AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS
ELETROLUMINESCENTES DE COMPLEXOS DE β -DICETONATOS
DE ÍONS Tb^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} COM LIGANTES MACROCÍCLICOS E
FILMES DE UO_2^{2+}**

EDISON BESSA GIBELLI

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Dra. Maria Claudia França da Cunha
Felinto

São Paulo
2010

*“Nós não somos o que gostaríamos de ser.
Nós não somos o que ainda iremos ser.
Mas, graças a Deus,
Não somos mais quem nós éramos.”*

Martin Luther King

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha Orientadora
Dra. Maria Claudia França da Cunha Felinto,
pois ela acreditou em mim bem antes de eu começar
a acreditar.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Pai todo poderoso, por eu ter conseguido chegar até aqui.

À minha mãe, Claudete e minha irmã, Rosimeire, por terem me apoiado e principalmente por terem me sustentado no momento em que mais necessitei.

IPEN/CNEN-SP

À Dra. Maria Claudia França da Cunha Felinto, minha orientadora, por acreditar em mim desde o início, por seus valiosos ensinamentos, construindo uma etapa importante não só em minha vida acadêmica, mas também em minha vida, como pessoa.

Ao amigo, José Eduardo Monteiro de Sá Luiz, por ter me apresentado ao IPEN e à Dra. Maria Claudia, a qual aceitou ser minha Orientadora.

À Claudinha (Tomiya), por ter sido minha “faz tudo” no início do mestrado, desde a documentação na CPG até os primeiros ensaios químicos.

À Paulinha (PaPiP), por ter sido a sucessora da Claudinha. :)

Às minhas amigas do lab, por terem me ajudado, sempre!

Às minhas amigas dos outros lab (polímeros, Dr. Jorge, etc.)

Ao Dr. Oscar Vega, pelos ensinamentos e pela amizade, desde o começo do Mestrado.

Aos meus amigos, de todos os setores do IPEN, que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), pela oportunidade concedida, de poder desenvolver esta dissertação em seus laboratórios.

À Comissão de Energia Nuclear (CNEN) pela bolsa concedida.

AGRADECIMENTOS

INSTITUTO DE QUÍMICA - I.Q.(LEBf)-USP

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito, por seus ensinamentos, apoio, ajuda e amizade e por todos os momentos em que fiquei trabalhando no laboratório dos elementos do bloco f (LEBf).

Ao Dr. Roberval Stefani, por toda a ajuda e pelos ensinamentos de química.

À Ana, Dra. Claudia, Dr. Kai, Gerson e Tiago pela amizade e pela paciência comigo, nos momentos em que precisei da ajuda de todos.

Ao amigo Ivan G.N. da Silva, pela amizade, por todas as aulas práticas e pela grande ajuda nos espectros de excitação e emissão que foram de grande importância para esta dissertação.

Ao amigo e futuro Dr. Lucas C. V. Rodrigues, companheiro de disciplina da pós graduação no I.Q., pela imensa paciência comigo, quando eu estava obtendo os espectros, pela amizade e por me ensinar tudo o que sei sobre química e espectros de excitação e emissão.

PUC – Rio

Ao Prof. Dr. Marco Cremona, por ter me recebido muito bem em seu laboratório de filmes finos, por ter disposto toda a infra-estrutura, para tornar possíveis as deposições dos OLEDs utilizados neste trabalho.

Aos amigos Juan, Harold, Yolanda, que estiveram todo o tempo me ajudando e me auxiliando em todas as etapas, fazendo eu me sentir como se fosse integrante da equipe.

A todos da PUC-Rio, que de alguma maneira, me ajudaram na realização deste trabalho.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES DE COMPLEXOS DE β -DICETONATOS DE ÍONS Tb^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} COM LIGANTES MACROCÍCLICOS E FILMES DE UO_2^{2+}

Edison Bessa Gibelli

RESUMO

Complexos contendo íons de terras raras são de grande interesse na fabricação de dispositivos eletroluminescentes como é o caso do diodo emissor de luz construído com compostos orgânicos (OLED). Esses dispositivos, utilizando íons de terras raras trivalentes (TR^{3+}) como centros emissores, exibem alta luminescência com bandas espectrais extremamente finas devido à estrutura dos seus níveis de energia, tempos de vida longos e a alta eficiência quântica. Este trabalho relata a preparação de complexos de β -dicetonatos (tta – tenoiltrifluoroacetato e acac – acetilacetato) de terras raras (Tb^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+}) contendo ligante macrocíclico éter coroa (DB18C6 – dibenzo18coroa6) e de filmes poliméricos de UO_2^{2+} . Os materiais obtidos foram caracterizados por titulação complexométrica com EDTA, análise elementar de CH, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, difratometria de raios X (método do pó) e espectroscopia de luminescência. Na manufatura do dispositivo OLED construído neste trabalho utilizou-se a técnica de deposição física de filmes finos por fase vapor (PVD, Physical Vapor Deposition).

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ELECTROLUMINESCENT DEVICES BASED ON COMPLEXES OF β -DIKETONATES OF Tb^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} IONS WITH MACROCYCLIC LIGANDS AND UO_2^{2+} FILMS

Edison Bessa Gibelli

ABSTRACT

Complexes containing Rare Earth ions are of great interest in the manufacture of electroluminescent devices as organic light emitting devices (OLED). These devices, using rare earth trivalent ions (TR^{3+}) as emitting centers, show high luminescence with extremely fine spectral bands due to the structure of their energy levels, long life time and high quantum efficiency. This work reports the preparation of Rare Earth β -diketonate complexes (Tb^{3+} , Eu^{3+} and Gd^{3+}) and (tta – tenoyltrifluoroacetate and acac – acetylacetonate) containing a ligand macrocyclic crown ether (DB18C6 – dibenzo18crown6) and polymer films of UO_2^{2+} . The materials were characterized by complexometric titration with EDTA, CH elemental analysis, near infrared absorption spectroscopy, thermal analysis, X-ray diffraction (powder method) and luminescence spectroscopy. For manufacturing the OLED it was used the technique of deposition of thin films by physical vapor (PVD, Physical Vapor Deposition).

SUMÁRIO

		Página
1	INTRODUÇÃO	1
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	3
2	OBJETIVOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	Terras raras	5
3.1.1	Considerações sobre algumas características eletrônicas dos íons terras raras	5
3.1.2	Níveis de energia do íon Pr^{3+}	11
3.1.3	Luminescência de íons TR^{3+}	17
3.1.4	Efeito Antena	19
3.1.5	Aplicações dos íons TR^{3+}	22
3.2	Considerações sobre Quelatos	23
3.2.1	Quelação	24
3.2.2	Complexos de terras raras contendo β -Dicetonas	25
3.3	Considerações sobre éteres coroas	26
3.4	Considerações sobre o polímero PMMA (polimetilmetacrilato)	27
3.4.1	Propriedades ópticas	27
3.4.2	Propriedades de resistência ao intemperismo	28
3.4.3	Propriedades térmicas	28
3.4.4	Propriedades mecânicas	28
3.5	Considerações sobre o polímero PHB (poli-3-hidroxibutirato)	29
3.6	Considerações Sobre o Urânio	31
3.6.1	Propriedades do íon uranilo (UO_2^{2+})	34
3.6.1.1	Propriedades eletrônicas do íon uranilo	35
3.6.1.2	Luminescência do Íon Uranilo	35
3.7	Considerações sobre condutores, isolantes e semicondutores	38
3.7.1	Considerações sobre eletroluminescência em compostos orgânicos	44
3.7.2	Funcionamento do OLED	45
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

4	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1	Reagentes e solventes	56
4.2	Parte experimental	57
4.2.1	Síntese dos complexos β -dicetonatos de TR^{3+} hidratados	57
4.2.2	Síntese dos complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	57
4.2.3	Síntese dos complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	58
4.2.4	Síntese dos complexos $\text{TR}(\text{acac})_3 (\text{DB18C6})_2$	60
4.2.5	Síntese dos complexos $\text{TR}(\text{tta})_3 (\text{DB18C6})_2$	60
4.2.6	Caracterização dos complexos de terras raras	61
4.2.6.1	Titulação complexométrica	61
4.2.6.2	Análise elementar de Carbono e Hidrogênio	61
4.2.6.3	Curvas Termogravimétricas	61
4.2.6.4	Microscopia eletrônica de varredura	61
4.2.6.5	Difração de Raios – X (método do pó)	62
4.2.6.6	Espectroscopia de infravermelho	62
4.2.7	Síntese dos filmes poliméricos e luminescentes de uranilo (UO_2^{2+}) e sua caracterização	62
4.2.7.1	Síntese dos filmes poliméricos de PHB dopados com UO_2^{2+}	62
4.2.7.2	Síntese dos filmes poliméricos de PMMA dopados com UO_2^{2+}	63
4.2.8	Caracterização dos filmes poliméricos e luminescentes de uranilo	63
4.2.8.1	Curvas Termogravimétricas	63
4.2.8.2	Difração de Raios – X (método do pó)	63
4.2.8.3	Espectroscopia de infravermelho	64
4.2.9	Estudo das propriedades luminescentes dos complexos de terras raras e dos filmes de uranilo	64
4.2.9.1	Espectroscopia de luminescência (excitação e emissão)	64
4.2.9.2	Medidas de tempo de vida	64
4.2.10	Montagem dos OLEDs e sua caracterização	64
4.2.10.1	Montagem dos OLEDs	64
4.2.10.2	Preparação e deposição dos substratos dos dispositivos OLEDs	66
4.2.10.3	Fabricação dos OLEDs	68
4.2.10.4	Caracterização dos OLEDs	69
4.2.10.4.1	Medidas ópticas	69
4.2.10.4.1.1	Medidas de fotoluminescência	69

4.2.10.4.2	Absorbância	70
4.2.10.4.3	Medidas elétricas	70
4.2.10.4.3.1	Medidas de corrente elétrica pela tensão (I x V)	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	Características qualitativas e estequiometria dos compostos	72
5.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos complexos de TR com β -dicetonas e éteres coroa	74
5.3	Análise térmica	80
5.3.1	Curvas termogravimétricas dos complexos de terras raras e éter coroa	81
5.4	Difração de Raios – X	85
5.4.1	Difratogramas de Raios – X (método do pó) dos complexos de terras raras	87
5.5	Microscopia eletrônica de varredura	92
5.6	Filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}	95
5.6.1	Caracterização dos filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}	96
5.6.2	Curvas termogravimétricas dos filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}	96
5.6.3	Difratogramas de Raios – X (método do pó) dos filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}	100
5.6.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}	104
5.7	Estudos das propriedades luminescentes dos complexos de terras raras e dos filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}	109
5.7.1	Fosforescência dos complexos de Gd^{3+}	109
5.7.2	Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Tb^{3+}	115
5.7.3	Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Eu^{3+}	118
5.7.4	Parâmetros de intensidade experimentais	123
5.7.5	Tempo-de-vida de luminescência	126
5.8	Fotoluminescência dos filmes PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}	129
5.9	Caracterização dos OLEDs	133
5.9.1	Medidas ópticas	133

5.9.1.1	Medidas de fotoluminescência	133
5.9.1.2	Medidas de Absorbância	134
5.9.2	Medidas elétricas	136
5.9.2.1	Medidas de corrente elétrica pela tensão (I x V)	136
5.10	Diagrama de cromaticidade (CIE)	137
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	146
6.1	Conclusões	146
6.2	Perspectivas futuras	148

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 – Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos TR, de seus íons TR^{3+} [2] e valores dos raios iônicos dos íons TR^{3+} [5], dados em pm	9
Tabela 3.2 – Combinações possíveis de M_L e M_S para arranjar os dois elétrons equivalentes da configuração $4f^2$. Os microestados para os valores de M_S de -1 a -6 são análogos aos de M_S de 1 a 6.	13
Tabela 3.3 – Número de microestados para cada valor de M_L	13
Tabela 3.4 – Número de microestados para cada valor de M_L variando de +6 a -6 e subtraído de 1 de cada M_L na coluna com $M_S = 0$ da Tabela 3.2	14
Tabela 3.5 – Termos espectroscópicos e números de níveis e microestados possíveis para as configurações contendo elétrons f equivalentes.	16
Tabela 3.6 - Comparação entre as principais propriedades do polímero PMMA e o vidro.	29
Tabela 4.1 – Reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos de terras raras e na preparação dos filmes poliméricos.	56
Tabela 5.1 – Porcentagens de C, H e dos íons Ln^{3+} dos compostos	73
Tabela 5.2 – Freqüências vibracionais características de Hacac, Htta e dos compostos $[TR(\beta\text{-dicetona})_3(L)_x]$. (TR= Eu, e Gd; L=(H ₂ O) e DB18C6 e x=2)	79
Tabela 5.3 – Freqüências vibracionais características do DB18C6 e dos compostos $[TR(\beta\text{-dicetona})_3(L)_x]$. (TR= Eu, e Gd; L=(H ₂ O) e DB18C6 e x=2)	80
Tabela 5.4 – Dados de perda de massa dos Complexos de TR^{3+} no intervalo de temperatura 30 a 1000 °C.	85
Tabela 5.5 – Tamanho do cristalito dos complexos de β -dicetonatos de Terras Raras e o DB18C6	90

Tabela 5.6 –	Valores das distâncias interplanares (d (Å)) e relações de intensidades (I/I_0) para os compostos $TR(TTA)_3(DB18C6)_2 \cdot (H_2O)_x$ ($TR=Eu$ e Gd) e $TR(ACAC)_3(DB18C6)_2$ onde $TR = Tb, Eu$ e Gd	91
Tabela 5.7 –	Dados de perda de massa dos filmes poliméricos PMMA:5% $UO_2(MS)_2$, PMMA:5% $UO_2(acac)_2$, PMMA:5% $UO_2(NO_3)_2$, PHB:5% $UO_2(MS)_2$, PHB:5% $UO_2(acac)_2$ no intervalo de temperatura 35 a 900 °C.	100
Tabela 5.8 –	Frequências vibracionais (cm^{-1}) do PHB não dopado e PHB: x% $UO_2^{2+}(MS)_2$; ($x = 5\%$).	105
Tabela 5.9 –	Frequências vibracionais (cm^{-1}) do PMMA não dopado, PMMA 5% $UO_2(acac)_2$, PMMA 5% $UO_2(MS)_2$ e PMMA 5% $UO_2(NO_3)_2$	106
Tabela 5.10 –	Atribuição do estado T_1 emissor dos ligantes β -dicetonatos e salicilato a partir dos dados espectrais dos complexos de Gd^{3+} e do sistema dopado no estado estacionário e resolvido no tempo (retardo de 1 ms).	112
Tabela 5.11 –	Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$, tempos de vida τ , coeficientes de emissão A , razões R entre as intensidades das bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2}$ e eficiências quânticas η dos complexos	126
Tabela 5.12 –	Tempos-de-vida (em ms) dos níveis emissores 5D_0 (Eu^{3+}) e 5D_4 (Tb^{3+}) e do estado tripleto (T) dos ligantes tta e acac nos complexos de Gd^{3+} .	129
Tabela 5.13 –	Coordenadas de cores dos complexos $TR(\beta\text{-dicetona})_3(DB18C6)_2(H_2O)_x$	139
Tabela 5.14 –	Coordenadas de cores dos filmes de PHB e PMMA dopados com $UO_2(L)_2$; $L = (NO_3^-)$, (MS^-) e $(acac^-)$.	141

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 – Gráficos das quatro primeiras energias de ionização dos elementos TR	6
Figura 3.2 – Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em um íon TR ³⁺	7
Figura 3.3 – Diminuição dos raios iônicos dos íons TR ³⁺ ao longo da série lantanídica.	8
Figura 3.4 – Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR ³⁺ , obtidos a partir de monocristais de LaF ₃ dopados [7]	10
Figura 3.5 – Diagrama dos níveis de energia par a configuração 4f ² do íon Pr ³⁺ .	15
Figura 3.6 – Mecanismos de transferência de energia em complexos com íons TR ³⁺ .	21
Figura 3.7 – Estrutura de uma β-dicetona bidentada ligada ao átomo metálico	24
Figura 3.8 – Estrutura do acac	25
Figura 3.9 – Estrutura do tta	25
Figura 3.10 – Estruturas dos éteres coroa: 12coroa4, 15coroa5, 18coroa6 e dibenzo 18coroa6	26
Figura 3.11 – Fórmula estrutural da unidade repetida no PHB	30
Figura 3.12 – Pechblenda (fonte: http://www.cdcc.sc.usp.br/elementos/uranio.html)	32
Figura 3.13 – Reservas mundias de urânio (fonte:INB)	33
Figura 3.14 – Produção mundial de urânio (fonte: INB)	33
Figura 3.15 – Vibrações fundamentais do íon uranilo	36
Figura 3.16 – Representação esquemática do deslocamento de cargas de um condutor.	38
Figura 3.17 – Estrutura de bandas de uma junção p-n	40
Figura 3.18 – Representação da junção p-n não polarizada	41
Figura 3.19 – Junção p-n do diodo com polarização reversa	42
Figura 3.20 – Junção p-n do diodo com polarização direta	42
Figura 3.21 – Representação do símbolo do diodo retificador ou simplesmente, diodo	43
Figura 3.22 – Imagem típica do led (fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/LED)	44
Figura 3.23 – Oled (fonte: http:// www.oled-display.net/how-works-the-oled-technology)	45
Figura 3.24 – Esquematização das etapas da eletroluminescência	47

Figura 4.1 –	Fluxograma da síntese dos complexos hidratados $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	58
Figura 4.2 –	Fluxograma da síntese dos complexos hidratados $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	59
Figura 4.3 –	Fluxograma da síntese dos complexos $\text{TR}(\beta\text{-dicetona})_3$ $(\text{DB18C6})_2$	60
Figura 4.4 –	Fluxograma da preparação dos filmes dopados com complexos de UO_2^{2+}	63
Figura 4.5 –	Foto do equipamento de deposição utilizado (UNIVEX 300), onde: 1) câmara de deposição de alto vácuo e 2) visor (obló).	65
Figura 4.6 –	Fotografia da parte interna do sistema de deposição térmico resistivo, onde: 3) eixo central para rotação do porta-amostra, 4) local de fixação do porta substratos, 5) shutter, 6) cristal de quartzo do controlador XTC-INFICON, 7) local de fixação dos cadinhos e 8) eletrodos da fonte de alimentação.	66
Figura 4.7 –	Ilustração do modelo de substrato utilizado, onde: 1) área de ITO que foi utilizada parcialmente como eletrodo negativo comum para os OLEDs e também para fazer deposições e 2) quatro áreas de ITO que foram utilizadas parcialmente como eletrodos positivos constituindo cada um deles um OLED independente e também para fazer deposição.	67
Figura 4.8 –	Ilustração do dispositivo final com os filmes finos depositados	67
Figura 4.9 –	Ilustração dos filmes finos depositados. O tracejado em vermelho corresponde à área útil de deposição limitada pela abertura do porta substrato servindo também para expor os eletrodos de ITO.	67
Figura 4.10 –	Fotografia do porta substratos pronto para fazer as deposições dos filmes finos.	68
Figura 4.11 –	Estrutura esquemática do dispositivo bicamada construído	69
Figura 4.12 –	Esquema utilizado nesta dissertação para obter as curvas características I – V dos OLEDs. (Ω) é uma resistência elétrica de $1\text{K}\Omega$.	70
Figura 5.1 –	Imagem do complexo de $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ (I) e imagem do mesmo, exposto à radiação ultravioleta (II).	72

Figura 5.2 –	Imagem do complexo de $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ (I) e imagem do mesmo, exposto à radiação ultravioleta (II).	73
Figura 5.3 –	Imagem do complexo de $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$ (I) e imagem do mesmo, exposto à radiação ultravioleta (II).	73
Figura 5.4 –	Efeito mesoiônico do grupo fenila nos complexos com β -dicetonatos.	75
Figura 5.5 –	Espectro de absorção na região do infravermelho do DB18C6, $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$	76
Figura 5.6 –	Espectro de absorção na região do infravermelho do DB18C6, $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$	77
Figura 5.7 –	Espectro de absorção na região do infravermelho do DB18C6, $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ e do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	77
Figura 5.8 –	Espectro de absorção na região do infravermelho do DB18C6, $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ e do complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	78
Figura 5.9 –	Espectro de absorção na região do infravermelho do DB18C6, $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ e do complexo $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	78
Figura 5.10 –	TG e DTG do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$	83
Figura 5.11	TG e DTG do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$	83
Figura 5.12 –	TG e DTG do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	84
Figura 5.13 –	TG e DTG do complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	84
Figura 5.14 –	TG e DTG do complexo $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	85
Figura 5.15 –	Espalhamento dos raios – X pelos elétrons contidos nos átomos	86
Figura 5.16 –	Difratograma de raios-X do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$	88
Figura 5.17 –	Difratograma de raios-X do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$	88
Figura 5.18 –	Difratograma de raios-X do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	89
Figura 5.19 –	Difratograma de raios-X do complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	89
Figura 5.20 –	Difratograma de raios-X do complexo $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	90
Figura 5.21 –	Microscopia Eletrônica de Varredura dos complexos de $\text{TR}(\beta\text{—dicetona})_3(\text{DB18C6})_2$ e do DB18C6	94

Figura 5.22 –	Matrizes de urânio utilizadas neste trabalho(a) e matrizes expostas à radiação ultravioleta (b).	96
Figura 5.23 –	Curvas TGA/DTGA registradas no intervalo de 35 a 900°C sob atmosfera dinâmica de N ₂ , dos sistemas poliméricos a) PHB: não dopado b) PHB: 5% UO ₂ (acac) ₂ e c) PHB: 5% UO ₂ (MS).	98
Figura 5.24 –	Curvas TGA/DTGA registradas no intervalo de 35 a 900°C, sob atmosfera dinâmica de N ₂ , dos sistemas poliméricos a) PHB: não dopado, b) PHB: 5% UO ₂ (acac) ₂ c) PHB: 5% UO ₂ (MS) ₂ e d) PHB: 5% UO ₂ (NO ₃)	99
Figura 5.25 –	Difratogramas de raios X (método de pó) dos filmes poliméricos: a) PHB não dopado, b) PHB 5%UO ₂ (acac) ₂ e c) PHB 5%UO ₂ (MS) ₂	102
Figura 5.26 –	Difratogramas de raios X (método de pó) dos filmes poliméricos: a) PMMA não dopado, b) PMMA 5%UO ₂ (acac) ₂ , c) PMMA 5%UO ₂ (MS) ₂ e d) PMMA 5%UO ₂ (NO ₃) ₂	103
Figura 5.27 –	Espectro de absorção no infravermelho do PHB UO ₂ (acac) ₂	106
Figura 5.28 –	Espectro de absorção no infravermelho do PHB UO ₂ (MS) ₂	107
Figura 5.29 –	Espectro de absorção no infravermelho do PMMA UO ₂ (acac) ₂	107
Figura 5.30 –	Espectro de absorção no infravermelho do PMMA UO ₂ (NO ₃) ₂	108
Figura 5.31 –	Espectro de absorção no infravermelho do PMMA UO ₂ (MS) ₂	108
Figura 5.32 –	Espectro de fosforescência registrado à temperatura do nitrogênio líquido do complexo Gd(acac) ₃ (H ₂ O) ₃ , no intervalo de 320–700 nm, λ _{exc} = 330 nm	113
Figura 5.33 –	Espectro de fosforescência registrado à temperatura do nitrogênio líquido do complexo Gd(tta) ₃ (H ₂ O) ₂ , no intervalo de 320–700 nm, λ _{exc} = 350 nm	113
Figura 5.34 –	Espectro de fosforescência registrado à temperatura do nitrogênio líquido do complexo Gd(acac) ₃ (DB18C6) ₂ , no intervalo de 320–700 nm, λ _{exc} = 340 nm	114
Figura 5.35 –	Espectro de fosforescência registrado à temperatura do nitrogênio líquido do complexo Gd(tta) ₃ (DB18C6) ₂ , no intervalo de 300–700 nm, λ _{exc} = 340 nm	114

Figura 5.36 –	Espectros de excitação do complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$ e do $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\lambda_{\text{em}} = 545$ nm.	116
Figura 5.37 –	Espectro de emissão do complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm.	117
Figura 5.38 –	Espectro de emissão do complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 377$ nm.	117
Figura 5.39 –	Espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{em}} = 614$ nm.	120
Figura 5.40 –	Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 393$ nm.	120
Figura 5.41 –	Espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{em}} = 614$ nm.	121
Figura 5.42 –	Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 377$ nm.	121
Figura 5.43 –	Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm.	122
Figura 5.44 –	Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm.	122
Figura 5.45 –	Curvas de decaimento dos estados emissores $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) (verde), $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) (vermelho) e estado tripleto T (Gd^{3+} (acac))	128
Figura 5.46 –	Espectro de excitação do filme PHB UO_2 (acac) $_2$, $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm.	130
Figura 5.47 –	Espectro de excitação do filme PHB UO_2 (NO_3) $_2$, $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm.	130
Figura 5.48 –	Espectro de excitação do filme PHB UO_2 (MS) $_2$, $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm.	131
Figura 5.49 –	Espectro de excitação do filme PMMA UO_2 (acac) $_2$, $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm.	131
Figura 5.50 –	Espectro de excitação do filme PMMA UO_2 (NO_3) $_2$, $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm.	131
Figura 5.51 –	Espectro de emissão do filme PHB UO_2 (acac) $_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm.	132
Figura 5.52 –	Espectro de emissão do filme PHB UO_2 (MS) $_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm.	132
Figura 5.53 –	Espectro de emissão do filme PHB UO_2 (NO_3) $_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm.	132
Figura 5.54 –	Espectro de emissão do filme PMMA UO_2 (acac) $_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm.	133

Figura 5.55 –	Espectro de emissão do filme PMMA $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$.	133
Figura 5.56 –	Espectro fotoluminescente de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ depositado sobre substrato de vidro, com $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$.	134
Figura 5.57 –	Exemplo de um espectro de absorção de um material na vizinhança do edge (λ_0) de absorção.	135
Figura 5.58 –	Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$	135
Figura 5.59 –	Esquema utilizado nesta dissertação para obter as curvas características $I - V$ dos OLEDs. (Ω) é uma resistência elétrica de $1\text{K}\Omega$.	136
Figura 5.60 –	curva de corrente-tensão ($I-V$) do dispositivo OLED ITO/NPB(40nm)/ $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2(45\text{nm})/\text{Al}(100\text{nm})$	137
Figura 5.61 –	Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.	138
Figura 5.62 –	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos compostos de Terras Raras. A) $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$, B) $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{L}_2]$, C) $[\text{Gd}(\text{acac})_3 \cdot \text{L}_2]$, D) $[\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot \text{L}_2]$, e $[\text{Gd}(\text{tta})_3 \cdot \text{L}_2]$, L = ligante dibenzo18coroa6 (DB18C6).	139
Figura 5.63 –	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos filmes polímeros sob irradiação com lâmpada ultravioleta de a) PHB:5% $\text{UO}_2(\text{ACAC})_2$, b) PHB:5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$ c) PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{ACAC})_2$, d) PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$ e e) PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	140

1 INTRODUÇÃO

Equipamento de Interface Homem Máquina (IHM), televisores, monitores de vídeo, displays, etc. estão nos últimos anos, em intensiva mudança para atender a demanda de tecnologias para torná-los cada vez melhores com cores poli ou monocromáticas mais definidas ou puras, com diversos tamanhos e espessuras, enfim, para serem aplicados nas condições que forem exigidos. Nos sistemas digitais, computação e informática em geral, os displays LCD (do inglês: *Liquid Cristal Display*) ou display de cristal líquido, predominam como a melhor tecnologia do momento [1]. Porém, algumas aplicações exigem telas menos espessas e também flexíveis exigindo assim novos paradigmas de tecnologias capazes de atender a nova demanda. A produção de dispositivos eletroluminescentes [2] a partir de compostos de coordenação é de grande interesse devido ao baixo custo, obtenção de dispositivos com cores vivas, monitores de telas planas e várias outras aplicações. Existe atualmente um crescente interesse por dispositivos eletroluminescentes (EL) utilizando íons Terras Raras trivalentes (TR^{3+}) como centros emissores, conhecidos por exibirem alta luminescência com bandas espectrais extremamente finas, devido à estrutura dos seus níveis de energia, grandes deslocamentos Stokes, tempos de vida longos e a alta eficiência quântica.

Os íons TR^{3+} são caracterizados por possuírem elétrons 4f praticamente blindados, apresentando interação metal-ligante (TR-L) de caráter eletrostática e com pouca preferência estereoquímica. Por esta razão estes íons podem parecer, a primeira vista, como sendo pouco atrativos para os químicos. No entanto, suas propriedades espectroscópicas e magnéticas mostram-se singulares entre aquelas apresentadas por íons metálicos e são, por isso, de grande importância no desenvolvimento de novos materiais.

Compostos contendo os íons trivalentes európio (Eu^{3+}) e térbio (Tb^{3+}) são excelentes emissores de luz vermelha e verde, respectivamente, e seus espectros

de emissão são geralmente dominados pelas bandas finas oriundas das transições $^5D_0 - ^7F_2$ (ao redor de 612 nm) e $^5D_4 - ^7F_5$ (ao redor de 545nm). Esses compostos são utilizados na montagem de dispositivos OLED (do inglês: *Organic Light-Emitting Diode*) ou dispositivo diodo emissor de luz construído com compostos orgânicos. Geralmente, a estrutura típica dos OLEDs os quais utilizam complexos lantanídeos como camada emissora de luz, é também do tipo heterojunção. Podendo ser mono, bi ou multicamadas [1] [3 – 14]. O processo de emissão eletroluminescente destes OLEDs está baseado na excitação dos íons lantanídeos pelo processo de transferência de energia intramolecular dos estados tripleto do ligante (β -dicetona). O processo de emissão de luz nestes OLEDs funciona quando buracos são injetados pelo anodo e transportados pela camada transportadora de buracos, elétrons são injetados pelo catodo e transportados pela camada transportadora de elétrons. Os buracos e elétrons se recombinaem na camada do centro emissor (complexo lantanídeo).

A energia da recombinação não radiativa dos pares elétron-buraco (éxcitons) é absorvida pelo ligante e posteriormente transferida ao íon lantanídeo central através do estado de tripleto do ligante e, finalmente é observada a emissão do íon lantanídeo. Este processo de emissão eletroluminescente do complexo lantanídeo é parecido com a emissão fotoluminescente, com a diferença que agora em vez de excitar o ligante com uma fonte externa de radiação (luz de bombeio), a energia para excitar o ligante vem da energia produzida pelo decaimento radiativo dos éxcitons formados na camada emissora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RACK, P.D.; NAMAN, A.; HOLLOWAY, P.H.; SUN, S-S.; TUENGE, R.T. **MRS Bull.** v.21(3), p.49, 1996.
- [2] HENISCH, H.K. **Electroluminesce International Series of Monographs on Semiconductors**, Oxford, New York, Pergamon, 1962, v.5.
- [3] DIRR, S.; BÖHLER, A.; WIESE, S.; JOHANNES, H.-H.; KOWALSKY, W. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.37, p.1457, 1998.
- [4] EDWARDS, A.; CHU, T.Y.; CLAUDE, C.; SOKOLIK, I.; OKAMOTO, Y.; DORSINVILLE, R. **Syntetic Metals**, v.84, p.433, 1997.
- [5] EDWARDS, A.; CLAUDE, C.; SOKOLIK, I.; CHU, T.Y.; OKAMOTO, Y.; DORSINVILLE, R. **J. Appl. Phys.**, v.82 (4), p.1841, 1997.
- [6] KIDO, J.; IKEDA, W.; KIMURA, M.; NAGAI, K. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.35, p.394, 1996.
- [7] SANO, T.; FUJITA, M.; FUJI, T.; HAMADA, Y.; SHIBATA, K.; KUROKI, K. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.34, p.1883, 1995.
- [8] KIDO, J.; HAYASE, H.; HONGAWA, K.; NAGAI, K.; OKUYAMA, K. **Appl. Phys. Lett.**, v.65, p.2124, 1994.
- [9] KIDO, J.; NAGAI, K. **Journal of Alloys and Compounds**, v.192, p.30, 1993.
- [10] KIDO, J.; NAGAI, K.; OHASHI, Y. **Chem. Lett.**, v.4, p.657, 1990.
- [11] ADACHI, C.; TOKITO, S.; TSUTSUI, T.; SAITO, S. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.27, p.713, 1988.
- [12] KUZMINA, N.P.; MARTYNENKO, L.I.; CHUGAROV, N.V.; ZAITSEVA, I.G.; GRIGORIEV, A.N.; YAKUSHEVICH, A.N. **J. Alloys Comp.**, v.308, p.158, 2000.
- [13] ONO, Y. A. **Electroluminescent Displays**, World Scientific, Singapore, 1995.
- [14] NAKA, S.; TAMEKAWA, M.; TERASHITA, T.; OKADA, H.; ANADA, H.; ONNAGAWA, H. **Synth. Met.**, v.9, p.129, 1997.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é preparar complexos de β -dicetonatos (tta e acac) de terras raras (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}) com ligante macrocíclico (dibenzo18coroa6) que apresentem alta intensidade luminescente e filmes poliméricos de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+} que se comportem como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).

São ainda objetivos específicos:

- Caracterizar estes materiais por técnicas de análise elementar (CHN) e titulação complexométrica com EDTA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análises térmicas (TGA/DTG), difração de raios X (DRX), a fim de adquirir dados sobre as suas propriedades físicas e químicas, para identificar as suas possíveis aplicações.
- Investigar as propriedades fotoluminescentes destes materiais a partir dos dados espectrais de excitação e emissão, e curva de decaimento de luminescência.
- Determinar os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ e R_{02}), coeficientes de emissão espontânea (A_{ij}) e eficiência quântica de emissão (η) e tempos de vida do nível emissor com base nos dados espectrais fotoluminescentes do íon Eu^{3+} .
- Construir dispositivos eletroluminescentes do tipo bicamada utilizando o método de deposição *PVD*, contendo os complexos β -dicetonatos de terras raras e macrocíclico como camada emissora.
- Caracterizar os dispositivos construídos por técnicas de medidas ópticas de fotoluminescência e absorbância.
- Obter a medida de corrente elétrica pela tensão ($I \times V$) ou curva ($I \times V$) dos OLEDs (dispositivos eletroluminescentes) construídos, para a observação do comportamento dos mesmos como diodos retificadores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Terras raras

3.1.1 Considerações sobre algumas características eletrônicas dos íons terras raras

Segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os metais terras raras compreendem os elementos da série do lantânio (La a Lu) incluindo-se o Sc e Y, ao passo que o termo lantanídeos (Ln) é reservado aos elementos do Ce ao Lu [1,2]. Apesar do Sc e Y apresentarem estruturas eletrônicas diferentes dos elementos da série do lantânio, suas propriedades químicas são semelhantes aos elementos desta série, justificando suas inclusões na classe dos elementos terras raras.

Os elementos de terras raras (TR) apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$. Como as energias dos orbitais 5d e 4f são muito próximas [1], alguns elementos e íons TR apresentam configuração com ocupação de orbitais 5d, como por exemplo $4f^75d^16s^2$ (Gd) ou $4f^75d^16s^1$ (Gd^{1+}) [2], pois as subcamadas preenchidas e semipreenchidas apresentam energias mais baixas.

As energias de ionização podem ser usadas para estudar as variações energéticas dos orbitais em função do aumento do número atômico (Figura 3.1) [3]. As duas primeiras energias de ionização da série dos lantanídeos apresentam pouca variação ao longo de toda a série. Em contrapartida, há uma forte variação na energia dos processos $\text{TR}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$ e $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{4+}$. Isto acontece devido ao fato de que o terceiro elétron removido do íon Ln^{2+} para formar o íon Ln^{3+} parte da subcamada $5d^1$, o que revela que os orbitais 4f apresentam energia menor que os orbitais 5s e 5d.

O processo de ionização $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{La}^{4+}$ apresenta energia relativamente alta, considerando que há a quebra da estabilidade gerada pela configuração do gás

nobre Xe, o que também explica a baixa energia do processo $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, no qual gera subcamada 4f vazia. A estabilidade gerada pela configuração semipreenchida $4f^7$ é observada na maior energia da ionização $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{4+}$ e na menor energia do processo $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, o que confere certa estabilidade ao íon Eu^{2+} em solução aquosa. Analogamente, a estabilidade da configuração totalmente preenchida $4f^{14}$ é comprovada pela maior energia da ionização $\text{Lu}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{4+}$ em comparação com as demais configurações eletrônicas $4f^n$ [3].

Figura 3.1 – Gráficos das quatro primeiras energias de ionização dos elementos TR

A primeira energia de ionização dos elementos TR é cerca de $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, tornando-os tão reativos em água quanto os metais alcalinos. Como a quarta

energia de ionização dos elementos TR (cerca de $4000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é cerca de duas vezes maior que a terceira, todos eles podem ser encontrados na sua forma trivalente TR^{3+} , os quais apresentam o orbital $6s$ vazio. Ademais, os orbitais $5s^2$ e $5p^6$ são os mais externos destes íons, pois apresentam distribuição radial mais extensa que a dos orbitais $4f^n$ (Figura 3.2). Desta forma, os elétrons $4f^n$ se encontram protegidos do ambiente químico devido ao eficiente efeito de blindagem exercido pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$.

Figura 3.2 – Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais $4f$, $5s$ e $5p$ em um íon TR^{3+}

Estes elétrons de uma mesma subcamada, por se encontrarem equidistantes do núcleo, exercem um fraco efeito de blindagem uns sobre os outros. Como ao longo da série lantanídica os orbitais $4f$ vão sendo preenchidos da esquerda para a direita, a carga nuclear efetiva tende a aumentar numa razão maior que a repulsão intereletrônica e por consequência, dentro da série, o raio iônico tende a diminuir com o aumento do número atômico. Este efeito é conhecido como contração lantanídica e é responsável pela diminuição de aproximadamente 20% do raio iônico do La^{3+} ao Lu^{3+} , conforme pode ser observado na Figura 3.3 e na Tabela 3.1.

O efeito de blindagem dos elétrons $5s^2$ e $5p^6$ sobre os elétrons $4f^n$ dificultam as suas sobreposições eficazes com os orbitais dos ligantes.

Os complexos de metais de transição são formados por ligações metal-ligante de considerável caráter covalente, devido à eficiente sobreposição entre os orbitais metal-ligante. Por isso, em complexos, o número de átomos na primeira esfera de coordenação de metais de transição (normalmente entre 4 e 6) é limitado principalmente pelo número de orbitais disponíveis do metal. Em contrapartida, os íons TR^{3+} podem apresentar até doze átomos na sua primeira esfera de coordenação, cujo número é limitado principalmente pela estereoquímica dos ligantes. Isto confere um forte caráter iônico a sistemas contendo íons TR^{3+} devido à formação de ligações não direcionais.

Figura 3.3 - Diminuição dos raios iônicos dos íons TR^{3+} ao longo da série lantanídica.

A blindagem dos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ sobre os orbitais $4f^n$ têm um efeito direto sobre a estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} . O desdobramento dos subníveis de energia provocado pelo campo ligante é uma ordem de grandeza menor que o provocado pelo acoplamento spin-órbita. Esta propriedade assemelha a estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} àquela encontrada em um íon livre.

Por outro lado, nos complexos de metais de transição, a energia associada ao hamiltoniano do campo cristalino é maior que a energia associada ao acoplamento spin-órbita [4].

Tabela 3.1 – Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos TR, de seus íons TR^{3+} [2] e valores dos raios iônicos dos íons TR^{3+} [5], dados em picometro (pm)

Elemento TR	Configuração do elemento TR	Configuração do íon TR^{3+}	Raio iônico (pm)
La	$5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^0 (^1S_0)$	116,0
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2 (^1G_4)$	$4f^1 (^2F_{5/2})$	114,3
Pr	$4f^3 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (^3H_4)$	112,6
Nd	$4f^4 6s^2 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$	110,9
Pm	$4f^5 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^5I_4)$	109,3
Sm	$4f^6 6s^2 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$	107,9
Eu	$4f^7 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$	106,6
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2 (^9D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	105,3
Tb	$4f^9 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^8 (^7F_6)$	104,0
Dy	$4f^{10} 6s^2 (^5I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$	102,7
Ho	$4f^{11} 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$	101,5
Er	$4f^{12} 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$	100,4
Tm	$4f^{13} 6s^2 (^2F_{7/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$	99,4
Yb	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$	98,5
Lu	$4f^{14} 5d 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$	97,7

O efeito pequeno do campo ligante é causado pela fraca perturbação do ambiente químico sobre os elétrons 4f dos íons TR^{3+} e isto implica em bandas de absorção e emissão estreitas, que são características de seus níveis de energia, visto que as transições intraconfiguracionais $4f^n - 4f^n$ se comportam como raias ou linhas observadas em espectros atômicos. Este efeito é evidenciado pelas transições eletrônicas 4f, que são estreitas e praticamente não se deslocam em função do ambiente químico. A partir dos dados espectrais de compostos

contendo íons TR^{3+} é possível quantificar as energias dos níveis fundamentais e excitados destes íons (Figura 3.4). Desta forma, pode-se projetar complexos que apresentem elevada luminescência, levando em consideração as diferenças entre as energias dos níveis excitados dos íons TR^{3+} e dos estados excitados dos ligantes [6].

Figura 3.4 – Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} , obtidos a partir de monocristais de LaF_3 dopados [7]

3.1.2 Níveis de energia do íon Pr^{3+}

Para o estudo de espectroscopia eletrônica de íons TR^{3+} em compostos de coordenação é de fundamental importância o conhecimento dos termos espectroscópicos, níveis de energia e microestados. Para realizá-los, é necessário introduzir novos números quânticos que descrevam a disposição eletrônica de um átomo ou íon.

Os momentos angulares de um sistema multieletrônico são dados pela somatória dos momentos angulares de seus respectivos elétrons. Nos íons TR^{3+} , a interação spin-órbita de cada elétron $4f^n$ é tão pequena, que a sua relevância será após a combinação dos números quânticos eletrônicos l e s em seus respectivos números quânticos resultantes, L e S . Deste modo, a interação coulômbica nestes sistemas é preponderante, dando origem a um acoplamento do tipo Russell-Saunders [8].

Nos íons TR^{3+} , o momento angular orbital total é dado por $L = \sum l_i$ (onde l_i é o momento angular de cada elétron). Sabendo-se que $M_L = \sum m_l l_i$, então M_L assume valor igual a zero ou a um número inteiro variando de $-L$ a $+L$. O momento angular de spin total é dado por $S = \sum s_i$ (onde s_i é o momento de spin de cada elétron), e S pode assumir valores iguais a zero, inteiro ou semi-inteiro positivo. A partir da definição de S , nota-se que, analogamente, M_S pode assumir os valores inteiros de $-S$ a S .

O número quântico L é representado por letras maiúsculas do alfabeto (de modo análogo ao número quântico l_i), conforme se segue: S (0), P (1), D (2), F (3), G (4), H (5), I (6), K (7)... Para representar um termo espectroscópico, utiliza-se a nomenclatura ^{2S+1}L , onde $2S+1$ é a multiplicidade de spin. Um nível (ou estado) é descrito especificando-se o momento angular orbital total J na forma $^{2S+1}L_J$, onde J assume os valores: $L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$.

Como L e S se acoplam de modo a fornecer uma descrição exata do momento angular total, diz-se que são bons números quânticos [3]. Em contrapartida, como nos elementos da série dos actinídeos a subcamada $5f^n$ se encontra menos blindada do ambiente químico (menor contribuição do hamiltoniano oriundo da repulsão intereletrônica), o acoplamento nestes elementos apresenta uma maior contribuição do tipo j-j.

O estado fundamental de um átomo ou íon pode ser identificado com o auxílio das regras de Hund, que enuncia:

- O termo fundamental sempre apresenta máxima multiplicidade de spin, ou seja, o maior número possível de elétrons desemparelhados;
- Se dois estados apresentam a mesma multiplicidade de spin, o estado de menor energia é aquele com mais alto valor de L .

Para configurações com número de elétrons inferior ao da subcamada semipreenchida, o valor de J para o subnível de menor energia será igual a $|L - S|$; para configurações com número de elétrons superior ao da subcamada semipreenchida, o valor de J para o subnível de menor energia será igual a $L + S$.

O número de microestados possíveis para um átomo ou íon com N elétrons equivalentes na subcamada l é dado por (3.1):

$$C = \frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)!} \quad (3.1)$$

Utilizando o íon Pr^{3+} como exemplo, o qual apresenta a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^2$, pode-se obter o momento angular orbital de cada um dos elétrons adicionado vetorialmente. Como $l = 3$ para um elétron f , tem-se: $L = \sum l_i = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ e $S = \sum s_i = 1, 0$.

Através da análise combinatória, verifica-se que os dois elétrons $4f$ podem formar os termos $^3S, ^1S, ^3P, ^1P, ^3D, ^1D, ^3F, ^1F, ^3G, ^1G, ^3H, ^1H, ^3I$ e 1I . Os termos $^3S, ^3D, ^3G$ e 3I não são contabilizados, pois são proibidos pelo princípio de exclusão de Pauli. O conjunto completo dos números quânticos M_l e M_s possíveis para o sistema em questão é: $M_l = \pm 6, \pm 5, \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ e $M_s = \pm 1$. O universo de combinações possíveis para os dois elétrons na configuração $4f^2$ formam o conjunto total de microestados os quais podem ser observados nesta configuração (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Combinações possíveis de M_L e M_S para arranjar os dois elétrons equivalentes da configuração $4f^2$. Os microestados para os valores de M_S de -1 a -6 são análogos aos de M_S de 1 a 6.

M_L	M_S		
	1	0	-1
6		$\begin{matrix} + & - \\ (3, 3) \end{matrix}$	
5	$\begin{matrix} + & + \\ (3, 2) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - & - & + \\ (3, 2) & (3, 2) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ (3, 2) \end{matrix}$
4	$\begin{matrix} + & + \\ (3, 1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - & - & + & + & - \\ (3, 1) & (3, 1) & (2, 2) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ (3, 1) \end{matrix}$
3	$\begin{matrix} + & + & + & + \\ (3, 0) & (2, 1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - & - & + & + & - & - & + \\ (3, 0) & (3, 0) & (2, 1) & (2, 1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - & - & - \\ (3, 0) & (2, 1) \end{matrix}$
2	$\begin{matrix} + & + & + & + \\ (3, -1) & (2, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - & - & + & + & - & - & + & + & - \\ (3, 1) & (3, 1) & (2, 0) & (2, 0) & (1, 1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - & - & - \\ (3, -1) & (2, 0) \end{matrix}$
1	$\begin{matrix} + & + & + & + & + & + \\ (3, -2) & (2, -1) & (1, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - & - & + & + & - & - & + & + & - & - & + \\ (3, -2) & (3, -2) & (2, -1) & (2, -1) & (1, 0) & (1, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - & - & - & - & - \\ (3, -2) & (2, -1) & (1, 0) \end{matrix}$
0	$\begin{matrix} + & + & + & + & + & + \\ (3, -3) & (2, -1) & (1, -1) \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - & - & + & + & - & - & + & + & - & - & + \\ (3, -3) & (3, -3) & (2, -2) & (2, -2) & (1, -1) & (1, -1) & (0, 0) \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - & - & - & - & - \\ (3, -3) & (2, -1) & (1, -1) \end{matrix}$

O número de microestados possíveis para um termo espectroscópico é dado pela expressão $[(2S + 1)(2L + 1)]$. Com o objetivo de visualizar o número de microestados para cada valor de M_L , a Tabela 3.2 pode ser rearranjada da seguinte forma:

Tabela 3.3 – Número de microestados para cada valor de M_L

M_L	Número de Eventos		$L = M_{L(max.)}$
± 6	1 vez cada	(x2)	6
± 5	4 vezes cada	(x2)	5
± 4	5 vezes cada	(x2)	4
± 3	8 vezes cada	(x2)	3
± 2	9 vezes cada	(x2)	2
± 1	12 vezes cada	(x2)	1
0	13 vezes cada	(x1)	0
Total	91 vezes		7 termos

Assim, o número de microestados do termo 1I , que apresenta $M_S = 0$ e $L = 6$, é igual a $[(2 \times 0 + 1)(2 \times 6 + 1)] = 13$, onde cada um destes é a combinação linear dos microestados em cada um dos treze arranjos da coluna onde $M_S = 0$. Como M_L varia de $+6$ a -6 , subtrai-se um de cada M_L na coluna com $M_S = 0$ da Tabela 3.2.

Tabela 3.4 – Número de microestados para cada valor de M_L variando de $+6$ a -6 e subtraído de 1 de cada M_L na coluna com $M_S = 0$ da Tabela 3.2

M_L	Número de Eventos	$L = M_{L(max.)}$
± 5	3 vezes cada (x2)	5
± 4	4 vezes cada (x2)	4
± 3	7 vezes cada (x2)	3
± 2	8 vezes cada (x2)	2
± 1	11 vezes cada (x2)	1
0	12 vezes cada (x1)	0
Total	78 vezes	6 termos

Seguindo o mesmo procedimento, é possível identificar agora os $[(2 \times 1 + 1).(2 \times 5 + 1)] = 33$ microestados para o termo 3H , com M_L variando de $+5$ a -5 e M_S de $+1$ a -1 . Em seguida, identifica-se 9 microestados para o termo 1G , 21 microestados para o termo 3F , 5 para o termo 1D , 9 para 3P e 1 para 1S , totalizando os 91 microestados para a configuração $4f^2$.

Levando em consideração a interação Coulômbica ($10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$), a configuração f^2 é desdobrada em sete termos espectroscópicos: 1S , 3P , 1D , 3F , 1G , 3H e 1I , que por sua vez se desdobram em um total de 13 níveis (Figura 3.5).

Figura 3.5 – Diagrama dos níveis de energia para a configuração $4f^2$ do íon Pr^{3+} .

O mesmo procedimento pode ser aplicado às outras configurações $4f^n$ ($1 < n < 13$), o que permite encontrar os microestados possíveis para uma dada configuração. A Tabela 3.5 apresenta os termos e números de níveis e subníveis das configurações eletrônicas $4f^n$.

A determinação dos termos espectroscópicos de configurações com mais de dois ou três elétrons equivalentes é bastante trabalhoso, se utilizado o método acima, porém, é mais didático. Guofan e Ellzey [9] desenvolveram um método mais simples e rápido, o qual foi regido por quatro regras, chamado *Método de Partição de Spin Total*.

Tabela 3.5 – Termos espectroscópicos e números de níveis e microestados possíveis para as configurações contendo elétrons f equivalentes.

Configuração	TR ³⁺	Termos (^{2S+1} L)	Nº. de termos	Nº. de níveis	Nº de microestados (^{2S+1} L _{JM_J})
f ¹ e f ¹³	Ce ³⁺ e Yb ³⁺	² F	1	2	14
f ² e f ¹²	Pr ³⁺ e Tm ³⁺	¹ (SDGI) ³ (PFH)	7	13	91
f ³ e f ¹¹	Nd ³⁺ e Er ³⁺	² (PDFGHIKL) 2 2 2 2 ⁴ (SDFGI)	17	41	364
f ⁴ e f ¹⁰	Pm ³⁺ e Ho ³⁺	¹ (SDFGHIKLMN) 2 4 4 2 2 2 ³ (PDFGHIKLM) 3 2 4 3 4 2 2 ⁵ (SDFGI)	47	107	1001
f ⁵ e f ⁹	Sm ³⁺ e Dy ³⁺	² (PDFGHIKLMNO) 4 5 7 6 7 5 5 3 2 ⁴ (SPDFGHIKLM) 2 3 4 4 3 3 2 ⁶ (PFH)	73	198	2002
f ⁶ e f ⁸	Eu ³⁺ e Tb ³⁺	¹ (SPDFGHIKLMNQ) ³ (PDFGHIKLMNO) ⁵ (SPDFGHIKL) ⁷ F 4 6 4 8 4 7 3 4 2 2 6 5 9 7 9 6 6 3 3 3 2 3 2 2	119	195	3003
f ⁷	Gd ³⁺	² (SPDF G HIKLMNOQ) ⁴ (SPDFGHIKLMN) ⁶ (SPDFGHI) ⁸ S 2 5 7 1 0 1 0 9 9 7 5 4 2 2 2 6 5 7 5 5 3 3	119	327	3432

3.1.3 Luminescência de íons TR^{3+}

Os íons TR^{3+} podem ser divididos em quatro grupos, em função de suas propriedades luminescentes [10], dos quais são formados por:

- Sc^{3+} ($3d^0$), Y^{3+} ($4d^0$), La^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$). Esses íons não exibem luminescência por não apresentarem elétrons opticamente ativos; são íons que apresentam configuração com subcamada 4f cheia ou vazia.
- Gd^{3+} ($4f^7$). Por apresentar a subcamada $4f^7$ semipreenchida e, por isso, mais estável, seu primeiro nível excitado, $^6\text{P}_{7/2}$, apresenta energia cerca de 32000 cm^{-1} (312 nm) acima de seu nível fundamental, $^8\text{S}_{7/2}$, fazendo com que este íon apresente luminescência apenas na região do ultravioleta.
- Sm^{3+} ($4f^5$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{3+} ($4f^8$) e Dy^{3+} ($4f^9$). A diferença de energia entre os níveis eletrônicos excitados e fundamentais destes íons corresponde à energia da radiação visível, podendo assim apresentar luminescência na faixa do visível.
- Ce^{3+} ($4f^1$), Pr^{3+} ($4f^2$), Nd^{3+} ($4f^3$), Ho^{3+} ($4f^{10}$), Er^{3+} ($4f^{11}$), Tm^{3+} ($4f^{12}$) e Yb^{3+} ($4f^{13}$). Seus complexos apresentam fraca luminescência, pois as pequenas diferenças de energia entre seus níveis eletrônicos favorecem processos de decaimentos não-radiativos através de acoplamentos com os modos vibracionais dos ligantes.

Os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são aqueles que estão dentre os íons TR^{3+} que apresentam as mais intensas luminescências na região do visível. Devido ao fato de o principal nível emissor do íon Eu^{3+} , o nível $^5\text{D}_0$, não ser degenerado, interpretações dos desdobramentos de suas bandas de emissão em função do ambiente químico são mais encontradas na literatura do que para os complexos de térbio [11,12].

No caso do íon Eu^{3+} , a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ envolve dois níveis não degenerados, apresentando um único pico não desdobrado. Se esta transição é observada, é possível inferir que o íon Eu^{3+} está contido em um sítio cuja simetria pertence aos grupos pontuais S_n , C_n , C_{nh} ou C_{nv} . A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} ,

por ser permitida por mecanismo de dipolo magnético é utilizada como referência na análise de dados espectrais de complexos com Eu^{3+} , pois a sua intensidade varia pouco em função do ambiente químico. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresenta caráter hipersensível, podendo variar sua intensidade em até 200 vezes em função da simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Em contrapartida, esta transição é proibida pela regra de Laporte para sistemas com centro de inversão.

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$, por serem proibidas, apresentam baixas intensidades quando observadas. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ normalmente é observada e apresenta uma considerável sensibilidade ao ambiente químico, embora menor que a apresentada pela transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Em comparação com o Eu^{3+} , o íon Tb^{3+} apresenta uma maior diferença de energia entre o nível emissor de mais baixa energia $^5\text{D}_4$ e os níveis fundamentais $^7\text{F}_{0-6}$. Isto diminui a probabilidade de transição não-radiativa através de acoplamento com modos vibracionais intermediários. Como o nível emissor $^5\text{D}_4$ apresenta degenerescência (pode desdobrar-se em até nove subníveis), as bandas de emissão $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ apresentam um maior número de picos em comparação com as bandas observadas nos espectros de Eu^{3+} . Isto dificulta a interpretação da estrutura de seus níveis de energia a partir dos desdobramentos de suas bandas de emissão. A transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, na faixa espectral de 545 a 555 cm^{-1} , é freqüentemente a mais intensa, sendo a responsável pela emissão de cor verde característica deste íon. As bandas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ normalmente apresentam baixa intensidade.

O íon Gd^{3+} é especialmente utilizado no estudo de complexos, por não apresentar emissões de energia menor que 32.000 cm^{-1} . É utilizado como “branco” no estudo das propriedades luminescentes de complexos com outros íons TR^{3+} . Complexos com o íon Gd^{3+} dificilmente apresentam transferência de energia ligante-íon Gd^{3+} , pois as energias dos estados excitados dos ligantes normalmente se encontram abaixo do nível emissor de menor energia $^6\text{P}_{7/2}$; desta forma, os complexos de Gd^{3+} são utilizados para estudar as propriedades luminescentes dos ligantes através de suas bandas de excitação e emissão. A proximidade entre os raios iônicos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} em relação ao íon Gd^{3+} o torna um bom mimetizador desses íons. Complexos com Gd^{3+} podem ainda ser dopados com Eu^{3+} e/ou Tb^{3+} com o intuito de aumentar a razão molar ligante: íon emissor, intensificando assim a emissão do dopante.

As principais interações que governam as estruturas dos níveis de energia dos íons TR^{3+} são principalmente a intrínseca ao íon livre (H_{IL}) e a perturbação do campo ligante (H_{CL}), que apresenta pequena amplitude. O hamiltoniano total de um íon TR^{3+} é dado por (3.2)

$$H_{tot} = H_{IL} + H_{CL} \quad (3.2)$$

onde $H_{IL} = H_{conf} + H_{re} + H_{so}$ e H_{conf} corresponde à energia da configuração, H_{re} à energia relativa à repulsão intereletrônica, H_{so} provem da interação spin-órbita e H_{CL} é oriundo do campo ligante. A interação dos elétrons 4f com o ambiente químico, apesar de fraca, é responsável pelo desdobramento dos subníveis $2S+1L_{J(MJ)}$ em função da simetria ao redor do íon [13]. O termo H_{CL} é descrito na forma de operadores tensoriais de Racah [13 – 17].

As transições intraconfiguracionais 4f-4f dos íons TR^{3+} são proibidas por mecanismo de dipolo elétrico (regra de Laporte), pois apresentam $\Delta l=0$. Apesar disso, se a simetria ao redor do íon TR^{3+} não apresenta centro de inversão, estas transições são observadas graças a relaxações da regra de seleção de paridade devido a outros mecanismos, como misturas com paridades opostas, acoplamentos vibrônico etc. [13]. Por outro lado, se o íon TR^{3+} está inserido em um sítio que apresenta centro de inversão, a regra de Laporte não é relaxada, e as transições 4f-4f permanecem estritamente proibidas por este mecanismo.

A influência do mecanismo de dipolo elétrico forçado sobre a luminescência dos íons TR^{3+} foi descrito simultaneamente por Judd [18] e Ofelt [19] em 1962. Dois anos mais tarde, Jörgensen e Judd [20] estudaram o efeito do mecanismo de acoplamento dinâmico sobre a intensidade das transições hipersensíveis.

Perturbações de natureza elétrica e magnética provocadas pelo ambiente químico sobre o íon TR^{3+} , como o mecanismo de acoplamento dinâmico, favorecem a relaxação das regras de seleção, intensificando as emissões das transições 4f-4f.

3.1.4 Efeito Antena

Em 1942, Weissman [21] observou que o íon Eu^{3+} , em complexos com ligantes orgânicos, apresenta uma emissão bem mais intensa quando o sistema é

excitado na transição do ligante. Nestes sistemas a energia absorvida pelo ligante é transferida ao íon Eu^{3+} , e a emissão apresentada é característica das transições 4f-4f do íon terra rara. A intensificação da emissão do íon Eu^{3+} se deve principalmente a dois fatores:

- As regras de transição são mais relaxadas em sistemas deste tipo, graças ao aumento das contribuições, por exemplo, de tipo acoplamento dinâmico;
- Os níveis emissores $^5\text{D}_J$ do íon Eu^{3+} são melhores populados por transferência de energia do que por irradiação direta, pois o ligante é mais eficientemente excitado que o íon TR^{3+} .

Na literatura [22 – 26] são propostos alguns mecanismos para o processo de transferência de energia intramolecular (Figura 3.6). Partindo das observações de que o ligante é excitado pela radiação incidente e que o íon TR^{3+} emite radiativamente esta energia, os mecanismos propostos visam elucidar as etapas intermediárias. Portanto, o processo de transferência de energia nos complexos de terras raras ocorre de três maneiras:

- O estado excitado S_1 do ligante transfere energia não-radiativa para um estado excitado $|4\rangle$ de maior energia do íon TR^{3+} , que decai não radiativamente populando o estado emissor de menor energia $|2\rangle$, que então decai radiativamente para o estado fundamental (Figura 3.6a);
- O estado excitado S_1 do ligante transfere energia não-radiativamente para um estado excitado $|4\rangle$ de maior energia do íon TR^{3+} , que retro-transfere energia (transfere energia metal-ligante) para o estado tripelto de menor energia do ligante T_1 , o qual transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ de mais baixas energias do íon TR^{3+} , que então decaem radiativamente para o estado fundamental (Figura 3.6b);
- O estado excitado S_1 do ligante decai não radiativamente para o estado excitado de menor energia, T_1 (cruzamento intersistema), que por sua vez transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ de mais baixas energias do íon TR^{3+} , que então decaem radiativamente para o estado fundamental (Figura 3.6c).

Figura 3.6 - Mecanismos de transferência de energia em complexos com íons TR^{3+} .

Experimentalmente, constata-se que o mecanismo da Figura 3.6c é o mais comumente encontrado em compostos de coordenação com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} [27, 28]. No entanto, certas moléculas apresentam luminescência oriunda de estados excitados singletos S_n , [29], de modo que o mecanismo da Figura 3.6a é predominante para alguns sistemas contendo íons TR^{3+} [30].

Desde a década de 40, a transferência de energia intramolecular ligante-metal em complexos contendo íons TR^{3+} tem sido estudada com maior profundidade, o que se expressa pelo desenvolvimento recente de compostos com alta intensidade luminescente, dentre os quais se destacam os complexos β -dicetonatos de európio [10], [31, 32]. Outro exemplo são os complexos carboxilatos com o íon Tb^{3+} , que normalmente apresentam alta intensidade luminescente entre outros fatores graças à posição da energia do estado tripleto do ligante [33, 34].

3.1.5 Aplicações dos íons TR^{3+}

O consumo mundial de terras raras cresceu rapidamente nas últimas décadas, assim como o número e a extensão de suas aplicações [35]. O constante desenvolvimento de técnicas de purificação de TR tem contribuído para diminuição de seu preço, incentivando a demanda por seus compostos.

Ligas à base de Nd-Fe-B e Sm-Co geram campos magnéticos muito mais intensos que os gerados por ímãs comuns, são largamente aplicados em relógios, caixas acústicas, motores, geradores elétricos e equipamentos para ressonância magnética nuclear, nos quais complexos macrocíclicos de Gd^{3+} são utilizados como agentes para contraste [36]. Os óxidos, sais e complexos de terras raras (Sr^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Nd^{3+} , Th^{3+} e Lu^{3+}) são aplicados na área de catálise, especificamente no craqueamento do petróleo, em catalisadores de automóveis [37] e em catálise homogênea [38] (em catálise heterogênea, líquidos iônicos ainda são mais eficazes)[39]. Em ligas metálicas, Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd, Tb e Er são utilizados na fabricação de aço, pedra de isqueiro e ligas resistentes à oxidação e ao calor [40, 41].

Os íons terras raras trivalentes Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} são incorporados em vidros e cristais para fabricação de lasers na região do visível e do infravermelho; lasers de neodímio, hólmio e érbio são aplicados em fibras óticas [42]. Algumas matrizes cerâmicas contendo os íons Y^{3+} , La^{3+} e Gd^{3+} dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} apresentam propriedades supercondutoras [43, 44].

Em lâmpadas fluorescentes e em cinescópios de TV, a emissão vermelha é proveniente de Y_2O_3 ou um aluminato dopado com Eu^{3+} , a emissão verde provém de um borato ou aluminato dopados com Ce^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} [35].

Complexos e nanopartículas luminescentes de TR^{3+} são utilizados para fluoroimunoensaios no diagnóstico e identificação de doenças como AIDS, malária e tuberculose. O material luminescente pode ser encapsulado em nanopartículas de sílica que, através da propriedade fotoluminescente do composto de TR^{3+} , permite conhecer a extensão e o tipo de inflamação em tecidos específicos [45]. Estas nanopartículas também podem ser utilizadas para transportar anticorpos, auxiliando na localização de doenças como câncer [46]. Além disso, ensaios luminescentes resolvidos no tempo também vêm sendo desenvolvidos com estes objetivos [47].

Dispositivos eletroluminescentes à base de complexos com íons TR^{3+} vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se obter telas gráficas (*displays*) de cores mais puras [48, 49] visando obter uma variedade maior de cores a partir das emissões de dois ou três compostos que apresentem luminescência nas cores primárias vermelho, verde e azul [32]. Uma vez que suas emissões apresentam caráter monocromático, as cores emitidas são mais puras. Utilizando-se de um diagrama de cromaticidade padronizado pela comissão internacional de iluminação (*CIE - Commission Internationale de l'Eclairage*) é possível verificar a pureza das cores emitidas em função das coordenadas de cores para a emissão de um determinado composto. Quanto mais próxima da borda do diagrama estiver localizada a emissão do composto, maior será o caráter monocromático da emissão.

A triboluminescência é a emissão de luz provocada pela quebra ou fricção de um cristal [50]. A triboluminescência de certos complexos TR^{3+} tem sido reportada [32, 51], e teorias buscam correlacioná-la com a simetria ou outra característica do cristal [52, 53, 54], como com a presença ou ausência de centro de inversão.

O desenvolvimento de compostos fotoluminescentes à base de íons TR^{3+} é fortemente impulsionado pelas suas aplicações como marcadores ópticos [55] ou como sondas espectroscópicas [56]. Como exemplo, são as cédulas de 50,00 euros as quais apresentam, sob radiação ultravioleta, luminescência vermelha proveniente de complexos de Eu^{3+} adicionados para inibir falsificações. Os avanços no estudo destes compostos têm permitido cada vez mais criar mecanismos e desenvolver teorias sobre suas propriedades luminescentes, o que permite sintetizar compostos que apresentam alta luminescência [57, 58].

3.2 Considerações sobre Quelatos

O termo quelato, foi primeiramente utilizado em um artigo em 1920 [59] e é derivado da palavra de origem grego, chele, que significa grande garra ou pinça, da lagosta ou de outro crustáceo.

3.2.1 Quelação

É a formação ou a presença de ligações (ou outras interações atrativas) entre duas ou mais unidades locais de ligação dentro do mesmo ligante e um único átomo central [60]. A entidade molecular em que há a quelação (e as espécies químicas correspondentes) é chamada de quelato. Alguns ligantes têm apenas um par de elétrons doador e assim têm apenas um ponto de ligação com o metal, esses ligantes são classificados como monodentados. Os ligantes que possuem mais de um ponto de ligação são classificados como polidentados. Os ligantes que especificamente têm dois pontos de ligação são classificados como bidentados, os que possuem três, são classificados como tridentados e assim por diante [61].

Os ligantes polidentados podem produzir um quelato, complexo no qual um ligante forma um anel com o átomo metálico. Anéis de seis membros são favorecidos pela sua geometria ou pela deslocalização eletrônica através dos seus orbitais π . Por exemplo, as β -dicetonas bidentadas se coordenam sob a forma dos seus ânions enóis, formando estruturas com anéis de seis membros (Figura 3.7) [61].

Figura 3.7 – Estrutura de uma β -dicetona bidentada ligada ao átomo metálico

Como exemplos serão citados apenas dois β -dicetonas bidentados, o acac (acetilacetona) (Figura 3.8) e o tta (2-tenoiltrifluoracetona) (Figura 3.9), os quais serão utilizados neste trabalho.

Figura 3.8 – Estrutura do acac

Figura 3.9 – Estrutura do tta

3.2.2 Complexos de terras raras contendo β -Dicetonas

A modificação do ambiente químico ao redor dos íons TR^{3+} pode aumentar sua capacidade de absorção molar de energia, a eficiência da transferência de energia metal-ligante e reduzir os processos não radiativos que possam provocar a supressão da luminescência [10, 50]. Os íons TR^{3+} formam complexos com ligantes que apresentam bandas de absorção intensas e largas. Nestes sistemas, ocorre o "efeito antena", no qual a intensidade luminescente origina da transferência de energia intramolecular através do estado excitado do ligante para o nível de energia emissor do íon terra rara.

Várias β -dicetonas apresentam elevada absortividade molar e o estado tripleto (T) localizado logo acima do estado emissor dos íons TR^{3+} . Consideram-se ainda a distribuição de carga no anel do quelato, a estrutura espacial e a hidrofobicidade do ligante coordenado para determinar a eficiência da transferência de energia entre a β -dicetona e o íon TR^{3+} [10]. Tais propriedades têm resultado em compostos de elevada luminescência em virtude da transferência de energia eficiente entre os estados tripletos da β -dicetona para o nível emissor dos íons TR [50, 51].

3.3 Considerações sobre éteres coroas

Éteres coroas são compostos químicos macrocíclicos, os quais são constituídos por um anel contendo vários grupos formados por éteres. O termo “coroa” é devido à semelhança entre a estrutura do éter coroa ligado a um cátion e uma coroa a qual esteja assentada a uma cabeça. A Figura 3.10 ilustra algumas estruturas de éteres coroas [62].

Figura 3.10 – Estruturas dos éteres coroas: 12coroa4, 15coroa5, 18coroa6 e dibenzo 18coroa6

Os éteres coroas prendem fortemente certos cátions de acordo com suas formações cíclicas, formando então complexos. Os átomos de oxigênio estão bem situados para coordenar com um cátion localizado no interior do anel, enquanto que o exterior do anel é hidrofóbico. Os cátions resultantes freqüentemente formam sais que são solúveis em solventes apolares e por esta razão os éteres coroas são úteis na catálise de transferência de fase. Como foi dito anteriormente, o sítio do poliéter influencia a afinidade do éter coroa para vários cátions. Por exemplo: o éter coroa 18coroa6 (18C6), tem alta afinidade para o cátion potássio; 15coroa5 (15C5) afinidade para o cátion sódio e 12coroa4 (12C4) afinidade para o cátion lítio.

Moléculas cíclicas e macrocíclicas sempre fascinaram os químicos e desde o reconhecimento da estrutura em anel do benzeno por August Kekulé Von Stradonitz, cientistas em química orgânica dedicaram-se então em entender estruturas macrocíclicas naturais assim como sintetizar novas outras. No entanto, a curiosidade em se utilizar macrocíclicos na complexação de íons metálicos é um campo relativamente novo, dando-se no início do século 20. Foi somente em 1967 que foi publicado o primeiro trabalho sobre a síntese de éteres coroas [62] por Charles J. Pedersen, pesquisador da Dupont Chemical Company nos Estados

Unidos da América e que também dividiu o prêmio Nobel de química em 1987 pela descoberta de rotas na síntese e propriedades de ligações de éteres coroas.

Ele tentava sintetizar o 2-(o-hidroxifenóxi) etil éter a partir da reação do 1,5-dicloro-3-oxapentano com sal de sódio de catecol, obteve, como subproduto uma pequena quantidade de cristais brancos fibrosos. Tais cristais foram identificados como sendo o 2,3,11,12-dibenzo 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctado-deca-2,11-dieno, atualmente conhecido como dibenzo18coroa6 o qual será utilizado neste trabalho. O significado de dibenzo é que existem dois benzenos ligados ao anel, enquanto que 18 simboliza o número de átomos no anel e 6 é o número de átomos de oxigênio, os quais são os átomos doadores.

3.4 Considerações sobre o polímero PMMA (polimetilmetacrilato)

Também conhecido como poli (metil – 2 – metilpropenoato). É um material termoplástico rígido e transparente. É também chamado de “vidro acrílico”, termo este utilizado para denominar a sua alta transparência [63]. O PMMA faz parte da classe dos polímeros acrílicos, derivados do ácido acrílico $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$ e metacrílico $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OH}$. Desenvolvido em diferentes laboratórios do mundo no ano de 1928, surgiu no mercado em 1933 através da empresa alemã Rohm and Haas (GmbH & Co. KG) [64].

Um dos fatos que contribuiu para a popularização do PMMA foi justamente por ser termoplástico, com reciclagem viável em termos econômicos. Isto porque os polímeros termofixos, diferente dos termoplásticos, só têm reciclagem possível por meios químicos e a um custo altíssimo. O PMMA é geralmente considerado um material moderno e de alta qualidade no mercado de plásticos, por sua leveza, alta resistência e sua facilidade em adquirir formas, devido as suas principais propriedades [64 – 66].

3.4.1 Propriedades ópticas

O PMMA apresenta excepcional transparência com transmissão de luz visível em 92%. Os valores de opacidade (medido por luz transmitida ao passar por um corpo-de-prova a um ângulo de $2,5^\circ$ em relação à média do feixe) variam de 1 a 3%. O índice de refração tem valor de 1,49. Uma limitação da utilização do PMMA em aplicações ópticas é quanto à resistência à abrasão quando

comparado ao vidro, mas em relação aos outros termoplásticos transparentes é o que tem maior resistência.

3.4.2 Propriedades de resistência ao intemperismo

Quando exposto a aplicações externas apresenta mudanças insignificantes na cor, propriedades físicas e mecânicas, ao contrário do PS (poliestireno). O PMMA por apresentar boa resistência a raios ultravioletas é utilizado em câmeras de bronzamento artificial como chapas que ficam expostas por longo período de tempo a esta irradiação de alta energia.

3.4.3 Propriedades térmicas

O PMMA tem uma faixa de temperatura de distorção térmica entre 74 e 106 °C, com temperatura típica de trabalho contínuo próxima de 85 °C. O PMMA apresenta o coeficiente de expansão térmica em torno de $65 \cdot 10^{-6} \text{ m/}^\circ\text{C}$ que é muito maior que o dos metais.

3.4.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do PMMA podem ser consideradas suficientemente elevadas quando as cargas são aplicadas em um curto espaço de tempo, ou seja, elevados esforços podem ser suportados por curtos períodos de tempo. Entretanto para tempos maiores os esforços em tração devem ser limitados a um valor de tensão próximo de 10 MPa.

Por apresentar propriedades adequadas na utilização em dispositivos ópticos, suas propriedades sempre são comparadas ao vidro e possui as seguintes diferenças (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 – Comparação entre as principais propriedades do polímero PMMA e o vidro.

Propriedade	PMMA	Vidro Comum
Composição	$(C_5O_2H_8)_n$	SiO_2
Densidade	1150 – 1190 kg/m ³	2400 – 2800 kg/m ³
Dureza	Macio	Duro
Rigidez	Não se desfragmenta ao impacto	Frágil e quebradiço
Temperatura de processamento	240 – 250 °C	Acima de 500 °C
Radiação UV (< 300 nm)	Transparente	Filtra a UV

Quando comparado os polímeros PMMA e poliestireno (PS) observa-se que o PMMA apresenta maior ponto de amolecimento, maior resistência ao impacto e melhor resistência a intempéries. É muito empregado em processos de injeção e extrusão de chapas e perfis [65].

3.5 Considerações sobre o polímero PHB (poli-3-hidroxibutirato)

A ênfase ao meio-ambiente no século XXI tem aumentado substancialmente em todos os seguimentos da sociedade. Em particular, na área da química, uma das maiores preocupações é relativa aos rejeitos não degradáveis, como polímeros derivados de petróleo. Conseqüentemente, existe uma tendência mundial na substituição desses polímeros sintéticos convencionais pelos chamados biopolímeros que são polímeros biodegradáveis ou biocompatíveis [67].

Os polímeros biodegradáveis mais conhecidos e promissores atualmente são o PHB (Polihidroxibutirato) e o PHBHV (Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato), da família dos Polihidroxialcanoatos (PHA). Os PHAs são polímeros naturais sintetizados por uma grande variedade de microorganismos, tendo sua estrutura química composta basicamente por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. O PHB é um PHA de cadeia curta, como mostrado na Figura 3.11, porém os PHAs podem ter cadeias médias, ou longas apresentando ou não uma ligação dupla

entre carbonos (C=C) no radical R como, por exemplo, no PHU (Polihidroxiundecenoato) ou PHPV [Poli (–3–hidroxi–5–fenilvalerato)]. O polímero PHB apresenta-se como um poliéster linear saturado, totalmente biodegradável, que se comporta como um termoplástico convencional [68].

Figura 3.11 – Fórmula estrutural da unidade repetida no PHB

Os PHAs são produzidos em muitas bactérias como uma maneira de armazenar dentro da célula, carbono e energia. As plantas modificadas geneticamente para produção de PHB como a batata (*Solanum tuberosum*) e o tabaco (*Nicotiana tabacum*), podem fornecer outros meios de produzir este polímero. O PHB pode ser usado na fabricação de embalagens para produtos de limpeza, higiene, cosméticos e produtos farmacêuticos, etc. Além disso, por ser biocompatível, é facilmente absorvido pelo organismo humano, pode ser empregado na área médica–farmacêutica, prestando-se à fabricação de fios de sutura, próteses ósseas e cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea [69].

Em 1925, Maurice Lemoigne observou a presença de grânulos refratários no interior de células da bactéria *Bacillus Megaterium*, que eram solúveis em clorofórmio e que posteriormente foi identificado como PHB. O interesse pelo PHB só aumentou após a década de 50, quando foram realizados estudos sobre as propriedades físicas e químicas do PHB. Já na década de 60 a empresa W. R. Grace Co., nos EUA, iniciou a produção comercial do polímero. Nas décadas de 70 e 80, a ICI (Imperial Chemical Industry) e sua divisão Zeneca produziram PHB e seu copolímero PHB–HV. No Brasil, no início da década de 90, o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), junto com a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Cana de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo), iniciaram a

produção de PHB a partir de uma bactéria encontrada no bagaço da cana de açúcar [67].

O PHB é insolúvel em água e solúvel em alguns solventes apolares como o clorofórmio. Ele é um material semicristalino com alta cristalinidade, o que dificulta seu processamento e o torna extremamente quebradiço, limitando seu uso como plástico comercial. A taxa de degradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material assim como sua morfologia [70]. As principais razões que tornam o PHB quebradiço são:

A cristalização secundária que ocorre durante o armazenamento à temperatura ambiente forma novas lamelas na fase amorfa; ele possui baixa densidade de nucleação, formando grandes esferulitos que provocam rachaduras interesferulíticas, deteriorando as propriedades mecânicas e o PHB possui temperatura de transição vítrea baixa, e próxima à temperatura ambiente. Algumas das propriedades físico-químicas e mecânicas do PHB são: temperatura de fusão (175 °C); cristalinidade (80 %); massa molecular ($\sim 5 \cdot 10^5$); temperatura de transição vítrea ($T_g = 4$ °C); densidade (1,25 kg/m³); tensão de ruptura (40 MPa) [68 - 70].

3.6 Considerações Sobre o Urânio

É o quarto elemento químico da série dos actínídeos, com símbolo (U) e apresenta o número atômico 92. É um metal de cor branco-níquel, maleável, dúctil e menos dúctil que o aço. Foi descoberto por Martin Heinrich Klaproth, na Alemanha, em 1789[71], sendo seu nome uma homenagem ao planeta Urano, descoberto em 1781. Ele caracterizou o sal uranilo como cloreto, nitrato, sulfato, etc, e obteve UO₂ marrom, por forte redução por hidrogênio e calor. O UO₂ era considerado um elemento quase metálico (como o telúrio) até Eugene-Melchiot Peligot preparar o anidro verde UCl₄ aquecendo a mistura de óxido e carbono finamente dividido em um fluxo de cloro. A redução do UCl₄ com sódio metálico fornece um pó preto e metálico[72].

Sua radioatividade foi descoberta acidentalmente por Henri Becquerel em 1896, quando ele tentava mostrar uma relação entre os raios-X e a fosforescência dos sais de urânio, colocando uma quantidade destes sais em cima de uma chapa fotográfica envolvida em papel preto, exposta à luz solar.

Quando a chapa fotográfica foi revelada, mostrou evidências de que os raios emitidos pelos sais de urânio tinham atravessado o papel preto. Ao que se preparava para continuar a experiência em um outro dia, notou uma imagem intensa na placa, mesmo estando o material sendo privado por alguns dias do contato com a radiação solar. Repetiu, então, a experiência com ausência total da luz e obteve os mesmos resultados, provando assim que a radiação emitida pelos sais de urânio não dependia da sua exposição à luz solar.

A principal ocorrência do urânio na natureza é na forma de uraninita ou pechblenda (Figura 3.12), assim chamada quando apresenta uma forma mais brilhante. Também pode ser achado na autunita (fosfato de urânio e cálcio hidratado), na carnotita (uranovanadato de potássio e sódio) na torbenita (fosfato de urânio e cobre hidratado) e na zeunerita (arseniato de cobre e urânio hidratado) [73].

Figura 3.12 – pechblenda (fonte: <http://www.cdcc.sc.usp.br/elementos/uranio.html>)

As principais reservas mundias se encontram nos Estados Unidos, Canadá, Cazaquistão, Austrália, África do Sul, Brasil e Namíbia, representadas na Figura 3.13. Segundo dados da INB (Indústrias Nucleares do Brasil S. A.), o Brasil possui atualmente a 6ª maior reserva mundial e apenas 25% do território brasileiro foi objeto de prospecção. As duas principais reservas são a de Caetité (Bahia) e Santa Quitéria (Ceará). O Brasil não aparece na lista dos maiores produtores mundiais, representada na Figura 3.14.

Figura 3.13 – Reservas mundias de urânio (fonte: INB)

Figura 3.14 - Produção mundial de urânio (fonte: INB)

Todos os isótopos são radioativos, por isso são chamados também de radioisótopos e/ou radionuclídeos. Seis isótopos apresentam meia-vida na ordem de anos: ^{232}U (72 a), ^{233}U ($1,585 \times 10^5$ a), ^{234}U ($2,44 \times 10^5$ a), ^{235}U ($1,038 \times 10^8$ a), ^{236}U ($2,3416 \times 10^7$ a) e ^{238}U ($4,47 \times 10^9$ a). A ocorrência natural dos radionuclídeos do urânio é: ^{234}U (0,005 %), ^{235}U (0,72 %) e ^{238}U (99,276 %).

Ocorre nos estados de oxidação +III, +IV, +V e +VI, sendo os compostos de U(VI) e U(IV) os de maior importância [74]. Em solução, os estados tri, tetra e hexavalentes apresentam, respectivamente, as cores: vermelho, verde e amarelo. O estado pentavalente não é estável em solução.

3.6.1 Propriedades do íon uranilo (UO_2^{2+})

O íon divalente uranilo (UO_2^{2+}), é constituído de um átomo de urânio ligado a dois átomos de oxigênio [75]. É o mais comumente encontrado na química aquosa do urânio. Este íon pode ser considerado como produto intermediário da hidrólise:

Apesar de ser um produto intermediário, é altamente estável, sendo que a química do U(VI) é quase exclusivamente dominada por esse cátion. O nível eletrônico fundamental é um singleto, pois todos os elétrons se encontram emparelhados. Para formar estados de maior energia, um dos elétrons ligantes é transferido para os orbitais 5f não-ligantes do urânio [76-78]. O primeiro estado eletrônico excitado está aproximadamente 20.000 cm^{-1} acima do estado singleto fundamental.

Tanto sais cristalinos quanto vidros contendo uranilo, freqüentemente apresentam forte luminescência amarelo-esverdeada e esta foi primeiramente observada por Brewster em 1833[79,80], intrínseca ao íon. O deslocamento entre as bandas do espectro de absorção e de emissão no amarelo e tendo uma banda estreita no verde comum aos dois, formam a base da lei formulada por Stokes em 1852. Tanto o espectro de absorção quanto o de emissão consistem em progressões aproximadamente eqüidistantes, que foram depois comparadas com os espectros vibracionais de moléculas diatômicas (tendo apenas uma freqüência vibracional característica para cada estado eletrônico).

Na estrutura cristalina, o UO_2^{2+} é linear com curtas distâncias U-O de 1,7 Å a 1,8 Å, ao passo que ligações com moléculas de água e íons que contém oxigênio (como o nitrato) no plano equatorial tipicamente possuem ligações U-O aproximadamente 0,7 Å maiores. Desvios na linearidade de 180° causados por simetria do cristal são maiores que 5° em apenas uma pequena parcela de compostos. O desvio máximo registrado foi 19° ($\text{U-O-U} = 161^\circ$) em $\text{UO}_2(\text{Cl}_4)_2$ [81]. A entidade linear é extraordinariamente estável tanto termodinamicamente [82] quanto cineticamente [83].

O número mais freqüente de átomos vizinhos no plano equatorial é 6, mas também podem ocorrer os números 5 ou 4.

Os estudos espectroscópicos sobre este íon foram inicialmente investigados por Brewster, em meados do século XIX. O principal foco desses estudos era determinar sua estrutura molecular e as interações entre o íon uranilo e seus ligantes.

3.6.1.1 Propriedades eletrônicas do íon uranilo

Particularmente o UO_2^{2+} e os íons actinilos, são espécies extensivamente estudadas por causa da sua importância na química dos elementos do bloco 5f e também pela complexidade das suas ligações [84]. Essas moléculas são análogas ao CO_2 com configuração $\sigma_g^2 \pi_g^4 \sigma_u^2 \pi_u^4$. Entretanto, diferente do CO_2 , os orbitais ligantes do átomo central são orbitais d e f, e as camadas fechadas inferiores 6s e 6p precisam ser consideradas semi-ativas. A ocupação dos orbitais 6p é menor que 6, e este “buraco 6p” cria uma importante contribuição para o gradiente de campo elétrico no núcleo do U [85].

O mais recente dos estudos [85] fornece uma explicação que envolve os orbitais 6p. Excluindo-os dos cálculos, obtêm-se geometrias lineares. A explicação está centrada nas tendências de vibração dos dois mais altos orbitais moleculares ocupados (HOMO) que estão na simetria π_u e σ_u . O envolvimento do orbital 6p, sendo “empurrado por baixo” pelos orbitais 2s do O, é necessário para obter o forte caráter 5f no HOMO para reduzir as tendências de vibrar e linearizar a repulsão 2p-6U. O efeito do tamanho da ligação é também importante, ou seja, para tamanhos de ligação curtos, todos os íons uranilo são lineares.

3.6.1.2 Luminescência do Íon Uranilo

Foi iniciado em 1925 por Dieke e van Heel a análise do espectro do íon uranilo sob a ótica da teoria de Bohr [86]. Eles determinaram que o espaçamento diferente nas bandas do espectro de absorção e de emissão indica uma diferença na frequência vibracional do grupo UO_2^{2+} antes e depois da excitação eletrônica.

A menor frequência no íon eletronicamente excitado (600-700 cm^{-1} contra 800-850 cm^{-1} no íon no estado fundamental) indica relaxamento de ligação. O espaço relativamente constante das diversas bandas do grupo indica que a

ligação é quase elástica e a vibração, quase harmônica, tanto no estado excitado quanto no estado fundamental.

Em 1939, Moerman e Kraak, determinaram que as fortes bandas de absorção do UO_2^{2+} correspondem a transições do estado fundamental não-vibracional para o estado eletronicamente excitado com um quantum vibracional e viram nessa relação à confirmação de que distância U–O é mais larga no estado excitado. Eles também notaram a ausência da banda em fluorescência a 91K

O grupo linear UO_2^{2+} possui 3 vibrações de ligação fundamentais [87], representado na Figura 3.15.

Figura 3.15 - Vibrações fundamentais do íon uranilo

δ_b é uma deformação degenerada, ou seja, pode ocorrer em dois planos perpendiculares, portanto, esta deformação deve desdobrar-se em dois componentes quando o íon é submetido a um campo de força externo. A excitação da vibração simétrica v_s não apresenta alteração do momento de dipolo associado e, portanto, deve estar ausente do espectro de absorção no infravermelho. Porém, as três vibrações são permitidas se combinadas com alterações na estrutura eletrônica.

Entretanto, essas previsões não são confirmadas experimentalmente. A frequência 860 cm^{-1} , atribuída a v_s no modelo linear aparece no espectro de absorção. A explicação está em que a regra de exclusão para o infravermelho é

estritamente válida para moléculas livres, enquanto o que é observado experimentalmente é o espectro do íon uranilo no campo elétrico de ânions, outros ligantes ou solventes. Nessas condições, transições “proibidas” não são impossíveis, apesar de continuarem comparativamente improváveis e pode-se esperar que este gere linhas mais fracas do que aquelas devidas a transições permitidas.

A existência de duas frequências fundamentais, ν_s e ν_a , de aproximadamente mesma magnitude, poderia levar a um espectro de grande complexidade, porém, o que se observa é que os espectros de absorção e de fluorescência dos compostos de uranilo aparentam ser bastante simples, consistindo de uma série de grupos de bandas aproximadamente equidistantes. Isso indica que apenas um tipo de vibração é tão fortemente acoplado com as transições eletrônicas que vários quanta dessa vibração podem ser excitados em conjunção com essa transição.

Comparando com o princípio de Franck-Condon, esta vibração acima referida deve ser a vibração simétrica ν_s . De acordo com as afirmações mencionadas anteriormente, a transição eletrônica ocorre de forma tão rápida que o núcleo fica em posição e com velocidade próxima àquelas que tinham antes da transição. Caso a molécula no novo estado eletrônico não pode ter as mesmas coordenadas sem alteração no número de quanta vibracional, a aquisição (ou perda) desse quanta seguirá a transição eletrônica. No caso da vibração simétrica no sistema linear O–U–O, essa alteração é esperada, porque a excitação eletrônica muda o comprimento da ligação U–O, e assim também a distância da mínima energia potencial U–O.

Caso a distância de equilíbrio é maior no estado eletronicamente excitado do que no estado fundamental, o átomo de oxigênio se encontrará, após a emissão de um quantum de luz fluorescente, muito separado do sistema e começará a vibrar como a uma mola, estirando e lançando.

A Equação (3.4) pode representar o espectro de fluorescência do íon uranilo:

$$\nu_{fl} = \nu_f - n_s \nu_s - n_a \nu_a - n_b \nu_b - \sum n_i \nu_i \quad (3.4)$$

Onde, ν_f é a transição eletrônica pura, ou “transição de ressonância”, e n_s ($s = 0$ a 8) é o número de quanta da vibração simétrica do estado excitado simultaneamente com a perda do quantum eletrônico, $h\nu_f$. Os coeficientes n_a e n_b são ou 0 ou 1. Os termos $\sum n_i \nu_i$ referem a vibrações dos ânions associados, moléculas de água ou do cristal como um todo, que também pode ser acoplado com a transição eletrônica.

3.7 Considerações sobre condutores, isolantes e semicondutores

Condutores são elementos que possuem elétrons livres em grande quantidade e o que caracteriza esses elementos como bons condutores é o fato de os elétrons na camada de valência estar fracamente ligados ao átomo, podendo ser facilmente deslocados do mesmo [88]. Consideremos, por exemplo, uma barra de cobre que possui um número extremamente elevado de átomos de cobre e apliquemos uma diferença de potencial entre os extremos dessa barra. Os elétrons da camada de valência de todos os átomos facilmente se deslocarão sob a ação do campo elétrico produzido pela diferença de potencial (d.d.p.) aplicada (Figura 3.16), originando-se uma corrente elétrica no material.

Figura 3.16 – Representação esquemática do deslocamento de cargas em uma barra de cobre sob a ação de uma d.d.p. aplicada nos extremos A e B.

Quanto maior o número de elétrons livres, maior será o fluxo de corrente e, conseqüentemente, maior será sua condutividade. Como podemos notar na ilustração, os elétrons livres são atraídos pelo pólo positivo da bateria, e quando um elétron muda de posição, deixa um vazio que poderá ser ocupado por outro elétron, estabelecendo dessa maneira a corrente elétrica. Há também a ação da

temperatura sobre a condutividade [89,90]. Quanto mais se aquece um condutor, mais energia se está fornecendo a ele e, conseqüentemente, mais elétrons movimentar-se-ão, ocorrendo choques e um movimento desordenado no interior do condutor, dificultando, portanto o movimento deles.

Como exemplo de condutores, podemos citar o ouro, a prata, o cobre e outros metais.

Os isolantes, por sua vez, possuem a banda proibida muito grande para mover os elétrons da camada de valência para a banda de condução, pois os elétrons nesses materiais encontram-se fortemente presos aos núcleos dos átomos, e mesmo quando aquecidos, uma quantidade muito pequena de elétrons torna-se livre dificultando o fluxo de corrente elétrica sob a ação de uma diferença de potencial. Como exemplo de isolantes, podemos citar a borracha, a mica e a porcelana.

Os materiais semicondutores são elementos que apresentam uma resistividade maior que a dos condutores e menor que a dos isolantes. Os semicondutores mais comuns são o silício (Si) e o germânio (Ge), que em estado puro apresentam-se sob a forma cristalina, significando que seus átomos acham-se dispostos uniformemente em configuração rígida, pois tanto o silício como o germânio possuem um total de quatro elétrons na camada de valência [88, 89, 90]. Cada átomo encontra-se unido a outros quatro átomos vizinhos por uma ligação covalente. Da forma como se apresenta esse semicondutor, ao aplicarmos uma tensão, não resultará uma corrente elétrica, pois os elétrons acham-se presos às ligações de valência, não havendo elétrons livres para a condução. Para que haja corrente, seria necessário romper as ligações covalentes mediante o fornecimento de energia suficiente para isso, como por exemplo, o calor. A propriedade física característica de um semicondutor é que sua condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura.

Em um semicondutor intrínseco, a separação energética entre as bandas é tão pequena que a energia térmica faz com que alguns elétrons passem para a banda de condução por distribuição de Fermi [91]. Esta ocupação da banda de condução produz buracos positivos, o equivalente a ausência de elétrons na banda inferior, fazendo com que o mesmo se comporte como um condutor.

Um semicondutor extrínseco é uma substância que é um semicondutor devido à presença de impurezas adicionadas intencionalmente chamado de dopagem. Podemos formar então semicondutores do tipo p e n. Semicondutores do tipo p são sólidos dopados com átomos que removem elétrons da banda valência e semicondutores do tipo n são sólidos dopados com átomos que fornecem elétrons para a banda de condução. De acordo com a Figura 3.17 [92], unindo um semicondutor do tipo p a um do tipo n de maneira a construir um cristal único, ou seja, junção na qual é mantida a continuidade da estrutura cristalina, este cristal será denominado de junção p-n ou diodo de junção. Assim, os níveis de Fermi nos materiais dopados diferentemente encontram-se em diferentes energias e os elétrons fluem da região tipo n (de maior potencial) para a de tipo p (de menor potencial) através da junção. Este processo continua enquanto existir uma diferença de potencial através da junção e isso faz com que uma corrente elétrica flui através dela, mas somente numa direção: da região tipo n para a de tipo p. Essa característica faz com que uma junção p-n forme a base de um diodo retificador de sinais elétricos, permitindo a passagem de corrente elétrica somente numa direção [92].

Figura 3.17 – Estrutura de bandas de uma junção p-n

Isto acontece porque o semicondutor do tipo n apresenta um grande número de elétrons (que são denominados portadores majoritários de carga, existindo também os portadores minoritários de carga que são os buracos) e o semicondutor do tipo p, um grande número de buracos (que são denominados

portadores majoritários de carga, existindo também os portadores minoritários de carga que são os elétrons). Logo ao formar a junção p-n, haverá o deslocamento de buracos de p para n e o deslocamento de elétrons de n para p. Com esses deslocamentos, a área em torno da junção p-n fica livre de portadores de carga (elétrons e buracos), devido à recombinação entre esses portadores e suas conseqüentes anulações e esta área é também chamada de região de depleção, pois, o acúmulo de íons positivos de n (íon positivo da impureza pentavalente, por exemplo, a qual é utilizada na dopagem do silício) e de íons negativos de p (íon negativo da impureza trivalente, por exemplo, a qual é utilizada na dopagem do silício) na junção, cria uma camada de carga espacial (c.c.e.) ou barreira de potencial, cujo campo elétrico E criado corresponde a uma diferença de potencial aproximadamente de 0,6V (V - volts) para o silício e 0,3V para o germânio [92,93]. A Figura 3.18 [93] ilustra a representação de uma junção p-n não polarizada ou sem a aplicação de uma d.d.p. o qual constitui o diodo de junção ou diodo retificador.

Figura 3.18 – Representação da junção p-n não polarizada

Vê-se aqui, como a eletrônica trata em termos práticos, a polarização reversa e a polarização direta do diodo, implicando no único sentido da corrente elétrica anteriormente explicada.

A polarização reversa consiste em ligarmos uma d.d.p. que pode ser uma bateria elétrica, por exemplo, em ligar o positivo da bateria no lado n do diodo e o negativo da bateria no lado p do diodo conforme a Figura 3.19 [94].

Figura 3.19 – Junção p-n do diodo com polarização reversa

Há um alargamento da c.c.e. ou barreira de potencial (campo elétrico interno E_{int} criado), com a aplicação da polarização externa (o qual produz campo elétrico externo E_{ext}), como já existe um campo elétrico E (E_{int}) e ao introduzirmos uma polarização reversa com a bateria (E_{ext}), tal campo elétrico E será aumentado de modo a impedir a circulação de portadores majoritários de carga por meio da junção p-n. Entretanto, teremos um aumento na corrente dos portadores minoritários que irá de n para p. A junção polarizada reversamente apresenta uma resistência elétrica na ordem de megaohm (ohm é a unidade de resistência elétrica), enquanto a corrente elétrica situa-se na ordem de nanoampère (ampère é a unidade de corrente elétrica).

A polarização direta consiste em ligarmos uma d.d.p. que pode ser uma bateria elétrica, por exemplo, em ligar o positivo da bateria no lado p do diodo e o negativo da bateria no lado n do diodo conforme a Figura 3.20 [95].

Figura 3.20 – Junção p-n do diodo com polarização direta

Agora, a junção p-n do diodo encontra-se polarizada diretamente e o campo elétrico da diferença de potencial (E_{ext}) acha-se em oposição ao campo elétrico E (E_{int}). Logo, haverá uma diminuição da largura da c.c.e. ou barreira de potencial diminuindo também a resistência elétrica da junção p-n na ordem de dezenas de ohms. A eletrônica convencionou [95,96] que a corrente elétrica (I) será o sentido em que os buracos (portadores positivos de carga) se deslocam de p para n, sendo que o sentido dos elétrons, como foi explicado anteriormente está no sentido de n para p.

Na Figura 3.21 [95,96], temos a simbologia utilizada pela eletrônica para designar um diodo retificador ou diodo de junção ou simplesmente, diodo.

Figura 3.21 – Representação do símbolo do diodo retificador ou simplesmente, diodo

Outro tipo de diodo importante também é o LED (do inglês: Light Emitting Diode) ou diodo emissor de luz cujo princípio de funcionamento é igual a um diodo com a diferença de que os materiais e níveis de dopagem adequados fazem com que as recombinações de cargas resultem na emissão de luz visível. A Figura 3.22 contém a imagem das três cores dos LEDs comumente utilizados pela indústria de equipamentos eletrônicos.

Figura 3.22 – Imagem típica do LED (fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/LED>)

3.7.1 Considerações sobre eletroluminescência em compostos orgânicos

Bernanose *et al.* [97] em 1953 publicou um artigo sobre a eletroluminescência, no qual descreve a emissão luminosa de compostos orgânicos sob a ação de campos elétricos utilizando alta tensão e corrente alternada.

Em 1963, M. Pope *et al.* [98] obteve pela 1ª vez a observação da eletroluminescência de compostos orgânicos utilizando corrente contínua ou corrente DC (do inglês: DC – Direct Current), cristais de antraceno e também cristais de antraceno dopados com tetraceno. Os dispositivos feitos em filme com esses cristais continham injetores de elétrons e injetores de buracos e o seu princípio de funcionamento era análogo ao do semicondutor inorgânico (semicondutor extrínseco como por exemplo o diodo de silício ou germânio). O eletrodo injetor de elétrons trabalhava com a tensão de 400 V DC e a EL (EL- eletroluminescência) era observada com tensões acima desses 400VDC tornando a aplicação desses dispositivos difícil na época, fazendo com que houvesse uma busca da melhoria das propriedades para que os mesmos pudessem trabalhar com tensões menores.

Finalmente em 1987 dois pesquisadores da Eastman Kodak, C. W. Tang e S. A. Van Slyke [99] publicaram um artigo sobre um dispositivo eletroluminescente feito com compostos orgânicos que realmente mostrou ser eficiente, pois esse dispositivo possuía brilho intenso e baixa tensão de trabalho, em torno de 10 V DC. Tal dispositivo era na verdade um diodo emissor de luz (LED), no qual foi utilizada uma nova estrutura de filme fino contendo camadas. Uma camada de injetor de elétrons e outra camada de injetor de buracos e o funcionamento era de tal forma que a recombinação de cargas e a emissão de luz ocorriam no meio da

camada orgânica. Foi utilizada a técnica de deposição térmica a vapor no vácuo de filmes finos, possibilitando controlar precisamente as espessuras dessas camadas construídas com pequenas moléculas dos compostos orgânicos empregados, contribuindo assim com a baixa tensão de trabalho. No artigo publicado os autores deram origem ao termo OLED (*OLED – Organic Light Emitting Diode*) ou diodo emissor de luz construído com compostos orgânicos, termo este que desde então vem sendo utilizado pela comunidade científica e pelas empresas que começaram a fabricá-lo.

3.7.2 Funcionamento do OLED

O OLED funciona parecido com o LED, enquanto o LED é constituído por semicondutores inorgânicos do tipo p e do tipo n, o OLED é constituído de materiais orgânicos os quais são chamados de CTB (Camada Transportadora de Buracos, equivalente a junção p do semicondutor inorgânico) e CTE (Camada Transportadora de Elétrons, equivalente a junção n do semicondutor inorgânico).

A Figura 3.23 ilustra a construção básica do OLED utilizando a técnica desenvolvida por Tang e Van Slyke [99], também chamado de SMOLED (*Small Molecule Organic Light Emitting Diode*) ou diodo emissor de luz construído com compostos orgânicos por pequenas moléculas depositadas.

Figura 3.23 – OLED (fonte: [http:// www.oled-display.net/how-works-the-oled-technology](http://www.oled-display.net/how-works-the-oled-technology))

Segundo Quirino [100] e Legnani [101], a eletroluminescência (EL) do OLED é obtida por excitação elétrica através dos buracos e dos elétrons transportados pelos eletrodos e o mecanismo da EL pode ser explicado pelo esquema apresentado na Figura 3.24 [100], na qual mostra resumidamente as principais etapas.

Ao se aplicar uma tensão externa entre os eletrodos, os buracos são injetados através do anodo e os elétrons são injetados através do catodo, formando pólarons (centros de emissão) positivos (p^+) e negativos (p^-) respectivamente (1 e 1' na Figura 3.24).

Os buracos são transportados através da camada CTB. O transporte se dá através dos orbitais ocupados de maior energia, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dessa camada, que é correspondente da banda de valência nos semicondutores. Em contrapartida, os elétrons são transportados através da camada CTE. O transporte de elétrons ocorrerá através dos orbitais desocupados de mais baixa energia, LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dessa camada, que é correspondente da banda de condução nos semicondutores (2 na Figura 3.24).

Os elétrons e buracos migram de camada em camada até se encontrarem na mesma região, conhecida como zona de recombinação, dando origem a um estado ligado neutro (quase-partícula), chamado éxciton. Em um dispositivo ideal, esses éxcitons devem ser formados na camada emissora ou camada eletroluminescente (CEL) (3 na Figura 3.24).

A energia de excitação proveniente dos éxcitons pode ser transferida para os estados moleculares excitados de singleto e de tripleto do composto EL. Em muitos trabalhos estes éxcitons são denominados éxcitons de singleto e éxcitons de tripleto respectivamente. A luz é produzida na maioria dos compostos orgânicos pelo rápido decaimento dos estados moleculares excitados de singleto do composto EL (4 na Figura 3.24).

Figura 3.24 – Esquematisação das etapas da eletroluminescência

A cor emitida dessa luz produzida depende da diferença de energia entre esses estados e o estado fundamental do composto EL. Uma parte da energia é normalmente perdida pelo decaimento não radiativo dos estados de tripleto, proveniente da transferência de energia dos éxcitons de tripleto. Existe, porém, um grande volume de pesquisas na tentativa de desenvolver compostos capazes de aproveitar a energia proveniente dos estados de tripleto (4' na Figura 3.24) seja para decaimentos radiativos mais lentos (fosforescência) seja para transferi-la para centros emissores, como o que acontece, por exemplo, nos compostos moleculares com terras raras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. ***Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity***. New York: HarperCollins College Publishers, 1993.
- [2] Wybourne, B. G. ***Spectroscopic Properties of Rare Earths***. New York: John Wiley & Sons, 1965.
- [3] Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R. ***Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences***. New York: Elsevier Science Publishers, 1989.
- [4] Nascimento, A. B. ***Algumas Considerações sobre Orbitais Atômicos e Teoria do Campo Cristalino***. João Pessoa: s.n., 1985, p.51-54.
- [5] Shannon, R. D. Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. ***Acta Crystallografica***, Section A, v.32(5), p.751-767, 1976.
- [6] Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V.-M.; Mäntchescu, C.; Rodríguez-Ubied, J. C.; Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. ***Journal of Luminescence***, v.75, p.149-179, 1997.
- [7] Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystals of LaF₃. ***Journal of Chemical Physics***, v.90(7), p.3443-3457, 1989.
- [8] Atkins, P. W. ***Quanta: a handbook of concepts***. Second Edition. New York: Oxford University Press, 1991.
- [9] Guofan, L. M.; Ellzey Jr., L. Finding the Terms of Configurations of Equivalent Electrons by Partitioning Total Spins. ***Journal of Chemical Education***, v.64(9), p.771, 772, 1987.
- [10] Brito, H. F.; Malta, O. M. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotônio, E. E. S. Luminescence phenomena involving metal enolates. [book auth.] J. Zabicki. ***The Chemistry of Metal Enolates***. s.l.: John Wiley & Sons, No prelo.
- [11] Faustino, W.; Malta, O. M. L.; Teotônio, E. E. S.; Brito, H. F.; Simas, A. M.; Sa', G. F. Photoluminescence of Europium(III) Dithiocarbamate Complexes: Electronic Structure, Charge Transfer and Energy Transfer. ***Journal of Physical Chemistry***, v.110, p.2510-2516, 2006.
- [12] Teotônio, E. E. S.; Brito, H. F.; Viertler, H.; Faustino, W.; Malta, O. M. L.; Sa', G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A.; Cremona, M. Synthesis and luminescent properties of Eu³⁺-48 complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu-ACIND complex. ***Polyhedron***, v.25, p.3488-3494, 2006.

- [13] Malta, O. M. L.; Carlos, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v.26, 6, p.889-895, 2003.
- [14] Racah, G. Theory of complex spectra I. **Physical Review**, v.61, p.186-197, 1942.
- [15] Racah, G. Theory of complex spectra II. **Physical Review**, v.62, p.438-462, 1942.
- [16] Racah, G. Theory of complex spectra III. **Physical Review**, v.63, p.367-382, 1943.
- [17] Racah, G. Theory of complex spectra IV. **Physical Review**, v.76, p.1352-1365, 1949.
- [18] Judd, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v.127(3), p.750-761, 1962.
- [19] Ofelt, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v.37(3), p.511-520, 1962.
- [20] Jörgensen, C. K.; Judd, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v.8(3), p.281 – 290, 1964.
- [21] Weissman, S. I. Intramolecular Energy Transfer. The Fluorescence of Complexes of Europium. **Journal of Chemical Physics**, v.10, p.214-217, 1942.
- [22] Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. **The Journal of Chemical Physics**, v.34, 3, p.743-748, 1961.
- [23] Bhaumik, M. L.; El-Sayed, M. A. Mechanism in rate of the intramolecular energy transfer process in Rare-Earth Chelates. **The Journal of Chemical Physics**, v.42, 2, p.787-788, 1963.
- [24] Whan, R. E.; Crosby, G. A. Luminescence Studies of Rare Earth Complexes: Benzoylacetate and Dibenzoylmethide Chelates. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v.8, p.315-327, 1962.
- [25] Silva, F. R. G.; Malta, O. M. L.; Reinhard, C.; Güdel, H.-U.; Piguet, C.; Moser, J. E.; Bünzli, J.-C. G. Visible and Near-Infrared Luminescence of Lanthanide-Containing Dimetallic Triple-Stranded Helicates: Energy Transfer Mechanisms in the SmIII and YbIII Molecular Edifices. **Journal of Physical Chemistry**, v.106, p.1670-1677, 2002 .
- [26] Kleinerman, M. Energy migration in lanthanide Chelates. **The Journal of Chemical Physics**, v.5(6), p.2370-2381, 1969.
- [27] Crosby, G. A. **Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths. Molecular Crystals**. 1966, v.1(1), p.37-81.

- [28] Buono-Core, G. E.; Li, H.; Marciniak, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v.99, p.55-87, 1990.
- [29] Zhang, Y.; Aslan, K.; Previte, M. J. R.; Geddes, C. D. Metal-enhanced S2 fluorescence from azulene. **Chemical Physics Letters**, v.432, p.528–532, 2006.
- [30] Alaoui, I. M. Nonparticipation of the Ligand's First Triplet State in Intramolecular Energy Transfer in Eu^{3+} and Tb^{3+} Ruhemann's Purple Complexes. **Journal of Physical Chemistry**, v.99, p.13280-13282, 1995 .
- [31] Teotonio, E. E. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**. 2004. Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [32] Guedes, M. A. **Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis(β -dicetonatos) de Íons Terras Raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}** . 2007. Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [33] Maji, S.; Sundararajan, K.; Viswanathan, K. S. Effect of ligand structure on synergism in Tb^{3+} -aromatic acid complexes: fluorescence lifetime studies. **Spectrochimica Acta**, part A, v.59, p.455-461, 2003.
- [34] Torre, M. A. C.; Gómez-Hens, A. Evaluation of the terbium(III)-sensitized luminescence with benzenepolycarboxylic acids Determination of terephthalic acid in drink samples. **Analytica Chimica Acta**, v.407, p.53–60, 2000.
- [35] Sastri, V. S.; Bünzli, J.-C. ; Rao, V. R.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J. R **Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes**. Amsterdam: Elsevier B. V., 2003.
- [36] Caravan, P. ; Ellison, J. J. ; McMurry, T. J. ; Lauffer, R. B. Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. **Chemical Reviews**, v.99, p. 2293-2352, 1999.
- [37] Kim, G. **Ceria-Promoted Three-way Catalysts for Auto Exhaust Emission Control**. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1982, v. 21(2), p. 267-274.
- [38] Schaper, H.; Doesburg, E. B. M.; van Reijen, L. L. The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of alumina catalyst supports. **Applied Catalysis**, v.7, p.211-220, 1983 .

- [39] Soares, V. C. D.; Alves, M. B.; Souza, E. R.; Pinto, I. O.; Rubim, J. C.; Andrade, C. K. Z.; Suarez, P. A. Z. Organo-niobate Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and Application 50 as Acid Catalyst in Pechmann Reactions. *International Journal of Molecular Sciences*, v.8, p.392-398, 2007.
- [40] Huntz, A. M. ***Influence of Active Elements on the Oxidation Mechanism of M-Cr-Al Alloys***. Materials Science and Engineering. 1987, v.87, p.251-260.
- [41] Smeggil, J. G. ***Adherence Some Comments on the Role of Yttrium in Protective Oxide Scale***. Materials Science and Engineering. 1987, v.87, p. 261-265.
- [42] Reisfeld, R. Industrial Applications of Rare Earths in Fiber Optics, Luminescent Solar Concentrators and Lasers. *Inorganica Chimica Acta*, v.140, p.345-350, ,1987.
- [43] Eisaki, H.; Takagi, H.; Cava, R. J.; Mizuhash, K.; Lee, J. O.; Uchida, S.; Batlogg, J. B.; Krajewski, J.; Peck Jr., W. F. Competition between magnetism and superconductivity in the new rare earth nickel boride carbides. *Physica C*, v.235-240, p. 2539-2540, 1994.
- [44] Cava, R. J.; Takagi, H.; Zandbergen, H. W.; Krajewski, J. J.; Peck Jr., Siegrist, W. F. T.; Batlogg, B.; van Dover, R. B.; Felder, R. J.; Mizuhashi, K.; Lee, J. O.; Eisaki, H.; Uchida, S. Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds LnNi₂B₂C. *Nature*, v.367, p.252-253, 1994.
- [45] Battersby, B. J.; Trau, M. Optically Encoded Particles and Their Applications in Multiplexed Biomedical Assays. *Australian Journal of Chemistry*, v.60, p.343–353, 2007.
- [46] Medintz, I. L.; Uyeda, H. T.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H. ***Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing***. Nature Materials. 2005, v.4, p.435-446.
- [47] Chen, Y.; Chi, Y.; Wen, H.; Lu, Z. Sensitized Luminescent Terbium Nanoparticles: Preparation and Time-Resolved Fluorescence Assay for DNA. *Analytical Chemistry*, v.79(3), p.960-965, 2007 .
- [48] Reyes, R.; Hering, E. N.; Cremona, M.; da Silva, C. F. B.; Brito, H. F.; Achete, C. A. ***Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer***. Thin Solid Films, 2002, v.420 –421, p.23–29.
- [49] Reyes, R.; da Silva, C. F. B.; Brito, H. F.; Cremona, M. Growth and Characterization of OLEDs with Europium Complex as Emission Layer. *Brazilian Journal of Physics*, v.32, 2B, p.535-539, 2002.
- [50] Binnemans, Bünzli, J.-C. G.; Pecharsky, V. K.; Gschneidner Jr., K. A. ***Rare-earth beta-diketonates***, Elsevier, Amsterdam, 2005, v.35.

- [51] Teotonio, E. E. S.; Fett, G. M.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; de Sá, G. F.; Felinto, M. C. F. C.; Santos, R. H. A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the 51 lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. **Journal of Luminescence**, v.128, p.190–198, 2008.
- [52] Ishihara, T.; Tanaka, K.; Fujita, K.; Hirao, K.; Soga, N. **Full color triboluminescence of rare-earth-doped hexacelsian (BaAl₂Si₂O₈)**. Solid State Communications. 1998, v.107, 12, p.763-767.
- [53] Hocking, M. B.; VandervoortMaarschalk, F. W.; McKiernan, J. Acetone-induced triboluminescence of triphenylphosphine. **Journal of Luminescence**, v.51, p.323 – 334, 1992.
- [54] Ronfard-Haret, J. C.; Valat, P.; Wintgens, V.; Kossanyi, J. Triboluminescence of trivalent rare earth ions inserted in polycrystalline zinc oxide. **Journal of Luminescence**, v.91, p.71-77, 2000.
- [55] Parra, D. F.; Brito, H. F.; Lugao, A. B. Influence of the gamma irradiation on photoluminescence properties of DGMA doped with Eu³⁺–b-diketonate complex. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. 2005, v.236, p.235-240.
- [56] Monteiro, M. A. F.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C. M.; Brito, G. E. S.; Teotonio, E. E. S.; Vichi, F. M.; Stefani, R. **Photoluminescence behavior of Eu³⁺ ion doped into c- and alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods**. Microporous and Mesoporous Materials. 2007, v.102, p. 86-94.
- [57] Niyama, E.; Brito, H. F.; Cremona, M.; Teotonio, E. E. S.; Reyes, R.; Brito, G. E. S.; Felinto, M. C. F. C. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu³⁺–dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. **Spectrochimica Acta**, part A, , v.61, p.2643–2649, 2005.
- [58] Brito, H. F.; Malta, O. M. L.; Menezes, J. F. S. Luminescent properties of diketonates Of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v.303-304, p.336–339, 2000.
- [59] MORGAN, G.T.; DREW, H.D.K. Researches on residual affinity and co-ordination. Part II. Acetylacetones of selenium and tellurium. **J.Chem.Soc.**, v.117, p.1456, 1920.
- [60] McNAUGHT, A.D.; WILKINSON, A. Compiled by, **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. (the "Gold Book")**. 2.ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [61] SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4.ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2008, cap.8, Introdução aos compostos de coordenação. p. 248-249.

- [62] Sastri, V. S. ; Bünzli, J.-C.; Rao, V.R.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J.R. **Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2003, cap. 4, Part B: Macrocyclic Complexes. P 303 – 306.
- [63] CHANG, R. **Química Geral**. 4. ed. São Paulo, SP: McGraw–Hill, 2006. cap. 22, p.716–734.
- [64] **Modern Plastics Encyclopedia Handbook**. New York, NY: McGraw–Hill, 1994. 868p.
- [65] CANEVAROLO JR, S.V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo, SP: Artliber, 2002. 183p.
- [66] MARK, J.E. **Polymer data handbook**. 1.ed. New York, NY: Oxford University Press Inc., 1999. 1040p.
- [67] ALMEIDA, C.M.S. **Análise por XPS e AFM da superfície de blendas de PVC/PHB**. 2005. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [68] OTTENBRITE, R.; HWANG, S.; PARK, K. **Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications** (ACS Symposium Series 627). Washington D.C.: American Chemical Society, 1996. 268p.
- [69] ANDERSON, A.J.; DAWES, E.A. **Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates**. Microbiol. Rev., 1990, v.54, p.450–472.
- [70] SCANDOLA, M.; FOCARETE, M.L.; FRISONI, G. **Simple kinetic model for the heterogeneous enzymatic hydrolysis of natural poly(3–hydroxybutyrate)**. Macromolecules, 1998, v.31, p.3846–3851.
- [71] MEINRATH, G. Aquatic chemistry of uranium. **Freiberg On-Line Geoscience**, v.1, 1998.
- [72] JØRGENSEN, C.K. e REISFELD, R. Uranyl photophysics, **Struct. Bond.**, v.50, p121-171, 1982.
- [73] SANTOS, M.G.A. **Síntese e caracterização de compostos de coordenação de nitrato de uranilo aminóxidos aromáticos**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [74] MARCZENKO, Z. **Separation and spectrophotometric determination of elements**. England, Wiley & Sons, 1986.
- [75] LEUNG, A.F. HAYASHIBARA, L. e SPADARO, J. Fluorescence properties of uranyl nitrates. **J. Phys. Chem. Sol.** v.50, p.299-304, 1999.
- [76] McGLYNN, S.P. SMITH, J.K. The electronic structure, spectra, and magnetic properties of actinyl ions: Part I. The uranyl ion. **J. Mol. Spect.** v.6, p.164-187, 1961.

- [77] STAFSUDD, O.M. LEUNG, A.F. e WONG, E.Y. Absorption spectrum of NpO_2^{2+} in $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$. **Phys. Rev.** v.180, p.339-343, 1969.
- [78] LEUNG, A.F. WONG, E.Y. Absorption spectrum of NpO_2^{+2} in $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ **Phys. Rev.** v.187, p.504-511, 1969.
- [79] SKIBSTED, LH; BJERRUM, J. "Studies on gold complexes 1. Robustness, stability and acid dissociation of tetramminegold(III) ion." **Act. Chem. Scand. S. A-Phys. Inorg. Chem. A** v.28, p.740, 1974.
- [80] SKIBSTED, LH; BJERRUM, J. "Studies on gold complexes 2. Equilibrium between gold(I) and gold(III) in ammonia system and standard potentials of couples involving gold, diamminegold(I), And tetramminegold(III)." **Act. Chem. Scand. S. A-Phys. Inorg. Chem. A** v.28, p.764, 1974.
- [81] ALCOCK, N.W. e ESPERÀS, S. Crystal and molecular structure of uranyl perchlorate heptahydrate. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, p.893-896, 1977.
- [82] DENNING, R.G. Eletronic structure and bonding in actinyl ions, **Struct Bond**, v.79, p.215-276,1992.
- [83] GORDON, G e TAUBE, H. The uranium(V) catalized exchange reaction between uranyl and water in perchloric acid solution, **J. Inorg. Nucl. Chem.** v.19, p.189, 1961.
- [84] DYALL, K.G. Bonding and bending in the actinyls, **Mol. Phys.** v.96(4), p.511-518, 1999.
- [85] LARSSON, S. e PYYKKÖ, P. Relativistically parameterized extended hückel calculations. IX. An iterative version with applications to some xenon, thorium and uranium compounds. **Chem. Phys.** v.101, p.355, 1986.
- [86] PYYKKÖ, P. LAAKKONEN, J.L. e TATSUMI, K. REX calculations. 12. Iteration parameters for the 5f-element organometallics of thorium-neptunium. Geometries of thorium dioxide and uranyl ion revisited **Inorg. Chem.** v.28, p.1801, 1989.
- [87] RABINOWITCH, E. e BELFORD, R.L. **Spectroscopy and photochemistry of uranyl compounds**. Nova Yorque, Pergamon Press, 1964.
- [88] MELLO, H. A.; INTRATOR, E. **Dispositivos semicondutores**. 3.ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1978, p.10-12.
- [89] CIPELLI, A. M. V.; MARKUS, O.; SANDRINI, W. **Teoria e desenvolvimento de projetos de circuitos eletrônicos**. 19.ed. São Paulo,SP: Érica, 2002, p. 4-6.
- [90] SHRIVER,D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4.ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2008, cap. 3, As estruturas dos sólidos simples. p. 124-126.

- [91] SHRIVER,D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4.ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2008, cap.23, Química de estado sólido e química de materiais. p. 656-657.
- [92] SHRIVER,D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4.ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2008, cap.23, Química de estado sólido e química de materiais. p. 658
- [93] CIPELLI, A. M. V.; MARKUS, O.; SANDRINI, W. **Teoria e desenvolvimento de projetos de circuitos eletrônicos**. 19.ed. São Paulo,SP: Érica, 2002, p. 7-10.
- [94] CIPELLI, A. M. V.; MARKUS, O.; SANDRINI, W. **Teoria e desenvolvimento de projetos de circuitos eletrônicos**. 19.ed. São Paulo,SP: Érica, 2002, p. 11-12.
- [95] CIPELLI, A. M. V.; MARKUS, O.; SANDRINI, W. **Teoria e desenvolvimento de projetos de circuitos eletrônicos**. 19.ed. São Paulo,SP: Érica, 2002, p. 13.
- [96] MELLO, H. A.; INTRATOR, E. **Dispositivos semicondutores**. 3.ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1978, p.32- 41.
- [97] BERNANOSE, A.; COMTE, M.; VOUAUX, P. Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques. **Journal de Chimie Physique**, 1953, 50, p.64-68.
- [98] POPE, M.; KALLMANN, H.P.; MAGNANTE, P. *Electroluminescence in organic crystals*. **J. Chem. Phys.**, 1963, 38, p.2042-2043.
- [99] TANG, C.W.; VAN SLYKE, S.A. Organic electroluminescent diodes. **Appl. Phys. Lett.**, 1987, 51, p.913-915.
- [100] QUIRINO, W.G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de terras raras**. 2007. Tese (doutorado) – Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [101] LEGNANI, C. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares**. 2006. Tese (doutorado) – Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e solventes

A Tabela 4.1 mostra os reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos de terras raras e na preparação dos filmes poliméricos.

Tabela 4.1 – Reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos de terras raras e na preparação dos filmes poliméricos.

Composto	Procedência
Acetona P. A. 99,5%	Quimex
Ácido clorídrico concentrado 37%	Merck
Álcool etílico P. A. 95%	Vetec
Clorofórmio P. A.	Vetec
Clorofórmio, grau espectroscópico	Tedia
Hidróxido de sódio	Merck
Hidróxido de amônio	Merck
Óxido de Európio (III), 99,99%	Aldrich
Óxido de Térbio (III), 99,99%	Aldrich
Óxido de Gadolínio (III), 99,99%	Aldrich
Acetilacetona (Hacac)	Aldrich
2-Tenoiltrifluoroacetona (Htta)	Aldrich
Dibenzo18cora6	Aldrich
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Aldrich
Poli-3-hidroxibutirato (PHB)	Usina da Pedra (Serrana-SP)
Nitrato de Uranilo (pureza nuclear)	IPEN SP

4.2 Parte experimental

A parte experimental deste trabalho encontra-se dividida em quatro etapas distintas que são:

- A síntese dos complexos de terras raras e sua caracterização;
- Síntese dos filmes poliméricos e luminescentes de uranilo e sua caracterização;
- Estudos das propriedades luminescentes dos complexos de terras raras e dos filmes de uranilo;
- Montagem dos Oleds e obter sua caracterização.

4.2.1 Síntese dos complexos β -dicetonatos de TR^{3+} hidratados

De maneira geral, a síntese dos complexos β -dicetonatos de TR^{3+} (terras raras trivalentes), de fórmula geral $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ onde $\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+} , foi baseada nos procedimentos descritos na literatura [1–3], mas com algumas modificações no método de preparação.

4.2.2 Síntese dos complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Os complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram sintetizados a partir da reação entre os cloretos de terras raras e acetilacetona (Equação 4.1). Este método de preparação iniciou-se com a adição de aproximadamente 5,0 mL de uma solução aquosa de NaOH (6 mol.L^{-1}) em uma solução aquosa de 3,0 g de Hacac (0,03 mols). A quantidade de NaOH adicionada deve ser controlada para garantir a desprotonação das moléculas do ligante (pH $\sim 7,0$). Portanto, o pH não pode exceder o pH 7,0 pois, após este valor, haverá a formação da espécie $\text{TR}(\text{OH})_3$ insolúvel.

Posteriormente a esta solução foi acrescentada lentamente uma solução contendo íon TR^{3+} com uma proporção molar 1:3 (metal: ligante). A mistura foi mantida sob agitação magnética por um período de uma hora para garantir um maior rendimento na formação do complexo $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, em seguida o precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com H_2O deionizada. A purificação deste produto foi efetuada por recristalização em acetona, cujo rendimento variou entre 60 e 80%. A Figura 4.1 ilustra a rota de síntese utilizada na preparação dos compostos de coordenação acetilacetonato de TR^{3+} com modificações dos métodos previamente descritos [1,2].

Figura 4.1 – Fluxograma da síntese dos complexos hidratados $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

4.2.3 Síntese dos complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Equação 4.2) foram sintetizados a partir de uma solução etanólica de Natta preparada pela adição de aproximadamente 5,0 mL de uma solução aquosa de NaOH ($6,0 \text{ mol.L}^{-1}$) em uma solução contendo 6,7 g (0,03 mols) do composto Htta em 30 mL de etanol e cloretos de terras raras. A quantidade de base adicionada deve ser controlada para garantir a completa desprotonação das moléculas de ligante (pH $\sim 7,0$). Vale ressaltar que o pH não pode ultrapassar 7,0 que induzirá à formação da espécie $\text{TR}(\text{OH})_3$ insolúvel. Esta solução foi acrescentada lentamente em uma solução contendo 0,01 mols de $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 30 mL H_2O , sob agitação magnética e aquecimento moderado ($\sim 50^\circ \text{C}$). Iniciou-se a formação do complexo de tenoiltrifluoroacetato de terras raras na forma oleosa amarelada.

Após uma hora, acrescentou-se 200 mL de água destilada, mantendo-se sob agitação magnética e aquecimento ($\sim 50^\circ\text{C}$) durante mais 2 horas. Esta mistura foi mantida em repouso por um período de 48 horas para que ocorra a precipitação do complexo na forma de um pó fino amarelo claro. O produto foi filtrado, lavado com água, recristalizado em acetona, seco sob vácuo e armazenado em dessecador. O rendimento final variou entre 40 e 60%. A Figura 4.2 ilustra a rota de síntese utilizada na preparação dos compostos de coordenação tenoiltrifluoroacetato de TR^{3+} com modificações dos métodos previamente descritos [1,2].

Figura 4.2 – Fluxograma da síntese dos complexos hidratados $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

4.2.4 Síntese dos complexos $\text{TR}(\text{acac})_3 (\text{DB18C6})_2$

Na proporção molar 1: 2, ou seja, $(\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3 : 2\text{DB18C6})$, dissolveu-se à temperatura ambiente, o complexo hidratado em acetona utilizando-se um agitador magnético. Em seguida dissolveu-se o ligante também em acetona e juntaram-se as duas soluções utilizando agitador magnético em temperatura em torno de 60°C por meia hora para haver a formação do complexo. A Figura 4.3 ilustra a rota de síntese utilizada na preparação dos complexos $\text{TR}(\beta\text{-dicetona})_3 (\text{DB18C6})_2$.

4.2.5 Síntese dos complexos $\text{TR}(\text{tta})_3 (\text{DB18C6})_2$

Na proporção molar 1: 2, ou seja, $(\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2 : 2\text{DB18C6})$, dissolveu-se o complexo hidratado em acetona utilizando agitador magnético à temperatura ambiente. Dissolveu-se também o ligante em acetona e juntaram-se as duas soluções sob agitação controlando-se a temperatura em torno de 60°C por meia hora para haver a formação do complexo. A Figura 4.3 ilustra a rota de síntese utilizada na preparação dos complexos $\text{TR}(\beta\text{-dicetona})_3 (\text{DB18C6})_2$.

Figura 4.3 – Fluxograma da síntese dos complexos $\text{TR}(\beta\text{-dicetona})_3 (\text{DB18C6})_2$

4.2.6 Caracterização dos complexos de terras raras

4.2.6.1 Titulação complexométrica

As porcentagens em massa dos íons TR^{3+} nas amostras foram obtidas por titulação complexométrica, utilizando-se uma microbureta com solução de EDTA 10 mmol/L como complexante e com alaranjado de xilenol como indicador. Uma massa de aproximadamente 10 mg do composto de coordenação (insolúvel em solução aquosa) foi pesada e dissolvida com HNO_3 , que então foi aquecida para eliminar o excesso de ácido. À solução resultante, foram acrescentados 5 mL de solução tampão ácido acético/acetato (pH = 4,5), uma gota de piridina e cerca de 10 mg de indicador, conforme descrito na literatura [4-6].

A análise de cada complexo foi feita em quintuplicatas (com o intuito de diminuir o erro aleatório da análise) seguindo o mesmo procedimento. As análises de titulação complexométricas foram realizadas no Laboratório dos Elementos do Bloco f (LEBf), do Instituto de Química da USP (IQ – USP) – São Paulo.

4.2.6.2 Análise elementar de Carbono e Hidrogênio

As determinações dos percentuais de carbono e hidrogênio dos complexos preparados foram efetuadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP) – São Paulo, utilizando-se um microanalisador Perkin – Elmer CHN 2400.

4.2.6.3 Curvas Termogravimétricas

Obtiveram-se as curvas termogravimétricas (TG) em uma termo balança SDTA – 850 (Mettler Toledo) usando amostras de aproximadamente 10 mg em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50 mL.min⁻¹, com massa inicial de aproximadamente 50 mg. As curvas DTG foram obtidas derivatizando-se os dados registrados na termobalança utilizando-se o software star.

4.2.6.4 Microscopia eletrônica de varredura

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca PHILIPS XL – 30 do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN-CNEN/SP para se analisar a morfologia das supermoléculas. As supermoléculas foram

pulverizadas sobre um suporte metálico adequado e recobertas com ouro pela técnica de *sputtering*. Esta técnica consiste em recobrir uma amostra, carregada positivamente em uma câmara de alto vácuo, através de elétrons ejetados. Por uma diferença de potencial aplicada, os elétrons aceleram para o eletrodo positivo, colidindo com uma molécula de gás, liberando íons e elétrons livres. Os íons positivos são então acelerados para o alvo, negativamente carregado, recobrando assim a amostra.

4.2.6.5 Difração de Raios – X (método do pó)

Os difratogramas de raios-X (método do pó) dos complexos foram registrados através de um difratômetro de raios – X MINIFLEX II Desktop X – Ray Diffractometer da marca RIGAKU, localizado no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN-CNEN/SP.

4.2.6.6 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de Infravermelho foram obtidos num espectrômetro de absorção na região do infravermelho Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR, Smart Orbit, Diamond 30,000 – 400 cm^{-1} ; Class1 laser product.

4.2.7 Síntese dos filmes poliméricos e luminescentes de uranilo (UO_2^{2+}) e sua caracterização

4.2.7.1 Síntese dos filmes poliméricos de PHB dopados com UO_2^{2+}

Para a obtenção dos filmes dopados com UO_2^{2+} , foram medidas massas de PHB de 0,5g aproximadamente e 5% desta massa em UO_2^{2+} . Depois as massas foram juntadas, dissolvidas e homogeneizadas em clorofórmio em uma capela. Esta solução foi aquecida a 60 °C durante 1 hora em uma placa de aquecimento, tendo o cuidado de repor o volume de clorofórmio evaporado durante a operação. Esta solução foi colocada em placas de PETRI e ficaram em repouso na capela até a obtenção dos filmes secos. Os complexos de uranilo utilizados para a obtenção dos filmes foram: $\text{UO}_2^{2+}(\text{MS})_2$; $\text{UO}_2^{2+}(\text{NO}_3)_2$; $\text{UO}_2(\text{acac})_2$; 1Eu^{3+} .

4.2.7.2 Síntese dos filmes poliméricos de PMMA dopados com UO_2^{2+}

Idem ao item 4.2.7.1, apenas foi feita a substituição do PMMA no lugar do PHB.

A Figura 4.4 ilustra a rota de preparação dos filmes poliméricos de PHB e de PMMA dopados com complexos de UO_2^{2+} .

Figura 4.4 – Fluxograma da preparação dos filmes dopados com complexos de UO_2^{2+}

4.2.8 Caracterização dos filmes poliméricos e luminescentes de urânio

4.2.8.1 Curvas Termogravimétricas

Obtiveram-se as curvas termogravimétricas (TG) em uma termo balança SDTA – 822 (Mettler Toledo) usando amostras de aproximadamente 10 mg em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, com massa inicial de aproximadamente 50 mg.

4.2.8.2 Difração de Raios – X (método do pó)

Os difratogramas de raios-X (método do pó) dos complexos foram registrados através de um difratômetro de raios – X MINIFLEX II Desktop X – Ray

Diffractionmeter da marca RIGAKU, localizado no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN-CNEN/SP.

4.2.8.3 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de Infravermelho foram obtidos num espectrômetro de absorção na região do infravermelho Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR, Smart Orbit, Diamond 30,000 – 200 cm^{-1} ; Class1 laser product.

4.2.9 Estudo das propriedades luminescentes dos complexos de terras raras e dos filmes de urânio

4.2.9.1 Espectroscopia de luminescência (excitação e emissão)

Os espectros de excitação e emissão à temperatura ambiente (≈ 298 K) e do nitrogênio líquido (77 K), dos complexos de TR e dos filmes dopados com UO_2^{2+} , foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se lâmpada contínua de xenônio de 450W, como fonte de radiação. Todo este aparato é totalmente controlado por um sistema do tipo DM3000F. Os dados foram obtidos utilizando os programas de correção Xcorrect e Mcorrect.

4.2.9.2 Medidas de tempo de vida

As curvas de decaimento de luminescência foram registradas à temperatura ambiente. Para tal, usou-se um fosforímetro SPEX 1934D e lâmpada pulsada de xenônio de 150W acoplada ao espectrofluorímetro. Todos esses aparatos foram controlados via programa computacional DM3000F.

4.2.10 Montagem dos OLEDs e sua caracterização

4.2.10.1 Montagem dos OLEDs

Os OLEDs foram montados (deposição a vapor no vácuo), no laboratório de filmes finos pertencente ao Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC - Rio, coordenado pelo Prof. Dr. Marco Cremona e assistido por seus alunos de mestrado e em especial Juan Serna, o qual foi designado para orientar as etapas de deposições das camadas dos

dispositivos e juntamente com a doutoranda Yolanda Paredes a qual orientou a maior parte da caracterização dos OLEDs. A deposição dos filmes foi realizada pela técnica de evaporação física por fase vapor (PVD), em um sistema de alto vácuo da LEYBOLD, modelo UNIVEX 300 (Figura 4.5).

Figura 4.5 – Foto do equipamento de deposição utilizado (UNIVEX 300), onde: 1) câmara de deposição de alto vácuo e 2) visor (obló).

O sistema é formado por uma câmara de alto vácuo, um sistema de bombeio mecânico mais outro sistema turbo molecular, um sistema de aquecimento resistivo e um medidor de espessura *in situ*, o qual serve também para avaliar continuamente o processo de deposição. O sistema de bombeamento para vácuo conta com dois tipos de bombas. A primeira, mecânica (rotativa a palheta)[7] permite a realização de um pré-vácuo da ordem de 10^{-3} mbar na câmara de deposição. A segunda é do tipo turbo molecular [7] (LEYBOLD), entra em funcionamento somente depois do pré-vácuo e chega a um vácuo final da ordem de 10^{-6} mbar.

Na câmara, existem dois sensores de vácuo montados, um do tipo Pirani (vácuo até 10^{-3} mbar) e outro do tipo Penning (alto vácuo), os quais permitem o controle das condições de vácuo. A medição da espessura *in situ* é realizada através de um sensor ligado a um monitor LEYBOLD, modelo XTC – INFICON. O método de medição se baseia na variação de frequência de oscilação de um cristal de quartzo, que é inversamente proporcional à massa depositada sobre o cristal. O mesmo também permite fazer a leitura da taxa de deposição em $\text{\AA}.\text{s}^{-1}$ do material que está sendo depositado. Os cadinhos utilizados para evaporar os

materiais orgânicos, devem ter reatividade nula ou mínima com os compostos orgânicos durante a evaporação. Foram utilizados cadinhos adequados para cada material, e os mais comuns são, de tungstênio (W), tântalo (Ta) e molibdênio (Mo). A Figura 4.6 mostra a parte interna do sistema de deposição térmico resistivo.

Figura 4.6 – Fotografia da parte interna do sistema de deposição térmico resistivo, onde: 1) eixo central para rotação do porta-amostra, 2) local de fixação do porta substratos, 3) shutter, 4) cristal de quartzo do controlador XTC-INFICON, 5) local de fixação dos cadinhos e 6) eletrodos da fonte de alimentação.

4.2.10.2 Preparação e deposição dos substratos dos dispositivos OLEDs

Os OLEDs foram fabricados sobre substratos de vidro recobertos com uma fina camada de óxido de índio dopado com estanho (ITO), adquiridos e preparados pelo laboratório de filmes finos pertencente ao Departamento de Física da PUC – RIO. A Figura 4.7 mostra um modelo de substrato o qual foi utilizado neste trabalho.

Figura 4.7 – Ilustração do modelo de substrato utilizado, onde: 1) área de ITO que foi utilizada parcialmente como eletrodo negativo comum para os OLEDs e também para fazer deposições e 2) quatro áreas de ITO que foram utilizadas parcialmente como eletrodos positivos constituindo cada um deles um OLED independente e também para fazer deposição.

A Figura 4.8 ilustra o dispositivo final o qual mostra em perspectiva os filmes finos depositados. A última camada depositada é o alumínio, servindo como eletrodo negativo, faz contato com a tira de ITO número (1) e não toca fisicamente (não entra em curto-circuito) as tiras de ITO número (2) e a Figura 4.9 ilustra uma vista de cima, dos filmes finos depositados.

Figura 4.8 – Ilustração do dispositivo final com os filmes finos depositados

Figura 4.9 – Ilustração dos filmes finos depositados. O tracejado em vermelho corresponde à área útil de deposição limitada pela abertura do porta substrato servindo também para expor os eletrodos de ITO.

A Figura 4.10 mostra o porta substratos pronto, onde foram fixados os substratos utilizados neste trabalho e foram feitas as deposições dos filmes finos.

Figura 4.10 – Fotografia do porta substratos pronto para fazer as deposições dos filmes finos.

4.2.10.3 Fabricação dos OLEDs

Os filmes orgânicos foram depositados sucessivamente por evaporação térmica resistiva até formar a estrutura bicamada, pois foi esta estrutura utilizada neste trabalho. O eletrodo de alumínio também foi depositado por evaporação térmica resistiva sobre as camadas de materiais orgânicos, no mesmo sistema, UNIVEX 300, anteriormente descrito. Os pellets de alumínio (99,99% de pureza) foram depositados logo em seguida aos compostos orgânicos e sob o mesmo vácuo, em filamentos de tungstênio. Para realizar os contatos elétricos, os conectores elétricos são colocados diretamente sobre o ITO, tal como foi mostrado na Figura 4.9. Assim, foi construído um dispositivo com duas camadas de filmes orgânicos (dispositivo bicamada), uma de N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (NPB) que tem a função de transportador de buracos e outra de $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ com dupla função: ser transportador de elétrons e ser camada eletroluminescente (Figura 4.11).

Figura 4.11 – Estrutura esquemática do dispositivo bicamada construído

A arquitetura de deposição dos filmes finos no dispositivo bicamada construído no substrato de vidro com ITO está descrito em (4.3) e entre parênteses estão indicadas as respectivas espessuras, em nanômetros, de cada camada. Os dispositivos eletroluminescentes construídos operam de forma direta, ou seja, o ITO como eletrodo positivo e Al como eletrodo negativo.

$$\text{ITO/NPB(40nm)/Eu(tta)}_3\text{(DB18C6)}_2\text{(45nm)/Al(100nm)} \quad (4.3)$$

4.2.10.4 Caracterização dos OLEDs

4.2.10.4.1 Medidas ópticas

4.2.10.4.1.1 Medidas de fotoluminescência

Para detectar e analisar o espectro luminoso emitido pelos OLEDs montados, foi utilizado um espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) modelo 1469. A detecção no espectrofluorímetro é realizada por meio de um tubo fotomultiplicador (PMT) com sensibilidade entre os comprimentos de onda de 200 a 700 nm. Todo o equipamento, inclusive a aquisição de dados, é controlado por um software adequado (FELIX).

4.2.10.4.2 Absorbância

Para as medidas de absorção óptica na região do UV-Vis foram utilizados os espectrofotômetros Perkin-Elmer modelo Lambda 19 e HP 8452A. Esses equipamentos permitem a realização de medidas de absorção por transmitância.

Esta medida é de suma importância para se obter o gap óptico dos filmes depositados.

4.2.10.4.3 Medidas elétricas

4.2.10.4.3.1 Medidas de corrente elétrica pela tensão (I x V)

Para se obter as curvas I x V dos OLEDs fabricados, foi utilizado uma fonte de tensão programável da marca Keithley modelo 2240. Um software específico permite a aquisição de dados. Nomeado de “VIO” (V vs I OLED), o software controla a varredura de tensão simultaneamente à leitura da corrente do dispositivo e armazenamento dos dados. A Figura 4.12 mostra um esquema de como foram realizadas estas medidas.

Figura 4.12 – Esquema utilizado nesta dissertação para obter as curvas características I – V dos OLEDs. (Ω) é uma resistência elétrica de 1K Ω .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MELBY, L.R.; ABRAMSON, E.; CARIS, J.C.; ROSE, N.J. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v.86, p.5117–5125, 1964.
- [2] BAUER, H.; BLANC, J.; ROSS, D.L. Octacoordinate Chelates of Lanthanides. 2 Series of Compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, v.86, p.5125–5131, 1964.
- [3] BINNEMANS, K.; LENAERTS, P.; DRIESEN, K.; GORLLER–WALRAND, C. A Luminescent tris (2–thenoyltrifluoroacetato) europium(III) Complex Covalently Linked to a 1,10–phenanthroline–Functionalised Sol–Gel Glass. **J. Mater. Chem.**, v.14, p.191–195, 2004.
- [4] LYLE, S.J.; WITTS, A.D. A Critical Examination of Some Methods for the Preparation of Tris and Tetrakis Diketonates of Europium(III). **Inorg. Chim. Acta**, v.5, p.481–484, 1971.
- [5] LYLE, S.J.; RAHMAN, M.M. **Complexometric titration of yttrium and the lanthanons – I. Talanta**, 1963, v.10, p.1177–1182.
- [6] LYLE, S.J.; RAHMAN, M.M. **Complexometric titration of yttrium and the lanthanons – II. Talanta**, 1963, v.10, p.1183–1187.
- [7] CHAMBERS, A.; FITCH, R.K.; HALLIDAY, B.S. **Basic Vacuum Technology**. 2. ed. Bristol: IOP Publishing Ltd., 1998.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características qualitativas e estequiometria dos compostos

Os compostos sintetizados mostraram-se estáveis em condições ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Os complexos de terras raras com acac e tta são solúveis nos solventes: acetona, clorofórmio e etanol. Os complexos, após a evaporação do solvente no processo de síntese, apresentaram-se na forma de um pó fino. Estes complexos exibem alta intensidade de luminescência (Figuras 5.1 a 5.3) quando expostos à radiação UV, evidenciando suas potencialidades como DMCLs (Dispositivos Moleculares Conversores de Luz).

Na Tabela 5.1 são apresentados os dados experimentais e calculados (em porcentagens) dos íons TR^{3+} via titulação complexométrica com EDTA e de microanálises de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Estes valores confirmam que os complexos sintetizados apresentam as fórmulas $[\text{TR}(\text{acac})_3\text{L}_2]$ e $[\text{TR}(\text{tta})_3\text{L}_2]$, onde $\text{TR} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{L} =$ ligante dibenzo18coroa6 (DB18C6).

A presença de dois éteres coroas coordenada aos íons TR^{3+} nos complexos tenoiltrifluoroacetato (tta) e acetilacetato (acac) pode ser atribuída ao efeito estérico moderado causado por estes, sendo os grupos CH_3 do acac menos volumosos, do que os grupos tenoil e trifluorometano do tta, facilitando a interação do íon metálico central com os ligantes na primeira esfera de coordenação.

Figura 5.1 – (I) Imagem do complexo de $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ e (II) imagem do mesmo, exposto à radiação ultravioleta.

Figura 5.2 – (I) Imagem do complexo de $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ e (II) imagem do mesmo, exposto à radiação ultravioleta.

Figura 5.3 – (I) Imagem do complexo de $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$ e (II) imagem do mesmo, exposto à radiação ultravioleta.

Tabela 5.1 – Porcentagens de C, H e dos íons Ln^{3+} dos compostos

Compostos	%Ln _{calc}	%Ln _{exp}	%C _{calc}	%C _{exp}	%H _{calc}	%H _{exp}
$\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	30,19	29,97	35,79	35,48	5,41	5,32
$\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	30,92	30,29	35,42	35,31	5,35	5,30
$\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	31,14	31,55	35,31	35,26	5,33	5,11
$\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	12,95	12,80	56,31	57,01	6,19	6,23
$\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	13,34	13,40	56,06	56,32	6,16	6,25
$\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	13,47	13,51	55,98	56,02	6,16	6,19
$\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	17,85	17,76	33,85	33,61	1,89	1,86
$\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	18,35	18,42	33,64	33,56	1,89	1,84
$\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2(\text{H}_2\text{O})$	9,76	9,87	49,37	49,64	4,21	4,13
$\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2(\text{H}_2\text{O})$	10,06	10,15	49,19	49,40	4,20	4,12

5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos complexos de TR com β -dicetonas e éteres coroa

Os espectros vibracionais na região do infravermelho fornecem valiosas informações a respeito da natureza dos grupos carbonílicos dos β -dicetonatos e éteres coroa ligados aos íons metálicos nos compostos de coordenação [1,2].

As principais bandas envolvidas nos estudos da interação β -dicetonatos-íon metálico são aquelas associadas às frequências de estiramento $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{ass}}(\text{C}=\text{O})$ ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ (1531 cm^{-1}) e $\nu(\text{O}-\text{Mn}^{+n})$ ($\sim 450 \text{ cm}^{-1}$) [3]. O comportamento dos modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$ nos β -dicetonatos foram intensivamente estudados por Holtzclaw e Collman [4], que sugeriram que o caráter de ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ no anel quelante dos β -dicetonatos é relativamente fraca e que a frequência de absorção do grupo carbonila está relacionado com:

- A densidade eletrônica relativa das ligações π , que são geralmente controladas pelos grupos substituintes ligados aos carbonos carbonílicos;
- A massa dos grupos substituintes ligados aos grupos carbonílicos;
- A interação dos grupos carbonílicos com os orbitais do íon metálico.

Nakamoto e colaboradores [5] fizeram um estudo comparativo entre os espectros dos complexos acetilacetonato e seus derivados contendo os grupos substituintes alquila, aril e fluorometil. Nesse estudo, foi observado que as substituições do grupo metila no acetilacetonato por grupos trifluorometil, resultando o trifluoro e hexafluoroacetilacetonatos, causam deslocamentos das frequências de estiramento $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ para regiões de frequências maiores e $\text{M}-\text{O}$ no sentido contrário. Esse comportamento tem sido explicado com base no efeito indutor negativo (receptor de elétrons) do grupo CF_3 que faz com que haja uma diminuição na densidade eletrônica na ligação $\text{M}-\text{O}$ e um aumento na densidade envolvendo o grupo quelante do dicetonato. Quando os grupos CH_3 foram substituídos por grupos fenilas houve um aumento nos estiramentos $\text{M}-\text{O}$, no entanto, foi observada uma irregularidade nas frequências de estiramento $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$. Isto se deve às interações mesoméricas do grupo fenila com o anel quelante quase-aromático, que conduz a um deslocamento nos elétrons π do anel

quelante de acordo com as estruturas mostradas na Figura 5.4. As estruturas II e III, que apresentam uma carga negativa sobre o átomo de oxigênio, são mais significativas nos complexos de íons metálicos que pode formar ligações π com o β -dicetonato, conduzindo a um aumento na frequência de estiramento da ligação MO e um efeito contrário para a ligação C=O. Por outro lado, a estrutura I tem maior contribuição nos complexos com íons de metais alcalinos terrosos, uma vez que estes íons não formam ligações π e, neste caso, são esperados deslocamentos das frequências das ligações M-O e C=O para energias maiores.

Figura 5.4 – Efeito mesoiônico do grupo fenila nos complexos com β -dicetonatos.

O espectro vibracional da dicetona Htta na região do infravermelho possui duas bandas fortes em 1661 e 1642 cm^{-1} , as quais são atribuídas aos modos de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ e a uma mistura de $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$, respectivamente. Nos complexos de terras raras (Figuras 5.5, 5.6) a primeira banda é significativamente deslocada para região de menor frequência ($\sim 66\text{ cm}^{-1}$) enquanto que a segunda é deslocada ($\sim 60\text{ cm}^{-1}$). É observado, também, que a banda de absorção atribuída ao estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ em torno de 3400 cm^{-1} , devido a forma enol-cetona do tta, está ausente nos espectros dos complexos. As bandas do grupo tiofeno aparecem em 1511 , 1412 e 1095 no tta livre são desdobradas 1514 - 1504 e a em 1095 é deslocada para região de alta energia em 15 cm^{-1} (Tabela 5.2).

Um comportamento similar é observado para os sistemas com o acetilacetona (acac) (Figuras 5.7 a 5.9), onde as bandas associadas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e a uma mistura de $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$ surgem, respectivamente, em 1608 e 1550 cm^{-1} , e nos complexos são deslocadas para 1597 e 1523 cm^{-1} . Esses resultados sugerem que os β -dicetonatos, tta e acac, atuam como quelantes coordenando-se aos íons TR^{3+} através dos átomos de oxigênio dos grupos carbonilas. No espectro IV do complexo hidratado observa-

se a presença de uma banda alargada na região de 3500 a 3300 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$, evidenciando a presença das moléculas de água nos complexos de TR^{3+} . Vale ressaltar que os complexos de acetilacetatos de Tb^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} (Figuras 5.7 a 5.9) apresentam perfis espectrais semelhantes indicando que os complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ apresentam os mesmos modos de coordenação. Os espectros de $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, também são semelhantes.

As principais bandas à serem observadas na espectroscopia de IV dos éteres coroa são: $\nu(\text{Ar-O-R})$, $\nu(\text{R-O-R})$ e a $\delta(\text{R-O-R})$. Quando o complexo é formado, estas bandas características de estiramento e deformação axial assimétrica aparece deslocada para menores frequências nestes complexos o que evidencia a coordenação do íon metálico ao éter coroa, eliminando os graus de liberdade deste ligante e sugerindo a coordenação do mesmo ao metal (Tabela 5.3).

Figura 5.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho do DB18C6, $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.6 – Espectro de absorção na região do infravermelho do DB18C6, $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.7 – Espectro de absorção na região do infravermelho do DB18C6, $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ e do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.8 – Espectro de absorção na região do infravermelho do DB18C6, Tb(acac)₃(H₂O)₃ e do complexo Tb(acac)₃(DB18C6)₂

Figura 5.9 – Espectro de absorção na região do infravermelho do DB18C6, Gd(acac)₃(H₂O)₃ e do complexo Gd(acac)₃(DB18C6)₂

Tabela 5.2 – Frequências vibracionais características de Hacac, Htta e dos compostos $[\text{TR}(\beta\text{-dicetona})_3(\text{L})_x]$. (TR= Eu, e Gd; L=(H₂O) e DB18C6 e x=2)

Complexo	Frequências (cm ⁻¹)									
	$\nu_s(\text{C=O})$	$\nu_{as}(\text{C=O}) + \nu(\text{C=C})$	$\delta(\text{C-H})$ plano+ $\nu(\text{C=C})$	tiofeno	tiofeno	$\nu_s(\text{CF}_3)$	$\nu_a(\text{CF}_3)$	$\nu(\text{CF})$	tifeno	$\delta(\text{C-CH}_3)_p + \nu(\text{Ln})$
Htta	1662	1641	1156	1511	1412	1302	1190	1075	1095	-
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	1601	1582	1133	1513-1504	1408	1293	1188	1060	1080	640
[Gd(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	1600	1581	1134	1513-1504	1407	1295	1189	1060	1080	642
[Eu(tta) ₃ (DB18C6) ₂]	1603	1575	1126	1515	1410	1300	1184	1059	1080	640
[Gd(tta) ₃ (DB18C6) ₂]	1602	1579	1128	1513-1504	1409	1299-1290	1186	1059	1080	642
Hacac	1624	1624	1156	-	-	-	-	-	-	-
[Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₃]	1580	1512	1192	-	-	-	-	-	-	654
[Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₃]	1581	1514	1192	-	-	-	-	-	-	654
[Gd(acac) ₃ (H ₂ O) ₃]	1583	1514	1191	-	-	-	-	-	-	654
[Eu(acac) ₃ (DB18C6) ₂]	1594	1509	1191	-	-	-	-	-	-	654
[Tb(acac) ₃ (DB18C6) ₂]	1594	1506	1191	-	-	-	-	-	-	654
[Gd(acac) ₃ (DB18C6) ₂]	1593	1510	1192	-	-	-	-	-	-	654

Tabela 5.3 – Freqüências vibracionais características do DB18C6 e dos compostos $[TR(\beta\text{-dicetona})_3(L)_x] \cdot (TR = \text{Eu, e Gd; } L = (\text{H}_2\text{O}) \text{ e DB18C6 e } x=2)$

Complexos	Freqüências (cm^{-1})		
	$\nu(\text{Ar-O-R})$	$\nu(\text{R-O-R})$	$\delta(\text{C-O-C})$
DB18C6	1224	1102	1128
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2]$	1228	1119	1128
$[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2]$	1228	1120	1134
$[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2]$	1228	1118	1128
$[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2]$	1228	1120	1128
$[\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2]$	1228	1119	1130

5.3 Análise térmica

A análise térmica compreende uma série de técnicas usadas na determinação de algumas propriedades de um material, quando este é submetido a um regime de temperatura controlada. Dentre as técnicas, existem algumas que merecem destaques quanto aos seus usos para estudos de compostos de coordenação: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) [6]. Neste trabalho, foi utilizada somente a primeira técnica e, portanto, será dada uma breve introdução sobre seus principais aspectos. Descrições mais detalhadas sobre as técnicas de análises térmicas podem ser encontradas nas referências [7-10].

A termogravimetria (TG) é uma técnica utilizada para determinar a perda ou ganho de massa de uma amostra como função da temperatura e/ou do tempo.

Uma análise termogravimétrica pode ser realizada de uma maneira geral por três maneiras diferentes:

- Termogravimetria dinâmica – É registrada a variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo. Sendo que um programa predeterminado é responsável pelo aumento ou diminuição da temperatura, preferencialmente a uma velocidade constante;

- Termogravimetria isotérmica – A monitoração da massa da amostra é feita em função do tempo a uma temperatura constante;
- Termogravimetria quase-isotérmica – Usa-se tanto a TG dinâmica quanto isotérmica. No processo de decomposição a amostra é primeiramente aquecida enquanto sua massa for constante e no início do intervalo de decomposição da amostra mantém-se a temperatura constante.

As curvas obtidas em uma análise termogravimétrica pelo método dinâmico podem ser utilizadas na obtenção de dados para fins quantitativos, como por exemplo, em complexos, pode-se estimar a quantidade de ligante que é liberado em uma determinada etapa e, também, o resíduo procedente dessa etapa. Esses dados podem ser determinados com o auxílio da primeira derivada da curva TG, a DTG. A curva DTG fornece a perda de massa sofrida pelas amostras proporcional à área dos picos. Além disso, pela curva DTG, pode-se visualizar melhor o início e término de um processo de termodecomposição.

5.3.1 Curvas termogravimétricas dos complexos de terras raras e éter coroa

As curvas TGA/DTGA dos complexos de terras raras, registrados no intervalo de 35 a 900 °C sob atmosfera de N₂ com velocidade de 50 mL. min.⁻¹ estão ilustradas nas Figuras 5.10 a 5.14.

Verifica-se que, as curvas TG dos complexos de acac de terras raras não apresentam eventos relativos ao processo de desidratação, enquanto que nos complexos de [TR(tta)₃(DB18C6)(H₂O)] eles estão presentes. Estes resultados corroboram com os dados de microanálises e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, evidenciando o caráter anidro dos complexos de acac sintetizados. É importante salientar que os complexos de tta com ligante DB18C6 iniciam suas decomposições térmicas em aproximadamente 140 °C, enquanto que os complexos de acac decompõem-se em temperaturas em torno de 200 °C, indicando a alta estabilidade térmica dos complexos acac.

A primeira derivada da curva termogravimétrica em função do tempo fornece a curva termogravimétrica diferencial (DTGA). Para os complexos Eu(tta)₃(DB18C6)₂(H₂O) e Gd(tta)₃(DB18C6)₂(H₂O) as curvas termogravimétricas

estudadas apresentam o mesmo perfil distinto de comportamento. Os primeiros eventos, no intervalo de temperatura 30 a 120 °C, são atribuídos à perda de uma molécula de água e o solvente da síntese presentes no material, sendo os eventos seguintes atribuídos à degradação térmica do tta e do éter coroa a partir de 138 °C para $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ e 145 °C para $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$.

De um modo geral, as curvas TG/DTG dos compostos de tta (Figuras 5.10 e 5.11) apresentam-se complexas sem patamares com linhas horizontais bem definidas, o que tem dificultado uma atribuição dos processos envolvidos nas reações de termodecomposição, que acontecem de forma consecutiva. Para estes complexos, observa-se dois eventos no intervalo de 130-400 °C correspondem à decomposição térmica dos ligantes éter coroa e do tta, apresentando uma perda de massa significativa na segunda etapa de decomposição. No entanto, espera-se que a primeira etapa de termodecomposição esteja associada à saída das moléculas das amidas. O resíduo final dos complexos de tta pode estar associado a formação dos oxifluoretos, TROF. No caso dos complexos de acac os processos de termodecomposição são em uma única etapa começando em 201 °C para o complexo de Eu^{3+} , 214°C para o complexo de Tb^{3+} e 202 °C para o complexo de Gd^{3+} .

Os valores percentuais de perdas de massa das etapas de termodecomposição, as temperaturas *onset* e os percentuais de resíduo dos compostos em questão estão apresentados na Tabela 5.4 e a partir destes dados observa-se que entre os complexos com ligante macrocíclico estudados neste trabalho, o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2]$ é o que apresenta a maior estabilidade térmica.

Figura 5.10 – TG e DTG do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.11 – TG e DTG do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.12 – TG e DTG do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.13 – TG e DTG do complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.14 – TG e DTG do complexo $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$

Tabela 5.4 – Dados de perda de massa dos Complexos de TR^{3+} no intervalo de temperatura 30 a 1000 °C.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{final} (°C)	Δm (%)	Resíduo (%)
$\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2(\text{H}_2\text{O})$	138	967	79,16	20,84
$\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2(\text{H}_2\text{O})$	145	893	79,75	22,25
$\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	201	972	84,68	15,32
$\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	214	970	78,47	21,53
$\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$	202	972	90,07	9,03

5.4 Difração de Raios – X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda entre 0,002 e 10 nm. Uma vez que os comprimentos de onda dessas radiações

são similares aos tamanhos dos átomos, os raios-X são extensivamente empregados para obter informações sobre os arranjos dos átomos em um determinado sistema cristalino. Tais informações são obtidas com base nas intensidades das ondas difratadas por diferentes planos de átomos no cristal (Figura 5.15). As ondas fora de fase por múltiplos diferente de $n\lambda$, na qual λ é o comprimento de onda dos raios-X usados e $n = 1,2,3...$, se interferem destrutivamente conduzindo a uma diminuição da amplitude da onda, alcançando um cancelamento quando as ondas estão fora de fase por múltiplos de $1/2 \lambda$ ($n/2 \lambda$).

Enquanto que as ondas que estão fora de fase por múltiplos de λ ($n \lambda$), interferem-se construtivamente, adicionando-se uma às outra resultando em uma onda com maior amplitude [11,12].

Figura 5.15 – Espalhamento dos raios – X pelos elétrons contidos nos átomos

Como ilustrado na Figura 5.15, o ângulo θ de reflexão dos raios 1 e 2 são iguais aos ângulos de incidência e para que a interferência seja construtiva é necessário que a diferença do caminho ($2d \sin \theta$) percorrido pelo raio 1 que interage com o plano superior e o raio 2 interagindo com o plano 2, seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda $n\lambda$. Se por outro lado, essa distância difere de um número inteiro de ondas, interferências destrutivas ocorrerão e a amplitude da onda não será tão alta quanto aquela dos raios incidentes. Essa diferença de caminho é expressa em termos de distâncias interplanares, d , na seguinte forma [13]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

Essa expressão é conhecida como a *Lei de Bragg* para a difração de raios-X. De acordo com a *Lei de Bragg*, uma vez que o valor de λ é conhecido e os valores de θ sejam medidos experimentalmente, os valores das distâncias interplanares, d , podem ser determinadas. Os métodos mais utilizados para medidas estruturais são os métodos de monocristal (single crystal) e o método do pó. Neste trabalho, foi utilizada somente a segunda técnica e, portanto, será dada uma breve introdução sobre seus principais aspectos. No método do pó as medidas são feitas em um tempo consideravelmente curto. Considerando que em uma amostra na forma de pó existem milhares de grãos com orientações aleatórias, deve-se esperar que a maioria dos diferentes planos atômicos seja paralela. Desta forma, varrendo-se o feixe de raios-X no intervalo de 0 a 90° é possível encontrar todos os ângulos que satisfazem as condições de difração, assim como as distâncias interplanares. Os difratogramas são geralmente um gráfico de intensidades de raios-X versus 2θ . Os valores de 2θ podem ser convertidos em distâncias interplanares, d , através da equação de Bragg (Equação 5.1) [14]. Através de uma análise das distâncias e as intensidades relativas das linhas de difração é possível verificar o isomorfismo nos compostos.

5.4.1 Difratogramas de Raios – X (método do pó) dos complexos de terras raras

Os difratogramas de raios-X pelo método do pó têm sido muito úteis na análise estrutural de compostos de coordenação de terras raras, principalmente quando estes apresentam o fenômeno de isomorfismo estrutural para uma mesma série de elementos ou ligante. As Figuras. 5.16 a 5.20 ilustram os difratogramas dos complexos de β -dicetonatos de terras raras. O diâmetro do cristalito foi calculado para cada composto estudado segundo equação de Scherrer (Equação 5.2) e estão apresentados na Tabela 5.5. De acordo com os difratogramas pode-se concluir que se trata de duas séries isomorfas, uma que diz respeito aos complexos de tenoil trifluoroacetona e outra referente aos complexos de terras raras com a acetilacetona (Tabela 5.6).

Figura 5.16 – Difratoograma de raios-X do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.17 – Difratoograma de raios-X do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.18 – Difratoograma de raios-X do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.19 – Difratoograma de raios-X do complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$

Figura 5.20 – Difratoograma de raios-X do complexo $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$

Equação de Scherrer (Equação 5.2), onde: (D) é o diâmetro médio das partículas; (h,k,l) é o parâmetro de rede; (K) é constante de proporcionalidade (esfera = 0,94); (λ) é o comprimento de onda da radiação eletromagnética; (θ) é o ângulo de difração e (β) é a largura na metade da altura do pico de difração(2θ).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

Tabela 5.5 – Tamanho do cristalito dos complexos de β -dicetonatos de Terras Raras e o DB18C6

Composto	Tamanho de cristalito (nm)
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DB18C6})_2 (\text{H}_2\text{O})]$	22,3
$[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{DB18C6})_2 (\text{H}_2\text{O})]$	21,9
$[\text{Eu}(\text{ACAC})_3(\text{DB18C6})_2]$	32,3
$[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{DB18C6})_2]$	22,9
$[\text{Gd}(\text{ACAC})_3(\text{DB18C6})_2]$	24,3

Tabela 5.6 – Valores das distâncias interplanares (d (Å)) e relações de intensidades (I/I₀) para os compostos TR(TTA)₃(DB18C6)₂ (H₂O) (TR=Eu e Gd) e TR(ACAC)₃(DB18C6)₂ onde TR = Tb, Eu e Gd

[Eu(tta) ₃ (DB18C6) ₂ (H ₂ O)]		[Gd(tta) ₃ (DB18C6) ₂ (H ₂ O)]		[Eu(acac) ₃ (DB18C6) ₂]		[Tb(acac) ₃ (DB18C6) ₂]		[Gd(acac) ₃ (DB18C6) ₂]	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
12,77	26,22	12,69	35,49	11,99	100,00	12,24	100,00	12,71	23,62
9,62	17,86	10,65	33,20	10,86	50,38	9,56	8,78	12,20	26,85
7,31	73,15	9,70	49,29	9,44	61,54	7,22	7,80	9,56	25,37
6,36	46,26	7,20	32,47	7,25	32,38	6,35	33,54	7,29	24,22
4,77	100,00	6,38	100,00	6,91	11,22	6,09	10,13	6,34	91,05
4,24	9,29	4,81	49,30	6,29	75,67	5,66	2,90	5,50	7,11
3,67	26,22	4,38	15,70	6,03	13,13	4,75	22,45	4,79	42,25
		4,24	83,10	5,45	19,43	4,23	36,80	4,23	100,00
		3,74	18,35	4,74	93,51	4,05	9,13	4,05	7,93
				4,21	84,27	3,51	2,84	3,67	7,61
				4,13	19,73	3,19	3,40	3,50	6,94
				4,04	19,32	3,03	3,64	3,20	5,16
				3,81	10,26	2,85	1,67	2,88	2,24
				3,64	17,61	2,55	1,51		
				3,47	11,65	2,38	1,67		
				3,17	6,91	2,33	2,10		
				3,05	8,61	2,21	1,40		
				2,87	3,85	2,03	2,45		
				2,39	4,01	1,97	1,29		
				2,34	7,22	1,52	0,82		
				2,22	4,06				
				2,03	3,04				

5.5 Microscopia eletrônica de varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Valores da ordem de 2 a 5 nm (20 a 50 Å) são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (10 Å) [15].

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado da grande profundidade de foco, 300 vezes melhor que a do microscópio ótico.

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura se deve à grande variedade de interações que o feixe de elétrons sofre ao atingir a amostra. Essas interações podem nos dar informações da composição, topografia, cristalografia e outras propriedades. Essas interações podem ser originadas de dois tipos de espalhamento: o elástico e o inelástico.

No espalhamento elástico não há alteração na energia cinética quando o feixe de elétrons incide na amostra, alterando apenas a trajetória do feixe. O espalhamento elástico é responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados.

O espalhamento inelástico resulta da transferência de energia do feixe de elétrons para os átomos da amostra levando a gerar os elétrons secundários.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), os sinais de grande interesse são produzidos por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários por serem de baixa energia (< 50 eV) e, conseqüentemente, terem um baixo poder de penetração na amostra nos fornecem informações topográficas e morfológicas com uma profundidade de 100 a 200 Å e, também, apresentam imagem com boa profundidade de foco para aumentos entre 10 e 100.000 vezes.

Os elétrons secundários são os mais importantes para a formação da imagem no MEV. São elétrons formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido à interação com elétrons primários ou elétrons espalhados de qualquer tipo, de alta energia, passando próximo à superfície.

Elétrons desse tipo são utilizados para obtenção de imagens com alta resolução no MEV.

Os elétrons retroespalhados possuem alta energia emergindo de uma profundidade entre 300 e 400 Å, sua energia pode ser aproximadamente igual à do feixe incidente sendo indicado para aumentos até 2.000 X. Fornecem informações a respeito da composição (número atômico ou contraste), trajetória topográfica e forma de contraste, cristalografia, contraste magnético.

No MEV os elétrons são acelerados na coluna através de lentes eletromagnéticas, que agem como condensadores, por tensões de 1 a 30 kV. Essas lentes fazem com que um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) atinja a superfície da amostra. Bobinas defletoras de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar, mas aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons, comparados com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra, e a área da tela do tubo. No MEV qualquer superfície com propriedade de condutividade elétrica e estável sob vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco [16].

Materiais isolantes devem ser recobertos com fina camada de material condutor.

Na Figura 5.21 apresentam-se as micrografias do complexo de $\text{TR}(\beta\text{-dicetona})_3(\text{DB18C6})_2(\text{H}_2\text{O})_x$. As micrografias mostraram que o material é cristalino com orientação de crescimento lamelar, observando-se aglomerados em placas na sua maioria corroborando com os dados de Felinto *et al.* [17].

Observou-se também a formação de bastões para o complexo de $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$ com diâmetro de aproximadamente 4 µm. De uma maneira qualitativa pode-se dizer que os cristalitos tem o tamanho nanométrico.

Figura 5.21 – Microscopia Eletrônica de Varredura dos complexos de $\text{TR}(\beta\text{-dicetona})_3(\text{DB18C6})_2$ e do DB18C6

5.6 Filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}

Os filmes de PHB (poli-3-hidroxybutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato) foram dopados de compostos contendo íons UO_2^{2+} com percentagem de dopagem de 5%(m/m)(Figura 5.22). Os sais de UO_2^{2+} não foram sintetizados neste trabalho, tendo sua origem em trabalho prévio da equipe deste laboratório [18 e 19]. O que se pretendia era a obtenção de materiais que apresentasse propriedades eletro e fotoluminescentes em sistemas contendo sais de UO_2^{2+} .

Observou-se de forma qualitativa que os filmes de PHB (poli-3-hidroxybutirato) dopados com complexos de uranila são semelhantes ao filme puro quanto à flexibilidade, transparência e elasticidade. Os filmes, em condições normais de temperatura e pressão atmosférica padrão, além de serem flexíveis, semitransparentes e não elásticos, apresentam também resistência considerável ao intemperismo, principalmente à umidade. No entanto, sob a presença de ácidos (HCl e HNO_3) estes filmes degradaram rapidamente.

Por outro lado, os filmes de PMMA (polimetilmetacrilato) puros ou dopados com complexos de uranila são menos flexíveis e mais transparentes quando comparado àqueles contendo apenas o polímero PHB. A grande diferença entre as duas famílias de filmes poliméricos é, que o PHB uma vez degradado, por exemplo, por ácido ou por solubilização com o mesmo solvente (clorofórmio) perderá as suas características físicas e fotoluminescentes. Já o filme de PMMA além de apresentar maior resistência à água e ao impacto, pode “voltar” à forma original sob alterações físicas como: aquecimento ($80 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), o filme se funde, mas não se decompõe neste intervalo de temperatura. Quando começa resfriar, o líquido torna-se viscoso e depois vitrificará.

Similarmente aos complexos de uranila os filmes poliméricos à base de PMMA dopado com íons UO_2^{2+} exibem propriedades fotoluminescentes quando o sistema polimérico é resfriado em condições normais de temperatura e pressão atmosférica padrão. Ademais, a dissolução dos filmes de PMMA (dopados) em acetona com posterior evaporação deste solvente não alterou as suas propriedades físicas e químicas originais.

Figura 5.22 – Matrizes de urânio utilizadas neste trabalho(a) e matrizes expostas à radiação ultravioleta (b).

5.6.1 Caracterização dos filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}

5.6.2 Curvas termogravimétricas dos filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}

Neste trabalho as curvas TGA/DTG dos filmes poliméricos sintetizados a partir de PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato) e de sais de, UO_2^{2+} foram obtidas no intervalo de 35 a 900 °C em atmosfera de nitrogênio dinâmico com velocidade de 50 mL·min⁻¹, e com a velocidade de aquecimento de 5 °C·min⁻¹ e massa das amostras entre 5 a 10 mg e estas curvas estão ilustradas nas Figuras 5.23 e 5.24.

Na Figura 5.23 estão apresentadas as curvas TGA/DTG das amostras dos filmes dos polímeros PHB não dopado e dopados com o compostos de UO_2^{2+} 5% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2 . A curva termogravimétrica ilustrada na Figura 5.23a mostra que o polímero não dopado apresenta decomposição em uma única etapa no intervalo de temperatura de 265 e 281 °C (Tabela 5.7). De maneira similar, as curvas das amostras dos sistemas poliméricos de PHB: UO_2^{2+} apresentam um único evento de decomposição em um intervalo de temperatura estreito (Figuras 5.23 b–c). Nota-se também que o sistema PHB:5% UO_2^{2+} apresenta uma diminuição da temperatura de decomposição inicial (Tonset = T1) 262 e 256, °C na sequência de contra íon MS^- e ACAC^- dados estes apresentados na Tabela 5.7. Por outro lado, as temperaturas de decomposição final (T2) foram ~270 °C e 400 °C para ACAC e MS respectivamente.

As curvas TGA/DTG (Figura 5.23) mostram ainda, que no intervalo de temperatura de 25 a 200 °C, não ocorre nenhum evento de perda de massa, indicando que a perda das moléculas de água presentes nos compostos hidratados de partida, foram substituídas no processo de dopagem.

Neste trabalho foi realizado também o estudo sobre o comportamento termogravimétrico do polímero PMMA dopado com compostos de UO_2^{2+} contendo os ligantes, acac, MS e NO_3^- .

As curvas TGA/DTG do polímero PMMA não dopado e dos sistemas poliméricos PMMA:5% UO_2^{2+} encontram-se na Figura 5.24. Observa-se que as curvas termogravimétricas dos filmes apresentam dois tipos de perfis semelhantes (Figura 5.24 a–d), um evidenciando um único evento de decomposição no intervalo de temperatura de 267 a 445 °C aproximadamente, com a temperatura de decomposição inicial T_{onset} em 269 e 267 °C do polímero não dopado e PMMA:5% UO_2MS_2 , respectivamente (Tabela 5.7). Nesta série de PMMA: UO_2^{2+} não se observa nenhuma modificação significativa na temperatura T_{onset} com a variação do anion de dopagem.

Por outro lado, a curva referente aos filmes PMMA:5% UO_2 acac₂e PMMA:5% UO_2 (NO_3)₂, exibem perdas de massa ocorrendo em duas etapas no intervalo de temperatura de 227 a 457 °C e de 251 a 473 °C (Figura 5.24c e 5.24d), respectivamente. Isto sugere a decomposição do complexo e parte do polímero, confirmada pelas perdas de massa dos sistemas com valores de 26,8 e 34,5 % serem maiores do que previsto para os complexos (Tabela 5.7).

O segundo evento que mostra uma maior perda de massa é corresponde à decomposição do polímero PMMA. Os resultados sugerem que a incorporação dos complexos UO_2 acac₂e UO_2 (NO_3)₂, no polímero PMMA acelerou a decomposição do sistema, diferindo do sistema contendo o ligante MS.

Figura 5.23 – Curvas TGA/DTGA registradas no intervalo de 35 a 900°C, sob atmosfera dinâmica de N₂, dos sistemas poliméricos a) PHB: não dopado, b) PHB: 5% UO₂(acac)₂ e c) PHB: 5% UO₂(MS).

Figura 5.24 – Curvas TGA/DTGA registradas no intervalo de 35 a 900°C, sob atmosfera dinâmica de N₂, dos sistemas poliméricos a) PHB: não dopado, b) PHB:5% UO₂(acac)₂, c) PHB: 5% UO₂(MS)₂ e d) PHB: 5% UO₂(NO₃)₂

Tabela 5.7 – Dados de perda de massa dos filmes poliméricos PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$, PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{acac})_2$, PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, PHB:5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$, PHB:5% $\text{UO}_2(\text{acac})_2$ no intervalo de temperatura 35 a 900 °C.

Amostra	T_1 (°C)	T_2 (°C)	Δm (%)	Resíduo (%)
PMMA não dopado	269	418	91,5	2,08
PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{acac})_2$	299	425	90,79	9,21
PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$	297	422	99,0	1,00
PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	298	419	95,88	4,12
PHB não dopado	265	281	99,1	0,91
PHB:5% $\text{UO}_2(\text{acac})_2$	207	278	97,63	2,37
PHB:5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$	219	287	84,91	15,09

5.6.3 Difrátogramas de Raios – X (método do pó) dos filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}

A difração de raios X hoje em dia tem sido amplamente utilizada em pesquisas de diversos tipos de materiais e dentre eles os polímeros, devido às valiosas informações fornecidas por esta técnica. Vale ressaltar que os métodos mais utilizados para medidas estruturais são os métodos de monocristal e o método do pó. Este método é de grande importância para a determinação das estruturas de biomoléculas, moléculas orgânicas e inorgânicas, considerando que o conhecimento estrutura do sistema é um ponto crucial para o entendimento das propriedades químicas e físicas [20]. Uma das técnicas mais empregadas é a difração de raios X pelo método de pó, que permite, também, a identificação de espécies cristalinas e amorfas. Tal identificação baseia-se na posição das raiais (em termos dos ângulos θ ou 2θ) e suas intensidades relativas [21]. A obtenção de informações precisas com resolução atômica por métodos de raios X, usualmente só é possível em sistemas com alta cristalinidade. Este certamente não é o caso da maioria dos polímeros que, embora possam apresentar regiões cristalinas, geralmente apresentam regiões amorfas apreciáveis. A difração de raios X, pelo método de pó, fornece informações qualitativas para uma série de sistemas com propriedades características próximas. Isto possibilita a obtenção de informações sobre isomorfismo e o grau de cristalinidade das amostras.

Entretanto, neste trabalho não se aprofundará a ponto de realizar cálculos dos fatores de forma e estrutura. O interesse principal é interpretar os difratogramas qualitativamente com o intuito de obter informação sobre a morfologia estrutural dos sistemas poliméricos preparados, bem como analisar o comportamento da evolução da característica cristalina com a variação de matriz, dopante e dopagem. Deste modo, foi realizada a análise de difração de raios X pelo método de pó com filmes à base dos polímeros PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato) não dopados e dopados com sais de uranila.

A Figura 5.25 apresenta os difratogramas de raios X, pelo método de pó, do polímero PHB (poli-3-hidroxibutirato) não dopado e dopados com complexos de UO_2^{2+} com concentração de dopagem igual a 5% e diferentes anions. Os difratogramas mostraram que esses sistemas poliméricos são semicristalinos (Figura 5.25), devido à presença de bandas definidas, porém alargadas. Em relação às posições dos picos de difração do polímero PHB não dopado, os picos aparecem literalmente nas mesmas regiões e com intensidades relativas praticamente idênticas, indicando que os filmes não dopado ou dopado possuem morfologia estrutural características do sistema polimérico com PHB. Os difratogramas de raios X, pelo método de pó, dos filmes poliméricos de PMMA (polimetilmetacrilato) não dopado e dopados com complexos de UO_2^{2+} são apresentados na Figura 5.26. Como também observado no sistema com PHB, os sistemas com PMMA apresentam comportamento pouco cristalino e os dopados são semelhantes entre si, ademais, não houve modificação apreciável da morfologia estrutural dentro este sistema polimérico em função da variação dos complexos UO_2^{2+} .

Não foi observado deslocamento dos picos em todos os difratogramas, ou alterações em intensidades relativas das bandas nos difratogramas de raios X. Ao comparar-se os dados de raios-X entre as duas famílias dos polímeros, PHB (Figura 5.25) e PMMA (Figura 5.26), pode-se observar que existe uma diferença considerável nos seus perfis de difração indicando que os filmes de PHB são mais cristalinos por apresentarem um maior número de picos e estes serem mais estreitos do que os dos filmes de PMMA, na faixa de 2θ igual a 4 até 80 °. É importante frisar que os difratogramas de raios X dos complexos precursores $[\text{UO}_2(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_x]$, $[\text{UO}_2(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_x]$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ apresentam picos de difração bem definidos, evidenciando a alta cristalinidade destes compostos [18].

Figura 5.25 – Difratomogramas de raios X (método de pó) dos filmes poliméricos: a) PHB não dopado, b) PHB 5% $\text{UO}_2(\text{acac})_2$ e c) PHB 5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$

Figura 5.26 – Difratoigramas de raios X (método de pó) dos filmes poliméricos: a) PMMA não dopado, b) PMMA 5% $\text{UO}_2(\text{acac})_2$, c) PMMA 5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$ e d) PMMA 5% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

5.6.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}

Espectros IV dos filmes poliméricos de PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato) dopados com complexos de UO_2^{2+} contendo acetil acetatos metanosulfonatos e nitratos foram registrados na região de 4.000 a 500 cm^{-1} e à temperatura ambiente ($\sim 298\text{ K}$). Vale ressaltar que os espectros dos sistemas poliméricos foram registrados diretamente do filme. Os símbolos que aparecem neste trabalho são identificados como: ν (estiramento), δ (deformação angular), δr (“rocking”), s (simétrico) e as (assimétrico).

Nas Figuras 5.27 – 5.31 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes de PHB e PMMA dopados com o íon UO_2^{2+} . As atribuições do PHB não dopado e das bandas do PHB presentes aos polímeros dopados foram feitas segundo Noda *et al.* (Tabela 5.8) [22].

Os espectros IV dos polímeros dopados apresentam bandas pertencentes tanto do polímero PHB como do cation de UO_2^{2+} (Figuras 5.27 e 5.28). Contudo, as bandas em $\sim 3.398\text{ cm}^{-1}$ nos compostos de UO_2^{2+} que evidencia a presença de moléculas de água, desaparece nos espectros do sistema polimérico PHB, sugerindo que os filmes PHB dopados encontram-se na forma anidra.

Com relação às vibrações do íon uranilo, faz-se algumas considerações. A vibração simétrica $\nu_{\text{U=O}}$ é proibida e, portanto, aparece com baixa intensidade e os grupos UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} e AmO_2^{2+} , são lineares e exibem somente uma banda na região de 940 cm^{-1} . Para os filmes de PHB e de PMMA elas apareceram em 930 cm^{-1} .

Já os espectros de absorção na região do infravermelho do polímero PMMA dopado com diferentes compostos de UO_2^{2+} , são apresentados nas Figuras 5.29-5.31. As atribuições do PMMA não dopado e das bandas do PMMA nos polímeros dopados foram feitas segundo Dirlikov e Koeng. (Tabela 5.9) [23,24].

Os espectros IV dos polímeros dopados apresentam bandas pertencentes ao polímero PMMA e ao composto de UO_2^{2+} . A presença do composto de UO_2^{2+} , nos polímeros de PMMA dopados pode ser confirmada pela presença: – da banda atribuída ao estiramento ($\nu_{\text{U=O}}$), que aparece em $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ nos espectros do polímero dopado e que não aparecem no espectro do PMMA não dopado e, que se comparado com o espectro do complexo de UO_2^{2+} (aparece em 940 cm^{-1}),

constata-se que houve um deslocamento para região de maior frequência 20 cm^{-1} ; e a banda do polímero PMMA [$\delta(\text{C=O})$, 1.488 cm^{-1} no PMMA não dopado] aparece em menor energia $\sim 1.430\text{ cm}^{-1}$. Isto é indicativo de que haja algum tipo de interação polímero – composto de UO_2^{2+} . A banda de água presente nos compostos de UO_2^{2+} que aparece em $\sim 3.300\text{ cm}^{-1}$ está ausente nos espectros do PMMA dopado. A banda atribuída ao estiramento UO_2^{2+} para estes filmes aparecem em $\sim 960\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 5.8 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) do PHB não dopado e PHB: x% $\text{UO}_2^{2+}(\text{MS})_2$; (x = 5 %).

PHB	5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$	Atribuição
3436	-	$\nu(\text{OH})_{\text{PHB}}$
2997	2973	$\nu_{as}(\text{CH}_3)_{\text{PHB}}$
2976	2970	$\nu_{as}(\text{CH}_2)_{\text{PHB}}$
2873	2873	$\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{PHB}}$
1748	1715	$\nu(\text{C=O})_{\text{PHB}}$
1458	1452	$\delta(\text{CH}_2) + \delta_{as}(\text{CH}_3)_{\text{PHB}}$
1185	1182	$\nu(\text{C-O}) + (\text{C} - \text{C})_{\text{esqueleto PHB}}$
1135	1126	$\nu(\text{C-O}) + (\text{C} - \text{C})_{\text{esqueleto PHB}}$
1044	1049	$\nu(\text{C-O})_{\text{PHB}}$
981	973	$\delta r(\text{CH}_3) + (\text{C} - \text{C})_{\text{esqueleto PHB}}$

Tabela 5.9 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) do PMMA não dopado, PMMA 5% $\text{UO}_2(\text{acac})_2$, PMMA 5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$ e PMMA 5% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

PMMA	5% $\text{UO}_2(\text{acac})_2$	5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$	5% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	Atribuição
3626	—	—	—	—
3557	—	—	—	—
3439	—	—	—	—
2996	2989	2995	2994	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)$ PMMA
2952	2941	2949	2948	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)$ PMMA
2843	2839	2841	—	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)$ PMMA
1748	1723	1722	1724	$\nu(\text{C}=\text{O})$ PMMA
1488	1434	1432	1434	$\delta(\text{C}=\text{O})$ PMMA
1364	1384	1385	1386	$\delta(\text{O})(\text{CH}_3)$ PMMA
1061	1059	1060	1089	$\nu(\text{C}-\text{C})$ PMMA
990	985	985	985	$\delta r(\text{O})(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ PMMA
-	962	949	964	$\nu_s \text{U}=\text{O}$
842	827	843	840	$\delta r(\text{O})(\text{CH}_3)$ PMMA
751	748	750	750	$\nu(\text{C}-\text{C})$ PMMA

Figura 5.27 – Espectro de absorção no infravermelho do PHB $\text{UO}_2(\text{acac})_2$

Figura 5.28 – Espectro de absorção no infravermelho do PHB UO₂(MS)₂

Figura 5.29 – Espectro de absorção no infravermelho do PMMA UO₂ (acac)₂

Figura 5.30 – Espectro de absorção no infravermelho do PMMA UO₂ (NO₃)₂

Figura 5.31 – Espectro de absorção no infravermelho do PMMA UO₂ (MS)₂

5.7 Estudos das propriedades luminescentes dos complexos de terras raras e dos filmes de PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}

5.7.1 Fosforescência dos complexos de Gd^{3+}

A interpretação dos espectros eletrônicos das transições intraconfiguracionais de vários íons de camada semi-preenchidas, configuração nf^7 para $n = 4$ terras raras (Eu^{2+} , Gd^{3+} e Tb^{4+}) e $n = 5$ actínídeos (Am^{2+} , Cm^{3+} e Bk^{4+}) têm contribuído para ambos dados teóricos e experimentais nas ultimas três décadas.

A configuração f^7 consiste de 119 multipletos que, através de interações spin-orbitais, geram $327 \text{ } ^{2S+1}L_J$ níveis que com a interação campo-cristalino desdobram em 3.432 subníveis.

O desdobramento do estado fundamental $^8S_{7/2}$, apresenta a seguinte ordem para série isoeletrônico f^7 : $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ (Gd^{3+}), $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ (Cm^{3+}) e $\sim 58 \text{ cm}^{-1}$ (Bk^{4+}). Este comportamento espectroscópico é consequência direta da diferença de energia (*energy gap*) entre o estado fundamental $^8S_{7/2}$ e o primeiro estado excitado do Gd^{3+} ($^6P_{7/2}$), Cm^{3+} ($^6D_{7/2}$) e Bk^{4+} ($^6D_{7/2}$) que apresentam a seguinte ordem de energia: $\sim 32.000 \text{ cm}^{-1}$ (Gd^{3+}), $\sim 16.800 \text{ cm}^{-1}$ (Cm^{3+}) e $\sim 16.000 \text{ cm}^{-1}$ (Bk^{4+}) [25].

Nos últimos anos têm-se observado grande interesse pelo estudo espectroscópico das propriedades eletrônicas dos ligantes a partir dos complexos de gadolínio trivalente (Gd^{3+}). Isto se deve ao fato de que o íon Gd^{3+} apresenta a subcamada $4f^7$ o seu primeiro nível excitado, $^6P_{7/2}$, apresenta energia cerca de 32.000 cm^{-1} (312 nm) acima do seu nível fundamental, $^8S_{7/2}$, fazendo com que este íon apresente luminescência apenas na região do ultravioleta e atua como um “branco”, que é transparente da região espectral do ultravioleta ao infravermelho (32.000 a 100 cm^{-1}). Como o primeiro nível emissor $^6P_{7/2}$ do íon Gd^{3+} encontra-se centrados em alta energia e o primeiro estado excitado tripleto (T_1) da maioria dos ligantes orgânicos localizam em energia menor. Portanto obtêm-se seletivamente as informações sobre as propriedades eletrônicas dos ligantes coordenados ao íon terra rara.

Deste modo, os espectros de emissão relativos à fosforescência dos complexos de gadolínio exibem fundamentalmente bandas largas de emissão, na região de 350 a 700 nm, correspondentes às transições eletrônicas dos ligantes.

Por outro lado, os espectros de excitação dos complexos de Gd^{3+} fornecem informações sobre as bandas de absorção dos ligantes coordenados ao íon metálico.

O estudo das propriedades eletrônicas dos ligantes orgânicos, baseado nos complexos de Gd^{3+} , vem sendo amplamente utilizados no estudo de fotoluminescência de complexos de terras raras [26-29]. Isto é devido à posição dos estados tripletos emissores dos ligantes encontrarem-se situados abaixo do nível emissor do ${}^6\text{P}_{7/2}$ do íon gadolínio. Os dados experimentais dos estados singletos normalmente são obtidos a partir dos seus espectros de absorção eletrônicos dos compostos de coordenação em solução. Por outro lado, os espectros de fosforescência do complexo de Gd^{3+} , no estado sólido, apresentam bandas largas de emissão oriunda da transição $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$, que fornecem informações sobre a posição de estados tripletos dos ligantes. Em geral, a fosforescência oriunda dos ligantes nos complexos de Gd^{3+} é normalmente suprimida à temperatura ambiente (298 K) [30], portanto é necessário registrar estes espectros a baixa temperatura. Usualmente utiliza-se nitrogênio líquido (77 K). Caso contrário, os estados T são desativados através de processos não radiativos.

Vale ressaltar que os íons terras raras trivalentes paramagnéticas (com exceção de La^{3+} , Y^{3+} , Ce^{4+} e Lu^{3+}), e em particular o Gd^{3+} que possui a configuração $4f^7$, induza um aumento no cruzamento intersistema (CIS) do estado singlete (S_1) para o estado tripleto (T_1), devido ao aumento da mistura dos estados singletos e tripletos conhecido também como efeito do íon pesado [31]. A outra vantagem do íon Gd^{3+} é que possui raio iônico igual a 0,94 Å muito semelhante aos dos íons Sm^{3+} (0,96 Å), Eu^{3+} (0,95 Å) e Tb^{3+} (0,92 Å), tornando-o um bom mimetizador quanto à química de coordenação destes íons.

Neste trabalho, os complexos de Gd^{3+} foram preparados com o intuito de se obter informações à respeito das propriedades de fosforescência dos estados emissores tripletos dos ligantes acac e tta. As Figuras 5.32 – 5.35 apresentam os espectros de fosforescência dos complexos $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$ e $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), na faixa espectral de 350 a 700 nm, monitorando a excitação no estados singletos dos ligantes, em torno de 330 e 340 nm, respectivamente. As bandas

largas de emissão exibidas nas Figuras 5.32 – 5.35 foram atribuídas às transições eletrônicas do ligante tripleto–singleto ($T_1 \rightarrow S_0$).

Os espectros dos complexos de gadolínio exibem uma banda de emissão muito fraca em torno de 400 nm (às vezes não visíveis nas figuras) a qual está associada à fluorescência dos estados singletos dos ligantes β -dicetonatos. Isto indica que a conversão interna e cruzamento intersistema para o estado tripleto de menor energia é muito eficiente nos sistemas estudados.

O espectro de fosforescência do $[Gd(acac)_3(H_2O)_3]$ registrado a temperatura do nitrogênio líquido mostra uma banda larga e intensa centrada em torno de 550 nm atribuída ao estado tripleto do ligante acetilacetato (Figura 5.32). Ademais, foram observadas duas bandas largas, na forma de ombros, na região de maior energia, 405 e 425 nm, oriundas de contribuições vibrônicas. Este fato relatado no trabalho de Guedes [29], que estudou a fosforescência dos complexos de β -dicetonatos de gadolínio utilizando a técnica de luminescência resolvida no tempo, evidenciando a ausência das duas bandas de emissão em 405 e 425 nm (Figura 5.32).

A partir do espectro de emissão do $[Gd(acac)_3(H_2O)_3]$ resolvido no tempo (retardo de 1 milisegundo – ms) registrado a baixa temperatura (77K) foi atribuída a energia do estado T_1 relativa a banda larga do ligante acac no complexo de Gd^{3+} . Neste caso considerou-se a região de maior energia e menor contribuição vibrônica chamada de 0–0 fônons. Conseqüentemente, as atribuições do estado tripleto para o ligante acac determinadas com base nas técnicas do estado estacionário é igual 26.600 cm^{-1} e resolvido no tempo é de 25.000 cm^{-1} mostrando uma diferença de 1600 cm^{-1} (Tabela 5.10).

Tabela 5.10 – Atribuição do estado T_1 emissor dos ligantes β -dicetonatos e salicilato a partir dos dados espectrais dos complexos de Gd^{3+} e do sistema dopado no estado estacionário e resolvido no tempo (retardo de 1 ms).

Amostra	Estado estacionário T_1 (cm^{-1})	Resolvido no tempo T_1 (cm^{-1})	Diferença (cm^{-1})
$[Gd(acac)_3(H_2O)_3]$	26600	25000	1600
$[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$	20492	20760	268
$[Gd(acac)_3(DB18C6)_2]$	26843	26128	715
$[Gd(tta)_3(DB18C6)_2]$	20884	21938	1054

A investigação fosforescente do complexo de $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ mostrou que o espectro de emissão no estado estacionário é constituído por três bandas largas de alta intensidade com máximos em torno de 510, 550 e 585 nm oriundas de cada um dos três estados tripletos do ligante tenoiltrifluoroacetato (Figura 5.33). A técnica de luminescência resolvida no tempo também foi utilizada, evidenciando que houve um deslocamento de aproximadamente 7 nm (Figura 5.33). A partir do espectro de emissão do $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ resolvido no tempo (retardo de 0,5 ms) foi atribuída à energia do estado T_1 relativa à banda larga do ligante tta no complexo de gadolínio trivalente. As atribuições do estado tripleto para o ligante tta determinadas com base nas técnicas do estado estacionário é igual 20.492 cm^{-1} e resolvido no tempo é de 20.760 cm^{-1} , mostrando uma diferença de 268 cm^{-1} indicando que a contribuição foi a mais significativa (Tabela 5.10). Comparando-se os dados dos compostos estudados (Tabela 5.10), observa-se um pequeno deslocamento quando se compara o complexo hidratado com o contendo o ligante DB18C6 (Figuras 5.32 e 5.34; Figuras 5.33 e 5.35).

Figura 5.32 – Espectro de fosforescência registrado à temperatura do nitrogênio líquido do complexo $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, no intervalo de 320–700 nm, $\lambda_{\text{exc.}} = 330$ nm

Figura 5.33 – Espectro de fosforescência registrado à temperatura do nitrogênio líquido do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, no intervalo de 320–700 nm, $\lambda_{\text{exc.}} = 350$ nm

Figura 5.34 – Espectro de fosforescência registrado à temperatura do nitrogênio líquido do complexo $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$, no intervalo de 320–700 nm, $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm

Figura 5.35 – Espectro de fosforescência registrado à temperatura do nitrogênio líquido do complexo $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$, no intervalo de 300–700 nm, $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm

5.7.2 Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Tb³⁺

O íon térbio trivalente tem a configuração eletrônica 4f⁸ e contém os níveis Stark do íon Eu³⁺ (4f⁶), porém invertidos. Por exemplo, o nível fundamental é ⁷F₆ e seu primeiro estado emissor é o nível ⁵D₄. Devido à alta degenerescência desses níveis, ambas as atribuições das transições ⁷F₆→⁵D_J e ⁵D₄→⁷F_{J'} a partir dos espectros de excitação e emissão do íon Tb³⁺ tendem a ser mais complicados quando comparados àsquelas do íon Eu³⁺ [32]. Portanto, o estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do íon Tb³⁺, do ponto de vista teórico tem atraído uma atenção modesta quando comparado com o íon Eu³⁺.

O intervalo de energia entre os níveis ⁷F₀ e o ⁵D₄ e ⁵D₃ (14000 e 20000 cm⁻¹, respectivamente) coloca quase todas as transições ⁵D_{3,4}→⁷F₀₋₆ na região visível do espectro (com exceção da transição ⁵D₃→⁷F₆ situada na região do UV próximo). Todas as transições são relativamente fortes, em contraste com as transições ⁵D_J→⁷F₅₋₆ do íon Eu³⁺ que geralmente são muito fracas e situadas na região do infravermelho. Em geral, os processos de sensibilização para os complexos de Tb³⁺ pela irradiação ultravioleta são semelhantes àquelas dos complexos de Eu³⁺. Entretanto, é necessário que o estado tripleto do ligante se localize em região de maior energia ou em ressonância com o primeiro nível de emissão ⁵D₄ (~ 20400 cm⁻¹) do íon térbio [32,33].

De acordo com a regra empírica de Reinholdt [34], o processo de cruzamento intersistema (CIS) será mais efetivo quando o *gap* de energia entre os estados singletos e tripletos do ligante, ΔE [**S**(¹ππ) – **T**(³ππ)], for da ordem de magnitude de 5000 cm⁻¹. Além disso, Latva *et al.* [35] reportaram que a transferência intramolecular de energia de um ligante para o íon Tb³⁺ é mais favorecida quando a diferença de energia entre o estado **T** do ligante e o primeiro nível emissor ⁵D₄ do Tb³⁺ for maior que 2000 cm⁻¹. Caso contrário pode existir o fenômeno de retro-transferência de energia partido do íon Tb³⁺ para o estado tripleto do ligante, ⁵D₄→**T**, que atua como um processo não radiativo, e conseqüentemente, diminui a eficiência de luminescência [36].

A Figura 5.36 apresenta o espectro de excitação do composto de Tb(acac)₃(DB18C6)₂ e Tb(acac)₃(H₂O)₃. Observa-se uma banda larga na região de 275 a 410 nm, com máximo ao redor de 323 nm que pode ser associada à transição permitida **S**→**S**₀ pertencente ao ligante acetilacetato e que tem um

deslocamento de 16 nm para a região do azul quando compara-se com o complexo hidratado. Por outro lado, as linhas finas são atribuídas às transições intraconfiguracionais f-f características do íon Tb^{3+} bandas estas atribuídas as transições $^7F_5 \rightarrow ^5G_6$ e $^7F_5 \rightarrow ^5D_4$ (377 e 486 nm) observadas no espectro do complexo e não se deslocam.

As Figuras 5.37 e 5.38 apresentam os espectros de emissão do $Tb(ACAC)_3(DB18C6)_2$ com excitação monitorada no íon Tb^{3+} (377 nm) e no ligante (320 nm), apresentando transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J' = 0-6$) no intervalo entre 400 e 700 nm. Exibem também, os espectros de emissão do complexo $Tb(ACAC)_3(DB18C6)_2$ e as figuras inseridas, o $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$, os quais exibem bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) do íon metálico atribuídas as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (~492 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (~544 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (~584 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (~620 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ (~652 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ (~669 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ (~682 nm). A transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ é a mais proeminente nos espectros de emissão, com grande diferença de energia entre o nível emissor 5D_4 e o nível final 7F_5 ao redor de 15.000 cm^{-1} . Portanto, compostos de Tb^{3+} geralmente exibem uma emissão monocromática da cor verde sob irradiação UV.

Também é observado nos espectros de emissão do complexo com o DB18C6 e o hidratado que o número de desdobramento das bandas ($2J+1$) é maior no hidratado (Figuras 5.37 e 5.38), uma maior eficiência na transferência de energia foi observada quando a excitação foi executada no ligante.

Figura 5.36 – Espectros de excitação do complexo $Tb(acac)_3(DB18C6)_2$ e do $Tb(acac)_3(H_2O)_3$, $\lambda_{em} = 545\text{ nm}$.

Figura 5.37 – Espectro de emissão do complexo $Tb(acac)_3(DB18C6)_2$ e $Tb(acac)_3(H_2O)_3$, $\lambda_{exc} = 320$ nm.

Figura 5.38 – Espectro de emissão do complexo $Tb(acac)_3(DB18C6)_2$ e $Tb(acac)_3(H_2O)_3$, $\lambda_{exc} = 377$ nm.

5.7.3 Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Eu^{3+}

Uma das principais vantagens de estudar sistemas contendo íons Eu^{3+} é a facilidade de interpretação dos seus espectros, baseado na estrutura eletrônica dos seus níveis de energia, uma vez que este íon possui seu principal estado emissor $^5\text{D}_0$ não degenerado.

As propriedades espectroscópicas de materiais terras raras têm sido largamente estudadas com base no desdobramento do campo cristalino dos subníveis $^{2S+1}\text{L}_J$ oriundas da configuração eletrônica $4f^N$ do íon TR^{3+} [34–36]. Do ponto de vista de espectroscopia, o íon európio trivalente apresenta uma alta intensidade de emissão monocromática vermelha e também têm sido consideravelmente usada como sonda luminescente devido os seguintes requisitos:

- Os estados excitados $^5\text{D}_J$ ($J = 0, 1, 2$ e 3) encontram-se bem separados ($\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$) do estado fundamental $^7\text{F}_J$ ($J' = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). Com base no número de bandas observadas no desdobramento no máximo $(2J+1)$ componentes das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, pode-se propor a simetria pontual do ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} ;
- O principal nível emissor, $^5\text{D}_0$, e o estado fundamental $^7\text{F}_0$ são não degenerados, conduzindo a uma única transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ quando o íon Eu^{3+} situa-se apenas um sítio de simetria do tipo C_s , C_n or C_{nv} – Estas propriedades espectroscópicas facilitam a interpretação dos dados espectrais que fornecem informações sobre eventual existência de mais de um sítio de simetria no ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} ;
- A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, permitida por dipolo magnético, é normalmente utilizada como uma transição de referência, pois a intensidade desta transição é praticamente insensível à perturbação do campo cristalino, conseqüentemente do ambiente químico;
- O longo decaimento luminescente nível $^5\text{D}_0$ (milissegundos);

- Grande deslocamento Stoke quando os espectros de emissão são obtidos através de excitação direta no nível 5L_6 em torno de 393 nm do íon Eu^{3+} ou por meio de estados excitados de mais alta energia, pertencentes aos ligantes, matrizes inorgânicas ou poliméricas.

Os espectros de excitação dos complexos de tta (Figuras 5.41 – 5.44) e acac (Figuras 5.39 e 5.40) de európio com o ligante DB18C6 mostraram perfiz diferentes, o $Eu(tta)_3(DB18C6)_2$ (Figura 5.41) apresenta uma banda de absorção muito intensa que sobrepõem as bandas do Eu^{3+} enquanto que no espectro de $Eu(acac)_3(DB18C6)_2$ (Figura 5.39) as bandas são finas e oriundas das transições intraconfiguracionais do Eu^{3+} .

Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 240 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 614nm). É importante salientar, que não houve diferenças significativas entre os espectros registrados a 298 e 77 K. No entanto, os espectros registrados a 77 K são mais resolvidos, devido ao menor acoplamento vibrônico, o que facilita uma melhor interpretação dos dados espectroscópicos.

As Figuras 5.39 e 5.41 mostram os espectros de excitação dos complexos de európio com o ligante DB18C6. As bandas observadas no espectro de $Eu(acac)_3(DB18C6)_2$ são finas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^6-4f^6$ e atribuídas as transições $^7F_0 \rightarrow ^5G_6$, 5H_4 e 5L_6 . Elas apresentam-se sobrepostas com a banda larga do ligantes. Deve-se informar que bandas finas com menores intensidades são observadas em torno de 464, 534 e 578 nm, as quais são atribuídas as transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, 5D_1 e 5D_0 do íon Eu^{3+} . De um modo geral, não é observado uma mudança significativa no perfil dos espectros de emissão quando se monitora a excitação em diferentes comprimentos de onda (Figuras 5.40, 5.42 – 5.44).

Figura 5.39 – Espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$.

Figura 5.40 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$.

Figura 5.41 – Espectros de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$.

Figura 5.42 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 377 \text{ nm}$.

Figura 5.43 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm.

Figura 5.44 – Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm.

5.7.4 Parâmetros de intensidade experimentais

A teoria Judd–Ofelt tem sido utilizada para fornecer informações sobre a covalência, propriedades mecânicas e qualitativas do meio. Entretanto, existe certo número de problemas relacionados a aplicação da teoria para interpretação dos resultados obtidos, particularmente para casos de vidros e polímeros. Dentre os problemas pode-se enfatizar a negligência sistemática da contribuição do mecanismo do acoplamento dinâmico para as intensidades das transições $4f-4f$ [37]. Malta *et al.* abordou os principais aspectos dos fundamentos teóricos sobre o uso desta teoria e a interpretação dos resultados.

Um dos efeitos da distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon TR^{3+} é produzir alargamento não homogêneo das bandas. O nível Stark sobrepõe de maneira que, em muitos casos, mesmo a técnica de luminescência de linhas finas não auxilia a identificação de um determinado sítio de simetria ocupado pelo íon terra rara.

Os parâmetros de intensidade Ω_λ , em materiais vítreos ou poliméricos, correspondem aos valores médios estatísticos sobre todos os sítios. Estes valores determinados experimentalmente incorporam ambas as contribuições do acoplamento dinâmico (AD) e dipolo elétrico forçado (DEF). A dependência sobre a polarizabilidade dos íons vizinhos confere uma maior dependência da contribuição AD sobre a natureza do ambiente química.

Uma correlação tem sido observada, que os compostos com maiores graus de covalência tendem apresentar maiores valores do parâmetro de intensidade Ω_2 , sugerindo que, neste caso, o mecanismo de AD é dominante. Por exemplo: os óxidos e calcogenetos de terras raras apresentam maiores valores de Ω_2 do que os fluoretos que possuem menor ligação covalente.

Malta *et al.* demonstraram alguns aspectos básicos sobre a teoria das intensidades $4f-4f$ para materiais vítreos, e observou que as características atômica dos íons terras raras e a interação do campo ligante, bem como o formalismo dos mecanismos AD e DEF das intensidades $4f-4f$. Também, observaram que nos materiais vítreos é possível correlacionar os parâmetros Ω_2 e a covalência, porém o mesmo não é evidente para os parâmetros Ω_4 e Ω_6 , devido à rigidez do meio.

Neste trabalho será abordado o estudo sobre a intensidade das transições $4f^6$ a partir dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 , obtidas experimentalmente para os

complexos cristalinos de európio $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18c6})_2$, $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ e $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18c6})_2$.

As propriedades fotoluminescentes dos complexos de terras raras (centros emissores) serão investigadas, principalmente considerando apenas os mecanismos de acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado [33]. A determinação dos parâmetros de intensidade será feita a partir dos dados experimentais dos coeficientes de emissão espontâneas de algumas transições $4f-4f$ dos íons terras raras trivalentes [32,36]. A partir dos espectros de excitação e emissão obterão informações sobre os processos de transferência de energia Ligante–Metal e a potencialidade dos complexos como centros emissores de luz, uma vez que um bom centro emissor deve ter, no mínimo, valores altos de eficiência quântica de emissão. O método de obtenção dos parâmetros de intensidade experimentais e suas teorias encontram-se descritas abaixo.

A intensidade de luminescência, I , das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) do íon Eu^{3+} pode ser expressa pela equação:

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar \omega_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \equiv S_{0 \rightarrow J} \quad (5.3)$$

onde $A_{0 \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein e $S_{0 \rightarrow J}$ é a superfície da curva de emissão correspondente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ e N_0 é a população de níveis excitados (${}^5\text{D}_0$) [37]. Na determinação experimental dos coeficientes $A_{0 \rightarrow J}$ a transição de dipolo magnético ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ será tomada como referência interna desde que sua intensidade é quase insensível ao ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} ($A_{0 \rightarrow 1} \cong 50 \text{ s}^{-1}$), enquanto que as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0, 2, 3, 4}$ são governadas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado. Os coeficientes experimentais são dados por:

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1}} \frac{S_{0 \rightarrow J}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \quad (5.4)$$

onde $\sigma_{0 \rightarrow J}$ corresponde a energia do baricentro da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (in cm^{-1}) e $S_{0 \rightarrow J}$ é a área sob a curva de emissão correspondente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$. Desde que existe uma relação direta entre as intensidades das transições

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (hipersensível ao ambiente químico) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e os elementos de matriz reduzidos $U^{(2)}$ e $U^{(4)}$, os parâmetro de intensidade Ω_2 e Ω_4 serão determinados diretamente a partir dos espectrais dessas transições, de acordo com a expressão:

$$A = \frac{4e^2\omega^3}{3hc^3} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left\langle ^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^5D_0 \right\rangle^2 \quad (5.5)$$

onde χ é o fator de correção de campo local de Lorentz o qual esta relacionado com o índice de refração do meio pela expressão $\chi = n(n^2+2)^2/9$ (em complexos $n = 1,5$) e $\left\langle ^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^5D_0 \right\rangle^2$ são os quadrados dos elementos de matriz duplamente reduzidos com valores 0,0032 e 0,0023 para $\lambda = 2$ e 4, respectivamente. A taxa não radiativa A_{nrad} será determinada através da relação entre o tempo de vida do nível emissor e a taxa de decaimento total, $A_{\text{tot}} = \frac{1}{\tau} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$, medido experimentalmente, onde $A_{\text{rad}} = \sum A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04}$. O tempo de vida do estado emissor será calculado através de medidas experimentais de decaimento de luminescência. Com base nesses dados, a eficiência quântica do estado emissor (η) será determinada, de acordo com a relação [37]:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (5.6)$$

Os parâmetros de intensidades experimentais Ω_{λ} , coeficiente de emissão espontânea (A), tempos de vida (τ) e eficiência quântica do nível emissor 5D_0 (η) dos complexos $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$, $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ e $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$ foram determinados a partir dos dados espectrais experimentais (Tabela 5.11).

Como pode ser observado, os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 são pouco maiores para os complexos de tta comparados com aqueles de acac.

Esses dados indicam que o íon Eu^{3+} nos compostos de tta encontra-se em um ambiente químico mais polarizável do que nos complexos acac. Quando uma

comparação é feita entre os complexos de tta, é observado que na maioria dos casos, existe uma diminuição nos valores de Ω_2 com a substituição das moléculas de água pelo ligante éter coroa. Este comportamento também é observado para o sistema acac.

Os valores de eficiência quântica do estado emissor 5D_0 (η) dos complexos de Eu^{3+} encontram-se na Tabela 5.11. De um modo geral, os valores de η são menores nos complexos com o ligante éter coroa do que nos respectivos complexos hidratados. Estes resultados refletem um aumento significativo dos valores das contribuições não-radiativas (A_{nrad}) com a substituição das moléculas de água pelas do éter coroa. (Tabela 5.11).

Tabela 5.11 – Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$, tempos de vida τ , coeficientes de emissão A , razões R entre as intensidades das bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2}$ e eficiências quânticas η dos complexos

Complexos	Ω_2 (10^{-20})	Ω_4 (10^{-20})	τ (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	R_{02}	η
[Eu(tta) ₃ ·(H ₂ O) ₂]	33,0	4,6	0,260	1110	2730	3846	0,0130	33,0
[Eu(tta) ₃ ·(DB18C6) ₂]	27,0	10,8	0,226	1033	3379	4412	0,0110	23,4
[Eu(acac) ₃ ·(H ₂ O) ₃]	29,0	13,0	0,274	1127	2523	3650	0,0170	31,0
[Eu(acac) ₃ ·(DB18C6) ₂]	21,1	8,9	0,237	814	3392	4206	0,0084	19,3

Ω_2 e Ω_4 estão em unidades de cm^2

5.7.5 Tempo-de-vida de luminescência

O tempo-de-vida de luminescência é definido como o tempo médio no qual o sistema permanece no estado excitado. Uma expressão para o tempo-de-vida de luminescência pode ser facilmente obtida considerando um sistema de dois níveis. Admitindo-se que ocorre uma transição espontânea a partir do nível de energia inicial (emissor) E_i , com população N_i , para o nível E_j , a variação na população de N_i , dN_i , durante um intervalo de tempo dt é dado por [26]:

$$\frac{dN_i}{dt} = -A_{ij}N_i \quad (5.7)$$

onde A_{ij} é a taxa de decaimento total que envolve as contribuições radiativas (A_{rad}) e não radiativas ($A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$) que contribuem para o processo de

depopulação do estado emissor, E_i . Rearranjando e integrando a expressão acima (Equação 5.7) para N_i variando de $N_i(0)$ em $t = 0$ a N_i no tempo t , obtém-se a expressão:

$$N_i(t) = N_i(0)e^{-A_{ij}t} \quad (5.8)$$

Depois de um tempo $\tau_i = 1/A_{ij}$ a densidade populacional N_i tem diminuído para $1/e$ do valor inicial a $t = 0$. Assim, o valor de $t = \tau_i$ é definido como o tempo necessário para a população do nível emissor decair a $1/e$ do seu valor inicial, também chamado de tempo de vida do estado emissor.

Devido à proporcionalidade entre a intensidade (I_i) de emissão e a densidade populacional, N_i , pode-se obter uma expressão similar à Equação 5.8 para os valores de intensidade de emissão [27]:

$$I_i(t) = I_i(0)e^{-\frac{1}{\tau_i}t} \quad (5.9)$$

Com base nesta equação, os valores de τ_i podem ser obtidos experimentalmente através de um ajuste dos dados de decaimento de luminescência experimentais a uma curva monoexponencial.

Geralmente, o tempo de vida do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} é menor que o do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} [46]. Isto acontece porque a diferença entre os níveis emissor (5D_0) e fundamental (7F_0) para o íon Eu^{3+} é menor do que para o íon Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_0$). Em se tratando da luminescência dos ligantes, o tempo de vida da transição proibida por spin $T_1 \rightarrow S_0$ é maior que aqueles observados para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Portanto, os tempos de vida das emissões dos complexos de Gd^{3+} são normalmente muito maiores do que de complexos com contendo os íons európio e térbio (Tabela 5.11). Outro fator que influencia diretamente o tempo de vida dos complexos é a presença de moléculas de água coordenadas ao íon central, que podem promover a despopulação do nível emissor por acoplamento vibrônico com os osciladores OH, diminuindo assim o tempo das emissões.

As curvas de decaimentos luminescentes dos complexos registrados a temperatura ambiente implica em uma ligeira diminuição do tempo de vida das emissões da maioria dos complexos. Isto é ocasionado pelo aumento das contribuições vibracionais que despopulam o nível emissor e diminuem as

intensidades das emissões. Este efeito é bem mais pronunciado em complexos formados por ligantes de menor rigidez estrutural e em complexos com elevado grau de hidratação.

Figura 5.45 – Curvas de decaimento dos estados emissores 5D_4 (Tb^{3+}) (verde), 5D_0 (Eu^{3+}) (vermelho) e estado tripleto T (Gd^{3+} (acac))

Os valores de tempos-de-vida dos estados emissores τ_i dos ligantes e dos íons európio e térbio estão apresentados na Tabela 5.11. Como pode ser observado, os menores valores de τ_i foram obtidos para o nível 5D_0 do Eu^{3+} devido a estrutura dos níveis de energia. Por outro lado, os complexos de Gd^{3+} exibem tempos-de-vida muito longos, evidenciando que o estado emissor do ligante possui um forte caráter de um estado tripleto e, conseqüentemente, a transição proibida por spin ($T \rightarrow S_0$) resulta nas bandas observadas nos espectros de fosforescência.

Tabela 5.12 – Tempos-de-vida (em ms) dos níveis emissores 5D_0 (Eu^{3+}) e 5D_4 (Tb^{3+}) e do estado tripleto (T) dos ligantes) TTA e ACAC nos complexos de Gd^{3+} .

Complexos	$\tau (^5D_4)$ Tb^{3+}	$\tau (^5D_0)$ Eu^{3+}	$\tau (\text{T})$ Gd^{3+}
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	-	0,260	1,520
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2]$	-	0,222	1,035
$[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_n]$	0,083	0,274	0,694
$[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2]$	0,444	0,237	0,744

5.8 Fotoluminescência dos filmes PHB e PMMA dopados com UO_2^{2+}

Nas Figuras 5.46 a 5.50 apresentam-se os espectros de excitação dos filmes poliméricos dopados com urânio a temperatura ambiente com emissão monitorada em 515 nm. De maneira geral estes espectros apresentam uma banda larga de absorção da matriz polimérica e da matriz do íon urânio. Observam-se transições características da matriz do íon urânio e foram atribuídas as transições $^1\Sigma_g^+ \rightarrow \dots ^3\Pi_u$.

As linhas referentes à excitação do íon Eu^{3+} na matriz de $\text{UO}_2(\text{acac})_2$ aparecem no espectro convoluídas ao espectro da matriz de PHB. Observam-se também muitas componentes vibrônicas acopladas aos espectros que são umas características dos espectros de urânio.

Nas Figuras 5.51 a 5.55 apresentam-se os espectros de emissão dos filmes dopados com os aquo-complexos de urânio, com excitação monitorada em 410nm a temperatura ambiente. Observa-se nos espectros um agrupamento de bandas características da matriz de urânio hexavalente, com linhas muito bem definidas, mesmo perfil mostrando as transições do estado tripleto do íon urânio $^3\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ exceto para o filme de PHB; $\text{UO}_2(\text{MS})_2$ que apresenta uma banda larga. Bandas centradas em aproximadamente 492,8; 514,6; 524,2; 538,6; 547,8; 573,8 nm nos aquo-complexos de urânio foram observadas deslocar-se para região de maior energia nas matrizes dopadas (deslocamento para o azul) nos espectros de emissão a temperatura ambiente.

Para os espectros de $\text{UO}_2^{2+}(\text{acac})_2;\text{Eu}^{3+}$ dopados com európio as bandas relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}$ aparecem nas regiões de $\sim 614,0$ e $\sim 690,0$ nm respectivamente. deslocando-se dos valores obtidos para a matriz de európio e aparecem em $613,0$ e $698,8$ nm respectivamente, evidenciando mudanças estruturais nos filmes.

Figura 5.46 – Espectro de excitação do filme PHB $\text{UO}_2(\text{acac})_2$, $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm.

Figura 5.47 – Espectro de excitação do filme PHB $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm.

Figura 5.48 – Espectro de excitação do filme PHB $\text{UO}_2 (\text{MS})_2$, $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm.

Figura 5.49 – Espectro de excitação do filme PMMA $\text{UO}_2 (\text{acac})_2$, $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm.

Figura 5.50 – Espectro de excitação do filme PMMA $\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2$, $\lambda_{\text{em}} = 515$ nm.

Figura 5.51 – Espectro de emissão do filme PHB $\text{UO}_2(\text{acac})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm.

Figura 5.52 – Espectro de emissão do filme PHB $\text{UO}_2(\text{MS})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm.

Figura 5.53 – Espectro de emissão do filme PHB $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm.

Figura 5.54 – Espectro de emissão do filme PMMA $\text{UO}_2(\text{acac})_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm.

Figura 5.55 – Espectro de emissão do filme PMMA $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm.

5.9 Caracterização dos OLEDs

5.9.1 Medidas ópticas

5.9.1.1 Medidas de fotoluminescência

Realizou-se um estudo das propriedades luminescentes do dispositivo fabricado por método de deposição física a vapor (PVD), apenas com o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ sobre o substrato de vidro. Utilizando um espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) modelo 1469. A detecção no espectrofluorímetro é realizada por meio de um tubo fotomultiplicador (PMT) com sensibilidade entre os comprimentos de onda de 200 a 700 nm. Todo o

equipamento, inclusive a aquisição de dados, é controlado por um software adequado (FELIX). O espectro de emissão obtido à temperatura ambiente (aprox. 298 K) para o dispositivo depositado por PVD encontra-se na Figura 5.56. Podem-se observar somente as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 4$) entre 420 e 720 nm, com bandas de perfil similar ao complexo na forma de pó, as quais são características do íon Eu^{3+} . Tal resultado sugere que o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ forma filmes através do processo de evaporação a vácuo; e que não ocorre a supressão de suas características fotoluminescentes.

Figura 5.56 – Espectro fotoluminescente de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ depositado sobre substrato de vidro, com $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm.

5.9.1.2 Medidas de Absorbância

Para as medidas de absorção óptica na região do UV-Vis foram utilizados os espectrofotômetros Perkin-Elmer modelo Lambda 19 e HP 8452A. Esses equipamentos permitem a realização de medidas de absorção por transmitância.

Esta medida é de suma importância para se obter o *gap* óptico dos filmes depositados. O *gap* óptico E_g dos materiais orgânicos (depositados em forma de filmes) pode ser determinado pelo espectro de absorção, medindo o comprimento de onda no qual acontece a absorção fundamental (*edge*) [47], como é ilustrado esquematicamente na Figura 5.57. A absorção óptica é extremamente útil para se estimar a banda de energia LUMO desses compostos. Assim, numa aproximação,

pode-se expressar o LUMO como sendo a soma em energia do Homo mais o *gap* ótico.

Figura 5.57 – Exemplo de um espectro de absorção de um material na vizinhança do *edge* (λ_0) de absorção.

A Figura 5.58 mostra o espectro de absorção da deposição (PVD) do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ sobre o substrato de vidro entre 200 e 820nm com $\lambda_{\text{exc}} = 368\text{nm}$ e o valor da largura do gap ótico calculado é igual a 3,31 elétron volt (eV).

Figura 5.58 – Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$

5.9.2 Medidas elétricas

5.9.2.1 Medidas de corrente elétrica pela tensão ($I \times V$)

Os OLEDs são fundamentalmente diodos construídos a partir de semicondutores orgânicos, por isso eles devem ser caracterizados, também de um ponto de vista elétrico. Neste trabalho, o nosso interesse era limitado às curvas corrente-tensão (I - V) típico dos diodos retificadores. Para este fim foi utilizado o esquema experimental mostrado na Figura 5.59, onde uma tensão contínua V (Fonte) é aplicada ao dispositivo OLED utilizando a arquitetura de deposição ITO/NPB(40nm)/Eu(tta)₃(DB18C6)₂(45nm)/Al(100nm) enquanto um amperímetro digital (A) fornece a leitura de corrente absorvida. O resistor (Ω) é utilizado para limitar a corrente do circuito. Neste trabalho utilizamos uma fonte de tensão programável da marca Keithley modelo 2240. Um software específico permite a aquisição de dados. Nomeado de “VIO” (V vs I OLED), o software controla a varredura de tensão simultaneamente à leitura da corrente do dispositivo e armazenamento dos dados.

Figura 5.59 – Esquema utilizado nesta dissertação para obter as curvas características $I - V$ dos OLEDs. (Ω) é uma resistência elétrica de 1K Ω .

A Figura 5.60 mostra a curva de corrente-tensão (I - V) do dispositivo OLED ITO/NPB(40nm)/Eu(tta)₃(DB18C6)₂(45nm)/Al(100nm) a qual se comporta da mesma maneira a uma curva de corrente-tensão (I - V) típica de um diodo retificador de junção p-n. A corrente elétrica começa a aumentar a partir de 7,5 V,

o que significa que o dispositivo liga a partir desta tensão, atingindo o máximo de tensão de trabalho em torno de 20V.

Figura 5.60 – curva de corrente-tensão (I-V) do dispositivo OLED ITO/NPB(40nm)/Eu(tta)₃(DB18C6)₂(45nm)/Al(100nm)

5.10. Diagrama de cromaticidade (CIE)

As cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticas. A comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ (Figura 5.61) gerados no olho humano devido à incidência de luz. A curva $y(\lambda)$, por exemplo, corresponde à resposta fotônica da cor verde do olho e também compreende toda a região do visível, esta curva é normalizada ($\bar{y} = y(\lambda)$) em um pico em 550nm [48]. As curvas $x(\lambda)$ e $z(\lambda)$ também são normalizadas ($\bar{x} = x(\lambda)$; pico ao redor de 615nm e $\bar{z} = z(\lambda)$; pico ao redor de 440nm).

Figura 5.61 – Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

As coordenadas x , y , e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (5.10)$$

onde X , Y e Z são calculados pela seguinte integração sob a curva de toda a região do espectro visível:

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (5.11)$$

Onde $\phi(\lambda)$ neste trabalho corresponde à curva de emissão eletroluminescente.

Geralmente, identificam-se apenas os valores de x e y , já que z pode ser determinado a partir de x e y . Em outras palavras, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional num plano xy . Este plano é definido como o diagrama de cromaticidade padrão CIE (Figura 5.62). Todas as cores do espectro visível podem ser representadas neste diagrama através da determinação dos valores de x e y . Para dispositivos como *fullcolour display* é necessário que os pontos calculados a partir da emissão se encontrem nos vértices do triângulo CIE, que correspondem às cores primárias vermelho, verde e azul [48,49]. A Figura 5.62 apresenta o diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3\text{L}_2]$, registrados à temperatura ambiente. Estes sistemas apresentam alta intensidade de emissão verde azul e vermelho possibilitando sua percepção a olho nu (Figura 5.62). Na Tabela 5.13 têm-se as coordenadas de cores dos complexos obtidos. Observou-se que os complexos $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{DB18C6})_2$ e $\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{DB18C6})_2$ apresentam uma mistura de cores, não estão nos vértices do triângulo CIE, portanto não são monocromáticos.

Tabela – 5.13 Coordenadas de cores dos complexos TR(β -dicetona)₃(DB18C6)₂(H₂O)_x

Complexos	x	y
Eu(tta) ₃ (DB18C6) ₂ (H ₂ O)	0,689674976	0,308317514
Gd(tta) ₃ (DB18C6) ₂ (H ₂ O)	0,177570907	0,172139709
Eu(acac) ₃ (DB18C6) ₂	0,682364172	0,316482169
Tb(acac) ₃ (DB18C6) ₂	0,325375675	0,526771561
Gd(acac) ₃ (DB18C6) ₂	0,109791224	0,066485985

Figura 5.62 – Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos compostos de Terras Raras: A) [Eu(acac)₃.L₂], B) [Tb(acac)₃.L₂], C) [Gd(acac)₃.L₂], D) [Eu(tta)₃.L₂], E) [Gd(tta)₃.L₂] onde, L = ligante dibenzo18coroa6 (DB18C6).

A Figura 5.63 exibe os diagramas de cromaticidade dos filmes polímeros preparados neste trabalho. Vale observar que os pontos pertinentes aos filmes dopados com UO_2^{2+} não se encontram nos vértices do triângulo CIE, confirmando que a luminescência do UO_2^{2+} é uma composição de cores e que depende do anion que se está usando para obtenção do composto. Na Tabela 5.14 têm-se as coordenadas de cores obtidas para estes filmes.

Figura 5.63 – Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos filmes polímeros sob irradiação com lâmpada ultravioleta de: A) PHB:5% $\text{UO}_2(\text{ACAC})_2$, B) PHB:5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$ C) PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{ACAC})_2$, D) PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$ e E) PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Tabela 5.14 – Coordenadas de cores dos filmes de PHB e PMMA dopados com $\text{UO}_2(\text{L})_2$ onde $\text{L} = (\text{NO}_3^-)$, (MS^-) e (acac^-) .

<i>Complexos</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
PHB:5% $\text{UO}_2(\text{ACAC})_2$	0,393058756	0,356657646
PHB:5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$	0,31009251	0,456301869
PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{ACAC})_2$	0,409069392	0,354500409
PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{MS})_2$	0,247472937	0,431266091
PMMA:5% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	0,184191992	0,555005474

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PASCAL, J.L.; FAVIER, F. Inorganic perchlorato complexes, **Coord. Chem. Rev.**, v.180, p.865, 1998.
- [2] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [3] MEHROTRA, R.C.; BOHRA, R.; GAUR, D.P. **Metal b-diketonates and Allied Derivatives**, Academic Press, London, 1978.
- [4] HOLTZCLAW JR., H.F.; COLLMAN, J.P. Infrared absorption of metal chelate compounds of 1,3-diketones, **J. Am. Chem. Soc.**, v.79, p.3318, 1957.
- [5] NAKAMOTO, K.; MORIMOTO, Y.; MARTELL, A.E. Infrared spectra of metal chelate compounds v. effects of substituents on the infrared spectra of metal acetylacetonates, **J. Phys. Chem.**, v.66, p.346, 1962.
- [6] DOLLIMORE, D. The application of thermal analysis in studying the thermal decomposition of solids. **Thermochim. Acta**, v.203, p.70, 1992.
- [7] WENDLAND, W.W. **Thermal Analysis - 3rd edition**, Wiley, New York, 1986.
- [8] BROWN, ME. **Introduction to thermal analysis techniques and applications**, Campany and Hall, London, 1988.
- [9] HAINES, P.J. **Thermal methods of analysis principles, applications and problems**, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1995.
- [10] TEOTONIO, EES. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**, 2004. Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [11] SHOEMAKER, D.; GARLAND, C.; NIBLER, J. **Experiments in Physical Chemistry**, 6th Edition, McGraw Hill Co., New York, p. 472, 1996.
- [12] AZÁROFF, L.V. **Elements of X-ray Crystallography**, McGraw Hill Co., Internation Student Edition, New York, cap. 6, p. 86, 1968.
- [13] LADD, M. F.C.; PALMER, R.A. **Structure determination by X-ray crystallography**, Plenum Press, New York, 1977.
- [14] GLUSKER, J.P.; TRUEBLOOD, K.N.; **Crystal structure analysis**, University Press, New York, 1972.

- [15] NAGATANI, T.; SAITO, S.; SATO, M.; YAMADA, M. **Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in lens system**. Scanning Microscopy, V.11, p.901-909, 1987.
- [16] GOSDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 3rd edition**. New York, N.Y., Kluwer Academic, 2003.
- [17] FELINTO, M. C. F.; TOMIYAMA, C. S.; BRITO, H. F.; TEOTONIO, E. E. S.; MALTA, O.L. Synthesis and luminescent properties of supramolecules of β -diketonate of Eu(III) and crown ethers as ligands. **j. Solid. State chemistry**, v.171, p. 189–194, 2003.
- [18] LUIZ, J.E. M. DE SÁ **Estudo das propriedades espectroscópicas de matrizes de urânio dopadas com európio. Transferência de energia entre o UO_2^{2+} e o Eu^{3+}** . 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo
- [19] NAKAGAWA, F. T.; LUIZ, J. E. M. DE SÁ; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F.; TEOTÔNIO, E. E. S. Estudos espectroscópicos de sais de 2-tenoiltrifluoroacetato de urânio dopados com európio (III). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais eletrônicos CBECIMat** Foz do Iguaçu, 2006. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-302-104.pdf>> Acesso em: 15 jan. 2010.
- [20] TEOTONIO, E.E.S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [21] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2.ed. New York, Wiley-Interscience Publication, 1974.
- [22] NODA, I.; MARCHANSSAULT, R.H.; TERADA, M. **Poly(hydroxybutyrate); Polymer Data Handbook**. Oxford University Press Inc., p.1–12, 1999.
- [23] DIRLIKOV, S.; KOENIG, J.L. Infrared–Spectra of Poly(Methyl Methacrylate) Labeled with oxygen–18. **Appl. Spectrosc.**, v.33, p.551–555, 1979.
- [24] DIRLIKOV, S.; KOENIG, J.L. Assignment of the Carbon–Hydrogen Stretching and Bending Vibration of Poly(Methyl Methacrylate) by Selective Deuteration. **Appl. Spectrosc.**, v.33, p.555–561, 1979.

- [25] BRITO, H.F.; LIU, G. K. Crystal field influence on the $^8S_{7/2}$ ground state splitting of Bk^{4+} in CeF_4 . **J. Chem. Phys.**, v.112, p.4334–4341, 2000.
- [26] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; GONGALVES E SILVA, F.R.; ALVES, S.; FARIAS, F.S.JR.; ANDRADE, A.V.M. **Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu (thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model.** J. Lumin., v.75, p.255–268, 1997.
- [27] TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; KODAIRA, C.A.; MALTA, O.L. Luminescence investigations on Eu(III) thenoyltrifluoroacetate complexes with amide ligands. **J. Coord. Chem.**, v.56, p.913–921, 2003.
- [28] FAUSTINO, W.M.; MALTA, O.L.; TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; SIMAS, A.M.; SÁ, G.F. Photoluminescence of Europium(III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer. **J. Phys. Chem.**, v.110, p.2510–2516, 2006.
- [29] GUEDES, M. A. **Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis(β -dicetonatos) de Íons Terras Raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}** , 2007. Tese (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- [30] SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v.196, P.165–195, 2000.
- [31] TOBITA, S.; ARAKAWA, M.; TANAKA, I. The paramagnetic metal effect on the ligand localized S1–] T1 intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate. **J. Phys. Chem.**, v.89, p.5649–5654, 1985.
- [32] RICHARDSON, F.S. Terbium (III) and europium (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. **Chem. Rev.**, v.82, p. 541–552, 1982.
- [33] BÜNZLI, J–C.G.; CHOPPIN, G.R. **Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences — Theory and Practice.** Amsterdam, Elsevier, 1989.
- [34] STEEMERS, F.J.; VERBOON, W.; REINHOUDT, D.N.; VANDER TOL, E.B.; VERHOEVEN, J.W. New Sensitizer–Modified Calix[4]arenes Enabling Near–UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions. **J. Am. Chem. Soc.**, v.117, p.9408–9414, 1995.
- [35] LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKALLA, V.M.; MATACHESCU, C.; RODRÍGUEZ–UBIS, J.C.; KANAKARE, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **J. Lumin.**, v.75, p.149–169, 1997.

- [36] BIJU, S.; REDDY, M.L.P.; FREIRE, R.O. 3-phenyl-4-aryl-5-isoxazolonate complexes of Tb³⁺ as promising light-conversion molecular devices. *Inorg. Chem. Commun.*, v.10, p.393–396, 2007.
- [37] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; GONÇALVES E SILVA, F.R.; ALVES JR, S.; FARIAS JR, F.S.; ANDRADE, A.V.M. *J. Lumin.*, 1997, v.75, p.255.
- [38] COTTON, F.A. *Chemical Application of Group Theory*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [39] BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [40] MALTA, O.L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f–4f transitions in glass materials. *Quím. Nova*, v. 26, p. 889–895, 2003.
- [41] JUDD, B.R. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. New York, McGraw–Hill Book Company, 1963.
- [42] WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. New York, Interscience Publishers, 1965.
- [43] SILVER, B. L. *Irreducible Tensor Methods: An Introduction for Chemists*. London, Academic Press, 1976.
- [44] CONDON, E. U.; ODABASI, H. *Atomic Structure*. Cambridge University Press, 1980.
- [45] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S.; MENEZES, J.F.S.; SILVA, C.F.B.; TOMIYAMA, C.S.; CARVALHO, C.A.A. Luminescence investigation of the Sm(III)–β-diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. *J. Alloys Compd.*, v.344, p.293–297, 2002.
- [46] RACK, P.D.; NAMAN, A.; HOLLOWAY, P.H.; SUN, S-S; TUENGE, R.T. *MRS Bull.*, v.21 (3), p.49, 1996.
- [47] McKelvey, J.P. *Solid State and Semiconductor Physics*. NY, Harpers & Row, 1966.
- [48] JAGER–VEENIS, W.; BRIL, A. Vacuum ultraviolet excitation and quantum efficiencies of luminescent powders, mainly rare-earth activated borates. *Philips J. Res.*, v.33, p.124–132, 1978.
- [49] RACK, P.D.; NAMAN, A.; HOLLOWAY, P.H.; SUN, S-S; TUENGE, R.T. Materials used in electroluminescent displays. *MRS Bull.*, v.21, p.49–58, 1996.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Conclusões

Este trabalho apresenta dados espectroscópicos experimentais e teóricos dos complexos β -dicetonatos de terras raras trivalentes ($TR^{3+} = Tb^{3+}, Eu^{3+}$ e Gd^{3+}) e éter coroa como ligantes que permitiram fazer uma investigação detalhada dos processos luminescentes. Os complexos preparados apresentaram fórmulas gerais $[TR(TTA)_3L_2(H_2O)]$ e $[TR(ACAC)_3L_2]$ (onde L é o db18c6) e refletem o efeito estérico exercido pelos grupos substituintes nos ânions β -dicetonatos.

Os dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho evidenciaram a coordenação dos ligantes β -dicetonatos e éter coroa aos TR^{3+} através dos átomos de oxigênio.

As análises termogravimétricas TG/DTG indicaram o caráter anidro da maioria dos complexos sintetizados corroborado com os dados de análise elementar de C, e H e TR^{3+} . As curvas TG/DTG corroboraram com os dados dos espectros IV no que se refere à ausência de água coordenada aos íons metálico (exceto nos complexos precursores e nos $[TR(TTA)_3(DB18C6)_2(H_2O)]$). Além disso, estas curvas evidenciaram que os complexos com ligante éter coroa apresentam uma alta estabilidade térmica ($\sim 200^\circ C$).

Os difratogramas de raios-X (método do pó) permitem agrupar os complexos em dois grupos isomorfos, tta e acac.

Os complexos de Gd^{3+} forneceram informações a respeito dos estados **T** dos ligantes β -dicetonatos a partir dos espectros de emissão registrados a 77 K. A atribuição dos estados **T** do ACAC e TTA mostraram-se ressonantes com os níveis excitados dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , tornando o processo de transferência de energia Ligante-TR operante.

Os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} exibiram bandas finas oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ (Eu^{3+}), dominados pelas transições hipersensíveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 614 nm). Os desdobramentos dessas transições, de um

modo geral, estão concordantes com um ambiente químico de baixa simetria ao redor do íon TR^{3+} . Os complexos de Eu^{3+} apresentam comportamento não centrossimétrico caracterizado pela alta intensidade luminescente da transição hipersensível, que é proibida por dipolo elétrico em sistemas com centro de inversão.

Os espectros de emissão dos complexos de Tb^{3+} exibiram bandas finas características das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ (Tb^{3+}), e o não aparecimento das bandas de fosforescência do ligante no espectro de emissão mostra que a transferência intramolecular de energia para este íon, é eficiente. Um fator que contribuiu para a elevada luminescência do complexo anidro $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{db18C6})_2]$ foi que este complexo não apresenta canais de supressão de luminescência causada por moléculas de água.

Os filmes luminescentes de PMMA e PHB dopados com UO_2^{2+} apresentaram aspecto homogêneo e baixa resistência a forças mecânicas.

Os dados de espectroscopia no IV evidenciaram a ocorrência da interação entre as matrizes poliméricas PHB e PMMA com os complexos de UO_2^{2+} .

As análises termogravimétricas TGA/DTG sugeriram o caráter anidro na maioria dos sistemas poliméricos dopados. Vale ressaltar que a maioria dos filmes poliméricos apresentou um único evento de perda de massa, correspondendo à decomposição térmica junto ao complexo e polímero, exceto para o PMMA: UO_2^{2+} , que apresentou dois eventos de perda de massa.

Os difratogramas de raios X (método do pó) evidenciam que os dois grupos de filmes poliméricos são semicristalinos e cada série (PHB e PMMA) apresentou perfis espectrais semelhantes entre si. Muito embora, aqueles do PHB são mais cristalinos em relação aos sistemas com PMMA.

Os espectros de excitação e emissão mostraram comportamento espectroscópicos característicos dos compostos de urânio evidenciando as transições do estado tripleto do íon urânio $^3\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g$

Os dados fotoluminescentes evidenciam a potencialidade de aplicação dos complexos de európio e térbio e os filmes dopados com UO_2^{2+} como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), uma vez que estes apresentam altos valores de eficiência quântica experimental, exibindo uma alta intensidade de luminescência.

A arquitetura de deposição dos filmes finos no dispositivo OLED bicamada construído no substrato de vidro com ITO/NPB/Eu(tta)₃(DB18C6)₂/Al foi bem sucedida no que diz respeito ao comportamento do OLED como um diodo retificador. Porém o mesmo teve deficiência na eletroluminescência. Um dos motivos foi a alta corrente elétrica que passou através do circuito montado conforme foi explicado no capítulo 4, sugerindo um desequilíbrio na distribuição das cargas na região de recombinação.

6.2 Perspectivas futuras

Pretende-se ampliar os estudos sobre os complexos Eu(tta)₃(DB18C6)₂, Tb(acac)₃(DB18C6)₂ e outros complexos inovadores para descobrir novas aplicações em OLEDs a fim de estudar a viabilidade do uso em Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMLC) mais eficientes.