 81 folhas. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia (PPGFA) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Curitiba, 2019.

Neste trabalho são reportados os resultados dos ligantes N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(piridina-2-ilmetil)etilenodiamina (H₂bbpen) e N,N'-bis(2-hidroxilbenzil)-N,N'-bis(piridin-2-ilmetil)1,2-propanodiamina (H₂bbppn) utilizados na síntese dos complexos mononucleares luminescentes: [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)]. O ligante H₂bbppn difere do H₂bbpen pela presença de um grupo metila no ligante, embora sejam muito similares, os dois complexos apresentaram diferentes propriedades óticas. Resultados de cálculos teóricos para os ligantes H₂bbpen e H₂bbppn indicam que ambos são adequados para atuar como “antena” em complexos de Tb³⁺. A fotoluminescência dos complexos foi estudada em temperatura ambiente e 11 K para avaliar a eficiência de sensitização dos ligantes no efeito antena, sendo caracterizada por espectros de emissão, excitação, tempo de vida e rendimento quântico. O complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] apresentou maior tempo de vida do nível ⁵D₄ (Tb³⁺), quando comparado com o complexo [Tb(bbpen)(NO₃)]. Os valores de rendimento quântico foram (21±2)% e (67±7)%, para os complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)], respectivamente. O maior valor de rendimento quântico do [Tb(bbppn)(NO₃)] resulta do fato de que na ausência do grupo metila existem caminhos de depopulação não radiativa que estão presentes no complexo [Tb(bbpen)(NO₃)] devido ao “*bending*” associado ao grupo etilenodiamina, estas vibrações são minizadas com a inclusão do grupo metila que deixa a estrutura mais rígida. Além disso, o complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] têm menor simetria quando comparado com o [Tb(bbpen)(NO₃)] e o grupo metila forma ligações fracas com o grupo nitrato, estes fatores também tem influência nas propriedades óticas de compostos baseados em lantanídeos. As medidas de catodoluminescência mostram espectros característicos de Tb³⁺ com as transições ⁵D₄→⁷F_J mostrando o potencial de aplicação destes materiais em displays. Ambos os complexos são solúveis em acetoneitrila (ACN) e dimeltisulfóxido (DMSO), o que permite o processamento em filmes finos. Adicionalmente, verifica-se uma alteração estrutural quando os complexos são preparados em soluções concentradas em DMSO, na qual o grupo nitrato é substituído por um DMSO.

Palavras chaves: H₂bbpen. H₂bbppn. Tb³⁺. Complexos. Luminescência.

ABSTRACT

LEÃO, Joyce de Mattos. **Luminescent Tb³⁺ complexes with high quantum yield.** 2019. 81 sheets. Master's dissertation – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia (PPGFA) - Federal University of Technology (UTFPR) - Paraná. Curitiba, 2019.

In this work, two ligands N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(piridina-2-ilmetil) etilenodiamina (H₂bbpen) and N,N'-bis(2-hidroxilbenzil)-N,N'-bis(piridin-2-ilmetil)1,2-propanodiamina (H₂bbppn) were used to prepare luminescent mononuclear complexes: [Tb(bbpen)(NO₃)] and [Tb(bbppn)(NO₃)]. Ligand H₂bbppn differs from H₂bbpen by an additional methyl group. Although these ligands are similar, the resulting complexes presented different luminescent properties. In order to evaluate the sensitization efficiency of these ligands at the antenna effect, photoluminescence was studied at room temperature and 11 K, measures of emission, excitation, decay time and quantum yield were performed for both complexes. Results of quantum-mechanical calculations performed for the proligands H₂bbpen and H₂bbppn showed that both ligands are suitable to work as "antenna" for Tb³⁺ complexes. [Tb(bbppn)(NO₃)] complex showed higher ⁵D₄ (Tb³⁺) decay time when compared with [Tb(bbpen)(NO₃)]. The quantum yield results were (21±2)% and (67±7)% for [Tb(bbpen)(NO₃)] and [Tb(bbppn)(NO₃)], respectively. Finally, higher quantum yield of [Tb(bbppn)(NO₃)] comes from reduced thermally active non radiative paths. Higher non radiative decays occur at the complex I due the bending of the bridging site, this feature is minimized with the methyl group attached to the ethylenediamine at the complex II. Moreover the complex [Tb(bbppn)(NO₃)] has lower symmetry when compared with [Tb(bbpen)NO₃] and the methyl group form weak bonds with the nitrate group, all these features have impact onto the luminescence properties. Moreover, results of cathodoluminescence showed the ⁵D₄→⁷F_J characteristic spectra of Tb³⁺ that point out the potential of these complexes for application in field emission displays. Both complexes are soluble in acetonitrile (ACN) and dimethyl sulfoxide (DMSO), a characteristic that allowed the processing as thin films. Additionally, a structural change occurs in high concentrated DMSO solution; in this case, the nitrate group was replaced by a DMSO molecule.

Keywords: H₂bbpen, H₂bbppn, Tb³⁺, complexes, luminescence

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Densidade radial dos níveis eletrônicos 4f, 5s, 5p e 6s para Gd ³⁺	16
Figura 2 - Diagrama parcial de energia para o íon Tb ³⁺ (4f ⁸) mostrando o desdobramento devido a cada termo da Hamiltoniana do íons livres e campo cristalino.	19
Figura 3 - (a) Efeito antena do ligante coordenado com o Ln ³⁺ e (b) Mecanismo para a luminescência do complexo Ln ³⁺	20
Figura 4 - (a) Espectros de absorção simulados para os ligantes ephen (vermelho) e tta (preta) e (b) Diagrama esquemático dos níveis de energia para o complexo Eu ³⁺	21
Figura 5 - (a) Espectro de emissão transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (Eu ³⁺) na presença de diferentes cátions e (b) variando a concentração de Ni ²⁺	25
Figura 6 - Cédulas de Euro contendo filmes finos de compostos de Ce ³⁺ , Tb ³⁺ e Eu ³⁺ , exposta a luz Ultravioleta, emitindo luminescência no visível.	26
Figura 7 - Fotografia de impressões digitais.....	26
Figura 8 - Representação estrutural dos ligantes H ₂ bbpen e H ₂ bbppn.	27
Figura 9 - Estrutura química dos complexos (a) [Tb(bbpen)(NO ₃)] e (b) [Tb(bbppn)(NO ₃)]	29
Figura 10 - (a) Diagrama representando o fenômeno da difração em arranjos cristalinos descrito pela Lei de Bragg e (b) difratômetro Bruker D8 Venture.....	32
Figura 11 - Feixes incidente e refletidos.....	34
Figura 12 - Esquema de um espectrômetro de IR.....	35
Figura 13 - Diagrama equipamento Raman.....	36
Figura 14 - Representação da interação dos fótons incidentes e os tipos de espalhamentos esperados.	36
Figura 15 - Diagrama do espectrofluorímetro.....	38
Figura 16 - Diagrama do MEV.....	41
Figura 17 - Região de interação do feixe de elétrons, geração e coleta da CL.	42
Figura 18 - (a) Esquema do AFM e (b) imagem do AFM marca Shimadzu	43
Figura 19 - Imagens de Morfologia dos complexos (a) [Tb(bbpen)(NO ₃)] e (b) [Tb(bbppn)(NO ₃)].....	45
Figura 20 - Representação gráfica dos principais orbitais moleculares dos ligantes H ₂ bbpen e H ₂ bbppn. Os átomos estão identificados com o seguinte código de cores: vermelho = oxigênio, azul = nitrogênio, cinza = carbono e amarelo = hidrogênio.	47
Figura 21 - Espectros de absorção medidos por refletância difusa dos ligantes H ₂ bbpen (linha preta) e H ₂ bbppn (linha azul).	48
Figura 22 - Espectros normalizados (a) absorvância medida por refletância difusa (b) emissão resolvida no tempo dos complexos [Gd(bbpen)NO ₃] (vermelho) e [Gd(bbppn)NO ₃] (preta) medidos em temperatura ambiente, delay time= 1 ms e λ _{exc} = 330 nm.	49

Figura 23 - Espectros de excitação medidos em temperatura ambiente (linhas contínuas $\lambda_{emi} = 549$ nm) e espectros de absorvância Uv-vísivel (linhas tracejadas) dos complexos [Tb(bbpen)NO ₃] (preta) e [Tb(bbppn)NO ₃] (azul).	50
Figura 24 - Espectros de excitação (a,c) e emissão (b,d) dos complexos [Tb(bbpen)(NO ₃)] (acima) [Tb(bbppn)(NO ₃)] (abaixo).	51
Figura 25 - Diagrama de níveis de energia para os complexos e magnificação das transições ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ em 300 K (preto) e 11 K (vermelho). O nível T ₁ foi estimado considerando a largura a meia altura da banda de emissão dos complexos de Gd ³⁺	53
Figura 26 - Curvas de decaimento medidas dos complexos a) [Tb(bbpen)(NO ₃)] e b) [Tb(bbppn)(NO ₃)] sob $\lambda_{exc}=330$ nm e monitorando a emissão na transição de ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ em 549 nm. Símbolos em vermelho (300 K) e em preta (11 K), as linhas sólidas são ajustadas pela equação 6.	53
Figura 27 - Espectros de CL dos complexos (a) [Tb(bbpen)(NO ₃)] e (b) [Tb(bbppn)(NO ₃)].....	55
Figura 28 - Tensão aplicada aos complexos [Tb(bbpen)(NO ₃)] (preta) [Tb(bbppn)(NO ₃)] (azul).....	56
Figura 29 - Espectros de CL com variação de corrente dos complexos (E = 4 kV) a) [Tb(bbpen)(NO ₃)] e b) [Tb(bbppn)(NO ₃)].....	58
Figura 30 - Imagens de AFM dos filmes dos complexos [Tb(bbpen)(NO ₃)] e [Tb(bbppn)(NO ₃)] preparados utilizando os solventes ACN e DMSO.	59
Figura 31 - Espectros de excitação ($\lambda_{emi} = 549$ nm, 300 K) do complexo [Tb(bbppn)(NO ₃)] em filmes preparado em ACN (linha preta), DMSO (linha vermelha). O espectro de excitação do complexo em pó é apresentado para comparação (linha pontilhada).....	60
Figura 32 - Espectros de emissão ($\lambda_{exc}= 270$ nm, 300 K) dos filmes dos complexos (a) [Tb(bbpen)(NO ₃)] e (b) [Tb(bbppn)(NO ₃)] preparados usando as soluções em ACN ou DMSO. O espectro de emissão do complexo em pó é apresentado para comparação (linha pontilhada azul).	60
Figura 33 - Filmes de [Tb(bbppn)(NO ₃)] preparados usando DMSO com concentração variável.....	61
Figura 34 - Imagens do AFM dos filmes do complexo [Tb(bbpen)(NO ₃)] em DMSO, com variação de concentração.....	62
Figura 35 - (a) espectros de emissão temperatura ambiente e (b) intensidade de emissão versus concentração.....	63
Figura 36 - Estrutura química do complexo [Tb(bbppn)(DMSO)].	64
Figura 37 - FTIR dos complexos [Tb(bbppn)(NO ₃)] (linha preta) e [Tb(bbppn)(DMSO)].	65
Figura 38 - Raman dos complexos [Tb(bbppn)(NO ₃)] (linha preta) e [Tb(bbppn)(DMSO)] (linha vermelha).	65
Figura 39 - Espectro de emissão em 300K para os complexos [Tb(bbppn)(NO ₃)] e [Tb(bbppn)(DMSO)].....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de alguns ligantes usados em complexos de Tb ³⁺ e valores de rendimento quântico reportados da literatura.....	22
Tabela 2 - Níveis de energia dos ligantes H ₂ bbpen e H ₂ bbppn	49
Tabela 3 - Valores de tempo de vida e rendimento quântico.....	55
Tabela 4 - Dados cristalográfico dos complexos [Tb(bbpen)(NO ₃)] e [Tb(bbppn)(NO ₃)].....	57

LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS

ϕ - Rendimento Quântico.

τ - Tempo de Vida.

μA - Microampère

λ_{emi} - Comprimento de onda de emissão.

λ_{exc} - Comprimento de onda de excitação.

μL - Microlitros.

μs - Microssegundos.

μW - Microwatt.

$^{\circ}\text{C}$ - Graus Celsius.

ACN - Acetonitrila.

AFM - Microscopia de Força Atômica (atomic force microscopy).

CH₃ - Metil é constituído de um carbono ligado diretamente com três Hidrogênio.

CL - Catodoluminescência.

cm⁻¹ - Centímetro a menos um.

DFT - Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory).

DMSO - Dimetilsulfóxido.

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.

Gd³⁺ - Íon de Gadolínio (III).

h - hora

HOMO - do Inglês Highest Occupied Molecular Orbital.

IR - Infravermelho.

K - Temperatura em Kelvin.

Kbr - Brometo de Potássio.

keV - Quilo eletrovolts.

kV - Quilo volts

Ln - Lantanídeos.

Ln³⁺ - Representação geral para todos os trivalentes de ions lantanídeos.

LUMO - do Inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

MEV - Microscopia eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy).

Mg - Miligramas.

mL - Mililitros.

mm - Milímetros.

ms - milissegundos .

nm - nanômetros.

NO₃ - Nitrato.

PL - Fotoluminescência (Photoluminescence).

S₀ - nível de singleto fundamental.

S₁ - nível de singleto excitado.

T₁ - nível de tripleto excitado.

TB³⁺ - Íon de Térbio (III).

u.a. - Unidades Arbitrárias.

Uv - Ultravioleta.

Uv-Vis - ultravioleta- visível.

XRD - Difração de Raio-x (x-ray diffraction).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Historia dos LANTANÍDEOS, Motivação e estado da Arte.	15
1.2 HAMILTONIANA DO ÍON LIVRE	16
1.3 CAMPO CRISTALINO	17
1.4 COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS E EFEITO ANTENA	19
2 METODOLOGIA	29
2.1 MATERIAIS	29
2.2 MÉTODOS.....	30
2.3 EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	31
2.3.1 Difração de Raios-X	31
2.3.2 Espectroscopia de Absorção e Refletância Difusa UV-VIS	33
2.3.3 Espectroscopia Infravermelho	34
2.3.4 Espectroscopia RAMAN	35
2.3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência	37
2.3.6 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Catodoluminescência	40
2.3.7 Microscopia de força atômica (AFM)	42
3 FOTOLUMINESCÊNCIA DOS COMPLEXOS [Tb(bbpen)(NO₃)] E [Tb(bbppn)(NO₃)]	45
3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	45
3.2 SIMULAÇÃO E ESPECTROSCOPIA DOS LIGANTES H ₂ bbpen E H ₂ bbppn.	46
3.3 ESPECTROSCOPIA dos complexos [Tb(bbpen)(NO ₃)] e [Tb(bbppn)(NO ₃)]... ..	50
3.4 CL DOS COMPLEXOS [Tb(bbpen)(NO ₃)] E [Tb(bbppn)(NO ₃)]	55
4 PROCESSAMENTO DOS COMPLEXOS DE Tb³⁺ EM FILMES FINOS	58
4.1 PROCESSAMENTO DOS COMPLEXOS [Tb(bbpen)(NO ₃)] E [Tb(bbppn)(NO ₃)] EM FILMES FINOS	58
4.2 PREPARAÇÃO DE FILMES EM DMSO COM CONCENTRAÇÃO VARIÁVEL	61
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO [Tb(bbppn)(DMSO)]	63
5 CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS	70
ANEXO A – Níveis de Energia dos íons Lantanídeos Trivalentes 4f^N	78

ANEXO B – Resultados Cálculos Teóricos Usando TD – DFT com Base B3LYP/LANL2Z.	79
APÊNDICE	81

1 INTRODUÇÃO

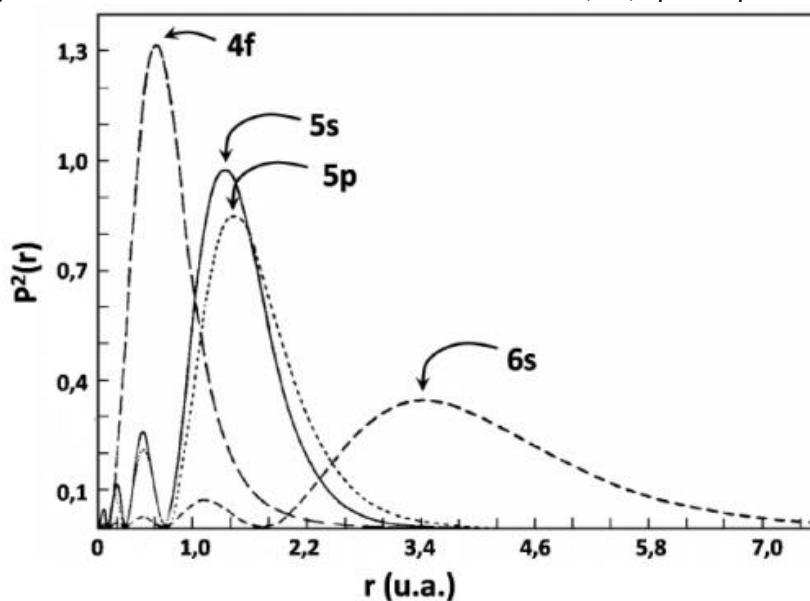
Neste capítulo apresenta-se a revisão bibliográfica sobre lantanídeos, complexos, efeito dos ligantes nas propriedades óticas, rendimento quântico e aplicações.

1.1 HISTORIA DOS LANTANÍDEOS, MOTIVAÇÃO E ESTADO DA ARTE.

Novos materiais luminescentes têm sido produzidos e estudados para fins de aplicações tecnológicas tais como iluminação [2,3], sensores [4,5] e aplicações médicas [6,7], entre outros. Dentre os materiais amplamente estudados estão as terras raras, termo utilizado no final do século XVIII [8], sendo também conhecidos como lantanídeos, que apresentam características importantes tais como estabilidade, linhas estreitas nos espectros de emissão, o que possibilita a produção de dispositivos com espectro estreito de emissão, longos tempos de vida da ordem de μs a ms [9] e altos valores de rendimento quântico de emissão [10]. A palavra “lantanídeo” tem origem grega e significa “escondido”, esse termo é adequado devido ao longo tempo decorrido até a descoberta destes elementos. A série dos lantanídeos (Ln) é composta por 14 elementos, iniciando com o Lantânio - La ($Z= 57$) e finalizando com o Lutécio - Lu ($Z= 71$) [11,12]. Os elementos dessa série apresentam propriedades físicas e químicas bastante semelhantes e pertencem ao bloco f da tabela periódica. Os Ln são “blindados” de campos externos por duas camadas eletrônica de maior extensão radial (por exemplo $5s^2$ e $5p^6$), o que explica a natureza “atômica” de seus espectros. Portanto, os Ln têm preenchimento total ou parcial do nível eletrônico 4f, como por exemplo a Figura 1 apresenta a distribuição radial das funções de onda do 4f e as camadas externas 5s, 5p e 6s no íon Gd^{3+} [13].

Devido a esta blindagem, os elétrons do nível eletrônico 4f não são afetados pelo campo ligante (em termos de largura das transições), apresentando comportamento próximo ao de íon livre. Os íons lantanídeos geralmente apresentam o estado de oxidação trivalente, além serem termodinamicamente estáveis. Conseqüentemente, os íons Ln^{3+} apresentam configuração eletrônica $\{\text{Xe}\}4f^n$ ($n=1-14$) [14,15].

Figura 1 - Densidade radial dos níveis eletrônicos 4f, 5s, 5p e 6s para Gd³⁺.



Fonte: 15.

1.2 HAMILTONIANA DO ÍON LIVRE

As estruturas de níveis de energia 4f^N são descritas a partir dos íons livres no estado gasoso, adicionando a interação com o campo cristalino como uma perturbação [16,17]. A Hamiltoniana para o íon livre é descrita por:

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - U(r_i)}_{H_0} + \underbrace{\sum_k f_k F^k}_{H_{ER}} + \underbrace{\zeta_f A_{SO}}_{H_{SO}} \quad (1)$$

H₀ – representa a energia cinética e o potencial dos elétrons 4f no campo central, depende só da parte radial e por isso não provoca desdobramento na configuração 4f^N.

H_{ER} – a energia potencial Coulombiana de repulsão elétron-elétron, f_k descreve a parte angular da interação. A repulsão eletrostática elétron-elétron desdobra a configuração 4f em termos espectroscópicos, caracterizados por ^{2S+1}L, em que 2S+1 é a multiplicidade do spin e L é o momento angular orbital total. Este desdobramento é da ordem de 10⁴ cm⁻¹.

H_{so} – representa a interação spin-órbita, o termo A_{so} está associado a parte angular e ζ_f é uma constante de acoplamento. Esta interação é responsável pela remoção da degenerescência dos termos, em conjuntos de estados degenerados. Os níveis eletrônicos resultantes são identificados por $^{2S+1}L_J$, onde J representa o momento angular total resultado da soma vetorial do momento angular orbital total (L) com o momento angular spin total (S). Esta interação aumenta com o número atômico (Z). Este termo promove desdobramentos da ordem da ordem de 10^3 cm^{-1} .

1.3 CAMPO CRISTALINO

A Hamiltoniana do campo cristalino (H_{CF}) pode conter componentes pares e ímpares. Os componentes pares somente se misturam quando suas configurações são de mesma paridade, enquanto os componentes ímpares se misturam com paridades opostas [18]. A interação do campo cristalino com os elétrons 4f transfere a degenerescência dos níveis íons livre para subníveis determinados por $^{2S+1}L_{J(\Gamma_i)}$, conforme a simetria do campo ligante, com desdobramentos na ordem de 10^2 cm^{-1} [19].

$$H_{CF} = V_{CF}(\text{par}) + V_{CF}(\text{ímpar}) \quad (2)$$

Considerando a característica eletrostática da ligação entre o íons Ln^{3+} e o ligante, a componente par da Hamiltoniana do campo cristalino, pode ser determinada pela equação 3 [20].

$$V_{CF}(\text{par}) = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (3)$$

Onde os parâmetros B_q^k são as integrais radiais do campo cristalino e $(C_q^k)_i$ são operadores tensoriais de Racah [21]. Os valores de q dependem da simetria do campo ligante, enquanto para os valores de k derivam das regras de triangularidade para os símbolos 3-j (na mecânica quântica, o símbolo 3-j de Wigner, também

conhecido como símbolo 3-jm, é utilizado como alternativa aos coeficientes de Clebsch – Gordan, com o propósito de adicionar o momento angular [22].)

As componentes ímpares H_{CF} são representadas pela Equação 4

$$V_{CF}(\text{ímpar}) = \sum_{t,p,i} A_p^t r_i^t (C_p^t)_i \quad (4)$$

Onde:

r_i - São as integrais radiais sobre as coordenadas dos elétrons f.

A_p^t - São os parâmetros do campo cristalino derivados das componentes ímpares.

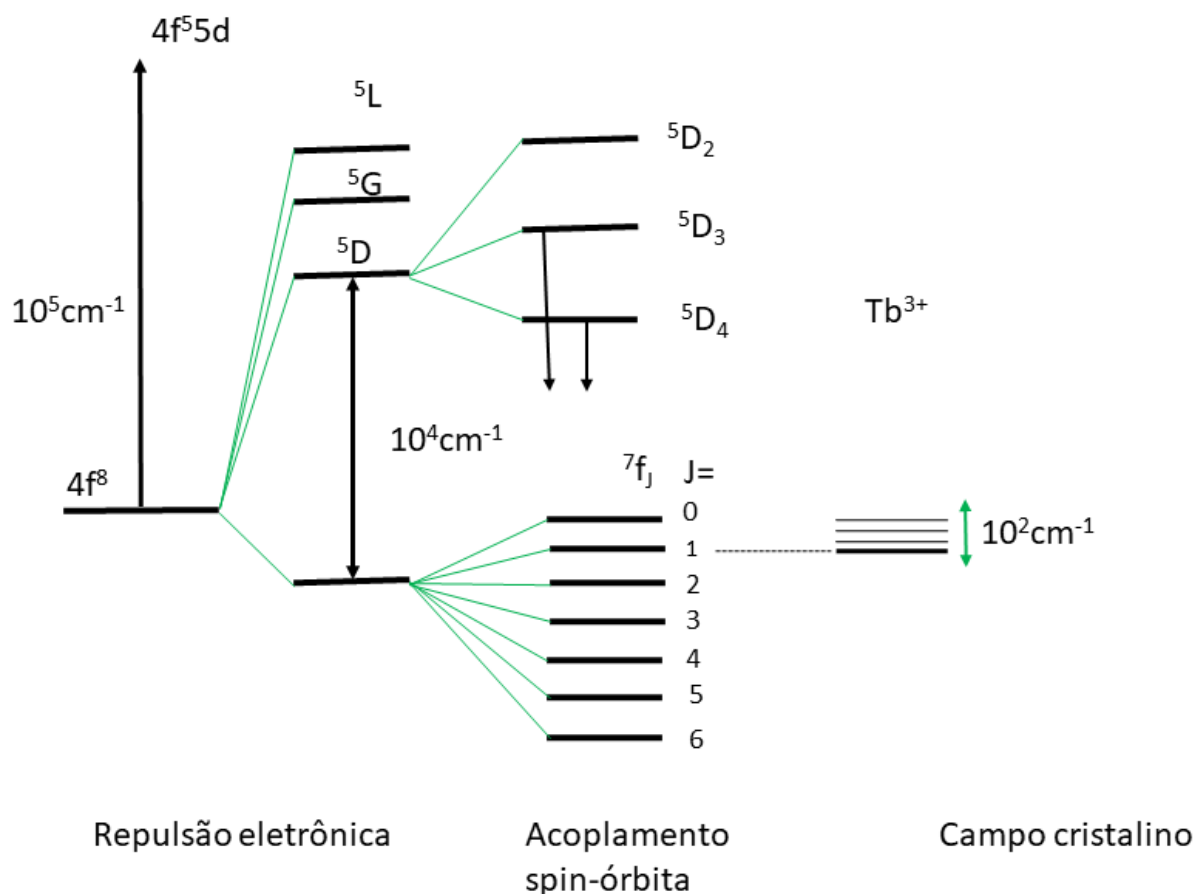
Os valores de k e t são restringidos pela paridade e regras de triangularidade envolvendo o orbital f. Os índices q e p dependem da simetria do campo ligante. Somente as componentes resultantes da equação 3 misturam os estados de mesma configuração e paridades opostas.

Desta forma, os íons lantanídeos têm espectros de emissão determinados pela simetria do campo ligantes e vizinhança. Por exemplo, o Tércbio (Tb^{3+}) e Európio (Eu^{3+}) têm espectros de emissão dominados por bandas finas nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, nas regiões do vermelho e verde do espectro visível, respectivamente [23]. A Figura 2 apresenta o diagrama parcial dos níveis de energia para o íon Tb^{3+} . A Figura 2 mostra o desdobramento dos níveis de energia devido a cada termo da Hamiltoniana total ($H+H_{CF}$).

Em íons localizados em sítios cristalinos com baixa simetria (por exemplo, ortorrômbica, monoclinica e triclinica) [24]. O campo cristalino divide cada nível J em componentes Stark $2J+1$. Por exemplo, o íon Tb^{3+} apresenta nível 5D_4 dividido em 9 subníveis ($J=4$, $2J+1=9$), enquanto o nível 7F_6 é dividido em 13 subníveis ($J=6$, $2J+1=13$). Então, a emissão da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ é composta por uma série de linhas estreitas.

No anexo A apresenta-se o diagrama de níveis de energia para todos os Ln^{3+} [25].

Figura 2 - Diagrama parcial de energia para o íon $\text{Tb}^{3+}(4f^8)$ mostrando o desdobramento devido a cada termo da Hamiltoniana do íons livres e campo cristalino.



Fonte:26.

1.4 COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS E EFEITO ANTENA

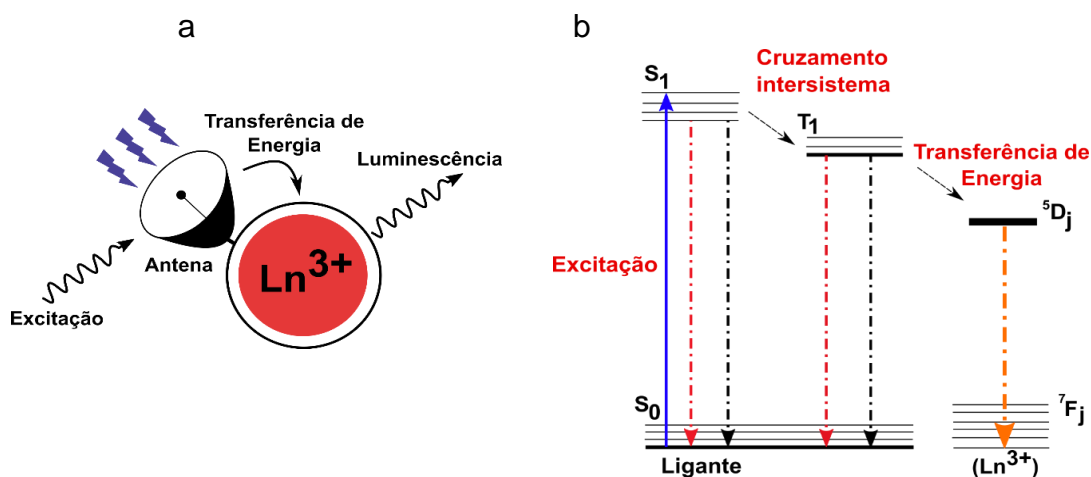
Conforme descrito anteriormente íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) têm luminescência na região visível que deriva da transição intra-4f. É possível obter espectros de emissão utilizando a excitação direta nas transições intra-4f, por exemplo, na transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ (localizada em 365 nm), no entanto estas linhas têm baixo *oscillator strenght* (OS) [27,28]. OS é uma quantidade adimensional que quantifica a probabilidade de absorção ou emissão de radiação eletromagnética em transições entre níveis de energia de um átomo ou molécula. Um OS, resulta em

espectros de emissão com baixa intensidade. Uma alternativa para obter alto rendimento quântico de emissão (ϕ) dos lantanídeos é excitação indireta dos íons lantanídeos que pode ser feita através de um processo conhecido como “efeito antena” [29,30] utilizando ligantes. Este processo ocorre em três etapas:

- I- Absorção no ultravioleta por meio dos ligantes, saindo do estado fundamental para o primeiro estado singlete ($S_0 \rightarrow S_1$);
- II- Decaimento não radiativo do estado excitado singlete para o tripleto do ligante [$S_1(\text{ligante}) \rightarrow T_1(\text{ligante})$] e transferência de energia do estado $T_1(\text{ligante})$ para o nível 4f do íon metálico. Esta etapa é conhecida na literatura como *intersystem crossing* (ISC) [31].
- III- Decaimento radiativo e emissão no visível dos subníveis intra-4f.

Estes processos são apresentados na Figura 3 que contém um esquema do efeito antena [32] e os processos envolvidos nos compostos contendo ligantes e Ln^{3+} [31].

Figura 3 - (a) Efeito antena do ligante coordenado com o Ln^{3+} e **(b)** Mecanismo para a luminescência do complexo Ln^{3+} .

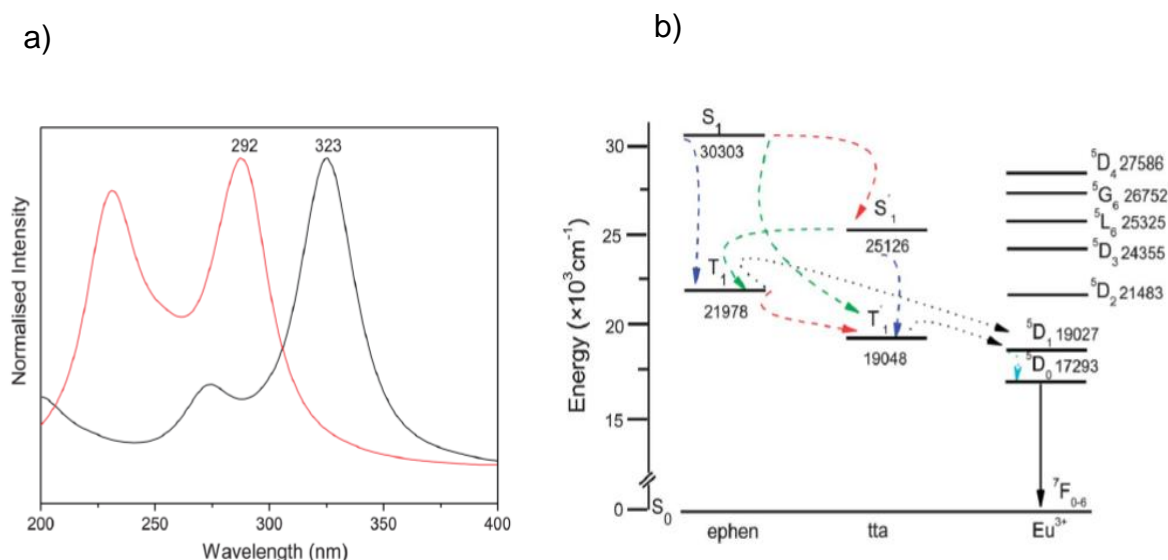


Fonte:32 (Tradução própria)

Os efeitos da estrutura química dos ligantes nas propriedades óticas dos complexos de Ln^{3+} têm sido extensivamente estudados [32]. Por exemplo, M. M. Nolasco et. Al. [33] estudou complexos de Eu^{3+} contendo os ligantes phenanthroline (ephen) e 2-tio-trifluoracetona (tta). Os ligantes ephen e tta foram estudados

teoricamente por meio de cálculos usando Teoria do Funcional da Densidade (DFT¹), os espectros de absorção foram simulados, fornecendo o valor numérico do estado singlete do ligante (S₁), este resultado é apresentado na Figura 4. Nota-se que o espectro do tta está deslocado para direita em relação ao espectro do ephen, resultando em níveis singletos localizados em 26385 cm⁻¹ (379 nm) e 30120 cm⁻¹ (332 nm) para os ligantes tta e ephen, respectivamente. O nível tripleto foi estimado do espectro de emissão ligante, os resultados indicam que o tta favorece a transferência de energia para o Eu³⁺. Os possíveis caminhos para a transferência de energia também são apresentados em [33]. A combinação destes ligantes resultou no complexo de Eu³⁺ com $\phi = 82\%$.

Figura 4 - (a) Espectros de absorção simulados para os ligantes ephen (vermelho) e tta (preta) e **(b)** Diagrama esquemático dos níveis de energia para o complexo Eu³⁺.



Fonte:33.

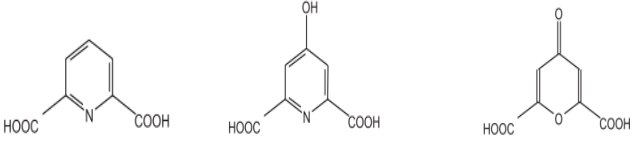

Em outro trabalho, P. P. Lima *et al.* [34] reportou estudos espectroscópicos de complexos de lantanídeos tendo como ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. As estruturas químicas e os valores de rendimento quântico de emissão são listados na Tabela 1. Os complexos produzidos com o ligante ácido dipicolínico (DPA) apresentou o maior valor de $\phi = 42,2\%$, este resultado também foi atribuído a posição relativa mais favorável do nível tripleto do DPA e dos níveis ⁵D_{3,4} do Tb³⁺, quando comparado como os demais ligantes.

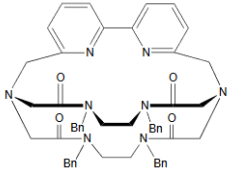
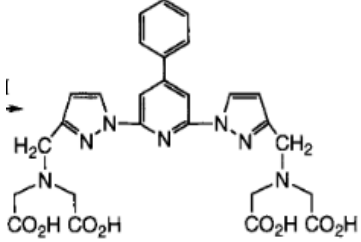
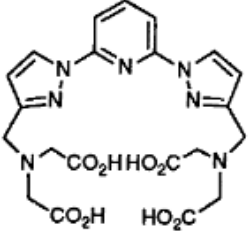
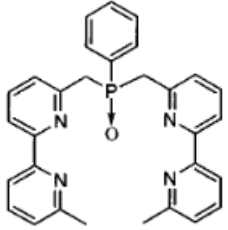

¹ Do inglês *Density Functional Theory*.

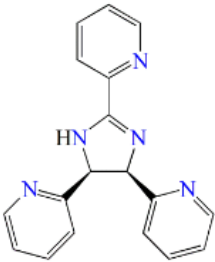
S. Petoud et al [35] também reportou complexos luminescentes com base em Tb^{3+} e dois ligantes H_3L^1 e H_4L^2 . A estrutura dos ligantes e rendimento quântico são listados na Tabela 1. Estes complexos apresentaram alta luminescência e estabilidade. O complexo $[Tb(H_2L_1)_2]$ apresentou maior valor de rendimento quântico $\phi = 61\%$, esse resultado foi atribuído da transferência efetiva de energia do ligante para o complexo.

Além dos trabalhos descritos acima, a Tabela 1 também sumariza outros trabalhos recentes contendo complexos de Tb^{3+} com diferentes ligantes. Os resultados apontam que a estrutura química dos ligantes, esfera de coordenação e simetria têm impacto na fotoluminescência dos complexos resultantes.

Tabela 1 - Lista de alguns ligantes usados em complexos de Tb^{3+} e valores de rendimento quântico reportados da literatura.

Ligante(s)	λ_{exc} (nm)	ϕ (%)	Referência
 <p>ácido dipicolínico ácido quelidâmico ácido quelidônico</p>	370	42,2 8,4	[34]
 <p>H_3L^1 Ligantes H_3L^1 e H_4L^2</p>	354	36,0 61,0	[35]

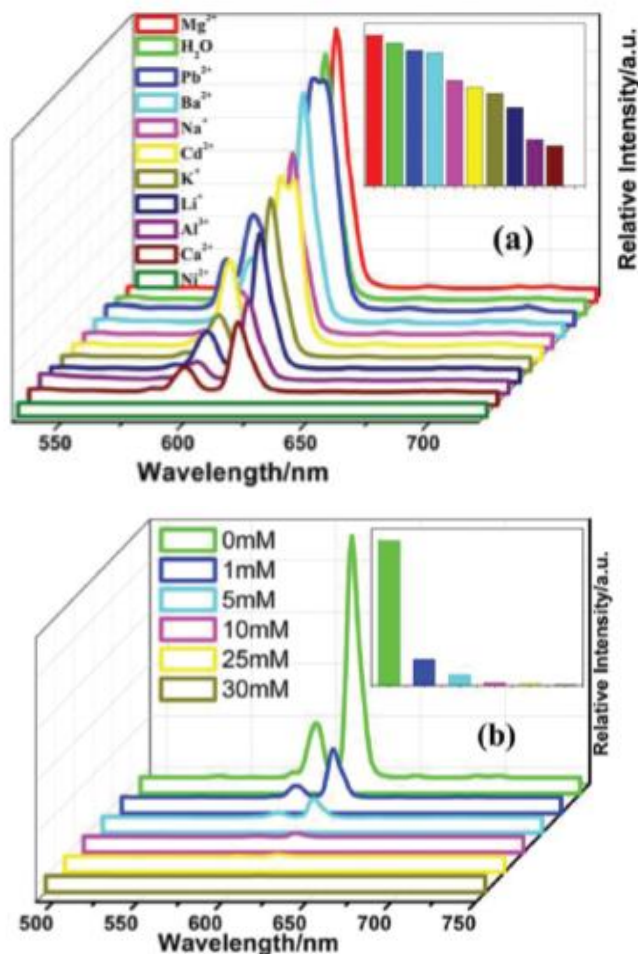
 <p>2,2-bipyridine</p>	340	25,0	[36]
 <p>N,N,N',N'-[2,6-bis(3'-aminomethyl-1'-pyrazol)-4-phenylpyridine]tetrakis(acetic acid) (BPTA)</p>	325	1,0	[37]
 <p>N, N, N', N'-[2,6-bis(3-aminomethyl-1-pyrazolyl)pyridine]tetrakis(acetic acid)</p>	270	84,0	[38]
 <p>PhP(O)-(bipy)₂(bipy for 6-methylene-6-methyl-2,2-bipyridine)</p>	300	14,0	[39]
 <p>PFA</p> <p>TDZP</p>	350	79,0	40]

 <p data-bbox="368 573 847 600">cis-(±)-2,4,5-tris(pyridin-2-yl)-imidazoline</p>	335	58,0	[41]
---	-----	------	------

Com o desenvolvimento de novos ligantes [42], novas rotas de síntese [43] e a obtenção de complexos com desempenho adequado em termos de luminescência [44], os pesquisadores têm aplicado estes materiais em diversos setores tais como na produção de sensores [45], dispositivos emissores de luz [46-47], termometria [48], entre outros.

Por exemplo, no campo voltado a produção de sensores óticos, J. J. Li et al [49] reportou o complexo $[Ln_2(TFPht)_3(phen)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ para detecção de cátions poluentes em diferentes temperaturas. Neste caso, os autores monitoraram a intensidade de emissão do complexo na presença de vários cátions (Mg^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , Cd^{2+} , K^+ , Li^+ , Al^{2+} , Ca^{2+} e Ni^{2+}). Conforme apresentado na Figura 5 (a), os autores verificaram a redução da intensidade de emissão com o aumento da concentração do cátion, sendo que na presença do cátion Ni^{2+} , verificou-se a maior redução. Os autores atribuíram esta redução a transferência de carga/ energia para os orbitais d dos cátions. O complexo também apresentou sensibilidade à concentração, conforme mostrado na Figura 5 (b).

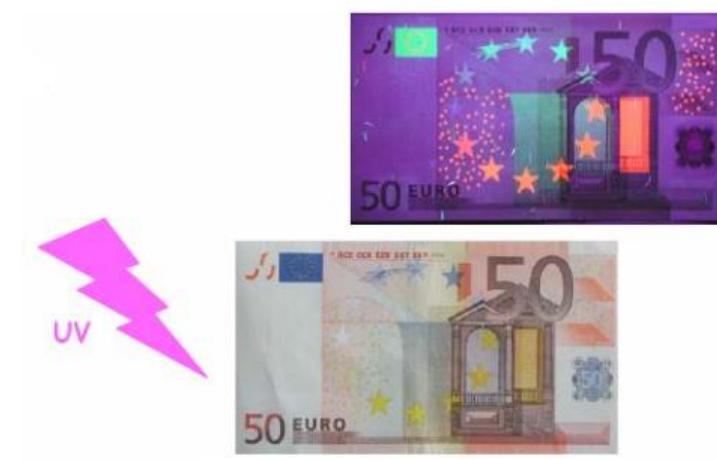
Figura 5 - (a) Espectro de emissão transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Eu^{3+}) na presença de diferentes cátions e **(b)** variando a concentração de Ni^{2+} .



Fonte:49.

Devido à alta intensidade da luminescência e da estabilidade em condições ambientes, diversos compostos baseados em lantanídeos têm sido extensivamente usados na produção de dinheiro em papel, como método adicional para garantir a veracidade da cédula através do padrão da figura e das cores, como realizado por A. B. Dias et al [50] utilizou aplicações de compostos de lantanídeos em cédulas. O processo para identificação começa pelo preparo dos Ln^{3+} em solução, seguido pelo processamento em filmes sobre a nota. Sob excitação na região do UV, estes filmes apresentam luminescência no azul (Ce^{3+}), verde (Tb^{3+}) ou vermelho (Eu^{3+}), conforme apresenta a Figura 6. Neste sentido, a síntese de novos complexos solúveis em solventes compatíveis com papel tem potencial de aplicação neste setor.

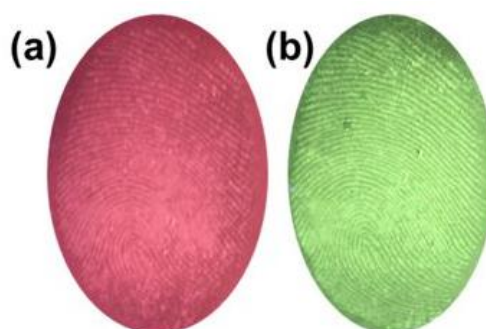
Figura 6 - Cédulas de Euro contendo filmes finos de compostos de Ce^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} , exposta a luz Ultravioleta, emitindo luminescência no visível.



Fonte:51.

Há também alguns Ln^{3+} que vem sendo aplicados para a identificação digital, como por exemplo o L. K. Bharat et al [52], o qual utilizou amostras $CaMoO_4$ com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} (emissores no vermelho e verde), utilizados para melhorar a detecção e o realce de impressões digitais, que são as evidências comuns encontradas em cenas de crime. Essas impressões digitais obtidas em superfícies diferentes sob iluminação de luz UV. As imagens de impressões digitais resultaram em alto contraste com baixa interferência de fundo. Os detalhes da impressão digital são úteis para a individualização e, como consequência, são claramente observados com a ajuda dessas amostras em pó, conforme a Figura 7 apresenta.

Figura 7 - Fotografia de impressões digitais.

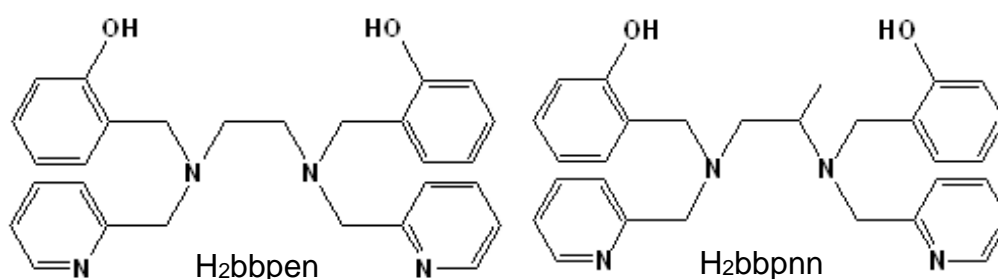


Fonte:52.

Outra aplicação com os complexos orgânicos de lantanídeos é em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs). E. Giroto et al [40] reportou estudos de um novo

complexo Tb^{3+} baseado em dois ligantes PFAP e TDZP. A estrutura química dos ligantes e o rendimento quântico estão listados na Tabela 1. O complexo apresentou $\phi = 79\%$, resultante da transferência de energia efetiva dos ligantes para o Tb^{3+} . Esse complexo apresentou as linhas de emissão em 549 nm na transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ que são características do Tb^{3+} . Além disso, o complexo foi empregado com sucesso como camada emissora com *co-host* para fabricação de OLEDs.

Figura 8 - Representação estrutural dos ligantes H₂bbpen e H₂bbppn.



Fonte: Autoria própria.

Considerando o potencial das aplicações de complexos de Tb^{3+} descrito acima, neste trabalho estudamos o desempenho dos ligantes N,N'-bis(2-hidroxi-benzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil) etilenodiamina (H₂bbpen) e N,N'-bis(2-hidroxi-benzil)-N,N'-bis(2-piridilmetil)-1,2-propanodiamina (H₂bbppn) que possuem dois nitrogênios amínicos, dois nitrogênios piridínicos e dois oxigênios fenólicos. O ligante H₂bbppn contém um grupo metila em um dos carbonos ligados a um nitrogênio amínico, conforme apresenta a Figura 8 a estrutura dos pré-ligantes

Portanto, este trabalho tem como objetivos:

Objetivos Geral:

- Analisar o efeito dos ligantes H₂bbpen e H₂bbppn nas propriedades óticas dos complexos de Tb^{3+} .

Objetivos Específicos:

- Analisar em Espectro de absorção por refletância difusa dos ligantes H₂bbpen e H₂bbppn;
- Determinar os S₁ e T₁ dos ligantes utilizando os complexos de Gd³⁺;
- Investigar a morfologia dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] por MEV; Espectros de Excitação e Emissão transição ⁵D₄→⁷F₅ do Tb³⁺ ;
- Calcular o tempo de vida da emissão ⁵D₄→⁷F₅ do Tb³⁺;
- Analisar por catodoluminescência os complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)];
- Examinar os filmes finos dos complexos em ACN e DMSO por AFM;
- Analisar por Espectroscopia de Excitação o complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] em pós, ACN e DMSO;
- Caracterizar por Espectroscopia de Emissão dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] em pós, ACN e DMSO;
- Averiguar os filmes finos do complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] em DMSO com variação de concentração por AFM;
- Caracterizar por espectroscopia de emissão dos filmes finos do complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] em DMSO com variação de concentração.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma, o Capítulo 1 conforme descrito anteriormente, apresenta-se uma introdução aos lantanídeos, propriedades e aplicações. O Capítulo 2 apresenta os materiais, as técnicas e os métodos experimentais utilizados nas diferentes etapas do trabalho. O Capítulo 3 apresenta-se os resultados de fotoluminescência dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] em pó. O Capítulo 4 apresenta-se o processamento dos complexos de Tb³⁺ em filmes finos e também a nova estrutura do complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] em DMSO. O Capítulo 5 apresenta as respectivas conclusões das diferentes etapas do trabalho.

2 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais, métodos e técnicas utilizados nesta dissertação.

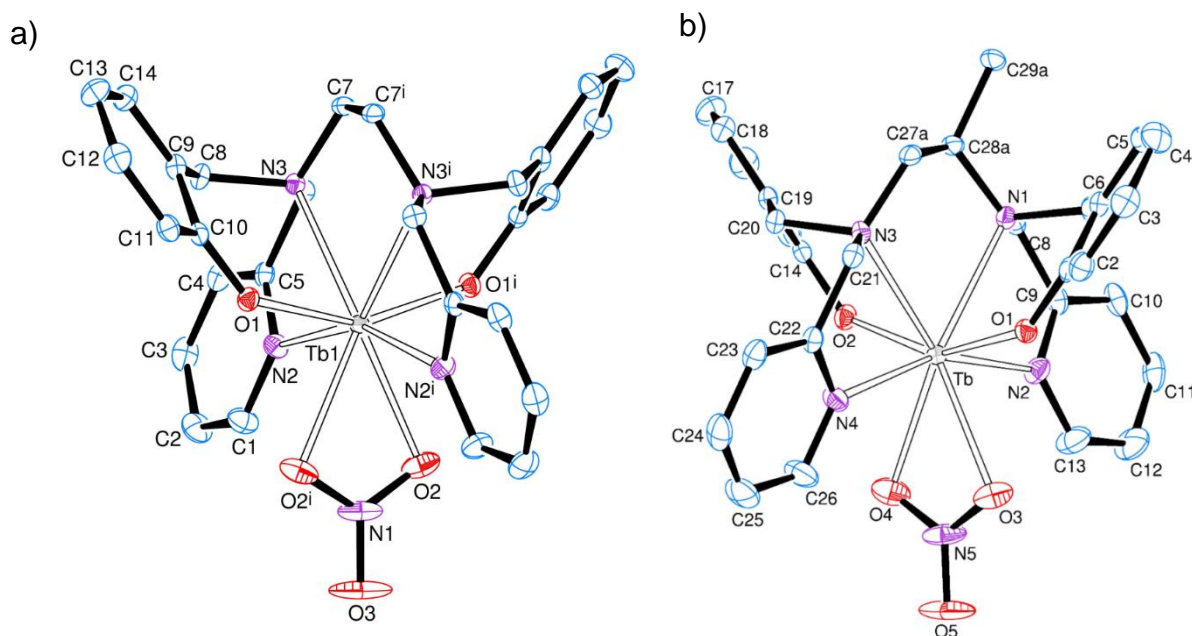
2.1 MATERIAIS

Solventes:

Acetonitrila (ACN, 99,97%, J.T. BAKER) e Dimetilsulfóxido (DMSO, 99,9%, Vetec) foram colocados em frascos contendo peneira molecular (4 Å) para absorção de umidade e impurezas.

Ligantes e Complexos:

Figura 9 - Estrutura química dos complexos **(a)** $[Tb(bbpen)(NO_3)]$ e **(b)** $[Tb(bbppn)(NO_3)]$.



Fonte: Autoria própria

Os ligantes H_2bbpen e H_2bbppn (Figura 8) e os complexos $[Tb(bbpen)(NO_3)]$ e $[Tb(bbppn)(NO_3)]$ foram sintetizados pelo Grupo de Pesquisa de Compostos de Coordenação, Organometálicos e Derivados (Departamento de **Química** - UFPR)

coordenado pela Prof.^a Dra. Jaísa Soares. A Figura 9 apresenta a estrutura dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)]. Os procedimentos utilizados na síntese dos ligantes e complexos estão reportados na referência [1].

2.2 MÉTODOS

Pó/ Pastilhas:

Para facilitar as análises de fotoluminescência, os complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] foram processados em pós e pastilhas. Neste procedimento, 3 mg foram colocadas entre os cilindros do pastilhador e, utilizando uma prensa hidráulica (Dep.Química –UTFPR), aplicou-se 1 tonelada durante 30 s, resultando em pastilhas com espessura de 0,5 mm.

Filmes:

Para a preparação das soluções foi utilizado o seguinte procedimento: Em um vial âmbar (4 mL) adicionou-se 3 mg do complexo e 300 µL do solvente, ACN ou DMSO, resultando em soluções com concentração de 1 mg/mL (3mg/300µL = 100mg/ml). As soluções permaneceram sob agitação magnética por pelo menos 24h em temperatura ambiente. Após este tempo, ambas as soluções ficaram transparentes, indicando a completa dissolução dos complexos.

Como substratos foram utilizadas lâminas de vidro (2,5 x 1,0 cm²), previamente limpas com álcool isopropílico e acetona. Os filmes foram depositados pelo método de *drop-casting*, no qual, 30 µL da solução são pipetados diretamente sobre o substrato. Os filmes preparados a partir das soluções em ACN secaram no ar em temperatura ambiente, no entanto, os filmes preparados a partir das soluções com DMSO foram secos em atmosfera ambiente na temperatura de 100°C.

Adicionalmente, para analisar o efeito da presença de cristalitos na luminescência, foram preparadas soluções de [Tb(bbppn)(NO₃)] em DMSO com as

seguintes concentrações (massa/volume) 10 mg/mL, 30 mg/mL, 100 mg/mL e 190 mg/mL. As soluções foram feitas em temperatura ambiente e deixadas sob agitação magnética durante 24h. A seguir, o volume de 50 μ L foi depositado por *drop casting* sobre substrato de vidro. Para remoção do solvente as amostras foram aquecidas até 100 °C por 15 minutos em ar.

2.3 EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.3.1 Difração de Raios-X

O XRD é uma ferramenta para investigação da estrutura cristalina dos materiais, utilizada em pós, monocristais e filmes, sendo amplamente usada no campo da caracterização de materiais para obter informações sobre a estrutura em escala atômica de compostos em estado sólido [54].

Na produção de Raios X, um filamento de tungstênio é aquecido através da passagem de uma corrente elétrica, em um tubo de vidro sob vácuo. Sob aquecimento há ejeção de elétrons do filamento, estes são acelerados sob altos potenciais, da ordem de 40 kV a 60 kV. Quando estes elétrons com alta energia incidem sobre um anteparo metálico são freados bruscamente e há emissão contínua de radiação [55]. Normalmente são utilizados anteparos de cobre ou molibdênio, resultando em raios X com comprimento de ondas de 1,54184 Å ou 0,71073 Å, respectivamente.

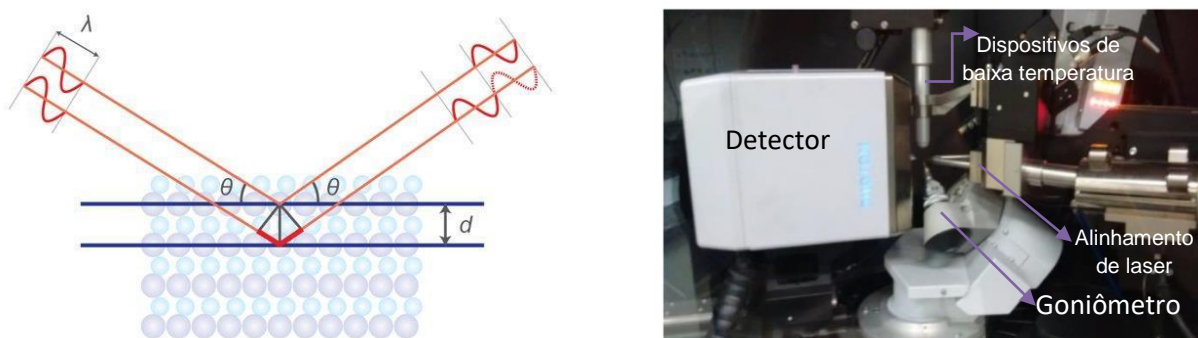
O XRD foi inicialmente aplicado na caracterização de materiais por M. V. Laue [56] que demonstrou experimentalmente a difração por cristais, a partir do padrão de difração foi determinado o arranjo regular das estruturas cristalinas. Cabe citar que os estudos de V. Laue, W. Henry e W. Lawrence propôs que a intensidade e a direção do feixe de raios X difratados forneçam informações detalhadas da posição e do grau da organização tridimensional dos átomos. Posteriormente, as técnicas associadas ao XRD foram aperfeiçoadas com o desenvolvimento de novos métodos tais como: uso de luz de síncrotron, feixes de elétrons ou de nêutrons [57] para os experimentos de difração.

Os cristais são arranjos regulares de átomos, os raios X são ondas eletromagnéticas que ao incidir sobre o arranjo cristalino são espalhados por colisões elásticas. Um arranjo regular de átomos produz um arranjo regular de ondas esféricas espalhadas. Embora estas ondas sofram cancelamento na maioria das direções, devido interferência destrutiva, também podem interferir construtivamente, obedecendo a Lei de Bragg [58]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda característico dos raios X incidente, d é o espaçamento interatômico e θ é o ângulo de incidência.

Figura 10 - (a) Diagrama representando o fenômeno da difração em arranjos cristalinos descrito pela Lei de Bragg e **(b)** difratômetro Bruker D8 Venture.



Fonte: 59,60 e Autoria própria.

A Figura 10 apresenta uma representação do arranjo cristalino dos átomos, o feixe incidente e o feixe espalhado. Os padrões de interferência obedecem a Equação 5.

Os complexos $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ e $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ foram analisados no difratômetro de raios X de monocristais da UFPR (laboratório DRXM). As medidas e refinamento foram feitas pelo Dr^o Siddhartha O. K. Giese, utilizando o difratômetro modelo Bruker D8 Venture, figura 2b que é equipado com um detector de Photon 100 CMOS. Os raios X são produzidos por fonte de Molibdênio ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Para

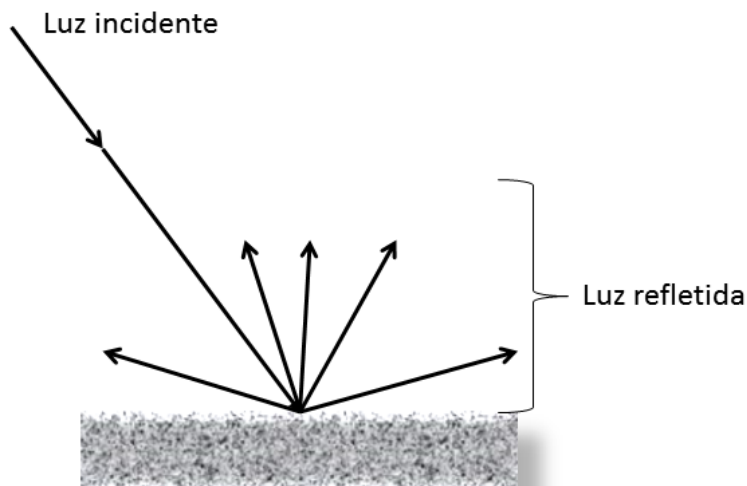
estas análises, foram preparados monocristais dos complexos [Tb(bbpen)NO₃] e [Tb(bbppn)(NO₃)] usando o seguinte procedimento: adicionou-se 0,2 mL de DMSO (ou ACN) em 38 mg do complexo, resultando em uma solução transparente com concentração de 190 mg/mL. Esta solução permaneceu sob agitação magnética por 4 horas em temperatura ambiente, e posteriormente, o frasco permanece aberto para remoção parcial do solvente. O complexo auto cristaliza em monocristais após 24 h e 48 h, a suspensão fica esbranquiçada. Os monocristais formados têm tamanhos da ordem de 1 a 2 mm, separados para a análises de XRD com o uso de uma espátula, colocado em um suporte polimérico amorfo, fixo no difratômetro e exposto a fluxo constante de gás nitrogênio durante as análises. Os padrões de XRD foram refinados usando o software BIS (Bruker Instrument Server).

2.3.2 Espectroscopia de Absorção e Refletância Difusa UV-VIS

A espectroscopia Refletância Difusa é usada para obter espectros UV-VIS de amostras sólidas e espessas [61-63], que não são transparentes para fazer medidas por transmissão. Essa técnica utiliza feixe de luz que incide sobre a amostra sendo espalhada em diferentes direções (reflexão difusa), conforme apresenta a Figura 11.

Os complexos foram analisados por espectroscopia de refletância difusa no Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho, Departamento de Física – UFMG, utilizando o equipamento Shimadzu modelo Uv 3600. Para estas análises, foram preparadas pastilhas dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] na prensa hidráulica sob aplicação de 8 toneladas durante 1 minuto. As análises foram feitas em temperatura ambiente, intervalo espectral de 200 a 700 nm e resolução de 2 nm.

Figura 11 - Feixes incidente e refletidos.



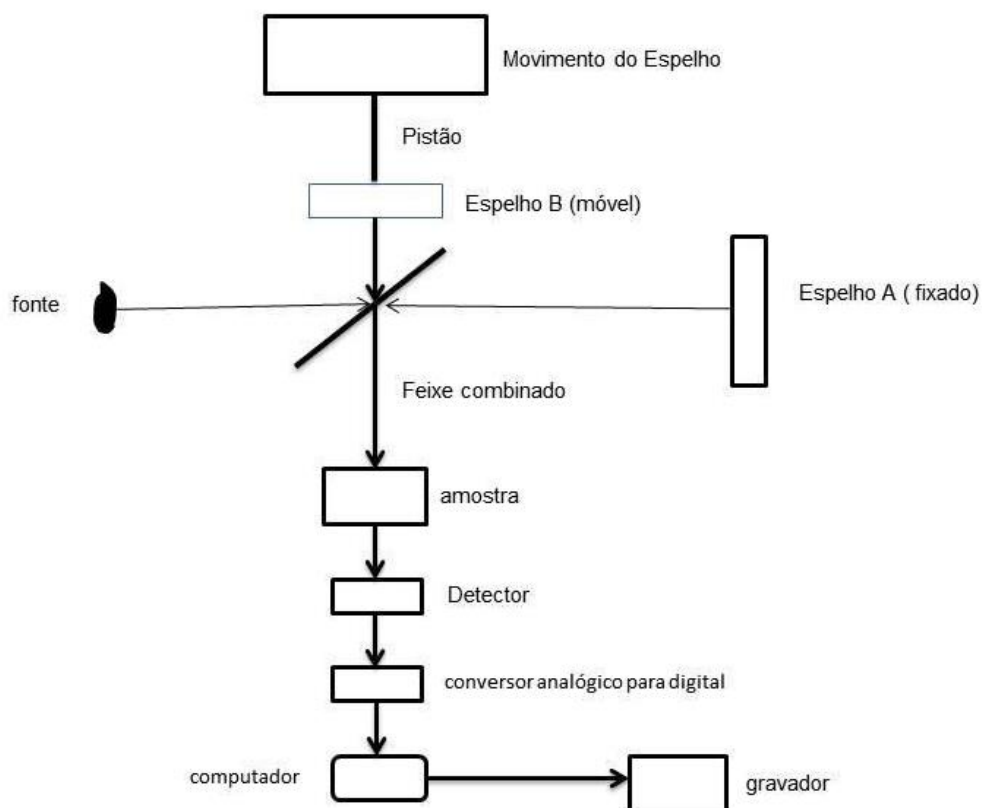
Fonte: 63 (Tradução própria).

2.3.3 Espectroscopia Infravermelho

A espectroscopia IR é uma técnica utilizada para caracterização de compostos, na qual monitora-se os modos vibracionais ativos no material [64]. Nestas análises, radiação com comprimento de onda na região do infravermelho (400 a 4000 cm^{-1}) incide na amostra a ser analisada, a luz é absorvida de acordo como as frequências das vibrações dos grupos/ligações químicas presentes no material. As medidas podem ser feitas em modo de transmissão ou reflexão. A Figura 12 apresenta um diagrama esquemático do equipamento de IR.

Os complexos foram analisados por espectroscopia IR no Laboratório Multiusuário – LAMAQ da UTFPR-CT (sede Ecoville). As medidas foram feitas no equipamento de IR marca Varian modelo 640-IR. Para estas análises, foram preparadas pastilhas dos complexos $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ e $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ usando o seguinte procedimento: 1 mg do complexo misturado em 100 mg de Brometo de Potássio (KBr) foram prensados na prensa hidráulica aplicando 8 toneladas durante 1 minuto. A resolução da medida é de 4 cm^{-1} , a faixa de leitura utilizada foi de 400 a 4000 cm^{-1} , foram realizadas 16 varreduras em modo de transmitância.

Figura 12 - Esquema de um espectrômetro de IR.



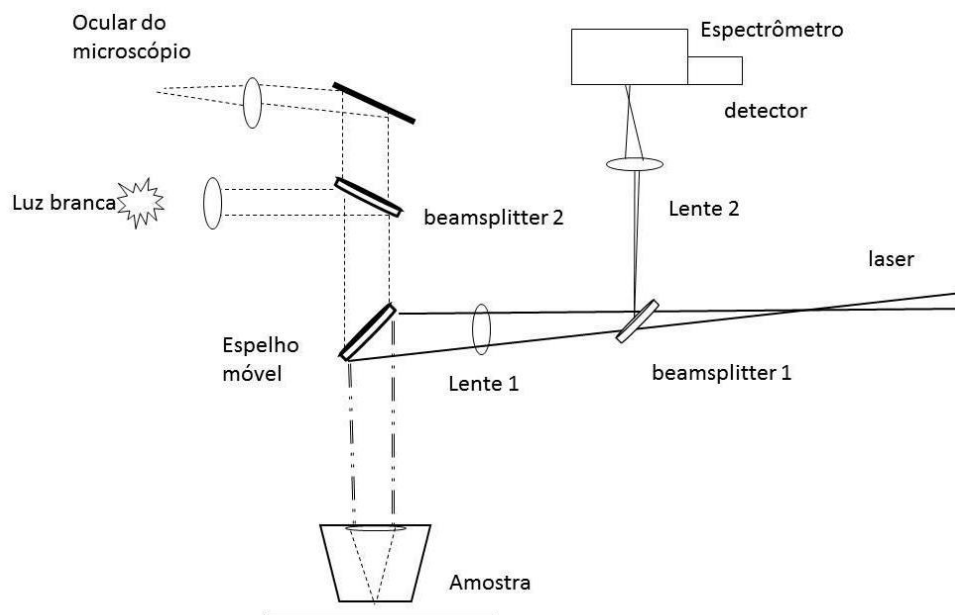
Fonte:65.

2.3.4 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no espalhamento inelástico de luz monocromática. Esse espalhamento inelástico significa que a frequência de fótons na luz monocromática muda com a interação de uma amostra [66]. O espalhamento Raman ocorre quando o sistema troca energia com o fóton incidente, e o sistema subsequentemente decai para níveis de energia vibracional acima ou abaixo do estado inicial. O deslocamento tipo Stokes ocorre com energia mais baixa (maior comprimento de onda) do que a radiação anti-Stokes que resulta em maior energia. Quando não há diferença de energia dos fótons espalhados, o espalhamento é do tipo Rayleigh. O aumento ou diminuição da energia está relacionado com os níveis vibracionais das moléculas e, portanto, o deslocamento Raman Stokes ou anti-Stokes é uma medida direta dos modos vibracionais da molécula [67]. A Figura 13 apresenta

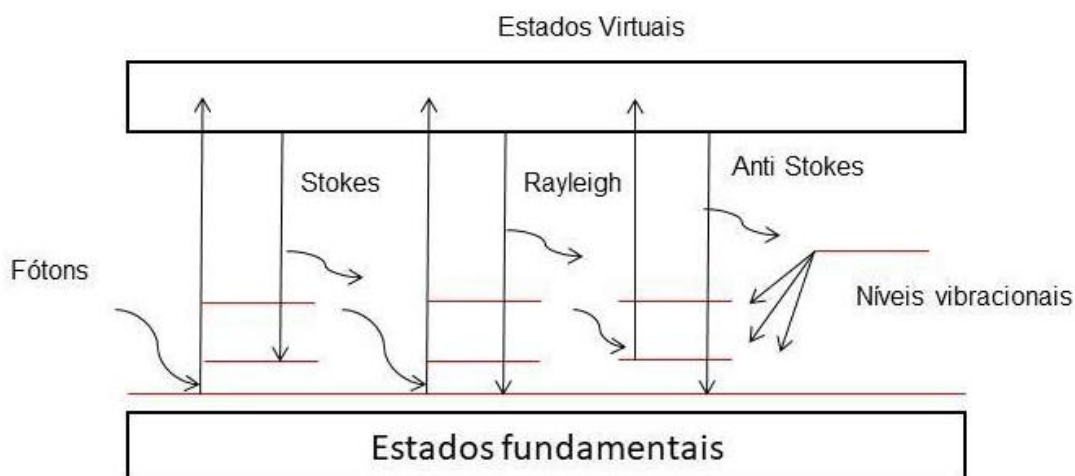
um diagrama do equipamento de Raman e a Figura 14 apresenta os processos Stokes, anti-Stokes e Rayleigh.

Figura 13 - Diagrama equipamento Raman.



Fonte:68.

Figura 14 - Representação da interação dos fótons incidentes e os tipos de espalhamentos esperados.



Fonte:69,70.

Os espectros dos complexos foram obtidos em um espectrofotômetro marca Renishaw, acoplado a um microscópio ótico de resolução espacial de 1 μm (lente com ampliação de 10x), utilizando os seguintes parâmetros: 32 scans, tempo de

acumulação de 4 s e potência de 680 μW (para os complexos) e 280 μW (para os ligantes). Foram utilizados lasers verde (514 nm) e vermelho (633 nm) para as análises.

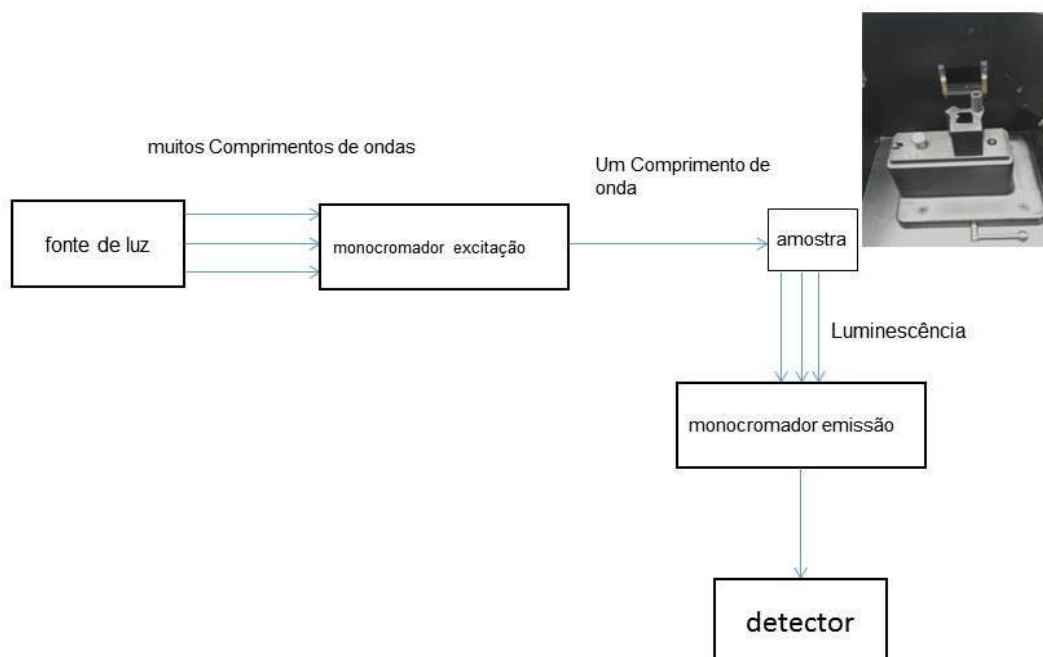
2.3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica usada para caracterizar espectros de emissão no visível ou infravermelho de soluções ou amostras em estado sólido, além de fornecer informações sobre tempos de vida, processos de transferência de energia, processos radiativos e não radiativos, contribuições vibrônicas e rendimento quântico [71]. A seguir, serão descritas as principais informações que esta técnica fornece.

A foto excitação ocorre pela incidência de luz monocromática, cuja fonte pode ser um laser ou através da combinação de uma fonte de luz branca (lâmpada de Xenon) e um monocromador que seleciona o comprimento de onda que incide na amostra.

No complexo, tipo metal-ligante, o ligante absorve a luz incidente, os elétrons saem do estado fundamental e vão para estados singletos mais energéticos, a seguir ocorre a transferência para os estados tripletos do íon lantanídeo. Como a transição singleto-singleto no ligante é proibida por regras de seleção [72], os elétrons recombinam-se de forma não radiativa ou são transferidos para os estados tripletos do íon lantanídeo, favorecendo a emissão dos estados tripletos para singleto do íon lantanídeo. Desta forma, obtêm-se materiais com alto brilho de emissão e estáveis no ar. O espectro de emissão é então coletado por um outro monocromador acoplado ao equipamento de fotoluminescência [72,73]. A Figura 15 apresenta uma representação simplificada de um espectrofluorímetro utilizado nas medidas de fotoluminescência.

Figura 15 - Diagrama do espectrofluorímetro.



Fonte:74.

Os lantanídeos têm tempo de vida (τ) da ordem de μs -ms dependendo do ambiente químico [75]. Experimentalmente, os valores de τ são obtidos utilizando a técnica de espectroscopia resolvida no tempo com luz pulsada e monitorando a intensidade de emissão ao longo de tempo. O perfil das curvas de decaimento segue comportamento exponencial, de acordo com a Equação 6:

$$I(t) = I_0 e^{(-t/\tau)} \quad (6)$$

onde τ é o tempo de vida do estado excitado, I_0 é a intensidade inicial e t é o tempo após a excitação. Se o íon fotoativo ocupa apenas um ambiente cristalino, a curva de decaimento é descrita por uma única exponencial, no entanto, se houverem vários sítios de ocupação a curva de decaimento será composta por várias exponenciais, dependendo do número de sítios de ocupação.

O rendimento quântico (ϕ) é a razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos pela amostra [75]:

$$\phi = \frac{\textit{fótons emitidos}}{\textit{fótons absorvidos}} \quad (7)$$

Amostras com altas taxas de recombinação não radiativa têm baixo valores de rendimento quântico, ou equivalentemente, baixa luminescência. Portanto, este parâmetro é amplamente usado para identificar materiais promissores em termos de emissão. Existem vários métodos de medição, por exemplo, o método desenvolvido por Bril e colaboradores [76] ou utilizando esfera integradora [77].

Para as análises de fotoluminescência dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] foram utilizados duas técnicas: Espectroscopia de baixa resolução e alta resolução.

Os espectros de emissão e excitação com baixa resolução foram medidos no Laboratório Multiusuário – LAMAQ da UTFPR-CT (Sede Ecoville). Os espectros de emissão e excitação dos complexos foram feitos em pós e em pastilhas. As medidas foram feitas à temperatura ambiente em um espectrofluorímetro (modelo Varian Cary Eclipse) com excitação na faixa de 340 nm.

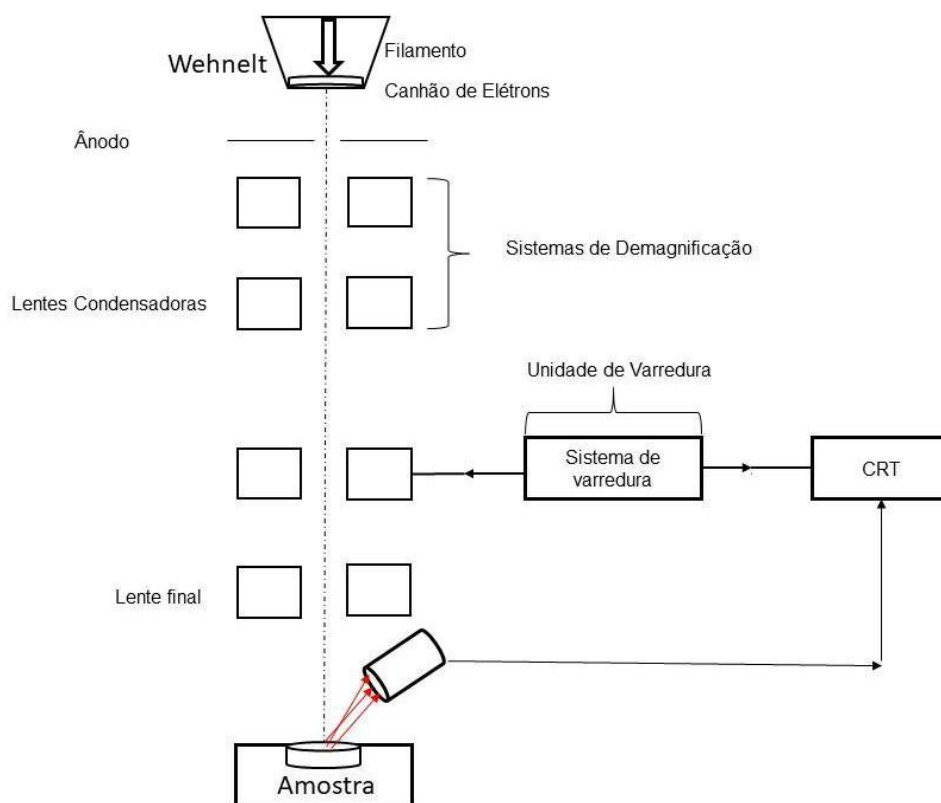
Os espectros de emissão/excitação com alta resolução e as medidas de rendimento quântico foram feitas na Universidade de Aveiro, no laboratório do Prof. Luís Dias Carlos. Os espectros de emissão e excitação (11 K e 300 K) foram medidos em um Fluorolog-3 Jobin Yvon-Spex (Modelo FL3-2T) com espectrômetro duplo de excitação (gratings de 1200 linhas/mm blazed em 330 nm) e espectrômetro de emissão TRIAX 320 (grating 1200 linhas/mm blazed em 500 nm), acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R928, usando o modo de aquisição em front face. A fonte de excitação foi uma lâmpada de Xenônio (450 W). Os espectros de emissão foram corrigidos para detecção e resposta espectral óptica do espectrofluorímetro, e os espectros de excitação foram corrigidos considerando a distribuição espectral da intensidade da lâmpada, utilizando um detector fotodiodo como referência. Medidas de espectroscopia resolvida no tempo foram realizadas com a configuração descrita acima, no entanto, usando uma lâmpada Xe – Hg pulsada (pulso de 6 ms).

As medições em baixa temperatura foram realizadas utilizando um criostato de ciclo fechado de Hélio. As medidas de rendimento quântico foram feitas utilizando uma esfera integradora da marca Hamamatsu.

2.3.6 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Catodoluminescência

O MEV é um equipamento versátil usado nas análises de morfologia e para caracterização de composição química [78]. Essa técnica opera com a incidência de um feixe de elétrons que “varre” a superfície da amostra. Os elétrons provenientes diretamente de um filamento de tungstênio recebem o nome de elétrons primários (EP). Esses elétrons interagem com os átomos (núcleo ou elétrons) que compõem a superfície da amostra gerando diferentes interações. Quando a interação não interfere na energia cinética, velocidade do elétron e sua trajetória são chamadas de interações elásticas. E aquelas interações nas quais ocorre a perda de velocidade, recebem o nome de inelásticas. Através destes sinais, o MEV fornece informações sobre topografia, composição, entre outras propriedades [79-81]. Os sinais que podem ser coletados são elétrons retroespalhados, secundários, raios x e catodoluminescência. A Figura 16 mostra o diagrama do equipamento MEV.

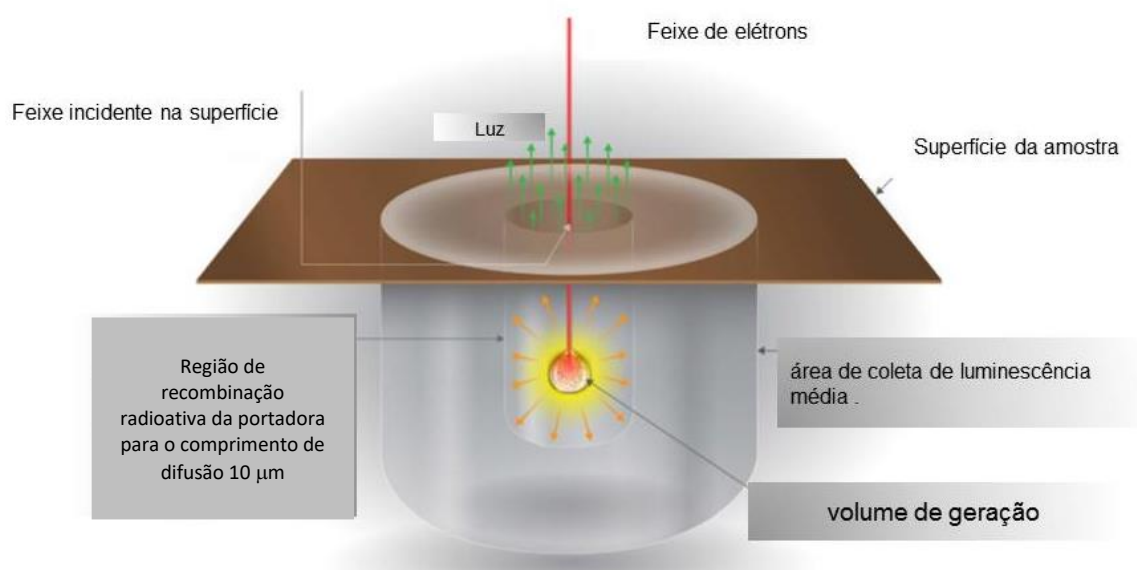
Figura 16 - Diagrama do MEV.



Fonte 82 (Tradução própria).

A catodoluminescência (CL) é emissão de luz de um material quando este é estimulado por um feixe de elétrons. A CL é gerada quando um feixe de elétrons de alta energia incide na amostra, criando um estado excitado que ao retornar ao estado fundamental libera fótons, ou seja, emite luz [83]. Essa luminescência pode variar desde o UV até o IR dependendo da composição do material. Por exemplo, compostos que contêm derivados de Tb^{3+} apresentam CL na região verde do espectro [84], enquanto materiais preparados com Eu^{3+} apresentam emissão no vermelho [85]. A Figura 17 apresenta a região de interação do elétron incidente e a produção de CL..

Figura 17 - Região de interação do feixe de elétrons, geração e coleta da CL.



Fonte:86 (Tradução própria).

A CL dos complexos $[Tb(bbpen)(NO_3)]$ e $[Tb(bbppn)(NO_3)]$ foi medida em pastilhas. As medidas foram feitas em temperatura ambiente no equipamento modelo JEOL JSM 6360 LV, com energia máxima do feixe de elétrons de 7 keV e usando 55% do diâmetro do feixe. A aquisição foi realizada na faixa de 300-800 nm com o tempo de contagem de 1s/ passo.

2.3.7 Microscopia de força atômica (AFM²)

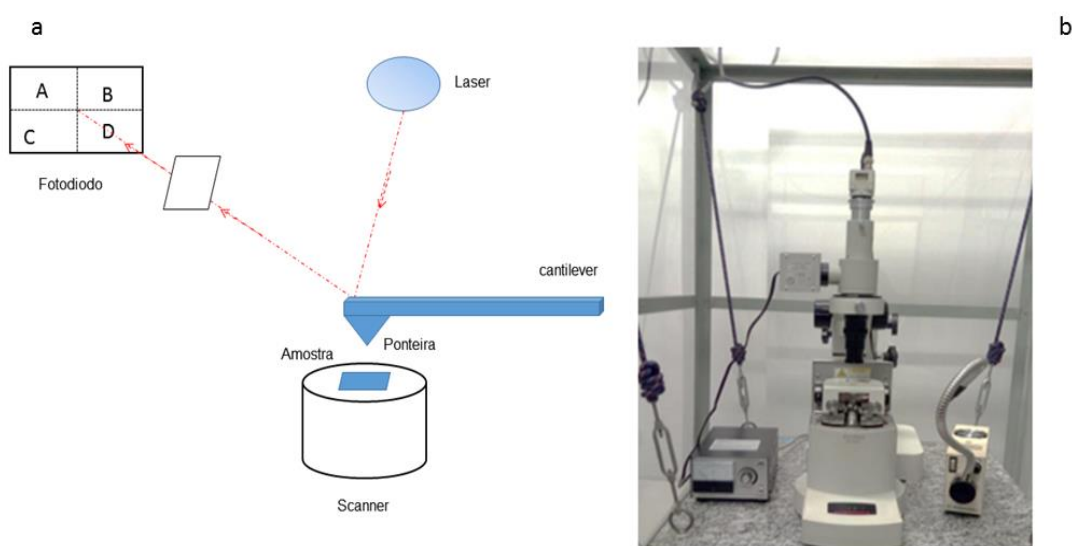
O AFM é uma técnica que permite a visualização da topografia e das propriedades dos materiais na escala nanométrica. O princípio de funcionamento dessa técnica baseia-se na utilização de um cantilever com uma ponta em seu vértice que é utilizado para escanear a superfície da amostra à medida que a ponta se aproxima da amostra, as forças de atração/repulsão de curto alcance entre a superfície e a ponta do cantilever fazem com que o cantilever se flexione ou seja afastado da superfície. Esta deflexão é monitorada por um laser posicionado sobre o

² Do inglês *Atomic Force Microscopy*

cantilever, sendo refletido para um fotodiodo. A corrente no fotodiodo é processada por um software, no qual resultará na formação de uma imagem [87,88].

A ponta e o cantilever são micro fabricados em Si ou Si_3N_4 . As pontas têm raio de curvatura da ordem de 10 nm. A força entre a ponta e a superfície da amostra, do tipo Van der Waals, possibilita a obtenção do mapeamento da topografia. Os modos mais comuns de operação do AFM são modo de contato e não-contato (dinâmico). No modo contato, o cantilever está na região repulsiva da curva de potencial e no modo de não contato, a ponta vibra ligeiramente acima de sua frequência de ressonância, na região de potencial atrativo [89,90]. A Figura 18.(a) apresenta a configuração básica do AFM e a Figura 18.(b) visão geral do equipamento.

Figura 18 - (a) Esquema do AFM e **(b)** imagem do AFM marca Shimadzu .



Fonte:87(Tradução própria).

As imagens dos complexos $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ e $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ foram obtidas nos filmes depositados sobre substratos de vidro ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), previamente limpos com tratamento ultrassônico em acetona, álcool e água. As análises foram feitas na temperatura de 20°C em modo dinâmico, utilizando equipamento da marca Shimadzu,

modelo SPM 9700. Durante as análises, foram obtidas imagens de topografia e fase, simultaneamente.

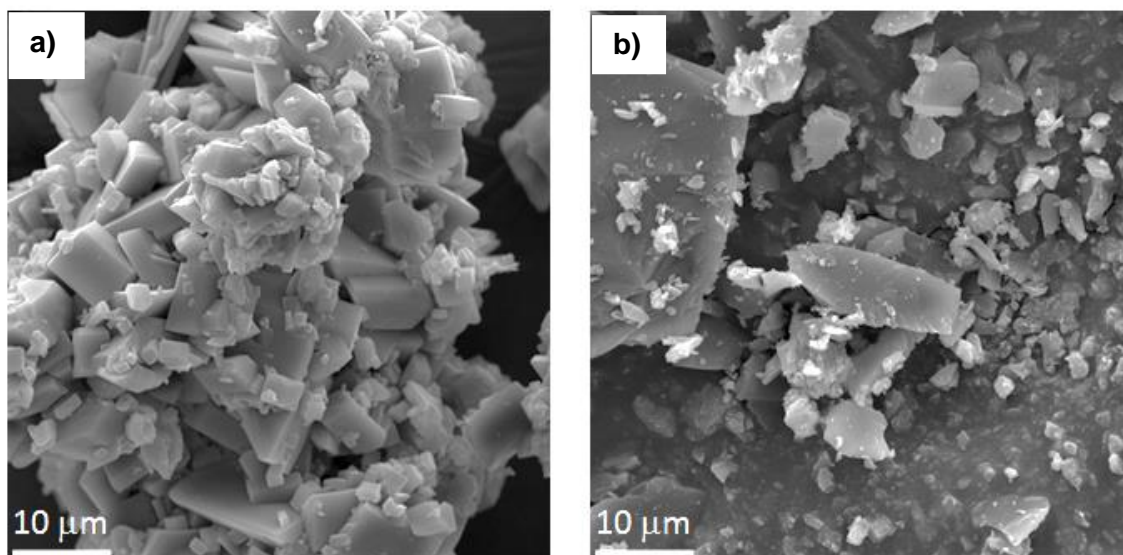
3 FOTOLUMINESCÊNCIA DOS COMPLEXOS [Tb(bbpen)(NO₃)] E [Tb(bbppn)(NO₃)]

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes às análises de morfologia, propriedades óticas dos ligantes (H₂bbpen e H₂bbppn) e dos complexos de Tb³⁺.

3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O MEV foi utilizado para caracterizar a morfologia dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] em pó. O complexo [Tb(bbpen)(NO₃)] apresenta cristais interligados com distribuição do tamanho de 1 à 10 μm conforme é apresentado na Figura 19 (a). O complexo [Tb(bbppn)(NO₃)], apresentado na Figura 19(b), não apresenta formas regulares.

Figura 19 - Imagens de Morfologia dos complexos (a) [Tb(bbpen)(NO₃)] e (b) [Tb(bbppn)(NO₃)].



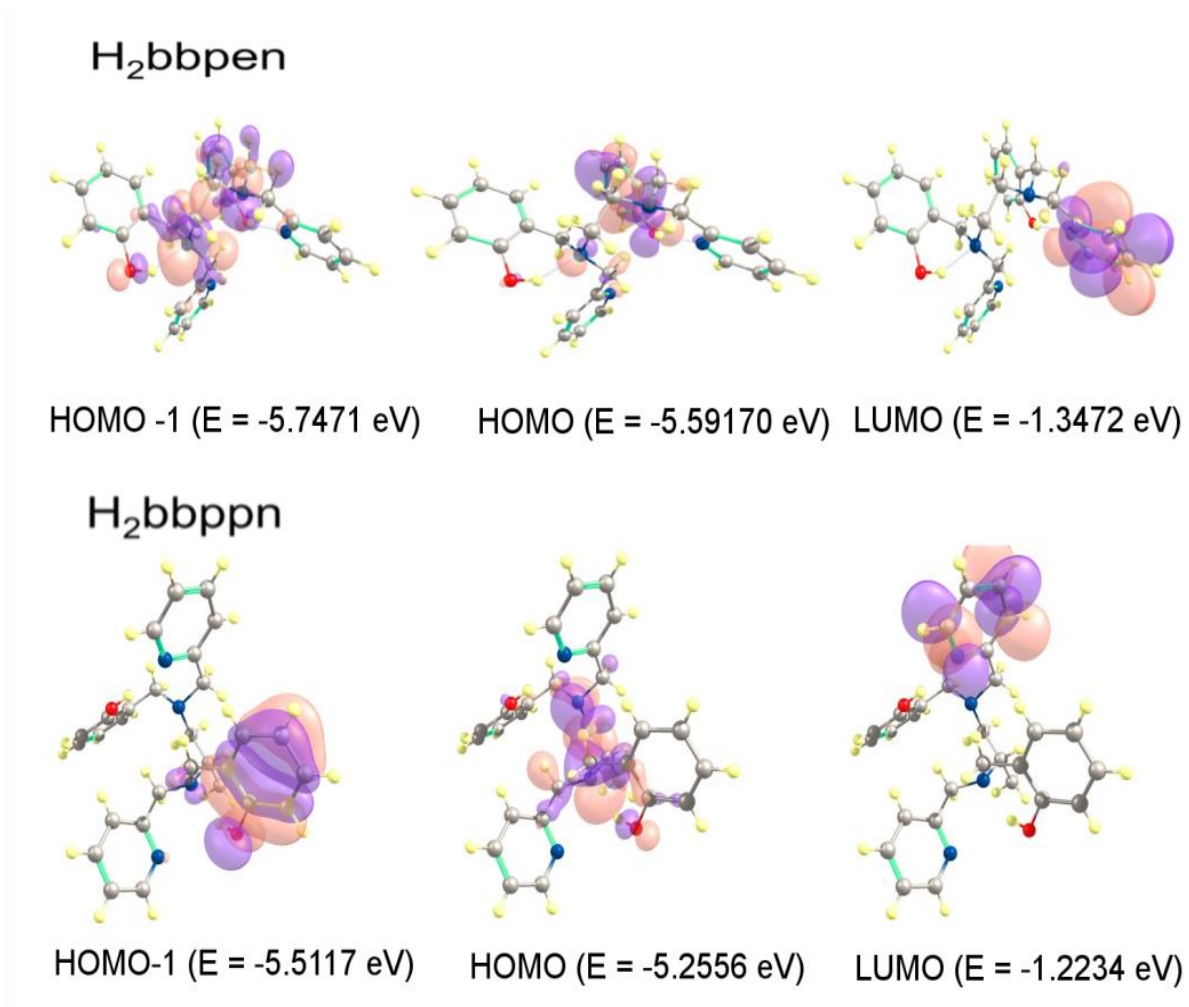
Fonte: Autoria própria.

3.2 SIMULAÇÃO E ESPECTROSCOPIA DOS LIGANTES H₂bbpen E H₂bbppn

As propriedades óticas dos complexos baseados em lantanídeos dependem diretamente da posição relativa dos níveis de energia do ligante em relação aos níveis emissores do lantanídeo [91]. Conforme descrito no Capítulo 1, para que ocorra a sensibilização indireta dos lantanídeos através do efeito “antena”, os ligantes orgânicos contendo cromóforos devem absorver e transferir energia dos fótons incidentes para os íons de Ln³⁺ [91]. Estes processos têm sido frequentemente discutidos em termos dos estados S₁ (Ligante) → T₁ (Ligante) → Ln³⁺ (⁵D₄ para Tb³⁺), no entanto, a luminescência resultante depende de processos influenciados por diversos parâmetros relacionados a interação metal-ligante e vizinhança. Para avaliar o potencial dos ligantes H₂bbpen e H₂bbppn como “antena” para o íon Tb³⁺, foram feitas simulações da estrutura eletrônica (HOMO-LUMO) e espectros de absorção para as moléculas neutras. Neste contexto, o Prof. Dr. Eduardo L. Sá do Departamento de Química da UFPR utilizou cálculos DFT na fase gasosa, usando o funcional híbrido B3LYP e base LANL2DZ. Para estes cálculos, foram utilizados parâmetros estruturais obtidos da geometria otimizada e comparada à estrutura cristalina.

A Figura 20 apresenta *contour plots* dos principais orbitais moleculares para ambos os ligantes H₂bbpen e H₂bbppn. As transições eletrônicas esperadas na região do UV e valores de força do oscilador são apresentadas no anexo 2. Estes resultados indicam que o HOMO calculado apresenta 70 % de caráter σ sendo majoritariamente concentrado na ethylenediamine e átomos de carbono próximos aos anéis da piridina e fenol. Por outro lado, o LUMO está localizado majoritariamente nos anéis da piridina com 90 % de caráter π . Estas características também se aplicam ao LUMO+1 do H₂bbppn e LUMO+2 do H₂bbpen, ambos com alto caráter π e densidade de elétrons delocalizada.

Figura 20 - Representação gráfica dos principais orbitais moleculares dos ligantes H₂bbpen e H₂bbppn. Os átomos estão identificados com o seguinte código de cores: vermelho = oxigênio, azul = nitrogênio, cinza = carbono e amarelo = hidrogênio.

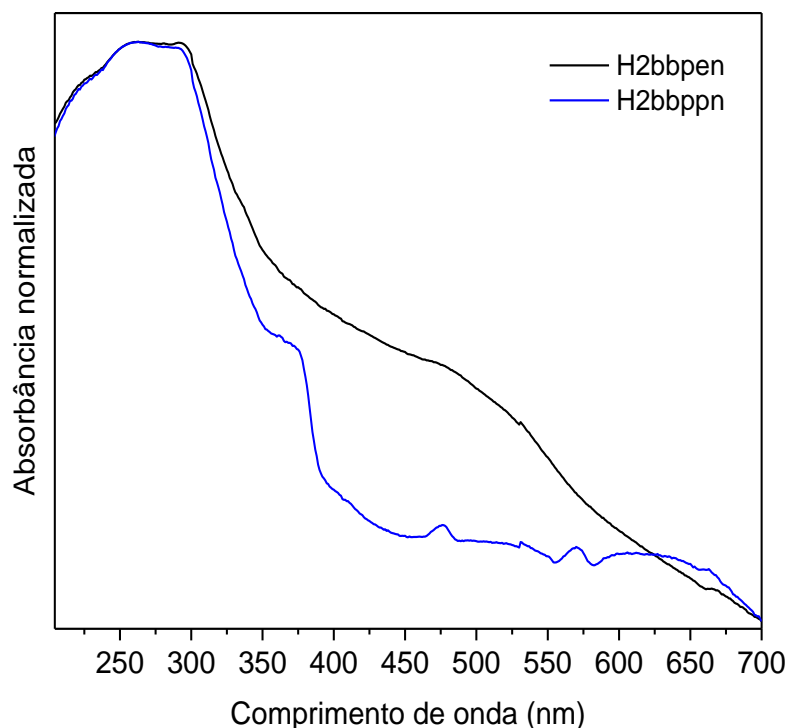


Fonte: Autoria própria.

Os valores calculados para os estados singletos destes ligantes são 29637 cm^{-1} (337,41 nm) e 27882 cm^{-1} (358,66 nm), respectivamente. A Figura 21 apresenta os espectros de absorção medidos por refletância difusa dos ligantes H₂bbpen e H₂bbppn. Utilizando estes espectros foram estimado os valores experimentais para os estados singletos em 29586 cm^{-1} (338 nm) e 27472 cm^{-1} (364 nm), respectivamente, indicando concordância com os valores simulados, a Tabela 2 apresenta os respectivos valores dos S₁ e T₁. Adicionalmente, verifica-se uma banda larga de absorção de baixa intensidade na região entre 400 nm e 650 nm no ligante H₂bbpen, esta banda coincide com a região da emissão do Tb³⁺ podendo reabsorver a emissão e, portanto, reduzir

a luminescência do complexo. A origem desta banda pode estar relacionada à conformação/vibrações do ligante conforme será discutido no item 3.3.

Figura 21 - Espectros de absorção medidos por refletância difusa dos ligantes H₂bbpen (linha preta) e H₂bbppn (linha azul).



Fonte: Autoria própria.

O nível tripleto foi estimado a partir dos espectros de emissão dos complexos feitos com Gd³⁺, Figura 22. A escolha do Gd³⁺ deve-se ao fato do raio iônico ser próximo do Tb³⁺ e não apresentar emissão do visível, portanto, a emissão verificada decorre da transição T₁ (ligante)→S₀ (ligante). Como a banda de emissão é larga, consideramos o valor de energia para o T₁ como sendo o início da banda de emissão em 21277 cm⁻¹ (~470 nm). Para que o processo de transferência do nível T₁ (ligante) para o ⁵D₄ (Tb³⁺) seja mais favorável do que a transição para o nível fundamental, de acordo com a literatura, o valor de ΔE deve ser menor que 7000 cm⁻¹ [92]. Neste caso, verifica-se que o ligante H₂bbppn atende este pré-requisito para atuar eficientemente como antena em complexos de Tb³⁺.

A transferência de energia para o Tb³⁺ pode ocorrer via população direta do ligante para o nível ⁵D₃ ou do T₁ (ligante) para o nível ⁵D₄ (20518 cm⁻¹). No entanto,

comparando a posição relativa dos níveis T_1 dos ligantes e do nível 5D_4 (20518 cm^{-1}), verifica-se que são muito próximos energeticamente e, portanto, pode ocorrer “*back transfer*” (transição do 5D_4 para o T_1) de energia em ambos os ligantes, fator que pode reduzir a emissão decorrente do nível 5D_4 .

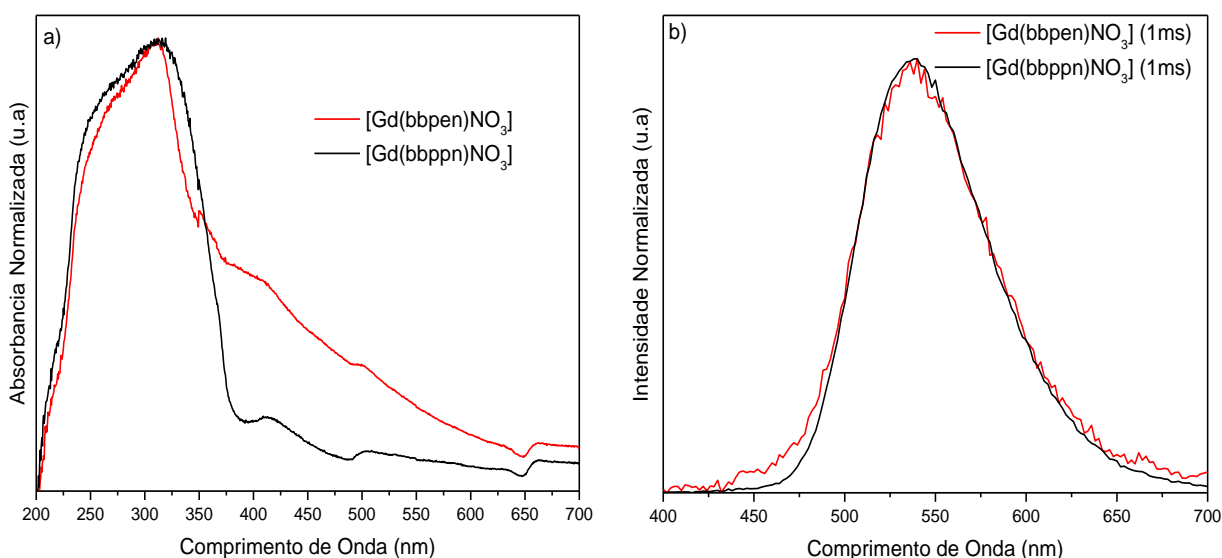
Tabela 2 - Níveis de energia dos ligantes H_2bbpen e H_2bbppn .

Ligante	Energia / cm^{-1}			
	S_1^*	S_1^{**}	T_1^{**}	ΔE ($S_1^{**} - T_1^{**}$)
H_2bbpen	29637	29586	21277	8309
H_2bbppn	27882	27472	21277	6195

* Teórico, ** Experimental

Fonte: Autoria própria.

Figura 22 - Espectros normalizados (a) absorvância medida por refletância difusa (b) emissão resolvida no tempo dos complexos $[Gd(bbpen)NO_3]$ (vermelho) e $[Gd(bbppn)NO_3]$ (preta) medidos em temperatura ambiente, delay time= 1 ms e $\lambda_{exc} = 330\text{ nm}$.



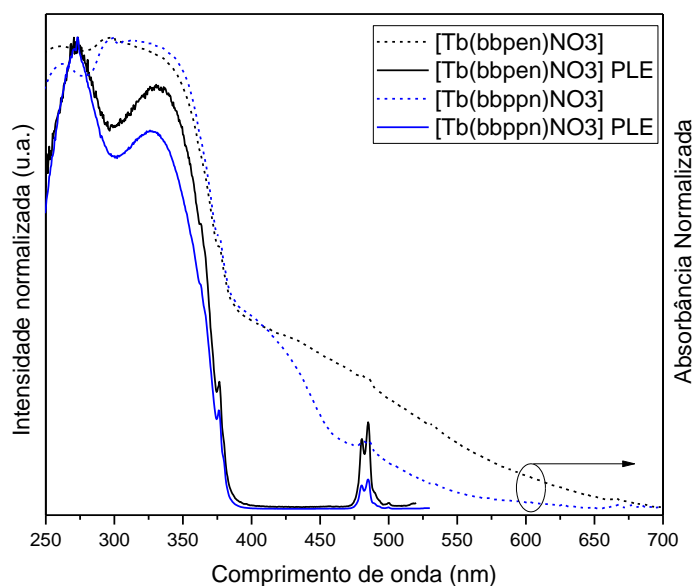
Fonte: Autoria própria.

3.3 ESPECTROSCOPIA DOS COMPLEXOS [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)].

Análises de absorvância e PL foram utilizadas para estudar a influência da estrutura dos ligantes H₂bbpen e H₂bbppn nas propriedades óticas dos complexos de Tb³⁺. Essas informações foram obtidas através da aquisição de espectros de excitação, emissão, tempo de vida e rendimento quântico, conforme resultados apresentados a seguir.

Os espectros de absorvância medidos por refletância difusa dos complexos, apresentam duas bandas de absorção (~270 nm e ~300 nm), concordando com os espectros de excitação medidos em temperatura ambiente, e uma banda adicional entre 400-450 nm, Conforme apresentado na Figura 23. Estas bandas são atribuídas às transições do nível fundamental S₀ (ligante) para os estados excitados S₁₋₃ (ligante). Também foi observado uma banda de absorção na região de menor energia no complexo [Tb(bbpen)NO₃] que coincide com a região de emissão do nível ⁵D₄ (Tb³⁺) podendo reduzir a luminescência resultante.

Figura 23 - Espectros de excitação medidos em temperatura ambiente (linhas contínuas $\lambda_{emi} = 549$ nm) e espectros de absorvância Uv-vísivel (linhas tracejadas) dos complexos [Tb(bbpen)NO₃] (preta) e [Tb(bbppn)NO₃] (azul).



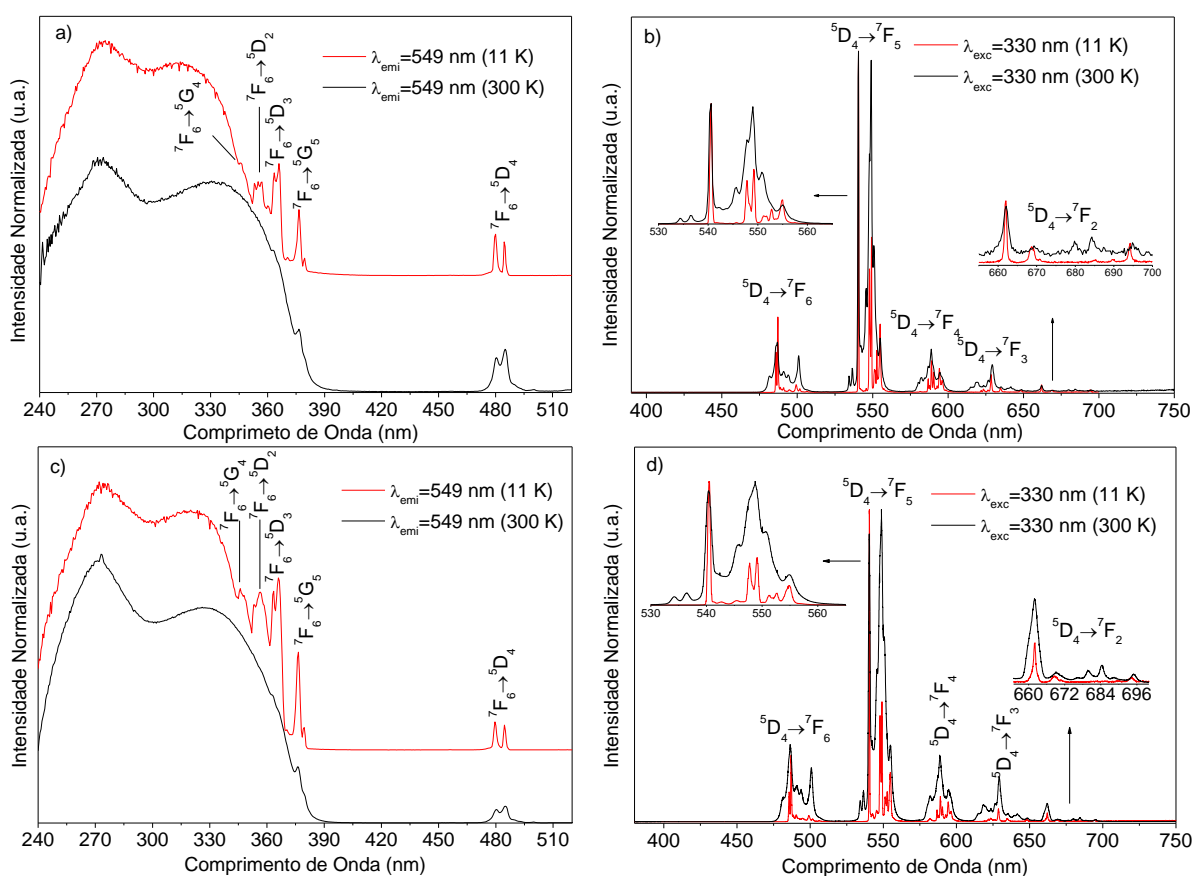
Fonte: Autoria própria.

A Figura 24 apresenta os espectros de excitação e emissão medidos dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] nas temperaturas de 11 K e 300 K.

As medidas em 11 K permitem a obtenção de espectros com maior resolução, bem como a identificação de transições com larguras estreitas, pois reduz o efeito térmico de alargamento das bandas estreitas.

Os espectros de excitação foram adquiridos monitorando a emissão em 549 nm (transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$). Ambos os espectros medidos dos complexos $[Tb(bbpen)(NO_3)]$ e $[Tb(bbppn)(NO_3)]$ são compostos por duas bandas largas com máximos em 270 nm e 330 nm que são atribuídas aos ligantes e portanto, indicando a efetiva transferência de energia do ligante para o Tb^{3+} . Também estão presentes as transições estreitas $^7F_6 \rightarrow ^5G_{4,5}$ e $^7F_6 \rightarrow ^5D_{2-4}$ intra $4f^8$.

Figura 24 - Espectros de excitação (a,c) e emissão (b,d) dos complexos $[Tb(bbpen)(NO_3)]$ (acima) $[Tb(bbppn)(NO_3)]$ (abaixo).



Fonte: Autoria própria.

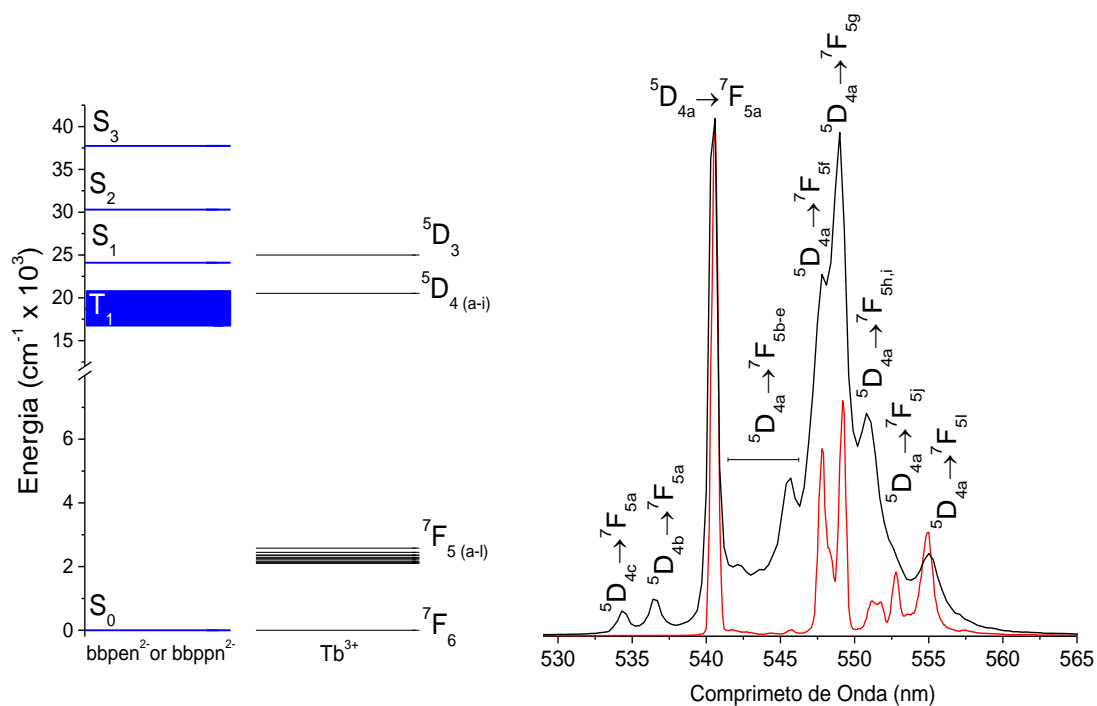
Em ambientes locais com baixa simetria, o campo cristalino divide o nível J em componentes, $(2J+1)$, componentes Stark [93]. Portanto, o nível 5D_4 é dividido em 9

subníveis [$J= 4, (2J+1) =9$], enquanto o nível 7F_6 é dividido em 13 subníveis [$J= 6, (2J+1)=13$], desta forma as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{2-6}$ são compostas por uma série de linhas estreitas com espaçamento determinado pelas energias desses subníveis. Os espectros de emissão em 11 K e 300 K, apresentados nas Figura 24 (b), 23 (d), foram medidos utilizando comprimento de onda de excitação em 330 nm (banda do ligante). Os espectros medidos em 11 K permitiram a atribuição das 11 componentes do nível 7F_5 .

A Figura 25 apresenta a magnificação do espectro de emissão na região de 655 nm até 700 nm que permite a visualização detalhada das componentes da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e um esquema dos níveis de energia dos complexos. Os valores de S_1 e T_1 dos ligantes foram estimados dos complexos de Gd^{3+} . Em temperatura ambiente, o espectro de emissão é dominado pelas transições de ${}^5D_{4a} \rightarrow {}^7F_{5a}$ e ${}^5D_{4a} \rightarrow {}^7F_{5g}$ que estão localizados em 540,6 nm e 549 nm. Em temperatura ambiente, esta região do espectro possui contribuições procedentes dos níveis 5D_4 superiores que são povoados por fônons de baixa energia. Estas contribuições são reduzidas na medida feita em 11 K, de forma que somente as transições vindas do nível ${}^5D_{4a}$ estão presentes. Por consequência, a transição ${}^5D_{4a} \rightarrow {}^7F_{5a}$ torna-se dominante no espectro de emissão em 11 K. Este efeito também é observado nas transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,4,3}$.

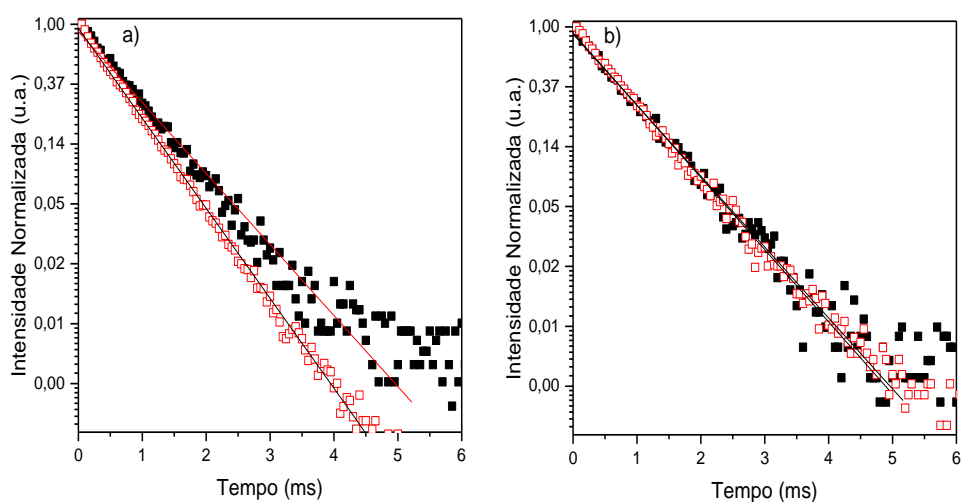
O tempo de vida para o nível 5D_4 foi medido sob excitação no comprimento de onda de excitação de 330 nm (banda do ligante) para os complexos $[Tb(bbpen)(NO_3)]$ e $[Tb(bbppn)(NO_3)]$, monitorando a emissão na transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ em temperatura ambiente e em 11 K. As curvas de decaimento são descritas por uma única exponencial indicando que o Tb^{3+} tem apenas um tipo de vizinhança em ambos os complexos, conforme apresenta a Figura 26.

Figura 25 - Diagrama de níveis de energia para os complexos e magnificação das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ em 300 K (preto) e 11 K (vermelho). O nível T_1 foi estimado considerando a largura a meia altura da banda de emissão dos complexos de Gd^{3+} .



Fonte: Autoria própria.

Figura 26 - Curvas de decaimento medidas dos complexos a) $[Tb(bbpen)(NO_3)]$ e b) $[Tb(bbppn)(NO_3)]$ sob $\lambda_{exc}=330$ nm e monitorando a emissão na transição de ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ em 549 nm. Símbolos em vermelho (300 K) e em preta (11 K), as linhas sólidas são ajustadas pela equação 6.



Fonte: Autoria própria.

Os valores calculados para o tempo de vida em 11 K e 300 K estão listados na Tabela 3. Estes valores estão na mesma ordem para tempos de vida reportados para complexo similares [94]. O complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] apresenta maiores valores de tempo vida e pouca variação com a temperatura, este resultado indica menores taxas de recombinação não radiativa quando comparado ao complexo produzido com o ligante H₂bbpen.

Os valores de rendimento quântico de emissão foram medidos utilizando a esfera integradora com procedimentos descritos no capítulo 2. O complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] apresenta rendimento quântico de emissão de 0,67, enquanto o complexo [Tb(bbpen)(NO₃)] apresenta o valor de 0,21. O tempo de vida mais curto e menor valor de rendimento quântico no complexo [Tb(bbpen)(NO₃)] resultam do “bending” do grupo etilenodiamina que resulta no quenching da PL, este efeito é minimizado com a redução da temperatura, resultando no aumento do tempo de vida do nível ⁵D₄. No caso do complexo [Tb(bbppn)(NO₃)], o grupo metila localizado no grupo etilenodiamina atua como um estabilizador estrutural, o que explica a pequena variação do tempo de vida com a temperatura e o maior valor de rendimento quântico. Este efeito é similar ao reportado por M. Hasegawa, et al [95] em complexos de TbL1(NO₃)₂ tendo o ligante L1=2,2`bipiridina e etilenodiamina como *bridging site* (uma ponte que liga dois elementos), o rendimento quântico em temperatura ambiente é de apenas 1%, aumentando significativamente com a redução da temperatura. Os autores atribuíram este resultado a vibração no bridging site que induz o processo de quenching da PL. Para contornar este efeito, os autores propuseram modificações na etilenodiamina de forma a conter a torção das ligações C-C [96].

O valor de rendimento quântico de 67% é promissor quando comparado a outros complexos de Tb³⁺ reportados na literatura, por exemplo, valor de 87% na referência [97] e 67% na referência [98]. O maior valor de rendimento quântico observado no complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] pode ser atribuído ao melhor alinhamento do nível T₁ dos ligantes, à menor simetria das moléculas e à distância intermolecular no cristal.

Tabela 3 - Valores de tempo de vida e rendimento quântico.

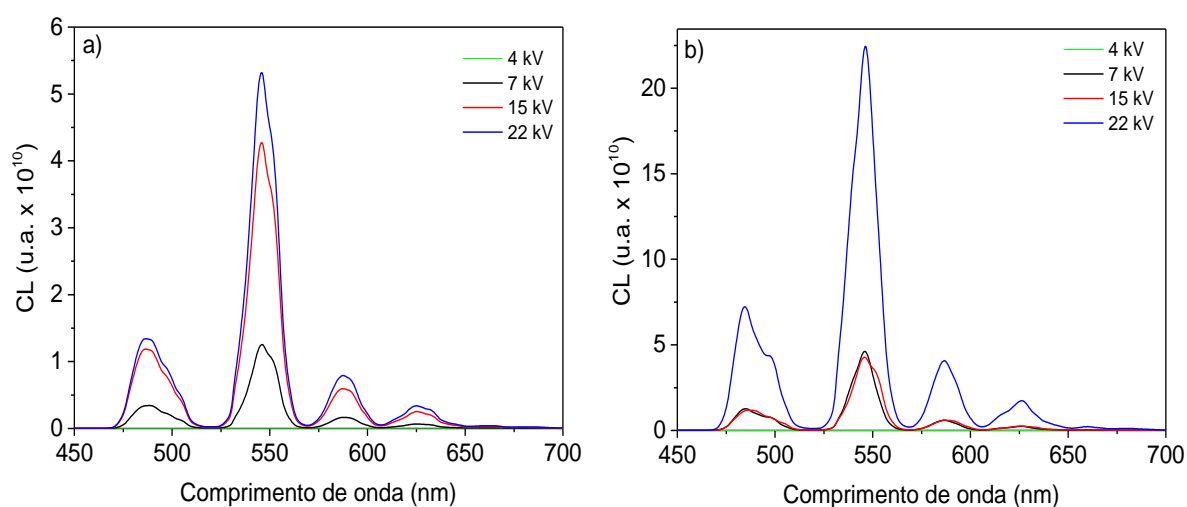
Complexos	λ_{emi} (nm)	τ 5D_4 (ms)	τ 5D_4 (ms)	$(\lambda_{exc}=330 \text{ nm})$
		300 K	11 K	ϕ (%)
[Tb(bbpen)(NO ₃)]	549	0,670 ± 0,004	0,824 ± 0,016	21 ± 2
[Tb(bbppn)(NO ₃)]	549	0,819 ± 0,006	0,847 ± 0,009	67 ± 7

Fonte: Autoria própria.

3.4 CL DOS COMPLEXOS [Tb(bbpen)(NO₃)] E [Tb(bbppn)(NO₃)]

Os espectros de CL dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] foram adquiridos sob tensão variável e corrente de 69 μA . A Figura 27 apresenta os espectros de CL medidos na região de 450 nm a 700 nm. Ambos os espectros medidos dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] apresentam as transições estreitas $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} . Estes espectros de CL foram comparados com a PL, verifica-se que os espectros obtidos sob excitação de luz UV ou com feixe de elétrons são semelhantes, as mesmas transições são observadas.

Figura 27 - Espectros de CL dos complexos (a) [Tb(bbpen)(NO₃)] e (b) [Tb(bbppn)(NO₃)].

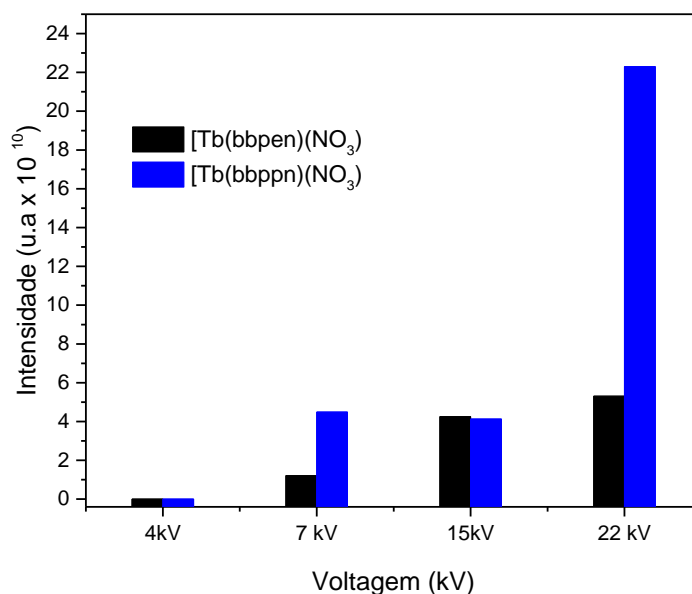


Fonte: Autoria própria.

A partir dos espectros apresentados na Figura 27, calculamos os valores da intensidade integrada da CL versus tensão de aceleração do feixe de elétrons, estes

resultados são apresentados na Figura 28. Variando a tensão entre 4 kV e 22 kV, a intensidade da CL apresenta aumento não linear com o aumento da energia dos elétrons, em ambos os complexos. O complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] apresentou maior variação na CL quando comparado com o complexo [Tb(bbpen)(NO₃)], principalmente na tensão de 22 kV.

Figura 28 - Tensão aplicada aos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] (preta) [Tb(bbppn)(NO₃)] (azul).



Fonte: Autoria própria.

A profundidade de penetração dos elétrons (L) é dada por:

$$L = 250 \left(\frac{A}{\rho} \right) \left(\frac{E}{\sqrt{Z}} \right)^n \quad (8)$$

onde $n = \left(\frac{1,2}{1 - 0,291 \log Z} \right)$, A é o peso molecular do material, ρ é a densidade, Z é o número atômico ou número de elétrons/molécula no caso de compostos e E é a tensão de aceleração do feixe de elétrons [99-101].

Considerando a tensão de aceleração do feixe de elétrons igual a 7 kV, os valores calculados para o parâmetro L dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] foram 1,33 μm e 1,25 μm, respectivamente. Os parâmetros utilizados para estes cálculos são apresentados na Tabela 4, os valores de L são próximos e, portanto, a maior intensidade de CL do complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] também pode ser atribuída aos processos de transferência de energia que são mais favorecidas pelo ligante H₂bbppn.

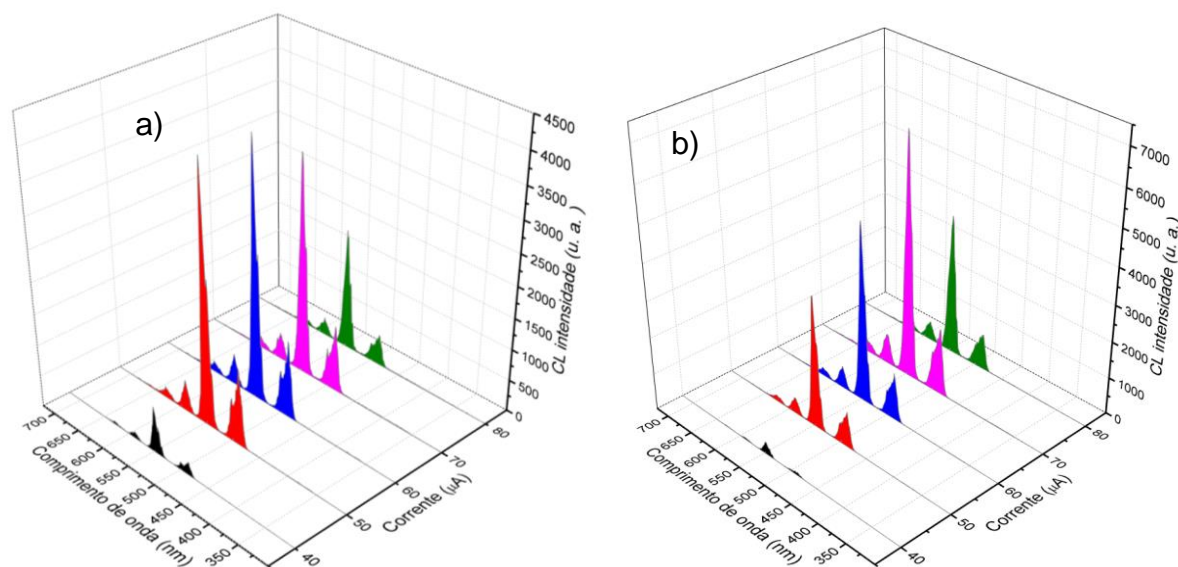
Tabela 4 - Dados cristalográfico dos complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)].

	[Tb(bbpen)(NO₃)]	[Tb(bbppn)(NO₃)]
A	673,47 g/mol	687,50 g/mol
ρ	1,686 g/cm ³	1,651 g/cm ³
Z	333 elétrons/molécula	341 elétrons/molécula

Fonte: 1.

A Figura 29 apresenta os espectros de CL com variação de corrente e tensão de aceleração fixa em 4 kV. Acima de 50 μA o complexo [Tb(bbppn)NO₃] apresenta maiores valores de intensidade na CL, quando comparado com a CL do complexo [Tb(bbppen)NO₃].

Figura 29 - Espectros de CL com variação de corrente dos complexos (E = 4 kV) a) [Tb(bbpen)(NO₃)] e b) [Tb(bbppn)(NO₃)].



Fonte: Autoria própria.

4 PROCESSAMENTO DOS COMPLEXOS DE Tb³⁺ EM FILMES FINOS

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes às análises de morfologia, propriedades óticas dos complexos de Tb³⁺ processados em filmes finos a partir das soluções em dimetilsulfóxido (DMSO) ou acetonitrila (ACN). Também são apresentados os resultados da modificação estrutural do complexo [Tb(bbppn)(NO₃)] em DMSO, serão apresentados os resultados dos efeitos desta substituição nas propriedades óticas do complexo.

4.1 PROCESSAMENTO DOS COMPLEXOS [Tb(bbpen)(NO₃)] E [Tb(bbppn)(NO₃)] EM FILMES FINOS

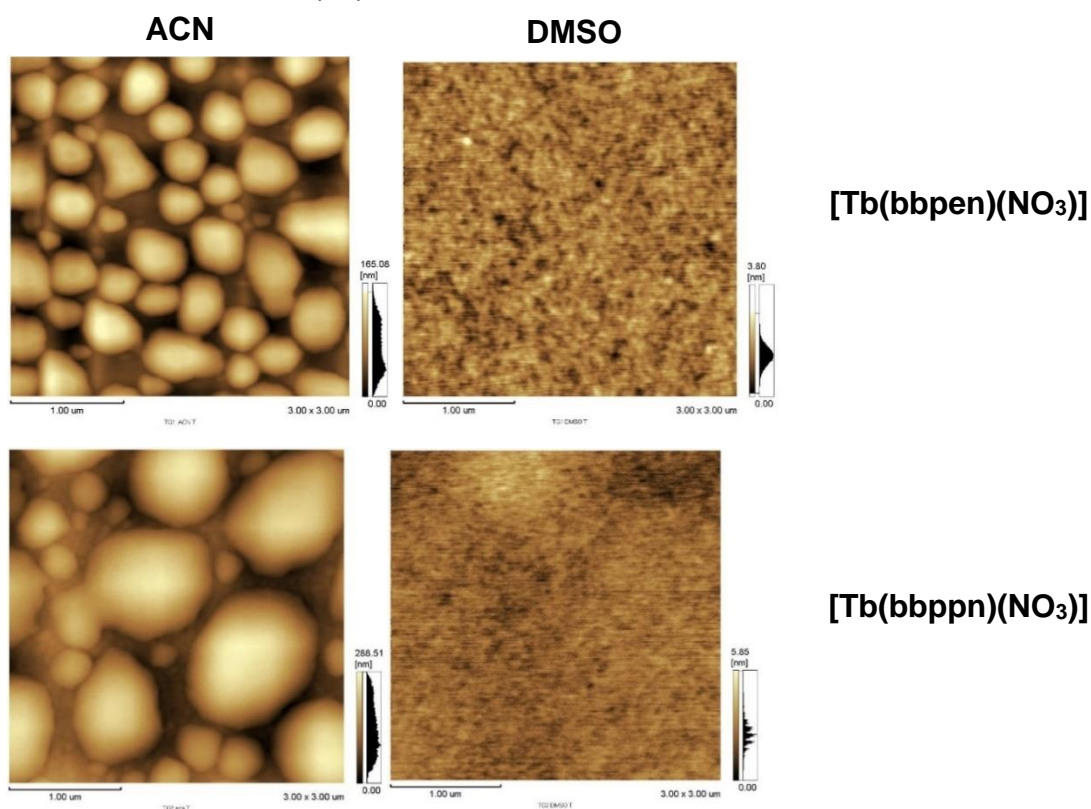
Para fins de aplicação em dispositivos do tipo sensores óticos, os complexos [Tb(bbpen)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(NO₃)] foram processados em filmes finos, partindo de soluções de ACN ou DMSO, sobre substratos de vidro previamente limpos.

As soluções foram preparadas seguindo o procedimento descrito no capítulo 2. Observa-se que ambos os complexos apresentam solubilidade adequada em DMSO na concentração de 1 mg/mL. No entanto, em ACN as soluções requerem 24h de

agitação magnética para ficarem transparentes. Os filmes resultantes das soluções em DMSO apresentam morfologia uniforme, no entanto os filmes preparados a partir de ACN apresentam cristais micrométricos. A apresenta as imagens de AFM destes filmes.

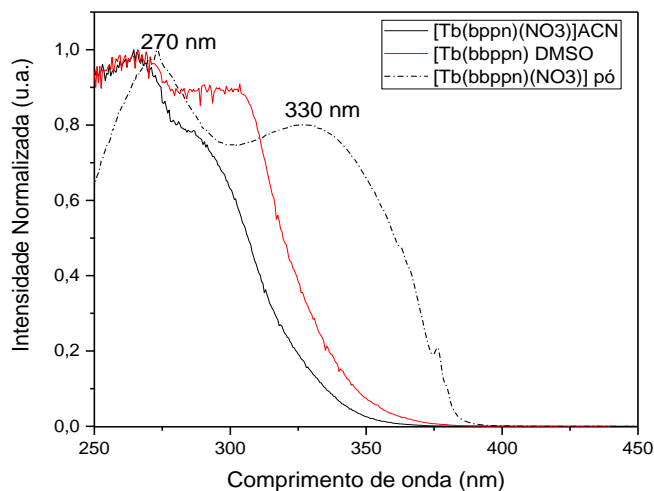
Os espectros de excitação e emissão destes filmes foram analisados em temperatura ambiente. A Figura 31 apresenta os espectros de excitação medidos monitorando a emissão em 549 nm do complexo $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ em filmes preparado em ACN e DMSO. O espectro de excitação do complexo em pó é apresentado para comparação. Verifica-se que nos filmes, o espectro de excitação está deslocado para menores comprimentos de onda. Um efeito similar, foi observado em compostos de Eu^{3+} devido a mudança no grau de cristalinidade, estes resultados foram reportados e discutidos nas ref. [102,103].

Figura 30 - Imagens de AFM dos filmes dos complexos $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ e $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ preparados utilizando os solventes ACN e DMSO.



Fonte: Autoria própria.

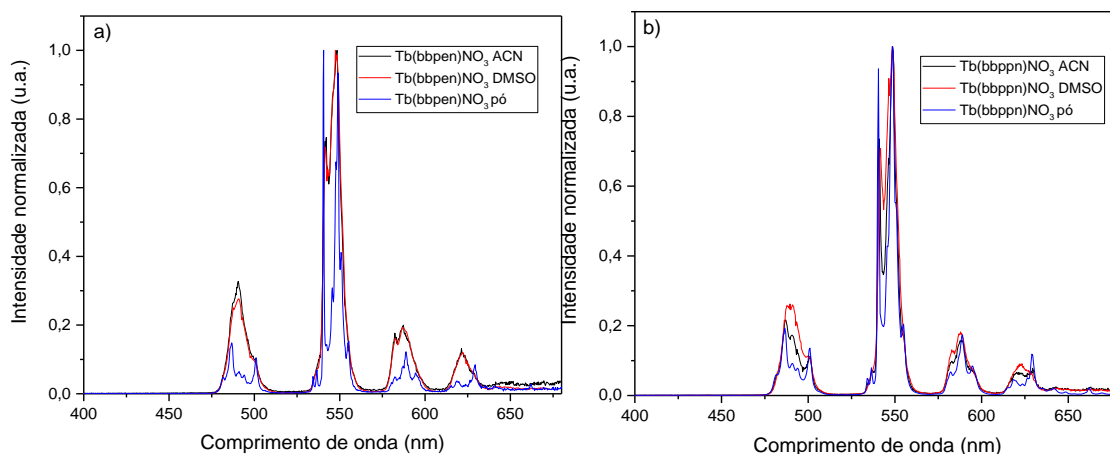
Figura 31 - Espectros de excitação ($\lambda_{emi} = 549 \text{ nm}$, 300 K) do complexo $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ em filmes preparado em ACN (linha preta), DMSO (linha vermelha). O espectro de excitação do complexo em pó é apresentado para comparação (linha pontilhada).



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de emissão são apresentados na Figura 32. Estes espectros foram comparados com o espectro de emissão do complexo em pó. Foi verificado por análise de PL que nos filmes houve variação da intensidade relativa entre as bandas e ligeiro alargamento da largura a meia altura. No entanto, a posição das bandas manteve-se.

Figura 32 - Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 270 \text{ nm}$, 300 K) dos filmes dos complexos **(a)** $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ e **(b)** $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ preparados usando as soluções em ACN ou DMSO. O espectro de emissão do complexo em pó é apresentado para comparação (linha pontilhada azul).

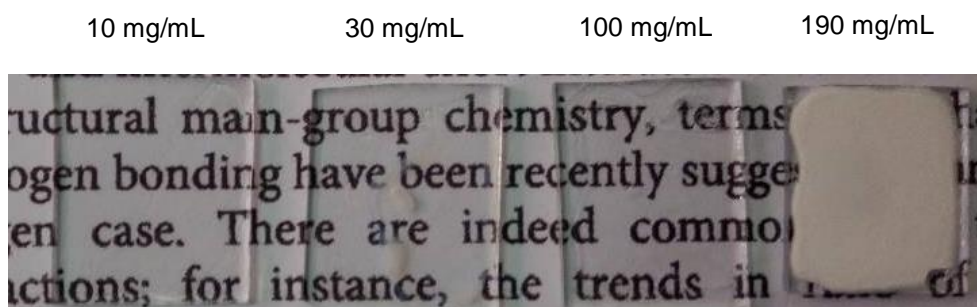


Fonte: Autoria própria.

4.2 PREPARAÇÃO DE FILMES EM DMSO COM CONCENTRAÇÃO VARIÁVEL

Os filmes em DMSO com concentração variável foram preparados conforme procedimento descrito no capítulo 2. A Figura 33 mostra a fotos dos filmes resultantes após a evaporação do solvente DMSO, em ordem crescente de concentração.

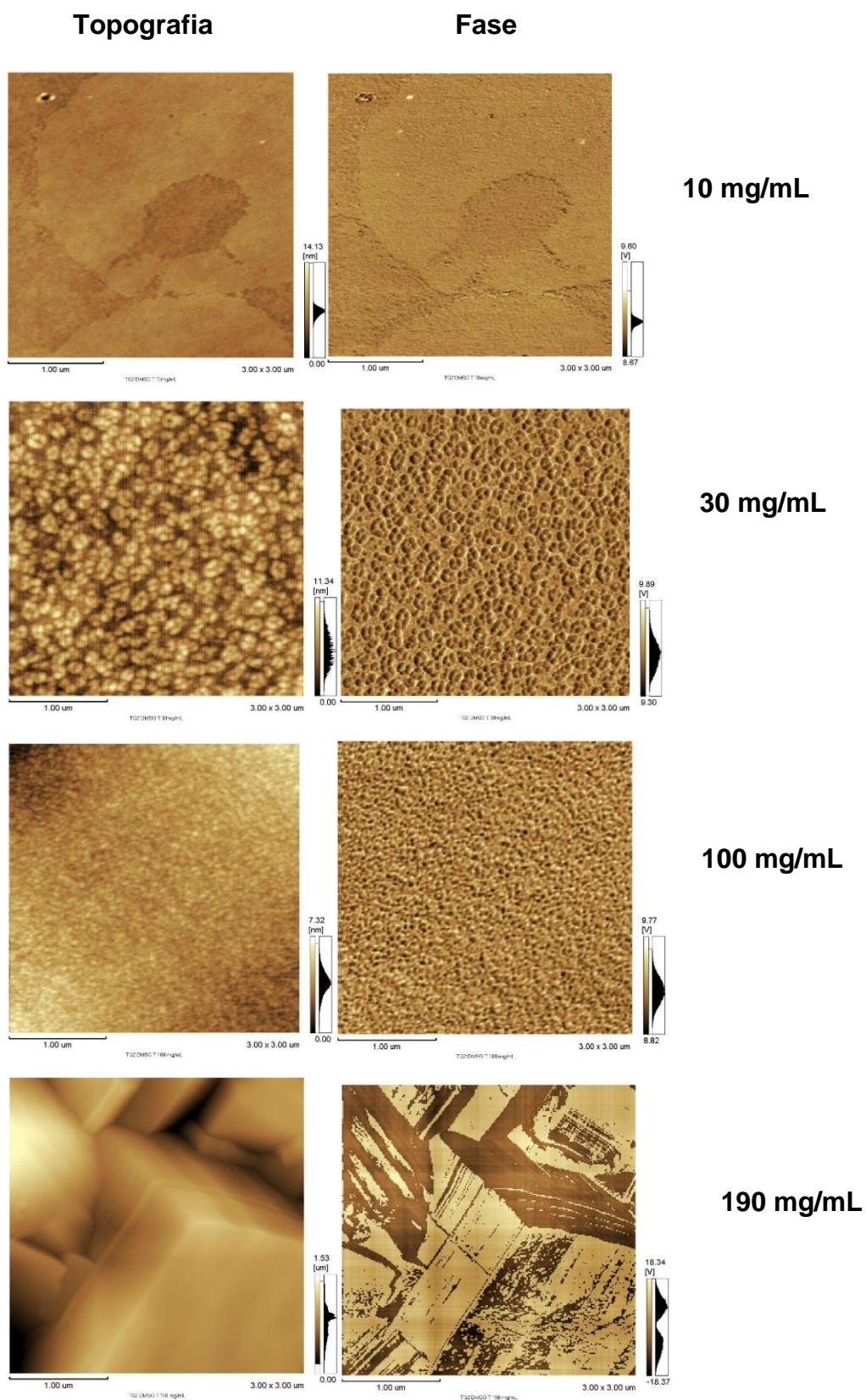
Figura 33 - Filmes de $[Tb(bbppn)(NO_3)]$ preparados usando DMSO com concentração variável.



Fonte: Autoria própria.

A técnica do AFM foi utilizado para analisar a morfologia do complexo $[Tb(bbppn)(NO_3)]$ em DMSO com variação de concentração. A Figura 34 apresenta os resultados de AFM (topografia e fase) adquiridas destes filmes. Observa-se que com o aumento da concentração a morfologia do filme passa de aspecto amorfo (amostra 10 mg/mL) para cristalino (amostra 190 mg/mL). Nas amostras preparadas com 30 mg/mL e 100 mg/mL verifica-se a formação de pequenos cristais. A substituição do grupo NO_3 pelo DMSO foi confirmada por medidas de XRD do monocristal.

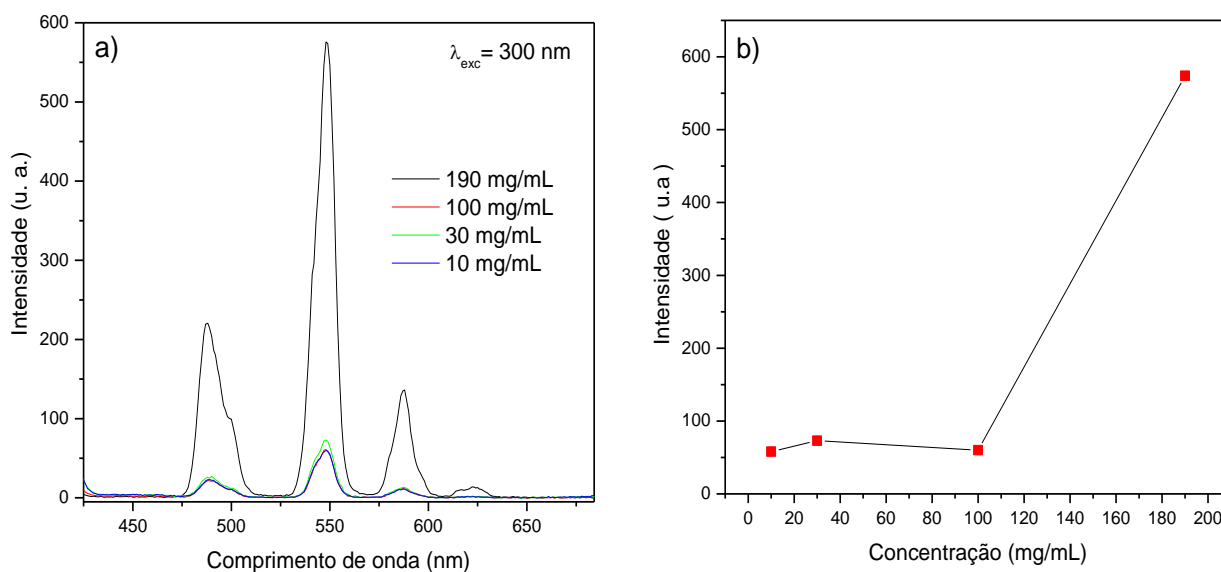
Figura 34 - Imagens do AFM dos filmes do complexo $[Tb(bbpen)(NO_3)]$ em DMSO, com variação de concentração.



Fonte: Autoria própria.

Os filmes foram analisados por espectroscopia de luminescência em temperatura ambiente. A Figura 35 (a) apresenta os espectros de emissão adquiridos sob excitação de 300 nm. Verifica-se que a amostra preparada com 190 mg/mL apresenta emissão mais intensa quando comparada com as outras três amostras, o ganho na intensidade é cerca de 10 vezes, conforme apresentado na Figura 35 (b).

Figura 35 - (a) espectros de emissão temperatura ambiente e **(b)** intensidade de emissão versus concentração.

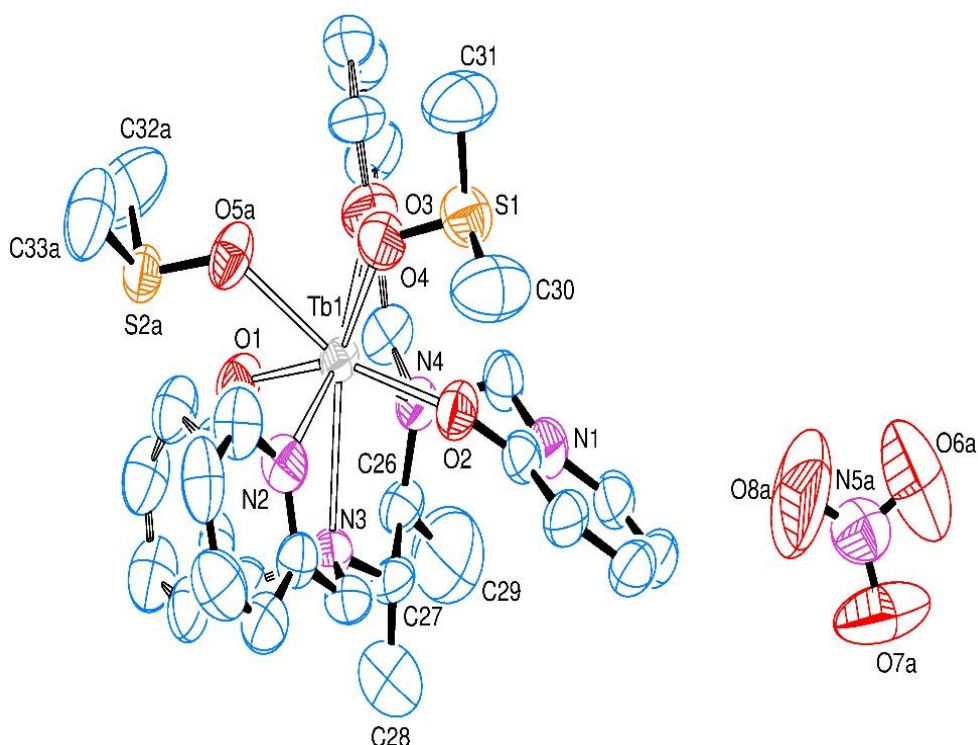


Fonte: Autoria própria.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO [Tb(bbppn)(DMSO)]

O complexo [Tb(bbppn)(DMSO)] foi caracterizado por diversas técnicas como, FTIR, RAMAN, PL e XRD, e comparado com os resultados do complexo [Tb(bbppn)(NO₃)]. Os cristais do novo complexo foram analisados por XRD pelo Dr^o Siddhartha O. K. Giese (UFPR), os resultados confirmam a mudança estrutural para [Tb(bbppn)(DMSO)], onde o nitrato é substituído pelo DMSO, a Figura 36 apresenta a estrutura otimizada do complexo [Tb(bbppn)(DMSO)].

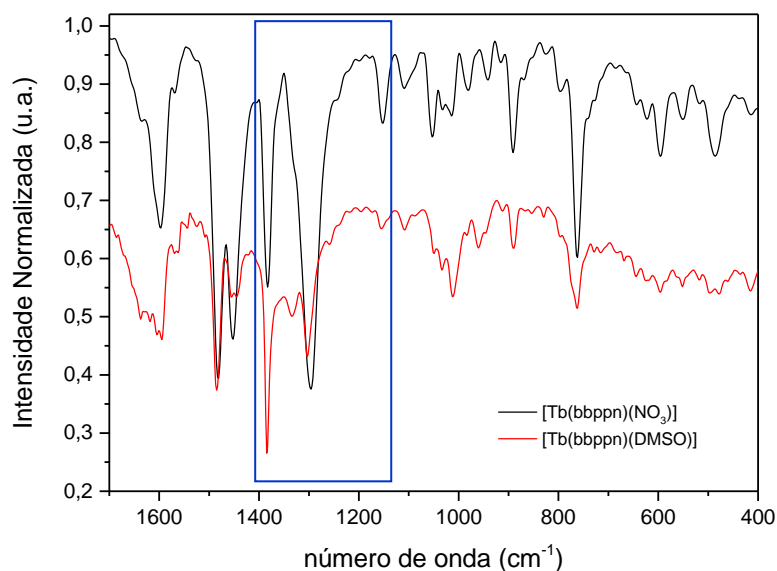
Figura 36 - Estrutura química do complexo [Tb(bbppn)(DMSO)].



Fonte: Autoria própria.

A Figura 37 apresenta o resultado do espectro em FTIR dos complexos [Tb(bbppn)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(DMSO)] obtidos em pastilhas com KBr. A presença das bandas entre 1070cm⁻¹ a 1030 cm⁻¹ foi atribuída aos modos de vibrações de ligações S=O e o pico localizado em 1483 cm⁻¹ e 1295 cm⁻¹ é devido às vibrações antissimétricas dos grupos CH₃ indicando a presença do DMSO. O DMSO exibe picos 1438, 1405 e 1310 cm⁻¹ e um pico largo em aproximadamente 1075 cm⁻¹. Especificamente, os picos em 1438 cm⁻¹ e 1405 cm⁻¹ correspondem à flexão antissimétrica do grupo CH₃ e o pico em 1310 cm⁻¹ é identificado como uma deformação simétrica do grupo CH₃. Um pico largo em torno de 1075 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento da ligação S=O [104].

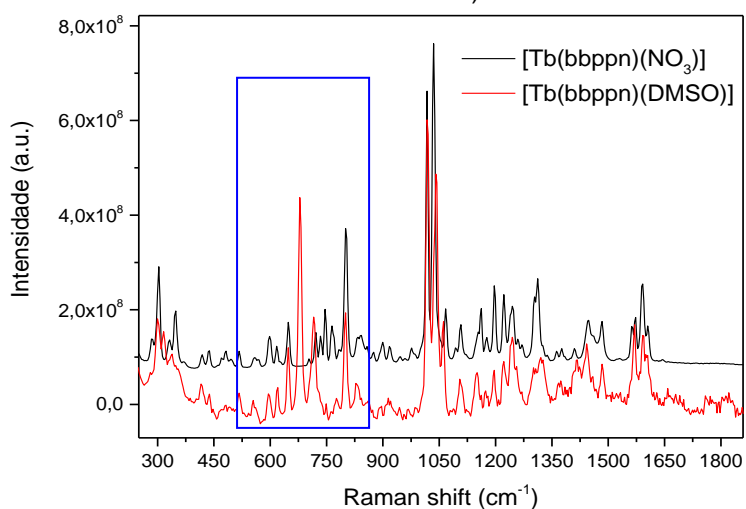
Figura 37 - FTIR dos complexos [Tb(bbppn)(NO₃)] (linha preta) e [Tb(bbppn)(DMSO)].



Fonte: Autoria própria.

A Figura 38 apresenta os espectros Raman dos complexos [Tb(bbppn)(NO₃)] e [Tb(bbppn)(DMSO)] em pastilhas. A presença das bandas entre 600 cm⁻¹ e 700 cm⁻¹ indicam a presença do DMSO no complexo. O DMSO apresenta bandas no RAMAN em 670 cm⁻¹ e 700 cm⁻¹ devido aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C-S-C, respectivamente [105].

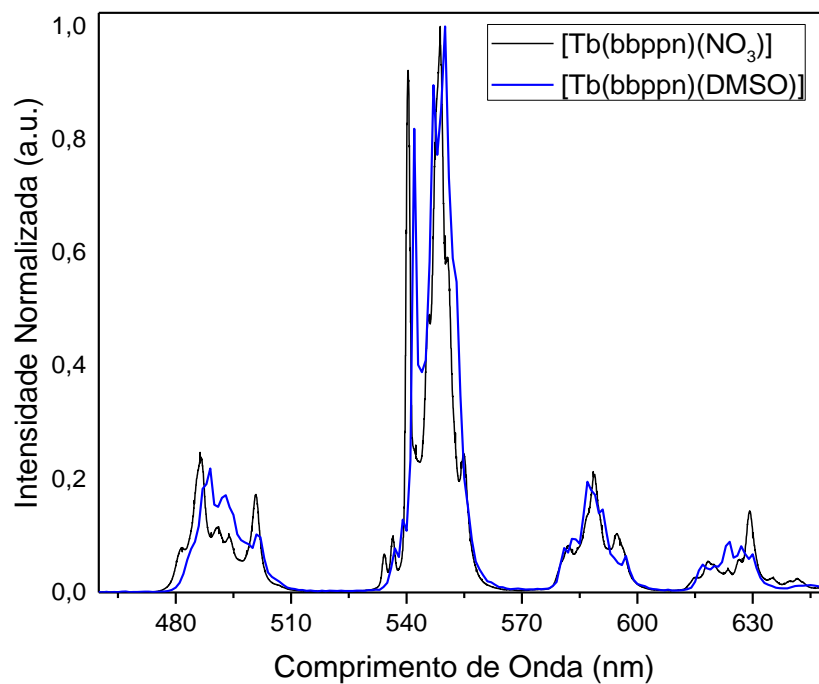
Figura 38 - Raman dos complexos [Tb(bbppn)(NO₃)] (linha preta) e [Tb(bbppn)(DMSO)] (linha vermelha).



Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 apresenta o espectro de emissão dos complexos $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ e $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{DMSO})]$ adquiridos sob excitação de comprimento de onda em 300 nm e temperatura de 330 K.

Figura 39 - Espectro de emissão em 300K para os complexos $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ e $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{DMSO})]$.



Fonte: Autoria própria.

O composto $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{DMSO})]$ apresentou rendimento quântico de emissão de 0,21 sob excitação em 320 nm.

5 CONCLUSÕES

Análises de MEV dos compostos $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ e $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ permitiram caracterizar a morfologia resultante destes complexos em pó, as imagens mostraram que o complexo $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ apresenta cristais interligados com a distribuição do tamanho de 1 à 10 μm , enquanto o complexo $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ apresenta cristais irregulares.

Os cálculos teóricos para os ligantes mostram que os valores simulados do ligante H_2bbppn está deslocado para direita em relação ao espectro do ligante H_2bbpen . Os valores calculados para os estados dos singletos para são 29637 cm^{-1} (337.41 nm) e 27882 cm^{-1} (358.66 nm), respectivamente. No entanto, análises dos complexos de Gd^{3+} indicam que ambos têm o mesmo estado tripleto. A transferência de energia para o Tb^{3+} pode ocorrer via população direta do ligante para o nível $^5\text{D}_3$ ou do T_1 (ligante) para o nível $^5\text{D}_4$ (20518 cm^{-1}). No entanto, comparando a posição relativa dos níveis T_1 dos ligantes e do nível $^5\text{D}_4$ (20518 cm^{-1}), verifica-se que são muito próximos energeticamente e, portanto, pode ocorrer *back transfer* de energia em ambos os ligantes, fator que pode reduzir a emissão decorrente do nível $^5\text{D}_4$.

A fotoluminescência dos complexos foi estudada em temperatura ambiente e 11 K para avaliar a eficiência de sensitização dos ligantes no efeito antena, sendo caracterizada por espectros de emissão, excitação, tempo de vida e rendimento quântico. O complexo $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ apresentou maior tempo de vida do nível $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}), quando comparado com o complexo $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$. Os valores de rendimento quântico foram $21 (\pm) 2\%$ e $67 (\pm) 7\%$, para os complexos $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ e $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$, respectivamente. O maior valor de rendimento quântico do $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ resulta do fato de que na ausência do grupo metila, existem caminhos de depopulação não radiativa que estão presentes no complexo $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ devido ao *bending* associado ao grupo etilenodiamina, estas vibrações são minizadas com a inclusão do grupo metila que deixa a estrutura mais rígida. Além disso, o complexo $[\text{Tb}(\text{bbppn})(\text{NO}_3)]$ tem menor simetria quando comparado com o $[\text{Tb}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ e o grupo metila forma ligações fracas com o

grupo nitrato, estes fatores também tem influência nas propriedades óticas de compostos baseados em lantanídeos. O valor do rendimento quântico de 67% é promissor quando comparado a outros complexos de Tb^{3+} reportados na literatura.

A análise da CL dos complexos $[Tb(bbpen)(NO_3)]$ e $[Tb(bbppn)(NO_3)]$ foi comparado com a PL. Verifica-se que os espectros obtidos sob excitação de luz UV e com feixe de elétrons são semelhantes, apresentando as mesmas transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$. Adicionalmente, transições de baixa intensidade são observadas na região entre 350-420 nm na CL, sendo atribuídas aos ligantes.

Referente aos complexos de Tb^{3+} processados em filmes, a partir das soluções em DMSO e ACN, verificou-se que ambos os complexos apresentaram solubilidade em DMSO, resultando em filmes com morfologia uniforme. No entanto, as soluções em ACN requerem 24h de agitação magnética para dissolução dos complexos e resultam em filmes com cristais micrométricos. Em termos de luminescência, verifica-se que houve uma variação na intensidade relativa nas bandas e um ligeiro alargamento da largura a meia altura, quando os espectros dos filmes são comparados com os dos complexos.

Nos filmes em DMSO com concentração variável, verifica-se que com o aumento da concentração a morfologia do filme passa do aspecto amorfo (10 mg/mL) para o cristalino (190 mg/mL). No entanto, para as amostras de 30 mg/mL e 100 mg/mL pode-se verificar a formação de pequenos cristais. Os resultados de FTIR, Raman e XRD indicam a substituição do NO_3 pelo DMSO. Os filmes do composto $[Tb(bbppn)DMSO]$ apresentam rendimento quântico de 21%.

Portanto, conclui-se que ambos os ligantes H_2bbpen e H_2bbppn possuem características adequadas para atuar como “antena” em complexos de Tb^{3+} , sendo que o ligante H_2bbppn resulta em complexos com melhores propriedades luminescentes devido a presença do grupo metila no grupo etilenodiamina.

Para trabalhos futuros esperasse fazer o estudo dos complexos contendo o íon cloreto; utilizar os complexos em aplicações de displays; preparar dispositivos

emissores de luz do tipo LEC; e também fazer aplicações dos complexos em sensores de explosivos e na identificação de impressões digitais.

REFERÊNCIAS

- [1] Gregório, T. **Síntese e caracterização de complexos de lantanídeos com ligantes N,O- ou O-doadores como potenciais blocos construtores de magnetos unimoleculares**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná. 2016.
- [2] WENZEL, T. J; Evertsen,R; Perrins,B.E; Light,T.B; Bean,A.C. Solid-phase lanthanide luminescence detection in liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 10, p. 2085-2091, 1998.
- [3] BLASSE, George; GRABMAIER, B. C. Energy transfer. In: **Luminescent Materials**. Springer, Berlin, Heidelberg. p. 91-107. 1994
- [4] ARAÚJO, Adriano AS et al. Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetate and AZT. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 88, n. 1, p. 87-93, 2002.
- [5] CARLOS, L.D; Ferreira,R.A ;de Zea B.V; Julian-Lopez,B; Escribano,P. Progress on lanthanide-based organic-inorganic hybrid phosphors. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 536-549, 2011.
- [6] ASKELAND, Donald R; PHULÉ, Pradeep Prabhakar. **The science and engineering of materials**. Monterey, CA: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.
- [7] TIPLER, Paul Allen; MOSCA, Gene. **Física para cientistas e engenheiros. Vol. 2: eletricidade e magnetismo, óptica** . Grupo Gen-LTC, 2000.
- [8] ABRÃO, Alcídio. Química e tecnologia das terras raras. 1994.
- [9] MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- [10] WANG, Lian-Hui . Synthesis and luminescence properties of novel Eu-containing copolymers consisting of Eu (III)- acrylate- β -diketonate complex monomers and methyl methacrylate. **Chemistry of materials**, v. 12, n. 8, p. 2212-2218, 2000.
- [11] BUONO-CORE, G. E.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 99, p. 55-87, 1990.
- [12] HASEGAWA, Yasuchika; WADA, Yuji; YANAGIDA, Shozo. Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 5, n. 3, p. 183-202, 2004.
- [13] FREEMAN, Arthur J.; WATSON, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 6, p. 2058, 1962.

- [14] SOLÉ, Jose; BAUSA, Luisa; JAQUE, Daniel. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. John Wiley & Sons, 2005.
- [15] BIAN,Z.;Huang,C.,Introduction.In:HUANG,C.(Editor). **Rare Earth Coordination Chemistry Fundamentals and Applications**, Asia: Jonh Wiley & Sons, p.1-38 .Cap1. 2010.
- [16] FREEMAN, Arthur J.; WATSON, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 6, p. 2058, 1962.
- [17] KRUPA, J. C. Spectroscopic properties of tetravalent actinide ions in solids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 139, n. 1-2, p. 223-241, 1987.
- [18] TEOTONIO, Ercules Epaminondas de Sousa. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2004.
- [19] MALTA, O.L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.
- [20] KODAIRA, Cláudia Akemi. **Síntese e espectroscopia de sistemas envolvendo tungstatos e íons de terras raras**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2003.
- [21] WYBOURNE, Brian G. Spectroscopic properties of rare earths. 1965.
- [22] WIGNER, Eugene P. On the matrices which reduce the Kronecker products of representations of SR groups. In: **The Collected Works of Eugene Paul Wigner**. Springer, Berlin, Heidelberg,. p. 608-654. 1993.
- [23] JUDD, Brian R. **Operator techniques in atomic spectroscopy**. Princeton University Press, 2014.
- [24]CARLOS, L.D.;Ferreira,R.A.;Bermudez,V.D.Z.;Ribeiro,S.J. Lanthanide-containing light-emitting organic–inorganic hybrids: a bet on the future. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509-534, 2009.
- [25] KODAIRA, C. A. **Síntese e espectroscopia de sistemas envolvendo tungstatos e íons de terras raras**.Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2003.
- [26] YAN, Bing. Recent progress in photofunctional lanthanide hybrid materials. **RSC Advances**, v. 2, n. 25, p. 9304-9324, 2012.
- [27] LIU, G. Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 6, p. 1635-1652, 2015.

- [28] STOKES, E.B. (Ed.). State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors XXXVIII and Wide Bandgap Semiconductors for Photonic and Electronic Devices and Sensors III: Proceedings of the International Symposia.2003
- [29] HEFFERN, M.C.; MATOSZIUK, L. M.; MEADE, T. J. Lanthanide probes for bioresponsive imaging. **Chemical reviews**, v. 114, n. 8, p. 4496-4539, 2013.
- [30] AULSEBROOK, M.L.;Graham,B.;Grace,M.R.;Tuck,K.L. Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 375, p. 191-220, 2018.
- [31] HEINE, J.; MÜLLER-BUSCHBAUM, K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, p. 9232-9242, 2013.
- [32] FARIAS, R.D. Química de coordenação: fundamentos e atualidades. ed. **Átomo, Campinas–SP**, p. 151-152, 2005.
- [33] NOLASCO,M.M.; Vaz,P.M.; Freitas,V.T.; Lima,P.P.; André,P.S.; Ferreira,R.A.; Carlos,L.D. Engineering highly efficient Eu (III)-based tri-ureasil hybrids toward luminescent solar concentrators. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 25, p. 7339-7350, 2013.
- [34] LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Estudo Espectroscopico de Complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com Ligantes Derivados de Acidos Dicarboxilicos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805, 2005.
- [35] PETOUD, S.;Cohen,S.M.;Bunzli,J.C.G.;Raymond,K.N. Stable lanthanide luminescence agents highly emissive in aqueous solution: multidentate 2-hydroxyisophthalamide complexes of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} . **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 44, p. 13324-13325, 2003.
- [36] GALAUP, C.;Azéma,J.;Tisnès,P.;Picard.C.;Ramos,P.;Juanes,O. Luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes of two macrobicyclic ligands derived from a tetralactam ring and a chromophoric antenna. **Helvetica chimica acta**, v. 85, n. 6, p. 1613-1625, 2002.
- [37] YUAN, J.;Wang,G.;Majima,K.;Matsumoto,K. Synthesis of a terbium fluorescent chelate and its application to time-resolved fluoroimmunoassay. **Analytical chemistry**, v. 73, n. 8, p. 1869-1876, 2001.
- [38] REMUIÑÁN, M.;Román,H.;Alonso,M.T.;Rodriguez-Ubis,J.C. Synthesis and luminescence properties of europium (III) and terbium (III) complexes with polyacid chelates derived from 2, 6-bis (N-pyrazolyl) pyridine. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 6, p. 1099-1102, 1993.
- [39] CHARBONNIÈRE,L.J; Ziessel,R; Montalti,M; Prodi,L; Zaccheroni,N; Boehme,C; Wipff,G. Luminescent lanthanide complexes of a bis-bipyridine-phosphine-oxide ligand as tools for anion detection. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 26, p. 7779-7788, 2002.

[40] GIROTTO, E;Pereira, A;Arantes, C;Cremona, M;Bortoluzzi, A.J; Salla,C.A; Gallardo,H. Efficient terbium complex based on a novel pyrazolone derivative ligand used in solution-processed OLEDs. **Journal of Luminescence**, v. 208, p. 57-62, 2019.

[41] GÁMEZ-HEREDIA, R. G; Cruz-Enríquez,A; Aceves,R;Hopfl,H; Parra-Hake,M;Navarro,R.E; Campos-Gaxiola, J.J. Synthesis, structural characterization and photoluminescence properties of mononuclear Eu³⁺, Gd³⁺ and Tb³⁺ complexes derived from cis-(±)-2, 4, 5-tris (pyridin-2-yl)-imidazoline as ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v. 486, p. 377-386, 2019.

[42] BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MENEZES, J. F. S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303, p. 336-339, 2000.

[43] FREY, S. T.; GONG, M. L; HORROCKS JR, William D. Synergistic coordination in ternary complexes of Eu³⁺ with aromatic. Beta.-Diketone Ligands and 1, 10-Phenanthroline. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 15, p. 3229-3234, 1994.

[44] BÜNZLI, Jean-Claude G.; ELISEEVA, Svetlana V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 6, p. 824-842, 2010.

[45] SALEH, S. M.; ALI, Reham; WOLFBEIS, Otto S. Quenching of the luminescence of upconverting luminescent nanoparticles by heavy metal ions. **Chemistry–A European Journal**, v. 17, n. 51, p. 14611-14617, 2011.

[46] RODRIGUES, E. M; Souza, E.R; Monteiro,J.H; Gaspar,R.D;Mazali,I.O; Sigoli, F.A. Non-stabilized europium-doped lanthanum oxyfluoride and fluoride nanoparticles well dispersed in thin silica films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 45, p. 24109-24123, 2012.

[47] CARLOS, Luis D. et al. Lanthanide-containing light-emitting organic–inorganic hybrids: a bet on the future. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509-534, 2009.

[48] BRITES, C. D; Fuertes,M.C; Angelomé,P.C;Martínez,E.D; Lima,P.P, Soller-Illia,G.J;Carlos, L.D. Tethering luminescent thermometry and plasmonics: light manipulation to assess real-time thermal flow in nanoarchitectures. **Nano letters**, v. 17, n. 8, p. 4746-4752, 2017.

[49] LI, J.J;Fran, T.T;Qu,X.L; Han,H.L; Li,X. Temperature-induced 1D lanthanide polymeric frameworks based on Lnⁿ (n= 2, 2, 4, 6) cores: synthesis, crystal structures and luminescence properties. **Dalton Transactions**,v. 45,n. 7, p. 2924-2935, 2016.

[50] DE BETTENCOURT-DIAS, Ana (Ed.). **Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials**. John Wiley & Sons, 2014.

[51] CALEFI, P.S;Silva,R.R.C; Reis, M.J;Nassar, E.J. A LUMINESCÊNCIA DO Eu³⁺ PARA ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL: APROPRIAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE

CONCEITOS E LINGUAGENS POR ESTUDANTES DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. **Revista Iluminart**, v. 1, n. 12, 2014.

[52] BHARAT, L. Krishna; RAJU, G. Seeta Rama; YU, Jae Su. Red and green colors emitting spherical-shaped calcium molybdate nanophosphors for enhanced latent fingerprint detection. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 11571, 2017.

[53] COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. John Wiley & Sons, 2013.

[54] WASEDA, Y; MATSUBARA, E; SHINODA, K. **X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems**. Springer Science & Business Media, 2011.

[55] CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. Addison and Wesley Publishing Company Inc. **Reading, USA**, p. 32-106, 1978.

[56] Schneegans, S. Organização das nações unidas para educação 7488 (2014).

[57] GIACOVAZZO, C. The diffraction of X-ray by crystals. **Fundamentals of Crystallography, 2nd Ed. Editado por Giacovazzo, C. IUCr e Oxford Science Publication, New York**, 2002.

[58] CLEGG, W. **Crystal structure determination**. Oxford: Oxford University Press, 1998.

[59] BORCHARDT-OTT, W. **Crystallography: an introduction**. Springer Science & Business Media, 2011.

[60] Bruker. D8 Venture .Disponível em <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/single-crystal-x-ray-diffraction.html> acesso em 04 de junho 2018.

[61] HAPKE, B. **Theory of reflectance and emittance spectroscopy**. Cambridge university press, 2012.

[62] SILVA, A .C. B. Tese de Doutorado, Departamento de Química/ ICEx -UFMG, 2003

[63] SCHAFFER, F. R. Nanoestruturas de TiO₂: Síntese, caracterização e aplicação. Trabalho de conclusão de curso de graduação. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (2011).

[64] PAVIA, D. L; Lampa, G.M; Kriz, G.S; Vyvyan, J.R. Introdução à Espectroscopia– Tradução da 4ª edição norte-americana. **São Paulo: Cengage Learning**, 2010.

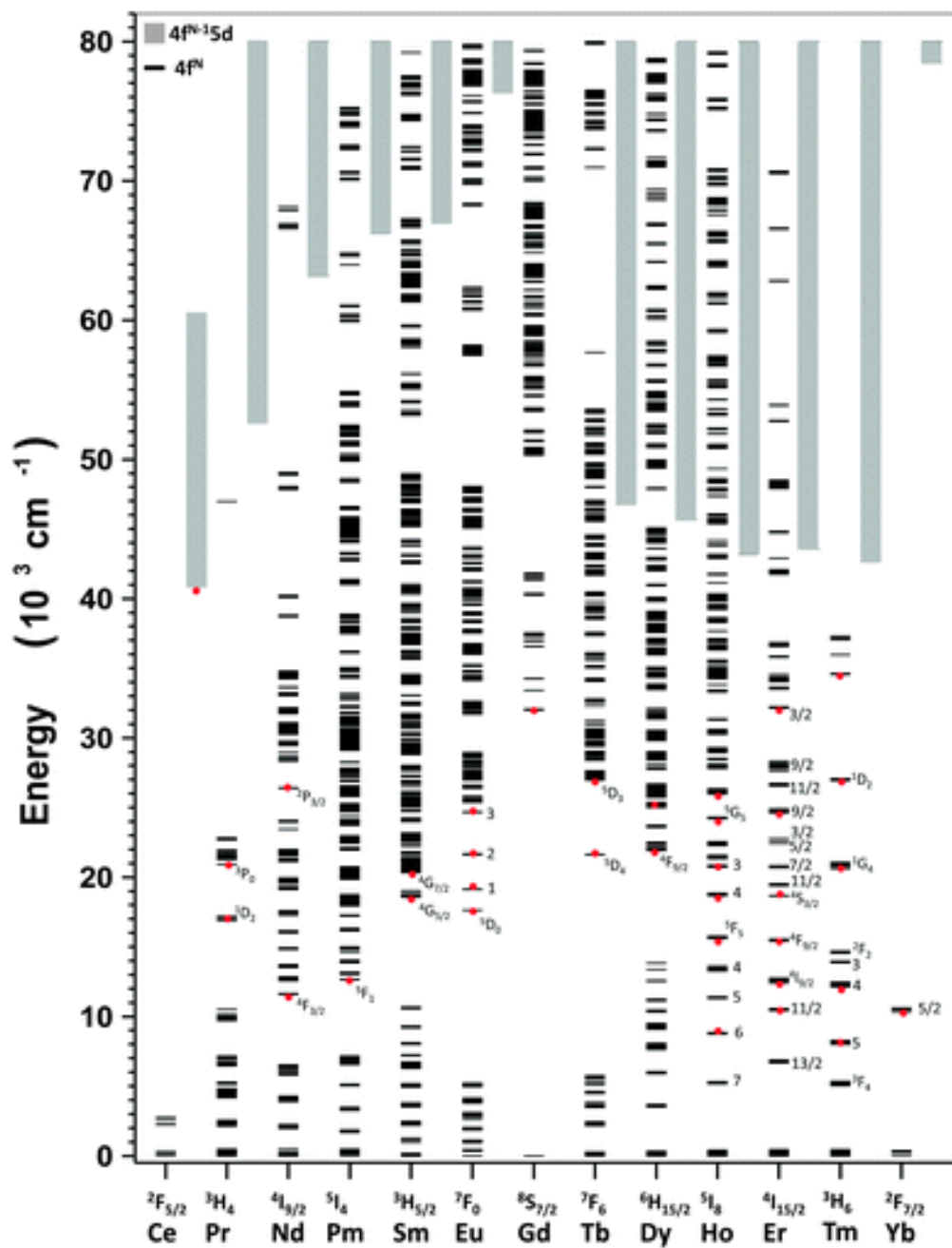
[65] SILVERSTEIN, R. M; Webster, F.X; Kiemle, D.J; Bryce, D.L. **Spectrometric identification of organic compounds**. John wiley & sons, 2014.

[66] LONG, D; LONG, D. A. **Raman spectroscopy**. New York: McGraw-Hill, 1977.

- [67] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. Unesp, 1996.
- [68] PEACOCK, R. D.; STEWART, B. Degree of circular polarization of resonance Raman scattering–luminescence discrimination and assignment of non-totally symmetric modes in [Ph₄P][ReS₄]. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 15, n. 6, p. 396-399, 1984.
- [69] ROSASCO, G. J.; ETZ, E. S.; CASSATT, W. A. IVth Internat. Conf. Raman Spectrosc. 1974.
- [70] LONG, D. A. **The Raman Effect**. Wiley,, 2002.
- [71] HONG, Y; LAM, J. WY; TANG, B. Z. Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications. **Chemical communications**, n. 29, p. 4332-4353, 2009.
- [72] LEE, C.W.; KIM, S.T.; LIM, K.S. **Journal of the Koren Physical Society**, v.35, n.3, p.280-285.1999
- [73] SAKURAI, J.J; COMMINS, Eugene D. Modern quantum mechanics, revised edition.p.334 1995.
- [74] IUPAC, McNaught AD; WILKINSON, A. IUPAC Compendium of Chemical Terminology: the Gold Book. 1997.
- [75] LAKOWICZ. JR, Principles of Fluorescence Spectroscopy. 2006.
- [76] HORROCKS JR, W.D; SUDNICK, D. R. Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 2, p. 334-340, 1979.
- [77] MATTOUSSI, H; Merritt, C.D; Iizumi, Y; Kido, J; Kafafi, Z.H. Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 5, p. 2642-2650, 1999.
- [78] BOZZOLA, J.J.; RUSSELL, L. D. **Electron microscopy: principles and techniques for biologists**. Jones & Bartlett Learning, 1999.
- [79] GOLDSTEIN, J. I; Newbury, D.E; Michael, J.R; Ritchie, N.W; Scott, J.H.J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. Springer, 2017.
- [80] HARRIS, Daniel C. **Quantitative Chemical Analysis Student Solutions Manual**. Macmillan, 2006.
- [81] EGERTON, R.F. **Physical principles of electron microscopy**. New York: Springer, 2005.
- [82] YACOBI, B.G.; HOLT, D. B. **Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids**. Springer Science & Business Media, 2013.

- [83] THIM, G. P, Brito, H.F; Silva, S.A; Oliveira, M. A; Felinto, M.C. Preparation and optical properties of trivalent europium doped into cordierite using the sol-gel process. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1-2, p. 375-381, 2003.
- [84] BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MENEZES, J. F. S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303, p. 336-339, 2000.
- [85] COENEN, Toon et al. Cathodoluminescence microscopy: Optical imaging and spectroscopy with deep-subwavelength resolution. **Mrs Bulletin**, v. 40, n. 4, p. 359-365, 2015.
- [86] COENEN, T.; HAEGEL, N. M. Cathodoluminescence for the 21st century: Learning more from light. **Applied Physics Reviews**, v. 4, n. 3, p. 031103, 2017.
- [87] BUTT, Hans-Jürgen; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface science reports**, v. 59, n. 1-6, p. 1-152, 2005.
- [88] BOWEN, W. R; HILAL, N. **Atomic force microscopy in process engineering: An introduction to AFM for improved processes and products**. Butterworth-Heinemann, 2009.
- [89] SARID, D. Scanning force microscopy-with applications to electric, magnetic and atomic force. **Microscopy Microanalysis Microstructures**, v. 2, n. 6, p. 649-649, 1991.
- [90] GIESSIBL, F.J. Advances in atomic force microscopy. **Reviews of modern physics**, v. 75, n. 3, p. 949, 2003.
- [91] BÜNZLI, J-C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048-1077, 2005.
- [92] HEFFERN, Marie C.; MATOSZIUK, Lauren M.; MEADE, Thomas J. Lanthanide probes for bioresponsive imaging. **Chemical reviews**, v. 114, n. 8, p. 4496-4539, 2013.
- [93] BENELLI, C.; GATTESCHI, D. **Introduction to molecular magnetism: From transition metals to lanthanides**. John Wiley & Sons, 2015.
- [94] CARLOS,L.D; Ferreira, R.A;Bermudez,V.D.Z;Ribeiro, S.J. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509-534, 2009.
- [95] HASEGAWA, M ;Ohtsu, H ;Kodama,D; Kasai, T;Sakurai, S;Ishii, A; Suzuki, K Luminescence behaviour in acetonitrile and in the solid state of a series of lanthanide complexes with a single helical ligand. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 1225-1234, 2014.

- [96] Hatanaka, M., Osawa, A., Wakabayashi, T., Morokuma, K., & Hasegawa, M. Computational study on the luminescence quantum yields of terbium complexes with 2, 2'-bipyridine derivative ligands. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n.5, p. 3328-3333. 2018.
- [97] Liu ,L. et al. *Optical Materials*, 69,158 (2017).
- [98] NAKAI, H; Seo,J; Kitagawa,K; Goto,T; Nonaka,K; Matsumoto,T;Ogo,S. Control of Lanthanide Coordination Environment: Synthesis, Structure, and Oxygen-Sensitive Luminescence Properties of an Eight-Coordinate Tb (III) Complex. **Inorganic chemistry**, v. 55, n. 13, p. 6609-6615, 2016.
- [99] HAO, J; STUDENIKIN, S. A.; COCIVERA, M. Blue, green and red cathodoluminescence of Y₂O₃ phosphor films prepared by spray pyrolysis. **Journal of Luminescence**, v. 93, n. 4, p. 313-319, 2001.
- [100] FELDMAN, C. Range of 1-10 keV electrons in solids. **Physical Review**, v. 117, n. 2, p. 455, 1960.
- [101] Wang, Z.I.; Hao, J.H; Chan , H.L.W. **J. Mater. Chem.** 20, 3178, 2010.
- [102] MACEDO, A. G; Ferreira, R.A; Ananis,D; Reis, M.S; Amaral, V.S; Carlos, L.D; Rocha,J. Effects of Phonon Confinement on Anomalous Thermalization, Energy Transfer, and Upconversion in Ln³⁺-Doped Gd₂O₃ Nanotubes. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 4, p. 624-634, 2010.
- [103] IGARASHI, T; Ihara, M; Kusunoki, T;Ohono,K; Isobe, T; Senna,M. Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer Y₂O₃: Eu phosphor. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 12, p. 1549-1551, 2000.
- [104] MOZHZHUKHINA, N; M. DE LEO, Lucila P.; CALVO, E.J. Infrared spectroscopy studies on stability of dimethyl sulfoxide for application in a Li-air battery. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 36, p. 18375-18380, 2013.
- [105] GAFUROV, M. M. et al. Phase equilibria and ionic solvation in the lithium tetrafluoroborate–dimethylsulfoxide system. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 81, n. 6, p. 912-918, 2015.

ANEXO A – Níveis de Energia dos Íons Lantanídeos Trivalentes $4f^N$.

**ANEXO B – Resultados Cálculos Teóricos Usando TD – DFT com Base
B3LYP/LANL2Z.**

H₂bbpen			H₂bbppn		
Transition	Wavelength (nm)	Oscillator Strength	Transition	Wavelength (nm)	Oscillator Strength
HOMO→LUMO	337.41	0.0070	HOMO→LUMO HOMO-1→LUMO	358.66	0.0005
HOMO-1→LUMO	327.83	0.0021	HOMO-1→LUMO	324.90	0.0002
HOMO→LUMO+1	299.42	0.0005	HOMO→LUMO+2	324.74	0.0005
HOMO-4→LUMO+2 HOMO-3→LUMO+2 HOMO-1→LUMO+2 HOMO→LUMO+2	294.96	0.0039	HOMO-2→LUMO	307.14	0.0054
HOMO-2→LUMO	293.92	0.0000	HOMO→LUMO+2	305.13	0.0055
HOMO-1→LUMO+1	287.85	0.0002	HOMO-3→LUMO	295.87	0.0007
HOMO-1→LUMO+2	284.51	0.0046	HOMO-1→LUMO+1	294.65	0.0002
HOMO-4→LUMO	283.28	0.0074	HOMO-2→LUMO+1	282.46	0.0021
HOMO-3→LUMO+2	281.46	0.0001	HOMO-1→LUMO+2	277.28	0.0006
HOMO-1→LUMO+3	276.39	0.0010	HOMO→LUMO+3	276.65	0.0029
HOMO-3→LUMO	275.59	0.0003	HOMO-3→LUMO+1 HOMO-2→LUMO+1	269.86	0.0007
HOMO-1→LUMO+3	268.39	0.0004	HOMO→LUMO+4	266.67	0.0004
HOMO-2→LUMO+2	268.11	0.0003	HOMO-5→LUMO+2 HOMO-4→LUMO+2 HOMO-1→LUMO+2	264.04	0.0070
HOMO-8→LUMO	268.08	0.0156	HOMO-5→LUMO HOMO-4→LUMO	263.47	0.0004
HOMO-2→LUMO+1	266.14	0.0052	HOMO-1→LUMO+3	252.58	0.0051
HOMO→LUMO+5 HOMO→LUMO+4 HOMO-5→LUMO+7	248.72	0.0359	HOMO-2→LUMO+2	252.40	0.0017
HOMO-2→LUMO+4 HOMO-2→LUMO+5	240.00	0.0200	HOMO→LUMO+5	251.48	0.0040
HOMO-9→LUMO+2 HOMO-7→LUMO+2 HOMO-6→LUMO+2 HOMO-5→LUMO+2	232.91	0.0271	HOMO-8→LUMO	249.78	0.0030
HOMO-11→LUMO+1 HOMO-10→LUMO	229.54	0.0266	HOMO-3→LUMO+2	249.61	0.0044
HOMO-6→LUMO+4	217.55	0.0203	HOMO→LUMO+5 HOMO→LUMO+6	246.21	0.0007
HOMO→LUMO+7 HOMO-1→LUMO+7 HOMO-2→LUMO+5	214.31	0.0226	HOMO-1→LUMO+4	240.28	0.0228
No equivalent transitions			HOMO-1→LUMO+4 HOMO-1→LUMO+5 HOMO-1→LUMO+6	240.25	0.0105
			HOMO-2→LUMO+3 HOMO-2→LUMO+4	238.79	0.0273
			HOMO→LUMO+8	235.23	0.0128

	HOMO-5→LUMO+2	226.35	0.0190
	HOMO-4→LUMO+2		
	HOMO-7→LUMO+8	215.45	0.0461
	HOMO-9→LUMO	215.14	0.0342

APÊNDICE

Artigo (submetido):

Promoting significant increase in the photoluminescence quantum yield of terbium(III) complexes by ligand modification.

Thaiane Gregório, Joyce de M. Leão, Guilherme A. Barbosa, Jaqueline de L. Ramos, Siddhartha O. K. Giese, Paula C. Rodrigues, Eduardo L. de Sá, Emilson R. V. Junior, David L. Hughes, Luis D. Carlos, Maria Rute F. de Sá, Andreia G. Macedo, Giovana G. Nunes and Jaísa F. Soares

Resumos publicados em Congressos Internacionais:

Design of Tb³⁺ complex with improved quantum yield due ligand structure and chirality.

Thaiane Gregório, Joyce de M. Leão, Siddhartha O. K. Giese, Paula C. Rodrigues, Eduardo L. de Sá, Emilson R. V. Junior, David L. Hughes, Luis D. Carlos, Maria Rute F. de Sá, Andreia G. Macedo, Giovana G. Nunes, Jaísa F. Soares Poster P6.R.120, resumo pág. 194, **Brazilian MRS, XVII SBPMAT**, Natal, 2018.

Structural changes in solvent-induced crystallization of [Tb(bbppn)(NO₃)] complex

Joyce de M. Leão, Thaiane Gregório, Siddhartha O. K. Giese, Paula C. Rodrigues, Eduardo L. de Sá, Emilson R. V. Junior, David L. Hughes, Luis D. Carlos, Maria Rute F. de Sá, Andreia G. Macedo, Giovana G. Nunes, Jaísa F. Soares, Poster P1.22, resumo pág.37, **8th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Application (ICOOPMA)**, Maresias, 2018.