UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

THIAGO BRANQUINHO DE QUEIROZ

Estudos espectroscópicos de sistemas luminescentes
hóspede/hospedeiro

São Carlos
2013

THIAGO BRANQUINHO DE QUEIROZ

Estudos espectroscópicos de sistemas luminescentes
hóspede/hospedeiro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Básica
Orientador: Prof^a. Dr^a. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez

Versão Corrigida
(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

de Queiroz, Thiago Branquinho
Estudos espectroscópicos de sistemas luminiscentes
hóspede/hospedeiro / Thiago Branquinho de Queiroz;
orientador Andrea S. S. de Camargo - versão
corrigida -- São Carlos, 2013.
183 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2013.

1. Materiais luminescentes. 2. metodologia sol-
gel. 3. Ressonância magnética nuclear em estado
sólido. 4. Espectroscopia óptica. 5. Teoria do
funcional de densidade. I. S. S. de Camargo, Andrea
, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

À profa. Dra. Andrea S. S. de Camargo, pela proposição do tema e orientação.

Ao prof. Dr. Hellmut Eckert, pela atenção, co-orientação, e por me receber em seu grupo de pesquisa, no Instituto de Físico-Química, da Universidade de Münster, Alemanha.

Ao prof. Dr. Rodrigo Q. Albuquerque, pela co-orientação em DFT e sugestões.

À profa. L. De Cola, do Instituto de Física da Universidade de Münster, Alemanha, pela infraestrutura disponibilizada para realização dos experimentos de espectroscopia óptica.

Aos colegas dos grupos da profa. L. De Cola, do prof. H. Eckert e da profa. A. S. S. de Camargo, pelos ensinamentos.

À Moema B. S. Botelho, amiga que contribuiu diariamente neste trabalho.

Aos meus familiares, namorada e amigos, pelo apoio incondicional.

À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Física de São Carlos, pela disponibilização de infraestrutura e oportunidade de realização do curso de doutorado.

À Universidade de Münster, Alemanha, por prover todas as condições necessárias para que este projeto fosse concretizado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pela concessão da bolsa de doutorado, sem a qual a realização do meu doutorado seria provavelmente inviável.

RESUMO

DE QUEIROZ, T. B. **Estudos espectroscópicos de sistemas luminescentes hóspede/hospedeiro**. 2013.183 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Neste trabalho apresenta-se a obtenção e caracterização de materiais luminescentes baseados em matrizes mesoporosas incorporadas com espécies moleculares altamente emissivas; o corante rodamina 6G (R6G) e o complexo de irídio (III) (N,N-trans-[Ir-(1-benzil-4-(2,4-difluorofenil)-1,2,3-triazol)₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)]⁺). Na incorporação da R6G foram explorados xerogéis mesoporosos sílica de composições puramente inorgânica e modificada com grupos aromáticos, além de vidros mesoporosos sódio aluminosilicato. O complexo de Irídio (III) foi incorporado somente aos vidros sódio aluminosilicato. As matrizes hospedeiras preparadas por metodologia sol-gel foram planejadas e desenvolvidas em consonância com as propriedades físico-químicas das espécies emissoras, a fim de promover maior incorporação e dispersão molecular via diferentes interações químicas. Por exemplo, no caso da sílica modificada com grupos aromáticos, espera-se que haja interação por afinidade química entre tais grupos e as ligações insaturadas das moléculas de R6G, resultando em maior taxa de incorporação e de retenção do centro emissor, bem como minimizando agregações moleculares. No caso dos vidros sódio aluminosilicato, a incorporação de ambas espécies catiônicas, o corante e o complexo de Ir(III), ocorre via troca iônica com íons Na⁺, que atuam como compensadores de carga dos sítios (AlO₄)⁻ da rede. Neste caso, um controle de dispersão molecular do centro emissor foi proposto variando-se a relação Si/Al na matriz (entre 2 e 9), a fim de promover a distribuição espacial dos sítios aniônicos ativos (AlO₄)⁻ entre os sítios neutros SiO₄. A partir dessas abordagens foram obtidos materiais luminescentes quimicamente estáveis, com alto grau de dispersão molecular, fácil preparação, e excelentes propriedades fotofísicas. Previamente à incorporação, as matrizes foram caracterizadas do ponto de vista estrutural por diversas técnicas de RMN de estado sólido, DRX e sorção de N₂. As propriedades fotofísicas dos emissores em solução e em estado sólido foram caracterizadas por medidas de absorção UV-Vis, espectroscopia óptica, tempo de vida de estado excitado e rendimento quântico absoluto. Adicionalmente, as matrizes contendo R6G foram submetidas a testes de ação laser e fotoestabilidade. Os resultados destes sistemas foram analisados com base na teoria do éxciton (em inglês, “*Single Exciton Theory*”). No que concerne os sistemas contendo o complexo de Irídio (III), suas propriedades fotofísicas foram relacionadas à eletrônica do centro emissor obtida por teoria do funcional de densidade (em inglês, “*Density Functional Theory*”, DFT). Neste caso, a partir do tratamento convencional realizado para moléculas em estado líquido, foram desenvolvidos e analisados métodos alternativos para tratar o problema em uma matriz hospedeira. O formalismo aplicado contribuiu para uma descrição detalhada da estrutura eletrônica do complexo, bem como mudanças devido à inserção deste na matriz.

Palavras-chave: Materiais luminescentes. Metodologia sol-gel. Ressonância Magnética Nuclear em estado sólido. Espectroscopia óptica. Teoria do funcional de densidade.

ABSTRACT

DE QUEIROZ, T. B. **Spectroscopic studies of guest/host luminescent systems**. 2013. 183 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

This work presents the preparation and characterization of luminescent materials based on mesoporous host matrices loaded with highly emissive molecular species (the organic dye Rhodamine 6G (R6G), and the Iridium (III) complex (N,N-trans-[Ir-(1-benzyl-4-(2,4-difluorophenyl)-1,2,3-triazole)₂(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)]⁺). In the case of R6G loading we have explored purely inorganic and organically modified silica compositions, as well as sodium-aluminosilicate glasses. The Ir(III) complex was loaded solely into the sodium-aluminosilicate glasses. The host matrices were designed and developed, via sol gel methodology, in consonance with the physical-chemical properties of the emitters aiming at improved molecular incorporation and dispersion through various chemical interactions. For instance, in the case of silica modified with aromatic groups, interaction among such groups with the unsaturated bonds of the R6G molecule is expected, resulting in higher molecular incorporation and retention efficiencies, as well as decreased aggregation. In the case of the sodium-aluminosilicate glasses, the loading of both cationic species, dye and Ir(III) complex, takes place via ionic exchange with Na⁺ at the (AlO₄)⁻ network sites. In this case, control of molecular dispersion of the emitting center was attempted by varying the Si/Al ratio in the matrix (between 2 and 9), so as to promote the spatial distribution of the active anionic sites among neutral SiO₄ sites. Through these approaches, we were able to obtain materials with high chemical stability, high molecular dispersion, facile and low cost obtainment and excellent photophysical properties. Prior to loading, the matrices were characterized from the structural point of view through several solid state NMR techniques, XRD and N₂ sorption. The photophysical properties of the emitters in solution and in the solid state were characterized and compared through UV-Vis absorption and emission, excited state lifetimes and absolute quantum yields measurements. Moreover, the R6G loaded materials were tested in a laser cavity with respect to their laser efficiencies and photo stabilities. The results of these systems were analyzed in terms of the *Single Exciton Theory*. As for the materials loaded with Ir(III) complex, the photophysical studies were complemented by a theoretical approach through *Density Functional Theory*, DFT. From the conventional treatment performed for iridium (III) complexes in liquid state, alternative methods were developed and analyzed for treating the problem in the host matrix. The applied formalism contributed to a detailed description of the electronic structure of the complex, as well as of the changes perceived due to insertion in the matrix.

Keywords: Luminescent materials. Sol-gel methodology. Solid state Nuclear Magnetic Resonance. Optical spectroscopy. Density functional theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática do líquido iônico 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato (BuMeIm^+ , BF_4^-).	32
Figura 2.2 - Mecanismo sugerido de hidrólise do precursor alcóxi-silano sob ação catalítica do líquido iônico 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato devido ao seu cátion. ⁵⁸	33
Figura 2.3 - Mecanismo sugerido de hidrólise do precursor alcóxi-silano sob ação catalítica do líquido iônico 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato devido ao seu ânion. ⁵⁸	33
Figura 3.1 - Classificação da IUPAC para isotermas de adsorção (tipos I-VI) com eixo x representando a pressão relativa e eixo y a quantidade de gás adsorvida. ⁸⁸	39
Figura 4.1 - Diagrama de Jablonski representando os primeiros níveis de energia de um centro emissor, ilustrados por sua paridade de spin característica, e os possíveis processos de transferência de energia intramolecular. A direção vertical corresponde a um incremento de energia enquanto a direção horizontal não tem significado físico, porém o deslocamento horizontal entre estados singletos e tripleto refere-se à diferença entre as situações de conformação molecular resultante da relaxação de geometria dos estados excitados triplete. ...	41
Figura 4.2 - Modelo de éxciton e esquema de níveis de energia dos dímeros H e J da R6G. θ indica o ângulo relativo entre o momento de dipolo dos monômeros enquanto as setas indicam sua orientação.	54
Figura 4.3 - Representação esquemática do cloreto de Rodamina 6G.....	57
Figura 4.4 - (a) diagrama de energia dos orbitais d em um campo cristalino octaédrica; (b) descrição orbital das transições MC, MLCT e LC; S é o grupo substituinte responsável pela transição de elétrons entre os orbitais de menor energia π e d; (c) transições eletrônicas envolvendo os níveis excitados MC, MLCT e LC; repare que o nível de energia MC é não emissivo. ¹¹	60
Figura 7.1 - Isotermas de adsorção de N_2 e área superficial BET ⁹⁹ das amostras SiO_2 e $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$, preparadas na presença de líquido iônico e $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}\text{-c}$, preparada sem adição de líquido iônico. Todas medidas foram realizadas nas amostras após lavagem com acetonitrila em um dispositivo do tipo Soxhlet, em que o líquido iônico é extraído dos xerogéis.....	76
Figura 7.2 - Distribuição de tamanho de poros calculada pelo modelo BJH ¹⁰⁰ a partir das isotermas de adsorção de N_2 das amostras SiO_2 e $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$, preparadas na presença de líquido iônico e	

Ph_{0.17}SiO_{1.915}-c, preparada sem adição de líquido iônico. Todas medidas foram realizadas nas amostras após lavagem com acetonitrila em um dispositivo do tipo Soxhlet, em que o líquido iônico é extraído dos xerogéis. 76

Figura 7.3 - Espectro de RMN em ¹H por pulso simples do líquido iônico em acetonitrila deuterada, e pela técnica de eco de Hahn em rotação MAS sincronizada das matrizes SiO₂ (a) e Ph_{0.17}SiO_{1.915} (b), antes e após lavagem com acetonitrila em um dispositivo do tipo Soxhlet, e da amostra de controle Ph_{0.17}SiO_{1.915}-c (em b). Detalhe da estrutura molecular do líquido iônico indicando sua assinatura de deslocamento químico (a). O espectro das amostra após retirada do líquido iônico é magnificado em aproximadamente 10 vezes. 79

Figura 7.4 - Representação esquemática das unidades silicato Q⁽¹⁾, Q⁽²⁾, Q⁽³⁾, Q⁽⁴⁾, T⁽¹⁾, T⁽²⁾ e T⁽³⁾. 80

Figura 7.5 - Espectros de RMN em ²⁹Si por pulso simples/MAS das amostras SiO₂ e Ph_{0.17}SiO_{1.915}, preparadas na presença de líquido iônico e Ph_{0.17}SiO_{1.915}-c, preparada sem adição de líquido iônico. 81

Figura 7.6 - Isotermas de adsorção de N₂ das amostras sódio aluminosilicato contendo área superficial BET⁹⁹ e distribuição de porosidade calculada pelo modelo BJH.¹⁰⁰ 82

Figura 7.7 - Espectro de MAS/RMN por pulso simples de ²⁹Si das amostras sódio aluminosilicato (a) e a relação deslocamento químico isotrópico/composição (b). 84

Figura 7.8 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da R6G em etanol (solução 5 × 10⁻⁸ M) e das amostras R6G:SiO₂ preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações do corante. 86

Figura 7.9 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da R6G em etanol (solução 5 × 10⁻⁸ M) e das amostras R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915} preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações do corante. 87

Figura 7.10 - Espectros de excitação e emissão das amostras R6G:SiO₂ e R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915} preparadas a partir da solução do corante à 10⁻⁵M. 88

Figura 7.11 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da R6G em etanol (solução 5 × 10⁻⁸ M) e das amostras R6G:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações do corante. 91

Figura 7.12 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da R6G em etanol (solução 5 × 10⁻⁸ M) e das amostras R6G:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações do corante. 92

- Figura 7.13 - Espectros de excitação e emissão da R6G em etanol (solução 5×10^{-8} M) e das amostras R6G:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ e R6G:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ preparadas a partir da solução do corante à 10^{-5} M. 94
- Figura 7.14 - Espectros de luminescência (tracejado) e laser, coletados no início da ação laser da amostra (entre os primeiros 10 pulsos, linhas sólidas), e após fotodegradação (em que $I/I_0 < 0.2$, linha pontilhada) das amostras (a) R6G:SiO₂ – 10^{-3} M, (b) R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915} – 10^{-3} M, (c) R6G:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ – 10^{-5} M e (d) R6G:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ – 10^{-5} M. Indicações de concentração molar após traço indica a concentração de R6G das soluções de incorporação do corante. 97
- Figura 7.15 - Intensidade relativa de emissão laser em função do número de pulsos de excitação das amostras R6G:SiO₂ – 10^{-3} M, R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915} – 10^{-3} M, R6G:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ – 10^{-5} M e R6G:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ – 10^{-5} M. A energia de excitação, taxa de repetição e fluxo de energia de excitação na amostra foram 2 mJ/Pulso, 10 Hz e 0.4 J/cm², respectivamente. Linhas sólidas representam aproximações exponenciais. 98
- Figura 7.16 - Representação esquemática do cloreto do complexo Ir(III) (N,N-trans-[Ir-(1-benzil-4-(2,4-difluorofenil)-1,2,3-triazol)₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)]⁺).⁶⁰ 99
- Figura 7.17 - Representação esquemática do complexo [Ir(bdfbt)₂(dmbp)]⁺ como obtido por DRX em monocristal em que o contraíon é o (BF₄)⁻ (esquerda),⁶⁰ e por cálculo PBE0/LANL2DZ/6-31G**/6-31++G DFT considerando-se DCM como meio dielétrico e cloreto como contraíon (direita). 100
- Figura 7.18 - Tempo de vida de fotoluminescência em temperatura ambiente do complexo [Ir(bdfbt)₂(dmbp)]⁺ em soluções de DCM e DMSO (10^{-5} M), e da amostra Ir-C:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ - 2.5×10^{-2} mol/dm³, obtidos em vácuo e comprimento de onda de excitação de 405 nm. Em detalhe apresentam-se os decaimentos na janela de tempo em que o complexo incorporado na matriz apresenta decaimento monoexponencial da fotoluminescência (< 6 μs). 103
- Figura 7.19 - Espectro de emissão à temperatura ambiente do complexo [Ir(bdfbt)₂(dmbp)]⁺ em DCM, DMSO, e na matriz Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ quando excitado à 370 nm. 105
- Figura 7.20 - Espectro de absorção UV-vis do complexo [Ir(bdfbt)₂(dmbp)]⁺ em DCM (linha sólida em preto) em comparação às transições verticais calculadas por DFT/TDDFT com os funcionais B3LYP (a) e PBE0 (b) (bases LANL2DZ/6-31G**/6-31++G), considerando-se a constante dielétrica do DCM ($\epsilon = 8.9$), e cloreto como contraíon. A simulação do espectro foi obtida a partir da convolução das 240 primeiras transições verticais (120 singletos e 120 tripletos) com Gaussianas de largura 0.2 eV. Por não terem sido calculados valores de força de

oscilador das transições para os estados tripleto, estas são representadas por barras abaixo da linha de base do espectro. 107

Figura 7.21 - Espectro de absorção UV-vis do cloreto do complexo de Ir(III) em DCM (10^{-5} M) em comparação com espectro simulado por TDDFT em sem a presença do contraíon em (a) vácuo e (b) DCM, e em DCM na presença do (c) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e (d) Cl^- como contraíons. Barras verticais representam as transições verticais singleto-singleto e singleto-triplete enquanto o espectro simulado é composto pela soma das transições convoluídas por Gaussianas de largura 0.2 eV. Detalhe da Figura 7.21d apresenta o desvio entre experimental e transições calculadas nas configurações indicadas. 109

Figura 7.22 - Representação esquemática da distribuição eletrônica do HOMO (à esquerda) e LUMO (à direita) do cloreto do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfbt})_2(\text{dmbp})]^+$ em DCM. 113

Figura 7.23 - Comprimento de onda da transição vertical $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1$ sem contraíon e com Cl^- e $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ como contraíons, em função da constante dielétrica, calculadas por TDDFT. Acima estão indicados os meios correspondentes à cada constante dielétrica. 114

Figura 7.24 - Espectro de absorção do cloreto do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfbt})_2(\text{dmbp})]^+$ em DCM e DMSO (acima) e respectivas deconvoluções em 3 gaussianas (abaixo). 114

Figura 7.25 - Absorbância UV-vis do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfbt})_2(\text{dmbp})]^+$ na matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ (2.5×10^{-2} mol/dm³) e em DCM, e da matriz pura. Para efeitos de comparação, a absorbância do complexo em DCM foi multiplicada por um fator de dez. Dados de absorbância do complexo na matriz acima de 330 nm não são consideráveis devido a absorção total do feixe de prova. 115

Figura 7.26 - Espectro de absorbância da matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ pura e incorporada com o complexo $[\text{Ir}(\text{bdfbt})_2(\text{dmbp})]^+$ em concentrações 5.0×10^{-4} , 5.0×10^{-3} e 2.5×10^{-2} mol/dm³. 116

Figura 7.27 - Espectros de absorção e excitação (com emissão monitorada a 510 nm) da amostra Ir-C: $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ - 2.5×10^{-2} mol/dm³. O espectro de excitação foi reescalado para facilitar a comparação com o espectro de absorção em baixas energias ($\lambda > 360$ nm). 117

Figura 7.28 - a) Espectro de excitação do complexo na matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ (monitorando-se emissão em 510 nm) em comparação com a simulação do espectro formado por três gaussianas; b) Comparação com transições calculadas por TDDFT em meio dielétrico de $\epsilon = 15.6$ sem contraíon, (c) com Cl^- e (d) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ como contraíon, considerando transições em $\lambda > 330$ nm. Barras em vermelho indicam o centro das transições experimentais, barras em preto indicam as transições singleto e barras em azul indicam as transições tripleto. Embora os valores de força de oscilador não

tenham sido calculados para as transições tripleto, estes foram redefinidos como 0.1 de modo que estas transições pudessem ser representadas no gráfico. A linha vertical atravessando o espectro (a) em 350 nm separa a região consistente com a difusão de éxcitons (à esquerda do espectro) da região em que as bandas são formadas predominantemente por éxcitons aprisionados no complexo (à direita do espectro). 119

LISTA DE TABELAS

Tabela 7.1 - Concentrações de R6G nas matrizes R6G:SiO ₂ e R6G:Ph _{0.17} SiO _{1.915} , e em solventes e matrizes comparativas, rendimento quântico absoluto, tempo de vida de emissão e cálculo do ângulo médio entre os momentos de dipolos dos dímeros.	89
Tabela 7.2 - Concentrações de R6G nas matrizes R6G:Si _{0.86} Al _{0.14} Na _{0.14} O ₂ e R6G:Si _{0.90} Al _{0.10} Na _{0.10} O ₂ , rendimento quântico absoluto, tempo de vida do estado excitado e cálculo do ângulo médio entre os momentos de dipolos dos dímeros.....	93
Tabela 7.3 - Comprimento de onda da emissão laser máxima, largura de banda (antes e após fotodegradação), meia vida de intensidade de emissão laser e parâmetros de ajuste exponencial para as amostras estudadas.....	95
Tabela 7.4 - Distância, ângulo e torção de ligações selecionadas obtidos por DRX em monocristal em que o contraíon é o (BF ₄) ⁻ (esquerda), ⁶³ e por cálculo PBE0/LANL2DZ/6-31G**/6-31++G DFT considerando-se DCM como meio dielétrico e cloreto como contraíon (direita). Indicação dos átomos na Figura 7.17.	100
Tabela 7.5 - Densidades molares, máximos de emissão, tempos de vida de emissão e rendimento quânticos de emissão do complexo [Ir(bdfft) ₂ (dmbp)] ⁺ incorporado nas matrizes sódio aluminosilicato e nas soluções de DCM e DMSO (10 ⁻⁵ M).	103
Tabela 7.6 - Transições verticais calculadas por TDDFT sob diferentes condições, separadas em regiões de menor (460 > λ > 330 nm), intermediária (330 > λ > 280 nm) e maior energia (280 > λ > 225 nm).	112
Tabela 7.7 - Estados excitados em λ > 330 nm do complexo de Ir(III) no meio dielétrico ε = 15.6 sem contraíon, e com o Cl ⁻ e o [Al(OH) ₄] ⁻ como contraíon.	120

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	METODOLOGIA SOL-GEL.....	27
3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	35
3.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	36
3.1.1	Princípios físicos.....	36
3.2	Adsorção de Nitrogênio.....	38
4	PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DOS CENTROS EMISSORES.....	41
4.1	Estados eletrônicos dos centros emissores e processos de transferência de energia intramolecular	41
4.1.1	Absorção	43
4.1.2	Relaxação Vibracional (RV).....	45
4.1.3	Conversão Interna (CI)	46
4.1.4	Cruzamento intersistema e o acoplamento spin-órbita.....	47
4.1.5	Luminescência.....	47
4.2	Processos de transferência de energia intermolecular	50
4.2.1	Transferência radiativa	51
4.2.2	Transferência ressonante não radiativa (Mecanismo de Förster) ¹⁰¹	51
4.2.3	Transferência de éxciton (acoplamento forte)	53
4.2.4	Desativação por oxigênio tripleto.....	55
4.2.5	Difusão de éxcitons na matriz.....	55
4.3	Corantes orgânicos.....	56
4.3.1	O Corante R6G e os processos de fotodegradação	57
4.4	Complexos de Irídio (III).....	59
5	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)	63
6	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA.....	67

6.1	Preparação das matrizes sílica e sódio aluminosilicato	67
6.2	Preparação das amostras incorporadas com o corante R6G.....	68
6.3	Preparação das amostras incorporadas com o complexo de Irídio	69
6.4	RMN de estado sólido	70
6.5	Caracterização fotofísica e experimentos laser.....	71
6.6	Cálculos de teoria do funcional de densidade.....	73
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
7.1	Caracterização estrutural das matrizes	75
7.1.1	Xerogéis de sílica.....	75
7.1.2	Vidros sódio aluminosilicato.....	81
7.2	Estudo das propriedades fotofísicas da Rodamina 6G (R6G) incorporada em matrizes mesoporosas.....	84
7.2.1	R6G incorporada em xerogéis de sílica	85
7.2.2	R6G incorporada em vidros sódio aluminosilicato	91
7.2.3	Estudo comparativo da ação laser e fotoestabilidade	94
7.3	Estudo das propriedades fotofísicas do complexo de Irídio(III) incorporado em vidros sódio aluminosilicato	98
8	CONCLUSÕES.....	121
	REFERÊNCIAS	125
	APÊNDICES.....	143

1 INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades fotoquímicas e fotofísicas de novos materiais luminescentes baseados em emissores orgânicos ou organometálicos é de grande interesse em pesquisa básica e aplicada.¹⁻⁵ Dentre os emissores, os corantes orgânicos e complexos ciclometálicos de Irídio (III) estão entre os mais atrativos.⁶ Estas espécies possuem alta seção de choque de absorção ($\epsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), alto rendimento quântico ($\Phi = 10 - 99\%$) e a possibilidade de sintonia de emissão em todo o espectro visível e infravermelho, dependendo dos grupos orgânicos ligantes.⁶⁻⁹ Os corantes orgânicos são, em geral, hidrocarbonetos associados por ligações insaturadas conjugadas, capazes de absorver e emitir luz na região do visível a partir de transições do tipo singleto-singleto, ou seja, permitidas por paridade.¹⁰ Isto implica sobretudo em altas taxas de transição radiativa ($k_r \sim 10^8$),¹¹ o que os tornam interessantes espécies ativas em várias aplicações ópticas, como em lasers sintonizáveis de corante,¹²⁻¹⁴ LEDs orgânicos,¹⁵ sensores biológicos,^{16,17} dispositivos integrados e fotônica.^{2,18}

Os complexos de Irídio (III) projetados para aplicações ópticas são comumente formados pelo metal trivalente ($5d^6$) hexa-coordenado à três ligantes ciclometálicos bidentados, como os bipyridina, fenil-piridina, fenantrolina, fenil-imidazol, β -dicetonas, entre outros.^{19,20} Quando absorvem luz, estes complexos passam por processos de relaxação dos estados excitados singleto para estados excitados tripleto de menor energia, que então decaem radiativamente ao estado fundamental singleto.²¹ Estes processos de relaxação, em princípio proibidos por conservação de paridade, tornam-se altamente prováveis como consequência do acoplamento spin-órbita decorrente da presença do metal.²² Uma vez que a extensão do acoplamento spin-órbita é proporcional ao número atômico, complexos ciclometálicos de Irídio (III) têm demonstrado, entre os metais de transição, a melhor relação entre viabilidade de síntese e maior probabilidade de transferência interna entre os estados com emissão radiativa.^{7,23} Estes fatores fazem dos complexos de Irídio (III) centros luminescentes ideais em eletro-óptica, como no caso de OLEDs^{24,25} ou dos dispositivos do tipo células eletroquímicas emissoras de luz (em inglês, "*Light-Emitting Electrochemical Cells*", LECs),^{5,6} em que processos de excitação das moléculas envolvem a

absorção de éxcitons tripleto.^{7,24,25} Além disso, estes complexos são interessantes como marcadores moleculares e sensores de gás,^{26,27} como fotossensibilizadores em células solares,^{28,29} em detecção de eletroquimiluminescência,^{30,31} e em fotocatalise.^{32,33}

Embora os centros luminescentes supracitados possuam propriedades ópticas extremamente atrativas, ainda existe uma série de dificuldades a serem contornadas para se obter maior eficiência e durabilidade dessas espécies. Por exemplo, a agregação de centros luminescentes ou a presença de espécies supressoras entre os emissores, proporcionam a troca de energia entre estados excitados de diferentes espécies, resultando na supressão da luminescência.^{34,35} Essas limitações podem ser mitigadas, e as propriedades ópticas podem ser potencializadas, quando esses centros luminescentes são inseridos em matrizes hospedeiras.³⁶ Portanto, a matriz hospedeira influencia fortemente as propriedades dos dispositivos, como termo- e foto-estabilidade, eficiência de luminescência, tempo de início de funcionamento de um dispositivo eletro-óptico, entre outras propriedades.^{34,37-39} Além disso, é muito mais conveniente, do ponto de vista de aplicações práticas, que o dispositivo luminescente esteja em estado sólido.

De maneira geral, uma matriz hospedeira apropriada deve prover uma estrutura sólida capaz de encapsular o emissor, prevenindo agregação molecular e evitando processos de migração de espécies responsáveis pela sua degradação ou desativação dos seus estados excitados.^{1,14,40-43} Este problema tem sido abordado através da dispersão destes emissores em matrizes poliméricas,^{39,44,45} em argilas multicamadas,^{46,47} ou por sol-gel, em processos de auto montagem de micro- e nano-partículas,^{27,43,48,49} por dissolução no sol e posterior condensação do material híbrido,^{1,43,50} por impregnação úmida em matrizes mesoporosas,⁵¹⁻⁵⁴ ou por processos de funcionalização da matriz e posterior ligação covalente do centro luminescente.^{27,33,52,55} Alternativamente, pesquisadores têm se dedicado a modificar os grupos formadores dos corantes ou dos grupos substituintes dos ligantes dos complexos que atuam como espaçadores moleculares,^{8,35,56,57} como agentes polimerizantes,^{14,58} e/ou como grupos transportadores de carga.⁵⁹ Dessa maneira, é possível obter o material emissor em estado sólido sem necessariamente a presença de uma matriz hospedeira.

Embora grandes avanços sejam notados, todas as estratégias de obtenção do material luminescente em estado sólido possuem dificuldades técnicas associadas. Por exemplo, nos processos de uma etapa e de automontagem, é necessário que a reação ocorra em condições brandas, de modo a evitar a decomposição da molécula emissora. Além disso, o corante ou complexo deve ter boa solubilidade no solvente em que a reação ocorre, e que haja afinidade química destes com os mesoambientes formados após a condensação.^{38, 43-45} A imobilização permanente dos complexos nos materiais mesoporosos, mediante ligações covalentes, é frequentemente acompanhada de difíceis ou tediosas etapas de síntese.^{27,52} A preparação de ligantes específicos, contendo grupos auxiliares com determinadas atribuições é igualmente acompanhada de laboriosas etapas de síntese orgânica.^{35,56,59}

Visando minimizar as complicações apresentadas em obter materiais luminescentes contendo emissores orgânicos ou organometálicos, o nosso grupo de pesquisa têm se dedicado a desenvolver sistemas hóspede/hospedeiro em materiais mesoporosos preparados por metodologia sol-gel. Demonstramos recentemente a preparação de micropartículas mesoporosas do tipo MCM-41 preparadas por automontagem na presença de um surfactante metálico de Irídio (III)⁴³ e de vidros mesoporosos aluminofosfato dopados com o corante Rodamina 6G (R6G).⁵⁴ Ambos os materiais apresentaram alto grau de dispersão molecular dos emissores. No primeiro caso, o processo de dispersão foi atribuído ao mecanismo de formação da partícula e à afinidade química entre o surfactante e grupos polares formados na matriz silicato. No segundo caso, esta dispersão foi atribuída a interação eletrostática entre as moléculas catiônicas do corante e os sítios $(\text{AlO}_4)^-$ da rede aluminofosfato, inibindo o empilhamento dos grupos aromáticos do corante.⁵⁴

Com o intuito de apresentar métodos alternativos de incorporação de centros luminescentes em matrizes de estado sólido, e aprimorar o estudo destes sistemas, o corante R6G e um complexo de Irídio (III) foram incorporados em matrizes mesoporosas preparadas por metodologia sol-gel. A R6G é um corante catiônico do tipo Xanteno emissor no vermelho que possui alto rendimento quântico (97% em solução diluída de etanol).⁶⁰ Trata-se de um dos corantes mais populares utilizados nas aplicações supracitadas, porém, apresenta alta tendência de formar agregados em meios polares, o que pode comprometer fortemente suas propriedades

luminescentes.¹⁰ A dispersão do corante orgânico R6G foi realizada por duas estratégias:

i) em xerogéis de sílica, sendo um inorgânico puro e um modificado com grupos aromáticos; Os xerogéis silicato foram preparados na presença de um líquido iônico, responsável pela formação dos mesoporos e pela ação catalítica na reação de hidrólise e condensação da rede silicato.⁶¹ Este procedimento resulta em uma rede sílica mais completa, com menor presença de grupos siloxil, o que reduz a polaridade da superfície dos poros e diminui a tendência de formação de agregados de R6G. Os grupos aromáticos presentes na matriz silicato modificada, além de garantir um ambiente químico ainda mais apolar nos mesoporos, tendem a acoplar aos corantes, de modo a espaçá-los, o que supostamente reduz ainda mais a tendência de agregação do corante e aumenta sua capacidade de incorporação e retenção na matriz quando dopada a partir do método de impregnação úmida.

ii) em vidros mesoporosos sódio aluminosilicato; Os vidros sódio aluminosilicato possuem em sua estrutura sítios aluminato aniônicos ($[AlO_4]^-$) diluídos em sítios silicato neutros (SiO_4). O balanço de carga dos sítios aluminato é realizado por íons de sódio, que possuem certa mobilidade na rede em temperatura ambiente.⁶² O processo de incorporação da R6G nesses vidros é realizado a partir da troca iônica com o sódio, de maneira que as moléculas do corante passam a coordenar os sítios aluminato. Uma tentativa de melhorar a dispersão molecular dos emissores na incorporação por troca iônica foi realizada através da variação da composição do vidro sódio aluminosilicato, de modo a reduzir a densidade de sítios aluminato. Visto que a R6G sofre forte tendência de agregação, a R6G foi incorporada em vidros com relação $Si/Al = 6$ e 9 . Após a preparação e caracterização, os resultados espectroscópicos foram interpretados de acordo com a teoria do éxciton. Dessa maneira, pôde-se compreender a influência das matrizes na formação de agregados e relacioná-la as propriedades de performance óptica e de fotoestabilidade desses materiais.

Para a incorporação do complexo de Irídio (III), utilizou-se o complexo ciclometálico cloreto de Ir(III) (N,N -trans-[Ir-(1-benzil-4-(2,4-difluorofenil)-1,2,3-triazol)₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)]⁺). Esse complexo, recentemente sintetizado no grupo da Prof. Luisa De Cola, pelo Dr. J. M. Fernandez-Hernandez – da

Universidade de Münster, Alemanha,⁶³ é estabelecido como um dos complexos de Irídio(III) mais promissores para emissão no verde/azul, com alto rendimento quântico e excelentes propriedades eletro-ópticas.^{43,63} A dispersão do complexo de Irídio (III) foi realizada somente por troca iônica nas matrizes sódio aluminosilicato. Os complexos de Irídio (III), por terem suas propriedades fotofísicas menos comprometidas por processos de agregação que os corantes,³⁴ foram incorporados em matrizes com relação Si/Al = 2, 6 e 9. As propriedades fotofísicas do complexo em solução e na matriz foram interpretadas por meio da teoria do funcional de densidade (em inglês, “*Density Functional Theory*”, DFT). Para este objetivo, foi dado ênfase às mudanças de estrutura eletrônica do complexo provocada pela influência de distintos ambientes em que este se encontra.

Resumidamente, este trabalho foi desenvolvido seguindo as seguintes etapas:

- i) Planejamento do sistema centro emissor/matriz hospedeira de modo a controlar a dispersão molecular do primeiro e obter materiais ópticos de alto desempenho;
- ii) Preparação e caracterização estrutural das matrizes através de técnicas como adsorção de nitrogênio e RMN de alta resolução em estado sólido;
- iii) Caracterização eletrônica do corante e do complexo por espectroscopia em estado estacionário e resolvida no tempo;
- iv) Estudo da ação laser e fotoestabilidade das matrizes dopadas com a R6G;
- v) Interpretação dos resultados, tanto do ponto de vista da estrutura eletrônica quanto da estrutura molecular;
- vi) Contribuição com modelos aplicados ao sistema interagente centro emissor/ matriz hospedeira a partir do desenvolvimento de métodos teóricos baseados na teoria do funcional de densidade.

2 METODOLOGIA SOL-GEL

A síntese via sol-gel é, em geral, caracterizada pela formação de redes óxidas de metais ou semimetais (SiO_2 , TiO_2 , entre outras) a partir da polimerização de sais ou alcóxidos destes metais em solução aquosa/etanólica ácida ou básica.^{64,65} Na etapa inicial das reações as unidades que sofrem polimerização assumem dimensões de partículas coloidais no fluido (entre 1 e 100 nm), denominado como *sol*.⁶⁶ No decorrer da reação partículas continuam a serem formadas e passam a se agregar ou se interconectar, formando então uma solução viscosa contendo partículas ou estruturas sólidas que aprisionam a fase líquida em seus interstícios. Essa fase é denominada *gel*, e pode ser classificada por estruturas lamelares organizadas, cadeias poliméricas formadas por ligações covalentes, cadeias poliméricas formadas por agregação física, ou material particulado.⁶⁶

Os primeiros trabalhos utilizando a metodologia sol-gel na preparação de materiais vítreos e cerâmicos foram apresentados em meados do século IX por Ebelmen e Graham. Eles observaram que a hidrólise do tetraetoxisilano (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) em condições ácidas resultava em sílica (SiO_2) com estrutura amorfa.⁶⁶ Esses trabalhos demonstraram a possibilidade de puxar fibras a partir de soluções viscosas, da fabricação de monólitos e de material particulado.⁶⁶ Entretanto, era necessário realizar a secagem desses materiais em longos tempos (da ordem de anos!) para que um material com boas propriedades mecânicas e microestruturais fosse obtido, o que provocou um certo desinteresse pela técnica naquela época.⁶⁶ Aproximadamente 100 anos depois, Roy e colaboradores reconheceram o potencial da técnica para se obter géis coloidais com alto grau de homogeneidade e preparar novas cerâmicas de óxidos (envolvendo Al, Si, Ti, Zr, entre outros).⁶⁷⁻⁷¹ Simultaneamente, a metodologia foi desenvolvida para a obtenção de micropartículas de sílica, o que resultou na obtenção das partículas esféricas de Stober.^{72,73} Atualmente, a tecnologia é utilizada em todas as fronteiras da ciência de materiais, como na produção de fibras, cerâmicas, filmes finos, compósitos, nanopartículas, peneiras moleculares, vidros mesoporosos, dentre outros. Tamanho interesse se deve a possibilidade de obtenção de materiais a baixas temperaturas e alto grau de homogeneidade e pureza, o que permite a síntese de materiais com

refinado controle de composição e microestrutura, e em composições que seriam inviáveis por reações de estado sólido.⁶⁴

Neste trabalho a metodologia sol-gel foi empregada para preparar matrizes sílica, sílica modificada com grupos aromáticos, e sódio aluminosilicato. A sílica é certamente o sistema mais estudado.⁶⁴ Em uma preparação típica um precursor alcóxi-silano é adicionado a uma solução aquosa/etanólica ácida ou básica, em temperaturas que variam entre 10 e 100° C. O etanol é responsável por reduzir a taxa da reação de hidrólise do alcóxido e aumentar sua miscibilidade na solução.⁶⁴ Além do TEOS, o tetrametoxisilano (TMS, Si(OCH₃)₄) está entre os alcóxi-silanos mais populares.⁶⁴ Nesta solução acontecem dois tipos de reações subsequentes, a hidrólise e a condensação. A hidrólise dos alcóxi-silanos em presença de água é caracterizada pela substituição dos alcóxils por grupos hidroxila:

em que R representa um grupo alquila.⁶⁴

Esta reação provê silanos “ativos” para a polimerização em baixa temperatura, em que o processo de condensação ocorre formando água ou álcool:

Estas reações podem ser catalisadas na presença de ácidos ou bases, entretanto, não há um consenso absoluto sobre os mecanismos das reações sob ambas as condições catalíticas.⁶⁴ Espera-se que a hidrólise em condições básicas ocorra por ataque nucleofílico do íon hidróxido no silício positivamente carregado, gerando uma unidade intermediária pentacoordenada no metal (Eq. (2.3)), como descrito pela equação abaixo.^{64,65}

Neste estado intermediário, um ligante alcóxido adquire maior densidade eletrônica e é descoordenado do metal, sendo então neutralizado via ligação de hidrogênio com moléculas do solvente.^{64,65} Uma vez que o grupo hidroxila tem menor caráter de doador de elétrons que os grupos alcóxil, a medida que o processo de hidrólise ocorre o metal torna-se cada vez mais positivamente carregado. Portanto, neste

caso espera-se que o processo de hidrólise torne-se mais favorável a medida que cada ligante é substituído por uma hidroxila, levando a um sistema com alto grau de interconectividade em uma rede cíclica.⁶⁴ Em condições ácidas, espera-se que o processo de hidrólise ocorra por associação eletrofílica do íon H^+ com um dos ligantes do alcóxido (Eq.(2.4)).⁶⁴

Neste caso, os grupos alcóxils têm maior caráter elétron-doador que hidroxilas, sugerindo que os processos de hidrólise subsequentes devem ocorrer em menor taxa de reatividade que a anterior. Entretanto, estudos mostram que essa tendência é contrária quando a reação ocorre em excesso de água.⁶⁴

Embora as reações acima sejam escritas de uma maneira simplificada, existem inúmeras variáveis e sub-reações envolvidas neste processo. No decorrer das reações no processo sol-gel aparecem espécies intermediárias de diferentes tamanhos e composições.⁶⁴ Além disso, várias rotas não aquosas têm sido desenvolvidas.^{74,75} Dessa maneira, a taxa de reatividade de cada etapa irá variar com o tipo e concentração do agente catalítico, da natureza dos ligantes do precursor sílica, dos processos de difusão molecular, dentre outros.⁶⁴ O entendimento a nível molecular da processamento sol-gel implica em um maior controle das propriedades do material final obtido. Os mecanismos envolvidos na hidrólise e condensação são discutidos em detalhes na referencia [65] sob diversas condições, porém vários deles têm interpretações ambíguas. A partir de observações empíricas, A. McCormick resumizou uma lista das propriedades da metodologia sol-gel a partir das condições iniciais:⁶⁴

- i) Aumentando-se a razão molar de H_2O /alcoxi-silano diminui-se o peso molecular das unidades poliméricas intermediárias.
- ii) Aumentando-se a concentração do alcoxi-silano na solução aumenta-se o peso molecular das espécies intermediárias e o grau médio de polimerização do gel.
- iii) Aumentando-se a concentração de agentes catalíticos aumenta-se a taxa de formação do gel mas ocorre a diminuição do tamanho da cadeia polimérica das espécies intermediárias.

- iv) Aumentando-se o tamanho molecular do álcool diminui-se a extensão da reação de polimerização na fase de sol.
- v) O uso de agentes catalíticos ácidos resulta em um gel com alto grau de polimerização e interconectividade em sua rede, enquanto o uso de agentes básicos resulta na formação de materiais particulados.

O processamento sol-gel pode ocorrer após deposição em um substrato, o que gera os filmes finos porosos ou densos, dependendo do tratamento térmico realizado. Os processos de precipitação a partir do *sol* geram os mais diversos tipos de materiais particulados. Os materiais monolíticos obtidos a partir da metodologia sol-gel são classificados segundo o tratamento térmico realizado no *gel*. Estes são denominados xerogéis, aerogéis, vidros, cerâmicas, ou vitrocerâmicas, que podem ser porosas ou densas. O xerogel é obtido a partir da evaporação branda dos subprodutos e solventes presente nos interstícios da rede formada. Este procedimento ocorre entre 100 e 180 °C, em que a água adsorvida nos poros é completamente retirada.⁶⁶ O aerogel é obtido a partir da evaporação destes sob condições termodinâmicas supercríticas.⁶⁶ Um tratamento térmico mais rigoroso (entre 500 e 800 °C) nos xerogéis resulta na retirada de grupos orgânicos de maior peso molecular e grupos hidroxilas, o que gera o denominado gel estabilizado, ou material vítreo.⁶⁶ Os materiais vítreos e cerâmicos são obtidos a partir do tratamento térmico do material imediatamente abaixo e acima, respectivamente, da temperatura de transição vítrea da composição, enquanto a vitrocerâmica é o caso intermediário entre os materiais precedentes. O tratamento térmico ainda mais rigoroso (entre 1000 e 1500 °C) destes materiais provoca o colapso dos seus poros, o que resulta nos materiais densos.⁶⁶ Neste trabalho foram sintetizados materiais do tipo xerogéis, com cadeias poliméricas formadas por ligações covalentes estendidas a longas cadeias. Esses materiais são obtidos quando há, entre outros fatores, um intenso e homogêneo processo de mistura molecular entre as unidades hidrolisadas e inicialmente polimerizadas.⁶⁴

As sílicas organo-modificadas, conhecidas como ORMOSIL (acrônimo do inglês "*Organically Modified Silicate*") são preparadas de uma maneira similar à sílica puramente inorgânica, exceto que em adição ao precursor ortosilicato é adicionado um precursor organo-modificado à solução inicial.⁶⁴ Este precursor adicional deve conter ao menos uma unidade alcóxi (R-OSi), responsável pela hidrólise e

condensação da unidade modificadora organometálica. A incorporação de um grupo orgânico adicional à rede formada depende da estabilidade da ligação metal-carbono nas condições das reações do processamento sol-gel.⁴ No caso da sílica, esta ligação é suficientemente estável em condições amenas, como nas empregadas neste trabalho.⁴

Vários precursores organosilicatos são utilizados na preparação desses materiais, sendo muitos deles comerciais. Alguns dos mais comuns são o metil-trimetoxisilano (MTMS, $MeSi(OMe)_3$), fenil-trietoxisilano (FTES, $C_6H_5Si(OEt)_3$), 3-aminopropil-trimethoxisilano (AMPTMS, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH_2$).^{65,76} A adição de grupos orgânicos na rede sílica incorpora diversas funcionalidades ao material final, o que permite o uso desses materiais em diversas aplicações, como sensores de pH,⁷⁷ biosensores⁷⁸ ou películas antireflectivas.⁷⁹ Porém, com a adição de um precursor organo-silanol podem surgir problemas de miscibilidade entre os precursores e o meio em que as reações ocorrem.⁶⁵ Isto porque vários grupos constituintes dos precursores organo-silicatos são hidrofóbicos, como os grupos fenil e alquila, o que torna estes precursores pouco miscíveis em água ou etanol.⁶⁵ A baixa miscibilidade dos precursores com o solvente utilizado pode levar a materiais que apresentam segregação de fase ou baixa homogeneidade molecular. A maneira encontrada neste trabalho para minimizar estes problemas foi adicionar à solução inicial espécies com propriedades anfífilas, responsáveis por intermediar a conjugação entre os grupos hidrofóbicos e hidrofílicos (ver resultados e discussão no cap. 8).

Outra dificuldade na preparação dos ORMOSILs vêm do fato dos precursores organo-modificados apresentarem menor número de sítios passíveis de hidrólise. Como consequência, o processamento sol-gel pode ocorrer com baixas taxas de hidrólise e condensação, de modo que a condensação completa da rede sílica pode não ocorrer (ou ocorrer em tempos muito longos).^{65,80} Isto pode levar a materiais finais com baixa estabilidade química e mecânica, e que apresentam sítios indesejáveis (como o hidroxila) ou outras propriedades que não a desejada.⁸⁰ Este problema pode ser minimizado pela adição de agentes catalíticos e da realização de tratamentos térmicos. Com a presença de grupos orgânicos na rede, o tratamento térmico limita-se a baixas temperaturas (no máximo da ordem 200 °C).

Recentemente observou-se que determinados líquidos iônicos possuem uma forte ação catalítica na obtenção de sílicas por sol-gel.⁶¹ Líquido iônico é o termo utilizado para sais que apresentam baixo ponto de fusão ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Neste trabalho foi utilizado o líquido iônico 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato (BuMelm^+ , $(\text{BF}_4)^-$), ilustrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Representação esquemática do líquido iônico 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato (BuMelm^+ , BF_4^-).

As propriedades catalíticas do líquido iônico podem ser associadas tanto aos cátions quanto aos ânions. No primeiro caso, o grupo imidazólio pode agir como um ácido de Bronsted acelerando o processo de hidrólise do precursor sílica, como ilustrado na Figura 2.2. Simultaneamente, o ânion do líquido iônico age como uma base de Lewis no processo de condensação, como representado na Figura 2.3. Adicionalmente, a reação entre o ânion BF_4^- e água pode formar ácido fluorobórico, um agente catalítico especial, que atua tanto na reação como agente catalítico ácido (através do cátion H^+) como básico (através do ânion F^-).

Figura 2.2 - Mecanismo sugerido de hidrólise do precursor alcóxi-silano sob ação catalítica do líquido iônico 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato devido ao seu cátion.⁶¹

Figura 2.3 - Mecanismo sugerido de hidrólise do precursor alcóxi-silano sob ação catalítica do líquido iônico 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato devido ao seu ânion.⁶¹

Neste caso, a rede sílica formada confina o líquido iônico em seus interstícios, formando canais na rede, o que é chamado de ionogel.⁸¹ Após a retirada do líquido iônico, por exemplo através de lavagem em solventes miscíveis com o líquido iônico, é obtido o material mesoporoso, ou xerogel.⁸² O controle do tamanho dos poros pode ser obtido a partir da escolha do líquido iônico e de sua concentração molar na solução.⁸²

Além dos silicatos, sistemas multicomponentes podem ser preparados via rota de síntese sol-gel. Entretanto, deve-se lidar com possíveis complicações originárias da presença de precursores na solução que apresentam diferentes taxas de reatividade.⁸³⁻⁸⁵ Em alguns casos é difícil desenvolver rotas de síntese em que são preparados sistemas homogêneos ausentes de segregação de fase e cristalização.⁸³⁻⁸⁵ Em particular, o sistema binário alumino-silicato preparado a partir de precursores “convencionais” apresenta esta característica, o que inviabilizaria a preparação de vidros com alta concentração de alumínio.⁸³⁻⁸⁵ Uma proposta de contornar esse problema é a utilização de um precursor sílica pré-hidrolisado.⁸³ Outra proposta, desenvolvida no grupo de pesquisa do prof. Dr. Hellmut Eckert, é a utilização de um precursor alumínio que possui ligantes de maiores dimensões, o que reduz sua taxa de hidrólise em comparação ao precursor sílica.⁸³ Com a combinação dos precursores TEOS, lactato de alumínio e acetato de sódio, e fazendo um controle rigoroso das condições da reação (como pH, tipo e quantidade de solvente) a partir do monitoramento da transição de fase sol-gel-vidro via RMN de alta resolução, foi possível preparar vidros sódio-aluminosilicato mesoporosos em um amplo intervalo de composição $(NaAlO_2)_x - (SiO_2)_{1-x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.66$).⁸³

3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Para uma correta descrição do ambiente químico em que a molécula emissora se encontra, é fundamental realizar a caracterização estrutural nas matrizes hospedeiras em escala molecular e mesoscópica. Estes aspectos são relevantes, por exemplo, quanto à descrição da conformação molecular, do estado de agregação, e da estrutura eletrônica dos emissores.

Diferentemente de sólidos cristalinos, estas matrizes são não-periódicas em escala molecular ou mesoscópica, o que inviabiliza sua completa caracterização por técnicas de difração.⁸⁶ Neste sentido, técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução aplicadas em sólidos têm se mostrado poderosas ferramentas na caracterização de estruturas amorfas a curto e médio alcance.⁸⁶⁻⁸⁸ Por ser uma metodologia intrinsecamente seletiva e quantitativa, pode-se determinar a coordenação de 1º e 2º vizinhos de observáveis específicos, bem como suas distribuições espaciais. Neste trabalho, o ambiente químico dos isótopos ^1H , ^{29}Si , ^{23}Na e ^{27}Al foram investigados por RMN de alta resolução em estado sólido, proporcionando uma descrição detalhada da rede dos xerogéis sílica pura e organo-modificada, e dos vidros sódio aluminosilicato.

Quanto à porosidade das matrizes, ou seja, sua estrutura em meso e microescala, o experimento de sorção de gases inertes combinado a modelos de condensação do gás em sólidos têm se mostrado ser a técnica mais apropriada, e amplamente utilizada.⁸⁹⁻⁹¹ Nesta, é possível identificar o tipo de porosidade do material, determinar sua área superficial e estimar a sua distribuição de tamanho de poros.

3.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

3.1.1 Princípios físicos

A propriedade de spin dos elétrons foi demonstrada experimentalmente por Stern-Gerlach (Frankfurt, 1922)⁹² e sua interpretação foi primeiramente proposta por G. Uhlenbeck e S. Goudsmit, em 1925.⁹³ Em 1927, Dirac demonstrou que o spin é obtido da solução da equação de Schrödinger considerando termos relativísticos na energia (equação de Fermi-Dirac).⁹³ Em 1937 Rabi e colaboradores redefiniram métodos de avaliação do spin de núcleos introduzindo campo magnético dependente do tempo aplicado em um feixe de sais de lítio, o que se tornou a base da ressonância magnética nuclear.⁹⁴

O experimento de RMN é realizado a partir da formação de magnetização longitudinal na amostra sob influência de um campo magnético intenso, homogêneo e estático, seguido da formação de magnetização transversal a partir de um pulso eletromagnético aplicado na amostra, e da observação do decaimento da magnetização transversal do conjunto de um determinado isótopo em frequência de precessão característica, próxima da frequência de Larmor.¹⁾ Do decaimento da magnetização no tempo é realizada uma transformada de Fourier, que permite separar várias componentes de frequência em picos. O deslocamento da frequência de precessão em relação à frequência natural do núcleo “nu” depende das interações internas sofridas por este. As mais relevantes para este trabalho são o deslocamento químico, o acoplamento do tipo dipolo-dipolo e a interação de quadrupolo.⁹⁵

A interação de deslocamento químico é causada por um campo induzido pelos elétrons próximos do núcleo na presença de um campo magnético externo, produzindo um “campo adicional” ao aplicado, alterando levemente a frequência de precessão do momento magnético do núcleo. Esse campo adicional é gerado de

¹⁾ Frequência em que precessiona o momento magnético do núcleo em torno de B_0 , dada por $\omega_0 = -\gamma_N B_0$, em que γ_N é o fator giromagnético característico do núcleo e B_0 é o campo magnético externo.

acordo com a lei de Lenz, de modo que é reduzida a frequência de precessão do momento magnético do núcleo quanto maior for a densidade eletrônica na sua vizinhança.⁹⁵ O deslocamento de frequência devido ao deslocamento químico pode ser escrito como:⁹⁶

$$\delta = \delta_{iso} + \frac{1}{2} \Delta_{CS} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{CS} \sin^2 \theta \cos 2\phi). \quad (3.1)$$

O acoplamento do tipo dipolo-dipolo é devido ao campo magnético que um dipolo gera na posição de outro dipolo. Esta interação pode ser heteronuclear (..) ou homonuclear (..). Por ser uma interação dependente da orientação dos momentos de dipolo de j e i , a presença do acoplamento dipolar representa um alargamento do padrão de pó no espectro. Além disso, considerações de troca de spin (termos de “flip-flop”) implicam em maior perda de coerência entre os estados Zeeman, o que consequentemente reduz o tempo de vida da magnetização transversal (T_2), resultando em um alargamento do espectro de ressonância.⁹⁶

A interação de quadrupolo é resultante da distribuição de carga não uniforme dos núcleos com spin $> \frac{1}{2}$ na presença de gradientes de campo elétrico resultantes de assimetrias da distribuição eletrônica da rede. Em situações em que a teoria de perturbação em primeira ordem é satisfatória, a transição central $|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ não sofre deslocamentos. Em situações que termos de segunda ordem são importantes, a presença da interação de quadrupolo também acrescenta deslocamentos de frequência da transição central.

Como descrito anteriormente, interações internas devido ao ambiente químico dos átomos podem influenciar a frequência de precessão da magnetização, além de atribuir um alargamento de faixa de frequências devido à interações anisotrópicas. Como essas variações de frequência surgem de vários campos magnéticos e elétricos na vizinhança do núcleo, elas contêm valiosas informações do ponto de vista estrutural e de ligações. As interações relevantes para este trabalho são o termo de deslocamento químico, a interação dipolo-dipolo, seja homonuclear ou heteronuclear e interação de quadrupolo elétrico. Em estado líquido as moléculas e íons se movimentam aleatoriamente em taxas muito altas em comparação com a escala de tempo de RMN. Por isso, várias interações são cancelados em média temporal. Porém, em estado sólido todas essas contribuições podem ser

importantes, o que pode tornar o espectro de RMN em estado sólido de difícil interpretação. Nesses casos, para aprimorar a seletividade, faz-se o uso de técnicas de alta resolução, como a rotação em ângulo mágico (MAS, do inglês “*Magic Angle spinning*”)⁹⁷ e a coerência quântica múltipla sob rotação MAS (MQ-MAS, do inglês “*Multiple-quantum MAS*”).^{98,99} Uma introdução mais detalhada da técnica de RMN, das interações internucleares pertinentes, e dos métodos de alta resolução em sólidos (MAS e MQ-MAS), além do método de obtenção do sinal por ecos de Hahn,¹⁰⁰ é apresentada na seção de apêndices A1.

3.2 Adsorção de Nitrogênio

A caracterização meso e microestrutural de materiais mesoporosos, sejam eles ordenados ou não, é comumente realizada por adsorção de gases inertes. Nestes experimentos, é realizada a determinação volumétrica estática de gás, confinado em um volume contendo o material a ser estudado a uma temperatura constante. À medida que a adsorção acontece, a pressão no recipiente diminui até que o equilíbrio seja atingido. A quantidade de gás adsorvido na pressão de equilíbrio é então calculada através da diferença entre a quantidade de gás fornecida e a quantidade de gás necessária para preencher o restante do recipiente (espaço morto). A isoterma de adsorção é construída ponto a ponto através da adição gradual de quantidades conhecidas de gás e o cálculo do volume adsorvido após o equilíbrio ser atingido. As isotermas são representadas em termos da quantidade adsorvida (n^a) pela pressão de equilíbrio relativa (p/p^0), onde p^0 é a pressão de saturação do gás puro na temperatura do experimento.

As isotermas de adsorção são classificadas em seis tipos,⁹⁰ e suas características são relacionadas ao tipo de porosidade do material (Figura 3.1). Na maioria dos casos, para um recobrimento de superfície pequeno ($p/p_0 < 0.3$) a isoterma apresenta um comportamento linear, conhecida como região da lei de Henry.⁹⁰ No presente trabalho a isoterma de relevância é a do tipo IV. Sua principal característica é a histerese, a qual é associada à condensação capilar que ocorre para materiais mesoporosos. A parte inicial destas isotermas (antes da histerese) é

atribuída à adsorção monocamada-multicamada, enquanto a parte final constante em adsorção demonstra a saturação dos poros presentes na amostra.

Figura 3.1 - Classificação da IUPAC para isotermas de adsorção (tipos I-VI) com eixo x representando a pressão relativa e eixo y a quantidade de gás adsorvida.⁹⁰

Os métodos mais empregados na análise das isotermas de adsorção do tipo IV são os desenvolvidos por Brunauer-Emmett-Teller (BET),¹⁰¹ para estimar a área superficial, e por Barrett, Joyner and Halenda (BJH),¹⁰² que estima a distribuição média de poros. Estes modelos se aplicam a sólidos mesoporosos, que são definidos como materiais com diâmetro médio de poros a partir de 2 nm.⁹⁰ No modelo BET em seu regime linear, ou seja, no regime em que acontece a adsorção monocamada, (em $0.05 < p/p_0 < 0.3$), a pressão relativa (p) e a quantidade de gás adsorvida (n^a) é relacionada à capacidade de adsorção de uma monocamada (n_m^a):

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{(C-1)p}{n_m^a C p_0}, \quad (3.2)$$

onde C é relacionado à entalpia de adsorção da primeira monocamada.

A capacidade de adsorção de uma monocamada é então relacionada à área superficial por:

$$a_s(BET) = \frac{n_m^a N_{avg} a_m}{m}, \quad (3.3)$$

em que $N_{avg.}$ é o número de Avogadro, a_m é a área superficial ocupada por uma molécula do gás condensada na superfície do poro, e m é a massa total da amostra inserida na câmara. Diferentes gases inertes podem ser utilizados para estes experimentos, tais como argônio, dióxido de carbono. Neste trabalho utilizou-se o N_2 como gás de adsorção, com $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$ em $T=77 \text{ K}$.

O cálculo da distribuição do tamanho de mesoporos é realizado com o auxílio da equação de Kelvin (para superfícies côncavas), que relaciona os raios principais, r_1 e r_2 da curvatura do menisco do líquido no poro com a pressão relativa, na qual a condensação ocorre:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = -\frac{RT}{\sigma^{1g}v^1} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right). \quad (3.4)$$

As quantidades σ^{1g} e v^1 são respectivamente a tensão superficial do líquido e o seu volume molar.

Na aproximação de Barrett, Joyner and Halenda (BJH) ¹⁰², temos que os poros são considerados cilíndricos e que o menisco é semi-esférico ($r_1=r_2$). Reescrevendo a equação de Kelvin em termos do raio de kelvin, r_k ($r_1=r_2=r_k$), temos:

$$r_k = \frac{2\sigma^{1g}v^1}{RT \ln(p/p_0)}. \quad (3.5)$$

Que determina a distribuição de poros a partir da curva de desorção, em que se aplica o regime de capilaridade do gás condensado nos mesoporos, descrito pela equação de Kelvin.

4 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DOS CENTROS EMISSORES

4.1 Estados eletrônicos dos centros emissores e processos de transferência de energia intramolecular

A composição dos níveis de energia e os processos intramoleculares iniciados a partir da excitação via absorção de luz de uma molécula orgânica ou organometálica pode ser representada como na Figura 4.1, conhecida como diagrama de Jablonski.¹⁰³

Figura 4.1 - Diagrama de Jablonski representando os primeiros níveis de energia de um centro emissor, ilustrados por sua paridade de spin característica, e os possíveis processos de transferência de energia intramolecular. A direção vertical corresponde a um incremento de energia enquanto a direção horizontal não tem significado físico, porém o deslocamento horizontal entre estados singletos e tripleto refere-se à diferença entre as situações de conformação molecular resultante da relaxação de geometria dos estados excitados tripleto.

Em moléculas orgânicas os níveis eletrônicos são formados por associações de orbitais moleculares, em que o estado fundamental da molécula é composto pelos orbitais moleculares de menor energia duplamente ocupados. Em moléculas organometálicas o mesmo ocorre, podendo-se haver a associação adicional dos orbitais atômicos do metal na formação dos orbitais moleculares do complexo.²⁰ O orbital ocupado de maior energia é chamado HOMO (em inglês, "*Highest Occupied Molecular Orbital*"). O orbital ocupado de energia, imediatamente abaixo do HOMO, é denominado HOMO-1, o seguinte HOMO-2, e assim sucessivamente. Imediatamente acima do HOMO está o orbital molecular não-ocupado de menor energia, conhecido como LUMO (em inglês, "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*"). Da mesma maneira, o orbital não ocupado com energia imediatamente acima do LUMO é chamado LUMO+1, em seguida LUMO+2, e assim sucessivamente. As transições dos diversos HOMO- $n \rightarrow$ LUMO+ n compõem uma transição eletrônica, ou seja, a formação de um estado excitado. Um estado excitado é composto por dois níveis eletrônicos contendo um elétron cada, sendo um nível inicialmente ocupado e o outro o qual o elétron passa a ocupar, com energia superior aos níveis que compõem o estado fundamental.

No diagrama da Figura 4.1, os níveis eletrônicos são representados pelas linhas mais espessas, onde S_0 , S_1 e S_2 são os estados singleto fundamental, primeiro e segundo estado excitado, respectivamente, em que os elétrons possuem alinhamento de spin antiparalelo. Os estados T_1 , T_2 e T_3 são o primeiro, segundo e terceiro estados excitados tripleto, respectivamente, em que os elétrons possuem alinhamento de spin paralelo. A orientação de spin de cada estado, relativo ao estado fundamental, está indicado nas caixas alinhadas junto às indicações dos estados eletrônicos. As linhas horizontais menos espessas representam os estados vibracionais dos estados eletrônicos. Os estados tripleto são posicionados, do ponto de vista de energia, abaixo dos estados singleto correspondentes, de acordo com a regra de Hund, uma consequência do princípio da exclusão de Pauli.¹⁰³

Como demonstrado no diagrama da Figura 4.1, um centro emissor absorve luz levando à ocupação de estados eletrônicos e vibracionais de maior energia que o estado fundamental. O elétron sofre rapidamente relaxação para o nível vibracional de menor energia dentro do estado eletrônico excitado. Este então passa a decair

por processos de relaxação interna não radiativa até atingirem o estado excitado de menor energia (seja S_1 ou T_1), que eventualmente recombina ao estado fundamental emitindo luz. Alternativamente, os estados excitados de menor energia (S_1 ou T_1) podem ser desativados por processos não radiativos (supressão da luminescência), ou T_1 , por possuir maior tempo de vida, pode reabsorver luz (absorção tripleto-triplete). Da maneira como descritos, os processos de conversão interna de energia dessas moléculas são realizados sob aproximação de Born-Oppenheimer, em que o movimento eletrônico é considerado muito rápido em relação ao arranjo nuclear, de modo que o movimento eletrônico e nuclear possam ser tratados separadamente.¹⁰⁴ Estes processos de excitação, relaxação vibracional, conversão interna e emissão serão discutidos em detalhe a seguir.

4.1.1 Absorção

Como descrito no diagrama de Jablonski,¹⁰³ a absorção de luz ocorre preferencialmente através de transições entre estados de paridade de spin do tipo singleto, ou seja, transições $S_0 \rightarrow S_n$,¹⁰³ analogamente ao processo de emissão em aproximação de dipolo elétrico, descrito abaixo. A excitação molecular ocorre em intervalos de tempos muito curtos (da ordem de fs), relacionado à uma oscilação da onda eletromagnética (e também relacionada ao princípio da incerteza),¹⁰³ de modo que para um fóton em $\lambda = 300nm$ temos:

$$\Delta t \sim \hbar / 2\Delta E = 1 / 2\omega \sim 10^{-15} s = 1fs. \quad (4.1)$$

Este período de tempo é muito curto para que vibrações ou mudanças de geometria ocorram, portanto, o estado excitado formado deve possuir a mesma geometria de S_0 . Estas transições são conhecidas como transições verticais, ou transições de Frank-Condon.¹⁰³

A razão entre a intensidade de um feixe de luz transmitida através de uma amostra ($I(\omega)$) e a intensidade do feixe incidente (I_0) é descrita, na maioria dos casos, pela lei de Beer-Lambert em que:¹⁰³

$$I(\omega)/I_0 = \exp[\varepsilon(\omega)cd], \quad (4.2)$$

em que $\varepsilon(\omega)$ é o coeficiente de extinção molar, c é a concentração molar do centro emissor (quando em sólidos definido por número de mols por dm^3) e d é o caminho óptico de absorção. O coeficiente de extinção molar é a quantidade física diretamente relacionada à seção de choque de absorção $\sigma(\omega)$ através da relação:

$$\sigma(\omega) = 1000 \ln(10) \times (\varepsilon / N_A) = 3.82 \times 10^{-21} \varepsilon(\omega). \quad (4.3)$$

Em aproximação de dipolo elétrico a seção de choque de absorção é dada por:¹⁰⁵

$$\sigma(\omega) = 4\pi\alpha\omega_k \left| \langle S_n | \vec{\varepsilon}_k^{(\lambda)} \cdot \hat{r} | S_0 \rangle \right|^2, \quad (4.4)$$

onde S_n é o estado excitado acessado, $\alpha = e^2 / \hbar c \simeq 1/137$ é a constante de estrutura fina, ω_k é a frequência da onda absorvida, respeitando-se o princípio da conservação de energia ($E_{S_n} = E_{S_0} + \hbar\omega_k$), $\vec{k}$ é o vetor de onda da luz absorvida, $\vec{\varepsilon}_k^{(\lambda)}$ é o vetor de polarização da onda e $\hat{r}$ é o operador de posição do elétron. Outra quantidade física diretamente relacionada à seção de choque é a força de oscilador

$$f_{S_0-S_n}(\omega) = \frac{2\mu}{\hbar} \omega \left| \langle S_n | \vec{r} | S_0 \rangle \right|^2, \quad (4.5)$$

relacionada à anterior por:

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3\mu c} f_{S_0-S_n}(\omega) \quad (4.6)$$

em que μ é a massa do elétron e considerando-se uma média sobre todas as polarizações.¹⁰⁵ Como resultado da equação (4.5) vê-se que a probabilidade de uma transição está relacionada à superposição espacial da função de onda dos estados eletrônicos envolvidos.

Em geral a absorção de luz ocorre a partir do estado fundamental (S_0), porém em casos de estados excitados com longos tempos de vida, (da ordem de μs ou ms) podem ocorrer processos de absorção de luz a partir de estados excitados (principalmente S_1 e T_1). Este efeito é ainda mais relevante no caso da emissão laser, em que há um grande número de estados excitados ocupados. Quando

presente, este tipo de absorção implica na redução da amplificação do feixe laser (ou até mesmo a supressão total da emissão laser) e é mais presente na absorção do estado T_1 , pois este apresenta maiores tempos de vida. O último processo é indicado no diagrama da Figura 4.1 conhecido como absorção tripleto-tripletto.

O mecanismo de absorção de luz por dipolo elétrico é o mais importante em corantes orgânicos, porém, como discutido na seção 4.4, em complexos organometálicos de Ir(III) também é preciso considerar-se excitações por transições do tipo singleto-tripletto, principalmente em regiões de absorção em baixas energias e pequenas forças de oscilador.²¹ Este fenômeno é resultado do forte acoplamento spin-órbita imposto aos elétrons devido à presença do metal pesado.

4.1.2 Relaxação Vibracional (RV)

Após uma transição vertical, como no caso da absorção, a molécula deve se encontrar em um estado eletrônico com distâncias interatômicas diferentes daquelas que representam o mínima energia daquele novo estado eletrônico. Ao relaxar sua geometria para distâncias internucleares correspondente à condição de mínima energia desse novo estado eletrônico, a molécula se depara com vários estados vibracionais a serem percorridos.^{103,104} Sua transição ao mínimo de energia é realizada através desses estados vibracionais e às custas de dissipação da energia vibracional via colisões com moléculas solventes (quando em meio líquido) ou via acoplamento à vibrações da rede (quando em estado sólido).¹⁰³ Esse processo é conhecido como relaxação vibracional e é usualmente mais rápido ($\tau_{vib} \sim 10^{-12} - 10^{-14} s$), por muitas ordens de grandeza, do que processos de transferência interna envolvendo estados eletrônicos.^{103,104} Isto significa que a maioria dos processos envolvendo transições eletrônicas ocorrem a partir do estado vibracional de menor energia daquele estado eletrônico. Quando em estado sólido, moléculas orgânicas podem perder a mobilidade suficiente para realizar transições vibracionais, de modo que sua emissão pode ocorrer a partir de estados vibracionais de maior energia, acarretando na estruturação da banda de emissão, conhecido como efeito rigidocrômico.¹⁰⁶ O mesmo ocorre em situações de baixas temperaturas

(por exemplo a 77K), visto que a taxa de transição vibracional é mais significativa na escala de temperatura ambiente, sendo proporcional ao fator de Boltzmann $\exp(-E_f / kT)$, em que E_f é o estado final após as transições vibracionais.¹⁰³

4.1.3 Conversão Interna (CI)

Conversão interna é a transição não radiativa entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. Ela ocorre através de processos de múltiplas transições vibracionais, similar a relaxação vibracional, que ocorrem a partir do mínimo vibracional de um estado inicial S_{n+1} de maior energia que o estado S_n .

Os processos de conversão interna podem ocorrer também para transições entre o estado excitado de menor energia, supostamente o estado emissor, para o estado fundamental (ou seja, $S_1 \rightarrow S_0$ ou $T_1 \rightarrow S_0$). Este é um dos mecanismos de supressão da luminescência. A taxa de transição deste processo está diretamente relacionada ao número de estados vibracionais acessíveis à molécula, ou seja, quanto mais rígida e plana a estrutura da molécula e menor for o seu grau de liberdade no meio em que se encontra, menor será a taxa da transição não radiativa $S_1 \rightarrow S_0$.¹⁰ Em corantes orgânicos estes valores são tipicamente $w_{S_1 \rightarrow S_0} \sim 10^5 - 10^8 \text{ s}^{-1}$.¹⁰³ Veja que quando $w_{S_1 \rightarrow S_0}$ se aproxima de 10^8 s^{-1} o processo de desativação do estado emissor passa a competir com o processo de fluorescência ($w_{fluor} \sim 10^9 - 10^8 \text{ s}^{-1}$), o que reduz a eficiência quântica de emissão do sistema, definida como número de fótons absorvidos dividido pelo número de fótons emitido. As taxas de transição típicas desta conversão estão também entre $w_{CI} \sim (10^{12} - 10^{14}) \text{ s}^{-1}$.

4.1.4 Cruzamento intersistema e o acoplamento spin-órbita

A transição não radiativa entre estados de distinta multiplicidade de spin é chamada cruzamento intersistema (ISC, em inglês, “*Intersystem crossing*”). O ponto de máxima probabilidade de transição singleto-triplete, por exemplo, reside onde a energia e geometria dos estados são idênticos.¹⁰³ Ainda assim, transições entre estados de paridade de spin distintas são proibidas, porém, similarmente ao processo de fosforescência discutido abaixo, o acoplamento spin-órbita, gera uma mistura de estados singleto-triplete, podendo relaxar essa condição de modo que transições desse tipo passam a apresentar altas taxas de transição. Moléculas orgânicas apresentam taxas de transição ISC da ordem de $w_{ISC} = (10^7 - 10^8) s^{-1}$,¹⁰³ enquanto em complexos organometálicos estas taxas podem chegar a $w_{ISC} = (10^{12} - 10^{10}) s^{-1}$.¹⁰⁷

4.1.5 Luminescência

Luminescência é o processo de emissão espontânea de fótons a partir da relaxação de estados excitados para o estado fundamental (ou um estado excitado de menor energia) que ocorre em determinados centros emissores. Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o mecanismo de excitação dos estados eletrônicos, de modo que, por exemplo, a fotoluminescência ocorre após a absorção de luz enquanto a eletroluminescência ocorre após excitação por corrente elétrica.

A partir do tratamento quântico da interação da radiação com a matéria em teoria de perturbação dependente do tempo em primeira ordem pode-se calcular a taxa de transição (w) de um elétron num estado S_0 , de maior energia, para um estado S_n , emitindo um fóton através de um elemento de ângulo sólido $d\Omega$:^{92,105}

$$w = \frac{\alpha}{2\pi c^2} \omega_k \left(n_i^{(\lambda)}(\vec{k}) + 1 \right) \left| \langle S_n | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\epsilon}_k^{(\lambda)} \cdot \vec{p} | S_0 \rangle \right|^2 d\Omega, \quad (4.7)$$

em que $\alpha = e^2 / \hbar c \simeq 1/137$ é a constante de estrutura fina, $\omega_{\vec{k}}$ é a frequência da onda emitida, respeitando-se o princípio da conservação de energia ($E_i = E_f + \hbar \omega_{\vec{k}}$), $n_i^{(\lambda)}(\vec{k})$ é o número médio de fótons no instante inicial, $\vec{k}$ é o vetor de onda da luz emitida, $\vec{r}$ é o operador posição do elétron, $\vec{\varepsilon}_k^{(\lambda)}$ é o vetor de polarização da onda e $\vec{p}$ é o operador de momento de dipolo elétrico do elétron. Observe que a partir da quantização do campo eletromagnético, o cálculo da taxa de transição inclui processos de emissão estimulada ($n_i^{(\lambda)}(\vec{k}) \neq 0$) e espontânea ($n_i^{(\lambda)}(\vec{k}) = 0$). Em transições na região óptica pode-se considerar $\lambda_{\text{fóton}} = 1/|\vec{k}| \gg |\vec{r}|$, de modo que a expansão de $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 1 - i\vec{k} \cdot \vec{r} - (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 / 2 + \dots$ pode ser truncada nos primeiros termos. A aproximação em que somente o primeiro termo persiste ($e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \simeq 1$) é chamada de aproximação de dipolo elétrico com as regras de transição:^{92,105}

$$\begin{aligned} |\Delta l| &= 1 \\ |\Delta m| &= 0, \pm 1. \\ |\Delta S| &= 0 \end{aligned} \quad (4.8)$$

A taxa de transição total em aproximação de dipolo elétrico é obtida somando-se a equação (4.7) sobre as todas as polarizações e integrando-se sobre todos os ângulos, obtendo-se:^{92,105}

$$\sum w = \frac{4\alpha}{3c^2} \omega |\langle f | \vec{r} | i \rangle|^2 = \frac{4\alpha}{3c^2} \omega |\vec{x}_{S_n-S_0}|^2, \quad (4.9)$$

em que $\vec{x}_{S_n-S_0}$ é a integral de superposição espacial dos estados $|S_n\rangle$ e $|S_0\rangle$. Para transições atômicas e também para o caso de corantes orgânicos, $\vec{x}_{S_n-S_0}$ é tal que transições na região do visível ocorrem em tempos de vida tipicamente da ordem de:⁹²

$$\tau = 1 / \sum w \sim \{10^{-9}, 10^{-8}\} \text{ s}. \quad (4.10)$$

Ocasionalmente transições entre estados com simetrias especiais podem ser proibidas por mecanismo de dipolo elétrico, de modo que o segundo termo da expansão de $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ deve se levado em conta (ou seja, $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \simeq 1 - i\vec{k} \cdot \vec{r}$). O segundo termo se divide em dois, sendo um responsável pelo mecanismo de dipolo magnético e outro responsável pelo mecanismo de quadrupolo elétrico.⁹² Estas

transições também conservam paridade de spin dos estados, e os tempos de vida são tipicamente da ordem de $10^{-3}s$, como nos casos das transições intraconfiguracionais 4f dos lantanídeos em sólidos.¹⁰⁸

Os mecanismos de transição supracitados conservam paridade de spin e a emissão neste caso é chamada de fluorescência.¹⁰³ Suas regras de seleção são encontradas para autofunções do hamiltoniano principal clássico (ou seja, $\hat{H}_0 = -\hbar^2 \vec{\nabla}^2 / 2m - \hat{V}(|\vec{r}|)$). Nestes casos o hamiltoniano é independente do operador de spin, de modo que $[\hat{H}_0, \hat{S}^2] = 0$ e $[\hat{H}_0, \hat{S}_z] = 0$. Consequentemente o número quântico de spin é uma constante de movimento e as funções de spin dos elétrons podem ser incluídas separadamente (ou seja, $|\psi_{total}\rangle = |\psi_{esp.}\rangle \cdot |\psi_{spin}\rangle$). Entretanto com a inclusão da parte de spin da função de onda, do ponto de vista do elétron, surge um termo de interação entre o spin do elétron e o campo magnético produzido pela carga nuclear girando em torno deste.¹⁰⁹ Este termo é conhecido como acoplamento spin-órbita, e para um par núcleo-elétron é dado por:¹⁰⁹

$$\hat{H}_{so} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_p = \left(\frac{g_e \hat{S}_e}{2\mu c} \right) \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{v} \times \vec{E}}{c} \right) = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{|\vec{r}|} \frac{dV}{dr} \hat{L} \cdot \hat{S} = \xi \hat{L} \cdot \hat{S}, \quad (4.11)$$

em que $\vec{\mu}_e$ é o momento magnético do elétron, $\vec{B}_p$ é o campo magnético na posição do elétron ($\vec{r}$) gerado pelo núcleo, g_e é o fator g de spin do elétron ($g_e \approx 2$), $\hat{S}_e$ é o operador de spin do elétron, μ é a massa reduzida do sistema elétron-núcleo, $\vec{v}$ é o operador de velocidade do núcleo, $\vec{E}$ é o campo elétrico em $\vec{r}$, com $\vec{E} = \frac{1}{|\vec{r}|} \frac{dV}{dr} \hat{r}$, ξ é definida como a constante de acoplamento spin-órbita, e $\hat{L}$ e $\hat{S}$ são os operadores de momento angular e de spin do elétron, respectivamente. Considerando-se $\hat{H}_{so}$ incluso em $\hat{H}_0$ observa-se que as relações de comutação descritas acima deixam de ser nulas, de modo que o número de spin deixa de ser uma constante de movimento. Isso implica em um processo de “mistura” entre estados de paridade distinta, como os estados singleto ($S=0$) e tripleto ($S=1$) o que torna possível transições radiativas partindo de estados com paridade predominantemente tripleto (T_1) para o estado fundamental com paridade predominante singleto (S_0).¹⁰³ A

importância desse termo do hamiltoniano depende do número atômico do núcleo, uma vez que $\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \sim Z_n e \frac{1}{r^3} \sim Z_n e \frac{Z_n^3}{a_0 n^3}$, de modo que este efeito é de grande importância em complexos organometálicos de Irídio (III).¹¹⁰ Além disso, como será discutido adiante, os complexos de Ir(III) apresentam transições com alto caráter de transferência de carga, o que a partir de transições de carga do metal para o ligante, viabiliza o processo de transições entre estados de paridade de spin “inicialmente” distintas.

Ao fenômeno de emissão de luz a partir de estados de paridade distinta dá-se o nome de fosforescência.¹⁰³ Nos casos dos complexos de Ir(III) esta emissão é da ordem de $10^{-5} - 10^{-6}$ segundos, fazendo destes eficientes emissores tripleto.¹⁰³

Finalmente, é importante ressaltar que o tratamento demonstrado aqui da relaxação das regras de transição entre estados de paridade de spin distintas é qualitativo e ajuda no entendimento da importância do acoplamento spin-órbita na emissão dos complexos organometálicos. Porém, como demonstrado nas referências ²¹ e ¹¹¹, o tratamento da equação de Schroedinger relativística (ou equação de Dirac) leva naturalmente ao surgimento do spin e do acoplamento spin-órbita. Entretanto, este termo vem acompanhado da correção escalar relativística da energia, além de termos de maior ordem.

4.2 Processos de transferência de energia intermolecular

Nos sistemas estudados os processos de transferência de energia intermoleculares são os grandes responsáveis pela supressão da luminescência. A seguir são detalhados os processos mais relevantes para este estudo.

4.2.1 Transferência radiativa

Também conhecido na literatura como “mecanismo trivial de transferência de energia”, este processo ocorre quando um centro emissor absorve luz que foi emitida por outro centro, sejam eles de mesma natureza ou de natureza distinta. Portanto, a transferência radiativa somente ocorre se houver superposição entre os espectros de absorção e emissão das moléculas envolvidas, e sua eficiência é proporcional a esta sobreposição e também a R^{-2} , onde R é a distância doador-aceitador.¹⁰³ Neste caso a luz emitida em altas energias é reabsorvida, resultando em deslocamento do espectro de emissão para o vermelho. Entretanto, o tempo de vida de emissão não é alterado. Esse processo também é conhecido como filtro interno (em inglês, “*inner filter*”). Nos casos de sistemas contendo somente um tipo de centro emissor, esse efeito é menos acentuado, devido à usualmente pequena superposição entre os espectros de absorção e emissão, especialmente para o caso de complexos de Irídio. No caso dos corantes R6G há uma maior superposição entre emissão e excitação, principalmente em meios amorfos que apresentam distintas formas de agregados.

4.2.2 Transferência ressonante não radiativa (Mecanismo de Förster)¹⁰³

A transferência de energia não radiativa entre sistemas acoplados pode ser representada pela integral de energia de interação entre o estado inicial ($|\psi_i\rangle$) e final ($|\psi_f\rangle$), dada por:

$$u = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_f \rangle. \quad (4.12)$$

Se somente dois elétrons (elétron 1 e 2) são considerados, as funções inicial e final antisimétricas devem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \psi_i &= \sqrt{(1/2)} [\phi_D^*(1)\phi_A(2) - \phi_D^*(2)\phi_A(1)] \\ \psi_f &= \sqrt{(1/2)} [\phi_A^*(2)\phi_D(1) - \phi_A^*(1)\phi_D(2)] \end{aligned} \quad (4.13)$$

onde ϕ_D é a função de onda do elétron da espécie doadora e ϕ_A é a função de onda da espécie aceitadora. A integral de acoplamento pode ser separada em um termo de interação de Coulomb e outro de interação de troca:

$$u = \langle \phi_D^*(1) \phi_A(2) | \hat{H} | \phi_D(1) \phi_A^*(2) \rangle - \langle \phi_D^*(1) \phi_A(2) | \hat{H} | \phi_D(2) \phi_A^*(1) \rangle. \quad (4.14)$$

O primeiro termo diz respeito à interação eletrostática e é o termo de longo alcance. O segundo termo é o termo de troca e foi desenvolvido por Dexter, possui dependência de sua taxa de probabilidade $w_{dex} \sim \exp(-2R/L)$,¹⁰³ portanto é de curto alcance e não influencia na discussão dos resultados deste trabalho.

O termo de interação eletrostática pode ser expandido em multipolos e conservando-se o termo de dipolo obtêm-se um termo de interação proporcional à R^{-3} , diretamente proporcional à força de oscilador, à superposição espectral de doador e aceitador, e ao fator orientacional dos dipolos. A taxa de transferência de energia será dada por:¹⁰³

$$w_{D \rightarrow A} = (2\pi / \hbar) u^2 \rho_E, \quad (4.15)$$

onde ρ_E é a densidade de estados. Förster desenvolveu uma expressão quantitativa para a taxa de transferência de energia por este mecanismo em termos de parâmetros experimentais:¹⁰³

$$w_{D \rightarrow A} = \frac{9000(\ln 10) K^2 \eta_D}{128 \pi^5 n^4 N \tau_D R^6} \int_0^\infty F_D(\bar{\nu}) \varepsilon_A(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4}, \quad (4.16)$$

onde $\bar{\nu}$ é o número de onda, $\varepsilon_A(\bar{\nu})$ é o coeficiente de absorção molar do aceitador, $F_D(\bar{\nu})$ é a distribuição espectral normalizada de luminescência do doador, N é o número de Avogadro, R é a distância doador-aceitador, η_D é o rendimento quântico de emissão do doador, n é o índice de refração do meio, τ_D é o tempo de vida do estado excitado do doador, K é o fator orientacional ($K^2 = 2/3$ para orientação aleatória). Veja que o mecanismo da transferência de energia ressonante é o de acoplamento do tipo dipolo-dipolo entre duas espécies de modo que o tempo de vida do estado excitado do doador torna-se mais curto. Similarmente ao caso de transferência de energia por acoplamento dipolo-dipolo, as transições no centro doador ($D^* \rightarrow D$) e aceitador ($A \rightarrow A^*$) devem envolver aproximadamente a mesma

energia, que podem se equiparar também quando assistidas por transições vibracionais.

A eficiência da transferência de energia por Forster é frequentemente dada em termos do raio crítico, ou raio de Forster (R_0), em que a distância entre os elementos é tal que a taxa de transferência doador-aceitador é igual à taxa de emissão do estado doador (ou seja, $w_{D \rightarrow A} = 1/\tau_D$). Desse modo, o raio de Forster é dado por:

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)K^2\eta_D}{128\pi^5 n^4 N} \int_0^\infty F_D(\bar{\nu})\varepsilon_A(\bar{\nu})\frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4}. \quad (4.17)$$

4.2.3 Transferência de éxciton (acoplamento forte)

Quando os centros emissores formam agregados moleculares, a interação entre seus estados excitados é inevitável. Isto porque quando a interação é forte o estado excitado não é localizado sobre o doador ou aceitador, mas espalhado sobre ambos. Se grandes agregados são formados, a excitação pode se estender a várias moléculas. O modelo mais simples que explica essas alterações das propriedades espectroscópicas dos agregados é o modelo de éxciton, que assume dois tipos de agregados de duas moléculas (os dímeros), conhecidos como tipo H (não emissivo) e tipo J (emissivo).¹¹²⁻¹¹⁴ Os dímeros são classificados pelo ângulo entre os momentos de dipolo dos monômeros, como ilustrado na **Figura 4.2**. Os dímeros do tipo H representam o limite em que o momento de dipolo dos monômeros estão em configuração plano-a-plano ($\theta = 90^\circ$) enquanto dímeros do tipo J representam o limite em que os momentos estão em configuração cabeça-calda ($\theta = 0^\circ$). Suas propriedades espectroscópicas podem ser entendidas baseadas no acoplamento de suas transições de momento molecular. O modelo de acoplamento entre o momento de dipolo dos monômeros leva a obtenção de um primeiro estado excitado com uma componente de energia mais baixa (H' ou J') e outra mais alta (H'' ou J'') com respeito ao estado fundamental (G). Devido à componente H' ser composta por momentos antiparalelos, a transição $G \rightarrow H'$ é proibida, e somente $G \rightarrow H''$ ocorre, impondo um deslocamento para o azul no espectro de absorção com relação ao

monômero. Então, o estado H'' rapidamente relaxa ao estado H' , porém a transição $H' \rightarrow G$ é proibida por conservação de momento, de modo que o dímero H tem propriedade não emissiva, visto que H' tem alta probabilidade de desativação não radiativa.¹¹²⁻¹¹⁴ Contrariamente, o dímero J tem seu estado excitado de menor energia J' formado por dipolos alinhados, similar ao estado fundamental G . Dessa maneira $J' \rightarrow G$ é permitida e J é um dímero emissivo. Como resultado do deslocamento de J' para menores energias em relação ao primeiro estado excitado do monômero, a presença dos dímeros J resulta no deslocamento para o vermelho tanto dos espectros de absorção/excitação como de emissão.¹¹²⁻¹¹⁴ Um caso intermediário dos dímeros H e J é o caso do dímero oblíquo ($0^\circ < \theta < 90^\circ$), que resulta em transições do estado fundamental G permitidas tanto para a componente do estado excitado de menor quanto para a componente de maior energia, além de uma emissão a partir do estado de menor energia. Isso reflete em um desdobramento no espectro das bandas de absorção/excitação, uma para o azul e outra para o vermelho, em relação ao monômero, e um deslocamento para o vermelho para o espectro de emissão.¹¹²⁻¹¹⁴ Além das diferenças de propriedades espectrais, as transições $S_1 \rightarrow S_0$ em sistemas agregados podem tornar-se parcialmente proibidas por conservação de momento, o que aumenta o tempo de vida da transição radiativa, fazendo com que a desativação desses estados por relaxação interna ocorra com maior probabilidade.

Figura 4.2 - Modelo de éxciton e esquema de níveis de energia dos dímeros H e J da R6G. θ indica o ângulo relativo entre o momento de dipolo dos monômeros enquanto as setas indicam sua orientação.

4.2.4 Desativação por oxigênio tripleto

A partir da configuração eletrônica esperada da molécula de oxigênio, Mullikan previu a existência de três estados eletrônicos muito próximos em energia; o estado fundamental tripleto ($^3\Sigma_g^-$) e dois subsequentes estados excitados singleto ($^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$).¹¹⁵ Embora as transições $^3\Sigma_g^- \rightarrow (^1\Delta_g, ^1\Sigma_g^+)$ sejam proibidas por paridade de spin, elas apresentam maior probabilidade que o usual devido à pequena diferença de energia entre o estado fundamental e os primeiros estados excitados singleto. Quando um emissor tripleto como os complexos organometálicos em estado excitado encontra-se na presença de oxigênio molecular, processos de desativação de T_1 pode ocorrer por ativação de oxigênio singleto ($^1\Delta_g$) e é relacionado principalmente à transferência de energia do tipo ressonante:¹¹⁵

Este processo é proporcional à concentração e difusão de oxigênio no meio em que o complexo se encontra, e das propriedades eletrônicas dos ligantes.¹¹⁵ Assim, o termo que se adiciona ao tempo de decaimento da fosforescência na taxa de transição não radiativa é proporcional à taxa de difusão do oxigênio, à concentração deste, e à eficiência de formação do estado 3O_2 . Este processo de desativação, quando presente, é observado por uma redução drástica dos tempos de vida do estado excitado e do rendimento quântico do sistema.⁴³

4.2.5 Difusão de éxcitons na matriz

O caso de difusão de éxcitons acontece quando um estado excitado do emissor exibe energia maior ou comparável com estados excitados de uma matriz hospedeira ou de determinados centros desta, como impurezas.¹¹⁶⁻¹¹⁸ Este processo ocorre preferencialmente em estados que apresentam longos tempos de vida, resultando principalmente na desativação do estado T_1 . Visto que este estado é o principal estado emissor dos complexos organometálicos, este fenômeno imprime

um perfil bimodal ao decaimento de sua emissão, com decaimento inicial difuso, seguido de um decaimento posterior monotônico.^{116,117} Isto se dá porque mediante transições do estado tripleto de maior energia vibracional para estados de menor energia também há transferência para estados compostos da matriz. A partir do ponto em que a emissão passa a ser composta somente pelos estados de menor energia vibracional, o decaimento da emissão assume o perfil de decaimento monotônico.¹¹⁷

4.3 Corantes orgânicos

Compostos orgânicos são definidos por hidrocarbonetos e seus derivados formados por ligações saturadas (ligações simples) e insaturadas (ligações duplas e triplas). Compostos orgânicos formados somente por ligações simples absorvem radiação somente a partir de $\lambda = 160nm$, que possui energia suficiente para dissociar a maioria de suas ligações químicas.¹⁰ Em compostos insaturados todas as ligações são formadas por elétrons no orbital molecular σ , que são flexíveis, pois possuem simetria rotacional em sua função de onda com respeito à direção da ligação. Porém, adicionado as ligações σ , as ligações duplas e triplas contribuem com elétrons ocupando os orbitais π , que possuem um nó no núcleo e sobrepõem-se lateralmente em simetria rotacional ao longo da linha através do núcleo e normal ao plano formado pela ligação σ . Se ligações insaturadas são separadas por uma ligação saturada então as ligações insaturadas são ditas conjugadas.¹⁰ Compostos que possuem muitas ligações conjugadas absorvem luz na região do visível e são considerados corantes orgânicos. Embora as características de absorção e emissão de luz desse corantes possam ser obtidas somente a partir de cálculos quânticos complexos, de uma maneira simplificada, podemos entender a formação dos estados eletrônicos destes corantes devido ao confinamento dos elétrons π nas cadeias conjugadas (de tamanho L), que apresentam níveis de energia da ordem de:

$$E_n = h^2 n^2 / 8\mu L^2, \quad (4.19)$$

com n inteiro, analogamente ao caso da partícula confinada em uma caixa. Se cada dois elétrons dos N elétrons participantes das cadeias conjugadas ocupam um estado n , então $N/2$ estados de menor energia estarão ocupados formando o estado fundamental. A absorção do primeiro estado excitado ($n=(N/2) \rightarrow n'=(N/2)+1$) será dada por:

$$E_n = \left(\frac{h^2}{8\mu L^2} \right) (N+1) \text{ ou } \lambda_{abs} = 8\mu c / h \left(L^2 / N+1 \right). \quad (4.20)$$

Embora bastante simplificado, este modelo trás uma boa estimativa do comprimento de onda de absorção dos corantes, como observado por exemplo, para o corante thiacinina.¹⁰

4.3.1 O Corante R6G e os processos de fotodegradação

Dentre os corantes orgânicos, a Rodamina 6G (R6G), um emissor no vermelho da família dos Xantenos, está entre os mais populares.^{3,12,39,119,120} Sua estrutura molecular (Figura 4.3) é caracterizada por grupos aromáticos planares com três anéis (o cromóforo Xanteno) e uma substituição na posição do carbono central por um ácido benzóico que, por impedimento estérico, é induzido a permanecer perpendicular ao esqueleto Xanteno.¹²¹

Figura 4.3 - Representação esquemática do cloreto de Rodamina 6G.

Sua “popularidade” se deve ao seu alto coeficiente de absorção, boas propriedades térmicas e mecânicas, alta fotoestabilidade, boa solubilidade em solventes polares e apolares, e alta eficiência quântica de emissão ($\eta_{FL} = 0.94$ em etanol).⁶⁰ Entretanto, a preparação de materiais luminescentes em concentrações aceitáveis do corante permanece um desafio. Isto se deve principalmente a forte tendência de formação de agregados (dímeros, trímeros, etc) que podem ser não emissivos e comprometem a eficiência quântica de emissão do sistema.¹²² O mecanismo de agregação é atribuído ao empilhamento π - π dos anéis aromáticos da molécula, e a extensão da formação de agregados é diretamente relacionada à polaridade do meio.¹²¹ Como discutido anteriormente, o grau de agregação da R6G influencia diretamente as propriedades ópticas do corante, e pode ser entendido de acordo com o modelo de éxciton.¹¹²

Os processos de supressão da luminescência mais importantes na R6G é o de reabsorção e formação de agregados, em que ambos os processos favorecem a maior probabilidade de desativação dos estados excitados por relaxação vibracional. Além disso, é possível que sobre certas circunstâncias, especialmente quando em ação laser, a transferência $S_1 \rightarrow T_1$ drene o estado S_1 antes que ocorra a fluorescência.¹⁰ Isto é observado particularmente em moléculas orgânicas que apresentam transições n - π^* abaixo das transições π - π^* no espectro de absorção. No caso da R6G o rendimento de formação de tripleto é relativamente baixo (da ordem de 1%),¹⁰ o que torna o processo irrelevante quanto ao seu rendimento quântico de emissão, porém importante do ponto de vista de ação laser e de fotodegradação.

Como descrito nos processos de conversão ISC, a formação de estados excitados nestes compostos pode gerar a formação de estados tripletos que possuem longos tempos de vida e, do ponto de vista químico, caráter de bi-radicais, que são altamente reativos.¹⁰ É bem aceito que estes compostos bi-radicais reagem com moléculas de solvente, oxigênio dissolvido, impurezas, ou outras moléculas do corante formando produtos decompostos e inativos do ponto de vista de suas propriedades luminescentes.¹⁰ Este processo de decomposição seria de pseudo-primeira ordem com a constante de reatividade do tipo:¹⁰

$$\kappa_1 = A \exp(-E_A / KT), \quad (4.21)$$

onde A é a constante de Arrhenius (que varia entre 10^{10} e 10^{14} s^{-1} para este tipo de reação), R é a constante dos gases ideais e E_A é a energia de ativação. Portanto, uma maneira de reduzir os processos de fotodegradação é obter sistemas com baixas constantes de Arrhenius ($\sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$), ou seja, sistemas que restrinjam o contato (ou colisões) das moléculas de corantes com moléculas potencialmente reativas.

4.4 Complexos de Irídio (III)

As propriedades eletrônicas dos complexos de irídio trivalentes são baseadas na interação ligante/metal onde há mistura de orbitais moleculares do ligante e dos orbitais $5d^6$ do íon. Quando em coordenação octaédrica, os orbitais $5d^6$ do irídio se separam em três orbitais degenerados t_{2g} , de menor energia e em dois orbitais degenerados e_g , de maior energia²⁰. A separação em energia dos orbitais é maior quanto maior for a extensão espacial do orbital e maior for a força do campo ligante do íon.²⁰ A mistura de orbitais dos ligantes e do íon resulta em níveis eletrônicos, ocupados ou não, que podem estar majoritariamente localizados em: i) um ligante específico (em inglês, “*Ligand Centered*” - LC), ii) no metal (em inglês, “*Metal Centered*” - MC), iii) entre diferentes ligantes (em inglês, “*Ligand-to-Ligand charge transfer*” - LLCT) e iv) entre o metal e os ligantes (em inglês, “*metal-to-ligand charge transfer*” - MLCT)²⁰. Nos dois últimos casos, os níveis de energia são consequência de transições envolvendo transferência de carga. As representações dos níveis de energia do metal e do complexo, ilustrando a formação dos níveis eletrônicos supracitados, encontram-se na Figura 4.4.

Figura 4.4 - (a) diagrama de energia dos orbitais d em um campo cristalino octaédrica; (b) descrição orbital das transições MC, MLCT e LC; S é o grupo substituinte responsável pela transição de elétrons entre os orbitais de menor energia π e d; (c) transições eletrônicas envolvendo os níveis excitados MC, MLCT e LC; repare que o nível de energia MC é não emissivo.²⁰

O mecanismo de absorção de luz nestes complexos é majoritariamente associado a transições do estado fundamental singlete a estados de mesma paridade, ^1LC , ^1MC , $^1\text{MLCT}$ ou $^1\text{LMCT}$, permitidas por mecanismo de dipolo elétrico. Entretanto a emissão de luz nos complexos de Irídio é associada majoritariamente ao decaimento de estados tripletos $^3\text{MLCT}$ ou ^3LC , que são populados por CI e ISC, como consequência do forte acoplamento spin-órbita do Irídio.^{20,22} É válido lembrar que dentre os metais de transição utilizados em complexos ciclometálicos, o Irídio é o que possui maior constante de acoplamento, $\xi = 3909\text{cm}^{-1}$, enquanto Fe, Ru e Os possuem valores de $\xi = 431$, 1042 e 3381cm^{-1} , respectivamente.²⁰ Este efeito também

provoca absorções por transições do estado fundamental singleto para estados tripleto, porém de menor intensidade que as transições que conservam paridade de spin, permitidas por mecanismo de dipolo elétrico.^{21,22}

A emissão dos complexos a partir de estados tripleto para o estado fundamental singleto fornece ao complexo um caráter de fosforescência. Nestes casos, tempos de vida do estado excitado tornam-se tipicamente longos (da ordem de μs) quando comparado com sistemas fluorescentes (com tempos de vida da ordem de ns). Isto garante ao complexo tempo suficiente para que haja relaxação de sua geometria quando em estado excitado, de maneira que sua emissão deixa de ser considerada “vertical”.¹²³⁻¹²⁵ Entretanto a relaxação da molécula em estado excitado para o estado fundamental não é necessariamente radiativo. Como ilustrado na Figura 4.4, dado o longo tempo de vida de estados ^3LC e $^3\text{MLCT}$ emissores, estes podem relaxar termicamente para o estado ^3MC , que recompõe o estado fundamental não radiativamente.^{20,126} Isto se dá quando a energia do estado e_g do metal é menor ou da ordem (em termos de energia térmica) que dos demais estados tripleto. Observe que este processo de transferência, quando dominante, torna a eficiência quântica do complexo fortemente dependente de temperatura.^{116,118,127} Estes casos são mais presentes nos íons de ferro e rutênio, porém salvo exceções,¹²⁶ não se observa esse processo nos complexos de irídio (III).

Além disso, estados excitados tripleto de maior tempo de vida são passíveis de desativação por outros mecanismos, como autossupressão por concentração,³⁴ por transferência de energia e formação de oxigênio tripleto,¹¹⁵ ou por difusão de éxciton tripleto na matriz.¹¹⁷ Em geral, a relação entre a eficiência quântica de emissão e as taxas de transição pode ser escrita da seguinte forma:³⁴

$$\eta_{FL} = \eta_{et} \eta_{isc} \frac{w_{fosf}}{w_{fosf} + w_{nr} + w_{CQ}}, \quad (4.22)$$

em que η_{et} é a eficiência da transferência de energia da matriz para o emissor, relevante quando a excitação é realizada através da matriz, η_{isc} é a eficiência da transferência de energia interna de estados excitados para o estado emissor do complexo, w_{fosf} é a taxa de decaimento radiativo do complexo, w_{nr} é a taxa de

decaimento não radiativo e w_{CQ} é a taxa de decaimento radiativo relacionado à transferência de energia entre unidades emissoras. A taxa de desativação do estado excitado por autossupressão (w_{CQ}) é proporcional ao inverso da distância entre os complexos elevada a sexta potência (R^{-6}).³⁴ Este comportamento é estritamente relacionado ao mecanismo de transferência de energia por dipolo-dipolo, descrito pelo modelo de Förster de transferência de energia.¹²⁸ Como consequência deste fato, Kawamura et al.³⁴ demonstraram que a autossupressão é responsável pela redução do tempo de vida observado ($\tau_{PL} = (w_{fosf} + w_{nr} + w_{CQ})^{-1}$), do rendimento quântico η_{FL} , porém não afeta a taxa de decaimento radiativo intrínseco do complexo, w_{fosf} .

5 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

O problema de um conjunto de elétrons interagindo entre si, e sujeito a um potencial estático (aproximação de Born-Oppenheimer), pode ser eficientemente tratado por teoria do funcional de densidade (usualmente conhecida por DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”). Neste sistema, a equação de autoenergia independente do tempo que descreve o problema pode ser escrito como:¹²⁹

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v_i(r_i) \right) + \sum_{i < j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (5.1)$$

com

$$\sum_i v_i(r_i) = \hat{V} = \sum_{ik} \frac{Q_k q}{|r_i - R_k|}, \quad (5.2)$$

onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a componente espacial da função de onda independente do tempo dos elétrons, o primeiro termo da equação representa a componente cinética da energia dos elétrons, o segundo termo representa a interação eletrostática entre os núcleos do sistema e os elétrons, e o terceiro termo representa a interação eletrostática elétron-elétron. Da maneira convencional, essa equação pode ser resolvida de modo aproximado (por teoria de perturbação, por exemplo), a função de onda de $3N$ variáveis ser encontrada (ignorando-se spin e considerando-se a função de onda real) e, a partir desta, os valores médios dos observáveis serem reconstruídos. Entretanto, em casos de interesse onde são considerados muitos corpos, tal procedimento é dificilmente realizável.

Alternativamente, na teoria do funcional de densidade, identifica-se que um problema de sistemas de elétrons difere somente pelo termo de interação $\hat{V}$. Dessa maneira, um problema estudado por DFT mapeia o operador $\hat{V}$ como um problema de uma partícula, a partir da densidade eletrônica do sistema, $n(\vec{r})$, dada por:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N). \quad (5.3)$$

O coração desse procedimento está baseado no teorema de Hohenberg-Kohn, no qual se demonstra que dada uma densidade correspondente ao estado fundamental,

$n_0(\vec{r})$, é possível calcular a função de onda do estado fundamental.¹³⁰ Consequentemente, todos os observáveis são funcionais de $n_0(\vec{r})$. De acordo com o princípio variacional, e se $n_0(\vec{r})$ é funcional de $\Psi_0(\vec{r})$, então a energia é minimizada também por $n_0(\vec{r})$. Neste sentido, $\hat{V}$ é obtido de modo autoconsistente¹²⁹ através da minimização da equação da energia:

$$E_v[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \int d^3r n(r) v(r), \quad (5.4)$$

em que T é a componente cinética do hamiltoniano, U é o termo de interação eletrostática elétron-elétron e $\int d^3r n(r) v(r)$ é o funcional em $n(r)$ da interação dos elétrons com os átomos.

A equação acima é difícil de ser minimizada de maneira única, e vários algoritmos e aproximações são utilizados nesta situação (chamados funcionais). Nem mesmo o termo $\langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$, comum a todos os sistemas é inteiramente tratado, e o termo de correlação entre os elétrons é tratado separadamente como um termo de adicional:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_s[\{\phi[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n], \quad (5.5)$$

onde ϕ_i é o conjunto de orbitais atômicos.

Tratado desta maneira, o termo de interação elétron-elétron contém somente a componente Hartree da energia, da mesma maneira que em que o termo de energia cinética T_s despreza efeitos de correlação. Esta diferença na energia é descontada pelo termo E_{xc} que contém ambas as correções de correlação cinética e de interação eletrônica de troca. Embora deva existir um funcional exato e universal, sua expressão matemática exata não é conhecida devido a presença de E_{xc} .¹³¹ Para tanto, funcionais aproximados são utilizados. A primeira generalização é de aproximação de densidade local (em inglês, “*Local Density Approximation*” – LDA), onde somente a densidade eletrônica de um dado ponto no espaço determina a contribuição desse ponto na energia de correlação e troca.¹³¹ Embora desconsidere efeitos não locais, essa aproximação produz estruturas relativamente precisas.¹³¹ Outra aproximação é de gradiente generalizado (em inglês, “*Generalized Gradient*”

Aproximation” – GGA), que descreve o gradiente de densidade eletrônica em um dado ponto considerando-se distribuição eletrônica não homogênea e alguns efeitos não-locais.¹³¹ Funcionais que incluem essas duas aproximações são chamadas de funcionais puros, como o BP86^{132,133} e o SOAP.¹³⁴ Estes, em geral, reproduzem relativamente bem as transições eletrônicas de pequenas moléculas e alguns tipos de complexos de metal de transição, porém, subestimam fortemente a energia de estados de transferência de carga de complexos metálicos d^6 , como o complexo estudado neste trabalho.¹³¹ Para estes casos usam-se funcionais híbridos, que além aproximações GGA e LDA, também incorporam o termo de troca Hartree-Fock, que pode ser deduzido exatamente, utilizando-se integrais de troca entre os orbitais.¹³¹ A contribuição relativa dos vários termos é obtida arbitrariamente visando-se encontrar maior correspondência com dados experimentais ou cálculos *ab initio*. O termo de troca e correlação do funcional mais “popular”, o B3LYP, é composto por:¹³⁵

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{exato} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91}, \quad (5.6)$$

em que E_{xc}^{LSDA} e E_x^{LSDA} são os parâmetros de correlação e troca do gás de elétron,¹³⁶ E_x^{exato} é o termo de troca Hartree-Fock exato, ΔE_x^{B88} é o termo de correção do gradiente para troca introduzido por Becke em 1988,¹³² e ΔE_c^{PW91} é o termo de correlação introduzido por Perdew e Wang em 1991.¹³⁷ O balanço entre esses termos é realizado a partir dos 3 parâmetros arbitrários a_0 , a_x e a_c , que são obtidos a partir de ajustes experimentais. Os valores encontrados por Becke a partir de energias de atomização, potenciais de ionização, dentre outros parâmetros de vários sistemas moleculares foram de $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ e $a_c = 0.81$.¹³⁵ Outro funcional bastante utilizado é o PBE0,^{138,139} que mistura 25% de interação de troca Hartree-Fock (E_x^{HF}) com termo GGA de troca e correlação (E_{xc}^{GGA}), ou seja:

$$E_{xc} = E_{xc}^{GGA} + a (E_x^{HF} - E_x^{GGA}). \quad (5.7)$$

O contínuo desenvolvimento de funcionais aproximados, sejam eles híbridos ou não, é o responsável pelo sucesso e extensão de problemas em que a teoria é aplicada.^{131,140} Assim, a escolha do funcional é crítica na obtenção de resultados confiáveis.¹³¹

Na prática, a solução numérica da minimização da energia é realizada expandindo-se a função densidade em um conjunto de base que compõem os

orbitais moleculares, que por sua vez compõem a densidade eletrônica de um estado. Uma aproximação extensamente utilizada em química quântica é a de pseudopotencial. Nesta aproximação atribui-se aos elétrons de valência as ligações químicas enquanto os elétrons mais internos são mantidos em configuração quase-atômica.¹²⁹

O tratamento dependente do tempo, análogo ao desenvolvido acima, demonstra que o conhecimento da densidade dependente do tempo, $n(\vec{r}, t)$, leva à descrição do potencial dependente do tempo.¹⁴¹ Este potencial efetivo é conhecido com potencial de Kohn-Sham dependente do tempo. A solução deste problema leva a descrição de estados excitados, porém este tratamento é mais complicado que o problema em estado fundamental. Em geral, usam-se aproximações de densidade local adiabática, que pressupõem o estado inicial local como sendo o estado em equilíbrio instantâneo, conforme discutido em detalhes na referência.¹⁴²

6 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

6.1 Preparação das matrizes sílica e sódio aluminosilicato

As matrizes sílica pura (SiO_2) e modificas com grupo fenil de composição $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ foram preparadas por metodologia sol-gel em rota aquosa/etanólica na presença do líquido iônico 1-butil-3metil-imidazólio-tetrafluoroborato (BuMeIm^+ , BF_4^- , 99% Sigma Aldrich) usando tetraetoxisilano (TEOS – 99.8% ABCR) e fenil-trietoxisilano (FTS – 99.9% Sigma Aldrich) como precursores de sílica. Neste procedimento, o líquido iônico serve como agente catalítico nas reações de hidrólise e condensação do xerogel, e como formador de poros.⁶¹ Em uma preparação típica da matriz SiO_2 , 9.8 ml de TEOS, 2.4 ml de etanol, 2.4 ml de água destilada e 0.88 ml de solução de ácido clorídrico 0.1 N foram misturadas e agitadas por 2 horas. Subsequentemente, 4.2 ml do líquido iônico foram adicionados à solução inicial. Após adicionais 10 minutos agitando, a solução é despejada em placas de Petri e após 1 dia é observada a formação do gel. O gel é mantido em condições ambientais por 1 semana e então termicamente tratado à 50° C por dois dias e 120° C por mais dois dias. O líquido iônico é removido por extração em Soxhlet em acetonitrila por 2 dias, e então as amostras são tratadas novamente termicamente à 120° C por mais 2 dias. A preparação da matriz fenil-silica ($\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$) foi realizada de maneira análoga à matriz SiO_2 , exceto pelas quantidades de 5.4 ml de TEOS, 5 ml de H_2O , 5 ml de etanol, 1 ml de HCl 0.1 N, 1.36 ml de líquido iônico, 1.14 ml de FTS e 0.72 g de ácido benzoico. O ácido benzoico é responsável pela obtenção de uma melhor homogeneidade na solução precursora. Para avaliar a importância do líquido iônico no decorrer do processamento sol-gel uma amostra de controle sem a presença do líquido iônico ($\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}\text{-c}$) foi preparada a partir das mesmas condições da matriz contendo líquido iônico. Como esperado, essas amostras não apresentaram mesoporosidade, e portanto, a incorporação de corantes nestas matrizes não foi realizada.

A preparação dos vidros sódio aluminosilicato foi realizada com base no trabalho de Deshpande et al.⁸³ Nesta rota, os precursores tetraetoxisilano (TEOS, 99.8% ABCR), lactato de alumínio ($\text{Al}(\text{lac})_3$, 98% Fluka) e acetato de sódio

(CH₃COONa, 98% Fluka) são misturados em solução aquosa/etanólica (75/25%) até dissolução total dos precursores (aproximadamente uma hora). Tipicamente, foram utilizados 1,174 g de Al(lact)₃ (4mmol), 0,328 g de acetato de sódio (4 mmol) e a quantidade estequiométrica de TEOS adicionados à 10 ml de etanol e 30 ml de água. Após agitação por 1 hora, o pH da solução é regulado para 4 utilizando-se soluções aquosas 0,1N de amônia ou 0,1N de HCl. A solução é então agitada por 24 horas para estimular o processo de hidrólise e o início da polimerização. A solução é despejada em uma placa de Petri e tratada termicamente até haver formação do gel a 100°C, por aproximadamente 1 semana. Após condensação, a amostra é calcinada a 650°C por 5 horas com rampa de aquecimento e resfriamento de 1°C/min. Foram preparadas amostras Si/Al nas proporções 2, 6 e 9, Si_{0.67}Al_{0.33}Na_{0.33}O₂, Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂, e Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂, respectivamente. O caráter amorfo da estrutura de todas as matrizes foi verificado pela ausência de picos estreitos em experimentos de difração de raios-X. A área superficial e distribuição de poros foram obtidas por modelagem BET¹⁰¹ e BJH¹⁰² das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K (analisador volumétrico Micromeritics ASAP2010, GmbH, Alemanha). Previamente as análises de adsorção, as amostras foram submetidas a vácuo (10⁻⁴ mBar) e aquecimento (120°C) por 24 horas.

6.2 Preparação das amostras incorporadas com o corante R6G

A incorporação da R6G (cloreto de R6G, 99% Sigma Aldrich) nas matrizes (SiO₂, Ph_{0.17}SiO_{1.915}, Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ e Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂) foi realizada por agitação branda durante 48 horas de 300 mg das matrizes em 10 ml de soluções de R6G em etanol com concentrações de 1×10⁻⁵, 1×10⁻⁴ e 1×10⁻³ M. Após agitação, as amostras foram filtradas e tratadas termicamente a 50 e 120°C por mais 48 h cada temperatura. As matrizes sílica foram agitadas por 20 minutos com 10 ml de etanol puro em 4 etapas, o suficiente para que ao final das 4 etapas a solução de lavagem não apresentasse qualquer coloração quando observadas à olho nu. As amostras sílica dopadas (denominadas R6G:SiO₂ e R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915}) foram novamente tratadas à 50 e 120°C por 48 h cada temperatura e armazenadas em condições ambiente.

As amostras sódio aluminosilicato foram lavadas de maneira similar as amostras sílica, entretanto, medidas de absorção das soluções precursoras da R6G após o período de agitação mostraram quantidade negligenciável de complexo (menor que 10^{-6} M), mostrando que a reação de troca iônica foi praticamente quantitativa. Medidas de absorção das soluções de lavagem mostraram ausência do complexo (também menor que 10^{-6} M). As amostras foram então submetidas ao processo de extração Soxhlet em etanol (aproximadamente 20 ml) por 48h e novamente não foi detectada a presença de R6G na solução de lavagem, indicando que o complexo foi absorvido de modo irreversível pela matriz. Os processos de secagem e armazenamento das amostras sódio-aluminosilicato ($\text{R6G:Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ e $\text{R6G:Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$) foram similares aos descritos anteriormente para as amostras sílica.

6.3 Preparação das amostras incorporadas com o complexo de Irídio

O cloreto do complexo de Irídio - Ir(III) (N,N-trans-[Ir-(1-benzil-4-(2,4-difluorofenil)-1,2,3-triazol)₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)]⁺),⁶³ utilizado para incorporação nas matrizes, foi preparado como indicado na referência,⁶³ pelo pesquisador Jesus M. Fernández-Hernandez, no grupo de pesquisa da Profa. Luiza De Cola, do Instituto de Física da Universidade de Münster, Alemanha. Amostras dopadas com complexo de Irídio foram preparadas a partir da mistura de 300 mg dos vidros sódio-aluminosilicato (denominadas Ir-C: $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$, Ir-C: $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$, e Ir-C: $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$) com 10 ml das soluções 1×10^{-5} , 1×10^{-4} e 5×10^{-4} M em diclorometano (DCM, Sigma-Aldrich 99,9%). Anteriormente ao processo de lavagem com DCM as amostras foram lavadas com 20 ml de água destilada objetivando-se a diluição e retirada do cloreto de sódio resultante do processo de troca iônica. O procedimento de lavagem com DCM foi realizado similarmente as amostras incorporadas com R6G, em que a incorporação do complexo, mesmo sob condições de Soxhlet em DCM, foi observada como irreversível.

6.4 RMN de estado sólido

Medidas de RMN no núcleo ^{29}Si foram realizadas em campo magnético de 7,04 T (Bruker CXP-300), utilizando-se uma sonda 7 mm MAS-RMN sob rotação em ângulo mágico de 4 kHz. Espectros por pulso simples foram obtidos a partir de pulsos de 6,0 μs ($\pi/2$) a frequência de ressonância de 59,6 MHz e tempo de espera de retorno da magnetização de 40 s. Medidas por Hahn-Eco sincronizada às condições de ângulo mágico em ^1H foram realizadas com intuito de suprimir artefatos de linha de base. Os espectros foram obtidos à frequência de ressonância de 500.3 MHz em um espectrômetro Bruker DSX-500 (11.7 T) equipado com uma sonda 2.5 MAS-NMR. Os experimentos foram realizados sob condições MAS de 30 KHz. Parâmetros típicos de aquisição foram comprimento de pulso 2.0 μs (pulso de $\pi/2$) e tempo de espera de relaxação transversal de 5 s. Os deslocamentos químicos dos núcleos ^1H e ^{29}Si foram referenciados ao tetrametoxi-silano em 0 ppm.

Os ambientes químicos do alumínio e do sódio foram caracterizados por pulso simples e por múltipla coerência quântica (MQ-MAS).⁹⁸ A última técnica é eficiente em separar a componente Zeeman da componente quadrupolar no Hamiltoniano, podendo-se determinar o deslocamento químico isotrópico dos núcleos ^{23}Na e ^{27}Al . Por serem quadrupolares, os núcleos ^{23}Na e ^{27}Al foram submetidos a campos mais altos, 11.7 T (Bruker DSX-500), uma vez que o termo de deslocamento químico é proporcional ao campo magnético enquanto o termo quadrupolar é inversamente proporcional ao campo. Estes experimentos foram realizados usando o método de filtro-z de três pulsos¹⁴³ a frequências de ressonância de 132,2 MHz para o ^{23}Na e 130,3 MHz para o ^{27}Al , com sondas 4 mm de MAS-NMR operando a rotação de 15 kHz. Pulsos de excitação e reconversão foram de 2,3 e 0,8 μs , respectivamente, quando em frequência de nutação de 120 kHz para as referências em estado líquido (soluções aquosas $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1M e NaCl 1M). Coerência quântica simples foi detectada após um pulso brando (frequência de nutação de 8 kHz) de 7,6 μs e 256 t_1 incrementos a cada 4 μs acumulados após 128 varreduras. Deslocamentos químicos foram referenciados a 0 ppm com soluções aquosas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1M para o ^{27}Al e NaCl 1M para o ^{23}Na . Neste trabalho utilizou-se o programa ChemDraw 10.0 (CambridgeSoft, 1986-2005) para estimar o deslocamento químico dos espectros de RMN em ^1H , que utiliza o método de soma hierarquizada de deslocamento químico

devido aos grupos orgânicos presentes na molécula. Os deslocamentos químicos dos demais núcleos foram obtidos a partir de referências à sistemas similares, indicadas na seção de discussão dos resultados de caracterização estrutural das matrizes (seção 7.1).

6.5 Caracterização fotofísica e experimentos laser

Experimentos de excitação e emissão foram realizados em um espectrômetro SPEX Fluorolog 3 (JOBIN-YVON Inc.) equipado com um detector fotomultiplicadora e uma lâmpada de Xenônio 450 W como fonte de excitação. Os espectros de excitação e emissão foram corrigidos pela resposta espectral dos monocromadores, do detector e a intensidade espectral de emissão da lâmpada. Amostras de espessura média de 1 mm foram posicionadas em configuração de excitação frontal, para minimizar reflexões especulares e processos de filtro interno. Os espectros das soluções 5×10^{-8} M de R6G em etanol foram utilizados como referência espectroscópica do corante em seu estado monomérico. Soluções 10^{-5} M em DCM e DMSO (dimetilsulfóxido, Sigma-Aldrich, 99.7%) foram utilizados como referência no estudo das propriedades espectroscópicas do complexo de irídio. A emissão das amostras contendo R6G e o complexo de irídio foi medida com excitação em 470 e 370 nm, respectivamente. Os espectros de excitação foram medidos a partir do monitoramento da emissão em 600 e 510 nm, respectivamente. Medidas de tempo de vida de estado excitado das amostras contendo o complexo de irídio foram realizadas com o mesmo equipamento, utilizando-se como fonte de excitação um laser de diodo Nano-LED, emitindo a 403 nm (FWHM < 500 ps), e um detector modelo TBX-4X em modo de contagem multicanal (em inglês, "*time correlated single photon counting*"). O tempo de vida de emissão das amostras contendo a R6G como centro emissor foram obtidas após excitação por um laser Q-switched de YAG:Nd que emite pulsos de segundo harmônico ($\lambda = 532$ nm) de largura 70 e taxa de repetição de 100 Hz. O sinal de fluorescência foi coletado à um detector de silício (com tempo de resposta ~ 500 ps) obtido através da uma fibra óptica (1 mm de diâmetro de seção) posicionada próxima da amostra e similarmente aos experimentos de luminescência. Para evitar absorção de luz em 532 nm no detector,

proveniente de luz da fonte de excitação espalhada na amostra, um filtro passa-longa Schott OG-590 foi utilizado entre a fibra ótica e a amostra. O sinal de decaimento da luminescência foi observado e digitalizado em um osciloscópio 1 GHz interfaceado. Os espectros de absorção foram medidos em um espectrômetro UV-vis (Hitachi U-2900) em velocidade de varredura de 10 nm/min. Medidas de rendimento quântico absoluto foram realizadas em uma esfera integradora Hamamatsu Photonics equipada com uma lâmpada de xenônio (150 W), um monocromador e um analisador fotônico multicanal C7473.

As amostras de R6G submetidas à ação laser não foram previamente polidas e são compostas aproximadamente por placas retangulares de 1.0 mm de espessura. A ação laser das amostras foi medida em uma cavidade transversal, utilizando-se um laser de frequência dobrada Q-switched YAG:Nd como fonte de excitação ($\lambda=532$ nm, duração de pulso 7 ns, energia do pulso 2 mJ e tempo de repetição de 10 Hz). Para impedir a exposição da amostra à radiação infravermelho remanescente do laser de YAG:Nd ($\lambda = 1064$ nm) um filtro KG3 é utilizado entre o feixe de excitação e a amostra. A excitação da amostra foi focalizada utilizando-se uma lente cilíndrica formando uma faixa de excitação de 0.05×10 mm, de modo que o fluxo de energia de excitação na amostra é dado por 0.4 J/cm^2 . O espectro laser das amostras foi obtido com um espectrômetro HR4000 (Ocean Optics Inc.) posicionado atrás do espelho transmissor da amostra. Simultaneamente à obtenção do espectro, o processo de fotoestabilidade das amostras foi investigado a partir do decaimento relativo da intensidade da radiação laser por número de pulsos de excitação.

6.6 Cálculos de teoria do funcional de densidade

A geometria do complexo de Irídio no estado fundamental (S_0) foi otimizada por cálculos de teoria do funcional de densidade usando-se inicialmente o funcional B3LYP (Becke-Lee-Yang-Parr^{132,135,144}) e em seguida o funcional PBE0 (Perdew-Burke-Ernzerhof-Adamo^{138,139}), que incluem além de termos de Hartree Fock, correções por troca e correlação eletrônica. A otimização da geometria foi obtida a partir da estrutura cristalográfica, de acordo com o trabalho de Fernandez-Hernandez et al.,⁶³ e sem restrição de simetria. A base LANL2DZ^{145,146} foi utilizada para o átomo de Irídio enquanto a base Gaussiana contendo termos de polarização 6-31G**^{147,148} foi utilizada para os demais átomos. Após atingirem a convergência, somente frequências de vibração positivas foram previstas, demonstrando a confiabilidade dos cálculos. A teoria do funcional de densidade dependente do tempo foi utilizada para calcular energias e composição dos estados excitados singletos e tripletos em geometria S_0 . É importante observar que, os cálculos realizados não contemplam mecanismo ISC, uma vez que a interação spin-órbita é negligenciada nos funcionais utilizados. Além disso, os cálculos referem-se somente a transições verticais (ausente de relaxação da estrutura em estado excitado).

A influência dos diferentes solventes e matrizes nos estados excitados do complexo foi examinada encapsulando-se virtualmente o complexo em um ambiente dielétrico específico de cada ambiente. Estas distintas situações foram simuladas utilizando o modelo contínuo polarizável (em inglês, “*Polarizable Continuum Model*” – PCM) com valores de ϵ experimentalmente obtidos de 15,6 e 18,4 para as matrizes $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$, respectivamente. Estes valores foram determinados por espectroscopia de impedância, a partir da temperatura ambiente (25°C) até 400°C em intervalo de 30°C, utilizando o equipamento e procedimento experimental descritos anteriormente.¹⁴⁹ A influência do acoplamento do complexo ao contraíon em solução foi realizada representando explicitamente o cloreto (Cl^-) nos cálculos DFT/TDDFT. O processo de troca iônica nas matrizes sódio aluminosilicato foi representado através da inserção do contraíon aluminato (AlO_4^-) em lugar ao cloreto. Para melhor representar a dispersão de carga do contraíon a base 6-31++G,¹⁵⁰ que inclui funções difusas, foi utilizada para os átomos Cl e Al.

Para situar o contraíon na otimização da geometria foi levado em consideração a estrutura cristalográfica do complexo e o cálculo do máximo acúmulo de carga positiva do complexo através do método de superfície eletrostática molecular (em inglês, *Molecular Electrostatic Surface*, MEC). Ambos métodos apresentaram geometrias similares, em que o contraíon posiciona-se próximo ao ligante bipyridina, que está em acordo com estruturas cristalográficas de complexos organometálicos similares.¹⁵¹ Uma vez que ambos critérios de localização inicial do contraíon produziram os mesmos resultados neste trabalho são apresentados os resultados de otimização de geometria a partir da estrutura cristalográfica. Devido à evidente influência do contraíon e do meio dielétrico na estrutura eletrônica do complexo, um estudo sistemático por DFT/TDDFT foi realizado no complexo sem contraíon, com presença do cloreto e com o aluminato como contraíon, nas constantes dielétricas correspondentes aos meios de vácuo, DCM, $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$, DMSO e água ($\epsilon = 1, 8.9, 15.6, 46.8$ e 78.4 , respectivamente). As simulações em vácuo com presença de contraíon apresentaram resultados sem significado físico quanto à energia e composição orbital dos estados excitados, de modo que nenhuma simulação realizada nessas condições é apresentada neste trabalho.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Caracterização estrutural das matrizes

7.1.1 Xerogéis de sílica

Na Figura 7.1 apresentam-se as isotermas de adsorção de N_2 das matrizes hospedeiras SiO_2 e $Ph_{0.17}SiO_{1.915}$, além da amostra de controle preparada sem a presença do líquido iônico, $Ph_{0.17}SiO_{1.915}$ -c. As medidas foram realizadas após procedimento de lavagem em Soxhlet (48h em ACN), secagem ($50^\circ C$ e $120^\circ C/2$ dias), e retorno da amostra às condições de equilíbrio (armazenada em atmosfera ambiente). Após esse procedimento, espera-se que o líquido iônico seja extraído dos interstícios da rede sílica, dando lugar a formação de poros. As amostras preparadas na presença do líquido iônico apresentam volume de absorção total de N_2 de $0.77 \text{ cm}^3/\text{g}$ para a matriz SiO_2 e $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$ para a matriz $Ph_{0.17}SiO_{1.915}$, com isotermas do tipo IV⁹⁰ (ver isoterma tipo IV na seção 3.2), indicando uma estrutura de mesoporos com área superficial BET¹⁰¹ de 650 e $584 \text{ m}^2/\text{g}$ para as matrizes SiO_2 e $Ph_{0.17}SiO_{1.915}$. Em contrapartida, a amostra de controle $Ph_{0.17}SiO_{1.915}$ -c apresenta uma rápida saturação de adsorção de N_2 , uma consequência da ausência de poros na estrutura formada sem a presença do líquido iônico.

A estimativa de distribuição do tamanho de poros calculada por BJH¹⁰² é apresentada na Figura 7.2, em que a amostra de controle não apresenta qualquer indício de formação de mesoporosidade. Quanto as matrizes mesoporosas, embora a matriz SiO_2 apresente área superficial e volume total de mesoporos (dado pela integral sobre a curva de distribuição de poros BJH) ligeiramente maior que a amostra $Ph_{0.17}SiO_{1.915}$, ambas apresentam máximo de tamanho de poros com diâmetro em torno de 4.0 nm. A menor área superficial e volume total de poros da matriz organomodificada se deve ao fato que esta é preparada em menor relação LI/Si (0.25) que a matriz inorgânica (0.5), e à presença de grupos funcionais volumosos (anéis aromáticos) na superfície dos poros. Neste ponto, é importante ressaltar que as pequenas diferenças de volume total de poros entre as matrizes não

deve afetar os processos de dispersão molecular dos centros emissores, visto que a incorporação destes ocorre em quantidades que somente uma pequena porcentagem do volume de poros disponível nas matrizes é ocupada pelos centros emissores (< 25%).

Figura 7.1 - Isotermas de adsorção de N_2 e área superficial BET^{101} das amostras SiO_2 e $Ph_{0.17}SiO_{1.915}$, preparadas na presença de líquido iônico e $Ph_{0.17}SiO_{1.915-c}$, preparada sem adição de líquido iônico. Todas medidas foram realizadas nas amostras após lavagem com acetonitrila em um dispositivo do tipo Soxhlet, em que o líquido iônico é extraído dos xerogéis.

Figura 7.2 - Distribuição de tamanho de poros calculada pelo modelo BJH^{102} a partir das isotermas de adsorção de N_2 das amostras SiO_2 e $Ph_{0.17}SiO_{1.915}$, preparadas na presença de líquido iônico e $Ph_{0.17}SiO_{1.915-c}$, preparada sem adição de líquido iônico. Todas medidas foram realizadas nas amostras após lavagem com acetonitrila em um dispositivo do tipo Soxhlet, em que o líquido iônico é extraído dos xerogéis.

A densidade total das matrizes (ρ_A)²⁾ foi obtida pelo método de Arquimedes, de acordo com:

$$\rho_A = (m_s \cdot \rho_{H_2O}) / (m_M - m_I), \quad (7.1)$$

em que m_s é o peso da amostra seca (tratada termicamente à 150° C/2h), ρ_{H_2O} é a densidade da água, m_M é o peso da amostra após fervida em água (100° C/1h) e seca superficialmente, e m_I é o peso da amostra imersa em água. As amostras SiO₂ e Ph_{0.17}SiO_{1.915} apresentam densidade total de 0.592(1) e 0.803(1) g/cm³, respectivamente. A partir da diferença em peso da amostra hidratada e desidratada pode-se calcular o volume de água absorvida pela amostra. As amostras SiO₂ e Ph_{0.17}SiO_{1.915} apresentaram absorção de água em torno de 0.9 e 0.4 cm³/g, respectivamente, similar ao volume total de N₂ adsorvido pelas matrizes, demonstrando a confiabilidade das medidas de densidade.

Devido a alta sensibilidade da espectroscopia de ¹H-RMN, esta foi utilizada no monitoramento do processo de extração do líquido iônico das matrizes. Na Figura 7.3a) têm-se os espectros de RMN em ¹H por eco de Hahn/MAS da matriz SiO₂ antes e após lavagem com acetonitrila em Soxhlet. Comparativamente, a Figura 7.3 contém o espectro de RMN em ¹H do líquido iônico e sua estrutura molecular indicando sua assinatura de deslocamento químico, de acordo com a referência (¹⁵²) e estimado conforme descrito na seção 6.4. O espectro da amostra SiO₂ antes da lavagem reproduz em posição e número de picos o espectro do líquido iônico em acetonitrila. Porém, observa-se um alargamento das linhas de ressonância devido ao aumento do acoplamento de dipolo-dipolo homonuclear, uma consequência da restrição de mobilidade molecular do LI quando confinado nos poros da matriz sílica (ver efeitos de alargamento de linha por acoplamento dipolar na seção de apêndices A1). No espectro da matriz SiO₂ após lavagem em acetonitrila, os picos devido ao LI praticamente inexistem, restando um pico em torno de 3.2 ppm associado à prótons presentes em unidades siloxil remanescentes da síntese. É importante ressaltar que a porção relativa dessas unidades deve ser (e é, como demonstrado por RMN em ²⁹Si, a seguir) mínima, visto que este pico tem intensidade desprezível antes da retirada do LI da matriz.

²⁾ Na densidade total considera-se como volume total da amostra tanto a parte densa do material, ou seja, a rede, como os poros.

A matriz $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ antes de lavagem apresenta espectro (Figura 7.3b) similar ao da matriz SiO_2 nas mesmas condições, exceto por um alargamento dos picos ainda mais significativo na matriz organomodificada. Isso indica que a presença de grupos orgânicos aromáticos nos interstícios da rede sílica restringe ainda mais a mobilidade do líquido iônico na matriz. Este comportamento é compreensível, visto que estes sítios na matriz podem acoplar por interações fracas às ligações insaturadas do grupo polar do LI. Quando submetidas a lavagem, o espectro da matriz $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ apresenta dois picos de baixa intensidade em 2.2 e 1.6 ppm sobrepostos a uma banda alargada e de menor intensidade entre 5 e 0 ppm, além de um pico intenso em 7 ppm. A banda larga e os pequenos picos em 2.2 e 1.6 ppm resultam de quantidades mínimas de LI na matriz e de grupos siloxil. O pico em 7 ppm também surge no espectro da amostra de controle $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}\text{-c}$, e é devido aos prótons dos anéis aromáticos presentes na matriz organomodificada. Além desse pico, a amostra de controle $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}\text{-c}$ apresenta um pico intenso em torno de 3 ppm, devido à presença significativa de grupos siloxil.

Vê-se portanto que os espectros das matrizes preparadas na presença do LI apresentam baixas quantidades de grupos siloxil (portanto, não condensados), em contraste com a amostra preparada sem a presença do LI. Têm-se também, que a lavagem por Soxhlet em acetonitrila foi eficiente em remover o LI, formando-se assim o material mesoporoso. Dessa maneira, observa-se que os mesoporos das matrizes devem ser interconectados, uma vez que a quantidade de LI remanescente da lavagem, ou seja, encapsulado em sítios isolados, é mínima.

Figura 7.3 - Espectro de RMN em ^1H por pulso simples do líquido iônico em acetonitrila deuterada, e pela técnica de eco de Hahn em rotação MAS sincronizada das matrizes SiO_2 (a) e $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ (b), antes e após lavagem com acetonitrila em um dispositivo do tipo Soxhlet, e da amostra de controle $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}\text{-c}$ (em b). Detalhe da estrutura molecular do líquido iônico indicando sua assinatura de deslocamento químico (a). O espectro das amostra após retirada do líquido iônico é magnificado em aproximadamente 10 vezes.

Antes de discutir os espectros de ^{29}Si das matrizes é importante discernir as diferentes espécies de coordenação do silício relevantes a este trabalho e suas assinaturas com respeito ao deslocamento químico. Conforme ilustrado na Figura 7.4, os grupos $\text{Q}^{(n)}$ representam os silícios coordenados a n unidades oxido-sílicas e $4-n$ grupos hidroxilas.⁹⁵ Os grupos $\text{T}^{(n)}$ representam os silícios coordenados a n unidades oxido-sílicas, $3-n$ grupos hidroxilas e um carbono.¹⁵³ Observe que as unidades $\text{Q}^{(4)}$ e $\text{T}^{(3)}$ representam as unidades com maior grau de polimerização da rede sílica. Cada unidade $\text{Q}^{(n)}$ e $\text{T}^{(n)}$ possui uma janela de deslocamento químico típico. Em sílicas e silicatos as unidades $\text{Q}^{(4)}$, $\text{Q}^{(3)}$, $\text{Q}^{(2)}$ e $\text{Q}^{(1)}$ aparecem em torno de -110, -100, -90 e -80 ppm, respectivamente,^{95,153,154} enquanto as unidades $\text{T}^{(3)}$, $\text{T}^{(2)}$ e $\text{T}^{(1)}$ aparecem em torno -75, -65 e -55, respectivamente.^{153,155}

Figura 7.4 - Representação esquemática das unidades silicato Q⁽¹⁾, Q⁽²⁾, Q⁽³⁾, Q⁽⁴⁾, T⁽¹⁾, T⁽²⁾ e T⁽³⁾.

Na Figura 7.5 têm-se o espectro de RMN em ^{29}Si por pulso simples/MAS das amostras SiO_2 e $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ preparadas na presença do LI e da amostra de controle $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}\text{-c}$. O espectro da amostra SiO_2 é dominado por um único pico de ressonância próximo de -110 ppm, indicando a presença majoritária de unidades sílica tetraédricas Q⁽⁴⁾. O espectro da amostra organomodificada $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ apresenta o mesmo pico, além de um pico em -78 ppm, atribuído à unidades T⁽³⁾ resultante do processo de condensação do precursor FTS na rede sílica. A área relativa dos picos correspondentes às unidades Q⁽⁴⁾ e T⁽³⁾ são de 82 e 18 %, respectivamente, que está em boa concordância com a razão molar de precursores adicionados no início do processo sol-gel ($0.83\text{SiO}_2/0.17\text{PhSiO}_{1.5}$). Em contrapartida, o espectro da amostra de controle $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}\text{-c}$ preparada sem a presença do LI apresenta intensos picos referentes a unidades Q⁽³⁾ e T⁽²⁾ (em -110 e -68 ppm, respectivamente). Como descrito anteriormente, estas unidades correspondem a sílicas hidrolisadas mas não totalmente condensadas. Essas observações demonstram mais uma vez a importância do LI como agente catalítico nas reações do processamento sol-gel, como observado inicialmente por Karout and Pierre.⁶¹ Este fato é importantíssimo quanto à incorporação de moléculas orgânicas emissoras, especialmente moléculas orgânicas contendo grupos hidrofóbicos em sua estrutura molecular, como a R6G, visto que na presença de grupos hidroxila essas moléculas tendem a se agregar, comprometendo sua eficiência de emissão.⁴⁰

Figura 7.5 - Espectros de RMN em ^{29}Si por pulso simples/MAS das amostras SiO_2 e $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$, preparadas na presença de líquido iônico e $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}\text{-c}$, preparada sem adição de líquido iônico.

Do ponto de vista macroscópico, as matrizes SiO_2 e $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ formadas são pequenas placas (aprox. 0.5×0.5 cm) de espessura aproximada de 1 mm. A partir do espectro de absorção das matrizes (anexo A1), observa-se que as amostras possuem boa qualidade óptica, com transmissão total de luz em todo o espectro do visível, e um corte total de transmissão na região do UV. O valor de corte de transmissão da amostra SiO_2 é de 236 nm e da amostra $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ de 282 nm.

7.1.2 Vidros sódio aluminossilicato

A Figura 7.6 apresenta as isotermas de adsorção de N_2 e em detalhe a distribuição dos poros em diâmetro obtida por modelo de BJH¹⁰² das matrizes sódio aluminossilicato. As matrizes $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ apresentam volume total de adsorção de N_2 de 0.25, 0.26, e 0.24

cm^3/g , respectivamente. Todas as matrizes apresentam isotermas do tipo IV⁹⁰ caracterizando a morfologia mesoscópica de poros. A composição $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$ apresenta a maior histerese, menor área superficial BET¹⁰¹ (260 m^2/g) e distribuição de poros mais estreita, com diâmetro máximo de poros em torno de 3,8 nm. As composições $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ possuem área superficial BET¹⁰¹ similar (356 e 370 m^2/g , respectivamente), com distribuição de poro BJH levemente mais alargada na região de microporos ($d < 2$ nm) que a composição anterior. As amostras apresentam densidade total de 1.36(1) g/cm^3 , 1.397(2) g/cm^3 e 1.503(2) g/cm^3 para as composições $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$, respectivamente. Novamente, todas as amostras apresentaram absorção de água em torno de 0.25 cm^3/g , similar ao volume total de N_2 adsorvido.

Figura 7.6 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras sódio aluminosilicato contendo área superficial BET¹⁰¹ e distribuição de porosidade calculada pelo modelo BJH.¹⁰²

Os espectros de MQ-MAS de ^{27}Al nas amostras sódio aluminosilicato $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ (seção de anexos A3) são caracterizados pela presença de um pico na dimensão isotrópica, com deslocamentos químicos de 64.3, 61.8 e 61.4 ppm, respectivamente. Estes picos

são atribuídos à unidades aniônicas tetracoordenadas $(\text{AlO}_4)^-$ ligadas a unidades sílica $\text{Q}^{(4)}$. Nenhuma unidade de Al em maior coordenação (ou Al^{VI}), resultante de processos de segregação de fase, foi detectada.⁸³ Similarmente, espectros de MQ-MAS de ^{23}Na (anexo A4) apresentam um pico na dimensão isotrópica com deslocamentos químicos isotrópicos de -13, -5.2 e -4.6 ppm para as matrizes $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$, respectivamente, indicando que o sódio atua como unidade catiônica compensadora de carga nas proximidades dos sítios $(\text{AlO}_4)^-$.^{62,83} Os espectros de RMN por pulso simples em ^{29}Si das matrizes $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ apresenta picos únicos com deslocamentos químico isotrópicos em -109, -102, -100 e -94 ppm, atribuídos a grupos $\text{Q}^{(4)}$, demonstrando a condensação completa do precursor sílica. Além disso, observa-se uma relação aproximadamente linear no deslocamento químico em relação à composição para ambos os núcleos. Isso demonstra que a distribuição de conectividade Si-O-Si, Si-O-Al e Al-O-Al ocorre de próxima da distribuição estatística, o que, *a priori*, indica a ausência de aglomeração de sítios ativos da matriz $(\text{AlO}_4)^-$. Os resultados de RMN demonstram portanto a formação da rede sódio aluminosilicato com sítios Al e Si tetraédricos interconectados, em que o sódio aparece como contraíon da unidade $(\text{AlO}_4)^-$, de acordo com trabalhos publicados anteriormente.^{28, 56}

Similarmente às matrizes sílica, as matrizes sódio aluminosilicato são pequenas placas (aprox. 0.5 x 0.5 cm) de espessura aproximada de 1 mm. Como demonstrado no espectro de absorção das matrizes (anexo A1), estas apresentam também boa janela de transmissão ótica, com valores de corte de transmissão no UV, em torno de 215 nm, para todas as amostras. Para avaliar os efeitos do ambiente químico no complexo de Irídio, a constante dielétrica dos vidros foi medida por espectroscopia de impedância entre 25 e 400° C, em passos de coleta de dados a cada 30° C, de acordo com procedimento e aparato experimental descrito na referência ¹⁴⁹. Os valores de constante dielétrica das matrizes são bastante próximos, 15,6 e 18,4 para as composições $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$, respectivamente. Infelizmente não foi possível medir a constante dielétrica da matriz com composição $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$, por esta ser muito quebradiça.

Figura 7.7 - Espectro de MAS/RMN por pulso simples de ^{29}Si das amostras sódio aluminosilicato (a) e a relação deslocamento químico isotrópico/composição (b).

7.2 Estudo das propriedades fotofísicas da Rodamina 6G (R6G) incorporada em matrizes mesoporosas

As matrizes sílica e sódio aluminosilicato incorporadas com R6G foram obtidas com boa qualidade óptica, livre de quebras e estrias. A coloração das amostras após incorporação é avermelhada, com tons dependente do grau de concentração. É importante destacar que todas as matrizes apresentam tamanho de mesoporos suficiente pra abrigar as moléculas de R6G, que apresentam diâmetro médio de 1.3 nm. Além disso, visto que o processo de lavagem das amostras após a incorporação da R6G foi realizado de forma exaustiva, e que a área superficial (poros + superfície externa) é muitas ordens de grandeza maior que a área da superfície externa do material, pode-se considerar que as propriedades espectroscópicas das amostras provêm de moléculas emissoras incluídas dentro dos mesoporos, e não daquelas adsorvidas na superfície externa do material.

7.2.1 R6G incorporada em xerogéis de sílica

Os espectros de excitação e emissão da solução etanólica de R6G em concentração monomérica (5×10^{-8} M),⁶⁰ e das amostras SiO₂ dopadas a partir das soluções 10^{-5} , 10^{-4} e 10^{-3} M em etanol, estão apresentados na Figura 7.8. O espectro de excitação da solução é caracterizado por uma banda larga em torno de 530 nm, atribuída a banda de excitação $S_0 \rightarrow S_1$ característica do monômero, que apresenta também um ombro vibracional em torno de 492 nm (Figura 7.8a).¹¹³ Em comparação com a solução etanólica, os espectros de excitação das amostras R6G:SiO₂ são deslocados para o azul em 10 nm (de 530 para 520 nm). Adicionalmente, as amostras R6G:SiO₂ incorporadas com soluções em até 10^{-4} M apresentam banda de excitação com forma de linha similar à da solução diluída de etanol, indicando para a ausência de quantidade significativa de agregados nestas amostras. Uma vez que em estado sólido as moléculas de R6G estão livres da influência de moléculas de etanol, é coerente assumir que o deslocamento para o azul do espectro de excitação é majoritariamente uma consequência do confinamento molecular da R6G nos poros da matriz (efeito rigidocrômico).¹⁰ De fato, simulando por DFT e TDDFT o acoplamento de moléculas de solventes com o corante R6G, Saini e colaboradores sugeriram uma série de interações possíveis solvente-R6G, e demonstraram que a diferença de energia $S_1 - S_0$ é significativamente dependente da natureza do solvente, principalmente da sua eletronegatividade de grupo.¹⁵⁶ Estas observações também estão de acordo com os deslocamentos da banda de absorção da R6G em função da variação de solventes, como reportado por Hinckley e colaboradores.¹⁵⁷ Para a amostra dopada com o máximo de concentração de R6G (solução de incorporação 10^{-3} M) é observado um alargamento expressivo da banda de excitação, o que sugere o aparecimento significativo de agregados moleculares de R6G. Comparado com a solução etanólica (Figura 7.8b), a emissão normalizada da amostra R6G:SiO₂ mais diluída (solução de incorporação 10^{-5} M) também apresenta um deslocamento para o azul, de 550 para 535 nm, também resultante do efeito rigidocrômico.¹⁰ Comparando-se o espectro de emissão das amostras R6G:SiO₂ mais concentradas com a mais diluída, observa-se um deslocamento sistemático para o vermelho. Visto que, mesmo em maiores concentrações, não se observa

desdobramento significativo na banda de excitação das amostras R6G:SiO₂, típica da formação de dímeros, o deslocamento da emissão para o vermelho com o aumento da concentração de R6G nas amostras pode ser atribuído à formação inicial de agregados de R6G nas matrizes em conjunto com processos de reabsorção entre monômeros.¹⁵⁸

Figura 7.8 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da R6G em etanol (solução $5 \times 10^{-8} \text{ M}$) e das amostras R6G:SiO₂ preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações do corante.

Para as amostras R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915}, os espectros de excitação das amostras preparadas a partir de soluções com concentração de R6G em até 10^{-4} M (Figura 7.9a) apresentam uma banda centrada em torno de 530 nm com um alargamento gradual para maiores concentrações. Exceto por esse alargamento, estes espectros são similares àquele apresentado pelo corante diluído em etanol. Similarmente, os espectros de emissão das amostras R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915} – 10^{-5} e 10^{-4} M (Figura 7.9b) apresenta características muito semelhantes àquelas do monômero em etanol. Entretanto, a amostra mais concentrada (10^{-3} M) apresenta uma separação de bandas de excitação (uma em torno de 490 nm e outra em torno de 545 nm) e um deslocamento para o vermelho da emissão (de 550 nm para 565 nm), ambos em decorrência da evidente formação de agregados à este alto grau de incorporação.¹⁵⁸ Dessa maneira, observa-se que há um limite de concentração de R6G incorporada

na matriz $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ (em torno de 10^{-3} mol/dm^3) em que o corante passa de um regime majoritariamente monomérico para um regime de formação de agregados.

Comparada às amostras R6G:SiO_2 , as amostras $\text{R6G:Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ apresentam espectro de excitação (Figura 7.9a) mais alargado. Como descrito anteriormente, isto é reflexo da maior quantidade de agregados formados na matriz organosilica. Porém, essa é uma consequência natural da maior concentração de R6G contida nesta matriz ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) em comparação com a SiO_2 ($2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), quando preparadas à partir da mesma solução de R6G (10^{-4} M) e lavadas pelo mesmo procedimento experimental (ver Tabela 7.1). Esta propriedade de maior retenção de R6G por parte da matriz $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ pode ser atribuída à interação por afinidade química entre o grupo aromático modificador da rede sílica e os anéis Xanteno presentes no corante. Portanto, o uso da sílica modificada com esses grupos é uma estratégia viável para obter-se materiais em estado sólido incorporados com concentrações do corante mais altas e com maior interação hóspede-hospedeiro.

Figura 7.9 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da R6G em etanol (solução $5 \times 10^{-8} \text{ M}$) e das amostras $\text{R6G:Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações do corante.

Na Figura 7.10 têm-se a comparação direta dos espectros de excitação e emissão das amostras R6G:SiO_2 e $\text{R6G:Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ mais diluídas (10^{-5} M), em que

o estado monomérico é predominante. Em relação à matriz inorgânica, observa-se um deslocamento de 10 nm no espectro de excitação da matriz organomodificada. No espectro de emissão a mesma tendência é observada, porém um deslocamento para o vermelho ainda mais intenso é observado, em 15 nm. Isso significa uma menor sobreposição entre o espectro de excitação e emissão para a amostra organomodificada, o que ameniza os processos de reabsorção neste caso.

Figura 7.10 - Espectros de excitação e emissão das amostras R6G:SiO₂ e R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915} preparadas a partir da solução do corante à 10⁻⁵M.

Embora haja uma tendência de formação de agregados nas amostras R6G:SiO₂ e R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915} preparadas a partir de soluções 10⁻³ M, a eficiência quântica de emissão desses materiais é bastante alta (entre 80 e 87%), como apresentado na Tabela 7.1. Esses valores são mais altos que em outros sistemas sólidos para valores similares de concentração de R6G.^{159,160} Além disso, a eficiência quântica desses materiais é comparável à R6G incorporada em polímeros do tipo PMMA^{11,45} ou em solução coloidal de nanopartículas de sílica em que o corante é incorporado via ligações covalentes em organosílicas.⁴⁸ Baseado nestes resultados, pode-se assumir que a incorporação da R6G em matrizes sílica e fenil-

sílica preparadas na presença do LI, em que há polimerização catalisada da rede, pode produzir amostras com rendimento quântico de emissão correspondente aos melhores sistemas já reportados.

Tabela 7.1 - Concentrações de R6G nas matrizes R6G:SiO₂ e R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915}, e em solventes e matrizes comparativas, rendimento quântico absoluto, tempo médio de vida de emissão, taxa de decaimento radiativo e ângulo médio calculado entre os momentos de dipolos dos dímeros.

Matriz	Conc. da sol. de R6G precur.	ⁱ⁾ [R6G] mol/dm ³	ϕ	ⁱⁱ⁾ T _{med.} (ns)	ⁱⁱⁱ⁾ k _{r.} × 10 ⁻⁸ (s ⁻¹)	^{iv)} θ (°)
SiO ₂	1 × 10 ⁻⁵ M	não det.	0.80	5.4±0.4	1.5	Mon.
	1 × 10 ⁻⁴ M	2 × 10 ⁻⁵ (3.24 × 10 ⁻⁶)	0.87	4.5±0.1	1.9	37
	1 × 10 ⁻³ M	não det.	0.87	5.75±0.05	1.51	45
Ph _{0.17} SiO _{1.915}	1 × 10 ⁻⁵ M	não det.	0.86	5.23±0.04	1.64	Mon.
	1 × 10 ⁻⁴ M	1 × 10 ⁻⁴ (1.62 × 10 ⁻⁵)	0.86	5.90±0.06	1.46	48
	1 × 10 ⁻³ M	não det.	0.82	6.4±0.1	1.28	51
Etanol ⁴⁵	--	1.6 × 10 ⁻⁶	0.95	3.95	--	--
H ₂ O ⁴⁵	--	1.6 × 10 ⁻⁶	0.88	3.85	--	--
Metanol ¹¹	--	1 × 10 ⁻⁵	0.94	3.9	--	--
p(HEMA-MMA) ¹¹	--	1 × 10 ⁻⁴	0.84	3.3	--	--
HEMA/MMA ⁴⁵	--	1.2 × 10 ⁻⁵	0.71	4.12	--	--

ⁱ⁾Valores em parêntesis correspondem ao cálculo do número de mols de R6G por fórmula unitária da matriz. Concentrações obtidas por experimentos de absorção UV-vis, observando-se que a baixa tendência de agregação do corante nas amostras permite o uso do coeficiente de absorção do monômero em metanol, com erro aproximado de 10%.¹⁶¹ ⁱⁱ⁾Valores obtidos por ajuste com fator de correlação linear > 0.99. ⁱⁱⁱ⁾Taxas de decaimento radiativo foram calculados a partir da expressão geral $k_r = \phi / \tau_{av.}$ ^{11,45} ^{iv)}Valores calculados de acordo com a teoria de éxciton descrita abaixo.¹¹²⁻¹¹⁴

Quanto ao tempo de vida de emissão, as amostras R6G:SiO₂ e R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915} mais diluídas (10⁻⁵ M) apresentam valores próximos, porém mais longos, daqueles reportados para monômeros de R6G em etanol, metanol e água, além de incorporados em diferentes matrizes (Tabela 7.1). O tempo de vida de emissão de moléculas orgânicas é influenciado pelo estado de agregação desta.¹¹²⁻¹¹⁴ Na teoria de éxciton é possível relacionar a taxa de transição de emissão de um dímero (w_d) em função da taxa de transição de emissão do monômero (w_m) e do ângulo formado entre os momentos de dipolo dos monômeros que compõem o dímero (θ), conforme ilustração da Figura 4.2. Desse modo, temos que:¹¹²⁻¹¹⁴

$$w_D = 2w_M \cos^2(\theta). \quad (7.2)$$

Obviamente, o tempo de vida de emissão medido na amostra representa uma média sobre todas as unidades monoméricas e todas as formas de agregação presentes, sejam elas J, H, ou oblíquas. Essa dispersão de unidades agregadas pode ser ainda mais predominante em matrizes de caráter amorfo do ponto de vista molecular e mesoscópico, como é o caso no presente trabalho. Ainda assim, é possível utilizar a modelagem desenvolvida pela teoria de éxciton pra representar a unidade de agregação predominante no sistema. Dessa maneira, diz-se que valores de $0^\circ < \theta < 54.7^\circ$ obtidos da equação (7.2) indicam a formação predominante de dímeros do tipo J, enquanto valores em $54.7^\circ < \theta < 90^\circ$ apontam para formação predominante de dímeros do tipo H.^{112,114} Os valores em ângulo obtidos dos tempos de vida de emissão das amostras estão presentes na Tabela 7.1. Para os cálculos, foi considerado como o tempo de vida de emissão do monômero os valores dos tempos de vida das amostras mais diluídas, por apresentar propriedades espectroscópicas predominantes do monômero. Os valores de θ obtidos (todos $< 54.7^\circ$) indicam que as moléculas de R6G possuem uma boa dispersão nas matrizes sílica pura e organomodificada, com formação predominante de agregados do tipo J em todas as matrizes. Além disso, observa-se que a R6G na matriz organomodificada apresenta valores médios de θ da ordem das amostras R6G:SiO₂, ainda que a primeira apresente incorporação e retenção de R6G na matriz uma ordem de grandeza maior que a matriz puramente inorgânica. Estes resultados corroboram com os altos valores de rendimento quântico de emissão obtidos para essas amostras, demonstrando que a supressão de grupos siloxil das matrizes sílica por utilização do LI no processo sol-gel é favorável à maior dispersão molecular da R6G nessas matrizes. Além disso, vê-se que a utilização de grupos aromáticos funcionais nos mesoporos restringe a formação de agregados do corante para maiores valores de concentração.

7.2.2 R6G incorporada em vidros sódio aluminosilicato

A Figura 7.11 contém os espectros de excitação (a) e de emissão (b) da solução etanólica de R6G em concentração monomérica (5×10^{-8} M),⁶⁰ e das amostras R6G:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ incorporadas a partir das soluções 10^{-5} , 10^{-4} e 10^{-3} M de R6G em etanol. Observa-se que os espectros de excitação (Figura 7.11a) alargam-se progressivamente a medida que maior concentrações do corante é inserido na matriz, entretanto, mesmo o espectro de excitação da amostra mais diluída (10^{-5} M) é bastante largo em comparação com a solução monomérica. Esse alargamento, principalmente no caso das amostras mais concentradas (10^{-4} e 10^{-3} M) é resultante não somente da formação de dímeros, mas da formação de agregados de vários monômeros. Isto se deve à excepcional performance de incorporação por troca iônica e retenção do corante nessas matrizes, em que obtêm-se concentrações de até 2×10^{-2} mol/dm³, duas ordens de grandeza maior que o indicado para a concentração máxima em que espécies monoméricas são predominantes em etanol (2×10^{-4} mol/dm³).⁶⁰ O espectro de emissão das amostras é deslocado para o vermelho em relação a solução (em torno de 15 nm), também com um alargamento de banda de emissão para maiores concentrações. Essa característica é resultado da combinação de processos de emissão a partir de unidades agregadas e aos processos de reabsorção (filtro interno).

Figura 7.11 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da R6G em etanol (solução 5×10^{-8} M) e das amostras R6G:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações do corante.

De uma maneira geral, as mesmas considerações podem ser estendidas às amostras $\text{R6G:Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$, como ilustrado na Figura 7.12, em que se observa que para maiores concentrações de R6G há um alargamento progressivo e intenso dos espectros de excitação e um deslocamento para o vermelho das bandas de emissão.

Figura 7.12 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da R6G em etanol (solução $5 \times 10^{-8} \text{ M}$) e das amostras $\text{R6G:Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ preparadas a partir de soluções com diferentes concentrações do corante.

As amostras mais concentradas (10^{-4} e 10^{-3} M) apresentam características de bandas de excitação e emissão de agregados de muitos monômeros, e sua interpretação em termos da teoria de éxciton é inaplicável. Isto é confirmado pelos curtos tempos de vida de emissão e baixos rendimentos quânticos obtidos para essas amostras (Tabela 7.2). Uma vez que a razão entre moléculas de R6G oferecidas pelo número de sítios ativos $(\text{AlO}_4)^-$ ainda seja muito pequena ($2 \cdot 10^{-2}$ moléculas de R6G por unidade AlO_4^- na amostras com $\text{Si/Al} = 9$ exposta na solução 10^{-3} M) para que tal nível de agregação aconteça, a distribuição molecular do corante catiônico não deve ser suficientemente homogênea nestas matrizes. Isto é provavelmente uma consequência do fato de que o processo de troca iônica é altamente reativo, o que dificulta a difusão molecular da R6G nos mesoporos das matrizes sódio aluminosilicato, fazendo com que as moléculas de R6G dificilmente alcancem sítios mais internos na matriz. Por este motivo, salvo poucas exceções,¹⁶² a intercalação de emissores catiônico em vidros e estruturas lamelares por troca

iônica têm sido essencialmente direcionada à estudos de adsorção e tratamento de efluentes de corantes orgânicos.^{163,164}

Tabela 7.2 - Concentrações de R6G nas matrizes R6G:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ e R6G:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂, rendimento quântico absoluto, tempo de vida do estado excitado e cálculo do ângulo médio entre os momentos de dipolos dos dímeros.

Matriz	Conc. da sol. de R6G precur.	ⁱ⁾ [R6G] mol/dm ³	ϕ	ⁱⁱ⁾ $\tau_{med.}$ (ns)	ⁱⁱⁱ⁾ $k_r \times 10^{-8}$ (s ⁻¹)	^{iv)} θ (°)
Si _{0.86} Al _{0.14} Na _{0.14} O ₂	1 × 10 ⁻⁵ M	1.94 × 10 ⁻⁴ (2.1 × 10 ⁻⁵)	0.81	4.30±0.04	1.88	37
	1 × 10 ⁻⁴ M	1.94 × 10 ⁻³ (2.1 × 10 ⁻⁴)	0.19	3.40±0.03	0.56	---
	1 × 10 ⁻³ M	1.94 × 10 ⁻² (2.1 × 10 ⁻³)	0.03	2.02±0.03	0.15	---
Si _{0.90} Al _{0.10} Na _{0.10} O ₂	1 × 10 ⁻⁵ M	2 × 10 ⁻⁴ (2.1 × 10 ⁻⁵)	0.78	4.42±0.05	1.76	40
	1 × 10 ⁻⁴ M	2 × 10 ⁻³ (2.1 × 10 ⁻⁴)	0.22	3.77±0.04	0.58	---
	1 × 10 ⁻³ M	2 × 10 ⁻² (2.1 × 10 ⁻³)	<0.01	--	--	---

ⁱ⁾Valores em parêntesis correspondem ao cálculo do número de mols de R6G por fórmula unitária da matriz. As concentrações de R6G nas matrizes foram obtidas a partir da adsorção absoluta de corantes oferecidos na solução de incorporação. ⁱⁱ⁾Valores obtidos por ajuste com fator de correlação linear > 0.99. ⁱⁱⁱ⁾Taxas de decaimento radiativo foram calculados a partir da expressão geral $k_r = \phi / \tau_{av.}$.^{11,45} ^{iv)}O valor do tempo de vida de emissão da amostra R6G:SiO₂ - 10⁻⁵ M foi utilizada para a obtenção da taxa de transição radiativa do monômero, por motivos de similaridade de ambiente químico e de índice de refração. As amostras mais concentradas (10⁻⁴ e 10⁻³ M) não puderam ser modeladas como dímeros e portanto não apresentam valores de θ .

Embora as amostras preparadas por método de troca iônica apresentem um alto grau de agregação do corante, as amostras mais diluídas (R6G:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ e R6G:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ - 10⁻⁵ M) apresentam características da formação de agregados de maneira moderada, de modo que podemos aplicar a teoria de éxcitons para descrever o estado de agregação molecular da R6G nos sistemas. Além disso, essas amostras apresentam valores de rendimento quântico e tempos de vida de emissão comparáveis às matrizes de sílica incorporadas com R6G (Tabela 7.2), e ângulo médio intra-dipolos de 38°, o que representa a formação majoritária de dímeros do tipo J. Na Figura 7.13 têm-se os espectros de excitação e emissão das amostras Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ e Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ - 10⁻⁵ M e da solução monomérica de R6G em etanol. Ambos os espectros de excitação das amostras apresentam um alargamento de banda em relação à solução de etanol, entretanto essa característica é mais pronunciada na

matriz $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$, sugerindo que a R6G encontra-se em maior grau de agregação neste caso. Este fato é esperado, visto que a matriz com relação $\text{Si}/\text{Al} = 6$ possui maior concentração de sítios $(\text{AlO}_4)^-$, o que implica em menores distâncias médias entre estes sítios, e portanto menor grau de dispersão da R6G.

Figura 7.13 - Espectros de excitação e emissão da R6G em etanol (solução 5×10^{-8} M) e das amostras $\text{R6G}:\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ e $\text{R6G}:\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ preparadas a partir da solução do corante à 10^{-5} M.

7.2.3 Estudo comparativo da ação laser e fotoestabilidade

Dentre todas as amostras testadas para ação laser, somente as amostras sódio aluminosilicato contendo 2.1×10^{-5} mols por fórmula unitária e as amostras sílica e organosílica preparadas com a concentração máxima apresentaram ação laser, caracterizada por um estreitamento da banda de emissão espontânea e focalização do feixe de emissão através do espelho transmissor na cavidade laser. O desempenho laser é dependente da manutenção de uma quantidade suficiente de moléculas emissoras no estado excitado.¹⁰ Para o presente estudo, verificou-se que

a concentração ótima de centros emissores para todas as amostras é em torno de 10^{-5} mols de R6G por fórmula unitária da matriz.

Na Figura 7.14 estão mostrados os espectros de luminescência e de emissão laser antes (linha sólida) e após fotodegradação (linha tracejada), das amostras (a) $\text{R6G:SiO}_2 - 10^{-3}$ M, (b) $\text{R6G:Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915} - 10^{-3}$ M, (c) $\text{R6G:Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2 - 10^{-5}$ M e (d) $\text{R6G:Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2 - 10^{-5}$ M. Todas as amostras apresentam espectros laser similares, caracterizado por uma banda estreita e simétrica (de largura aproximada de 7 nm). Na Tabela 7.3 estão listadas as principais características da emissão laser das amostras estudadas. Entre as matrizes sódio aluminosilicato, a amostra $\text{R6G:Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ possui fotoestabilidade aproximadamente três vezes maior que a $\text{R6G:Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$. Como discutido previamente, a matriz com maior relação Si/Al apresenta maior dispersão de sítios (AlO_4)⁻, o que contribui para um sistema com maior dispersão molecular de R6G. Além disso, embora o grau de dispersão molecular da R6G na matriz com Si/Al = 9 aparente ser somente um pouco maior que na matriz com Si/Al = 6, essa maior dispersão, mesmo que sutil, acarreta em uma grande melhoria em fotoestabilidade no sistema. Estes resultados apontam para uma maior fotoestabilidade dos monômeros em comparação aos dímeros. Isto não é uma surpresa, visto que dímeros de R6G são menos emissivos que monômeros, logo há uma maior probabilidade dessas unidades, quando em estado excitado, serem termicamente desativadas e degradadas.

Tabela 7.3 - Comprimento de onda da emissão laser máxima, largura de banda (antes e após fotodegradação), meia vida de intensidade de emissão laser e parâmetros de ajuste exponencial para as amostras estudadas.

Amostra	$\lambda_{\text{L-In.}} \text{ (nm)} / \lambda_{\text{L-Fin.}} \text{ (nm)}$	FWHM (nm)	Meia-vida (n. de pulsos)	τ (n. de pulsos)	Fator de correlação
$\text{SiO}_2 - 10^{-3}$ M	563 / 558	6.0 / 6.7	1380	1808	0.983
$\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915} - 10^{-3}$ M	566 / 563	6.4 / 8.6	6560	17183	0.946
$\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2 - 10^{-5}$ M	558 / 556	8.6 / 7.7	715	869	0.989
$\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2 - 10^{-5}$ M	557 / 555	7.1 / 8.4	2360	3351	0.990

Com relação às amostras R6G:SiO_2 e $\text{R6G:Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$, a última possui fotoestabilidade aproximadamente seis vezes maior que a sílica pura (Tabela 7.3), apesar da matriz organomodificada possuir maior incorporação de R6G, e portanto, maior grau de agregação. Comparando os espectros laser obtidos antes e após fotodegradação, todas amostras apresentam deslocamento para o azul da emissão laser final (Tabela 7.3 e Figura 7.14). Esse deslocamento têm sido associado à redução de processos de reabsorção à medida que moléculas de R6G degradam e o sistema se torna mais diluído.^{165,166} Este efeito está em concordância com os resultados obtidos para as matrizes sódio aluminossilicato, que apresentam similares valores de concentração de R6G e de deslocamento para o azul (aprox. 2 nm). Entretanto, a amostra $\text{R6G:Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ apresenta menor deslocamento para o azul que a amostra R6G:SiO_2 , que contém menor concentração do corante que a primeira. Para entender essa aparente contradição, é preciso lembrar que outro processo de fotodegradação da molécula de R6G é devido à sua mobilidade, o que aumenta a probabilidade de que a molécula orgânica, em seu estado excitado, encontre outras molécula reativas.¹⁶⁷ Portanto, pode-se concluir que a maior fotoestabilidade da amostra $\text{R6G:Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ é novamente resultante da interação intermolecular mais intensa entre os grupos aromáticos do corante e o grupo funcional da matriz, resultando numa maior imobilização dos centros emissores.

Na Figura 7.15 encontra-se o decaimento da intensidade de emissão laser das amostras por número de pulsos de excitação, e o ajuste do decaimento da emissão por monoexponenciais. As amostras $\text{R6G:Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ e $\text{R6G:Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ apresentam a maior fotoestabilidade, com tempo médio de vida de aproximadamente 2360 e 6560 pulsos, respectivamente (Tabela 7.3). Os materiais apresentam emissões relativamente estáveis, com pequenas variações de largura de linha de emissão (Tabela 7.3). Devido à diferentes condições de excitação, é difícil comparar em detalhes os resultados deste trabalho com outros estudos na literatura. Não obstante, considerando que condições moderadas de excitação laser foram aplicadas neste estudo, pode-se concluir que a amostra $\text{R6G:Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$ possui estabilidade laser melhor ou comparável a sistemas de R6G incorporadas em sílica,^{53,168} polímeros e copolímeros,^{166,167,169} e sílicas organomodificada.¹⁷⁰ Recentemente, Costela e colaboradores publicaram uma série de organosílicas apresentando fotoestabilidade superior à 100.000 pulsos em condições de excitação similares à realizada neste trabalho.^{165,171-173} No entanto, a emissão laser desses

materiais foi notavelmente irregular, devido ao contínuo processo de policondensação da matriz enquanto a amostra estava sob ação laser, e uma contínua penetração do feixe de excitação na amostra, de modo que os resultados de fotoestabilidade desses materiais não refletem a estabilidade química dos centros emissores nas matrizes de estado sólido.

Figura 7.14 - Espectros de luminescência (tracejado) e laser, coletados no início da ação laser da amostra (entre os primeiros 10 pulsos, linhas sólidas), e após fotodegradação (em que $I/I_0 < 0.2$, linha pontilhada) das amostras (a) R6G:SiO₂ – 10⁻³ M, (b) R6G:Ph_{0.17}SiO_{1.915} – 10⁻³ M, (c) R6G:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ – 10⁻⁵ M e (d) R6G:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ – 10⁻⁵ M. Indicações de concentração molar após traço indica a concentração de R6G das soluções de incorporação do corante.

Figura 7.15 - Intensidade relativa de emissão laser em função do número de pulsos de excitação das amostras R6G:SiO₂ - 10⁻³ M, R6G:Ph_{0.17}Si_{0.9}O_{1.915} - 10⁻³ M, R6G:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ - 10⁻⁵ M e R6G:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ - 10⁻⁵ M. A energia de excitação, taxa de repetição e fluxo de energia de excitação na amostra foram 2 mJ/Pulso, 10 Hz e 0.4 J/cm², respectivamente. Linhas sólidas representam aproximações exponenciais.

7.3 Estudo das propriedades fotofísicas do complexo de Irídio(III) incorporado em vidros sódio aluminosilicato

Uma das vantagens dos complexos ciclometálicos de Ir(III) é que seus espectros de emissão podem ser sintonizados a partir da escolha dos ligantes e grupos substituintes.^{174,175} Entre esses emissores há uma crescente busca por espécies que emitam eficientemente no infravermelho e no azul.^{63,176} Emissores no azul são frequentemente obtidos a partir da associação de ligantes fenil-piridina e seus derivados com ligantes bipyridina. Nesta conjugação, o grupo fenil-piridina, por ser um ligante aniônico (doador sigma) contém boa parte da densidade eletrônica do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), enquanto o ligante bipyridina, que possui o estado π -antiligante de menor energia, contém a densidade eletrônica do orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO).^{20,63} A estratégia de obtenção de emissores mais próximo do azul é distanciar o nível de energia HOMO do LUMO. Isso pode ser realizado através da estabilização do HOMO anexando-se

grupos retiradores de elétrons ao ligante C^N (fenil-piridina) ou substituindo o ligante piridina por ligantes heterocíclicos que possuam maiores valores de potencial de redução, como os azoles^{151,177,178} ou carbenos N-heterocíclicos.^{178,179} O complexo utilizado neste trabalho para incorporação nas matrizes sódio aluminosilicato (Si/Al = 2, 6 e 9), o Ir(III) (N,N-trans-[Ir-(1-benzil-4-(2,4-difluorofenil)-1,2,3-triazol)₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)]⁺) – [Ir(bdfft)₂(dmbp)]⁺, ilustrado na Figura 7.16, foi planejado nessa linha para ser um emissor no azul, em que o flúor é associado ao ligante C^N, e o ligante triazole, de maior potencial de redução, vem a substituir o uso da piridina.

Figura 7.16 - Representação esquemática do cloreto do complexo Ir(III) (N,N-trans-[Ir-(1-benzil-4-(2,4-difluorofenil)-1,2,3-triazol)₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)]⁺).⁶³

A estrutura otimizada por DFT possui boa concordância com a estrutura resolvida por difração de raios-X,⁶³ como ilustrado na Figura 7.17 e na Tabela 7.4. Os resultados de DFT mostram distâncias e ângulos das ligações similares àqueles obtidos por difração de raios-X, apesar de o contraíon da estrutura resolvida por DRX, o (BF₄)⁻, ser diferente daquele utilizado na otimização DFT (Cl⁻). A diferença estrutural mais representativa dos resultados de DFT em comparação com os resultados experimentais é a torção da ligação C24 – C25 com respeito ao plano (N22,N23,C24), resultando na aproximação do anel aromático externo do ligante (1-benzil-4-(2,4-difluorofenil)-1,2,3-triazol) ao contraíon (Figura 7.17 e Tabela 7.4). Por exemplo, na estrutura cristalográfica, o centróide do anel aromático é situada à 6.505 Å do átomo de Boro, enquanto que na estrutura obtida por DFT este ponto é situado 5.276 Å do cloreto.

Figura 7.17 - Representação esquemática do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfbt})_2(\text{dmbp})]^+$ como obtido por DRX em monocristal em que o contraíon é o $(\text{BF}_4)^-$ (esquerda),⁶³ e por cálculo PBE0/LANL2DZ/6-31G**/6-31++G DFT considerando-se DCM como meio dielétrico e cloreto como contraíon (direita).

Tabela 7.4 - Distância, ângulo e torção de ligações selecionadas obtidos por DRX em monocristal em que o contraíon é o $(\text{BF}_4)^-$ (esquerda),⁶³ e por cálculo PBE0/LANL2DZ/6-31G**/6-31++G DFT considerando-se DCM como meio dielétrico e cloreto como contraíon (direita). Indicação dos átomos na Figura 7.17.

Ligação	Distância (Å)	
	DRX	DFT
Ir – N1	2.126	2.145
Ir – N12	2.132	2.146
Ir – N21	2.014	2.024
Ir – C31	2.034	2.025
Ir – C51	2.032	2.023
Ir – N41	2.032	2.029
Ângulos (°)		
N1 – Ir – N12	77.1	76.3
N21 – Ir – C31	80.0	90.14
N41 – Ir – C51	79.7	80.1
N21 – Ir – C51	92.8	95.1
N41 – Ir – N1	94.3	91.8
N21 – Ir – N41	169.4	172.9
C31 – Ir – N1	171.7	171.7
C51 – Ir – N12	171.3	173.3
C51 – Ir – C31	91.4	88.6
N23 – C24 – C25	112.6	111.9
N43 – C44 – C45	110.8	112.1
Torções (°)		
Plano (N42,N43,C44) – C45	-63.3	-68.1
Plano (N22,N23,C24) – C25	-63.0	36.8

De acordo com a otimização de geometria, o diâmetro médio do complexo é de 1.8 nm (maior distância entre os anéis aromáticos externos dos distintos ligantes bdfbt). Os poros das matrizes sódio aluminosilicato apresentam tamanho de poro médio em torno de 3.8 nm, suficiente para abrigar uma ou duas moléculas. Visto que o processo de lavagem das amostras após a incorporação do complexo é realizado de forma exaustiva, pode-se considerar que as propriedades espectroscópicas das amostras provêm de moléculas emissoras incluídas dentro dos mesoporos, e não adsorvida na superfície do material.

O volume total de poros com diâmetro entre 2 e 4 nm é de $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ para todas as matrizes. Considerando uma reação de troca iônica quantitativa e aproximando o complexo por esferas de diâmetro de 1.8 nm, pode-se comparar o volume total das moléculas do complexo oferecidas com o volume total de poros vazios. O volume total de complexos contido em 10 ml da solução precursora mais concentrada ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$), é $9.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$. Uma vez que 300 mg da matriz corresponde ao menos à $6 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ de volume de poros entre 2 e 4 nm (ver seção 7.1.2), temos uma ocupação volumétrica por parte do complexo de aproximadamente 15% do total de poros disponíveis. Tal concentração representa uma densidade máxima do complexo nas matrizes de $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, e considerando-se uma distribuição espacial homogênea das moléculas do complexo, uma distância média intermolecular de 4.0 nm. Essa distância é maior que o raio de Förster para complexos similares dispersos em polímeros, em que $R_0 \leq 2 \text{ nm}$, como determinado por Kawamura e colaboradores.³⁴ Isto significa que as amostras mais concentradas possuem uma quantidade de emissores tal que o decaimento da fotoluminescência não deve ser afetado por efeitos de supressão da luminescência se a dispersão molecular do complexo é homogênea. Em contrapartida, espera-se que qualquer tendência de agregação resulte na aproximação das distâncias intermoleculares dos complexos para valores próximos e menores que o raio de Förster, resultando na redução significativa dos tempos de vida de emissão dos complexos.³⁴ Na

Tabela 7.5 são apresentadas as principais propriedades espectroscópicas das amostras e, em particular, o tempo de vida de emissão obtido em ambiente livre de O_2 . Todas as amostras apresentam tempos de vida de emissão, dentro do erro experimental, idênticos, ou seja, independente de concentração do emissor. Logo, vê-se que mesmo as amostras mais concentradas possuem uma quantidade negligenciável de agregados, aproximando-se de uma dispersão molecular homogênea.

A média do tempo de vida de emissão do complexo nos sólidos ($\tau \sim 2.1 \mu s$) é significativamente maior que os tempos de vida observados para o complexo em soluções de DCM e DMSO ($\tau \sim 1.5 \mu s$). Na Figura 7.18 apresenta-se a curva de decaimento da intensidade de luminescência para uma amostra representativa ($Ir-C:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O_2 - 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), e para as soluções do complexo em DCM e DMSO (10^{-5} M). Enquanto o perfil de decaimento da emissão do complexo é monoexponencial, um comportamento mais complexo é observado quando o complexo se encontra incorporado na matriz. No estágio inicial (até $\sim 6 \mu s$) observa-se um decaimento aproximadamente monoexponencial caracterizado por $\tau = 1.73 \mu s$, que é maior que os tempos de decaimento em solução. Este incremento em tempo de vida é reflexo da redução de processos de desativação não radiativa dos estados excitados quando o complexo está em estado sólido, em comparação com o complexo em solução, e da ausência significativa de processos de migração de energia para a rede.^{106,117,151,180-182} Para tempos mais longos ($> 6 \mu s$), um decaimento heterogêneo é observado, possivelmente causado pelo caráter de desordem dos sítios ocupados pelas moléculas do complexo.

Tabela 7.5 - Densidades molares, comprimento de onda dos máximos de emissão, tempos de vida de emissão e rendimento quânticos de emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfbt})_2(\text{dmbp})]^+$ incorporado nas matrizes sódio aluminosilicato e nas soluções de DCM e DMSO (10^{-5} M).

Matrix	ⁱ⁾ $[\text{Ir(III) complex}]$ mol/dm ³	λ_{ems} (nm)	ⁱⁱ⁾ $\tau_{\text{med.}}$ (μs)	ⁱⁱⁱ⁾ Φ
$\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$	4.6×10^{-4}	482	2.11	0.13
	4.6×10^{-3}	482	1.99	0.17
	2.3×10^{-2}	482	2.13	0.16
$\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$	4.6×10^{-4}	482	2.04	0.14
	4.6×10^{-3}	482	2.20	0.22
	2.3×10^{-2}	482	1.92	0.19
$\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$	5×10^{-4}	482	2.03	0.10
	5×10^{-3}	482	2.16	0.16
	2.5×10^{-2}	482	2.63	0.21
DCM	1×10^{-5}	490	1.46	0.21 (0.85)
DMSO	1×10^{-5}	500	1.27	0.22 (0.85)

ⁱ⁾ Calculado baseado na quantidade de complexo oferecido na solução e considerando-se reação de troca iônica quantitativa. ⁱⁱ⁾ Medido em solução desaerada (10^{-6} mbar). Na tabela do anexo A5 estão os parâmetros obtidos a partir dos ajustes multiexponenciais do decaimento da emissão das amostras em estado sólido. ⁱⁱⁱ⁾ Em parêntesis estão as medidas de rendimento quântico absoluto das soluções desaeradas (10^{-6} mbar). Amostras em estado sólido não puderam ser medidas nessas condições.

Figura 7.18 - Tempo de vida de fotoluminescência em temperatura ambiente do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfbt})_2(\text{dmbp})]^+$ em soluções de DCM e DMSO (10^{-5} M), e da amostra Ir-C: $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ - 2.5×10^{-2} mol/dm³, obtidos em vácuo e comprimento de onda de excitação de 405 nm. Em detalhe apresentam-se os decaimentos na janela de tempo em que o complexo incorporado na matriz apresenta decaimento monoexponencial da fotoluminescência (< 6 μs).

Quanto ao rendimento quântico de emissão, as amostras com maior concentração de complexo são aquelas que apresentam os melhores resultados, de até 22%, decrescendo nas amostras mais diluídas (Tabela 7.5). O desempenho de emissão das amostras em estado sólido é frequentemente reduzido devido à processos de agregação e/ou pela baixa qualidade óptica da matriz em comparação com solventes orgânicos.^{42,43,49,57,176,183} Como neste trabalho vê-se um decréscimo em rendimento quântico para concentrações mais baixas, pode-se concluir que, assim como em outros sistemas sólidos,^{43,49} a presença da matriz implica na adição de efeitos de perda de energia (por espalhamento ou absorção de luz, mesmo que a pequena extensão), que se tornam importantes a medida em que o sistema se torna mais diluído de centros emissores. Ainda assim, as amostras com maiores concentrações apresentam rendimentos quânticos comparáveis aqueles da solução (Tabela 7.5), demonstrando que nos níveis mais altos de concentração do complexo as perdas devido a presença da matriz são mínimas em comparação com a atividade emissiva do complexo, e que os processos de agregação são negligenciáveis mesmo nas amostras mais concentradas, como corroborado pelos resultados de tempo de vida.

Com relação às propriedades fotofísicas, não se notam diferenças significativas entre as matrizes com diferentes composições, e incorporadas por soluções com diferentes concentrações do complexo, como evidenciado na Tabela 7.5 e no apêndice A6. Portanto, a variação de constante dielétrica (de 18.4 e 15.6) e de espaçamento entre sítios ativos (AlO^{4-}), nas composições estudadas, não afetam significativamente a estrutura eletrônica e os processos de transferência de energia do complexo. De fato, resultados por DFT e TDDFT (discutidos detalhadamente abaixo) mostram que pequenas variações em constante dielétrica do meio em que se encontra o complexo não altera significativamente a energia e composição de orbitais moleculares de seus estados excitados. Por esse motivo, no restante da discussão dos resultados será dado ênfase à amostra $\text{Ir-C:Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ contendo a concentração mais alta de complexo ($2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), em comparação com soluções diluídas do complexo (em DCM e DMSO, 10^{-5} M).

O espectro de emissão do complexo de Ir(III) à temperatura ambiente em DCM (Figura 7.19) apresenta uma banda sem estrutura aparente com máximo em 490 nm, típica de complexos de Ir(III) formados pela combinação de complexos

ciclometalados C[^]N e diimina (N[^]N).^{63,151,180-182} O máximo de emissão do complexo em DMSO ($\epsilon = 46.7$) apresenta um deslocamento para o vermelho de aproximadamente 400 cm^{-1} (de 490 para 500 nm) em comparação com o complexo em DCM ($\epsilon = 8.9$). Este efeito pode ser atribuído à estabilização do estado excitado tripleto de menor energia exercido pelo meio de maior polaridade, e indica que o estado emissor tem um forte caráter de transferência de carga (CT).¹²⁶ Levando-se em consideração somente a dieletricidade do meio, o máximo de emissão do complexo na matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ é esperado entre 490 e 500 nm, visto que a matriz possui constante dielétrica ($\epsilon = 15.6$) intermediária entre DCM e DMSO. Diferentemente, o espectro de emissão do complexo incorporado na matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ mostra um deslocamento para o azul de 430 cm^{-1} em relação ao complexo em DCM (de 490 para 482 nm). Além disso, o espectro de emissão do complexo na matriz é ligeiramente mais estruturado que em solução, com o surgimento de um “ombro” em torno de 500 nm. Estas propriedades deixam claro a existência de restrição de movimento do complexo quando em estado sólido (efeito rigidocrômico).¹⁰⁶

Figura 7.19 - Espectro de emissão à temperatura ambiente do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfft})_2(\text{dmbp})]^+$ em DCM, DMSO, e na matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ quando excitado à 370 nm.

Para descrever a estrutura eletrônica do complexo e a influência do ambiente químico em que este se encontra, um estudo sistemático por DFT/TDDFT foi

realizado, em que foram observados aspectos como funcionais adequados para descrição dos estados excitados e métodos de representação do ambiente químico. Quanto à escolha do funcional, foram explorados os funcionais híbridos B3LYP^{136; 139; 149} e PBE0.^{142; 143} Na Figura 7.20 é apresentado o espectro de absorção do complexo em DCM, sobreposto aos cálculos DFT/TDDFT por (a) B3LYP^{132,135,144} e (b) PBE0^{138,139} (bases LANL2DZ^{145,146}/6-31G**^{147,148}/6-31++G¹⁵⁰) das 240 primeiras transições verticais convoluídas por Gaussianas de largura 0.2 eV, em que a constante dielétrica do DCM ($\epsilon = 8.9$) foi introduzida pelo método PCM,¹⁸⁴⁻¹⁸⁷ e o cloreto foi utilizado como contraíon. O espectro de absorção do complexo em DCM é composto por várias bandas alargadas entre 440 e 220 nm, em que destacam-se os dois picos em posição intermediária (em 309 e 297 nm, com coeficientes de extinção molecular de 1.7 e $1.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), e um pico intenso em 235 nm (com coeficiente de extinção molecular de $6.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Dado seus altos valores de coeficiente de extinção molecular, essas transições são majoritariamente formadas por transições do tipo singlete-singlete,⁶³ em que os valores de força de oscilador são obtidos pela teoria utilizada neste trabalho. Claramente, o funcional B3LYP falha no cálculo das transições mais características do complexo, em que a região em energia intermediária é dificilmente caracterizada (Figura 7.20a). O cálculo com o uso do PBE0, embora subestime os parâmetros de intensidade das transições verticais, caracteriza sem ambiguidades as transições mais características do complexo no intervalo intermediário de energias, em 309 e 297 nm, e a banda de maior intensidade, em 235 nm (Figura 7.20b).

Na maior parte dos estudos por DFT/TDDFT de complexos de Ir(III) presente na literatura, o funcional B3LYP é considerado satisfatório para uma descrição geral da estrutura eletrônica do complexo.^{19,63,125,126,176} Entretanto, observa-se uma pequena tendência do B3LYP em superestimar tamanho de ligações¹⁸⁸ e subestimar a energia de estados excitados em complexos de Ir(III),¹⁸⁹ em comparação com o funcional PBE0 e resultados experimentais. De fato, vários trabalhos demonstram o PBE0 ser um funcional mais apropriado para a descrição de estados excitados em complexos de metal de transição d.^{6,131,138,189} Desse modo, embora o PBE0 necessite de maior tempo computacional, ele foi utilizado na discussão que segue, visto que neste trabalho necessitava-se utilizar um funcional que descrevesse em detalhes a estrutura eletrônica do complexo, uma vez que um dos objetivos é

estudar efeitos de menor ordem na estrutura eletrônica do complexo, como a influência do contraíon e das propriedades dielétricas do meio.

Figura 7.20 - Espectro de absorção UV-vis do complexo $[\text{Ir}(\text{bdft})_2(\text{dmbp})]^+$ em DCM (linha sólida em preto) em comparação às transições verticais calculadas por DFT/TDDFT com os funcionais B3LYP (a) e PBE0 (b) (bases LANL2DZ/6-31G**/6-31++G), considerando-se a constante dielétrica do DCM ($\epsilon = 8.9$), e cloreto como contraíon. A simulação do espectro foi obtida a partir da convolução das 240 primeiras transições verticais (120 singletos e 120 tripletos) com Gaussianas de largura 0.2 eV. Por não terem sido calculados valores de força de oscilador das transições para os estados tripleto, estas são representadas por barras abaixo da linha de base do espectro.

A evolução dos cálculos por TDDFT à medida que efeitos de ambiente químico são inseridos no modelo pode ser observada na Figura 7.21, em que é apresentado o espectro de absorção UV-vis do complexo em DCM (10^{-5} M) em comparação às transições verticais convoluídas por Gaussianas de largura 0.2 eV calculadas à partir de quatro configurações: em vácuo (a) e em DCM ($\epsilon = 8.9$) (b) negligenciando-se qualquer contraíon, e em DCM representando explicitamente o aluminato (c) e o cloreto (d) como contraíon. Comparando-se novamente as bandas de absorção mais representativas do complexo (em 235, 309 e 297 nm) com as transições calculadas em vácuo sem contraíon (Figura 7.21a), vê-se grande dificuldade em relacionar transições calculadas com os dados experimentais, exceto pela transição mais intensa. Observa-se muito melhor concordância simplesmente adicionando-se a constante dielétrica do meio (Figura 7.21b), em que todas as bandas de absorção

tornam-se melhor representadas. Considerando-se um contraíon errôneo, o $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (Figura 7.21c), várias transições passíveis de assinatura com as bandas em maior energia e na região intermediária surgem, porém, não abstendo-se de ambiguidades. Considerando-se o meio dielétrico e o contraíon correto (Cl^-), vê-se uma correspondência muito mais clara, quase inequívoca, entre as transições calculadas e as bandas supracitadas (Figura 7.21d), especialmente na faixa intermediária em energia de absorção ($\lambda > 280 \text{ nm}$). A quantificação do grau de correspondência foi obtida a partir do cálculo do desvio entre as transições observadas e a tentativa de assinatura das bandas à partir das transições calculadas nas diversas configurações, dada por:

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^n (1/n) \left(\frac{\lambda_i^{\text{Exp}} - \lambda_i^{\text{Calc}}}{\lambda_i^{\text{Exp}}} \right)^2 \right]^{1/2} \times 100, \quad (7.3)$$

em que n é o número de transições consideradas, λ_i^{Exp} e λ_i^{Calc} é o comprimento de onda das transições experimental e calculada, respectivamente. Como ilustrado no detalhe da Figura 7.21d, σ decresce de 3.9% para 1.5% quando a constante dielétrica do meio é considerada. Com a inclusão de um contraíon inconsistente com as condições experimentais, como o $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ por exemplo, σ vai à 1.2%. Quando considerado o cloreto como contraíon, σ decresce ainda mais (0.7%), o que demonstra o avanço no modelo quando considerado em adição ao meio dielétrico o contraíon. Ainda assim, todas as simulações de espectro, incluindo aquela da Figura 7.21d, apresentam déficit em intensidade de absorção nas regiões em menor energia e intermediária. Este efeito é esperado, visto que essas bandas contêm maior contribuição de absorção de estados de mistura singleto/triplete, que não são contempladas nos cálculos presentes.

Figura 7.21 - Espectro de absorção UV-vis do cloreto do complexo de Ir(III) em DCM (10^{-5} M) em comparação com espectro simulado por TDDFT em sem a presença do contraíon em (a) vácuo e (b) DCM, e em DCM na presença do (c) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e (d) Cl^- como contraíons. Barras verticais representam as transições verticais singleto-singleto e singleto-tripeto enquanto o espectro simulado é composto pela soma das transições convoluídas por Gaussianas de largura 0.2 eV. Detalhe da Figura 7.21d apresenta o desvio entre experimental e transições calculadas nas configurações indicadas.

As principais características de alguns dos estados excitados de menor energia e daqueles utilizados na caracterização das bandas de absorção do complexo em DCM (ou seja, aquelas utilizadas nos cálculos de σ), obtidas por TDDFT nas diferentes condições são apresentados na Tabela 7.6. Na ausência de contraíon, observa-se indistingüibilidade orbital entre os dois ligantes bdfbt ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$), consequência da simetria C_2 do complexo em conformação trans.⁶³ Quando inserido o contraíon, há um pequeno deslocamento de densidade de carga para o ligante dbfbt mais próximo do contraíon (representado por $\text{C}^{\wedge}\text{N}'$). No entanto, a diferença mais notável comparando-se a simulação em vácuo com as simulações em DCM é a mudança da composição do primeiro estado excitado tripleto (T_1), tanto quanto sua composição

de orbitais moleculares quanto à distribuição eletrônica. Enquanto em vácuo a transição $S_0 \rightarrow T_1$ é majoritariamente formada pela transição HOMO $\rightarrow$ LUMO (96%), em DCM/ Cl^- essa transição é muito inferior às transições H-11 $\rightarrow$ LUMO (31%), H-6 $\rightarrow$ LUMO (21%) e H-12 $\rightarrow$ LUMO (13%). Além disso, o cálculo em vácuo apresenta T_1 com maior caráter de transferência de carga que quando incluído o meio dielétrico. De fato, sabe-se que cálculos por TDDFT que negligenciam o ambiente químico frequentemente superestimam o caráter de transferência de carga ligante-ligante (LLCT) e metal-ligante (MLCT) do primeiro estado excitado tripleto.¹³¹ Mais importante, erros na estimativa do caráter MLCT acarretam em erros subsequentes quando taxas de transições radiativas são estimadas.^{190,191}

Devido à baixa resolução do espectro de absorção do complexo em DCM, as transições calculadas em DCM/ Cl^- listadas na Tabela 7.6 são comparadas com os dados experimentais em intervalos de menor ($460 > \lambda > 330$ nm), intermediária ($330 > \lambda > 280$ nm), e maior energia ($280 > \lambda > 225$ nm). A lista completa dos estados excitados e suas propriedades, calculados em condições de DCM/ Cl^- , podem ser encontradas no apêndice A7. Uma visualização mais direta da composição de densidade eletrônica dos estados excitados pode ser acompanhada através das ilustrações do apêndice A8, em que estão representados os orbitais moleculares participantes das transições listadas na Tabela 7.6. A banda de absorção mais intensa ($\epsilon_{ext} < 10^4$ M⁻¹cm⁻¹), no intervalo de altas energias, tem contribuição majoritária de transições permitida por paridade de spin $\pi \rightarrow \pi^*$ centradas nos ligantes (LC) localizada nos ligantes de coordenação do metal.⁶³ Nos intervalos de média e baixa energia do espectro absorção, transições permitidas e parcialmente permitidas por paridade de spin devem contribuir.⁶³ A banda intermediária é majoritariamente composta por transições LC permitidas por paridade de spin localizada nos ligantes e por transições do tipo LLCT e, em menor grau, MLCT. A banda na região de baixas energias, por compreender uma região em baixos valores de força de oscilador (entre $2 \cdot 10^{-4}$ e 0,1), é principalmente caracterizada por transições parcialmente proibidas por paridade de spin,²¹ em que há uma boa contribuição das transições HOMO-LUMO. Por exemplo, dois dos três estados excitados de menor energia são principalmente acessados pela transição HOMO-LUMO (Tabela 7.6). A Figura 7.22 ilustra a estrutura molecular otimizada do cloreto do complexo em DCM com as densidades eletrônicas do HOMO e LUMO. Enquanto

o HOMO é deslocalizado nos dois ligantes fenil-triazol (C^N), além de uma boa contribuição no centro metálico, o LUMO é predominantemente localizado no ligante diimina (N^N). Essas propriedades evidenciam o caráter MLCT, entre o metal e o ligante N^N , e LLCT, entre os ligantes C^N e N^N , da transição HOMO-LUMO, e consequentemente, das transições envolvendo as bandas em menor energia. Além disso, nota-se que o grupo benzeno adicional ao ligante C^N não contribui em densidade eletrônica no HOMO ou LUMO, e minimamente nos orbitais participantes dos estados excitados de menor energia do complexo (ver ilustração na seção de anexos A8), o que aponta que estes atuam como grupos isolantes neste complexo. Isto indica que a desativação de estados excitados por auto supressão à altas concentrações do complexo devem ser minimizadas, em concordância com os resultados de tempo de vida de emissão e de rendimento quântico.

Tabela 7.6 - Transições verticais calculadas por TDDFT sob diferentes condições, separadas em regiões de menor ($460 > \lambda > 330$ nm), intermediária ($330 > \lambda > 280$ nm) e maior energia ($280 > \lambda > 225$ nm).

Meio/ Contraíon	Estado excitado	λ (nm)	$f_{osc}^{i)}$	$^{ii)}$ Composição orbital (%)	Transferência de Carga (%)			
					Ir	N^N	C^N	$^{iii)}$ C^N'
Vácuo/ sem contraíon	T ₁	457	--	H→L (96%)	29→2	1→98	35→0	35→0
	S ₂	452	1×10^{-4}	H→L (97%)	29→2	1→98	35→0	35→0
	T ₂	426	--	H-10→L (42%), H-4→L (28%)	19→3	59→97	11→0	11→0
	S ₆	328	0.0181	H-3→L (64%), H-5→L (30%)	17→3	3→97	40→0	40→0
	S ₉	298	0.0254	H→L+3 (90%)	29→8	1→2	35→45	35→45
	S ₅₁	232	0.3991	H-1→L+6 (15%), H-5→L+4 (11%), H→L+15 (11%)	23→19	5→9	36→36	36→36
DCM/ sem contraíon	T ₁	421	--	H-10→L (40%), H-3→L (24%), H→L (10%)	19→2	53→95	14→2	14→1
	T ₂	404	--	H→L (87%)	29→3	9→97	31→0	31→0
	S ₁	402	2×10^{-4}	H→L (97%)	32→3	2→97	33→0	33→0
	S ₅	316	0.1112	H-4→L (75%), H-5→L (14%)	30→2	8→97	31→0	31→1
	S ₈	295	0.0477	H→L+3 (88%)	32→8	2→6	33→43	33→43
	S ₄₂	234	0.6545	H-4→L+4 (22%), H→L+8 (16%), H-2→L+5 (15%), H-1→L+6 (14%)	25→6	7→8	34→43	34→43
DCM/ [Al(OH) ₄] ⁻	T ₁	424	--	H→L (42%), H-10→L (18%)	19→2	19→93	22→1	40→3
	S ₁	399	0.0032	H→L (97%)	31→2	2→96	21→0	45→1
	T ₂	391	--	H→L (50%), H-10→L (14%)	21→2	15→91	22→3	42→4
	S ₄	316	0.0398	H-4→L (60%), H-2→L (22%)	37→2	7→96	23→1	33→1
	S ₅	310	0.0359	H-3→L (38%), H-4→L (21%)	31→2	6→94	32→2	31→1
	S ₇	302	0.0243	H→L+1 (45%), H→L+3 (32%) H→L+2 (14%)	30→4	3→57	22→34	45→5
	S ₈	298	0.0117	H→L+2 (70%), H→L+3 (19%)	31→3	2→59	22→20	46→18
	S ₄₉	233	0.1473	H-3→L+7 (7%), H-1→L+7 (7%), H-10→L+1 (5%), H-4→L+4 (5%)	24→7	9→26	28→26	46→33
DCM/Cl ⁻	T ₁	414	--	H-11→L (31%), H-6→L (21%), H-12→L (13%)	16→3	38→94	33→2	13→1
	T ₂	387	--	H→L (91%)	31→2	3→96	30→1	36→1
	S ₁	384	1×10^{-3}	H→L (97%)	32→3	2→97	29→0	37→0
	S ₇	308	0.039	H-7→L (48%), H-6→L (21%), H-5→L (21%)	38→2	9→97	26→0	27→1
	S ₈	307	0.0573	H-7→L (35%), H-6→L (37%), H-5→L (17%)	39→1	10→97	26→1	25→1
	S ₁₀	295	0.0418	H→L+3 (56%), H→L+2 (21%)	32→5	2→38	28→47	38→10
	S ₅₃	236	0.1851	H-8→L+1 (14%), H-6→L+4 (14%)	27→7	9→26	30→38	34→29
	S ₆₁	233	0.3338	H-4→L+6 (36%), H-7→L+4 (12%)	19→6	5→5	28→26	48→63

ⁱ⁾A força de oscilador (f_{osc}) é diretamente relacionada ao coeficiente de extinção molar. Força de oscilador dos estados tripleto não são estimadas. ⁱⁱ⁾Os orbitais HOMO e LUMO são representados por H e L, respectivamente. ⁱⁱⁱ⁾C^N' representa o ligante fenil-triazol situado mais próximo do contraíon.

Figura 7.22 - Representação esquemática da distribuição eletrônica do HOMO (à esquerda) e LUMO (à direita) do cloreto do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfft})_2(\text{dmbp})]^+$ em DCM.

Dada a clara importância do ambiente químico do complexo em suas propriedades de estrutura eletrônica, avaliou-se por TDDFT a influência do contraíon em diferentes meios dielétricos. Na Figura 7.23 é apresentado o comprimento de onda da transição vertical $S_0 \rightarrow T_1$ do complexo em função da constante dielétrica e do contraíon. À parte do resultado em vácuo, os cálculos sem contraíon predizem solvatocromismo negligenciável, apresentando um mínimo deslocamento para o azul à medida em que aumenta a polaridade do meio. Um efeito solvatocrômico mais acentuado é observado quando o contraíon é incluído, com o cloreto deslocando a transição para o vermelho à medida que a constante dielétrica do meio aumenta, e o aluminato deslocando a transição para o azul. De fato, comparando-se os espectros de absorção do cloreto do complexo em DCM ($\epsilon = 8.9$) e DMSO ($\epsilon = 46.7$), um pequeno deslocamento para o vermelho é observado no último, com as duas transições características da banda intermediária ($330 > \lambda > 280 \text{ nm}$) deslocando de 309 e 297 nm para 312 e 299 nm (Figura 7.24). O efeito do contraíon no nível de energia da transição $S_0 \rightarrow T_1$ se torna menos pronunciado em altas constantes dielétricas, sugerindo que no limite de altas polaridades a compensação de carga local no complexo é prioritariamente exercida pelo meio.

Figura 7.23 - Comprimento de onda da transição vertical $S_0 \rightarrow T_1$ sem contraíon e com Cl^- e $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ como contraíons, em função da constante dielétrica, calculadas por TDDFT. Acima estão indicados os meios correspondentes à cada constante dielétrica.

Figura 7.24 - Espectro de absorção do cloreto do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfbt})_2(\text{dmbp})]^+$ em DCM e DMSO (acima) e respectivas deconvoluções em 3 gaussianas (abaixo).

Na Figura 7.25 está apresentada a absorbância UV-vis do complexo de Ir(III) em DCM (10^{-5} M), na matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ (2.5×10^{-2} mol/dm³), e da matriz pura. As amostras sólidas possuem espessura similar (em torno de 1.0 mm). Exceto por pequenas diferenças, a absorbância do complexo na matriz reproduz a do complexo em DCM do início da banda até 330 nm. Em comprimentos de onda mais curtos as amostras sólidas contendo as concentrações mais altas do complexo (5.0×10^{-3} e 2.5×10^{-2} mol/dm³) absorvem fortemente o feixe de prova (Figura 7.26). Nas amostras contendo a menor concentração do complexo a absorbância é fortemente influenciada pela absorção da matriz, particularmente acima de 300 nm, complicando a sua interpretação (Figura 7.26).

Figura 7.25 - Absorbância UV-vis do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfbt})_2(\text{dmbp})]^+$ na matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ (2.5×10^{-2} mol/dm³) e em DCM, e da matriz pura. Para efeitos de comparação, a absorbância do complexo em DCM foi multiplicada por um fator de dez. Dados de absorbância do complexo na matriz acima de 330 nm não são consideráveis devido a absorção total do feixe de prova.

Figura 7.26 - Espectro de absorvância da matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ pura e incorporada com o complexo $[\text{Ir}(\text{bdfft})_2(\text{dmbp})]^+$ em concentrações 5.0×10^{-4} , 5.0×10^{-3} e $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

Visto que o espectro de absorção do complexo na matriz é pouco informativo, dada sua baixa resolução em estrutura de transições, procurou-se obter informação a partir do espectro de excitação, em que somente estados excitados que populam o primeiro estado excitado tripleto são observados. A Figura 7.27 contém os espectros de absorção e excitação, em que o espectro de excitação foi reescalado para que a região em baixas energias ($\lambda > 360 \text{ nm}$) e as transições observadas por essas duas técnicas fossem comparadas. Enquanto a absorvância do complexo aumenta drasticamente para comprimentos de onda menores que 350 nm , as bandas no espectro de excitação permanecem na mesma ordem, caracterizando uma região de corte parcial de excitação. O comprimento de onda de corte ($\lambda \sim 350 \text{ nm}$) reside pouco acima em energia da emissão máxima de xerogéis de sílica ($\lambda = 370 \text{ nm}$) na presença de impurezas orgânicas.^{192,193} Essas observações sugerem que para comprimentos de onda mais curtos que 350 nm (3.54 eV) os estados excitados do complexo são desativados por processos de supressão da luminescência, via desativação por migração de éxcitons em matriz hospedeira com ambientes energeticamente difusos.^{31,117,194-196} Esses efeitos podem ser devidos à presença de superfície de grupos siloxil na matriz, defeitos ricos em oxigênio, matéria orgânica residual,¹⁹² e inclusões carbonáceas na rede aluminossilicato.¹⁹³

Figura 7.27 - Espectros de absorção e excitação (com emissão monitorada a 510 nm) da amostra $\text{Ir-C:Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ - $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. O espectro de excitação foi reescalado para facilitar a comparação com o espectro de absorção em baixas energias ($\lambda > 360 \text{ nm}$).

Enquanto a absorção da matriz e saturação de detecção tornam a interpretação dos espectros de absorção das amostras $\text{Ir-C:Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ pouco informativa, o espectro de excitação enfatiza as transições em baixas energias, revelando uma estruturação de bandas de excitação. A Figura 7.28a apresenta o espectro de excitação da amostra $\text{Ir-C:Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ - $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ com o comprimento de onda de corte de excitação representado por uma linha vertical tracejada em 350 nm. O espectro é deconvoluído em três picos gaussianos centrados em 358 (72,7%), 423 (26,8%) e 443 nm (0,5%). Similarmente à descrição do complexo em DCM (Figura 7.21), Figura 7.28b-d traz a comparação das transições medidas experimentalmente com aquelas calculadas por TDDFT no intervalo de baixas energias ($\lambda > 330 \text{ nm}$), com o complexo inserido no meio dielétrico da matriz sem a presença de contraíon (b), e com o Cl^- (c) ou o $[\text{Al}(\text{OH}_4)]^-$ (d) como contraíon. As barras em preto denotam as transições singleto-singleto, as barras em azul as transições singleto-triplete e as barras em vermelho as transições observadas experimentalmente. As transições calculadas e a força de oscilador destas estão apresentadas na Tabela 7.7. Como esperado, a região em baixas energias é altamente populada por estados excitados tripleto (Figura 7.28b-d). Seguindo o argumento que o pico de excitação com a maior intensidade, observado em 358 nm, é aquele que possui o maior caráter singleto dentre todas as demais

transições nessa região, pode-se avaliar a qualidade da simulação por TDDFT comparando-se o comprimento de onda dessa transição com a transição singleto-singleto calculada de maior força de oscilador entre as transições calculadas na região pertinente ($\lambda > 330$ nm). As simulações realizadas sem a presença do contraíon e usando o cloreto como contraíon apresentam essa transição deslocada de 15 e 23 nm para o azul, respectivamente, com respeito à transição observada experimentalmente em 358 nm. Considerando-se o contraíon $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, essa transição se aproxima da observada experimentalmente, estando deslocada para o azul em 4 nm somente. Quanto as outras duas bandas de excitação, em 423 e 443 nm, novamente os cálculos considerando o $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ predizem transições singleto-triplete que estão muito mais próximas das observadas experimentalmente que as simulações desconsiderando contraíon ou com o cloreto. Essa discordância de resultados é provavelmente o melhor resultado possível considerando-se a complexidade do sistema, o nível de teoria aplicado e as simplificações realizadas. Acredita-se que melhores resultados possam ser obtidos se termos de acoplamento spin-órbita forem considerados, obtendo-se estados de mistura singleto/triplete, importante na descrição da estrutura eletrônica dos complexos de coordenação de metais pesados, como o Iridio. Deve-se ressaltar, no entanto, que a inclusão de um maior nível na teoria DFT/TDDFT, embora faça parte das perspectivas futuras deste trabalho, não seria viável no presente momento do ponto de vista de tempo computacional e a realização do estudo sob averiguação da influência do ambiente químico (constante dielétrica e contraíon) na descrição da estrutura eletrônica do complexo.

Figura 7.28 - a) Espectro de excitação do complexo na matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ (monitorando-se emissão em 510 nm) em comparação com a simulação do espectro formado por três gaussianas; b) Comparação com transições calculadas por TDDFT em meio dielétrico de $\epsilon = 15.6$ sem contraíon, (c) com Cl^- e (d) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ como contraíon, considerando transições em $\lambda > 330$ nm. Barras em vermelho indicam o centro das transições experimentais, barras em preto indicam as transições singleto e barras em azul indicam as transições tripleto. Embora os valores de força de oscilador não tenham sido calculados para as transições tripleto, estes foram redefinidos como 0.1 de modo que estas transições pudessem ser representadas no gráfico. A linha vertical atravessando o espectro (a) em 350 nm separa a região consistente com a difusão de éxcitons (à esquerda do espectro) da região em que as bandas são formadas predominantemente por éxcitons aprisionados no complexo (à direita do espectro).

Tabela 7.7 - Estados excitados em $\lambda > 330$ nm do complexo de Ir(III) no meio dielétrico $\epsilon = 15.6$ sem contraíon, e com o Cl^- e o $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ como contraíon.

Contraíon	N. do estado	Sim.	$^i f_{\text{osc.}}$	Energia (cm^{-1})	λ (nm)
Sem contraíon	1	T	0	23779.0	420.5
	2	T	0	24969.5	400.5
	3	S	2×10^{-4}	25078.4	398.7
	4	T	0	26493.9	377.4
	5	T	0	26596.3	376.0
	6	T	0	27450.5	364.3
	7	T	0	28915.2	345.8
	8	T	0	28915.2	345.8
	9	S	0.0281	29158.0	343.0
	10	T	0	29269.3	341.7
	11	S	0	29608.8	337.7
	12	T	0	29976.6	333.6
Cl^-	1	T	0	24057.3	415.7
	2	T	0	25625.2	390.2
	3	S	5×10^{-4}	25797.8	387.6
	4	T	0	26509.2	377.2
	5	T	0	26605.2	375.9
	6	T	0	27902.9	358.4
	7	T	0	28914.4	345.8
	8	T	0	29002.3	344.8
	9	T	0	29663.7	337.1
	10	S	0.0282	29820.9	335.3
	11	S	0.0022	30195.2	331.2
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	1	T	0	23654.8	422.7
	2	T	0	24472.6	408.6
	3	S	2×10^{-4}	24530.7	407.7
	4	T	0	26432.6	378.3
	5	T	0	26557.6	376.5
	6	T	0	26958.5	370.9
	7	S	0.0198	28249.0	354.0
	8	T	0	28781.3	347.4
	9	T	0	28913.6	345.9
	10	T	0	28983.7	345.0
	11	S	0.0035	29175.7	342.8
	12	T	0	29303.1	341.3

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados materiais luminescentes baseados em matrizes mesoporosas, obtidas via metodologia sol-gel, e incorporadas com o corante orgânico Rodamina 6G e o complexo (N,N-trans-[Ir-(1-benzil-4-(2,4-difluorofenil)-1,2,3-triazol)₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)]⁺). A seleção das matrizes hospedeiras (xerogéis de sílica pura ou modificada com grupos fenil e vidros sódio aluminosilicatos) foi feita de modo a proporcionar um ambiente químico favorável à incorporação e dispersão molecular das espécies hóspedes.

Da caracterização dos xerogéis, previamente à incorporação, verificou-se que o método de preparação empregado permite obter materiais de ótima qualidade óptica, com área superficial BET em torno de 600 m²/g e diâmetro médio de poros 4,0 nm. Resultados de RMN confirmaram que o emprego do líquido iônico na síntese dessas matrizes confere um alto grau de condensação da rede sílica. Os vidros sódio aluminosilicato⁸³ também foram obtidos com excelente qualidade óptica, área superficial BET em torno de 300 m²/g e poros com diâmetro médio de 3,8 nm. A diluição homogênea de sítios (AlO₄)⁻ e do contraíon Na⁺, na rede sílica neutra (SiO₂), foi confirmada por RMN.

A dispersão da R6G nos xerogéis de sílica resultou em altos rendimentos quânticos de emissão (até 87%), o que foi atribuído à baixa concentração de unidades siloxil (Si-OH) na rede sílica, uma unidade facilitadora da formação de agregados. Devido à sua baixa polaridade e alta afinidade química com o corante, a matriz fenil-modificada apresenta um ambiente químico ainda mais favorável à dispersão molecular e à formação de agregados emissivos (do tipo J), o que permite a dispersão do corante em concentrações superiores à matriz inorgânica sem o comprometimento do rendimento quântico de emissão. Nos vidros sódio aluminosilicato a incorporação foi quantitativa e irreversível como resultado da troca iônica de Na⁺ pela R6G⁺ em sítios (AlO₄)⁻. Como era de se esperar, devido à alta eficiência de incorporação ($\geq 2 \times 10^{-2}$ mol R6G/ dm³), há uma forte tendência à formação de agregados. Ainda assim, bom desempenho fotofísico (comparável ao dos xerogéis) foi observado para materiais obtidos a partir de soluções com baixa concentração do corante (10⁻⁵ M) e para matrizes com altas dispersões do sítio ativo aluminato e com razão máxima Si/Al. A capacidade de alta incorporação e retenção

do corante indica que esta matriz pode ser uma interessante candidata para limpeza de efluentes de indústria têxtil, ou para outras aplicações biológicas (imagem, sensoriamento, etc.).

A partir de testes de todos os materiais incorporados com R6G como meio laser ativo (eficiência e fotoestabilidade), concluiu-se que a concentração ótima do corante está em torno de 10^{-5} mols por fórmula unitária. Verificou-se que a fotoestabilidade está diretamente relacionada com a extensão do estado de agregação molecular do emissor, bem como sua mobilidade na matriz. Assim, o material R6G: $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915} - 10^{-3}\text{M}$ apresentou a maior fotoestabilidade, com tempo de meia vida de 6560 pulsos. Este resultado, somado a eficiência laser do material, se compara aos sistemas mais estáveis até então reportados.

Os materiais baseados no complexo de Ir(III) incorporado aos vidros sódio aluminosilicato apresentam maiores valores de tempos de vida ($\sim 2 \mu\text{s}$) e comparável rendimento quântico (até 22%) com as soluções diluídas (10^{-5} M) do complexo em DCM ($\sim 1.5 \mu\text{s}$; 21%) e DMSO ($\sim 1.3 \mu\text{s}$; 22%). Estes ótimos valores, medidos para amostras em equilíbrio atmosférico (em condições de aeradas os resultados são ainda melhores), sugerem que a agregação molecular do complexo nos sólidos deve ser menos relevante do que no caso da R6G. De fato, o complexo de irídio apresenta maior dimensão e estrutura menos planar do que a R6G, o que dificulta a introdução de várias moléculas do complexo em um poro. Além disso, as propriedades fotofísicas do complexo não parecem ser influenciadas pelas composições de matriz utilizadas ($\text{Si/Al} = 2, 6 \text{ e } 9$), o que demonstra mais uma vez que a natureza mesoporosa da matriz dita a distribuição espacial dos centros emissores.

A influência da interação eletrostática entre a matriz hospedeira com o complexo na estrutura eletrônica do último foi investigada por espectroscopia UV-Vis em combinação com cálculos por DFT e TDDFT. Este estudo foi realizado levando-se em conta o ambiente químico do complexo através da inclusão do contraíon $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e da constante dielétrica da matriz. Estas considerações aprimoraram substancialmente a concordância entre o cálculo das transições e os resultados experimentais do complexo em solução (DCM) e na matriz $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$. A metodologia permitiu a compreensão de como a estrutura eletrônica do complexo pode ser influenciada por seu ambiente hospedeiro. Observou-se que para baixas constantes dielétricas ($\epsilon < 20$), como é o caso das matrizes utilizadas, o contraíon

tem uma forte influência na energia e composição orbital dos estados excitados do complexo.

REFERÊNCIAS

- 1 ANEDDA, A. et al. Formation of fluorescent aggregates in Rhodamine 6G doped silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 5-7, p. 481-485, 2007.
- 2 COLODRERO, S. et al. Porous One-Dimensional Photonic Crystals Improve the Power-Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 21, n. 7, p. 764-+, 2009.
- 3 GARCIA-MORENO, I. et al. Materials for a Reliable Solid-State Dye Laser at the Red Spectral Edge. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 16, p. 2547-2552, 2009.
- 4 JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.
- 5 SESSOLO, M.; BOLINK, H. J. Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, v. 23, n. 16, p. 1829-1845, 2011.
- 6 ULBRICHT, C. et al. Recent Developments in the Application of Phosphorescent Iridium(III) Complex Systems. **Advanced Materials**, v. 21, n. 44, p. 4418-4441, 2009.
- 7 CHEN, F. C. et al. High-performance polymer light-emitting diodes doped with a red phosphorescent iridium complex. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 13, p. 2308-2310, 2002.
- 8 LEE, S. J. et al. Green phosphorescent light-emitting diodes from polymer doped with iridium complex. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 19, 2008.
- 9 SANCHEZ-VALENCIA, J. R. et al. Excitation transfer mechanism along the visible to the Near-IR in rhodamine J-heteroaggregates. **Chemical Communications**, v. 46, n. 24, p. 4372-4374, 2010.
- 10 SCHAEFER, F. P. **Topics in Applied Physics**. Berlin: Springer, 1973.
- 11 HOLZER, W. et al. Photo-physical characterization of rhodamine 6G in a 2-hydroxyethyl-methacrylate methyl-methacrylate copolymer. **Chemical Physics**, v. 256, n. 1, p. 125-136, 2000.
- 12 RULAND, G.; GVISHI, R.; PRASAD, P. N. Multiphasic nanostructured composite: Multi-dye tunable solid state laser. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 12, p. 2985-2991, 1996.

13 PECORARO, E. et al. Real time random laser properties of Rhodamine-doped di-ureasil hybrids. **Optics Express**, v. 18, n. 7, p. 7470-7478, 2010.

14 CARBONARO, C. M. et al. Hybrid materials for solid-state dye laser applications. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 26, p. 12932-12937, 2006.

15 CHENG, D. M.; MA, F. Y.; LIU, X. Y. Pure red emission of dye-doped organic molecules from microcavity organic light emitting diode. **Optics and Laser Technology**, v. 39, n. 4, p. 720-723, 2007.

16 JEEVARAJAN, A. S. et al. Continuous pH monitoring in a perfused bioreactor system using an optical pH sensor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 78, n. 4, p. 467-472, 2002.

17 CHOUDHURY, B.; SHINAR, R.; SHINAR, J. Glucose biosensors based on organic light-emitting devices structurally integrated with a luminescent sensing element. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 5, p. 2949-2954, 2004.

18 VOGEL, R. et al. Mesostructured dye-doped titanium dioxide for micro-optoelectronic applications. **Chemphyschem**, v. 4, n. 6, p. 595-603, 2003.

19 DRAGONETTI, C. et al. The role of substituents on functionalized 1,10-phenanthroline in controlling the emission properties of cationic iridium(III) complexes of interest for electroluminescent devices. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 21, p. 8533-8547, 2007.

20 FLAMIGNI, L. et al. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Iridium. **Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II**, v. 281, p. 143-203, 2007.

21 SMITH, A. R. G.; BURN, P. L.; POWELL, B. J. Spin-Orbit Coupling in Phosphorescent Iridium(III) Complexes. **Chemphyschem**, v. 12, n. 13, p. 2428-2437, 2011.

22 VAN VEENENDAAL, M.; CHANG, J.; FEDRO, A. J. Model of Ultrafast Intersystem Crossing in Photoexcited Transition-Metal Organic Compounds. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 6, 2010.

23 LIANG, B. et al. New iridium complex as high-efficiency red phosphorescent emitter in polymer light-emitting devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 13, p. 1281-1286, 2006.

24 BALDO, M. A. et al. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 1, p. 4-6, 1999.

- 25 BALDO, M. A. et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. **Nature**, v. 395, n. 6698, p. 151-154, 1998.
- 26 LI, M. J. et al. Water-Soluble and Biocompatible Cyclometalated Iridium(III) Complexes: Synthesis, Luminescence and Sensing Application. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 2, p. 197-200, 2011.
- 27 LIU, X. M. et al. Highly selective phosphorescent nanoprobe for sensing and bioimaging of homocysteine and cysteine. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 16, p. 7894-7901, 2012.
- 28 YU, J. S. et al. Exciton diffusion length analysis of mixed donor materials in organic solar cells by doping with phosphorescent iridium complex. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 11, 2010.
- 29 SHINPUKU, Y. et al. Synthesis and characterization of novel cyclometalated iridium(III) complexes for nanocrystalline TiO₂-based dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 222, n. 1, p. 203-209, 2011.
- 30 KIM, J. I. et al. Efficient electrogenerated chemiluminescence from cyclometalated iridium(III) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 6, p. 1614-1615, 2005.
- 31 RICHERT, R.; BASSLER, H. Energetic Relaxation of Triplet Excitations in Vitreous Benzophenone. **Chemical Physics Letters**, v. 118, n. 3, p. 235-239, 1985.
- 32 DISALLE, B. F.; BERNHARD, S. Orchestrated Photocatalytic Water Reduction Using Surface-Adsorbing Iridium Photosensitizers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 31, p. 11819-11821, 2011.
- 33 MORI, K. et al. Photoinduced Aerobic Oxidation Driven by Phosphorescence Ir(III) Complex Anchored to Mesoporous Silica. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 43, p. 21358-21362, 2011.
- 34 KAWAMURA, Y. et al. Intermolecular interaction and a concentration-quenching mechanism of phosphorescent Ir(III) complexes in a solid film. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 1, 2006.
- 35 ROTHE, C. et al. Ionic Iridium(III) Complexes with Bulky Side Groups for Use in Light Emitting Cells: Reduction of Concentration Quenching. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 13, p. 2038-2044, 2009.
- 36 HOFFMANN, F. et al. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216-3251, 2006.

- 37 COSTA, R. D. et al. Improving the Turn-On Time of Light-Emitting Electrochemical Cells without Sacrificing their Stability. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 4, p. 1288-1290, 2010.
- 38 SU, H. C. et al. Efficient solid-state host-guest light-emitting electrochemical cells based on cationic transition metal complexes. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 26, 2006.
- 39 TSUTSUMI, N.; SHINOBU, M. All organic DFB laser enhanced by intermediate high refractive index polymer layer. **Applied Physics B-Lasers and Optics**, v. 105, n. 4, p. 839-845, 2011.
- 40 AVNIR, D.; LEVY, D.; REISFELD, R. The Nature of the Silica Cage as Reflected by Spectral Changes and Enhanced Photostability of Trapped Rhodamine-6g. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 24, p. 5956-5959, 1984.
- 41 INNOCENZI, P.; KOZUKA, H.; YOKO, T. Dimer-to-monomer transformation of rhodamine 6G in sol-gel silica films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 201, n. 1-2, p. 26-36, 1996.
- 42 YANG, C. H.; YANG, S. H.; HSU, C. S. Solution-processable phosphorescent to organic light-emitting diodes based on chromophoric amphiphile/silica nanocomposite. **Nanotechnology**, v. 20, n. 31, 2009.
- 43 BOTELHO, M. D. E. S. et al. Iridium(III)-surfactant complex immobilized in mesoporous silica via templated synthesis: a new route to optical materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 24, p. 8829-8834, 2011.
- 44 KING, S. M. et al. The use of substituted iridium complexes in doped polymer electrophosphorescent devices: The influence of triplet transfer and other factors on enhancing device performance. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 8, p. 1043-1050, 2006.
- 45 ARBELOA, F. L. et al. Relations between photophysical and lasing properties of rhodamines in solid polymeric matrices. **Applied Physics B-Lasers and Optics**, v. 64, n. 6, p. 651-657, 1997.
- 46 BUJDAK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1-4, p. 58-73, 2006.
- 47 SASAI, R. et al. Luminescence properties of rhodamine 6G intercalated in surfactant/clay hybrid thin solid films. **Langmuir**, v. 20, n. 11, p. 4715-4719, 2004.

48 CHO, E. B.; VOLKOV, D. O.; SOKOLOV, I. Ultrabright Fluorescent Silica Mesoporous Silica Nanoparticles: Control of Particle Size and Dye Loading. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 16, p. 3129-3135, 2011.

49 AIELLO, D. et al. Self-incorporation of a luminescent neutral iridium(III) complex in different mesoporous micelle-templated silicas. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 141-148, 2011.

50 AMOS, K. E. et al. A systematic study of the formation of mesostructured silica using surfactant ruthenium complexes in high- and low-concentration regimes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 43, p. 5282-5292, 2008.

51 ZHANG, Y. et al. A comparison of the luminescence of organic dye R6G doped SiO₂ xerogels, SiO₂-B₂O₃ xerogels and SiO₂-P₂O₅ xerogels. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 11, p. 909-911, 1998.

52 LEI, B. F. et al. Synthesis, characterization, and oxygen sensing properties of functionalized mesoporous SBA-15 and MCM-41 with a covalently linked Ruthenium(II) complex. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 30, p. 11291-11301, 2007.

53 DESHPANDE, A. V.; RANE, J. R.; JATHAR, L. V. Comparison of Spectroscopic and Lasing Properties of Different Types of Sol-Gel Glass Matrices Containing Rh-6G. **Journal of Fluorescence**, v. 19, n. 6, p. 1083-1093, 2009.

54 LI, R. H. et al. Fluorescent AlPO₄ gels and glasses doped with Rhodamine 6G: Preparation, structural and optical characterization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 41-42, p. 2089-2096, 2010.

55 WAKI, M. et al. Periodic Mesoporous Organosilica Derivatives Bearing a High Density of Metal Complexes on Pore Surfaces. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 50, n. 49, p. 11667-11671, 2011.

56 COSTA, R. D. et al. Intramolecular π -Stacking in a Phenylpyrazole-Based Iridium Complex and Its Use in Light-Emitting Electrochemical Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 17, p. 5978-+, 2010.

57 JIAN, Y. A. et al. Novel solid state emitting iridium complexes with reduced phosphorescence-self-quenching triggered by steric blocking phosphine ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 368, n. 1, p. 37-43, 2011.

58 ANEDDA, A. et al. Rhodamine 6G-SiO₂ hybrids: A photoluminescence study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 21-23, p. 1850-1854, 2005.

59 KIM, S. J. et al. Efficient green OLED devices with an emissive layer comprised of phosphor-doped carbazole/bis-oxadiazole side-chain polymer blends. **Organic Electronics**, v. 12, n. 3, p. 492-496, 2011.

60 FISCHER, M.; GEORGES, J. Fluorescence quantum yield of rhodamine 6G in ethanol as a function of concentration using thermal lens spectrometry. **Chemical Physics Letters**, v. 260, n. 1-2, p. 115-118, 1996.

61 KAROUT, A.; PIERRE, A. C. Silica gelation catalysis by ionic liquids. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 4, p. 359-361, 2009.

62 LEE, S. K.; STEBBINS, J. F. The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: A high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 9, p. 1699-1709, 2003.

63 FERNANDEZ-HERNANDEZ, J. M. et al. Control of the Mutual Arrangement of Cyclometalated Ligands in Cationic Iridium(III) Complexes. Synthesis, Spectroscopy, and Electroluminescence of the Different Isomers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 27, p. 10543-10558, 2011.

64 Y. A. ATTIA, E. A. **Sol-Gel Processing and Applications**. Nova York: Plenum Press, 1994.

65 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston ; Londres: Academic Press, 1990. xiv, 908 p.

66 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

67 MCCARTHY, G. J.; ROY, R. Gel Route to Homogeneous Glass Preparation .2. Gelling and Desiccation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. 12, p. 639-&, 1971.

68 MCCARTHY, G. J.; ROY, R.; MCKAY, J. M. Preliminary Study of Low-Temperature Glass Fabrication from Noncrystalline Silicas. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. 12, p. 637-&, 1971.

69 ROY, D. M.; ROY, R. An Experimental Study of the Formation and Properties of Synthetic Serpentine and Related Layer Silicate Minerals. **American Mineralogist**, v. 39, n. 11-1, p. 957-975, 1954.

70 ROY, R. Aids in Hydrothermal Experimentation .2. Methods of Making Mixtures for Both Dry and Wet Phase Equilibrium Studies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 39, n. 4, p. 145-146, 1956.

71 ROY, R. Gel Route to Homogeneous Glass Preparation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 6, p. 344-&, 1969.

72 STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-&, 1968.

73 TAN, C. G.; BOWEN, B. D.; EPSTEIN, N. Production of Monodisperse Colloidal Silica Spheres - Effect of Temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 118, n. 1, p. 290-293, 1987.

74 RUEDIGER, S. K. et al. Non-aqueous synthesis of high surface area aluminium fluoride - a mechanistic investigation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 588-597, 2005.

75 SHARP, K. G. A Two-Component, Non-Aqueous Route to Silica Gel. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 2, p. 35-41, 1994.

76 RAO, M. S.; GRAY, J.; DAVE, B. C. Smart glasses: Molecular programming of dynamic responses in organosilica sol-gels. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1-3, p. 553-560, 2003.

77 WENCEL, D. et al. The development and characterisation of novel hybrid sol-gel-derived films for optical pH sensing. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 23, p. 11720-11729, 2012.

78 HO, W. J.; YUAN, C. J.; REIKO, O. Application of SiO₂-poly(dimethylsiloxane) hybrid material in the fabrication of amperometric biosensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 572, n. 2, p. 248-252, 2006.

79 ZHANG, X. X. et al. One-step sol-gel preparation of PDMS-silica ORMOSILs as environment-resistant and crack-free thick antireflective coatings. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 26, p. 13132-13140, 2012.

80 FOUSSAIER, O. et al. Polydimethylsiloxane-based ORMOSIL microstructure: correlation with compressive behavior. **Materials Letters**, v. 42, n. 5, p. 305-310, 2000.

81 NEOUZE, M. A. et al. Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 17, p. 3931-3936, 2006.

82 ZHANG, J. et al. Room temperature ionic liquids as templates in the synthesis of mesoporous silica via a sol-gel method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 97-103, 2009.

83 DESHPANDE, R. R.; ECKERT, H. Sol-gel preparation of mesoporous sodium aluminosilicate glasses: mechanistic and structural investigations by solid state nuclear magnetic resonance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 3419-3426, 2009.

84 IRWIN, A. D.; HOLMGREN, J. S.; JONAS, J. Al-27 and Si-29 Nmr-Study of Sol-Gel Derived Aluminosilicates and Sodium Aluminosilicates. **Journal of Materials Science**, v. 23, n. 8, p. 2908-2912, 1988.

85 KROL, D. M.; ALTON, A. C.; RABINOVICH, E. M. Raman-Study of the Structure of Sodium Aluminosilicate Gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 130, n. 2, p. 182-186, 1991.

86 ECKERT, H. Short and Medium Range Order in Ion-Conducting Glasses Studied by Modern Solid State NMR Techniques. **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics**, v. 224, n. 10-12, p. 1591-1653, 2010.

87 DE QUEIROZ, T. B. et al. Preparation and structural characterization of rare-earth doped lead lanthanum zirconate titanate ceramics. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 8, p. 1363-1369, 2009.

88 GEE, B.; ECKERT, H. Na-23 Nuclear-Magnetic-Resonance Spin-Echo Decay Spectroscopy of Sodium-Silicate Glasses and Crystalline Model Compounds. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 5, n. 1, p. 113-122, 1995.

89 CARMODY, O. et al. Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. **Surface Science**, v. 601, n. 9, p. 2066-2076, 2007.

90 SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

91 ENKE, D.; JANOWSKI, F.; SCHWIEGER, W. Porous glasses in the 21st century - a short review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1-3, p. 19-30, 2003.

92 SAKURAI, J. J. Modern Quantum Mechanics. In: (Ed.). Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1994. cap. 7.

93 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. Quantum Mechanics:non-relativistic theory. In: (Ed.). Londres: Pergamon Press, 1977. p.186.

94 BECK, E. D.; FISK, C. F.; KHETRAPAL, C. L. **Developmento of NMR: from the early beginnings to the early 1990s**. New York: John Wiley & Sons, Ltda, 2007.

95 ECKERT, H. Structural Characterization of Noncrystalline Solids and Glasses Using Solid-State Nmr. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 24, p. 159-293, 1992.

96 DUER, M. J. Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy. In: (Ed.). Londres: Blackwell, 2004. cap. 3.

97 MARICQ, M.; WAUGH, J. S. Rotational Spin Echoes and High-Resolution Nmr in Powders. **Chemical Physics Letters**, v. 47, n. 2, p. 327-329, 1977.

98 MEDEK, A.; HARWOOD, J. S.; FRYDMAN, L. Multiple-quantum magic-angle spinning NMR: A new method for the study of quadrupolar nuclei in solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 51, p. 12779-12787, 1995.

99 FRYDMAN, L.; HARWOOD, J. S. Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle-Spinning Nmr. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 19, p. 5367-5368, 1995.

100 HAHN, E. L. Spin Echoes. **Physical Review**, v. 77, n. 5, p. 746-746, 1950.

101 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

102 BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

103 COWAN, D. O.; DRISKO, R. L. **Elements of organic photochemistry**. Nova York: Plenum Press, 1976. xiii, 586 p.

104 TURRO, N. J.; SCAIANO, J. C.; RAMAMURTHY, V. **Principles of molecular photochemistry : an introduction**. Sausalito, Calif.: University Science Books, 2009. xxi, 495 p.

105 MERZBACHER, E. **Quantum mechanics**. 2nd. Nova York ; Chichester: Wiley, 1970. x, 621 p.

106 WATTS, R. J.; MISSIMER, D. Environmentally Hindered Radiationless Transitions between States of Different Orbital Parentage in Iridium(III) Complexes - Application of Rigid-Matrix Induced Perturbations of Pseudo-Jahn-Teller Potential to Rigidochromic Effect in D6 Metal-Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 17, p. 5350-5357, 1978.

- 107 VAN DER VEEN, R. M. et al. Vibrational Relaxation and Intersystem Crossing of Binuclear Metal Complexes in Solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 2, p. 305-315, 2011.
- 108 WYBOURNE, B. G.; SMENTEK, L. **Optical spectroscopy of lanthanides : magnetic and hyperfine interactions**. Boca Raton ; Londres: CRC, 2007. 333 p.
- 109 GASIOROWICZ, S. **Quantum physics**. 3rd. Hoboken, NJ: Wiley, 2003. xvi, 336 p.
- 110 MATSUNAGA, N.; KOSEKI, S. Modeling of spin-forbidden reactions. **Reviews in Computational Chemistry, Vol 20**, v. 20, p. 101-152, 2004.
- 111 DYALL, K. G.; FÖRSGREN, K. **Introduction to relativistic quantum chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2007. xiv, 530 p.
- 112 KASHA, M. et al. Exciton model in molecular spectroscopy. **Pure and Applied Chemistry**, v. 11, n. 3-4, p. 371-92, 1965.
- 113 KEMNITZ, K.; YOSHIHARA, K. Entropy-Driven Dimerization of Xanthene Dyes in Nonpolar Solution and Temperature-Dependent Fluorescence Decay of Dimers. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 16, p. 6095-6104, 1991.
- 114 MCRAE, E. G.; KASHA, M. Enhancement of Phosphorescence Ability Upon Aggregation of Dye Molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 4, p. 721-722, 1958.
- 115 GREWER, C.; BRAUER, H. D. Mechanism of the Triplet-State Quenching by Molecular-Oxygen in Solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 16, p. 4230-4235, 1994.
- 116 GOUSHI, K. et al. Triplet exciton confinement and unconfinement by adjacent hole-transport layers. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 12, p. 7798-7802, 2004.
- 117 ROTHE, C.; KING, S.; MONKMAN, A. P. Systematic study of the dynamics of triplet exciton transfer between conjugated host polymers and phosphorescent iridium (III) guest emitters. **Physical Review B**, v. 73, n. 24, 2006.
- 118 TANAKA, I.; TABATA, Y.; TOKITO, S. Energy-transfer and light-emission mechanism of blue phosphorescent molecules in guest-host systems. **Chemical Physics Letters**, v. 400, n. 1-3, p. 86-89, 2004.
- 119 ENCISO, E. et al. Conventional Unidirectional Laser Action Enhanced by Dye Confined in Nanoparticle Scatters. **Langmuir**, v. 26, n. 9, p. 6154-6157, 2010.

120 KIM, Y. R. et al. Rhodamine-Based "Turn-On" Fluorescent Chemodosimeter for Cu(II) on Ultrathin Platinum Films as Molecular Switches. **Advanced Materials**, v. 20, n. 23, p. 4428-4432, 2008.

121 AGUIRRESACONA, I. U.; ARBELOA, F. L.; ARBELOA, I. L. Spectroscopic and Thermodynamic Study on the Aggregation of Rhodamines in Solution - Solvent Effect. **Journal of Chemical Education**, v. 66, n. 10, p. 866-869, 1989.

122 BINDHU, C. V. et al. Studies of nonlinear absorption and aggregation in aqueous solutions of rhodamine 6G using a transient thermal lens technique. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 32, n. 4, p. 407-411, 1999.

123 COSTA, R. D. et al. Lowest triplet excited states of a novel heteroleptic iridium(III) complex and their role in the emission colour. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v. 912, n. 1-3, p. 21-26, 2009.

124 LI, X. N. et al. Origin of Rare and Highly Efficient Phosphorescent and Electroluminescent Iridium(III) Complexes Based on C boolean AND N=N Ligands, A Theoretical Explanation. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 34, p. 9300-9308, 2010.

125 MINAEV, B.; MINAEVA, V.; AGREN, H. Theoretical Study of the Cyclometalated Iridium(III) Complexes Used as Chromophores for Organic Light-Emitting Diodes. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 4, p. 726-735, 2009.

126 COSTA, R. D. et al. Photophysical Properties of Charged Cyclometalated Ir(III) Complexes: A Joint Theoretical and Experimental Study. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 15, p. 7229-7238, 2011.

127 GOUSHI, K. et al. Unusual phosphorescence characteristics of Ir(ppy)(3) in a solid matrix at low temperatures. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters**, v. 43, n. 7A, p. L937-L939, 2004.

128 FORSTER, T. 10th Spiers Memorial Lecture - Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. **Discussions of the Faraday Society**, n. 27, p. 7-17, 1959.

129 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343, 2006.

130 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 136, n. 3B, p. B864-&, 1964.

131 VLCEK, A.; ZALIS, S. Modeling of charge-transfer transitions and excited states in d(6) transition metal complexes by DFT techniques. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 3-4, p. 258-287, 2007.

132 BECKE, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.

133 PERDEW, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation-Energy of the Inhomogeneous Electron-Gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822-8824, 1986.

134 SCHIPPER, P. R. T. et al. Molecular calculations of excitation energies and (hyper)polarizabilities with a statistical average of orbital model exchange-correlation potentials. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 3, p. 1344-1352, 2000.

135 BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

136 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation-Energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.

137 PERDEW, J. P. et al. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces - Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. **Physical Review B**, v. 46, n. 11, p. 6671-6687, 1992.

138 ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158-6170, 1999.

139 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

140 MATTSSON, A. E. In pursuit of the "divine" functional. **Science**, v. 298, n. 5594, p. 759-760, 2002.

141 RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p. 997-1000, 1984.

142 MARQUES, M. A. L. et al. Time-Dependent Density Functional Theory. In: (Ed.). Berlin Heidelberg: Springer, 2006. cap. 1.

143 AMOUREUX, J. P.; FERNANDEZ, C.; STEUERNAGEL, S. Z filtering in MQMAS NMR. **Journal of Magnetic Resonance Series A**, v. 123, n. 1, p. 116-118, 1996.

144 LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

145 HAY, P. J.; WADT, W. R. Abinitio Effective Core Potentials for Molecular Calculations - Potentials for K to Au Including the Outermost Core Orbitals. **Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 299-310, 1985.

146 HAY, P. J.; WADT, W. R. Abinitio Effective Core Potentials for Molecular Calculations - Potentials for the Transition-Metal Atoms Sc to Hg. **Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270-283, 1985.

147 PETERSSON, G. A. et al. A Complete Basis Set Model Chemistry .1. The Total Energies of Closed-Shell Atoms and Hydrides of the 1st-Row Elements. **Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 4, p. 2193-2218, 1988.

148 PETERSSON, G. A.; ALLAHAM, M. A. A Complete Basis Set Model Chemistry .2. Open-Shell Systems and the Total Energies of the 1st-Row Atoms. **Journal of Chemical Physics**, v. 94, n. 9, p. 6081-6090, 1991.

149 DE SOUZA, J. E.; M'PEKO, J. C.; HERNANDES, A. C. Electrochemically induced crystallization in lead fluoroborate glasses below the glass transition temperature. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 6, 2007.

150 CLARK, T. et al. Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. Iii. The 3-21+G Basis Set for First-Row Elements, Li-F. **Journal of Computational Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 294-301, 1983.

151 TAMAYO, A. B. et al. Cationic bis-cyclometalated iridium(III) diimine complexes and their use in efficient blue, green, and red electroluminescent devices. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 8723-8732, 2005.

152 KAROUT, A.; PIERRE, A. C. Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 30-31, p. 2900-2909, 2007.

153 GLASER, R. H.; WILKES, G. L.; BRONNIMANN, C. E. Solid-State Si-29 Nmr of Teos-Based Multifunctional Sol-Gel Materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 113, n. 1, p. 73-87, 1989.

154 SIMONUTTI, R. et al. Nanoporous silica grown in organic media: Absorption and NMR characterization. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 8, p. 3377-3381, 2002.

155 BRUCH, M. D.; FATUNMBI, H. O. Nuclear magnetic resonance analysis of silica gel surfaces modified with mixed, amine-containing ligands. **Journal of Chromatography A**, v. 1021, n. 1-2, p. 61-70, 2003.

156 SAINI, G. S. S. et al. Rhodamine 6G interaction with solvents studied by vibrational spectroscopy and density functional theory. **Journal of Molecular Structure**, v. 931, n. 1-3, p. 10-19, 2009.

157 HINCKLEY, D. A.; SEYBOLD, P. G.; BORRIS, D. P. Solvatochromism and Thermochromism of Rhodamine Solutions. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 42, n. 6, p. 747-754, 1986.

158 DEL MONTE, F.; MACKENZIE, J. D.; LEVY, D. Rhodamine fluorescent dimers adsorbed on the porous surface of silica gels. **Langmuir**, v. 16, n. 19, p. 7377-7382, 2000.

159 SHARMA, M. et al. Study of emission characteristics in laser dye mixtures encapsulated in silica gel matrices. **Optical Materials**, v. 30, n. 8, p. 1273-1283, 2008.

160 TOMASINI, E. P.; SAN ROMAN, E.; BRASLAVSKY, S. E. Validation of Fluorescence Quantum Yields for Light-Scattering Powdered Samples by Laser-Induced Optoacoustic Spectroscopy. **Langmuir**, v. 25, n. 10, p. 5861-5868, 2009.

161 LU, Y.; PENZKOFER, A. Absorption Behavior of Methanolic Rhodamine 6g Solutions at High-Concentration. **Chemical Physics**, v. 107, n. 2-3, p. 175-184, 1986.

162 MARTINEZ-MARTINEZ, V. et al. Distribution and orientation study of dyes intercalated into single sepiolite fibers. A confocal fluorescence microscopy approach. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 269-276, 2011.

163 RAMKUMAR, J. et al. Boroaluminosilicate glasses as ion exchange materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 50-51, p. 2813-2819, 2010.

164 GANGULI, J. N.; AGARWAL, S. Removal of a Basic Dye from Aqueous Solution by a Natural Kaolinitic Clay - Adsorption and Kinetic Studies. **Adsorption Science & Technology**, v. 30, n. 2, p. 171-182, 2012.

165 GARCIA-MORENO, I. et al. Synthesis, structure, and physical properties of hybrid nanocomposites for solid-state dye lasers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 46, p. 21618-21626, 2005.

166 TOU, T. Y. et al. Optimization of a rhodamine 6G-doped PMMA thin-slab laser. **Optical Materials**, v. 29, n. 8, p. 963-969, 2007.

167 AMATGUERRI, F. et al. Laser Action from Rhodamine 6g-Doped Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) Matrices with Different Cross-Linking Degrees. **Chemical Physics Letters**, v. 209, n. 4, p. 352-356, 1993.

168 WEISS, A. M.; YARIV, E.; REISFELD, R. Photostability of luminescent dyes in solid-state dye lasers. **Optical Materials**, v. 24, n. 1-2, p. 31-34, 2003.

169 SOMASUNDARAM, G.; RAMALINGAM, A. Gain studies of Rhodamine 6G dye doped polymer laser. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 125, n. 1-3, p. 93-98, 1999.

170 COSTELA, A. et al. Solid-state dye lasers based on modified rhodamine 6G dyes copolymerized with methacrylic monomers. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 6, p. 3167-3173, 1996.

171 COSTELA, A. et al. Highly efficient and stable doped hybrid organic-inorganic materials for solid-state dye lasers. **Chemical Physics Letters**, v. 387, n. 4-6, p. 496-501, 2004.

172 COSTELA, A. et al. New organic-inorganic hybrid matrices doped with rhodamine 6G as solid-state dye lasers. **Applied Physics B-Lasers and Optics**, v. 75, n. 8, p. 827-833, 2002.

173 COSTELA, A. et al. Environment effects on the lasing photostability of Rhodamine 6G incorporated into organic-inorganic hybrid materials. **Applied Physics B-Lasers and Optics**, v. 78, n. 5, p. 629-634, 2004.

174 YOU, Y.; PARK, S. Y. Phosphorescent iridium(III) complexes: toward high phosphorescence quantum efficiency through ligand control. **Dalton Transactions**, n. 8, p. 1267-1282, 2009.

175 YOU, Y. M.; PARK, S. Y. Inter-ligand energy transfer and related emission change in the cyclometalated heteroleptic iridium complex: Facile and efficient color tuning over the whole visible range by the ancillary ligand structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 36, p. 12438-12439, 2005.

176 YANG, C. H. et al. Iridium Metal Complexes Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands for Blue-Light-Emitting Electrochemical Cells. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 21, p. 9891-9901, 2010.

177 DEDEIAN, K. et al. Photophysical and electrochemical properties of heteroleptic tris-cyclometalated iridium(III) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 13, p. 4445-4447, 2005.

178 SAJOTO, T. et al. Temperature Dependence of Blue Phosphorescent Cyclometalated Ir(III) Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 28, p. 9813-9822, 2009.

179 SAJOTO, T. et al. Blue and near-UV phosphorescence from iridium complexes with cyclometalated pyrazolyl or N-heterocyclic carbene ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 22, p. 7992-8003, 2005.

180 BOLINK, H. J. et al. Origin of the large spectral shift in electroluminescence in a blue light emitting cationic iridium(III) complex. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 48, p. 5032-5041, 2007.

181 BOLINK, H. J. et al. Near-Quantitative Internal Quantum Efficiency in a Light-Emitting Electrochemical Cell. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 20, p. 9149-9151, 2008.

182 TAMAYO, A. B. et al. Synthesis and characterization of facial and meridional tris-cyclometalated iridium(III) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 24, p. 7377-7387, 2003.

183 LO, S. C. et al. High-Triplet-Energy Dendrons: Enhancing the Luminescence of Deep Blue Phosphorescent Iridium(III) Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 46, p. 16681-16688, 2009.

184 MIERTUS, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum - a Direct Utilization of Abinitio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects. **Chemical Physics**, v. 55, n. 1, p. 117-129, 1981.

185 MIERTUS, S.; TOMASI, J. Approximate Evaluations of the Electrostatic Free-Energy and Internal Energy Changes in Solution Processes. **Chemical Physics**, v. 65, n. 2, p. 239-245, 1982.

186 PASCUALAHUIR, J. L. et al. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum - Improved Description of the Cavity and of the Surface Cavity Bound Charge-Distribution. **Journal of Computational Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 778-787, 1987.

187 TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 8, p. 2999-3093, 2005.

188 DE ANGELIS, F. et al. Controlling phosphorescence color and quantum yields in cationic iridium complexes: A combined experimental and theoretical study. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 15, p. 5989-6001, 2007.

189 BAI, F. Q. et al. DFT and TD-DFT study on the electronic structures and phosphorescent properties of 6-phenyl-2,2'-bipyridine tridentate iridium(III) complexes and their isomer. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 27, p. 8441-8446, 2012.

190 ABEDIN-SIDDIQUE, Z.; OHNO, T.; NOZAKI, K. Intense fluorescence of metal-to-ligand charge transfer in [Pt(0)(binap)(2)] [binap=2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 2, p. 663-673, 2004.

191 SIDDIQUE, Z. A. et al. Structure-dependent photophysical properties of singlet and triplet metal-to-ligand charge transfer states in copper(I) bis(diimine) compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 20, p. 6366-6378, 2003.

192 GARCIA, M. A. et al. Characteristic UV luminescence from sol-gel silica coatings. **Materials Letters**, v. 43, n. 1-2, p. 23-26, 2000.

193 GREEN, W. H. et al. White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions. **Science**, v. 276, n. 5320, p. 1826-1828, 1997.

194 MESKERS, S. C. J. et al. Time-resolved fluorescence studies and Monte Carlo simulations of relaxation dynamics of photoexcitations in a polyfluorene film. **Chemical Physics Letters**, v. 339, n. 3-4, p. 223-228, 2001.

195 RICHERT, R.; BASSLER, H. Dispersive Triplet Excitation Transport in Organic Glasses. **Journal of Chemical Physics**, v. 84, n. 6, p. 3567-3572, 1986.

196 ROTHE, C.; MONKMAN, A. P. Triplet exciton migration in a conjugated polyfluorene. **Physical Review B**, v. 68, n. 7, 2003.

197 SAKURAI, J. J. Modern Quantum Mechanics. In: (Ed.): The Benjamin/Cummings Publishing Company, INC., 1985.

198 LEVITT, M. H. Spin dynamics. In: (Ed.): John Wiley & Sons, LTD, 2005. p.4.

199 SLICHTER, C. P. Principles of Magnetic Resonance. In: (Ed.). Berlin: Springer, 1990. cap. 2.

200 ABRAGAM, A. The Principles of Nuclear Magnetism. In: (Ed.). Oxford: Clarendon Press, 1961. p.232-262.

201 ASHBROOK, S. E.; DUER, M. J. Structural information from quadrupolar nuclei in solid state NMR. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 28A, n. 3, p. 183-248, 2006.

APÊNDICES

A1 Ressonância Magnética Nuclear

a Princípios Físicos

Como consequência do spin, os núcleos possuem momento angular intrínseco ($\hat{J}$) e, portanto, momento magnético ($\hat{\mu}$), relacionados por $\hat{\mu} = \gamma_N \hat{J} = \gamma_N \hbar \hat{I}$, onde γ_N é o fator giromagnético, específico para cada núcleo, e $\hat{I}$ é o operador adimensional análogo ao operador momento angular total $\hat{I} = \hat{I}_x \vec{i} + \hat{I}_y \vec{j} + \hat{I}_z \vec{k}$. As relações de comutação entre os operadores de spin nuclear são:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z \\ [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hat{I}_x \\ [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hat{I}_y \end{array} \right. \text{ e } \left\{ \begin{array}{l} [\hat{I}^2, \hat{I}_y] = 0 \\ [\hat{I}^2, \hat{I}_z] = 0 \\ [\hat{I}^2, \hat{I}_x] = 0 \end{array} \right. \quad (\text{A.1})$$

Relacionando os observáveis com os auto-estados de um operador, temos as equações de autovalores para $\hat{I}^2$ e $\hat{I}_z$,

$$\left. \begin{array}{l} \hat{I}^2 |I, m_I\rangle = I(I+1) |I, m_I\rangle \\ \hat{I}_z |I, m_I\rangle = m_I |I, m_I\rangle \end{array} \right\} \begin{array}{l} I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots \\ m_I \in \{-I, -I+1, \dots, I-1, I\} \end{array} \quad (\text{A.2})$$

em que m_I é o número quântico orientacional, I é o número quântico de spin de um determinado núcleo, que depende da relação entre prótons e nêutrons deste.

Como veremos adiante, são úteis também os operadores de descida e subida dos estados, definidos como:

$$\begin{aligned} \hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y, & \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y \\ \hat{I}_x &= \frac{\hat{I}_+ + \hat{I}_-}{2}, & \hat{I}_y &= \frac{\hat{I}_+ - \hat{I}_-}{2i} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

com as seguintes relações de operação:

$$\begin{aligned}\hat{I}_+|l, m_l\rangle &= [l(l+1) - m_l(m_l+1)]^{1/2} |l, m_l+1\rangle \\ \hat{I}_-|l, m_l\rangle &= [l(l+1) - m_l(m_l-1)]^{1/2} |l, m_l-1\rangle\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

A interação entre o spin magnético de um núcleo e um campo magnético $\vec{B}_0$ é conhecida como interação Zeeman. O hamiltoniano e a equação de autovalor da energia de interação Zeeman são dados por:

$$\hat{H}_0 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma_N \hbar B_0 \hat{I}_z \quad \text{e} \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{H}_0|l, m_l\rangle = E|l, m_l\rangle = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0|l, m_l\rangle = -\mu_z B_0|l, m_l\rangle = -\gamma_N \hbar m_l B_0|l, m_l\rangle, \quad (\text{A.6})$$

em que z é definido pela direção de B_0 e a energia Zeeman é dada por $E_m = -\gamma_N \hbar m_l B_0$. A solução da equação de Schroedinger dependente do tempo para um núcleo é dada por:

$$|\psi_{l, m_l}(t)\rangle = |l, m_l\rangle e^{-(i/\hbar)E_m t} = |l, m_l\rangle e^{i\gamma_N m_l B_0 t}. \quad (\text{A.7})$$

O valor médio das componentes do momento magnético do núcleo em um campo magnético é dado por:

$$\begin{aligned}\langle \mu_{x,y,z} \rangle(t) &= \sum_{m_l', m_l} c_{m_l'}^* c_{m_l} \langle \psi_{l, m_l'}(t) | \mu_{x,y,z} | \psi_{l, m_l}(t) \rangle = \\ &= \sum_{m_l', m_l = -l}^l \gamma_N \hbar c_{m_l'}^* c_{m_l} \langle l, m_l' | I_{x,y,z} | l, m_l \rangle e^{(i/\hbar)(E_{m'} - E_m)t},\end{aligned}\quad (\text{A.8})$$

em que c_m e c_m^* são os coeficientes de normalização dos estados da partícula. O valor médio do momento magnético de um núcleo em um campo $\vec{B}_0$ pode ser calculado com a ajuda dos operadores de subida e descida, e resulta em:

$$\begin{aligned}\langle \mu_x \rangle(t) &\sim \hbar \gamma_N \cos(\phi + \omega_0 t) \\ \langle \mu_y \rangle(t) &\sim -\hbar \gamma_N \sin(\phi + \omega_0 t), \\ \langle \mu_z \rangle(t) &\sim \hbar \gamma_N\end{aligned}\quad (\text{A.9})$$

em que $\omega_0 = -\gamma_N B_0$ é conhecida como frequência de Larmor. Vemos então que o campo magnético aplicado a um núcleo remove a degenerescência dos estados Zeeman (representado pelos números quânticos m_l), cria um momento magnético estático e quantizado no eixo z e que precessiona no plano transversal (x, y) .

Para descrever um sistema de N núcleos, é conveniente o uso do operador densidade, que é dado por:

$$\hat{\rho}(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|, \quad (\text{A.10})$$

em que $|\Psi(t)\rangle$ é a função total do sistema. O valor esperado de um observável $\hat{A}$ é dado por:

$$\langle\hat{A}\rangle(t) = \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}(t)). \quad (\text{A.11})$$

Em uma amostra com N núcleos não interagentes e volume V sob influência de um campo magnético B_0 e temperatura T , a magnetização na direção z , paralela ao campo magnético, no regime de altas temperaturas ($\frac{E_{m_l}}{KT} \ll 1$, válido até 2 K para condições convencionais de experimentos de RMN) é dada por:

$$\langle\hat{M}_z\rangle = \frac{N}{V} \sum_{m_l=-l}^l \left(\frac{1 + \gamma_N \hbar B_0 m_l / KT}{2l+1} \right) \gamma \hbar m_l = \frac{N}{V} \sum_{m_l=-l}^l \frac{\gamma_N^2 \hbar^2 m_l^2 B_0}{(2l+1)KT} \quad (\text{A.12})$$

$$\langle\hat{M}_z\rangle = \frac{N}{V} \frac{\gamma_N^2 \hbar^2 B_0 l(l+1)}{3KT}, \quad (\text{A.13})$$

considerando o sistema em equilíbrio, ou seja, em que os coeficientes c_m presentes no operador densidade são conhecidos da distribuição de população de Boltzmann. Este resultado é conhecido como lei de Curie de magnetização de um conjunto de spins não interagentes em regime de altas temperaturas.

Em um experimento de RMN por pulso simples, uma amostra contendo núcleos que apresentam spin nuclear diferente de zero é introduzida por uma sonda em um campo magnético intenso³⁾ e uniforme, de modo a haver a separação dos níveis de energia entre os diferentes estados Zeeman, gerando uma magnetização no eixo z , como descrito anteriormente. Consequente, um pulso eletromagnético em frequência próxima da frequência de Larmor é aplicado de modo a transferir a magnetização para o eixo transversal. Enquanto executa movimento de precessão, esta magnetização também decai no tempo, gerando um campo magnético variável detectado por uma espira.

³⁾ Comparado a campos magnéticos internos da amostra.

Quando um pulso de rádio frequência linearmente polarizado e com amplitude de campo magnético $2B_1$ é aplicado ao sistema, as componentes circulares podem ser separadas e somente a componente circular que precessiona no sentido da magnetização precisa ser levada em conta.¹⁹⁷ O hamiltoniano do sistema considerando a interação Zeeman e a interação com o pulso eletromagnético é dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \quad (\text{A.14})$$

com:

$$\hat{H}_1(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \cong -\gamma_N B_1 \left[\hat{I}_x \cos(\omega_{rf}t + \phi_E) + \hat{I}_y \sin(\omega_{rf}t + \phi_E) \right],^4 \quad (\text{A.15})$$

sendo ω_{rf} a frequência angular da radiofrequência e ϕ_E o fator de fase da onda eletromagnética incidente na amostra.

O hamiltoniano acima é dependente do tempo, o que causa complicações na determinação da evolução do sistema enquanto o pulso é aplicado. Neste caso, é útil escrever os operadores num sistema de referência que precessiona com frequência ω_{rf} em torno do eixo z. Os operadores hamiltoniano e densidade ficam escritos portanto como:

$$\hat{\hat{H}}(t) = \hat{R}_z(\varphi)^{-1} \hat{H}(t) \hat{R}_z(\varphi) - \omega_{rf} \hat{I}_z = \hat{R}_z(-\varphi) \hat{H}(t) \hat{R}_z(\varphi) - \omega_{rf} \hat{I}_z \quad (\text{A.16})$$

$$\hat{\hat{\rho}}(t) = \hat{R}_z(\varphi)^{-1} \hat{\rho}(t) \hat{R}_z(\varphi) = \hat{R}_z(-\varphi) \hat{\rho}(t) \hat{R}_z(\varphi), \quad (\text{A.17})$$

em que $\varphi = \omega_{rf}t + \phi_{rf}$, $(\sim)$ indicando que os operadores se encontram no eixo de referência supracitado e $\hat{R}_z(\varphi) = \exp(-i\varphi \hat{I}_z)$ é o operador de rotação.

O termo $\hat{\hat{H}}_0$ é dado por:

$$\hat{\hat{H}}_0 = \omega_0 \hat{R}_z(\varphi)^{-1} \hat{I}_z \hat{R}_z(\varphi) - \omega_{ref} \hat{I}_z = (\omega_0 - \omega_{ref}) \hat{I}_z = \Omega_0 \hat{I}_z \quad (\text{A.18})$$

A frequência da onda eletromagnética incidente é escolhida de modo a diferir por um valor muito pequeno da frequência de Larmor ω_0 .

⁴⁾ Em RMN o hamiltoniano é comumente definido em unidades de frequência, ou seja, omitindo-se $\hbar$, conforme apresentado no decorrer do texto.

Utilizando a expressão de $\hat{H}_1(t)$ no eixo de referência tem-se:

$$\hat{H}_1(t) = \gamma_N B_1 [\hat{I}_x \cos(\varphi_p) + \hat{I}_y \sin(\varphi_p)]. \quad (\text{A.19})$$

O ângulo φ_p é relacionado pela fase do eixo de referência e pela fase do pulso emitido. O hamiltoniano total, no sistema de referência que rotaciona em torno de z, é dado por:

$$\hat{H} = \Omega_0 \hat{I}_z + \gamma_N B_1 [\hat{I}_x \cos(\varphi_p) + \hat{I}_y \sin(\varphi_p)]. \quad (\text{A.20})$$

Para $\omega_{rf} \cong \omega_0$ e $\varphi_p = 0$ o hamiltoniano final no eixo de rotação simplifica para:

$$\hat{H} \cong \gamma_N B_1 \hat{I}_x = \omega_{nut} \hat{I}_x, \quad (\text{A.21})$$

em que $\omega_{nut} = \gamma_N B_1$ é a frequência de nutação. A escolha de $\varphi_p = 0$ gera o pulso convencionado como pulso na direção x. O análogo serve para o pulso na direção y, com $\varphi_p = \pi/2$. Esta definição é utilizada para $\gamma_N > 0$.

Sendo assim, vamos considerar que o sistema parte do tempo $t_0 = 0$ onde a matriz densidade se encontra em equilíbrio devido ao campo estático inicial $\vec{B}_0$ adicionado pelo campo $\vec{B}_1$ durante o intervalo de tempo $t_0 \rightarrow t_1$. A evolução do operador matriz densidade é dada pela solução da equação de Liouville-von Neumann para hamiltoniano independente do tempo, que é dada por:¹⁹⁸

$$\hat{\rho}(t_1) = \exp(i\hat{H}t_1) \hat{\rho}(t_0) \exp(-i\hat{H}t_1), \quad (\text{A.22})$$

em que $\hat{\rho}(t_0)$ é o operador densidade no equilíbrio:

$$\hat{\rho}(t_0) = \hat{\rho}(t_0) = \frac{1}{(2I+1)} \hat{1} + \frac{\gamma \hbar B_0}{(2I+1)KT} \hat{I}_z. \quad (\text{A.23})$$

A evolução do operador densidade no tempo $t_0 \rightarrow t_1$ é dada por:

$$\hat{\rho}(t_1) = \frac{1}{(2I+1)} \hat{1} + \frac{\gamma \hbar B_0}{(2I+1)KT} [\hat{I}_z \cos(\omega_{nut} t_1) + \hat{I}_y \sin(\omega_{nut} t_1)]. \quad (\text{A.24})$$

Isso significa que pulsos de $\omega_{nut}t_1 = \pi/2$ e $\omega_{nut}t_1 = \pi$ geram magnetização no eixo y e -z respectivamente. Esses pulsos são convencionados como 90°_x ou $(\pi/2)_x$ e 180°_x ou $(\pi)_x$.

Após uma sequência de pulsos, que gera uma dada característica de magnetização, observa-se a evolução do sistema, somente devido as suas interações e sob o campo $\vec{B}_0$. A essa evolução dá-se o nome FID (do inglês “free induction decay”), ou decaimento livre da magnetização. O que se deseja saber, é como se comporta a magnetização após um pulso.

Para um determinado tempo τ , após t_1 , considerando $\hat{H} = \Omega_0 \hat{I}_z$, a evolução do sistema é dada por:

$$\hat{\rho}(\tau) = \exp(-i\hat{H}\tau) \hat{\rho}(t_1) \exp(i\hat{H}\tau) = \hat{R}_z(\Omega_0\tau) \hat{\rho}(t_1) \hat{R}_z(-\Omega_0\tau). \quad (A.25)$$

No caso de um pulso inicial de $(\pi/2)_x$ em um sistema de um spin, temos que:

$$\hat{\rho}(\tau) = \frac{1}{(2I+1)} \hat{1} + \frac{1}{(2I+1)KT} \gamma \hbar B_0 [\hat{I}_y \cos(\Omega_0\tau) - \hat{I}_x \sin(\Omega_0\tau)]. \quad (A.26)$$

Os termos calculados acima não levam em consideração que a magnetização gerada após um pulso ou uma sequência de pulsos tende a restabelecer sua população de equilíbrio. Essa tendência é causada por flutuações no campo magnético e no gradiente de campo elétrico que atuam sobre os núcleos. Para a magnetização transversal (plano x-y) o tempo de relaxação é comumente definido por T_2 . Ele corresponde ao tempo médio em que os estados perdem coerência, suprimindo assim a magnetização transversal. Considerando a não homogeneidade do campo estático $\vec{B}_0$, a relaxação transversal resultante de um experimento de RMN é representada por T_2^* , com $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{n-ho}}$, sendo $1/T_{n-ho}$ a contribuição devido a não homogeneidade de B_0 . O tempo de relaxação longitudinal, comumente definido por T_1 , é resultado de transições entre os estados Zeeman, o que envolve transferência de energia a partir de transições do conjunto de spins para a rede. Em pequenas moléculas em fase líquida, T_1 pode ser da ordem de T_2 (da ordem de

segundos), porém em sólidos T_1 é muito maior que T_2 (da ordem de ms). A matriz densidade após um pulso de $(\pi/2)_x$ detectada na espira é dada por:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\tau) = & \frac{1}{(2I+1)} \hat{1} + \frac{1}{(2I+1)KT} \gamma \hbar B_0 \left[\hat{I}_y \cos(\Omega_0 \tau) - \hat{I}_x \sin(\Omega_0 \tau) \right] e^{\left(-\frac{\tau}{T_2^*}\right)} + \\ & + \left(1 - e^{\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)} \right) \frac{\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z}{(2I+1)KT} \end{aligned} \quad (A.27)$$

E o decaimento da magnetização transversal pode ser escrito como:

$$V_{\text{espira}} \sim \omega_0 \cos(\omega_0 \tau) \exp\left(-\tau/T_2^*\right), \quad (A.28)$$

que é uma função oscilatória que decai assintoticamente pela exponencial.

A tensão gerada na espira tem frequência muito alta (da ordem de 10^2 MHz), para os componentes eletrônicos que digitalizam o sinal, os ADC's (*Analogue-digital converters*). Para evitar este problema, o sinal é enviado para um “*mixer*” que multiplica o sinal de FID pelo sinal de referência (ω_{ref}), de modo a transformar o sinal de saída para:

$$V_{\text{FID}} \sim \cos(\Omega_0 \tau) \exp\left(-\tau/T_2^*\right). \quad (A.29)$$

Isto reduz substancialmente a frequência do sinal de saída (da ordem de KHz). No caso de amostras que possuem W espécies de núcleos observados magneticamente não equivalentes, por exemplo, a expressão de FID é dada por:

$$s(\tau)_{\text{FID}} \sim \sum_{p=1}^W A_p \cos\left[i(\Omega_{0,p} \tau - \varphi_{\text{rec}} - \varphi_{\text{dig}})\right] \exp\left(-\tau/T_{2,p}^*\right), \quad (A.30)$$

em que a soma em p percorre todas as frequências dos átomos observados magneticamente, não equivalentes e A_p é a amplitude do sinal devido a cada isótopo magneticamente não equivalentes.

O gráfico da função FID descrito pela equação (A.30) é de difícil quantificação, tanto do ponto de vista do cálculo do decaimento exponencial da amplitude do sinal, quanto da determinação da frequência de evolução do sinal. O caso se agrava para a observação de várias frequências no mesmo espaço de FID observável. Para

resolver este problema, as frequências individuais $\Omega_{0,p}$ podem ser obtidas do FID através da transformada de Fourier:

$$S(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} s(\tau) \exp(-i\Omega\tau) d\tau. \quad (\text{A.31})$$

Na parte real da transformada de Fourier do decaimento da magnetização os picos representam o deslocamento de frequência com largura influenciada pelo tempo de relaxação transversal da magnetização.

b Interações internas e seus efeitos nos espectros de RMN

Além das interações devido aos campos externos ($\vec{B}_0$ e $\vec{B}_1$), em que o estado do sistema de spins é manipulado, interações internas devido ao ambiente químico dos átomos podem influenciar a frequência de precessão dos spins nucleares, além de atribuir um alargamento de faixa de frequências devido à interações anisotrópicas. Como essas variações de frequência surgem de vários campos magnéticos e elétricos na vizinhança do núcleo, elas contêm valiosas informações do ponto de vista estrutural e de ligações. A consideração de interações do sistema é obtida a partir de adição de termos no hamiltoniano. Os termos complementares são o deslocamento químico ($\hat{H}_{CS}$), a interação dipolo-dipolo ($\hat{H}_{IS}$), seja homonuclear ou heteronuclear, interação de quadrupolo elétrico, acoplamento J, interação com centros paramagnéticos, entre outros.

Em estado líquido as moléculas e íons se movimentam aleatoriamente em taxas muito altas em comparação com a escala de tempo de RMN. Por isso, várias interações como a de dipolo-dipolo, quadrupolar, o termo anisotrópico do deslocamento químico e do acoplamento J não são observados no espectro por possuírem média temporal nula. Porém, em estado sólido todas essas contribuições podem ser importantes, o que pode tornar o espectro de RMN em estado sólido de difícil interpretação. Nesses casos, para aprimorar a seletividade, faz-se o uso de técnicas de alta resolução, como a rotação em ângulo mágico (MAS) e da coerência quântica múltipla sob rotação MAS (MQ-MAS). As interações relevantes aos

sistemas estudados e as técnicas de RMN utilizadas neste trabalho são discutidas nas seções a seguir.

- *Deslocamento químico*

A interação de deslocamento químico é causada por um campo induzido pelos elétrons próximos do núcleo na presença de um campo magnético externo, produzindo um “campo adicional” ao aplicado, alterando levemente a frequência de precessão do momento magnético do núcleo. O termo do hamiltoniano devido a esta interação é dado por:

$$\hat{H}_{CS} = \sum_i \gamma_N \hat{I}_N \cdot \vec{\sigma}_N(i) \cdot \vec{B}_0, \quad (A.32)$$

em que $\vec{\sigma}_N(i)$ é o tensor 3x3 de deslocamento químico dos núcleos que se encontram nas posições equivalentes i . Em geral, obtém-se experimentalmente o desvio químico (δ) em relação a uma referência (ω_{ref}), e não em relação à frequência de precessão do núcleo isolado (ω_0). Isto é realizado redefinindo γ_N e através da seguinte definição de deslocamento químico:

$$\begin{aligned} \gamma'_N &= (1 - \sigma_{ref}) \gamma_N \\ \delta &= \frac{\sigma - \sigma_{ref}}{1 - \sigma_{ref}}. \end{aligned} \quad (A.33)$$

Dessa maneira, δ equivale em ppm a $\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6$. Com essas definições, o

Hamiltoniano total do sistema é representado por:

$$\hat{H}_{Total} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{CS} = \sum_i -\gamma'_N \hat{I}_N \cdot (1 + \vec{\delta}_N(i)) \cdot \vec{B}_0 \quad (A.34)$$

O tensor $\vec{\delta}_N(i)$ pode ser separado no termo isotrópico, e anisotrópico simétrico e antissimétrico.¹⁹⁹ Em teoria de perturbação de primeira ordem o termo do hamiltoniano remanescente é:

$$\hat{H}_{CS} = \sum_i \omega_{ref} \delta_{zz}(i) \hat{I}_z. \quad (A.35)$$

Entretanto, deve-se ressaltar que $\delta_{zz}(i)$ depende da orientação da molécula em relação ao campo magnético. No eixo de coordenadas principais, em que $\vec{\delta}_N(i)$ é diagonal nas componentes $\delta_{11}(i)$, $\delta_{22}(i)$ e $\delta_{33}(i)$, a equação acima se torna:

$$\hat{H}_{cs} = \sum_i \omega_{ref} \left[\delta_{33}(i) \cos^2(\theta) + \delta_{11}(i) \sin^2(\theta) \cos^2(\phi) + \delta_{22}(i) \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) \right] \hat{I}_z, \quad (\text{A.36})$$

convencionando-se $\delta_{33}(i) > \delta_{22}(i) > \delta_{11}(i)$. A partir da definição do deslocamento químico isotrópico ($\delta_{iso} = 1/3[\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}]$), o parâmetro de anisotropia ($\Delta_{cs} = \delta_{33} - \delta_{iso}$), e assimetria ($\eta_{cs} = (\delta_{22} - \delta_{11}) / \delta_{33}$), temos que o deslocamento de frequência devido ao deslocamento químico pode ser escrito como:

$$\delta = \delta_{iso} + \frac{1}{2} \Delta_{cs} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta_{cs} \sin^2 \theta \cos 2\phi). \quad (\text{A.37})$$

Em condições de rotação em ângulo mágico o termo anisotrópico é negligenciável (ver seção abaixo), de modo que o espectro de pó nessas condições apresenta uma estreita linha deslocada em frequência de δ_{iso} . O deslocamento de frequência específico de cada ambiente químico pode ser assinado por referência a ambientes similares ou por método *ab initio*.

- *Interação de dipolo-dipolo*

Como consequência do momento magnético de um determinado núcleo j , um campo magnético é gerado no ponto $\vec{r}$ dado por:

$$B_D(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}_j}{r^3} - \frac{3\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}}{r^5} \vec{r} \right). \quad (\text{A.38})$$

O hamiltoniano de interação de um núcleo i devido ao campo criado por j é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H}_D &= -\hat{\vec{\mu}}_i \cdot \hat{\vec{B}}_D(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\hat{\vec{\mu}}_i \cdot \hat{\vec{\mu}}_j}{r^3} - \frac{3(\hat{\vec{\mu}}_i \cdot \vec{r})(\hat{\vec{\mu}}_j \cdot \vec{r})}{r^5} \right) = \\ &= -\frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar}{4\pi} \left(\frac{\hat{\vec{I}}_i \cdot \hat{\vec{I}}_j}{r^3} - \frac{3(\hat{\vec{I}}_i \cdot \vec{r})(\hat{\vec{I}}_j \cdot \vec{r})}{r^5} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

em que $\vec{r}$ é o vetor de posição do núcleo j em relação ao núcleo i . $\hat{H}_D$ é simplificado quando escrito utilizando-se os operadores de subida e descida, e em coordenadas esféricas, em que θ é o ângulo entre o campo magnético externo e o vetor $\vec{r}$:

$$\hat{H}_D = d(\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}), \quad (\text{A.40})$$

com:

$$d = \frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar}{4\pi r^3}, \text{ e} \quad (\text{A.41})$$

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{I}_z(i) \hat{I}_z(j) (3\cos^2 \theta - 1) \\ \hat{B} &= \frac{1}{4} (\hat{I}_+(i) \hat{I}_-(j) + \hat{I}_-(i) \hat{I}_+(j)) (3\cos^2 \theta - 1) \\ \hat{C} &= \frac{3}{2} (\hat{I}_z(i) \hat{I}_+(j) + \hat{I}_+(i) \hat{I}_z(j)) \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \\ \hat{D} &= \frac{3}{2} (\hat{I}_z(i) \hat{I}_-(j) + \hat{I}_-(i) \hat{I}_z(j)) \sin \theta \cos \theta e^{+i\varphi} \\ \hat{E} &= \frac{3}{4} (\hat{I}_+(i) \hat{I}_+(j)) \sin^2 \theta e^{-2i\varphi} \\ \hat{F} &= \frac{3}{4} (\hat{I}_-(i) \hat{I}_-(j)) \sin^2 \theta e^{+2i\varphi} \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

conhecido como alfabeto dipolar.⁹⁶ O diagrama de níveis de energia abaixo ilustra que os termos de $\hat{H}_D$ representam transições entre estados de spin. As transições devido aos termos $\hat{C}$ até $\hat{F}$ são proibidas por paridade de spin e de conservação de energia, e em primeira ordem são negligenciáveis. Em casos de spins equivalentes ($\gamma_i = \gamma_j$), os termos $\hat{A}$ e $\hat{B}$ devem ser considerados, em que $\hat{A}$ é o termo clássico da interação dipolar e $\hat{B}$ é conhecido como termo de “*flip-flop*”, uma vez que há troca simultânea de orientação entre os spins dos núcleos i e j . O termo $\hat{A}$ representa um alargamento do padrão de pó no espectro, visto que este acrescenta um deslocamento da frequência de precessão da magnetização dependente da orientação entre os spins. O termo $\hat{B}$ implica em maior perda de coerência entre os estados Zeeman, o que consequentemente reduz T_2 , resultando em um alargamento do espectro de ressonância. Em casos de spins não equivalentes ($\gamma_i \neq \gamma_j$) o termo $\hat{B}$ passa também a ser negligenciável em primeira ordem, salvo casos especiais em que o re-acoplamento heteronuclear é imposto como em técnicas de polarização

cruzada. Observe que esta descrição refere-se a um par de spins, porém em uma amostra convencional há interação entre vários spins. Dessa maneira, um espectro real seria formado por um pacote de “dubletos”, o que em amostras policristalinas pode ser bem representado por um espectro formado por uma gaussiana.⁹⁶

Outra maneira de relacionar o alargamento do espectro de RMN ao acoplamento dipolar é através da expansão deste em “momentos”, definidos como:

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega, \quad (\text{A.43})$$

em que n é a ordem do momento e $f(\omega)$ é a função normalizada que descreve o espectro de ressonância. A relevância dos momentos está na descrição do espectro de RMN e a correlação destes à informações de interação local. Por exemplo, em um espectro de formato gaussiano é válida a seguinte relação:

$$M_2 = \Delta^2 \cong (\gamma B_{loc})^2, \quad (\text{A.44})$$

em que Δ é a largura da Gaussiana e B_{loc} é o campo local. O cálculo dos momentos pode ser realizado por primeiros princípios,²⁰⁰ em que para o segundo momento e quarto momento, temos:

$$M_2 = - \frac{\text{tr} \left\{ \left[\hat{H}_1', \hat{I}_x \right]^2 \right\}}{\text{tr} \left\{ \hat{I}_x^2 \right\}}, \quad (\text{A.45})$$

$$M_4 = - \frac{\text{tr} \left\{ \left[\hat{H}_1' \left[\hat{H}_1', \hat{I}_x \right] \right]^2 \right\}}{\text{tr} \left\{ \hat{I}_x^2 \right\}},$$

em que $\hat{H}_1'$ é o termo perturbativo de ordem um da interação representada no eixo de rotação em ω_0 . Para a interação homonuclear dipolar de muitos spins, temos:

$$M_2^{\text{homo}} = \frac{3}{4} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{i \neq j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6}. \quad (\text{A.46})$$

Na interação heteronuclear, temos:

$$M_2^{\text{hetero}} = \frac{1}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_S \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{IS})^2}{r_{IS}^6}, \quad (\text{A.47})$$

em que I e S representam isótopos distintos ($\gamma_I \neq \gamma_S$). Para amostras policristalinas temos a média sobre todos os ângulos possíveis, ou seja podemos usar $\langle (1 - 3\cos^2 \theta_{ij})^2 \rangle = 4/5$, de modo que:

$$M_2^{\text{homo}} = \frac{3}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_{i \neq j} r_{ij}^{-6}, \text{ e} \quad (\text{A.48})$$

$$M_2^{\text{hetero}} = \frac{4}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_S r_{IS}^{-6}. \quad (\text{A.49})$$

- *Interação de quadrupolo elétrico*

Núcleos com número de spin maior que $1/2$ são caracterizados por distribuições de carga assimétrica, de modo que apresentam momento de quadrupolo não nulo. Este momento de quadrupolo interage com o gradiente de campo elétrico presente na amostra, e o seu hamiltoniano pode ser escrito como:⁹⁶

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(I+1)\hbar} \hat{I} \cdot \hat{V} \cdot \hat{I}, \quad (\text{A.50})$$

em que Q é o momento de quadrupolo do núcleo e $\hat{V}$ é o tensor do gradiente do campo elétrico. Em coordenadas cartesianas de laboratório o hamiltoniano acima pode ser escrito como:⁹⁶

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(I+1)\hbar} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2} (\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \hat{I}^2 \right], \quad (\text{A.51})$$

em que $V_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta} \right)$ e $\delta_{\alpha\beta}$ é a delta de Kronecker. Se o eixo de coordenadas principais é escolhido, considerando-se que da equação de Laplace ($\Delta V = 0$), ou seja, $\sum V_{\alpha\beta} = 0$, e definindo-se $|V_{33}| \geq |V_{22}| \geq |V_{11}|$, apenas dois parâmetros são necessários para descrever o gradiente de campo elétrico:

$$eq \equiv V_{33} \text{ e } \eta_Q \equiv \frac{V_{22} - V_{11}}{V_{33}}, \quad (\text{A.52})$$

onde eq descreve a magnitude do gradiente do campo elétrico ao longo do eixo principal do tensor e η_Q é parâmetro de assimetria do gradiente do campo. Dessa maneira, H_Q pode ser escrito como:⁹⁶

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I+1)\hbar} \left[3\hat{I}_{33}^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta_Q (\hat{I}_{22}^2 - \hat{I}_{11}^2) \right]. \quad (\text{A.53})$$

Um parâmetro importante para mensurar a importância da interação de quadrupolo é a constante de acoplamento quadrupolar, escrita como:⁹⁶

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{\hbar}. \quad (\text{A.54})$$

Em teoria de perturbação de primeira ordem somente os termos diagonais da equação (A.53) são conservados, tornando-se:⁹⁶

$$\hat{H}_Q = \frac{C_Q}{8I(2I+1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) \right] (3\cos^2 \beta - 1 + \eta_Q \sin^2 \beta \cos(2\alpha)), \quad (\text{A.55})$$

em que α e β são os ângulos de Euler que relacionam o eixo de coordenadas do laboratório ao eixo de coordenadas principais do gradiente do campo elétrico. A contribuição em primeira ordem do deslocamento de frequência é dada por:

$$\begin{aligned} \omega_{m-1,m}^{(1)} &= \langle m-1 | \hat{H}_Q^{(1)} | m-1 \rangle - \langle m | \hat{H}_Q^{(1)} | m \rangle = \\ &= (1-2m) \frac{\hbar \omega_Q}{4} (3\cos^2 \beta - 1 + \eta_Q \sin^2 \beta \cos(2\alpha)), \end{aligned} \quad (\text{A.56})$$

definindo-se $\omega_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I+1)}$. Deste resultado, observa-se que as transições centrais

$|1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ não são afetadas pela interação de quadrupolo em primeira ordem.

No espectro de RMN em que a aproximação em primeira ordem é satisfatória, a presença do acoplamento quadrupolar implica no surgimento de bandas adicionais àquela devido as transições centrais, conhecidas como bandas satélite, como ilustrado na Figura A1 para $I=3/2$.

Figura A1 - Deslocamento dos níveis de energia dos estados Zeeman devido a interação de quadrupolo em aproximação de primeira ordem e representação do espectro de RMN desconsiderando efeitos de anisotropia.⁵⁾

Em regimes de acoplamento forte ($C_Q \geq 1\text{MHz}$) necessita-se a correção do hamiltoniano em segunda ordem. Nestes casos, as transições centrais passam a ter as contribuições isotrópica e anisotrópica. O alargamento anisotrópico é atenuado em condições de rotação em ângulo mágico, porém não extinguido completamente. Para separar-se as contribuições no espectro de RMN devido ao deslocamento químico e a interação quadrupolar, e encontrar os valores de deslocamento isotrópico, emprega-se a técnica de coerência quântica múltipla sob rotação MAS (MQ-MAS).⁹⁸

c Técnicas Experimentais

- *Rotação em ângulo mágico (MAS)*

Na descrição do deslocamento químico, de dipolo-dipolo e de acoplamento de quadrupolo elétrico, viu-se que vários termos angulares devem ser considerados. Os espectros resultantes em estado sólido são demasiado complexos e contêm informações de várias interações, cujos efeitos são de difícil separação e

⁵⁾ Ilustração extraída sob autorização das notas de aula do prof. Dr. J. F. Schneider do IFSC-USP.

interpretação. Diferentemente do caso em estado sólido, os espectros em solução apresentam linhas estreitas, em que dificilmente aparecem contribuições anisotrópicas. Isto se deve ao rápido movimento das moléculas em comparação com a escala de tempo de RMN, de modo que os termos $(3\cos^2\theta - 1)$ contido nas interações acima são cancelados em média temporal.⁹⁶ Em estado sólido, quando uma amostra é rotacionada em relação ao campo aplicado, surge uma dependência temporal deste termo do hamiltoniano do tipo:^{96,97}

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_R - 1)(3\cos^2\beta - 1), \quad (\text{A.57})$$

em que θ é o ângulo entre $\vec{B}_0$ e a direção z no eixo de coordenadas principais ($\vec{z}_{PAF}$, definido aqui por $\vec{r}_{33}$) e β é o ângulo entre $\vec{z}_{PAF}$ e o eixo de rotação da amostra. Quando a amostra é rotacionada em ângulo mágico ($\theta_R = 54.74^\circ$), e em regime de rotações rápidas, em que $\tau_r\Delta\nu \ll 1$, sendo τ_r o período de rotação da amostra em ângulo mágico e $\Delta\nu$ é a largura do espectro, o termo anisotrópico de deslocamento químico, o termo de acoplamento dipolar e o de quadrupolo elétrico em primeira ordem são cancelados.⁹⁵ Para condições onde $\tau_r\Delta\nu \geq 1$ bandas laterais aparecem em intervalos de frequência múltiplos de $\nu_{sat} = \frac{1}{\tau_r}$. As condições $\tau_r\Delta\nu \geq 1$ são constantemente obtidas em sondas atuais, em que rotações de até 35kHz são rotineiramente atingidas. Porém, em sistemas que apresentam forte interação do tipo dipolo-dipolo homonuclear, o que frequentemente ocorre em sistemas com alta densidade de prótons em baixa mobilidade, esta condição pode não ser satisfeita (ou seja, $\tau_r\Delta\nu \gg 1$), de modo que rotações MAS podem ser negligenciáveis em aumentar a resolução espectral.

- MQ-MAS

Rotação em ângulo mágico em condições de alta frequência retira efeitos de anisotropia devido à interações de deslocamento químico, de dipolo-dipolo, quadrupolar em primeira ordem, e parcialmente, quadrupolar de segunda ordem

(somente termos de segunda ordem do tensor). Para obter-se espectros de RMN em estado sólido em alta resolução para núcleos quadrupolares meio-inteiros, Frydman e Harwood⁹⁹ propuseram um método de manipulação de spins sob MAS capaz de extrair em 2D espectros em alta resolução (MQ-MAS). A partir dessa metodologia, pôde-se extrair do deslocamento de frequência de RMN observado contribuições do deslocamento químico isotrópico e do quadrupolar independentemente, além de obter-se a constante de acoplamento quadrupolar, proporcional ao grau de distorção do sítio em que o núcleo se encontra.

O experimento de MQ-MAS ocorre pela excitação inicial de múltipla coerência quântica simétrica ($+m \rightarrow -m$) associada com o spin quadrupolar em estudo, como ilustrado na Figura A2 para $m=3/2$. Sob condições de MAS, a contribuição do Hamiltoniano quadrupolar na frequência de precessão dos spins é dada pelo termo de segunda ordem:²⁰¹

$$\Delta\omega_{m,-m} = -\left(\frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\right)^2 \frac{4}{\omega} m \left\{ \begin{aligned} &(I(I+1)-3m^2)V_{00}^Q + \\ &(8I(I+1)-12m^2-3)V_{20}^Q + \\ &(18I(I+1)-34m^2-5)V_{40}^Q \end{aligned} \right\}, \quad (\text{A.58})$$

em que V_{k0}^Q são os parâmetros contendo os termos geométricos que contém as matrizes de rotação de Wigner em termos dos ângulos de Euler, que rotaciona o gradiente de campo elétrico do eixo principal para o sistema de laboratório. Sob MAS, o termo de segunda ordem, V_{20}^Q , também é cancelado, restando o termo isotrópico da interação de quadrupolo (em V_{00}^Q) e o termo de quarta ordem (em V_{40}^Q). Ao final de t_1 , a coerência quântica múltipla é transferida para o estado de coerência simples associada com a transição central $+1/2 \rightarrow -1/2$. A frequência de evolução desse estado é dada então por:⁶⁾

$$\Delta\omega_{1/2,-1/2} = -\left(\frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\right)^2 \frac{1}{\omega_0} (3-4I(I+1)) \times \left\{ \frac{1}{2}V_{00}^Q + 9V_{40}^Q \right\}, \quad (\text{A.59})$$

em que V_{k0}^Q são os parâmetros contendo os termos geométricos que contém as matrizes de rotação de Wigner em termos dos ângulos de Euler, que rotaciona o

⁶⁾ Para efeitos de simplificação, considerando-se que MAS tenha cancelado completamente V_{20}^Q .

gradiente de campo elétrico do eixo principal para o sistema de laboratório. Sob MAS, o termo de segunda ordem, V_{20}^Q , também é cancelado, restando o termo isotrópico da interação de quadrupolo (em V_{00}^Q) e o termo de quarta ordem (em V_{40}^Q).

Figura A2 - Sequência de pulsos utilizada em MQMAS para o caso de coerência tripla (TQ-MAS) e diagrama de coerência.²⁰¹

Após t_1 , o estado de coerência simples evolui por kt_1 , onde k é igual a razão entre as contribuições do termo de quarta ordem e zero ordem do tensor de evolução, de modo que:²⁰¹

$$k = 4m \left(\frac{18I(I+1) - 34m^2 - 5}{9(3 - 4I(I+1))} \right). \quad (\text{A.60})$$

Com esse valor de k , a evolução da coerência quântica múltipla sob os termos de quarta ordem da evolução da frequência é desfeito pela evolução da coerência quântica simples sob o termo de quarta ordem evoluída por t_1 , que ocorre exatamente em kt_1 . Portanto, em $t_1 + kt_1$ a evolução média da coerência de transição central é governada somente pelo termo quadrupolar isotrópico. Finalmente, a FID da transição central é coletada em t_2 . Subsequentemente, é realizada a transformada de Fourier do sinal com respeito a t_2 para produzir o espectro da transição central e uma segunda transformada de Fourier em $t_1' = t_1 + kt_1$, resultando em deslocamentos de frequência na dimensão f_1' dada por:²⁰¹

$$\omega_1^{iso} = \frac{1}{k+1} (2m\omega_{iso} + \omega_{m,-m}^{iso}) + \frac{k}{k+1} (\omega_{iso} + \omega_{1/2,-1/2}^{iso}), \quad (A.61)$$

onde ω_{iso} é o deslocamento químico isotrópico, o deslocamento isotrópico quadrupolar da evolução de coerência da transição central ($\omega_{1/2,-1/2}^{iso}$) é dado por:

$$\omega_{1/2,-1/2}^{iso} = - \left(\frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \right)^2 \frac{1}{10\omega_0} (3-4I(I+1)) \times \{3+\eta^2\}, \quad (A.62)$$

e componente isotrópica da frequência de evolução da transição de coerência 2m ($\omega_{m,-m}^{iso}$) é dada por:

$$\omega_{m,-m}^{iso} = - \left(\frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \right)^2 \frac{4}{\omega_0} m(I(I+1)-3m^2). \quad (A.63)$$

Além disso, o centro de gravidade do espectro em f_2 contém somente os termos de deslocamento químico e quadrupolo isotrópicos, de modo que:

$$\delta_{CG} = \delta_{CS}^{iso} + \delta_Q^{iso} = \delta_{CS}^{iso} + \frac{\nu_Q^2}{\nu_0^2} \frac{(I(I+1)-3/4)}{30} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) 10^6, \quad (A.64)$$

em que ν_Q^2 é a frequência de evolução do termo quadrupolar em segunda ordem e ν_0^2 a frequência de Larmor, de modo que δ_{CS}^{iso} e δ_Q^{iso} podem ser obtidos.²⁰¹ Finalmente, simulações do sinal em f_2 permite a obtenção da constante acoplamento quadrupolar e de assimetria (C_Q e η_Q , respectivamente).²⁰¹

- Eco de Hahn

Desenvolvida por E. L. Hahn em 1950,¹⁰⁰ a técnica é baseada em uma sequência de pulsos em que a magnetização transversal da amostra é focalizada em um tempo $2\tau_1$, a partir de um pulso de $(\pi/2)$, um tempo de espera de τ_1 , seguido por um pulso de (π) , conforme ilustrado na Figura A3.

Figura A3 - Representação esquemática do comportamento da magnetização da amostra durante uma sequência de pulsos de Hahn eco.

Após o pulso de $(\pi/2)$ os spins individuais começam a entrar em defasagem, em escala de tempo da constante T_2^* . Como descrito anteriormente, esta defasagem é consequência da não homogeneidade do campo magnético, de interações anisotrópicas, interação heteronuclear e flutuações internas de campo. Após o segundo pulso, de (π) , os spins são invertidos em fase, e passam a convergir ao ponto de magnetização transversal máxima, compensando o processo de defasagem por flutuações de campo. A obtenção de um espectro de RMN após esta sequência de pulsos resulta em espectros similares àqueles obtidos por pulsos simples. Entretanto, a magnetização será refocalizada somente nas posições em que os pulsos de $(\pi/2)$ e (π) são mais precisos, como na parte interna da sonda. Dessa maneira, efeitos de não homogeneidade do campo externo são compensados, o que também evita a refocalização de spins fora da região da espira. Quando realizada sob condições de rotação MAS, a técnica deve ser empregada “casando-se” o período de rotação com o tempo de intervalo dos pulsos, de modo que os fatores de fase dos spins sejam corretamente transladados. Esta técnica, conhecida como Hahn eco sincronizada em rotação MAS, é importante na obtenção do espectro de prótons livre de sinal de fundo da sonda de RMN ou de constituintes do porta amostra.

A2 Espectro de absorção das matrizes SiO_2 , $\text{Ph}_{0.17}\text{SiO}_{1.915}$, $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ e $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$, anteriormente à incorporação dos centros emissores.

A3 Espectros de RMN de ^{27}Al obtidos da técnica de MQ-MAS das amostras $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$ (a), $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ (b) e $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ (c). Asteriscos indicam bandas laterais.

A4 Espectros de RMN de ^{23}Na obtidos da técnica de MQ-MAS das amostras $\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Na}_{0.33}\text{O}_2$ (a), $\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{Na}_{0.14}\text{O}_2$ (b) e $\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Na}_{0.10}\text{O}_2$ (c). Asteriscos indicam bandas laterais.

A5 Parâmetros de tempo de vida, pesos e χ^2 dos ajustes multiexponenciais das matrizes sódio aluminosilicato incorporadas com diferentes concentrações do complexo.

Matriz	^{h)}[Comp. Ir(III)] mol/dm³	A₁ (%)	τ_1 (μs)	A₂ (%)	τ_2 (μs)	A₃ (%)	τ_3 (μs)	$\tau_{av.}$ (μs)	χ^2
Si _{0.67} Al _{0.33} Na _{0.33} O ₂	4.6 × 10 ⁻⁴	44.2	1.31	50.8	2.48	5.0	5.69	2.11	1.106
	4.6 × 10 ⁻³	36.6	1.27	57.1	2.17	6.3	4.59	1.99	1.312
	2.3 × 10 ⁻²	50.6	1.39	45.8	2.61	3.6	6.41	2.13	1.007
Si _{0.86} Al _{0.14} Na _{0.14} O ₂	4.6 × 10 ⁻⁴	35.4	1.16	57.3	2.21	7.3	4.98	2.04	1.253
	4.6 × 10 ⁻³	59.5	1.59	38.4	2.89	2.1	6.68	2.20	1.111
	2.3 × 10 ⁻²	39.0	1.04	56.5	2.25	4.4	5.53	1.92	1.066
Si _{0.90} Al _{0.10} Na _{0.10} O ₂	5 × 10 ⁻⁴	51.4	1.32	45.7	2.56	2.9	6.51	2.03	1.132
	5 × 10 ⁻³	46.4	1.31	49.7	2.61	3.8	6.69	2.16	1.050
	2.5 × 10 ⁻²	15.3	1.24	77.2	2.52	7.5	6.51	2.63	1.352

A6 Espectros de excitação (a) e emissão (b) das amostras Ir-C:Si_{0.67}Al_{0.33}Na_{0.33}O₂ – 2.3×10^{-2} mol/dm³, Ir-C:Si_{0.86}Al_{0.14}Na_{0.14}O₂ – 2.3×10^{-2} mol/dm³ e Ir-C:Si_{0.90}Al_{0.10}Na_{0.10}O₂ – 2.5×10^{-2} mol/dm³.

A7 Lista dos 240 estados excitados (120 singletos e 120 tripletos) do cloreto do complexo [Ir(bdfbt)₂(dmbp)]⁺ calculados por PBE0/LANL2DZ/6-31G^{}/6-31++G TDDFT em meio dielétrico correspondente ao DCM ($\epsilon = 8.9$) e com cloreto como contraíon.**

N. do estado	Energia (cm ⁻¹)	λ (nm)	f_{osc}^i	Sim.	Maiores contribuições orbitais	Densidade eletrônica (%)				
						Ir	N^N	C^N	C^N'	Cl
1	24131.5	414.4	0	T	H-12->L (13%), H-11->L (31%), H-6->L (21%)	16-->2 (-14)	38-->94 (56)	33-->2 (-31)	12-->1 (-11)	1-->0 (-1)
2	25826.1	387.2	0	T	H->L (91%)	31-->2 (-29)	3-->96 (93)	29-->1 (-28)	36-->1 (-35)	0-->0 (0)
3	26002.7	384.6	1E-3	S	H->L (97%)	32-->2 (-30)	2-->97 (95)	28-->0 (-28)	37-->0 (-37)	0-->0 (0)
4	26506.8	377.3	0	T	H->L+3 (12%), H->L+4 (17%)	20-->4 (-16)	3-->12 (9)	31-->38 (7)	35-->45 (10)	10-->0 (-10)
5	26614.1	375.7	0	T	H-4->L+3 (13%), H->L+5 (14%)	18-->5 (-13)	3-->11 (8)	33-->54 (21)	34-->30 (-4)	12-->0 (-12)
6	28053.8	356.5	0	T	H-7->L (36%), H-4->L (18%)	23-->2 (-21)	14-->95 (81)	23-->2 (-21)	26-->1 (-25)	13-->0 (-13)
7	28903.1	346.0	0	T	H-13->L+9 (36%), H-12->L+7 (27%), H-11->L+7 (17%)	3-->2 (-1)	25-->2 (-23)	69-->87 (18)	2-->9 (7)	0-->0 (0)
8	28996.6	344.9	0	T	H-10->L+8 (20%), H-10->L+10 (20%), H-9->L+8 (26%), H-9->L+10 (20%)	4-->1 (-3)	2-->1 (-1)	2-->7 (5)	92-->90 (-2)	1-->1 (0)
9	29411.2	340.0	0	T	H-4->L (10%), H-2->L (18%), H-1->L (60%)	2-->2 (0)	2-->97 (95)	9-->0 (-9)	10-->0 (-10)	76-->0 (-76)
10	29463.6	339.4	0.0024	S	H-2->L (13%), H-1->L (83%)	1-->2 (1)	1-->97 (96)	6-->0 (-6)	8-->0 (-8)	85-->0 (-85)
11	29577.4	338.1	0	T	H-6->L (10%), H-5->L (12%), H-3->L (34%), H-2->L (10%), H-1->L (18%)	9-->2 (-7)	6-->97 (91)	16-->0 (-16)	11-->0 (-11)	59-->0 (-59)
12	29671.7	337.0	1E-3	S	H-2->L (87%), H-1->L (12%)	0-->2 (2)	0-->97 (97)	1-->0 (-1)	3-->0 (-3)	96-->0 (-96)
13	29679.0	336.9	0	T	H-3->L (17%), H-2->L (67%)	2-->2 (0)	1-->97 (96)	3-->0 (-3)	4-->0 (-4)	90-->0 (-90)
14	29807.2	335.5	0.0021	S	H-3->L (98%)	1-->2 (1)	0-->97 (97)	3-->0 (-3)	4-->0 (-4)	92-->0 (-92)
15	30067.8	332.6	0	T	H-6->L (11%), H-5->L (23%), H-4->L (11%), H-3->L (33%)	11-->2 (-9)	10-->97 (87)	26-->0 (-26)	16-->0 (-16)	36-->0 (-36)
16	30082.3	332.4	0.0239	S	H-4->L (84%)	8-->2 (-6)	1-->97 (96)	31-->0 (-31)	38-->0 (-38)	21-->0 (-21)
17	30451.7	328.4	0.0057	S	H-6->L (35%), H-5->L (56%)	28-->2 (-26)	6-->97 (91)	37-->0 (-37)	27-->0 (-27)	2-->0 (-2)
18	30634.0	326.4	0	T	H->L+3 (14%)	20-->3 (-17)	7-->32 (25)	32-->43 (11)	31-->21 (-10)	11-->0 (-11)
19	30855.8	324.1	0	T	H-7->L (11%), H-4->L (48%)	13-->2 (-11)	8-->86 (78)	28-->8 (-20)	31-->4 (-27)	21-->0 (-21)
20	31337.3	319.1	0	T	H-4->L+6 (14%), H->L+4 (10%), H->L+6 (18%)	21-->2 (-19)	5-->9 (4)	27-->23 (-4)	37-->65 (28)	10-->0 (-10)

21	32199.5	310.6	0	T	H-6->L (20%), H-5->L (51%)	23-->2 (-21)	13-->95 (82)	39-->2 (-37)	24-->1 (-23)	1-->0 (-1)
22	32410.8	308.5	0.039	S	H-7->L (48%), H-6->L (22%), H-5->L (21%)	38-->2 (-36)	9-->97 (88)	26-->0 (-26)	26-->0 (-26)	1-->0 (-1)
23	32609.2	306.7	0.0574	S	H-7->L (35%), H-6->L (37%), H-5->L (17%)	39-->2 (-37)	10-->97 (87)	26-->1 (-25)	24-->0 (-24)	1-->0 (-1)
24	32777.8	305.1	0	T	H-7->L (21%)	23-->2 (-21)	28-->83 (55)	27-->10 (-17)	19-->4 (-15)	4-->0 (-4)
25	32881.8	304.1	0	T	H-12->L+1 (14%), H-11->L+1 (23%)	15-->2 (-13)	37-->85 (48)	33-->8 (-25)	13-->4 (-9)	3-->1 (-2)
26	32983.5	303.2	0	T	H-5->L+3 (14%), H->L+3 (15%)	23-->4 (-19)	8-->34 (26)	35-->43 (8)	31-->19 (-12)	2-->0 (-2)
27	33441.6	299.0	0.0027	S	H->L+1 (86%)	32-->2 (-30)	2-->84 (82)	29-->10 (-19)	37-->3 (-34)	0-->1 (1)
28	33546.4	298.1	0	T	H->L+1 (44%)	26-->3 (-23)	4-->53 (49)	33-->28 (-5)	35-->16 (-19)	2-->1 (-1)
29	33677.1	296.9	0	T	H-5->L+4 (11%), H->L+1 (12%)	22-->4 (-18)	4-->22 (18)	33-->34 (1)	34-->40 (6)	7-->0 (-7)
30	33765.0	296.2	0	T	H-6->L+3 (15%)	28-->5 (-23)	9-->22 (13)	32-->50 (18)	28-->23 (-5)	2-->0 (-2)
31	33824.7	295.6	0.0418	S	H->L+1 (10%), H->L+2 (20%), H->L+3 (56%)	32-->4 (-28)	2-->38 (36)	28-->47 (19)	37-->10 (-27)	1-->0 (-1)
32	34302.2	291.5	0	T	H->L+12 (10%)	27-->4 (-23)	7-->20 (13)	30-->32 (2)	34-->44 (10)	2-->0 (-2)
33	34826.5	287.1	0	T	H-8->L (19%), H->L+2 (16%)	27-->3 (-24)	7-->48 (41)	32-->29 (-3)	33-->19 (-14)	2-->0 (-2)
34	35003.9	285.7	0	T	H-8->L (46%)	22-->3 (-19)	8-->63 (55)	35-->20 (-15)	34-->13 (-21)	2-->0 (-2)
35	35062.8	285.2	0.0029	S	H-8->L (20%), H->L+2 (30%), H->L+3 (19%), H->L+4 (17%)	28-->3 (-25)	3-->52 (49)	31-->29 (-2)	37-->16 (-21)	0-->0 (0)
36	35247.5	283.7	0.0057	S	H-8->L (67%), H->L+4 (12%)	19-->3 (-16)	4-->77 (73)	38-->11 (-27)	38-->9 (-29)	0-->0 (0)
37	35433.8	282.2	0	T	H->L+2 (26%)	30-->3 (-27)	6-->43 (37)	27-->28 (1)	34-->26 (-8)	2-->0 (-2)
38	35699.2	280.1	0	T	H->L+2 (20%)	29-->3 (-26)	9-->38 (29)	29-->28 (-1)	32-->31 (-1)	2-->0 (-2)
39	35707.2	280.1	0.0114	S	H->L+2 (38%), H->L+4 (40%)	31-->3 (-28)	2-->40 (38)	29-->28 (-1)	37-->29 (-8)	1-->0 (-1)
40	35769.3	279.6	0	T	H-11->L+1 (10%), H-6->L+1 (15%)	25-->2 (-23)	24-->83 (59)	26-->8 (-18)	23-->6 (-17)	2-->1 (-1)
41	36116.1	276.9	0.2046	S	H-12->L (28%), H-11->L (45%), H-6->L+1 (10%)	10-->2 (-8)	40-->95 (55)	40-->2 (-38)	8-->1 (-7)	1-->0 (-1)
42	36349.2	275.1	0	T	H-21->L (16%), H-11->L+2 (13%), H-1->L+1 (16%)	10-->2 (-8)	36-->83 (47)	22-->10 (-12)	13-->5 (-8)	19-->0 (-19)
43	36467.8	274.2	0	T	H-4->L+1 (10%), H->L+3 (11%), H->L+4 (11%)	21-->6 (-15)	4-->27 (23)	31-->41 (10)	35-->25 (-10)	10-->0 (-10)
44	36563.8	273.5	0	T	H-2->L+1 (15%), H-1->L+1 (49%)	4-->2 (-2)	11-->87 (76)	13-->7 (-6)	11-->3 (-8)	61-->1 (-60)
45	36602.5	273.2	0.0111	S	H-1->L+1 (91%)	1-->2 (1)	1-->90 (89)	7-->5 (-2)	9-->2 (-7)	82-->1 (-81)
46	36641.2	272.9	0	T	H-2->L+1 (77%), H-1->L+1 (18%)	0-->2 (2)	1-->90 (89)	2-->5 (3)	3-->2 (-1)	94-->1 (-93)
47	36726.7	272.3	0.0053	S	H-2->L+1 (95%)	0-->2 (2)	0-->90 (90)	0-->5 (5)	2-->2 (0)	98-->1 (-97)

48	36825.1	271.6	0	T	H-3->L+1 (88%)	2-->2 (0)	2-->90 (88)	5-->5 (0)	6-->2 (-4)	85-->1 (-84)
49	36855.0	271.3	0.0038	S	H-3->L+1 (93%)	1-->2 (1)	0-->90 (90)	3-->5 (2)	5-->2 (-3)	90-->1 (-89)
50	37014.7	270.2	0	T	H-4->L+1 (31%)	14-->3 (-11)	15-->69 (54)	28-->16 (-12)	30-->11 (-19)	14-->1 (-13)
51	37079.2	269.7	0.056	S	H-4->L+1 (12%), H->L+4 (13%), H->L+5 (60%)	27-->3 (-24)	2-->17 (15)	30-->52 (22)	37-->27 (-10)	4-->0 (-4)
52	37154.2	269.1	0.0183	S	H-4->L+1 (66%)	11-->2 (-9)	2-->73 (71)	30-->15 (-15)	37-->9 (-28)	20-->1 (-19)
53	37284.0	268.2	0	T	H-6->L+1 (12%), H-5->L+1 (17%)	20-->3 (-17)	21-->73 (52)	27-->14 (-13)	29-->10 (-19)	5-->0 (-5)
54	37440.5	267.1	0	T	--	20-->6 (-14)	11-->39 (28)	26-->25 (-1)	33-->29 (-4)	10-->0 (-10)
55	37733.3	265.0	0	T	H-9->L (11%), H-6->L+14 (13%), H->L+14 (28%)	26-->25 (-1)	8-->22 (14)	23-->25 (2)	40-->26 (-14)	2-->1 (-1)
56	37787.3	264.6	0	T	H-9->L (25%)	13-->8 (-5)	17-->62 (45)	19-->15 (-4)	49-->14 (-35)	3-->0 (-3)
57	37860.7	264.1	0.0021	S	H-9->L (92%)	5-->2 (-3)	3-->97 (94)	2-->0 (-2)	90-->0 (-90)	0-->0 (0)
58	37877.7	264.0	0	T	H-10->L+8 (13%), H-10->L+10 (16%), H-9->L+8 (35%)	4-->2 (-2)	8-->17 (9)	6-->8 (2)	80-->73 (-7)	2-->1 (-1)
59	37902.7	263.8	0	T	H-13->L+7 (15%), H-5->L+3 (10%)	16-->5 (-11)	10-->15 (5)	51-->61 (10)	21-->20 (-1)	3-->0 (-3)
60	37941.4	263.6	0	T	H-13->L+7 (19%)	12-->4 (-8)	12-->12 (0)	61-->69 (8)	14-->15 (1)	2-->0 (-2)
61	37984.9	263.3	0.0463	S	H-5->L+1 (30%), H-5->L+3 (14%)	18-->3 (-15)	5-->54 (49)	39-->29 (-10)	30-->13 (-17)	8-->1 (-7)
62	38022.9	263.0	0	T	H-9->L (32%), H-4->L+1 (14%)	10-->3 (-7)	14-->75 (61)	18-->10 (-8)	50-->11 (-39)	8-->0 (-8)
63	38128.5	262.3	0	T	H-10->L+8 (30%), H-9->L+10 (35%)	4-->1 (-3)	2-->4 (2)	2-->7 (5)	91-->87 (-4)	1-->0 (-1)
64	38151.9	262.1	0	T	H-13->L+7 (13%), H-13->L+9 (37%)	3-->1 (-2)	19-->4 (-15)	75-->85 (10)	2-->9 (7)	0-->0 (0)
65	38157.5	262.1	0.0083	S	H-5->L+1 (11%), H-4->L+3 (28%)	16-->4 (-12)	4-->43 (39)	30-->44 (14)	31-->9 (-22)	20-->0 (-20)
66	38326.9	260.9	0	T	H-10->L (26%), H-5->L+4 (10%)	13-->4 (-9)	7-->49 (42)	23-->23 (0)	52-->23 (-29)	4-->0 (-4)
67	38355.2	260.7	0.0664	S	H-5->L+1 (22%), H->L+6 (40%)	24-->2 (-22)	4-->36 (32)	36-->17 (-19)	33-->44 (11)	3-->0 (-3)
68	38389.8	260.5	7E-4	S	H-10->L (95%)	1-->2 (1)	1-->97 (96)	1-->0 (-1)	97-->1 (-96)	0-->0 (0)
69	38407.6	260.4	0	T	H-10->L (55%)	8-->3 (-5)	4-->68 (64)	13-->14 (1)	70-->15 (-55)	4-->0 (-4)
70	38620.5	258.9	0.0284	S	H-5->L+3 (15%), H-1->L+2 (11%), H->L+6 (27%)	25-->3 (-22)	4-->35 (31)	30-->27 (-3)	28-->34 (6)	13-->0 (-13)
71	38732.6	258.2	0	T	H-14->L (11%), H-1->L+2 (33%)	9-->3 (-6)	10-->73 (63)	19-->15 (-4)	22-->9 (-13)	40-->0 (-40)
72	38763.3	258.0	0.0245	S	H-1->L+2 (61%), H-1->L+3 (10%)	4-->2 (-2)	1-->70 (69)	11-->19 (8)	11-->9 (-2)	72-->0 (-72)
73	38773.8	257.9	0	T	H-14->L (10%), H-1->L+2 (30%)	8-->2 (-6)	10-->80 (70)	15-->12 (-3)	23-->6 (-17)	44-->0 (-44)
74	38813.3	257.6	0	T	H-5->L+12 (10%)	22-->5 (-17)	6-->22 (16)	31-->38 (7)	31-->35 (4)	9-->0 (-9)

75	38904.4	257.0	0	T	H-2->L+2 (71%), H-1->L+2 (15%)	1-->2 (1)	1-->75 (74)	2-->16 (14)	3-->7 (4)	93-->0 (-93)
76	38910.1	257.0	0.0021	S	H-2->L+2 (74%), H-1->L+2 (10%)	1-->2 (1)	0-->72 (72)	2-->17 (15)	4-->8 (4)	93-->0 (-93)
77	38953.6	256.7	0.0459	S	H-4->L+2 (20%), H-4->L+4 (18%)	11-->3 (-8)	2-->36 (34)	25-->32 (7)	30-->29 (-1)	31-->0 (-31)
78	39069.8	256.0	9E-4	S	H-3->L+2 (79%)	2-->2 (0)	1-->73 (72)	6-->17 (11)	8-->8 (0)	85-->0 (-85)
79	39080.3	255.9	0	T	H-3->L+2 (80%)	2-->2 (0)	2-->76 (74)	5-->15 (10)	7-->6 (-1)	84-->0 (-84)
80	39123.8	255.6	0	T	--	25-->5 (-20)	7-->17 (10)	30-->32 (2)	29-->45 (16)	9-->0 (-9)
81	39267.4	254.7	0	T	H-5->L+1 (22%)	25-->9 (-16)	8-->47 (39)	32-->29 (-3)	29-->16 (-13)	6-->1 (-5)
82	39271.4	254.6	0.0239	S	H-6->L+1 (15%), H-4->L+2 (31%), H-4->L+4 (16%)	17-->3 (-14)	5-->50 (45)	28-->24 (-4)	32-->22 (-10)	18-->0 (-18)
83	39306.9	254.4	0	T	H-5->L+1 (14%), H-4->L+2 (30%)	13-->3 (-10)	12-->66 (54)	35-->18 (-17)	30-->12 (-18)	10-->0 (-10)
84	39361.7	254.1	0	T	H-7->L+14 (11%), H-6->L+1 (10%), H-5->L+1 (10%), H-4->L+2 (14%)	25-->13 (-12)	8-->41 (33)	29-->26 (-3)	29-->20 (-9)	10-->1 (-9)
85	39372.2	254.0	7E-4	S	H-12->L (55%), H-11->L (35%)	5-->2 (-3)	41-->94 (53)	49-->2 (-47)	4-->1 (-3)	1-->0 (-1)
86	39494.8	253.2	0	T	H-12->L (42%), H-11->L (26%)	6-->2 (-4)	36-->93 (57)	44-->3 (-41)	10-->1 (-9)	3-->0 (-3)
87	39662.6	252.1	0.0156	S	H-7->L+1 (38%), H-5->L+4 (11%)	31-->3 (-28)	10-->55 (45)	30-->23 (-7)	27-->18 (-9)	3-->1 (-2)
88	39690.0	252.0	0	T	H-6->L+14 (13%)	26-->18 (-8)	9-->17 (8)	32-->38 (6)	29-->26 (-3)	4-->1 (-3)
89	39702.9	251.9	0.0248	S	H-7->L+1 (34%), H-5->L+4 (15%)	31-->3 (-28)	8-->46 (38)	31-->27 (-4)	27-->23 (-4)	3-->1 (-2)
90	39839.2	251.0	0	T	H-7->L+3 (13%), H-7->L+14 (10%)	33-->19 (-14)	9-->12 (3)	24-->38 (14)	30-->30 (0)	4-->1 (-3)
91	39895.7	250.7	0	T	H-14->L (12%), H-7->L+1 (12%), H-5->L+2 (15%)	23-->5 (-18)	17-->67 (50)	34-->18 (-16)	25-->10 (-15)	2-->0 (-2)
92	40014.2	249.9	2E-4	S	H-13->L (97%)	1-->2 (1)	1-->97 (96)	98-->0 (-98)	0-->0 (0)	0-->0 (0)
93	40019.9	249.9	0	T	H-13->L (97%)	1-->2 (1)	1-->97 (96)	98-->1 (-97)	0-->0 (0)	0-->0 (0)
94	40044.9	249.7	0.0484	S	H-6->L+1 (28%), H-5->L+2 (24%)	29-->2 (-27)	8-->72 (64)	34-->15 (-19)	25-->10 (-15)	4-->1 (-3)
95	40224.8	248.6	0.0923	S	H-6->L+1 (22%), H-5->L+2 (17%)	27-->2 (-25)	8-->68 (60)	33-->18 (-15)	26-->11 (-15)	6-->0 (-6)
96	40287.7	248.2	0.0251	S	H-7->L+3 (30%), H-1->L+3 (12%)	28-->6 (-22)	7-->21 (14)	20-->53 (33)	24-->19 (-5)	22-->0 (-22)
97	40418.3	247.4	0	T	H-1->L+3 (25%), H-1->L+4 (20%), H-1->L+5 (12%), H-1->L+6 (11%)	3-->4 (1)	1-->12 (11)	10-->46 (36)	12-->38 (26)	74-->0 (-74)
98	40515.9	246.8	0	T	H->L+6 (11%), H->L+15 (11%)	23-->15 (-8)	5-->11 (6)	25-->33 (8)	29-->40 (11)	18-->1 (-17)
99	40518.3	246.8	0.015	S	H-4->L+3 (10%), H-1->L+3 (15%), H-1->L+4 (16%), H-1->L+5 (10%)	8-->4 (-4)	2-->13 (11)	14-->49 (35)	18-->34 (16)	58-->0 (-58)
100	40526.4	246.8	0	T	H-5->L+2 (10%)	23-->9 (-14)	7-->20 (13)	29-->36 (7)	27-->34 (7)	14-->0 (-14)
101	40566.7	246.5	0.0378	S	H-6->L+3 (21%), H-4->L+5 (12%), H->L+11 (11%)	27-->5 (-22)	5-->19 (14)	25-->51 (26)	26-->24 (-2)	18-->0 (-18)

102	40615.1	246.2	0	T	H-2->L+3 (30%), H-2->L+4 (24%), H-2->L+5 (13%)	3-->5 (2)	1-->13 (12)	3-->48 (45)	5-->34 (29)	88-->0 (-88)
103	40630.5	246.1	5E-4	S	H-2->L+3 (31%), H-2->L+4 (24%), H-2->L+5 (13%)	2-->4 (2)	1-->13 (12)	3-->50 (47)	4-->33 (29)	91-->0 (-91)
104	40705.5	245.7	0.0565	S	H-4->L+4 (13%), H-4->L+5 (20%)	20-->4 (-16)	3-->6 (3)	29-->54 (25)	32-->36 (4)	17-->0 (-17)
105	40793.4	245.1	0	T	H-3->L+3 (32%), H-3->L+4 (24%), H-3->L+5 (13%)	2-->4 (2)	2-->17 (15)	8-->47 (39)	9-->32 (23)	79-->0 (-79)
106	40816.8	245.0	1E-3	S	H-3->L+3 (35%), H-3->L+4 (26%), H-3->L+5 (14%)	1-->4 (3)	0-->13 (13)	6-->50 (44)	8-->33 (25)	85-->0 (-85)
107	40817.6	245.0	0	T	H-19->L (17%), H-14->L (14%), H-5->L+2 (14%)	12-->4 (-8)	21-->68 (47)	35-->17 (-18)	24-->11 (-13)	7-->0 (-7)
108	40894.2	244.5	0	T	H-6->L+5 (17%)	28-->10 (-18)	10-->20 (10)	30-->37 (7)	28-->32 (4)	5-->0 (-5)
109	41052.3	243.6	0	T	H-7->L+2 (23%), H-6->L+1 (12%)	30-->4 (-26)	17-->69 (52)	24-->17 (-7)	25-->9 (-16)	4-->0 (-4)
110	41054.7	243.6	0.0077	S	H-14->L (46%)	16-->3 (-13)	22-->63 (41)	30-->20 (-10)	28-->13 (-15)	4-->0 (-4)
111	41150.7	243.0	0.0188	S	H-14->L (36%), H-5->L+3 (11%)	17-->4 (-13)	18-->46 (28)	31-->34 (3)	29-->16 (-13)	5-->0 (-5)
112	41306.4	242.1	0	T	H-7->L+4 (18%)	32-->14 (-18)	9-->8 (-1)	24-->33 (9)	29-->44 (15)	6-->1 (-5)
113	41484.6	241.1	0	T	H-5->L+4 (10%), H-4->L+5 (11%), H-1->L+3 (10%)	20-->8 (-12)	6-->19 (13)	26-->41 (15)	26-->31 (5)	22-->0 (-22)
114	41515.3	240.9	0	T	H-13->L+7 (25%), H-12->L+9 (25%), H-11->L+9 (18%)	5-->1 (-4)	27-->3 (-24)	65-->87 (22)	3-->9 (6)	0-->0 (0)
115	41524.1	240.8	0.0486	S	H-7->L+2 (19%), H-7->L+4 (14%), H-1->L+3 (12%)	24-->4 (-20)	6-->28 (22)	19-->37 (18)	23-->31 (8)	28-->0 (-28)
116	41558.0	240.6	0.0227	S	H-1->L+3 (13%), H->L+7 (32%)	24-->6 (-18)	3-->12 (9)	23-->59 (36)	27-->22 (-5)	24-->0 (-24)
117	41596.7	240.4	0	T	H-8->L+1 (11%), H-7->L+1 (14%), H-6->L+2 (18%), H-5->L+2 (10%)	28-->3 (-25)	12-->67 (55)	30-->19 (-11)	26-->11 (-15)	4-->0 (-4)
118	41635.4	240.2	0	T	H-1->L+3 (29%), H-1->L+4 (10%)	4-->4 (0)	1-->13 (12)	11-->50 (39)	23-->34 (11)	61-->0 (-61)
119	41652.4	240.1	0.0265	S	H-2->L+3 (24%), H-2->L+4 (14%), H-1->L+3 (13%)	6-->5 (-1)	1-->13 (12)	9-->54 (45)	12-->28 (16)	73-->0 (-73)
120	41700.8	239.8	0	T	H-2->L+3 (44%), H-2->L+4 (20%), H-2->L+5 (10%)	3-->4 (1)	1-->14 (13)	3-->54 (51)	5-->28 (23)	88-->0 (-88)
121	41721.7	239.7	0	T	H-10->L+8 (19%), H-10->L+10 (31%), H-9->L+10 (16%)	4-->2 (-2)	2-->2 (0)	3-->13 (10)	82-->83 (1)	10-->0 (-10)
122	41734.6	239.6	0.0264	S	H-6->L+2 (13%), H-2->L+3 (16%)	19-->4 (-15)	6-->35 (29)	18-->44 (26)	19-->17 (-2)	38-->0 (-38)
123	41773.4	239.4	0.1062	S	H-6->L+2 (15%), H->L+11 (14%)	27-->6 (-21)	6-->31 (25)	24-->36 (12)	25-->27 (2)	18-->0 (-18)
124	41867.7	238.8	0	T	H-3->L+3 (45%), H-3->L+4 (24%), H-3->L+5 (11%)	1-->4 (3)	0-->14 (14)	6-->54 (48)	8-->28 (20)	85-->0 (-85)
125	41873.4	238.8	0.0044	S	H-3->L+3 (38%), H-3->L+4 (22%)	6-->4 (-2)	2-->15 (13)	8-->49 (41)	9-->31 (22)	76-->0 (-76)
126	41886.3	238.7	0.0319	S	H-4->L+6 (20%)	19-->3 (-16)	5-->16 (11)	26-->35 (9)	27-->46 (19)	22-->0 (-22)
127	41975.8	238.2	0	T	H-18->L (11%), H-17->L (44%), H-15->L (13%)	12-->2 (-10)	32-->89 (57)	20-->5 (-15)	35-->3 (-32)	1-->0 (-1)
128	42044.4	237.8	0.0424	S	H-7->L+2 (34%)	34-->3 (-31)	9-->44 (35)	26-->33 (7)	27-->20 (-7)	3-->0 (-3)

129	42059.7	237.8	0	T	H-8->L+3 (13%), H-5->L+5 (18%), H->L+7 (10%)	23-->5 (-18)	6-->13 (7)	33-->54 (21)	32-->27 (-5)	6-->0 (-6)
130	42225.8	236.8	0	T	H->L+7 (56%), H->L+8 (12%)	29-->4 (-25)	2-->3 (1)	30-->72 (42)	36-->20 (-16)	2-->0 (-2)
131	42331.5	236.2	0.1849	S	H-8->L+1 (14%), H-6->L+4 (14%)	27-->7 (-20)	9-->26 (17)	30-->38 (8)	27-->29 (2)	8-->0 (-8)
132	42444.4	235.6	0.052	S	H-8->L+1 (39%)	19-->4 (-15)	12-->68 (56)	36-->17 (-19)	30-->11 (-19)	3-->1 (-2)
133	42453.3	235.6	0	T	H-8->L+1 (58%), H-6->L+2 (13%), H-5->L+2 (10%)	20-->3 (-17)	7-->81 (74)	39-->9 (-30)	34-->6 (-28)	1-->1 (0)
134	42517.0	235.2	0.0061	S	H-8->L+1 (15%), H-8->L+3 (17%)	17-->3 (-14)	14-->46 (32)	37-->30 (-7)	30-->20 (-10)	2-->0 (-2)
135	42591.2	234.8	0.0331	S	H-15->L (18%), H-11->L+1 (13%), H-8->L+3 (13%)	16-->3 (-13)	25-->61 (36)	35-->24 (-11)	23-->12 (-11)	2-->0 (-2)
136	42616.2	234.7	0.0025	S	H-1->L+4 (10%), H-1->L+6 (10%), H->L+7 (11%), H->L+8 (36%)	21-->4 (-17)	2-->3 (1)	20-->29 (9)	25-->64 (39)	32-->0 (-32)
137	42649.3	234.5	0	T	H-1->L+4 (29%), H-1->L+5 (13%), H-1->L+6 (25%)	2-->3 (1)	1-->3 (2)	8-->31 (23)	10-->63 (53)	79-->0 (-79)
138	42656.5	234.4	0.0539	S	H-1->L+4 (16%), H-1->L+6 (20%), H->L+8 (15%)	12-->4 (-8)	3-->8 (5)	17-->30 (13)	19-->58 (39)	49-->0 (-49)
139	42720.3	234.1	0	T	H-2->L+4 (32%), H-2->L+5 (17%), H-2->L+6 (30%)	1-->3 (2)	0-->3 (3)	2-->32 (30)	4-->62 (58)	92-->0 (-92)
140	42733.2	234.0	0.0049	S	H-2->L+4 (33%), H-2->L+5 (17%), H-2->L+6 (30%)	1-->3 (2)	0-->3 (3)	2-->32 (30)	4-->62 (58)	92-->0 (-92)
141	42822.7	233.5	0	T	H-8->L+4 (17%), H-8->L+5 (10%)	19-->9 (-10)	5-->9 (4)	36-->42 (6)	32-->40 (8)	7-->0 (-7)
142	42924.3	233.0	0.0263	S	H-3->L+4 (35%), H-3->L+5 (18%), H-3->L+6 (36%)	3-->3 (0)	1-->3 (2)	5-->32 (27)	6-->62 (56)	85-->0 (-85)
143	42927.5	233.0	0	T	H-3->L+4 (36%), H-3->L+5 (19%), H-3->L+6 (32%)	1-->3 (2)	0-->3 (3)	6-->32 (26)	8-->62 (54)	84-->0 (-84)
144	42993.7	232.6	0.3346	S	H-7->L+4 (12%), H-4->L+6 (36%)	20-->6 (-14)	5-->5 (0)	28-->26 (-2)	32-->63 (31)	16-->0 (-16)
145	43280.0	231.1	0	T	H-5->L+6 (34%), H->L+8 (19%)	23-->3 (-20)	4-->5 (1)	36-->15 (-21)	32-->76 (44)	6-->0 (-6)
146	43306.6	230.9	0	T	H-5->L+6 (12%), H->L+8 (43%)	26-->6 (-20)	3-->2 (-1)	30-->13 (-17)	33-->78 (45)	8-->1 (-7)
147	43330.8	230.8	0.0299	S	H-5->L+6 (53%)	23-->7 (-16)	6-->7 (1)	38-->18 (-20)	30-->68 (38)	3-->0 (-3)
148	43435.7	230.2	0	T	H-7->L+5 (12%), H-1->L+5 (19%), H-1->L+6 (14%)	18-->4 (-14)	6-->6 (0)	15-->45 (30)	19-->45 (26)	42-->0 (-42)
149	43490.5	229.9	0.0168	S	H-8->L+4 (17%)	23-->5 (-18)	7-->11 (4)	30-->39 (9)	29-->45 (16)	12-->0 (-12)
150	43522.0	229.8	0.0086	S	H-7->L+5 (10%), H-1->L+5 (22%), H-1->L+6 (23%)	12-->3 (-9)	5-->8 (3)	12-->40 (28)	14-->48 (34)	57-->0 (-57)
151	43617.2	229.3	0.0146	S	H-17->L (23%), H-15->L (13%)	10-->2 (-8)	25-->59 (34)	21-->14 (-7)	24-->24 (0)	19-->0 (-19)
152	43641.3	229.1	0	T	H-2->L+5 (29%), H-2->L+6 (30%), H-1->L+5 (12%), H-1->L+6 (11%)	3-->3 (0)	1-->3 (2)	5-->37 (32)	7-->57 (50)	84-->0 (-84)
153	43651.0	229.1	0.0264	S	H-2->L+5 (24%), H-2->L+6 (22%)	8-->5 (-3)	11-->27 (16)	14-->30 (16)	17-->37 (20)	49-->0 (-49)
154	43688.1	228.9	0.0282	S	H-6->L+5 (19%)	25-->9 (-16)	6-->5 (-1)	18-->43 (25)	21-->43 (22)	30-->0 (-30)
155	43710.7	228.8	0	T	H-2->L+5 (10%)	13-->5 (-8)	9-->12 (3)	20-->41 (21)	17-->41 (24)	41-->1 (-40)

156	43738.9	228.6	0	T	H-2->L+8 (74%)	2-->2 (0)	1-->2 (1)	3-->9 (6)	6-->86 (80)	88-->1 (-87)
157	43751.0	228.6	0	T	H-7->L+2 (10%)	24-->6 (-18)	16-->36 (20)	22-->26 (4)	26-->31 (5)	12-->1 (-11)
158	43796.2	228.3	0.0204	S	H-7->L+5 (11%), H-2->L+8 (22%)	14-->5 (-9)	10-->16 (6)	18-->30 (12)	20-->49 (29)	38-->0 (-38)
159	43808.3	228.3	0	T	--	20-->6 (-14)	19-->41 (22)	22-->21 (-1)	35-->32 (-3)	5-->1 (-4)
160	43839.0	228.1	0.0039	S	H-2->L+8 (34%), H-1->L+8 (11%)	14-->10 (-4)	7-->9 (2)	15-->20 (5)	16-->60 (44)	48-->1 (-47)
161	43839.8	228.1	0	T	H-3->L+5 (37%), H-3->L+6 (34%)	3-->3 (0)	3-->5 (2)	11-->39 (28)	10-->53 (43)	73-->0 (-73)
162	43847.8	228.1	0.0023	S	H-3->L+5 (37%), H-3->L+6 (36%)	3-->3 (0)	2-->6 (4)	8-->36 (28)	9-->55 (46)	77-->0 (-77)
163	43891.4	227.8	0	T	--	15-->8 (-7)	14-->11 (-3)	27-->44 (17)	22-->36 (14)	22-->2 (-20)
164	43893.8	227.8	0.0034	S	H-6->L+5 (14%)	29-->7 (-22)	9-->7 (-2)	20-->46 (26)	24-->39 (15)	18-->0 (-18)
165	43917.2	227.7	0.0733	S	H-2->L+8 (14%), H->L+9 (13%)	18-->8 (-10)	12-->21 (9)	25-->38 (13)	23-->33 (10)	23-->1 (-22)
166	43954.3	227.5	0	T	H->L+9 (68%)	28-->2 (-26)	5-->9 (4)	29-->81 (52)	35-->7 (-28)	2-->0 (-2)
167	44011.6	227.2	0	T	H->L+9 (13%)	21-->3 (-18)	23-->52 (29)	26-->30 (4)	28-->13 (-15)	2-->1 (-1)
168	44022.9	227.2	0.027	S	H->L+9 (25%)	18-->3 (-15)	18-->29 (11)	39-->54 (15)	21-->15 (-6)	4-->0 (-4)
169	44080.9	226.9	0.0362	S	H-1->L+8 (21%), H->L+9 (11%)	15-->3 (-12)	8-->9 (1)	27-->39 (12)	26-->49 (23)	24-->0 (-24)
170	44082.5	226.8	0	T	H-1->L+8 (70%)	2-->1 (-1)	1-->0 (-1)	7-->7 (0)	10-->90 (80)	80-->1 (-79)
171	44111.6	226.7	0.0763	S	H-1->L+8 (36%), H->L+9 (18%)	14-->4 (-10)	5-->8 (3)	20-->34 (14)	21-->53 (32)	40-->1 (-39)
172	44172.9	226.4	0	T	H-6->L+11 (13%), H-6->L+15 (10%)	32-->17 (-15)	14-->24 (10)	28-->33 (5)	25-->25 (0)	1-->1 (0)
173	44194.6	226.3	0.0121	S	H-13->L+7 (16%)	15-->6 (-9)	14-->9 (-5)	51-->60 (9)	15-->24 (9)	4-->0 (-4)
174	44250.3	226.0	0	T	H-3->L+8 (82%)	1-->1 (0)	0-->0 (0)	5-->7 (2)	8-->90 (82)	86-->1 (-85)
175	44283.4	225.8	0.0209	S	H-3->L+8 (58%)	3-->2 (-1)	1-->2 (1)	4-->11 (7)	27-->84 (57)	65-->1 (-64)
176	44346.3	225.5	0	T	H-16->L (17%), H-8->L+2 (15%)	19-->6 (-13)	14-->46 (32)	28-->31 (3)	34-->17 (-17)	6-->0 (-6)
177	44381.0	225.3	0.024	S	H-16->L (12%), H-8->L+2 (31%)	14-->2 (-12)	14-->61 (47)	31-->15 (-16)	33-->22 (-11)	8-->0 (-8)
178	44445.5	225.0	8E-4	S	H-3->L+8 (23%)	5-->2 (-3)	4-->18 (14)	11-->12 (1)	47-->67 (20)	33-->1 (-32)
179	44460.0	224.9	0	T	H-16->L (18%), H-4->L+7 (19%)	15-->5 (-10)	14-->37 (23)	28-->45 (17)	31-->13 (-18)	12-->0 (-12)
180	44627.0	224.1	0.0597	S	H->L+12 (13%), H->L+14 (10%)	24-->11 (-13)	6-->11 (5)	31-->45 (14)	34-->32 (-2)	5-->0 (-5)
181	44656.0	223.9	0	T	H-16->L (15%), H-8->L+2 (23%)	19-->5 (-14)	14-->53 (39)	31-->23 (-8)	35-->19 (-16)	1-->0 (-1)
182	44667.3	223.9	0	T	H-4->L+7 (24%)	20-->11 (-9)	7-->9 (2)	27-->58 (31)	31-->22 (-9)	15-->0 (-15)

183	44717.3	223.6	0.0066	S	H-16->L (31%), H-15->L (10%), H-8->L+2 (19%)	19-->5 (-14)	18-->68 (50)	28-->15 (-13)	33-->12 (-21)	2-->0 (-2)
184	44849.6	223.0	0.016	S	H-4->L+7 (33%)	15-->7 (-8)	5-->14 (9)	27-->62 (35)	34-->17 (-17)	19-->0 (-19)
185	44858.4	222.9	0	T	H-8->L+2 (10%), H-8->L+5 (13%)	23-->4 (-19)	8-->27 (19)	29-->35 (6)	36-->33 (-3)	3-->0 (-3)
186	44940.7	222.5	0.0058	S	H-9->L+1 (77%)	5-->2 (-3)	4-->77 (73)	3-->8 (5)	86-->12 (-74)	2-->1 (-1)
187	45006.0	222.2	0	T	H-9->L+1 (71%)	6-->2 (-4)	8-->83 (75)	8-->7 (-1)	78-->8 (-70)	0-->1 (1)
188	45014.1	222.2	0.0466	S	H-8->L+5 (13%), H-6->L+6 (11%), H->L+10 (23%)	27-->6 (-21)	5-->9 (4)	31-->28 (-3)	35-->57 (22)	2-->0 (-2)
189	45041.5	222.0	0	T	H-8->L+4 (19%), H-8->L+5 (10%), H-7->L+6 (13%), H-6->L+6 (21%)	28-->4 (-24)	9-->9 (0)	31-->29 (-2)	31-->58 (27)	2-->0 (-2)
190	45123.8	221.6	0	T	H->L+10 (76%)	30-->1 (-29)	2-->3 (1)	28-->7 (-21)	37-->88 (51)	3-->0 (-3)
191	45140.7	221.5	0.005	S	H-8->L+5 (24%), H->L+10 (29%)	20-->5 (-15)	4-->6 (2)	35-->37 (2)	37-->51 (14)	4-->0 (-4)
192	45229.5	221.1	0.0075	S	H-7->L+6 (15%), H-6->L+6 (49%)	38-->4 (-34)	9-->3 (-6)	25-->13 (-12)	25-->81 (56)	3-->0 (-3)
193	45265.0	220.9	0.0108	S	H-7->L+6 (16%), H->L+10 (31%)	28-->5 (-23)	5-->5 (0)	27-->20 (-7)	35-->70 (35)	5-->0 (-5)
194	45360.1	220.5	0.0011	S	H-10->L+1 (90%)	2-->2 (0)	1-->85 (84)	1-->6 (5)	96-->7 (-89)	0-->1 (1)
195	45364.2	220.4	0	T	H-10->L+1 (91%)	1-->2 (1)	1-->87 (86)	1-->5 (4)	98-->5 (-93)	0-->1 (1)
196	45531.1	219.6	0	T	H-7->L+11 (10%), H-6->L+6 (13%), H->L+12 (14%)	27-->8 (-19)	7-->6 (-1)	28-->36 (8)	31-->50 (19)	7-->0 (-7)
197	45651.3	219.1	0.0107	S	H-7->L+6 (27%)	30-->12 (-18)	7-->8 (1)	26-->28 (2)	30-->51 (21)	6-->0 (-6)
198	45763.4	218.5	0	T	H-12->L+1 (14%), H-11->L+1 (11%), H-4->L+8 (12%)	7-->3 (-4)	28-->31 (3)	43-->39 (-4)	15-->26 (11)	7-->1 (-6)
199	45807.8	218.3	0.0114	S	H-12->L+1 (21%), H-11->L+1 (18%), H-11->L+3 (11%)	5-->3 (-2)	35-->48 (13)	52-->34 (-18)	6-->15 (9)	2-->1 (-1)
200	45826.3	218.2	0	T	H-4->L+8 (43%)	9-->3 (-6)	10-->11 (1)	33-->16 (-17)	28-->69 (41)	20-->1 (-19)
201	45926.3	217.7	0	T	H-2->L+10 (84%)	0-->1 (1)	0-->0 (0)	1-->6 (5)	3-->92 (89)	95-->0 (-95)
202	45973.1	217.5	0.0812	S	H->L+11 (10%), H->L+15 (26%)	23-->21 (-2)	6-->9 (3)	31-->32 (1)	30-->37 (7)	10-->1 (-9)
203	46003.8	217.4	0.0073	S	H-2->L+10 (80%)	2-->2 (0)	1-->1 (0)	3-->9 (6)	5-->88 (83)	90-->0 (-90)
204	46050.5	217.2	0.043	S	H-5->L+7 (10%), H-4->L+8 (40%)	14-->7 (-7)	4-->3 (-1)	31-->23 (-8)	33-->66 (33)	18-->1 (-17)
205	46072.3	217.1	0	T	H-5->L+7 (33%), H-4->L+12 (12%)	17-->6 (-11)	6-->10 (4)	37-->57 (20)	31-->27 (-4)	9-->0 (-9)
206	46151.4	216.7	0	T	H-5->L+7 (22%)	13-->5 (-8)	9-->10 (1)	34-->55 (21)	29-->29 (0)	15-->0 (-15)
207	46220.7	216.4	0	T	H-12->L+3 (17%), H-11->L+3 (23%)	7-->4 (-3)	31-->27 (-4)	39-->48 (9)	15-->21 (6)	8-->0 (-8)
208	46249.8	216.2	0	T	H-1->L+10 (63%)	2-->2 (0)	6-->5 (-1)	13-->14 (1)	11-->80 (69)	68-->0 (-68)
209	46274.8	216.1	0.0118	S	H-12->L+3 (10%), H-11->L+3 (17%), H-5->L+7 (15%)	12-->7 (-5)	23-->25 (2)	36-->45 (9)	20-->22 (2)	9-->0 (-9)

210	46276.4	216.1	1E-3	S	H-1->L+10 (66%)	2-->1 (-1)	4-->5 (1)	10-->12 (2)	12-->82 (70)	73-->0 (-73)
211	46363.5	215.7	0.0224	S	H-11->L+3 (13%), H-8->L+6 (11%), H-5->L+7 (19%)	12-->7 (-5)	18-->18 (0)	39-->47 (8)	23-->28 (5)	8-->0 (-8)
212	46382.0	215.6	0.0415	S	H-8->L+6 (27%)	18-->5 (-13)	5-->12 (7)	37-->31 (-6)	34-->51 (17)	6-->0 (-6)
213	46428.0	215.4	0	T	H->L+13 (84%)	30-->1 (-29)	3-->83 (80)	29-->5 (-24)	37-->11 (-26)	2-->0 (-2)
214	46439.3	215.3	0	T	H-3->L+10 (84%)	1-->1 (0)	0-->1 (1)	5-->8 (3)	7-->90 (83)	86-->0 (-86)
215	46464.3	215.2	0.0011	S	H-3->L+10 (81%)	1-->1 (0)	0-->1 (1)	6-->8 (2)	8-->90 (82)	85-->0 (-85)
216	46493.3	215.1	0.0143	S	H->L+13 (67%)	26-->3 (-23)	3-->70 (67)	29-->11 (-18)	36-->16 (-20)	4-->0 (-4)
217	46499.8	215.1	0	T	H-8->L+6 (41%)	15-->3 (-12)	8-->6 (-2)	35-->28 (-7)	38-->62 (24)	5-->0 (-5)
218	46518.3	215.0	0	T	H-9->L+4 (10%), H-8->L+6 (11%)	6-->3 (-3)	5-->18 (13)	14-->31 (17)	67-->47 (-20)	7-->0 (-7)
219	46536.1	214.9	0.0205	S	H-4->L+7 (11%), H-2->L+7 (11%), H-1->L+7 (47%)	7-->3 (-4)	2-->4 (2)	14-->78 (64)	16-->15 (-1)	61-->0 (-61)
220	46548.2	214.8	0	T	H-4->L+7 (14%), H-1->L+7 (67%)	2-->1 (-1)	1-->1 (0)	11-->86 (75)	15-->12 (-3)	72-->0 (-72)
221	46573.2	214.7	8E-4	S	H-2->L+7 (79%)	1-->1 (0)	0-->1 (1)	2-->90 (88)	4-->8 (4)	93-->0 (-93)
222	46599.8	214.6	0.0548	S	H-6->L+11 (11%), H-5->L+11 (12%), H-1->L+7 (14%)	20-->7 (-13)	6-->9 (3)	28-->53 (25)	25-->31 (6)	21-->0 (-21)
223	46620.8	214.5	0.0193	S	H-18->L (25%), H-16->L (12%), H-11->L+1 (11%), H-11->L+3 (10%)	9-->3 (-6)	30-->76 (46)	24-->15 (-9)	36-->6 (-30)	1-->0 (-1)
224	46656.3	214.3	0.0156	S	H-13->L+1 (30%), H-4->L+9 (17%)	5-->2 (-3)	9-->47 (38)	59-->39 (-20)	18-->11 (-7)	9-->1 (-8)
225	46713.5	214.1	5E-4	S	H-3->L+7 (80%)	1-->1 (0)	1-->1 (0)	7-->87 (80)	8-->10 (2)	83-->0 (-83)
226	46734.5	214.0	0.0046	S	H-13->L+1 (16%), H-4->L+9 (34%)	6-->2 (-4)	8-->32 (24)	46-->60 (14)	21-->6 (-15)	19-->0 (-19)
227	46756.3	213.9	0.0117	S	H-9->L+2 (29%)	5-->3 (-2)	7-->40 (33)	9-->29 (20)	75-->29 (-46)	3-->0 (-3)
228	46779.7	213.8	0.0106	S	H-18->L (29%), H-17->L (22%), H-13->L+1 (10%)	7-->2 (-5)	26-->78 (52)	32-->13 (-19)	36-->6 (-30)	0-->0 (0)
229	46837.7	213.5	0.0136	S	H-13->L+1 (10%), H-9->L+2 (32%)	4-->3 (-1)	12-->57 (45)	25-->24 (-1)	58-->16 (-42)	1-->0 (-1)
230	46949.1	213.0	0.0103	S	H-18->L (13%), H-17->L (11%), H-9->L+2 (15%)	6-->3 (-3)	15-->62 (47)	25-->20 (-5)	53-->15 (-38)	1-->0 (-1)
231	47045.8	212.6	0.0615	S	H-7->L+11 (16%), H-4->L+11 (10%)	20-->5 (-15)	14-->16 (2)	31-->43 (12)	25-->35 (10)	10-->0 (-10)
232	47082.1	212.4	0.0069	S	H-10->L+2 (27%), H-9->L+3 (21%), H-9->L+4 (18%)	3-->3 (0)	3-->32 (29)	2-->34 (32)	91-->31 (-60)	0-->0 (0)
233	47103.1	212.3	0.022	S	H-12->L+4 (25%), H-11->L+4 (41%)	4-->4 (0)	47-->11 (-36)	43-->39 (-4)	6-->46 (40)	1-->0 (-1)
234	47241.0	211.7	1E-4	S	H-10->L+2 (48%), H-10->L+3 (12%), H-10->L+6 (11%)	1-->3 (2)	1-->48 (47)	1-->28 (27)	97-->22 (-75)	0-->0 (0)
235	47251.5	211.6	0.025	S	H-6->L+7 (18%), H-5->L+8 (41%)	23-->4 (-19)	7-->7 (0)	37-->33 (-4)	29-->56 (27)	4-->0 (-4)
236	47345.1	211.2	0.0055	S	H-21->L (18%), H-20->L (28%), H-19->L (15%)	6-->3 (-3)	38-->76 (38)	35-->8 (-27)	20-->13 (-7)	1-->0 (-1)

237	47358.0	211.2	0.046	S	H-9->L+6 (12%), H-5->L+8 (16%), H-4->L+10 (14%)	9-->3 (-6)	4-->7 (3)	23-->23 (0)	54-->66 (12)	9-->0 (-9)
238	47502.4	210.5	0.0417	S	H-19->L (11%), H-9->L+6 (19%)	7-->3 (-4)	11-->24 (13)	20-->23 (3)	57-->49 (-8)	5-->0 (-5)
239	47580.6	210.2	0.1415	S	H-21->L (12%), H-19->L (11%)	12-->4 (-8)	31-->41 (10)	36-->31 (-5)	16-->24 (8)	4-->0 (-4)
240	47620.1	210.0	0.0264	S	H-13->L+2 (15%), H-13->L+3 (21%), H-13->L+7 (10%)	4-->3 (-1)	10-->33 (23)	79-->48 (-31)	6-->16 (10)	2-->0 (-2)

A8 Distribuição eletrônica dos orbitais HOMO e LUMO, e dos demais orbitais envolvidos nas transições mais características do cloreto do complexo $[\text{Ir}(\text{bdfft})_2(\text{dmbp})]^+$ em DCM, calculados por PBE0/LANL2DZ/6-31G**/6-31++G TDDFT.

H-12

H-11

H-8

H-7

H-6

H-5

HOMO

Estrutura

LUMO

L+1

L+2

L+3

L+4

L+6

A9 Lista de publicações.

1 MOHR, D.; DE CAMARGO, A. S. S.; SCHNEIDER, J. F.; QUEIROZ, T. B.; ECKERT, H.; BOTERO, E. R.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Solid state NMR as a new approach for the structural characterization of rare-earth doped lead lanthanum zirconate titanate laser ceramics. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 10, p. 1401-1407, 2008.

2 DE QUEIROZ, T. B.; MOHR, D.; ECKERT, H.; DE CAMARGO, A. S. S. Preparation and structural characterization of rare-earth doped lead lanthanum zirconate titanate ceramics. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 8, p. 1363-1369, 2009.

3 DE QUEIROZ, T. B.; FERRARI, C. R.; ULBRICH, D.; DOYLE, R.; DE CAMARGO, A. S. S. Luminescence characteristics of YAP:Ce scintillator powders and composites. **Optical Materials**, v. 32, n. 11, p. 1480-1484, 2010.

4 LI, R. H.; ZHANG, L.; REN, J. J.; DE QUEIROZ, T. B.; DE CAMARGO, A. S. S.; ECKERT, H. Fluorescent AlPO₄(4) gels and glasses doped with Rhodamine 6G: Preparation, structural and optical characterization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 41-42, p. 2089-2096, 2010.

5 BOTELHO, M. D. E. S.; FERNANDEZ-HERNANDEZ, J. M.; DE QUEIROZ, T. B.; ECKERT, H.; DE COLA, L.; DE CAMARGO, A. S. S. Iridium(III)-surfactant complex immobilized in mesoporous silica via templated synthesis: a new route to optical materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 24, p. 8829-8834, 2011.

6 DE QUEIROZ, T. B.; BOTELHO, M. D. E. S.; FERNANDEZ-HERNANDEZ, J. M.; ECKERT, H.; ALBUQUERQUE, R. Q.; DE CAMARGO, A. S. S. New luminescent host-guest system based on an Iridium(III) complex: Design, synthesis, and theoretical-experimental spectroscopic characterization. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 2966-2975, 2013.

7 DE QUEIROZ, T. B.; BOTELHO, M. D. E. S.; DE BONI, L.; ECKERT, H.; DE CAMARGO, A. S. S. Strategies for reducing aggregation in solid state dye laser materials: Rhodamine 6G incorporated in new mesoporous sol-gel hosts. *Journal of Applied Physics*, Aceito, 2013.