



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAS**

**JORGE ADRIANO ALVES COELHO**

**ANÁLISE TEÓRICA DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE METAIS DE  
TRANSIÇÃO E LANTANÍDEOS EM COMPLEXOS HETEROMETÁLICOS**

Recife

2023

JORGE ADRIANO ALVES COELHO

**ANÁLISE TEÓRICA DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE METAIS DE  
TRANSIÇÃO E LANTANÍDEOS EM COMPLEXOS HETEROMETÁLICOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, campus Recife, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências de Materiais. Área de concentração: Materiais Não Metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Loureiro Malta

Coorientadores: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo e Dr. Albano Neto Carneiro Neto

Recife

2023

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

C672a Coelho, Jorge Adriano Alves  
Análise teórica da transferência de energia entre metais de transição e lantanídeos em complexos heterometálicos / Jorge Adriano Alves Coelho. – 2023.  
124 f.: il., fig., tab.

Orientador: Oscar Loureiro Malta.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciências de Materiais, Recife, 2023.  
Inclui referências, apêndices e anexo.

1. Materiais não metálicos. 2. Metais de transição. 3. Lantanídeos. I. Malta, Oscar Loureiro (orientador) II. Título.

620.19                      CDD (23. ed.)                      UFPE - CCEN 2023-199

JORGE ADRIANO ALVES COELHO

**ANÁLISE TEÓRICA DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE METAIS DE  
TRANSIÇÃO E LANTANÍDEOS EM COMPLEXOS HETEROMETÁLICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 09/11/2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo (Examinador Interno)  
Universidade Federal do Agreste de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Hermi Felinto de Brito (Examinador Externo)  
Universidade de São Paulo

---

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Examinador Externo)  
Universidade Estadual Paulista

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Wagner de Mendonça Faustino (Examinador Externo)  
Universidade Federal da Paraíba

## AGRADECIMENTOS

Primeiro, agradeço a *Deus* por me dar força, saúde e perseverança na caminhada para realização desse trabalho e por todas as graças que me concede em todos os momentos da minha vida.

A *minha esposa Marla, meus filhos, Bento e Luna, meus pais e minha irmã* pela paciência, compreensão, apoio e amor incondicional em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. *Dr. Oscar Malta*, pelo apoio, compreensão, paciência e ensinamentos valiosos nessa longa trajetória.

Ao Professor *Ricardo Longo* pelas dicas e ensinamentos, sempre disponível para sanar as dúvidas que surgiam.

Ao Professor *Renaldo Moura Jr.* Pela colaboração e disponibilidade para tirar dúvidas e propor sugestões ao trabalho.

A *Albano Neto*, por ter me acompanhado desde o início e ter compartilhado seu conhecimento, experiência e amizade ao longo destes anos.

Aos meus amigos do *Grupo Malta* (Mauro, Sarah, Luanda e Janderson) pelo incentivo, companheirismo.

Aos amigos de Ciência de Materiais e do DQF que apoiaram e colaboram de algum modo com a minha caminhada.

Aos *professores e colaboradores* do DQF, pelo apoio e conhecimento partilhado.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta pela concretização deste trabalho.

## RESUMO

Há um interesse crescente em explorar alternativas aos sensibilizadores de luminescência para íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ). Os metais de transição (M) distinguem-se como candidatos promissores devido às suas altas taxas de absorção e bandas de emissão que cobrem extensivamente tanto o espectro visível como a região do infravermelho próximo. Apesar da relevância de modelos teóricos para desenvolver complexos M- $\text{Ln}^{3+}$  com maior eficiência, poucos trabalhos dedicaram esforços para elucidação teórica do processo de transferência de energia (TE) entre os íons M e  $\text{Ln}^{3+}$ . Neste sentido, este trabalho tem como objetivo adaptar e aplicar a teoria de transferência de energia intramolecular desenvolvida por Malta e colaboradores para tratar TE entre M- $\text{Ln}^{3+}$  em complexos heterometálicos. Adicionalmente, outro objetivo é avaliar o modelo de TE para interação de troca isotrópica entre os íons M e  $\text{Ln}^{3+}$ , investigando a sobreposição orbital entre as subcamadas de valência do metal de transição e a subcamada 4f dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ . As integrais de sobreposição foram calculadas a partir dos coeficientes dos orbitais moleculares para o modelo diatômico M- $\text{Ln}^{3+}$ , adquiridos por cálculos DFT. Parâmetros utilizados no modelo, como força de dipolo e fator de sobreposição espectral (Fator F), foram calculados com base nos dados espectroscópicos disponíveis na literatura para os complexos estudados. Além disso, os parâmetros de intensidade teóricos ( $\Omega_\lambda$ ) foram calculados utilizando a aplicação web JOYSpectra. Os resultados obtidos corroboraram que a interação de troca é irrelevante para distâncias intermetálicas típicas ( $> 5 \text{ \AA}$ ) em complexos M- $\text{Ln}^{3+}$ . Por outro lado, as estimativas teóricas de taxas de TE para os mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo estão em satisfatório acordo com as taxas de transferência de energia observadas nos casos estudados, principalmente em situações em que os estados doador e aceitador são ressonantes (sistemas com pares Cr-Nd, Ru-Nd). Para os sistemas que apresentaram baixa ressonância espectral, como os que envolvem os pares Cr-Eu e Cr-Yb, o modelo foi estendido para considerar a assistência de fônons no processo de transferência de energia, com base na abordagem de Miyakawa-Dexter. O ajuste do modelo aos dados experimentais foi obtido para valores típicos dos fatores de Huang-Rhys dos íons lantanídeos e  $\text{Cr}^{3+}$ , como seria esperado. No estágio atual, o modelo proposto pode ser útil para prever e explicar propriedades fotofísicas impulsionadas pela transferência de energia entre o íon  $\text{Ln}^{3+}$  e o metal de transição.

**Palavras-chave:** transferência de energia; lantanídeos; metais de transição; complexos heterometálicos d-f; transferência de energia assistida por fônon.

## ABSTRACT

There is a growing interest in exploring alternatives to luminescence sensitizers for lanthanide ions ( $\text{Ln}^{3+}$ ). Transition metals (M) are distinguished as promising candidates due to their high absorption rates and emission bands that extensively cover both the visible spectrum and the near-infrared region. Despite the importance of theoretical models for the design of  $\text{M-Ln}^{3+}$  with higher efficiency, few works had dedicated efforts to theoretically elucidate the process of Energy Transfer (ET) between M and  $\text{Ln}^{3+}$  ions. In this sense, this work has the goal to adapt and apply the theory of intramolecular energy transfer developed by Malta, and collaborators to treat with ET in  $\text{M-Ln}^{3+}$  heterometallic complexes. Additionally, another goal is to evaluate the ET model for isotropic exchange interaction between M, and  $\text{Ln}^{3+}$  ions, by investigating the overlap orbital of the valence's subshell of the transition metal with the 4f subshells of the  $\text{Ln}^{3+}$ . The overlap integrals were calculated by the coefficients of molecular orbitals for the diatomic  $\text{M-Ln}^{3+}$ , acquired in the DFT calculations. Parameters such as the dipole strength, and the overlap spectral factor (F factor) were calculated based on the spectroscopic data available in the literature for the complexes considered. Moreover, the theoretical intensity parameters ( $\Omega_\lambda$ ) were calculated by using the web application JOYSpectra. The results corroborated that the exchange interaction is not relevant for typical intermetallic distances ( $> 5 \text{ \AA}$ ) in complexes of  $\text{M-Ln}^{3+}$ . On the other hand, the theoretical estimations of ET rates for the dipole-dipole, and dipole-quadrupole mechanisms were in reasonable agreement with the energy transfer rates observed in the systems evaluated, especially in the cases with spectral resonance (complexes of Cr-Nd, Ru-Nd). For the systems that have low spectral resonance, such as the ones with Cr-Eu, and Cr-Yb, the model was extended to consider the phonon assistance in the energy transfer process, based on the approach of Miyakawa-Dexter. The fit to the experimental data was achieved using the typical values of the Huang-Rhys factors for the lanthanide and  $\text{Cr}^{3+}$  ions, as would be expected. In the current stage, the model provided can be useful to predict and explain photophysical properties driven by the transfer of energy between the  $\text{Ln}^{3+}$ , and transition metal ions.

**Keywords:** energy transfer; lanthanides; transition metals; heterometallic d-f complexes; phonon assisted energy transfer.

## LISTA DE FIGURAS

|                  |  |     |
|------------------|--|-----|
| <b>Figura 1</b>  | – Densidade de probabilidade radial para $\text{Pr}^{3+}$ .....  | 23  |
| <b>Figura 2</b>  | – Diagrama de níveis de energia dos íons $\text{Ln}^{3+}$ . .....  | 24  |
| <b>Figura 3</b>  | – Desdobramentos dos estados eletrônicos devido aos potenciais de perturbação atuantes nos íons lantanídeos.....   | 25  |
| <b>Figura 4</b>  | – O espectro eletrônico do $\text{Pr}^{3+}$ (linha sólida) e do $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6$ , (linha tracejada), ilustrando a diferença de larguras de banda dos íons do bloco d e do bloco f. ....  | 25  |
| <b>Figura 5</b>  | – Representação do sistema formado pela interação de nuvens eletrônicas das espécies doador e aceitador no processo de transferência de energia intramolecular.....  | 39  |
| <b>Figura 6</b>  | – Linha do tempo das principais abordagens sobre transferência de energia. ....  | 42  |
| <b>Figura 7</b>  | – Exemplo de complexo d-f com distância intermetálica de 20 Å, utilizando o ligante-ponte bifenil.....   | 45  |
| <b>Figura 8</b>  | – Estrutura triplo helicato do complexo $[\text{MLn}(\text{L}^1)_3]^{z+}$ com destaque para os poliedros de coordenação para os íons metálicos.....  | 57  |
| <b>Figura 9</b>  | – Estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{CN})_5(\mu\text{-CN})\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ , $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ .....  | 57  |
| <b>Figura 10</b> | – Estrutura do complexo $\{[\text{Cr}(\text{CN})_5(\mu\text{-CN})\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_8]\}_\infty$ , $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ .....   | 58  |
| <b>Figura 11</b> | – Estrutura do sal dos complexos $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$ .....   | 58  |
| <b>Figura 12</b> | – Integrais de recobrimento orbital entre os íons M e os íons $\text{Ln}^{3+}$ .....   | 60  |
| <b>Figura 13</b> | – Fator F em função das larguras de bandas do doador e do aceitador e do gap de energia entre as transições envolvidas no processo de TE. ....   | 62  |
| <b>Figura 14</b> | – Diagrama de níveis de energia do $\text{Cr}^{3+}$ e íons $\text{Ln}^{3+}$ . ....   | 65  |
| <b>Figura 15</b> | – Espectros de emissão para $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ .....   | 65  |
| <b>Figura 16</b> | – Bandas de absorção do $\text{Cr}^{3+}$ , transições ${}^2\text{E} \leftarrow {}^4\text{A}_2$ e ${}^2\text{T}_1 \leftarrow {}^4\text{A}_2$ (linhas pretas), para o complexo $[\text{CrErCr}(\text{bpb-bzimpy})_3]^{9+}$ . A curva vermelha é o envelope que envolve as duas transições do $\text{Cr}^{3+}$ . .... | 67  |
| <b>Figura 17</b> | – Taxa de TE $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ em função dos fatores de Huang-Rhys.....  | 72  |
| <b>Figura 18</b> | – Superfícies representando as taxas de TE assistida por fônons para o complexo $[\text{CrYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ em função dos fatores de Huang-Rhys e da energia de fônons. ....  | 78  |
| <b>Figura 19</b> | – Espectros de emissão do $\text{Eu}^{3+}$ e absorção do $\text{Fe}^{2+}$ . ....   | 81  |
| <b>Figura 20</b> | – Diagrama de níveis de energia do Complexo $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ .....   | 83  |
| <b>Figura 21</b> | – Ilustração das principais conclusões apresentadas no texto.....  | 93  |
| <b>Figura 22</b> | – Ilustração das principais contribuições do presente trabalho.....  | 94  |
| <b>Figura A1</b> | – Integral de recobrimento orbital entre os íons $\text{Cr}^{3+}$ e $\text{Ln}^{3+}$ .....   | 106 |
| <b>Figura A2</b> | – Integral de recobrimento orbital entre os íons $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Ln}^{3+}$ .....   | 106 |
| <b>Figura A3</b> | – Integral de recobrimento orbital entre os íons $\text{Mn}^{2+}$ e $\text{Ln}^{3+}$ .....   | 107 |
| <b>Figura A4</b> | – Integral de recobrimento orbital entre os íons $\text{Rh}^{2+}$ e $\text{Ln}^{3+}$ .....   | 107 |
| <b>Figura A5</b> | – Integral de recobrimento orbital entre os íons $\text{Ru}^{2+}$ e $\text{Ln}^{3+}$ .....   | 108 |
| <b>Figura A6</b> | – Integral de recobrimento orbital entre os íons $\text{Re}^{1+}$ e $\text{Ln}^{3+}$ .....   | 108 |
| <b>Figura A7</b> | – Integral de recobrimento orbital entre os íons $\text{Pt}^{2+}$ e $\text{Ln}^{3+}$ . ....  | 109 |
| <b>Figura A8</b> | – Integral de recobrimento orbital entre os íons $\text{Ir}^{3+}$ e $\text{Ln}^{3+}$ .....   | 109 |

|                   |   |     |
|-------------------|---|-----|
| <b>Figura A9</b>  | – Integral de recobrimento orbital entre os íons $\text{Os}^{2+}$ e $\text{Ln}^{3+}$ .  | 110 |
| <b>Figura B1</b>  | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 0$ .  | 111 |
| <b>Figura B2</b>  | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 100 \text{ cm}^{-1}$ .  | 111 |
| <b>Figura B3</b>  | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 200 \text{ cm}^{-1}$ .  | 112 |
| <b>Figura B4</b>  | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 300 \text{ cm}^{-1}$ .  | 112 |
| <b>Figura B5</b>  | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 400 \text{ cm}^{-1}$ .  | 113 |
| <b>Figura B6</b>  | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 750 \text{ cm}^{-1}$ .  | 113 |
| <b>Figura B7</b>  | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$ .   | 114 |
| <b>Figura B8</b>  | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 1250 \text{ cm}^{-1}$ .   | 114 |
| <b>Figura B9</b>  | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 1500 \text{ cm}^{-1}$ .   | 115 |
| <b>Figura B10</b> | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 2000 \text{ cm}^{-1}$ .   | 115 |
| <b>Figura B11</b> | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 2500 \text{ cm}^{-1}$ .   | 116 |
| <b>Figura B12</b> | – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador - $\Delta = 3500 \text{ cm}^{-1}$ .   | 116 |
| <b>Figura D1</b>  | – Taxas de TE para o complexo $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$ em função dos fatores de Huang-Rhys ( $s_{\text{Yb}}$ e $s_{\text{Cr}}$ ) e da energia de fônon ( $\hbar\omega = 1375 \text{ cm}^{-1}$ ). | 123 |
| <b>Figura D2</b>  | – Taxas de TE para o complexo $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$ em função dos fatores de Huang-Rhys ( $s_{\text{Yb}}$ e $s_{\text{Cr}}$ ) e da energia de fônon ( $\hbar\omega = 917 \text{ cm}^{-1}$ ).  | 123 |

## LISTA DE TABELAS

|                  |   |     |
|------------------|---|-----|
| <b>Tabela 1</b>  | - Configuração eletrônica dos Lantanídeos. ....   | 22  |
| <b>Tabela 2</b>  | - Sistemas selecionados para estimativa de taxas teóricas de TE. ....   | 56  |
| <b>Tabela 3</b>  | - Tempos de vida da emissão do $\text{Eu}^{3+}$ nos sistemas $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ e $[\text{ZnEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ . ....   | 66  |
| <b>Tabela 4</b>  | - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ . ....   | 68  |
| <b>Tabela 5</b>  | - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ considerando a transição do aceitador como o baricentro das transições ${}^2\text{E}, {}^2\text{T}_1 \leftarrow {}^4\text{A}_2$ do $\text{Cr}^{3+}$ (envelope). .... | 70  |
| <b>Tabela 6</b>  | - Taxas de transferência de energia assistidas por fônons ( $W$ ). ....   | 72  |
| <b>Tabela 7</b>  | - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ . ....   | 74  |
| <b>Tabela 8</b>  | - Frequências no infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) associadas ao ligante L e aos complexos $[\text{LnCr}(\text{L}^1)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$ . ....  | 77  |
| <b>Tabela 9</b>  | - Tempos de vida de emissão do ${}^3\text{MLCT}$ do $\text{Ru}^{2+}$ a 295 K e taxas TE experimentais. ....   | 79  |
| <b>Tabela 10</b> | - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo $[\text{RuNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ . ....   | 80  |
| <b>Tabela 11</b> | - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo $[\text{RuYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ . ....   | 80  |
| <b>Tabela 12</b> | - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo $[\text{FeEuL}_3]^{5+}$ . ....  | 83  |
| <b>Tabela 13</b> | - Taxas teóricas de TE para o complexo $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Nd}]$ . ....   | 87  |
| <b>Tabela 14</b> | - Taxas teóricas de TE para o complexo $[\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Nd}]$ . ....   | 88  |
| <b>Tabela 15</b> | - Taxas teóricas de TE a temperatura para os complexos $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Yb}]$ e $[\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Yb}]$ . ....   | 88  |
| <b>Tabela 16</b> | - Sumário das taxas de transferência de energia calculadas neste trabalho. ....   | 90  |
| <b>Tabela C1</b> | - Dados dos íons aceitador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e doador ( $\text{Eu}^{3+}$ ) para o complexo $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ . ....   | 117 |
| <b>Tabela C2</b> | - Dados dos íons doador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Nd}^{3+}$ ) para o complexo $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ . ....   | 118 |
| <b>Tabela C3</b> | - Dados dos íons doador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) para o complexo $[\text{CrYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ . ....   | 118 |
| <b>Tabela C4</b> | - Dados dos íons doador ( $\text{Ru}^{2+}$ ) e aceitador ( $\text{Nd}^{3+}$ ) para o complexo $[\text{RuNd}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ . ....   | 119 |
| <b>Tabela C5</b> | - Dados dos íons doador ( $\text{Ru}^{2+}$ ) e aceitador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) para o complexo $[\text{RuYb}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ . ....   | 119 |
| <b>Tabela C6</b> | - Dados dos íons doador ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para o complexo $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ . ....   | 120 |
| <b>Tabela C7</b> | - Dados dos íons doador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) para o sistema $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$ . ....   | 120 |
| <b>Tabela C8</b> | - Dados dos íons doador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Nd}^{3+}$ ) para o complexo $[\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Nd}]^a$ . ....  | 121 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela C9</b> - Dados dos íons doador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) para o complexo $[\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Yb}]^{\text{a}}$ .....  | 121 |
| <b>Tabela C10</b> - Dados dos íons doador ( $\text{Co}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Nd}^{3+}$ ) para o complexo $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Nd}]^{\text{a}}$ ..... | 122 |
| <b>Tabela C11</b> - Dados dos íons doador ( $\text{Co}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) para o complexo $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Yb}]^{\text{a}}$ ..... | 122 |

## LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACOES

|                  |   |
|------------------|---|
| Ln               | Lantanídeo  |
| Ln <sup>3+</sup> | on Lantanídeo trivalente                                       |
| M                | Metal de transição  |
| TE               | Transferência de energia  |
| DFT              | Theory Density Functional (Teoria do Funcional da Densidade)    |
| Cr <sup>3+</sup> | on Cromo trivalente  |
| Cr               | Cromo   |
| Yb               | Itrbio   |
| LED              | Diodo emissor de luz  |
| OLED             | Diodo emissor de luz orgânico                                   |
| Nd               | Neodímio  |
| Dy               | Disprósio   |
| Pr               | Praseodímio   |
| Er               | rbio   |
| Ln               | Lantanídeo  |
| Xe               | Xenônio   |
| DEF              | Dipolo Elétrico Forçado   |
| AD               | Acoplamento Dinâmico  |
| Pt <sup>2+</sup> | on Platina divalente   |
| Pd <sup>2+</sup> | on Paládio divalente   |
| Au <sup>1+</sup> | on Ouro monovalente  |
| Re <sup>1+</sup> | on Rnio monovalente   |
| Co <sup>3+</sup> | on Cobalto trivalente  |
| Ir <sup>3+</sup> | on Irídio trivalente   |
| MLCT             | Transferência de Carga Metal Ligante                            |
| ADF              | Amsterdam Density Functional (Funcional da Densidade Amsterdam) |
| BP86             | Funcional de aproximação gradiente generalizada: Becke          |
| TZ2P             | Funções de base triplo-zeta com duas funções de polarização     |
| Ru <sup>2+</sup> | on Rutnio divalente   |
| Fe <sup>2+</sup> | on Ferro Divalente   |

|        |   |
|--------|---|
| Os     | Ósmio   |
| CCDC   | Cambridge Crystallographic Data Centre                                  |
| dfppy  | 2-(4',6'-difluorofenil)-piridinato-N,C <sup>2'</sup>                    |
| phen5f | 4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(1',10'-fenantrolina-2'-il)-pentano-1,3-dionato |
| TFAcA  | trifluoroacetilacetona  |
| dppz   | 2,3-bis(2-piridil)pirazina  |
| Hbtfa  | benzoiltrifluoroacetona   |

## SUMÁRIO

|          |  |    |
|----------|--|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 15 |
| 1.1      | OBJETIVOS.....   | 19 |
| 1.1.1    | <b>Objetivo geral</b> .....  | 19 |
| 1.1.2    | <b>Objetivos específicos</b> .....   | 20 |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....   | 21 |
| 2.1      | LANTANÍDEOS (Ln).....  | 21 |
| 2.2      | TRANSIÇÕES <i>f-f</i> .....  | 26 |
| 2.3      | TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA .....   | 31 |
| 2.3.1    | <b>Transferência de energia Ln<sup>3+</sup> - Ln<sup>3+</sup></b> .....  | 34 |
| 2.3.2    | <b>Transferência de energia ligante - Ln<sup>3+</sup></b> .....  | 37 |
| 2.3.3    | <b>Transferência de energia metal de transição-íon lantanídeo</b> .....  | 42 |
| 2.4      | PROPOSTA DE ABORDAGEM TEÓRICA PARA A TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE METAL DE TRANSIÇÃO E ÍON LANTANÍDEO EM COMPLEXOS HETEROMETÁLICOS ..... | 48 |
| 2.5      | O FATOR ESPECTRAL F PARA CASOS NÃO RESSONANTES.....  | 50 |
| <b>3</b> | <b>PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL</b> .....  | 52 |
| 3.1      | CÁLCULO DA INTEGRAL DE SOBREPOSIÇÃO ORBITAL.....   | 52 |
| 3.2      | CÁLCULO DA FORÇA DE DIPOLO PARA O METAL DE TRANSIÇÃO .....   | 53 |
| 3.3      | CÁLCULO DO FATOR F .....   | 54 |
| 3.4      | CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE TEÓRICOS.....  | 54 |
| 3.5      | SISTEMAS SELECIONADOS .....  | 55 |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | 59 |
| 4.1      | INTEGRAL DE RECOBRIMENTO ORBITAL <i>d-f</i> .....  | 59 |
| 4.2      | O FATOR F.....   | 61 |
| 4.3      | CÁLCULOS DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....  | 64 |
| 4.3.1    | <b>Complexo [CrEu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>6+</sup></b> .....   | 64 |
| 4.3.2    | <b>Complexos [CrLn(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>6+</sup>, Ln = Nd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup></b> .....                              | 73 |
| 4.3.2.1  | [CrNd(L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ] <sup>6+</sup> .....  | 74 |
| 4.3.2.2  | [CrYb(L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> ] <sup>6+</sup> .....  | 76 |
| 4.3.3    | <b>Complexos [RuLn(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>5+</sup>, Ln= Nd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup></b> .....                               | 79 |
| 4.3.4    | <b>Complexo [FeEu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>5+</sup></b> .....   | 80 |
| 4.3.5    | <b>Sistema [Cr(ddpd)<sub>2</sub>][Yb(dpa)<sub>3</sub>]</b> .....   | 85 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.3.6 | Complexos $[\text{Co}(\text{CN})_5(\mu\text{-CN})\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $\{[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_\infty$ ..... | 86  |
| 4.3.7 | Sumário dos resultados das taxas TE calculadas .....   | 89  |
| 5     | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....  | 91  |
| 5.1   | CONCLUSÕES.....  | 91  |
| 5.2   | PERSPECTIVAS .....   | 93  |
|       | REFERÊNCIAS .....  | 95  |
|       | APÊNDICE A – INTEGRAIS DE RECOBRIMENTO <i>D-F</i> .....  | 106 |
|       | APÊNDICE B – SIMULAÇÃO FATOR F EM FUNÇÃO DAS LARGURAS DE BANDA E DO GAP DE ENERGIA .....   | 111 |
|       | APÊNDICE C – DADOS DOS SISTEMAS USADOS NOS CÁLCULOS DAS TAXAS DE TE .....  | 117 |
|       | APÊNDICE D – TAXAS TE ASSISTIDA POR FÔNON DO COMPLEXO $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$ .....  | 123 |
|       | ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO .....   | 124 |

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e aplicação de materiais em geral estão intrinsecamente relacionados ao próprio progresso da civilização humana, servindo como referência, inclusive, para distinguir etapas da evolução da sociedade. O objetivo essencial na obtenção de novos materiais é melhorar o nível da vida do ser humano nos mais diversos aspectos e, nas últimas décadas, seu papel tem ganhado grande relevância em virtude do exponencial desenvolvimento tecnológico alcançado (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Dentro de uma ampla gama de materiais que provocaram profundas mudanças na sociedade e em suas relações estão os dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e fotônicos. Sejam dos minúsculos transistores, semicondutores e outros componentes que permitiram a evolução dos computadores e de sua capacidade de processamento e armazenamento aos dispositivos emissores de luz, como os LEDs e OLEDs, que possibilitaram o aperfeiçoamento de inúmeras tecnologias como displays óticos usados em televisores, celulares e iluminação em geral, como exemplos práticos do dia a dia.

Por outro lado, materiais com aplicações mais específicas como fotodetectores (JI *et al.*, 2019), nanosensores (LIU, Jianan *et al.*, 2014), nanomarcadores têm sido utilizados, principalmente, como instrumentos de caracterização em pesquisas em variados campos, tais como diagnóstico (LI, Youbin; ZENG; HAO, 2019) e emissores de luz usados em comunicação ótica, lasers, conversores de energia solar, entre outros (LI, T. *et al.*, 2012; RAKOV *et al.*, 2015).

Quanto aos dispositivos emissores de luz, os materiais empregados para geração de luz abrangem moléculas orgânicas, polímeros conjugados, compostos inorgânicos, em cristais ou vidros, compostos de coordenação, pontos quânticos e vários outros materiais híbridos.

Alguns materiais, como os polímeros conjugados, têm a capacidade intrínseca de emitir luz devido à sua própria estrutura. No entanto, em materiais que não apresentam essa propriedade, são introduzidos dopantes específicos, que atuam como centros ativadores responsáveis pela emissão de luz. Um exemplo amplamente utilizado inclui os metais de transição e os íons lantanídeos.

Nas últimas décadas, os lantanídeos se tornaram vitais para uma grande variedade de materiais e tecnologias avançadas, incluindo catalisadores, ímãs, lasers, eletrônicos, iluminação econômica.

Os lantanídeos vêm ganhando, cada vez mais, a atenção de pesquisadores na busca de novos e melhores sistemas, principalmente pelo potencial em aplicações emergentes, que ainda demandam muito aprofundamento e desenvolvimento como nanotermômetros luminescentes, bioimagem e biosensores (MONTEIRO, 2020), teranóstico (HERLAN; BRÄSE, 2020), entrega de fármacos (GUPTA; KADAM; PUJARI, 2020), conversores de energia solar (FERREIRA *et al.*, 2020), resfriamento óptico e processamento de informações quânticas (BÜNZLI, Jean-Claude G., 2016), além do amplo interesse como materiais de suporte em caracterização estrutural como sondas espectroscópicas (GUPTA; KADAM; PUJARI, 2020).

O largo interesse nos íons lantanídeos é devido às suas fascinantes e exclusivas propriedades fotofísicas como emissões estreitas, alta pureza de cor, tempo de vida longo, alto brilho e largo deslocamento Stokes<sup>1</sup>, sem contar que as emissões cobrem uma ampla gama de comprimentos de onda, do ultravioleta ao infravermelho próximo (315-1540 nm) (BETTENCOURT-DIAS, 2014; CAI *et al.*, 2019).

A maioria dos íons lantanídeos é caracterizada por transições eletrônicas intraconfiguracionais  $4f-4f$ , que são intrinsecamente proibidas pela regra de Laporte. Devido a isso, as emissões e absorções são fracas, tornando a luminescência por excitação direta pouco eficiente. Para contornar esta limitação, utiliza-se um cromóforo com melhor eficiência de absorção, para sensibilizar o íon lantanídeo, via transferência de energia (TE). Este processo de sensibilização é muito mais efetivo que a excitação direta (MA, Y.; WANG, Yuan, 2010).

Entretanto, os materiais disponíveis na atualidade, normalmente, têm limitações quanto ao desempenho na emissão de luz, seja na eficiência do processo de sensibilização ou da emissão propriamente dita (eficiência intrínseca do centro luminescente), bem como, quanto à resistência do material a fatores como fotodegradação e estabilidades térmica, física e química (BINNEMANS, 2009).

Como exemplo, a baixa eficiência em meios biológicos e a necessidade de termômetros capazes de realizar medições em ambientes com altas temperaturas, bem como na escala nanométrica para aplicação em tecidos e células *in vivo*, representam dois desafios enfrentados na busca por soluções aos problemas mais prementes da sociedade. Esses desafios abrangem não apenas o âmbito científico e tecnológico, mas também considerações de sustentabilidade,

---

<sup>1</sup> Termo bastante utilizado em espectroscopia para indicar que o comprimento de onda da emissão é maior do que o da banda de absorção. Entretanto, o deslocamento Stokes se refere às transições que ocorrem entre os mesmos níveis eletrônicos, diferente do que ocorre nos lantanídeos, onde a absorção é numa transição específica e a emissão normalmente é em outra.

incluindo custos de produção e impactos ambientais (BÜNZLI, Jean-Claude G., 2015; ELISEEVA; BÜNZLI, J. C. G., 2011).

Isso tem motivado os pesquisadores a buscarem, cada vez mais, desenvolver novos materiais luminescentes ou aprimorar outros existentes por meio de novas técnicas de processamento a fim de melhorar a eficiência e emprego destes dispositivos (RAKOV *et al.*, 2015). Por outro lado, o desenvolvimento de novos materiais depende, fundamentalmente, do nível de entendimento sobre as relações existentes entre processamento, estrutura, propriedades e desempenho.

Um cientista ou engenheiro de materiais, ao estar mais familiarizado com as diversas características e relações entre estrutura e propriedade, assim como com as técnicas de processamento de materiais, torna-se mais proficiente e confiante para fazer escolhas criteriosas em relação aos vários parâmetros que deve utilizar no desenvolvimento de novos materiais (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2013).

Neste escopo, a pesquisa com lantanídeos concentra-se no desenvolvimento de estratégias para o design de novos materiais que otimizem suas propriedades fotofísicas. Isso é alcançado tanto por meio de abordagens experimentais inovadoras quanto pelo uso de modelos teóricos que permitam prever a configuração molecular e as propriedades eletrônicas, bem como entender sua relação com diversos parâmetros estruturais.

Essas abordagens têm como foco principal o aprimoramento do rendimento quântico da luminescência, que resulta das transições  $4f-4f$ . Esse rendimento é determinado por um equilíbrio entre a absorção, os decaimentos não radiativos, a transferência de energia entre íons lantanídeos e sensibilizadores (tais como ligantes, outros íons doadores ou a matriz hospedeira), e as taxas de emissão. O controle preciso desses fatores é crucial para o desenvolvimento de novos materiais luminescentes de lantanídeos com alto desempenho (MALTA, 2008).

Um passo crucial no processo de luminescência é a transferência de energia, a qual permite que os íons lantanídeos sejam promovidos a estados excitados de forma muito mais eficiente do que por excitação direta. Isso pode resultar em emissões significativamente mais intensas.

Do ponto de vista teórico, a primeira abordagem sobre transferência de energia foi desenvolvida por Förster (MEDINTZ e HILDEBRANDT, 2013). A teoria de Förster focava nas interações dipolo-dipolo entre as densidades eletrônicas de duas espécies moleculares, estabelecendo um precedente fundamental. Posteriormente, Dexter (1953) ampliou esta abordagem para incluir materiais em estado sólido dopados com metais de transição e lantanídeos, introduzindo também mecanismos adicionais de transferência de energia, como as interações dipolo-quadrupolo e de troca (CARNEIRO NETO *et al.*, 2019).

Posteriormente, Kushida (KUSHIDA, 1973) desenvolveu expressões para a transferência de energia ressonante entre íons lantanídeos, fazendo uso de regras de seleção do momento angular total  $J$  e foi um precursor no uso dos conhecidos parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962). As expressões de Kushida foram adaptadas para incluir efeitos de blindagem (MALTA, 2008) e se tornaram extremamente úteis para o entendimento e design de materiais envolvendo transferência de energia entre íons lantanídeos.

Por outro lado, a transferência de energia intramolecular (ligante-íon lantanídeo) que, apesar de ter sido evidenciada experimentalmente em 1942 por Weissman, somente em meados da década de 90 veio ter uma formalização teórica com os trabalhos precursores de Malta (MALTA, Oscar L., 1997) e Silva (SILVA, F. R. G. E.; MALTA, Oscar L., 1997), que vem sendo utilizada com grande sucesso em pesquisas de design e aplicações de novos sistemas luminescentes.

Por outro lado, a transferência de energia intramolecular (ligante-íon lantanídeo), evidenciada experimentalmente já em 1942 por Weissman, permaneceu sem uma fundamentação teórica robusta até meados da década de 90. Foi nesse período que os trabalhos teóricos precursores de Malta (1997) e de Silva e Malta (1997) estabeleceram um formalismo que tem sido amplamente aplicado com sucesso no design e desenvolvimento de novos sistemas luminescentes. Esta contribuição teórica é reconhecida em pesquisas fundamentais e aplicadas, como enfatizado em diversos estudos (ANDRADE *et al.*, 1997; FAUSTINO, *et al.*, 2005; PHAM *et al.*, 2020; DE SÁ, *et al.*, 2000; SOUZA *et al.*, 2015).

A sensibilização da luminescência dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  por meio de ligantes em complexos se torna bem mais vantajosa em relação à transferência entre íons lantanídeos por causa dos altos coeficientes de absorção das espécies ligantes que geralmente absorvem no ultravioleta. Os íons lantanídeos mais utilizados são os que emitem no visível como  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Entretanto, o recente avanço de aplicações em áreas como diagnóstico médico, tem despertado o interesse nas propriedades fotofísicas de íons como  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , com transições no infravermelho próximo, uma vez que estes comprimentos de onda mais longos penetram mais facilmente o tecido humano do que a luz visível ou ultravioleta (SHAVALEEV *et al.*, 2005).

Ademais, o uso de luz ultravioleta para a excitação de lantanídeos que emitem luminescência no infravermelho próximo não é o ideal. Isso se deve ao fato de que a luz ultravioleta tem uma capacidade limitada de penetração nos tecidos e representa uma rota ineficiente devido ao alto consumo energético. Nessa perspectiva, diversas pesquisas têm utilizado metais de transição com sensibilizadores para os íons lantanídeos, utilizando suas transições  $d-d$  ou de transferência de carga, pois têm, entre outras vantagens, forte absorção

em toda região do visível e infravermelho e possuem estados excitados com tempos de vida longos que permitem canais de transferência de energia (SÁBIO; SANTAGNELI; GRESSIER; CAIUT; PAZIN; LEITE; *et al.*, 2020; SÁBIO; SANTAGNELI; GRESSIER; CAIUT; PAZIN; RIBEIRO; *et al.*, 2020; XU, K. *et al.*, 2023; XU, K.; XIE; ZHENG, L.-M., 2022).

Algumas abordagens no sentido de descrever a eficiência da TE entre metais de transição e íons lantanídeos baseiam-se em relações experimentais, a partir da diferença das taxas de relaxação do sensibilizador na presença e na ausência de um aceitador e, ainda, com base nos trabalhos de Förster e, em menor escala de Dexter, para interações coulombianas multipolares e de trocar, respectivamente (WARD, Michael D., 2010).

Entretanto, como já mencionado anteriormente, a teoria de Förster se aplica muito bem às interações entre espécies moleculares, com transições de dipolo elétrico permitidas, não sendo adequada para descrever as interações envolvendo íons lantanídeos. Além disso, à época do desenvolvimento das expressões de TE de Förster e Dexter, ainda não existia o formalismo de Judd-Ofelt para descrever as transições  $f-f$  por dipolo elétrico (CARNEIRO NETO *et al.*, 2019).

Deste modo, surge a necessidade de uma abordagem teórica que possibilite descrever os mecanismos e quantificar as taxas de transferência de energia entre íons lantanídeos e metais de transição que esteja, de certo modo, mais alinhado com as descrições já estabelecidas para os casos de transferência de energia íon lantanídeo-íon lantanídeo e ligante-íon lantanídeo, que vêm se mostrando adequadas para descrever diversos resultados experimentais (CARNEIRO NETO *et al.*, 2020; CARNEIRO NETO; MOURA, Renaldo T.; MALTA, Oscar L., 2019; GOMEZ *et al.*, 2020; SHYICHUK *et al.*, 2016).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho propõe estabelecer uma abordagem teórica acerca da transferência de energia entre metais de transição e íons lantanídeos, baseada na adaptação das expressões das taxas de transferência estabelecidas para os casos  $\text{Ln}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$  (CARNEIRO NETO; MOURA, Renaldo T.; MALTA, Oscar L., 2019; MALTA, Oscar L., 2008), bem como das expressões das taxas para ligante -  $\text{Ln}^{3+}$  proposta por Malta e colaboradores (CARNEIRO NETO; MOURA, Renaldo T.; MALTA, Oscar L., 2019), que serão aplicadas em sistemas com resultados experimentais disponíveis na literatura.

### 1.1.2 Objetivos específicos

*a)* Propõe-se, especificamente, estabelecer as relações para os mecanismos de campo elétrico dos tipos dipolo-dipolo, dipolo-multipolo.

*b)* Testar se as equações propostas podem reproduzir ou não os dados experimentais. A abordagem utilizará exemplos experimentais em que as taxas de transferência de energia foram calculadas e obtidas a partir dos dados espectroscópicos a fim de comparar os resultados.

*c)* Investigar se o mecanismo de troca tem alguma relevância para a interação entre metal de transição (M) e íon lantanídeo nos sistemas analisados.

*d)* Verificar as melhores condições de ressonância espectral para maximizar a transferência de energia entre os metais de transição e os íons lantanídeos.

*e)* Estender o modelo de transferência de energia para considerar a assistência de fônons em casos não ressonantes, com base no modelo de Miyakawa-Dexter (1970).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 LANTANÍDEOS (Ln)

Os lantanídeos são os elementos que compõem, junto com os actinídeos, o bloco dos elementos  $f$ , também conhecidos como metais de transição interna. A família dos lantanídeos consiste em 15 elementos com números atômicos variando de 57 (lantânio, La) a 71 (Lutécio, Lu).

A configuração eletrônica dos átomos neutros dos lantanídeos é  $[Xe]4f^N6s^2$ , onde há a ocupação gradativa da subcamada  $4f$  ao longo da série, representado pelo número  $N$  (assume valores de 1 a 14). A exceção a esta configuração ocorre para os elementos lantânio (La), cério (Ce), gadolínio (Gd) e lutécio (Lu) que possuem configurações dadas por  $[Xe]4f^{N-1}5d^16s^2$  (BETTENCOURT-DIAS, 2014).

O estado de oxidação característico e mais estável termodinamicamente na maioria dos compostos de lantanídeos é o trivalente (+3), principalmente para  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Lu^{3+}$ , pois possuem subcamadas  $4f$  respectivamente, vazia, semipreenchida ou cheia, que confere uma maior estabilidade energética. Os lantanídeos podem ainda se apresentar nos estados de oxidação +2 ou +4, sendo os exemplos mais conhecidos de compostos estáveis para o estado divalente o samário ( $Sm^{2+}$ ), európio ( $Eu^{2+}$ ) e itérbio ( $Yb^{2+}$ ) e no tetravalente o cério ( $Ce^{4+}$ ).

Quando na forma de íons trivalentes (estado de oxidação +3) a configuração eletrônica se mantém uniforme como  $[Xe]4f^N$ , conforme apresentado na Tabela 1 (COTTON, 2006).

Uma característica significativa dos orbitais  $4f$  é que eles sofrem um efeito de blindagem em relação ao ambiente químico externo ocasionado pelas subcamadas  $5s$  e  $5p$  preenchidas, que são mais estendidas espacialmente em relação à subcamada  $4f$ , conforme mostra a Figura 1. Desse modo, o campo ligante do ambiente exerce pouca influência nos elétrons  $4f$  dos lantanídeos, não alterando significativamente as propriedades magnéticas e espectroscópicas que apresentam como “íons livres” (JONES, 2002).

Em adição, os orbitais  $4f$  não se sobrepõem apreciavelmente aos orbitais dos átomos ligantes e, portanto, não têm participação significativa nas ligações, que se apresentam com forte caráter iônico e não direcionais. Conseqüentemente, a geometria de coordenação é afetada mais por efeitos estéricos do que por efeitos do campo ligante, ao contrário do que ocorre com os metais de transição, que têm suas estruturas de coordenação definidas pela interação do campo ligante com os orbitais  $d$  do metal (HUANG, C., 2010; JONES, 2002).

**Tabela 1** - Configuração eletrônica dos Lantanídeos.

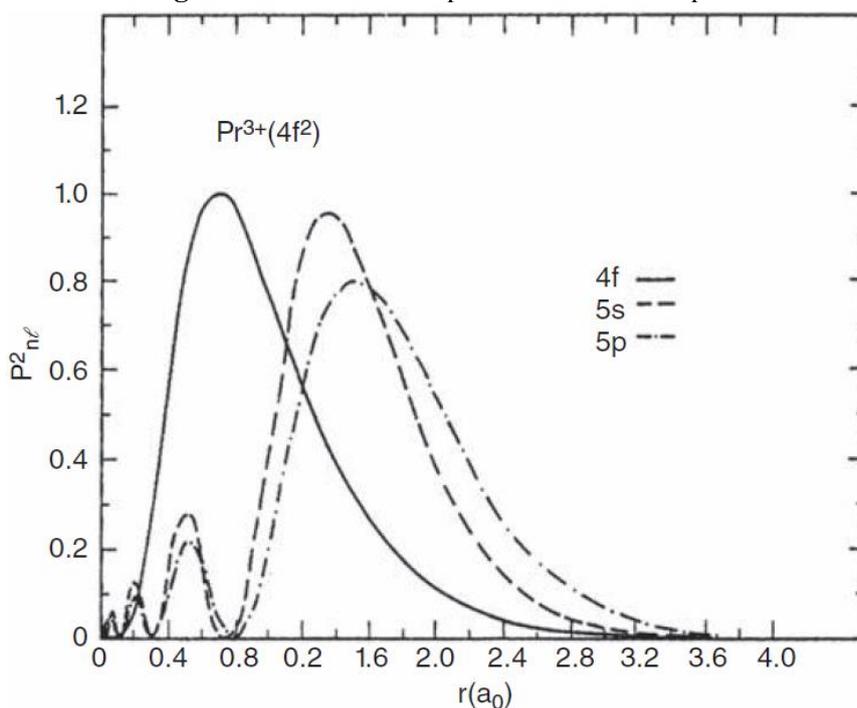
| Átomo     | $\text{Ln}^{3+}$                                      | $\text{Ln}^{4+}$      | $\text{Ln}^{2+}$      |
|-----------|---|-----------------------|-----------------------|
| <b>La</b> | [Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe]                  |                       |
| <b>Ce</b> | [Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  | [Xe] 4f <sup>1</sup>  | [Xe] 4f <sup>0</sup>  |
| <b>Pr</b> | [Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe] 4f <sup>2</sup>  | [Xe] 4f <sup>1</sup>  |
| <b>Nd</b> | [Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe] 4f <sup>3</sup>  | [Xe] 4f <sup>2</sup>  |
| <b>Pm</b> | [Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe] 4f <sup>4</sup>  |                       |
| <b>Sm</b> | [Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe] 4f <sup>5</sup>  | [Xe] 4f <sup>6</sup>  |
| <b>Eu</b> | [Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe] 4f <sup>6</sup>  | [Xe] 4f <sup>7</sup>  |
| <b>Gd</b> | [Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>  | [Xe] 4f <sup>7</sup>  |                       |
| <b>Tb</b> | [Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>                  | [Xe] 4f <sup>8</sup>  | [Xe] 4f <sup>7</sup>  |
| <b>Dy</b> | [Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe] 4f <sup>9</sup>  | [Xe] 4f <sup>8</sup>  |
| <b>Ho</b> | [Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe] 4f <sup>10</sup> |                       |
| <b>Er</b> | [Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe] 4f <sup>11</sup> |                       |
| <b>Tm</b> | [Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe] 4f <sup>12</sup> | [Xe] 4f <sup>13</sup> |
| <b>Yb</b> | [Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>                 | [Xe] 4f <sup>13</sup> | [Xe] 4f <sup>14</sup> |
| <b>Lu</b> | [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> | [Xe] 4f <sup>14</sup> |                       |

FONTE: (COTTON, 2006).

As propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos são provenientes da ocupação incompleta da subcamada 4f, que gera várias possibilidades de arranjos dos elétrons nos orbitais resultando numa ampla gama de estados eletrônicos oriundos das interações presentes nos íons lantanídeos, como pode ser observado na Figura 2, resultado do trabalho de Dieke e Crosswhite (DIEKE; CROSSWHITE, H. M., 1963), sobre a influência do campo ligante (cristalino) no sistema de níveis de energia dos íons lantanídeos na matriz do cristal de LaCl<sub>3</sub> (cloreto de lantânio).

Em átomos multieletrônicos, além do campo central, ocorrem as repulsões entre os elétrons e, ainda, o acoplamento entre o momento angular de spin e o momento angular orbital, os quais devem ser consideradas no hamiltoniano do sistema.

O hamiltoniano de campo central não contribui para a estrutura de níveis da camada 4f, pois seus componentes são esfericamente simétricos e, portanto, degenerados. A degenerescência é quebrada pelas correções do campo central devido à interação de repulsão entre os elétrons e da interação spin-órbita, em ordens de magnitude específicas para cada situação.

**Figura 1** - Densidade de probabilidade radial para  $\text{Pr}^{3+}$ .

FONTE: (BETTENCOURT-DIAS, 2014).  $a_0$  0,529 Å.

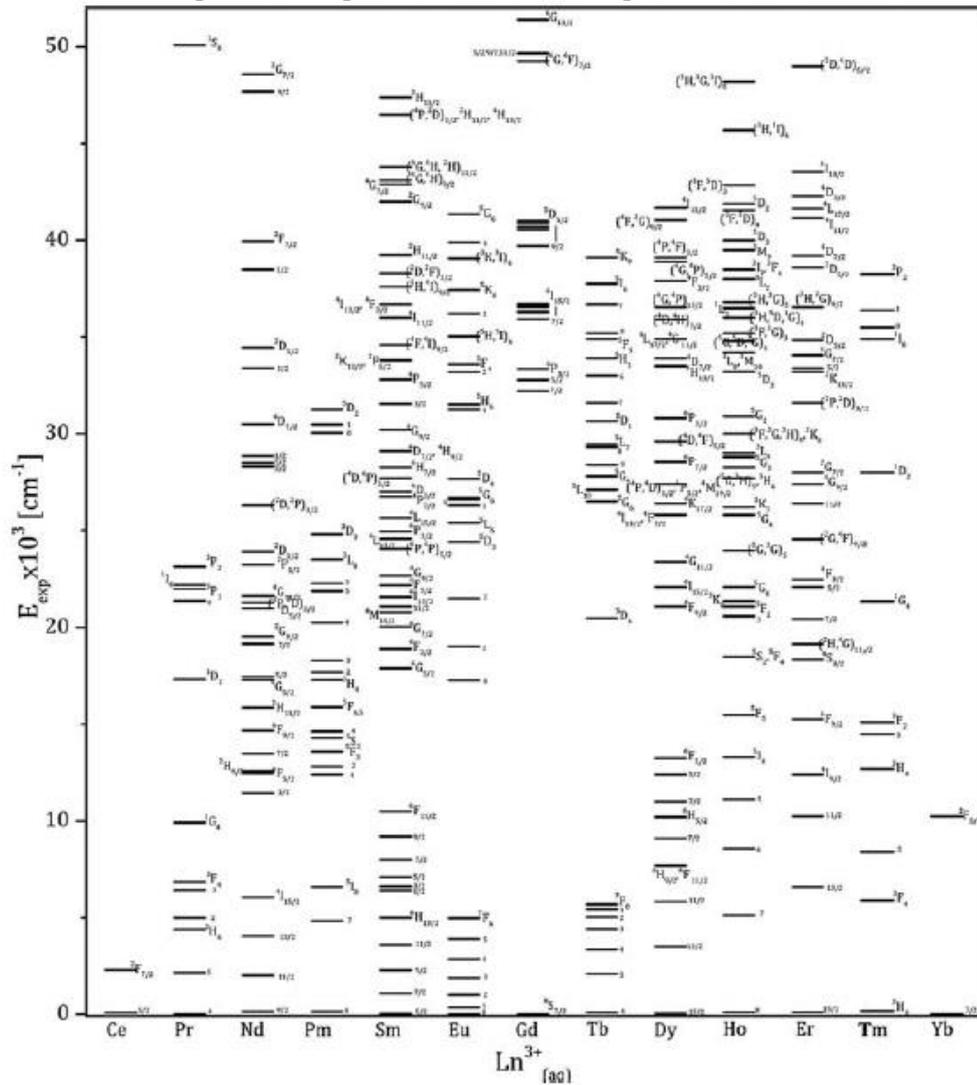
A repulsão eletrostática entre os elétrons  $4f$  separa os estados em energias na ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Já interação spin-orbita desdobra os níveis em energias de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . A Figura 3 ilustra a estrutura dos níveis eletrônicos dos lantanídeos e seus desdobramentos em função das interações existentes (BETTENCOURT-DIAS, 2014).

Considerando as interações supracitadas, tem-se uma estrutura de estados eletrônicos que são comumente representados pelos multipletos  $^{2S+1}L_J$ , onde  $S$  é a soma resultante dos momentos de spin e  $L$  é a soma dos momentos orbitais dos elétrons.  $J$  é o momento angular total ( $J = S + L$ ), proveniente da interação spin-orbita. Cada conjunto de multipletos é separado por energias da ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

As separações energéticas na ordem de  $10^3$  e  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  se situam na faixa das emissões eletromagnéticas do infravermelho ao ultravioleta que são características das transições eletrônicas que ocorrem nos íons lantanídeos.

Cada multipletto é composto pelo conjunto de  $2J + 1$  estados que são degenerados devido a sua simetria esférica. Entretanto, os íons se encontram num ambiente químico e interagem, de certo modo, com o campo ligante da vizinhança. Essa interação tem um caráter somente perturbativo, uma vez que os estados eletrônicos são provenientes da subcamada  $4f$  que é fortemente blindada pelas camadas mais externas do íon. Essa perturbação do campo ligante provoca o desdobramento dos estados  $2J + 1$  dos multipletos em energias da ordem  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ .

Figura 2 - Diagrama de níveis de energia dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ .

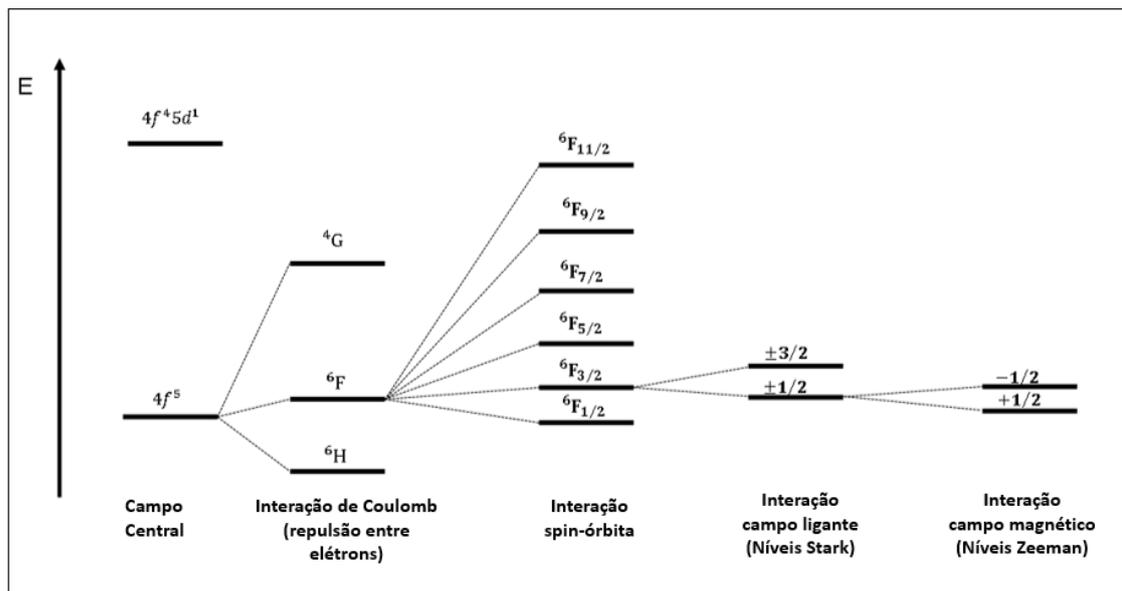


FONTE: (DIEKE; CROSSWHITE, H. M., 1963)

A forma como se dá o desdobramento dos estados depende da simetria existente no ambiente em que o íon está coordenado. Neste ponto, resalta-se uma grande diferença entre os lantanídeos e os metais de transição, uma vez que estes quando submetidos a um campo ligante tem seus níveis desdobrados em energias da ordem de até  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  (BETTENCOURT-DIAS, 2014).

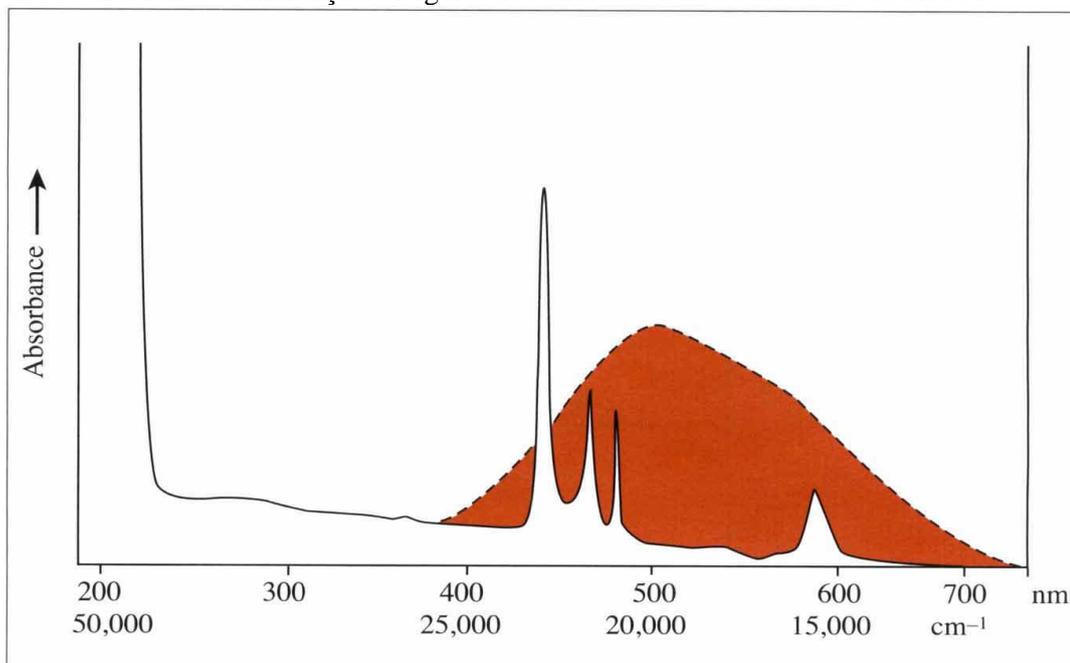
Por outro lado, as emissões dos íons lantanídeos se apresentam com perfil fino, características de íon livre, e não sofrem variações significativas com o ambiente de coordenação. Assim, as transições têm energias bem definidas para cada lantanídeo independente do composto formado (Figura 4) (JONES, 2002).

**Figura 3** - Desdobramentos dos estados eletrônicos devido aos potenciais de perturbação atuantes nos íons lantanídeos.



FONTE: (BETTENCOURT-DIAS, 2014). Além das interações citadas no texto, a figura apresenta o desdobramento dos níveis Stark pela interação com o campo magnético. Diagrama referente aos estados do  $\text{Sm}^{3+}$ .

**Figura 4** - O espectro eletrônico do  $\text{Pr}^{3+}$  (linha sólida) e do  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6$ , (linha tracejada), ilustrando a diferença de larguras de banda dos íons do bloco d e do bloco f.



FONTE: (JONES, 2002).

## 2.2 TRANSIÇÕES $f-f$

Em 1937, Van Vleck havia atribuído as estreitas linhas espectrais de absorção dos íons lantanídeos às transições intraconfiguracionais  $4f$ , alegando que elas poderiam ter contribuições dos tipos dipolo elétrico, dipolo magnético, quadrupolo elétrico e, ainda, contribuições de mecanismos vibrônicos.

Posteriormente, Broer e Gortrand Hoogschage dedicaram um trabalho para analisar o peso destas contribuições para as transições do íon  $\text{Ln}^{3+}$  e concluíram que as transições por quadrupolo elétrico não são capazes de explicar os espectros observados, bem como que as transições por dipolo magnético só eram significativas em certas circunstâncias, não explicando, assim, as intensidades comumente encontradas (BROER; GORTER; HOOGSCHAGEN, 1945).

Entretanto, eles verificaram que as forças de oscilador para dipolo elétrico eram suficientemente fortes para corresponderem às intensidades observadas experimentalmente. Também concluíram que o mecanismo vibrônico é menos relevante. O ponto crucial que despertava tanto interesse na explicação da natureza das transições eletrônicas nos íons  $\text{Ln}^{3+}$  é que já era sabido que elas ocorriam entre estados de mesma configuração  $4f^N$ , que deveriam ser proibidas por dipolo elétrico, tem em vista que possuem mesma paridade (Regra de Laporte).

Somente em 1962, com os trabalhos independentes de Judd e Ofelt, que foi estabelecida uma base teórica para obtenção das intensidades  $f-f$  dos lantanídeos, que hoje é conhecida como teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962).

Eles partiram da premissa de que os estados envolvidos nas transições por dipolo elétrico, na verdade, não teriam paridade definida e seriam provenientes da mistura da configuração  $4f^N$  com configurações excitadas de paridade oposta à configuração  $4f^N$ , tal como a  $4f^{N-1}5d$ . Esta mistura de configurações é ocasionada pela interação com componentes ímpares do campo ligante, tratadas como uma perturbação, uma vez que os elétrons  $4f$  são blindados efetivamente pelas subcamadas preenchidas  $5s$  e  $5p$ , sofrendo, portanto, pouca influência do ambiente. Tal mistura de configurações só ocorre quando a simetria do campo ligante não apresenta centro de inversão.

A partir destas considerações e fazendo uso de técnicas de operadores tensoriais irreduzíveis eles obtiveram uma nova expressão que permitiu o cálculo das intensidades das transições  $f-f$ , a partir das forças de osciladores, sendo este conhecido como mecanismo de

**dipolo elétrico forçado** (DEF), o qual se tornou uma peça central na espectroscopia óptica dos lantanídeos nas últimas décadas (HEHLEN; BRIK; KRÄMER, 2013).

Mais tarde, em 1964, a fim de explicar a variação incomum das intensidades nas transições denominadas hipersensíveis, Jørgensen e Judd (1964) propuseram um mecanismo adicional para as transições  $4f-4f$ , que hoje é denominado como mecanismo de **acoplamento dinâmico** (AD), devido à inhomogeneidade da constante dielétrica no meio, sendo este mecanismo tanto ou mais relevante que o dipolo elétrico forçado e, em termos de ordem de grandeza, estimativas teóricas de ambos os mecanismos concordam com os valores experimentais (SÁ, DE *et al.*, 2000).

A partir disso ficou consolidada uma teoria padrão para o cálculo das intensidades  $f-f$ , onde é possível obter forças de osciladores, taxas de emissão e forças de dipolo de transição entre dois estados eletrônicos  $J$  e  $J'$  do  $\text{Ln}^{3+}$ .

A taxa de emissão espontânea devida aos mecanismos DEF e AD e eventual contribuição do mecanismo de dipolo magnético é dada pela expressão (CARNEIRO NETO *et al.*, 2019):

$$A_{J \rightarrow J'} = \frac{4\pi^4 e^2 \omega^3}{3hc^3} \left[ \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (1)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular da transição e  $n$  é o índice de refração do meio.  $S_{DE}$  e  $S_{DM}$  são, respectivamente, as forças de dipolo elétrico e magnético, dadas por:

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

e

$$S_{DM} = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{1}{2J + 1} |\langle \psi J \| L + 2S \| \psi' J' \rangle|^2 \quad (3)$$

As quantidades  $\Omega_{\lambda}$  que definem a  $S_{DE}$  são os bens conhecidos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. A quantidade  $\langle \psi J \| U^{(\lambda)} \| \psi' J' \rangle$  é o elemento de matriz reduzido associado ao operador tensorial irreduzível  $U^{(\lambda)}$ , com  $\psi J$  sendo os autoestados  $4f$  no acoplamento intermediário (WYBOURNE, 1965).  $L$  e  $S$  são operadores de momento angular orbital e de spin, respectivamente, em unidades de  $\hbar$ .  $m$  é a massa do elétron.

Os valores de  $\langle \psi J \| U^{(\lambda)} \| \psi' J' \rangle^2$  foram tabelados para os íons  $\text{Ln}^{3+}$  (CARNALL; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M., 1978) e, devido à blindagem sobre os elétrons  $4f$ , seus valores praticamente não se alteram com a mudança do ambiente de coordenação, muito embora alguns autores calcularam, posteriormente, para sistemas específicos, visando comparar algumas discrepâncias em alguns valores dos elementos de matriz (HEHLEN; BRIK; KRÄMER, 2013).

Os parâmetros de intensidade decorrentes da teoria de Judd-Ofelt e do mecanismo de acoplamento dinâmico dependem do ambiente químico e dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  e são dados teoricamente por (MOURA JR. *et al.*, 2016):

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)}, \quad B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{DEF} + B_{\lambda tp}^{AD} \quad (4)$$

As quantidades  $B_{\lambda tp}$  são os parâmetros de campo ligante que carregam as contribuições dos mecanismos DEF e AD, dados por:

$$B_{\lambda tp}^{DEF} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \Theta(t, \lambda) \gamma_p^t \quad (5)$$

e

$$B_{\lambda tp}^{AD} = - \left[ \frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle \langle f \| C^\lambda \| f \rangle \left( \frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \times \sum_j \frac{[(2\beta_j)^{t+1} \alpha_{OP,j} + \alpha'_j]}{R_j^{t+1}} (Y_{p,j}^{t*}) \delta_{t,\lambda+1} \quad (6)$$

em que  $\langle r^{t+1} \rangle$  e  $\langle r^\lambda \rangle$  são integrais radiais.  $t$  e  $p$  definem o posto e a componente dos complexos conjugados dos harmônicos esféricos ( $Y_p^{t*}$ ). Na equação (5) eles aparecem na quantidade  $\gamma_p^t$ . O termo  $\Theta(t, \lambda)$  é um fator numérico que depende das integrais radiais do íon  $\text{Ln}^{3+}$ .  $\Delta E$  é a diferença de energia  $4f^N - 4f^{N-1}5d$  do íon  $\text{Ln}^{3+}$ .  $\delta_{t,\lambda+1}$  é a função delta de Kronecker.  $\langle f \| C^\lambda \| f \rangle$  é o elemento de matriz reduzido monoelétrônico para os orbitais  $4f$ .

Considerando o modelo simples de recobrimento (*simple overlap model* - SOM) (MALTA, Oscar. L., 1982), o  $\gamma_p^t$  na Equação (5) é dado por:

$$\gamma_p^t = \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j e^2 g_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j)}{R_j^{t+1}} \quad (7)$$

em que  $g$  é o fator de carga localizado próximo ao centro da ligação Ln-X (X: átomo ligante) dada por  $R/2\beta$ , onde  $\beta = 1/(1 \pm \rho)$ . O sinal de (+) é usado na situação em que o raio do íon  $\text{Ln}^{3+}$  é maior do que o átomo ligante e o de (-) na situação oposta.  $\rho$  é a integral de recobrimento entre os orbitais de valência do átomo ligante e o dos orbitais  $4f$  do íon lantanídeo. Vale ressaltar que o cálculo é realizado para cada átomo ou íon ligante coordenado, representado pelo índice  $j$  no somatório da Equação (7). Os efeitos de covalência são considerados no SOM pelo produto  $g\rho(2\beta)^{t+1}$ .

Os fatores de carga  $g_j$  para cada ligação são obtidos a partir do conceito de valência iônica específica (MALTA, Oscar. L.; BATISTA; CARLOS, L. D., 2002):

$$g_j = R_j \sqrt{\frac{k_j}{2\Delta\varepsilon_j}} \quad (8)$$

sendo  $k_j$  a constante de força do modo normal da ligação  $\text{Ln}^{3+}\text{-X}$  e  $\Delta\varepsilon_j$  são as primeiras energias de excitação associadas a esta ligação.

A expressão para  $B_{\lambda tp}^{AD}$  (Equação 6) já considera a modificação proposta por Moura Jr *et al.* (2016), denominada de *bond overlap model* (BOM) em que a polarizabilidade isotrópica do ligante contida na expressão original é particionada em duas contribuições, uma denominada polarizabilidade de recobrimento ( $\alpha_{OP}$ ) e a outra de polarizabilidade efetiva do ligante ( $\alpha'_j$ ). Estas duas contribuições são consideradas para cada átomo coordenado ao íon lantanídeo. O  $\alpha_{OP}$  leva em consideração a sobreposição ( $\rho$ ) entre os orbitais de valência do  $\text{Ln}^{3+}$  e de cada átomo coordenado e expressa o efeito de covalência da ligação. O efeito de blindagem sobre os elétrons  $4f$  já é considerado no  $\alpha_{OP}$  e é refletido no grau de sobreposição dos orbitais.

Uma primeira aproximação da polarizabilidade de recobrimento é dada por (MALTA, Oscar. L.; BATISTA; CARLOS, L. D., 2002):

$$\alpha_{OP} = \frac{e^3 \rho^2 R^2}{2\Delta\varepsilon} \quad (9)$$

em que  $e$  é a carga do elétron e  $R$  é o comprimento da ligação.  $\Delta\varepsilon$  é a primeira energia de excitação associada com a ligação química, tal como na Equação (8).

As intensidades  $f-f$  têm como contribuições principais os mecanismos DEF e AD quando não há simetria de inversão. As forças de osciladores de ambas têm magnitudes na ordem de  $10^{-6}$ . Em sistemas com simetria de inversão, as intensidades  $f-f$  ainda podem ser observadas, mas são devidas a outros mecanismos que são menos relevantes quando não há simetria de inversão, como dipolo magnético, mecanismos vibrônicos e quadrupolares.

Recentemente, Carneiro Neto e colaboradores (2019) investigaram os sistemas formados por elpasolitas em que os íons  $\text{Ln}^{3+}$  estavam inseridos em um ambiente octaédrico com simetria de inversão, mas que ainda exibiam intensidades  $f-f$  que aumentavam com o incremento da temperatura. A partir de uma distribuição do tipo Bose-Einstein, os autores conseguiram simular distorções na geometria do ambiente de coordenação em função da temperatura, que ocasionavam a quebra instantânea da simetria de inversão. A partir deste modelo, conseguiram calcular os parâmetros de intensidade em função da temperatura a partir dos valores obtidos para cada distorção aplicada e os resultados obtidos concordaram significativamente com os valores dos parâmetros de intensidade experimentais, seja em baixa (77 K) ou temperatura ambiente (300 K).

A partir das taxas de emissão espontânea é possível obter outras informações como o tempo de vida radiativo e eficiência quântica de emissão, que são parâmetros espectroscópicos de referência, amplamente empregados para quantificação do desempenho de dispositivos emissores de luz baseados em íons lantanídeos (ASSUNÇÃO *et al.*, 2019; GRZYB *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2020).

Uma consequência do tratamento das intensidades  $f-f$  pelos mecanismos de DEF e AD são as regras de seleção obtidas para os íons lantanídeos ( $0 \leq \Delta J \leq 6$ ,  $J = J' = 0$  excluído). Além destas, tem-se, ainda, as regras de seleção para transições permitidas por dipolo-magnético ( $\Delta J = 0, \pm 1$ ) (CARNEIRO NETO *et al.*, 2020).

Devido à interação spin-órbita,  $S$  e  $L$  não são bons números quânticos e as regras de seleção referentes a eles são relaxadas.

## 2.3 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

O fenômeno da transferência de energia (TE) entre sistemas atômicos ou moleculares tem se tornando um tema muito discutido na pesquisa sobre materiais luminescentes e sua grande relevância tem origem no papel fundamental que este fenômeno desempenha nos processos de luminescência.

Restringindo-se especificamente ao caso da fotoluminescência, a TE, especificamente a não radiativa (sem emissão de fótons no processo), ocorre quando um átomo ou molécula, após submetido a uma excitação eletrônica por uma fonte externa, “doa” sua energia de excitação para outro átomo ou molécula vizinha, promovendo este último para um de seus níveis excitados, que, por vez, pode relaxar ao estado fundamental emitindo fótons. Assim, a energia é transferida de um doador (D) para a um aceitador (A) através da interação entre as nuvens eletrônicas dessas duas espécies. É comum, ainda, o uso do termo “sensibilizador” em vez de doador, uma vez que ele sensibiliza a excitação do aceitador.

Uma classe especial de sistemas atômicos ou moleculares em que este processo ocorre é constituída pelos compostos de íons lantanídeos, onde os papéis que a TE desempenha são fortemente evidenciados. Por meio dela, é possível sensibilizar a excitação em íons lantanídeos que não são eficientes na absorção direta de radiação, em virtude de suas propriedades eletrônicas peculiares, conforme mencionado anteriormente, ou para permitir o uso de janelas de excitação diferentes das encontradas nos aceitadores.

Estes papéis desempenhados pela TE vêm possibilitando uma abrangente gama de aplicações para os materiais luminescentes com íons lantanídeos, desde o simples aumento da eficiência de emissão, como em dispositivos emissores de luz, ao sensores nanométricos de temperatura para sensoriamento intracelular como base nas taxas de TE, (PIÑOL *et al.*, 2020; PUNTUS *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2016; ZHANG, H. *et al.*, 2020), tornando o tema transferência de energia tão relevante quanto compreender os mecanismos responsáveis pelas intensidades das transições  $f-f$ .

Assim, compreender este fenômeno se torna de fundamental importância em trabalhos envolvendo os íons  $\text{Ln}^{3+}$  de modo que torna relevante discutir ou apresentar as bases teóricas da TE, em específico, quando se trata de sistemas em que os lantanídeos estejam presentes.

Förster foi o primeiro que lançou o formalismo acerca da TE, à luz da teoria da mecânica quântica, fazendo uso de uma base experimental já bem estabelecida sobre o fenômeno de transferência de energia entre espécies moleculares em meados da década de 40 (FÖRSTER, T., 1946, 1948, 1960; MEDINTZ; HILDEBRANDT, 2013).

Förster estabeleceu uma expressão para a taxa de TE, não radiativa, entre espécies moleculares orgânicas, considerando as interações elétricas de dipolo-dipolo, dada por:

$$k_{TE} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_c}{r_{DA}} \right)^6 \quad (10)$$

em que  $\tau_D$  é o tempo de vida do estado doador e  $R_c$  é a distância crítica para a qual a transferência de energia é igual a taxa de relaxação espontânea do doador.  $R_c$  é comumente chamada de distância Förster. Por último,  $r_{DA}$  é a distância entre as espécies doadora e aceitadora envolvidas no processo.

A distância crítica pode ser escrita como:

$$R_c^6 = \frac{9(\ln 10)\kappa^2\Phi_D J}{128\pi^5 n^4 N_A} \quad (11)$$

onde  $\kappa^2$  é o fator de orientação dos momentos de dipolo das moléculas,  $n$  é o índice de refração,  $N_A$  é o número de Avogrado,  $\Phi_D$  é o rendimento quântico da fluorescência do doador na ausência do aceitador.  $J$  é a integral de sobreposição dos espectros de emissão do doador e excitação do aceitador e determina a condição de ressonância.

A teoria desenvolvida por Förster, hoje conhecida como FRET (transferência de energia de ressonância fluorescente ou do inglês *Fluorescence Resonance Energy Transfer*), é aplicável somente para campo próximo, com separação entre doador e aceitador de 1 a 10 nm, uma vez que faz uso da aproximação de dipolo ideal e foi desenvolvida para TE entre espécies moleculares que exibem transições permitidas por dipolo elétrico, restringindo-se, conseqüentemente, a interações dipolares (MEDINTZ; HILDEBRANDT, 2013).

Apesar disso, diversos trabalhos fazem referência a FRET para sistemas com TE entre íons lantanídeos e moléculas e até mesmo entre íons  $\text{Ln}^{3+}$ . Além disso, boa parte dos trabalhos envolvendo TE entre íons  $\text{Ln}^{3+}$  e metais de transição recorrem a equação de Förster para apresentar as taxas de TE envolvidas (LAZARIDES; SYKES; *et al.*, 2008; WARD, Michael D., 2010).

Posteriormente, Dexter (1953) generalizou a teoria de transferência de energia ressonante para sólidos inorgânicos, contendo impurezas (íons) que exibem luminescência, principalmente motivado pelas situações em que o sensibilizador exibia transição por dipolo permitida e no

ativador (aceitador) tal tipo de transição era proibida, o que tornava necessária a descrição das transições proibidas para o entendimento da interação entre doador e aceitador.

Desse modo, Dexter incluiu em seu modelo, além do mecanismo do tipo dipolo-dipolo, as interações multipolares de ordem maiores (destacando a mais relevante do tipo dipolo-quadrupolo) e a interação de troca, principalmente nos casos em que a interação dipolo-dipolo é proibida, seja por spin ou por simetria, como no caso dos íons lantanídeos e dos metais de transição.

O resultado de Dexter para interações multipolares do tipo dipolo-quadrupolo pode ser dado como:

$$P_{SA}(dq) = \frac{135\pi\alpha\hbar^9 c^8}{4n^6\tau_s\tau_a R_{sa}^8} \frac{g'_a}{g_a} \left( \frac{\epsilon}{\kappa^2 \epsilon_c} \right)^4 \int \frac{f_s(E) \cdot F_a(E)}{E^8} dE \quad (12)$$

A equação acima é apresentada apenas para comparar a dependência da taxa de TE com a distância. Nesse caso, ela é proporcional a  $R^{-8}$ . Os índices “s” e “a” referem-se a sensibilizador e aceitador. A integral representa a sobreposição entre os espectros de absorção e emissão do doador e aceitador, respectivamente. As outras quantidades que aparecem na equação estão bem definidas na referência (DEXTER, 1953).

O mecanismo que se tornou bem relevante ao ponto de hoje ser conhecido como mecanismo Dexter é a interação de troca. O mecanismo de troca pode ser apresentado como (DEXTER, 1953).

$$k_{ET}(Dexter) = (2\pi/\hbar) Z^2 J \quad (13)$$

em que  $Z^2$  varia aproximadamente como  $Y(e^4/\kappa^2)R_0^2 e^{-2R_{DA}/L}$ .  $R_{DA}$  é a distância entre doador e aceitador relativa aos seus raios de Van der Waals ( $L$ ),  $J$  é a integral de sobreposição espectral normalizada e  $Y$  é uma quantidade adimensional. Como a taxa depende de um decaimento exponencial, o mecanismo de Dexter será relevante somente para curtas distâncias de separação entre doador e aceitador, em geral, menores que  $1 \text{ nm}$  ( $10 \text{ \AA}$ ), segundo (BLASSE, George.; GRABMAIER, 1994).

As expressões de Förster e Dexter são apresentadas no texto, sobretudo, em virtude de sua importância histórica no desenvolvimento do formalismo da transferência de energia.

Entretanto, como já mencionado anteriormente, é ampla a literatura que recorre a estes formalismos para quantificar as taxas de TE em diversos sistemas, incluindo, processos entre lantanídeos e outros cromóforos, bem como entre íons  $\text{Ln}^{3+}$  e metais de transição, principalmente, por não ter sido desenvolvido, para este último caso, um formalismo específico que possibilite compreender e mensurar a transferência de energia.

A princípio, o mecanismo Dexter por já tratar das transições proibidas, existentes tanto nos íons  $\text{Ln}^{3+}$  quanto nos metais de transição, se torna uma boa aproximação para interações de curta distância, mas, alguns outros aspectos ainda precisariam ser considerados nos modelos, como as propriedades específicas dos lantanídeos abordadas na seção anterior.

### 2.3.1 Transferência de energia $\text{Ln}^{3+} - \text{Ln}^{3+}$

Foi com Kushida (KUSHIDA, 1973) que o formalismo da transferência de energia agregou os resultados estabelecidos pela teoria de Judd-Ofelt. Diante das diversas observações experimentais disponíveis à época sobre transferência de energia não radiativa, de processos cooperativos de TE e processos de conversão ascendente de energia, como os trabalhos de Auzel (1966, apud KUSHIDA, 1973) e Feofilov (1967), envolvendo íons lantanídeos, Kushida avaliou as discrepâncias dos resultados teóricos encontrados para as magnitudes das taxas dos referidos processos.

Ele levou em conta o caráter individual dos níveis de energia envolvidos nas transições, fazendo uso da técnica de operadores tensoriais para avaliar as interações entre os íons  $\text{Ln}^{3+}$ . Neste ponto, Kushida considerou somente as interações multipolares, desprezando a interação de troca, pois considerou a sobreposição orbital negligenciável para os íons lantanídeos.

Outro ponto muito importante no tratamento feito por Kushida, foi que ele considerou as interações com transições proibidas sob o formalismo da teoria de Judd-Ofelt. Desse modo, ele obteve expressões tanto para interações com transições permitidas (quadrupolo-quadrupolo) bem como para as proibidas (dipolo-dipolo e dipolo-quadrupolo). Para estas, como consequência, as expressões contêm os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_\lambda$ ) para o íon  $\text{Ln}^{3+}$  que participa da interação por meio de dipolo elétrico.

As expressões para os mecanismos multipolares obtidas por Kushida foram então revisitadas por Malta (2008), que levou em conta o efeito de blindagem produzido pelas subcamadas  $5s$  e  $5p$ . Este efeito foi incluído nas equações das taxas de transferência de energia em forma de fatores de blindagem, definidos conforme (STERNHEIMER; BLUME; PEIERLS, 1968).

Deste modo, portanto, as equações para as taxas de transferência de energia decorrente das interações multipolares, obtidas por Kushida, incluindo os fatores de blindagem conforme proposto por Malta, são, para a interação por dipolo-dipolo:

$$W_{d-d} = \frac{(1 - \sigma_1^D)^2 (1 - \sigma_1^A)^2}{[J_D^*][J_A]} \frac{4\pi e^2}{3\hbar R^6} \sum_K \Omega_\lambda^D \langle \psi_D J_D \| U^{(K)} \| \psi_D^* J_D^* \rangle^2 \times \sum_K \Omega_\lambda^A \langle \psi_A^* J_A^* \| U^{(K)} \| \psi_A J_A \rangle^2 F \quad (14)$$

Para a interação de dipolo-quadrupolo:

$$W_{d-q} = \frac{(1 - \sigma_1^D)^2 (1 - \sigma_2^A)^2}{[J_D^*][J_A]} \frac{2\pi e^4}{\hbar R^8} \left( \sum_K \Omega_\lambda^D \langle \psi_D J_D \| U^{(K)} \| \psi_D^* J_D^* \rangle^2 \right) \times \langle r^2 \rangle_A^2 \langle f \| C^{(2)} \| f \rangle^2 \times \langle \psi_A^* J_A^* \| U^{(2)} \| \psi_A J_A \rangle^2 \times F \quad (15)$$

e para interação de quadrupolo-quadrupolo:

$$W_{q-q} = \frac{(1 - \sigma_2^D)^2 (1 - \sigma_2^A)^2}{[J_D^*][J_A]} \frac{28\pi e^4}{5\hbar R^{10}} \times \langle r^2 \rangle_D^2 \langle r^2 \rangle_A^2 \langle f \| C^{(2)} \| f \rangle^4 \langle \psi_D^* J_D^* \| U^{(2)} \| \psi_D J_D \rangle^2 \times \langle \psi_A^* J_A^* \| U^{(2)} \| \psi_A J_A \rangle^2 F \quad (16)$$

em que  $\langle \psi J \| U^{(K)} \| \psi' J' \rangle$  são os mesmos elementos de matriz da Equação (2), mas agora aparecem para os dois íons em interação. Nas equações acima  $[J] = 2J + 1$ ,  $\langle r^2 \rangle = \langle 4f | r^2 | 4f \rangle$  é uma integral radial dos lantanídeos e  $\Omega_\lambda$  são os parâmetros de intensidade de dipolo-elétrico forçado de Judd-Ofelt. Os termos  $\sigma_i$  são os fatores de blindagem incluídos por Malta e  $R$  é a distância de separação entre os íons doador e aceitador.

As regras de seleção para as transições dos lantanídeos referente aos mecanismos multipolares ( $W_{d-d}$ ,  $W_{d-q}$  e  $W_{q-q}$ ) são  $|J - J'| \leq K \leq |J + J'|$ .

Malta teve a preocupação de enfatizar dois aspectos nestas equações. O primeiro, foi a importância de considerar os fatores de blindagem e o segundo foi em relação aos parâmetros

de intensidade de Judd-Ofelt, que poderiam levar a diferenças significativas nos valores das taxas calculadas.

Conforme Malta adverte, é crucial ressaltar que os parâmetros de intensidade que aparecem nas expressões de TE contêm somente a contribuição do mecanismo de dipolo elétrico forçado (proveniente do tratamento de Judd-Ofelt), excluindo-se, portanto, a contribuição do acoplamento dinâmico e de outros mecanismos.

Isto implica que cálculos e estimativas de taxas de transferência de energia não podem usar, diretamente, os valores fenomenológicos (obtidos a partir dos dados experimentais) dos parâmetros de intensidade, uma vez que neles estão contidas as contribuições de diversos mecanismos responsáveis pela transição  $f-f$ , principalmente, o acoplamento dinâmico, quando não há centro de inversão (MALTA, Oscar L.; CARLOS, Luís D., 2003).

Moura Jr., Carneiro Neto e colaboradores têm trabalhado no sentido de calcular, exclusivamente, os  $\Omega_\lambda$  correspondentes ao mecanismo de dipolo elétrico forçado, evitando, assim, o uso de valores obtidos a partir dos espectros. Para isso, vêm trabalhando no desenvolvimento da aplicação web JOYSpectra, que permite efetuar o referido cálculo, a partir da estrutura dos sistemas de interesse, livre de parâmetros experimentais, com base nas Equações (5) a (9) da seção 2.3 (CARNEIRO NETO; MOURA, Renaldo T., 2020; MOURA JR. *et al.*, 2016, 2021).

O fator F é a integral de sobreposição espectral das bandas de emissão e absorção dos estados doador e do aceitador, respectivamente, e expressa a condição de ressonância energética entre estes estados no processo de transferência de energia. Experimentalmente, ele mede a intersecção entre a banda de emissão do doador e a banda de absorção do aceitador. Malta tratou o fator F explicitamente, assumindo formas gaussianas para a integral de sobreposição espectral, obtendo a seguinte expressão para casos ressonantes ou quase ressonantes (MALTA, Oscar L., 2008; MALTA, Oscar L., 1986, 1997):

$$F = \frac{\ln 2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\hbar^2 \gamma_D \gamma_A} \left\{ \left[ \left( \frac{1}{\hbar \gamma_D} \right)^2 + \left( \frac{1}{\hbar \gamma_A} \right)^2 \right] \ln 2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \times \exp \left[ \frac{1}{4} \frac{\left( \frac{2\Delta}{(\hbar \gamma_D)^2} \ln 2 \right)^2}{\left( \frac{1}{\hbar \gamma_D} \right)^2 + \left( \frac{1}{\hbar \gamma_A} \right)^2} - \left( \frac{\Delta}{\hbar \gamma_D} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (17)$$

O fator espectral tem unidades  $erg^{-1}$ . Os termos  $\gamma_D$  e  $\gamma_A$  são, respectivamente, as larguras de banda da emissão do doador e da banda de absorção do aceitador, em  $s^{-1}$ . Além disso,  $\Delta$  é

a diferença de energia entre os baricentros das referidas bandas dada em *erg*. A constante de Planck na expressão é dada em unidade de *erg.s*. Quanto maior  $\Delta$  menor será o fator F, refletindo em uma baixa sobreposição espectral.

Ressalta-se que as Equações (14) a (16) foram obtidas a partir da Regra de Ouro de Fermi que estabelece a taxa de uma transição ocorrer como:

$$W_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle DA^* | H | D^* A \rangle|^2 F \quad (18)$$

No trabalho de 2008, Malta tratou a transferência de energia entre íons  $\text{Ln}^{3+}$  pelo hamiltoniano devido tanto aos mecanismos multipolares quanto de troca. Com relação ao último, ele chegou à seguinte aproximação para o elemento de matriz envolvido na transição (MALTA, Oscar. L., 2008):

$$\langle DA^* | H | D^* A \rangle \approx \frac{e^2}{R} \langle 4f_D | 4f_A \rangle^2 \quad (19)$$

em que  $\langle 4f_D | 4f_A \rangle$  é a integral de sobreposição entre os orbitais  $f$  dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  dos elétrons.

Com isso, a taxa de TE devido ao mecanismo de troca pode ser dada pela seguinte expressão (CARNEIRO NETO *et al.*, 2020):

$$W_{EX} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e^2}{R} \langle 4f_D | 4f_A \rangle^2 \right)^2 F \quad (20)$$

Diante desta aproximação, a transferência de energia pela interação de troca não tem regras de seleção sobre os números quânticos ( $\Psi$  e  $J$ ). Para interação entre íons lantanídeos a interação de troca não é relevante para distâncias maiores que 4 Å.

### 2.3.2 Transferência de energia ligante - $\text{Ln}^{3+}$

A versatilidade<sup>2</sup> no emprego de íons lantanídeos também se refletiu no seu uso em complexos de coordenação, em que os íons lantanídeos desempenham o papel de centro

---

<sup>2</sup> Usada para descrever a capacidade dos íons lantanídeos de serem empregados de maneiras diversas, como em complexos de coordenação.

metálico coordenado aos ligantes (normalmente uma molécula orgânica). Os ligantes podem ser adaptados para conterem funcionalidades que fornecem as propriedades desejadas, como solubilidade, atividade eletroquímica, afinidade de ligação para outros blocos moleculares, além de atuarem como eficientes cromóforos, para sensibilização dos íons lantanídeos (MIYATA, 2014).

A interação ligante-íon Ln nos complexos é predominantemente iônica e a estrutura deles é definida principalmente em virtude de fatores estéricos. Essa utilização como complexo de coordenação permitiu expandir as aplicações envolvendo os lantanídeos para diversos campos de pesquisa, sobretudo no campo biológico, em virtude de apresentarem altas intensidades de emissão, tempos de vida longos, biocompatibilidade e estabilidade (ELISEEVA; BÜNZLI, J. C. G., 2010; HEMMILÄ, 1995).

Foi Weissman (1942) que primeiro identificou que os processos de luminescência dos íons lantanídeos em complexos de coordenação envolviam um processo de transferência de energia intramolecular entre alguns ligantes sensíveis à irradiação de luz (cromóforos) e o íon lantanídeo. Weissman chegou a essa conclusão observando que íons  $\text{Eu}^{3+}$  coordenados exibiam fortemente suas emissões típicas (transições  $f-f$ ) apesar da excitação ter ocorrido na faixa de absorção dos ligantes presentes nos complexos (faixa ultravioleta), onde, normalmente, não há absorção dos lantanídeos.

Ficou demonstrado então que, em compostos de coordenação de lantanídeos com ligantes orgânicos, a luminescência  $f-f$  poderia se tornar muito mais eficiente excitando os ligantes em vez de excitação direta nos níveis intraconfiguracionais  $4f$  do íon lantanídeo, por meio da transferência de energia intramolecular. Neste caso, os ligantes, com altas taxas de absorção, atuam como eficientes sensibilizadores para os íons lantanídeos.

Uma vez comprovada a existência da transferência intramolecular entre ligantes e íons lantanídeos, tornou-se necessário investigar os detalhes de como o fenômeno ocorre. Crosby (CROSBY, 1966) resumiu os progressos acerca do tema nas duas décadas seguintes à descoberta de Weissman. Ele pontuou sobre as investigações experimentais até então realizadas sobre os possíveis “caminhos” de migração de energia do ligante para o íon  $\text{Ln}^{3+}$ , sobre estimativas das taxas de transferência de energia e sobre quais mecanismos estariam envolvidos.

Um exemplo das conclusões experimentais citadas que o próprio Crosby e colaboradores (CROSBY; WHAN, 1960a, 1960b; CROSBY; WHAN; ALIRE, 1961) obtiveram é que “*o nível de energia do estado tripleto mais baixo de um complexo deve ser quase igual ou deve estar ou acima do nível de energia de ressonância do íon de terra rara*”. Tal premissa é um dos pré-

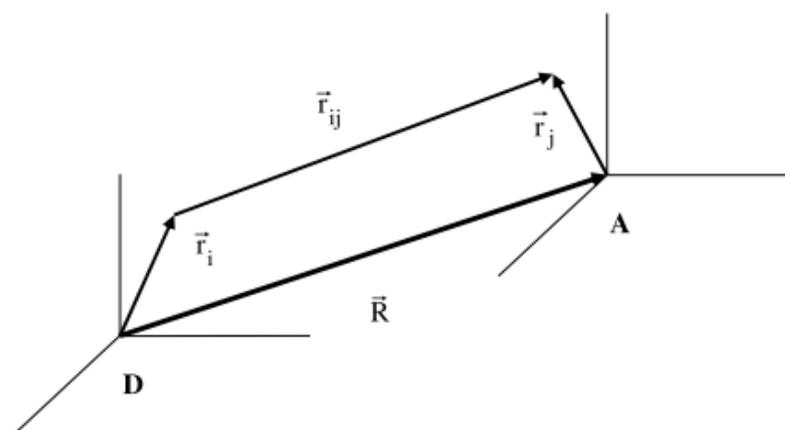
requisitos até hoje empregado na síntese de complexos de lantanídeos, e vale, sobretudo, quando o estado tripleto é o estado doador dominante na transferência de energia.

Mas, o fato mais importante relatado no trabalho de 1966, é a ausência de investigações quantitativas, ou seja, de tratamentos teóricos que elucidassem os canais, mecanismos e taxas envolvidos na transferência de energia. Após a proposta de aplicação dos complexos de lantanídeos como dispositivos conversores de luz (LEHN, Jean-Marie, 1990), com crescente demanda por dispositivos mais eficientes, tornou-se cada vez mais necessário um tratamento teórico que permitisse avaliar e quantificar os mecanismos de transferência de energia intramolecular.

Essa lacuna começou a ser preenchida em 1997, quando Malta (1997) apresentou uma formulação teórica para a transferência de energia intramolecular. Neste trabalho, fazendo uso de técnicas de operadores tensoriais, ele obteve expressões e regras de seleção para as taxas de transição de TE decorrentes da interação coulombiana entre os elétrons  $4f$  dos  $\text{Ln}^{3+}$  e os orbitais de valência dos ligantes. A aproximação teórica levou em conta que as funções de onda do ligante e dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  são independentes (modelo de sistemas independentes). Entretanto, na interação entre as funções de onda dos lantanídeos e dos ligantes, há uma perturbação mútua de ambas as espécies.

A representação do sistema, com interação entre as duas nuvens eletrônicas é mostrada na Figura 5.

**Figura 5** - Representação do sistema formado pela interação de nuvens eletrônicas das espécies doador e aceitador no processo de transferência de energia intramolecular.



FONTE: (MALTA, Oscar L., 1997).

Após avaliar os elementos de matriz da interação coulombiana e aplicar a Regra de Ouro de Fermi, Malta obteve os seguintes resultados, já considerando os fatores de blindagem acrescentados conforme (MALTA, Oscar. L., 2008):

1) Para contribuição do mecanismo dipolo-multipolo, com  $\lambda = 2, 4$  e  $6$ :

$$W_{d-m} = \frac{S_L}{[J]G} \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \psi'J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 F \quad (21)$$

em que,

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda + 1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{\langle R_L^{\lambda+2} \rangle^2} \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 \quad (22)$$

2) Para contribuição do mecanismo dipolo-dipolo:

$$W_{d-d} = \frac{S_L(1 - \sigma_1)^2}{[J]G} \frac{4\pi e^2}{\hbar R_L^6} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{DEF} \langle \psi'J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 F \quad (23)$$

com  $[J] = 2J + 1$ .

Nestas equações  $S_L$  é a força de dipolo da transição do ligante envolvida no processo de transferência de energia e  $G$  é a degenerescência do estado inicial do ligante.  $R_L$  é a distância entre o íon  $\text{Ln}^{3+}$  e o baricentro do estado doador/aceitador do ligante.

Dos elementos de matriz reduzidos presentes nas Equações (21) e (23) são derivadas as regras de seleção para os íons  $\text{Ln}^{3+}$ . Assim, temos  $|J - J'| \leq \lambda \leq |J + J'|$ , (exceto  $J = J' = 0$ ). A regra de seleção de spin para o íon lantanídeo é relaxada devido à interação spin-órbita, enquanto do lado do ligante é levada em consideração através do valor da força de dipolo  $S_L$  (ANDRADE; COSTA, N. B. DA; LONGO, Ricardo L.; *et al.*, 1997).

Por conseguinte, Silva e Malta (1997) apresentaram uma aproximação para a taxa de transferência de energia no caso de interação de troca, a qual foi revisada nos trabalhos (CARNEIRO NETO; MOURA, Renaldo T.; MALTA, Oscar L., 2019; MALTA, Oscar. L., 2008), e é dada por:

$$W_{ex} = \frac{8\pi e^4 (1 - \sigma_0)^2 F}{3\hbar R_L^4 [J]G} \langle \psi' J' \| S \| \psi J \rangle^2 \times \sum_m \left\langle \Psi_{N-1} \Pi \left| \sum_j r_j C_0^{(1)}(j) s_{-m}(j) \right| \Psi_{N-1} \Pi^* \right\rangle^2 \quad (24)$$

em que  $S$  é o operador de spin total para o íon Ln,  $C_0^{(1)}$  é a componente z do operador de dipolo elétrico do ligante e  $s_{-m}$  ( $m = 0, \pm 1$ ) é uma componente esférica do operador de spin do ligante. O termo  $\sigma_0$  é o fator de blindagem com  $\lambda = 0$  (monopolo elétrico). O elemento de matriz envolvendo os operadores acoplados de dipolo elétrico e de spin do ligante podem ser avaliados com cálculos de química quântica. As regras de seleção para este mecanismo são  $|J - J'| = 0, 1$ , exceto  $J = J' = 0$ .

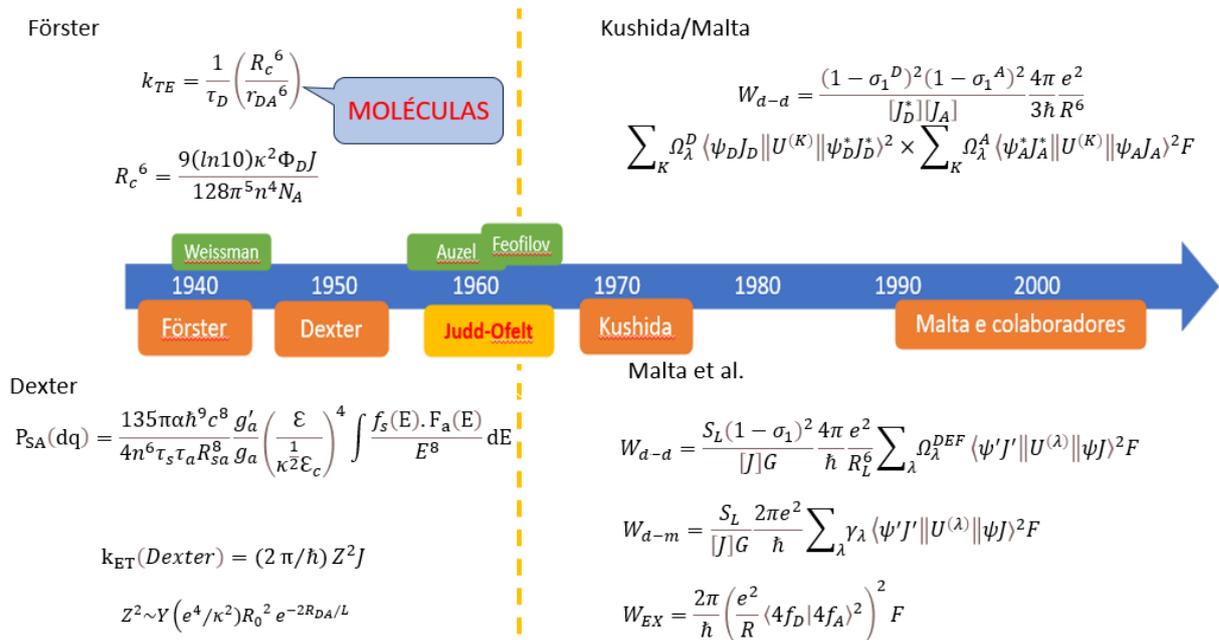
O fator  $F$  no caso de transferência de energia intramolecular pode ser simplificado, levando-se em conta que a largura de banda do ligante é muito maior que a do íon lantanídeo ( $\hbar\gamma_L \gg \hbar\gamma_{Ln}$ ). Assim, o fator de recobrimento espectral pode ser dado por (MALTA, Oscar L., 1997):

$$F = \frac{1}{\hbar\gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ - \left( \frac{\Delta}{\hbar\gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (25)$$

onde  $\gamma_L$  é a largura de banda da emissão do ligante em  $s^{-1}$ .

A Figura 6 exibe uma linha do tempo que ilustra as diferentes abordagens de transferência de energia discutidas no texto, incluindo também o importante marco representado pelo desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt.

**Figura 6** – Linha do tempo das principais abordagens sobre transferência de energia.



FONTE: O autor (2023).

### 2.3.3 Transferência de energia metal de transição-íon lantanídeo

Já é bem conhecido há muitos anos que o design de complexos de lantanídeos é uma forma eficaz de superar a baixa absorvância das transições  $f-f$  mediante o emprego de ligantes orgânicos, com transições  $\pi-\pi^*$  permitidas por dipolo elétrico, como sensibilizadores para os íons  $\text{Ln}^{3+}$  (WARD, Michael D., 2007), mecanismo este que ficou conhecido como “efeito antena” (ANDRADE; COSTA, N. B. DA; LONGO, Ricardo L.; *et al.*, 1997; SABBATINI *et al.*, 1987).

Entretanto, quando o foco é centrado em aplicações no infravermelho, por meio das emissões características de íons trivalentes como os de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , o emprego de complexos é bem limitado, pois a excitação ocorre, em regra, na faixa do ultravioleta e, conseqüentemente, os estados doadores dos ligantes, principalmente os estados tripleto, não têm energias suficientemente baixas para uma boa sobreposição espectral com as bandas de absorção dos lantanídeos.

Isso gera uma menor eficiência de sensibilização e, por outro lado, não é conveniente pelo desperdício energético que ocorre pelo uso de excitação de tão alta energia para aplicações no infravermelho. Esta limitação dos complexos de lantanídeo ficou mais evidente com a necessidade de emprego em aplicações em sistemas biológicos, pois a radiação ultravioleta (que

também causa danos aos tecidos e células) e boa parte do visível não são capazes de penetrar nos tecidos, sendo necessária a sensibilização em comprimentos de ondas bem mais longos que o usual.

Há muitos esforços no design de ligantes com bandas de excitação e emissão em comprimentos de ondas mais longos (JIN *et al.*, 2020), mas uma alternativa ainda pouco explorada são os complexos de metais de transição atuando como cromóforos para os lantanídeos, os quais revelam várias vantagens como (CHEN, F. F. *et al.*, 2010; WARD, Michael D., 2007):

- i) Fortes bandas de absorção que varrem todo espectro visível e parte do infravermelho;
- ii) Maiores eficiências de cruzamento intersistema, resultando em alto rendimentos de emissão dos estados tripleto dos complexos de metais d, devido ao efeito de metal pesado;
- iii) Estados tripleto com tempo de vida longos, facilitando a transferência de energia para os íons Ln;
- iv) Estabilidade fotofísica e cinética;
- v) A supressão parcial dos níveis doador do metal de transição, possibilita emissão dual (tanto do estado doador e do íon Ln), para empregos para LED luz branca, por exemplo (COPPO *et al.*, 2005).
- vi) Rota sintética mais simples, devido à presença de coordenação vacante na margem dos complexos de metais d (metal de transição) que facilitam a ligação do fragmento do lantanídeo.

Normalmente, um dos ligantes no complexo de metal d atua como ligante-ponte entre os íons e é nele que há a vacância que possibilita a coordenação com o lantanídeo.

Diante destas vantagens, vários trabalhos surgiram no início da década de 2000 com foco no design de complexos híbridos e investigação dos processos de transferência de energia entre metais d e f, sobretudo com foco nos ligantes-ponte, uma vez que eles definem as distâncias entre os centros metálicos e também podem participar do processo de TE (LAZARIDES; SYKES; *et al.*, 2008).

Van Veggel e colaboradores (KLINK; KEIZER; VEGGEL, VAN, 2000) foram uns dos primeiros que investigaram transferência de energia em complexos d-f. Eles empregaram  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  e ferroceno como cromóforos, que permitiram bandas de excitação até 550 nm, exibindo taxas de TE (experimentais) na ordem de  $10^6 \text{ s}^{-1}$  para  $\text{Ru} \rightarrow \text{Nd}$  e  $10^5 \text{ s}^{-1}$  para  $\text{Ru} \rightarrow$

Yb. Nestes casos, é apontado que o mecanismo de troca (Dexter) e a sobreposição espectral explicam as diferenças nas taxas nos complexos de lantanídeos (CHEN, F. F. *et al.*, 2010).

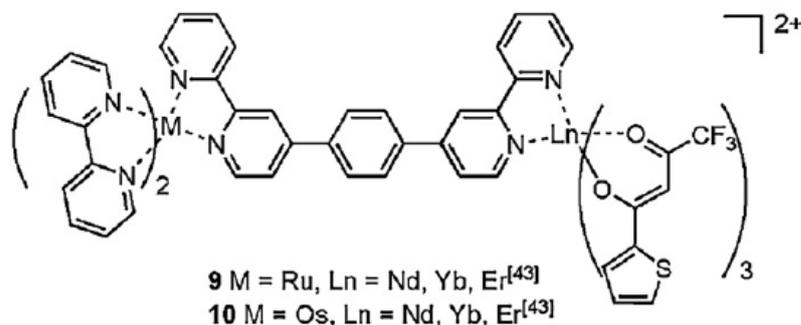
Com base na forte absorção do  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , outros trabalhos concentraram-se no esforço de modificar os ligantes para melhor coordenação com o íon lantanídeo (LAZARIDES; ADAMS; *et al.*, 2007; POPE, Simon J.A. *et al.*, 2004). Aproveitando das similaridades entre Os e Ru, Faulkner e colaboradores (POPE, Simon J.A. *et al.*, 2004, 2005) usaram  $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$  como cromóforo, obtendo taxas com uma ordem de grandeza maior do que em complexos semelhantes de  $\text{Ru}^{2+}$ . Eles sugeriram que isso se devia ao menor tempo de vida do estado doador do  $\text{Os}^{2+}$  e, também, pela banda de excitação estendida até 700 nm (já no infravermelho próximo), melhorando a sobreposição espectral.

Ward e colaboradores (LAZARIDES; SYKES; *et al.*, 2008) focaram sua investigação na natureza e tamanho do ligante-ponte, incluindo espaçadores entre os centros metálicos (cadeias de  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  ou Fenil e Bifenil), ilustrado conforme Figura 7. Com isso conseguiram variar a distâncias entre os íons até 20 Å. Este trabalho permitiu verificar as diferentes taxas em função da distância e, também, em função da natureza aromática do ligante-ponte. As taxas de transferência de energia foram atribuídas, principalmente, a um mecanismo do tipo troca (Dexter).

Herrera e colaboradores (2006) usaram também o  $\text{CN}^-$  como ligante-ponte para formar uma série de complexos  $[\text{Ru}(\text{diimina})(\text{CN})_4]^{2-}$ , envolvendo um ou mais íons de  $\text{Ru}^{2+}$  que, coordenados aos lantanídeos, cristalizaram na forma de polímeros de complexos Ru – Ln em uma, duas ou três dimensões. Além da maior extensão do sistema d-f, os ligantes  $\text{CN}^-$  possibilitaram uma menor separação entre os íons, de aproximadamente 5,5 Å. Como resultado, obtiveram melhores taxas de TE, na ordem de  $10^8 \text{ s}^{-1}$  no caso Ru– Nd e  $10^6 \text{ s}^{-1}$  para Ru– Yb. Melhores eficiências também foram obtidas para os sistemas similares com  $\text{Os}^{2+}$  – Ln, inclusive uma ordem de magnitude maior comparado ao Ru– Ln ( $10^7 \text{ s}^{-1}$  para Os– Yb) (BACA *et al.*, 2008).

Muitos outros exemplos sistemas d-f são encontrados na literatura, fazendo uso de diversos ligantes e metais de transição para investigação de transferência de energia entre metais do bloco d e íons  $\text{Ln}^{3+}$  como  $\text{Pt}^{2+}$  (KENNEDY *et al.*, 2007; SHAVALEEV, N M *et al.*, 2003a, 2003b),  $\text{Pd}^{2+}$  (BEEBY *et al.*, 2000),  $\text{Au}^{1+}$  (XU, H.-B. *et al.*, 2008),  $\text{Re}^{1+}$  (POPE, Simon J.A.; COE; FAULKNER, Stephen, 2004; SHAVALEEV, Nail M. *et al.*, 2005),  $\text{Cr}^{3+}$  (CANTUEL; BERNARDINELLI; *et al.*, 2002; SANADA *et al.*, 1998; SUBHAN *et al.*, 2003),  $\text{Co}^{3+}$  (LAZARIDES; DAVIES; *et al.*, 2007) e  $\text{Ir}^{3+}$  (CHEN, F. F. *et al.*, 2008, 2014; SYKES *et al.*, 2013).

**Figura 7** - Exemplo de complexo d-f com distância intermetálica de 20 Å, utilizando o ligante-ponte bifênil.



FONTE: (LAZARIDES; SYKES; *et al.*, 2008).

A maioria dos metais d tem como níveis doadores os estados tripleto  $^3MLCT$ , com algumas exceções, como Cr e Co por exemplo, em que as transições são  $d-d$ . No caso do  $Cr^{3+}$ , foi evidenciado o efeito de aumento do tempo de vida dos íons lantanídeos devido a baixas taxas de TE a partir do estado doador do íon de Cromo ( $^2E$ ), que possui longo tempo de vida comparado a outros metais de transição (IMBERT, Daniel *et al.*, 2003). Longos tempos de vida podem ser úteis para aplicações em análises biomédicas e imageamento de fluoroimunoensaios resolvidos no tempo (CHEN, F. F. *et al.*, 2010).

Por outro lado, íons como os de  $Ir^{3+}$  e  $Pt^{2+}$  têm estados excitados ajustáveis de acordo com os ligantes coordenados e podem sensibilizar emissão infravermelha dos íons  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , assim como emissão no visível do  $Eu^{3+}$  (CHEN, F. F. *et al.*, 2008, 2010).

A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura envolvendo complexos d-f e investigando transferência de energia entre os centros metálicos foi desenvolvida ao longo da primeira década de 2000. Depois disso, vê-se uma crescente diminuição nas referidas publicações pelos principais grupos citados neste texto, de modo que poucos exemplos são encontrados. Por exemplo, uma pesquisa na base *Web Of Science* (acesso em janeiro 2021) para os últimos cinco anos resultou em cinco artigos para palavras-chave *d-fe energy transfer* e vinte artigos considerando as palavras-chave *transition metal, lanthanide, complexes* e *energy transfer*, sem levar em conta que alguns dos artigos podem não envolver transferência de energia entre os metais d e f.

Um motivo que poderia ser colocado para essa diminuição no estudo destes sistemas, é a falta de abordagens teórica-experimentais que possibilitem o design de promissores materiais luminescentes sensibilizados por metal de transição. Em termos de investigação das taxas de

transferência de energia, a maioria dos trabalhos citados anteriormente fazem usos de valores experimentais obtido pela relação experimental dada pela Equação (26), isso quando fazem:

$$W_{TE} = 1/\tau - 1/\tau_D \quad (26)$$

em que  $\tau_D$  é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador e  $\tau$  é o tempo de vida do doador na presença do aceitador. A expressão na ausência do aceitador, significa que ele é substituído por outra espécie que não participa do processo de TE.

Entretanto, quando se trata de estimativas teóricas, o leque de trabalhos é bem reduzido, como bem advertido na revisão (WARD, Michael D., 2010). Poucos exemplos de abordagens teóricas são no grupo de Michael Ward (LAZARIDES; SYKES; *et al.*, 2008; LAZARIDES *et al.*, 2009; WARD, Michael D., 2010) e Bünzli & Piguet (BÜNZLI, Jean-Claude G.; PIGUET, 2002; PIGUET; BÜNZLI, Jean- Claude G., 2010). Os últimos também focam em análises de equações de taxas envolvendo transferência de energia.

Eles normalmente indicam quais os mecanismos envolvidos na transferência de energia, atribuindo, principalmente, o mecanismo do tipo Dexter, em virtude do caráter de transições proibidas dos  $\text{Ln}^{3+}$ , das distâncias de separação entre os centros metálicos e da possível participação dos ligantes-ponte na sobreposição de orbitais (supertroca).

Em (LAZARIDES; DAVIES; *et al.*, 2007) são calculadas as taxas para o mecanismo Förster e Dexter, que são comparadas aos valores experimentais obtidos para  $[\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu - \text{CN})\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde a distância entre os metais d e f é cerca de 5,6 Å. Neste sistema a fosforescência da fração  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  é completamente suprimida na presença do  $\text{Nd}^{3+}$  ou  $\text{Yb}^{3+}$ . O valor experimental das taxas de TE para Co – Nd são superiores  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . Entretanto, o mecanismo Förster calculado rende uma taxa menor de  $1,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  e um raio crítico de 7,8 Å. Isso já faz com que eles descartem o mecanismo dipolo-dipolo de Förster, quando comparado ao valor experimental.

Em um trabalho de revisão que analisa o trabalho mencionado acima, Ward (WARD, Michael D., 2010) indica que também poderia ter contribuição de dipolo-quadrupolo, mas não foi calculada explicitamente por não conhecerem a força de oscilador da transição  $f-f$  por quadrupolo. Entretanto, anotam que em sistemas com aceitadores com transições muito fracas (proibidas por dipolo elétrico como nos íons  $\text{Ln}^{3+}$ ), a contribuição multipolar (dipolo-quadrupolo) pode ser mais operativa do que a dipolo-dipolo para grandes distâncias.

No caso do mecanismo Dexter, obtiveram uma integral de sobreposição espectral  $J_D = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}$ , que para a distância intermetálica de  $5,6 \text{ \AA}$  poderia render taxas de TE da ordem de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , bastando que a interação orbital fosse da ordem de  $H \sim 1 \text{ cm}^{-1}$  (que consideram plausível de ser alcançada pela sobreposição orbital dos metais com participação da ponte de  $\text{CN}^-$ ). Para clareza das informações acima, os autores usaram a expressão para Dexter na forma:

$$k_{\text{ET}}(\text{Dexter}) = \frac{4\pi^2}{h} H^2 J_D \quad (27)$$

O exemplo acima de cálculo de taxas de TE deixa bem claro que uma abordagem considerando o mecanismo dipolo-dipolo, conforme dado por Förster pode não descrever a realidade destes sistemas híbridos que tem interações entre íons com transições por dipolo proibidas (que é o caso de ambos os metais d e f), principalmente quando atuam como aceitadores, em que a força de dipolo é considerada na sobreposição espectral, resultando em valores muito baixos para estes casos.

O formalismo de Dexter se mostra mais pertinente para tratar os íons lantanídeos do que a abordagem de Forster, pois já trata de íons com transições proibidas e os espectros das transições são normalizados na integral de sobreposição espectral. Entretanto, no caso da interação de troca, parece não ser trivial o cálculo de  $H$  na Equação (27), tanto que Ward faz apenas estimativas, de modo que é preciso elucidar melhor a interação orbital entre aceitador e doador no caso de metal de transição e lantanídeo e, caso considerada, é preciso quantificar a interação com os orbitais dos ligantes-ponte.

Além disso a abordagem de Dexter, pelo próprio contexto histórico em que foi desenvolvida (ainda não existia, por exemplo, a teoria de Judd-Ofelt) não trata explicitamente as transições  $f-f$  e não considera o efeito de blindagem característico dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ .

Diante destas considerações, se tornou promissor investigar se uma abordagem alternativa poderia descrever melhor ou mais explicitamente os mecanismos e taxas de transferência de energia envolvidos na sensibilização de íons  $\text{Ln}^{3+}$  por complexos de metais de transição atuando como cromóforos, resultando na proposta deste trabalho que é apresentada na seção que se segue.

## 2.4 PROPOSTA DE ABORDAGEM TEÓRICA PARA A TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE METAL DE TRANSIÇÃO E ÍON LANTANÍDEO EM COMPLEXOS HETEROMETÁLICOS

Tendo em vista todo o tratamento já desenvolvido para transferência de energia entre ligante e íon lantanídeo e, também, entre íons  $\text{Ln}^{3+}$  -  $\text{Ln}^{3+}$ , a proposta estabelecida neste trabalho é adequar as expressões apresentadas na seção 2.3.1 e 2.3.2, para o caso de íons metais de transição (M) e íons  $\text{Ln}^{3+}$  e aplicá-las em sistemas disponíveis na literatura.

De modo análogo à seção 2.3.2, serão considerados os mecanismos de dipolo-dipolo e dipolo-multipolo, em que as expressões foram reescritas por conveniência e são dadas como:

$$W_{d-d} = \frac{2\pi S_d^M S_d^{Ln}}{\hbar G_M R_{d-f}^6} F \quad (28)$$

para o mecanismo de dipolo-dipolo, e:

$$W_{d-m} = \frac{2\pi S_d^M}{\hbar G_M} \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{S_\lambda^{Ln}}{(R_{d-f}^{\lambda+2})^2} F \quad (29)$$

para o mecanismo dipolo-multipolo em que,

$$S_d^{Ln} = \frac{2e^2(1 - \sigma_1)^2}{(2J + 1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda^{FED} \langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 \quad (30)$$

e

$$S_\lambda^{Ln} = \frac{(\lambda + 1)e^2(1 - \sigma_\lambda)^2}{2J + 1} \langle r^\lambda \rangle^2 \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle^2 \langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2 \quad (31)$$

$S_d^{Ln}$  e  $S_\lambda^{Ln}$  representam, respectivamente, as forças de dipolos e multipolo para o íon lantanídeo.  $S_d^M$  e  $G_M$  são o equivalente da força de dipolo e a degenerescência do estado inicial do metal de transição e  $R_{d-f}$  é a distância entre o íon  $\text{Ln}^{3+}$  e o íon M.

Para o mecanismo de troca, será empregada a Equação (20), envolvendo, neste caso, a integral de sobreposição entre os orbitais de valência dos íons M e  $\text{Ln}^{3+}$ . Reescrevendo a equação em termos dos orbitais de M e  $\text{Ln}^{3+}$  temos:

$$W_{EX} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{e^2}{R} \langle d_M | 4f_{Ln} \rangle^2 \right)^2 F \quad (32)$$

A forma do fator de sobreposição espectral  $F$  da Equação (17) foi reorganizada para evidenciar a dependência com o gap de energia e com as larguras de banda do doador e do aceitador, bem como para incluir o fator de barreira para situações em que o gap de energia é negativo. A nova expressão para o fator  $F$  é dado por:

$$F = \frac{\Upsilon}{(\gamma_D^2 + \gamma_A^2)^{1/2}} \times e^{-(\Delta/\gamma_D)^2 \Gamma} G(\Delta, T) \quad (33)$$

em que,

$$\Gamma = \left[ 1 - \frac{1}{1 + (\gamma_D/\gamma_A)^2} \right] \ln 2 \quad (34)$$

$$\Upsilon = \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\hbar c}$$

Os termos  $\gamma_D$  e  $\gamma_A$  são as larguras de bandas a meia altura e agora são expressas em  $\text{cm}^{-1}$  e  $\Delta$  é o gap de energia também em  $\text{cm}^{-1}$ .  $\hbar$  é a constante de Planck em  $\text{erg/s}$  e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo em  $\text{cm/s}$ .  $G(\Delta, T)$  é o fator de barreira associado com a diferença de energia entre as transições do doador e aceitador ( $\Delta$ ). Para  $\Delta \geq 0$  tem-se  $G(\Delta, T) = 1$  e para  $\Delta < 0$ ,  $G(\Delta, T) = e^{\Delta/k_B T}$ , em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann (unidade de  $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ ) e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

A justificativa inicial para esta proposta é que o tratamento das transições  $f-f$  já se mostra bem consolidado e isso é levado em conta nas Equações (28) e (29). Por outro lado, a transição do íon M pode ser tratada de modo similar as transições dos ligantes, com a utilização da força de dipolo para representar sua contribuição na interação com o íon  $\text{Ln}^{3+}$ .

Nas Equações (28) e (29), apesar de o termo  $S_d^M$  ser denominando como força de dipolo, numa abordagem a partir dos experimentos, ele, na verdade, inclui todas as interações que contribuem para a transição, como a interação quadrupolo, por exemplo. Obviamente que, sendo as transições dipolo-dipolo permitidas, as demais interações se tornam menos relevantes.

Em um tratamento mais explícito, as contribuições poderiam ser separadas, como nos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , mas isso não será tratado aqui.

No caso da interação de troca, a integral de sobreposição é calculada diretamente por métodos de química quântica de modo similar ao caso  $\text{Ln}^{3+} - \text{Ln}^{3+}$ , e não há muita diferença neste caso, com exceção que para o metal de transição, não há efeito de blindagem como nos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , mas isso será refletido na magnitude da própria sobreposição orbital. O que pesará para o mecanismo de troca são as maiores distâncias entre os centros metálicos e este estudo pode indicar até que ponto este mecanismo poderia ser relevante.

Uma questão final que pode ser levantada é qual distância considerar para metais de transição com estados de transferência de carga participando do processo de TE, uma vez que seus baricentros podem estar localizados na vizinhança dos ligantes a eles coordenados. Entretanto, para estes casos, este trabalho adotou a posição do metal de transição para o cálculo das taxas de TE.

## 2.5 O FATOR ESPECTRAL F PARA CASOS NÃO RESSONANTES

Em casos que há uma larga separação entre as bandas de emissão e absorção dos íons doador e aceitador, respectivamente, quando comparada às larguras de bandas, as taxas de transferência de energia ressonantes calculadas podem ser muito baixas para contabilizar as taxas de TE observadas experimentalmente (BARTOLO, 1984).

Nestas situações, a transferência de energia observada deve ocorrer com aniquilação ou criação de fônons a fim de garantir a conservação de energia no processo (transferência de energia assistida por fônons) (AUZEL, 2004).

Miyakawa-Dexter (1970) mostraram que a probabilidade de transferência de energia pode ser obtida a partir da Regra de Ouro de Fermi, considerando uma sobreposição espectral das bandas de emissão e absorção dos íons doados e aceitador, que leve em conta a sobreposição com bandas laterais de fônons.

Assim, com base no trabalho de Miyakawa-Dexter (1970), o modelo foi adaptado para considerar uma assistência de fônons no processo de TE, tomando a seguinte forma:

$$W_{DA} = (2\pi/\hbar)|H_{DA}|^2 \times e^{-(s_D+s_A)} \left[ \frac{(s_D + s_A)^N}{N!} \right] \times F(\Delta - N\hbar\omega) \times \delta(N, \Delta/\hbar\omega) \quad (35)$$

em que  $s_D$  e  $s_A$  são os fatores de Huang-Rhys para os estados eletrônicos envolvidos,  $\hbar\omega$  é a energia média de fônons (ou energia do fônons promotor) e  $N$  é a quantidade de fônons de energia

$\hbar\omega$  necessários para preencher a condição de ressonância entre o doador e o aceitador, expressa pela função delta.

Na prática, o que altera no modelo é o fator de sobreposição espectral  $F$ , que pode ser escrito como:

$$F' = e^{-(s_D + s_A)} \left[ \frac{(s_D + s_A)^N}{N!} \right] \times F(\Delta - N\hbar\omega) \times \delta(N, \Delta/\hbar\omega) \quad (36)$$

Assim, para o cálculo da taxa de TE, obtém-se o valor de  $F$  para uma situação de ressonância com um gap de energia dado por  $\Delta - N\hbar\omega$  e depois multiplica o valor de  $F$  por um pré-fator dado em função dos fatores de Huang-Rhys referentes aos estados eletrônicos envolvidos na transferência de energia.

Assim, para aplicar o modelo assistido por fônons é necessário dispor, além dos parâmetros contidos nas Equações (33)-(34), da energia de fônon do material, bem como dos fatores de Huang-Rhys.

Quanto aos fatores de Huang-Rhys, a magnitude deles depende da força do acoplamento entre os estados eletrônicos e os modos vibracionais do sistema. Se o acoplamento é fraco,  $s < 1$ , se intermediário, então  $1 < s \leq 5$ , e para o acoplamento forte  $s > 5$ . No caso dos lantanídeos o acoplamento é fraco e os fatores assumem valores pequenos, normalmente na ordem de 0,02 a 0,1 para transições  $f-f$  (BLASSE, George, 1988; DEXPERT-GHYS; AUZEL, 1984; MELLO DONEGA, DE; MEIJERINK; BLASSE, G., 1992).

### 3 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Uma vez definido o tratamento teórico a ser utilizado para o cálculo das taxas de transferência de energia, neste capítulo será discutido o procedimento para obter os parâmetros contidos nas equações.

#### 3.1 CÁLCULO DA INTEGRAL DE SOBREPOSIÇÃO ORBITAL

Uma questão inicial que surgiu sobre o tema transferência de energia entre metal de transição e lantanídeo foi a relevância do mecanismo de troca para as taxas de transferência, principalmente porque os sistemas heterometálicos normalmente tem uma distância intermetálica considerável, podendo alcançar, inclusive, valores superiores a 10 Å.

Conforme a Equação (32), o mecanismo de troca depende da quarta potência da integral de sobreposição dos orbitais de valência do metal de transição e do íon  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\langle d_M | 4f_{Ln} \rangle$ . Para obter estas integrais, este trabalho considera a proposta de Carneiro Neto e Moura Jr (2020) na qual a integral de sobreposição é obtida a partir da combinação linear dos orbitais atômicos de valência dos íons metálicos, dada por:

$$\rho_{d-f} = \langle d_M | 4f_{Ln} \rangle = \sqrt{\sum_k^M \sum_i^n \sum_j^n S_{\kappa,ij}^2} \quad (37)$$

Nesta equação são considerados os orbitais moleculares obtidos numa aproximação de ligação diatômica entre os íons d e f, onde  $\kappa$  varre todos os orbitais moleculares (OM) e  $i$  e  $j$  referem-se aos orbitais atômicos dos íons.  $S_{\kappa,ij}$  são as contribuições de cada orbital molecular  $\kappa$  para a definição de matriz densidade, onde:

$$S_{\kappa,ij} = \int c_{\kappa i}(\phi_i s_i) \cdot c_{\kappa j}(\phi_j s_j) \cdot d\tau \quad (38)$$

na qual,  $c_{\kappa i}$  é o coeficiente de expansão para o  $i$ -ésimo spin-orbital atômico no  $\kappa$ -ésimo orbital molecular.  $\phi$  e  $s$  correspondem, respectivamente, às funções orbitais e de spin dos íons.

Para um sistema de camada aberta, deve-se considerar funções de ondas irrestritas, ou seja, para cada spin, o  $S_{\kappa,ij}$  pode ser reescrito como:

$$S_{\kappa,ij} = \left( c_{\kappa i}^{\alpha} c_{\kappa j}^{\alpha} + c_{\kappa i}^{\beta} c_{\kappa j}^{\beta} \right) \cdot O_{ij} \quad (39)$$

em que  $c_{\kappa}^{\alpha}$  e  $c_{\kappa}^{\beta}$  são os coeficientes de expansão obtidos em um procedimento de campo auto consistente (SCF) irrestrito e podem diferir um do outro. O termo  $O_{ij}$  na Equação (39) corresponde a integral de sobreposição de orbitais atômicos espaciais ( $O_{ij} = \int \phi_i \phi_j dr$ ).

Neste trabalho, foram realizados cálculos DFT para o modelo de sistemas diatômicos  $M^{z+} - Ln^{3+}$  para metais de transição e lantanídeos mais comumente empregados em sistemas heterometálicos, onde é necessário definir o número de elétrons desemparelhados total do par M-Ln, dado pela soma dos respectivos elétrons de cada espécie. Os cálculos foram realizados usando o funcional BP86 (LEE; YANG; PARR, 1988; PERDEW, 1986) e a base para os orbitais atômicos foi a TZ2P (LENTHE, VAN; BAERENDS, 2003), com inclusão da aproximação regular de ordem zero (ZORA) para efeitos relativísticos com o programa ADF (VELDE, TE *et al.*, 2001).

O cálculo foi efetuado para cada par M-Ln, variando a distância entre as espécies, para revelar a dependência da integral de sobreposição em função da separação entre os íons.

Os dados extraídos pelo ADF são somente os coeficientes dos orbitais moleculares formados a partir dos orbitais atômicos dos íons. O cálculo de  $\rho_{d-f}$  foi efetuado inserindo os dados do ADF no pacote OvInCalPro (*Overlap Integral Calculator Program*)(CARNEIRO NETO; MOURA, Renaldo T., 2020).

### 3.2 CÁLCULO DA FORÇA DE DIPOLO PARA O METAL DE TRANSIÇÃO

Nas Equações (28) e (29) é necessário quantificar a força de dipolo referente à transição eletrônica do metal de transição. Malta apresenta duas alternativas para o cálculo da força de dipolo para ligantes a partir de dados experimentais, uma baseada no espectro de absorção ou extinção e outra a partir da emissão.

Neste trabalho, estas abordagens são aplicadas para a transição no metal d, de modo que a força de dipolo  $S_d^M$  para o metal de transição é dada por:

$$S_d^M = \frac{3he^2}{8\pi^2 mc\sigma} \frac{9n}{[(n^2 + 2)^2]} \int \varepsilon(\sigma) d\sigma \quad (40)$$

quando considerado o espectro de absorção. Sendo  $m$  a massa de repouso do elétron,  $c$  a velocidade da luz,  $\sigma$  o baricentro de energia da transição em  $cm^{-1}$  e  $n$  o índice de refração do meio. A integral representa o coeficiente extinção molar  $\varepsilon$  integrado.

Infelizmente, a maioria dos espectros de absorção disponíveis na literatura estão em unidades arbitrárias ou normalizados, de modo que não é possível extrair a área integrada do espectro de extinção. Por isso, uma segunda alternativa é obter o  $S_d^M$  a partir dos dados de emissão, via expressão:

$$S_d^M = \frac{3\hbar}{32\pi^2\sigma^3} \frac{1}{\tau} \quad (41)$$

em que  $\tau$  é o tempo de vida de emissão do estado excitado do metal de transição, dado em segundos. As duas abordagens para a força de dipolo são utilizadas conforme os dados disponíveis na literatura.

### 3.3 CÁLCULO DO FATOR F

Para o cálculo do fator F expresso na Equação (33) são necessárias as larguras de banda dos estados doador e aceitador bem como os baricentros de energia das transições para obter  $\Delta$ . Assim, os dados supracitados foram extraídos das imagens dos gráficos de absorção e emissão dos sistemas estudados, disponíveis na literatura, utilizando-se a ferramenta online WebPlotDigitizer (ROHATGI, 2022), uma vez que não se teve acesso direto aos dados experimentais. Isso também se aplica para a obtenção da área integrada do espectro de extinção molar e baricentros das transições para o cálculo de  $S_d^M$ , descrito na seção 3.1.

### 3.4 CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE TEÓRICOS

Como mencionado no capítulo 1, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt que aparecem na Equação (30), correspondem somente ao mecanismo de dipolo elétrico forçado. Assim, não é possível utilizar diretamente os valores dos parâmetros de intensidade obtidos a partir de dados experimentais.

Pela aplicação web JOYSpectra (MOURA JR. *et al.*, 2019) é possível obter os parâmetros de intensidade teóricos dados pelas Equações (5) e (8), simplesmente a partir da estrutura do

sistema em análise e o *input* padrão pode ser elaborado pela plataforma web(MOURA JR.; CARNEIRO NETO, [s.d.]), a partir da estrutura cristalográfica do sistema ou otimizada por meio de cálculos de Química Computacional. O principal termo que é calculado para obter os parâmetros é o fator de carga, dado pela Equação (8) e os detalhes do seu cálculo são dados em (MOURA JR. *et al.*, 2016).

### 3.5 SISTEMAS SELECIONADOS

Neste trabalho, a abordagem teórica sobre a transferência de energia entre íons de metal de transição e íons lantanídeos concentrou-se em complexos heterometálicos, por duas razões fundamentais. A primeira é a relevância desses complexos para aplicações biológicas e por estes sistemas necessitarem que as excitações ocorram em comprimentos de ondas maiores que o ultravioleta, torna-se interessante o uso dos metais de transição como doadores para os lantanídeos, justificando a busca por melhor entendimento dos mecanismos de transferência de energia entre eles.

Segundo, que estas estruturas permitem o controle e ajuste das distâncias e proporções entre os íons M e Ln, bem definidas em complexos, pois estes sistemas moleculares são livres de defeitos estruturais e não necessitam de distribuições estatísticas.

Os sistemas estudados e os principais dados experimentais estão representados na Tabela 2.

Os complexos 1 a 6 são isoestruturais diferindo pouco na distância intermetálica em função dos raios iônicos dos íons e foram escolhidos pela possibilidade de comparar diversos pares de íons M e Ln<sup>3+</sup> na mesma estrutura.

Dentre os sistemas escolhidos, tem-se situações que envolvem somente transições d-d do metal de transição (Cr<sup>3+</sup> e Co<sup>3+</sup>) e outras em que os estados envolvidos são de transferência de carga (Ru<sup>2+</sup>, Ir<sup>3+</sup>). Informações sobre os complexos estudados estão contidos no APÊNDICE C. As estruturas dos complexos estão representadas nas Figuras 8 a 11.

**Tabela 2** - Sistemas selecionados para estimativa de taxas teóricas de TE.

| Ord. | Complexo  | Íon<br>Doador    | Íon<br>Aceitador | $R_{d-f}$ (Å) | $W_{exp}$<br>(s <sup>-1</sup> ) | Ref.   |
|------|---|------------------|------------------|---------------|---------------------------------|--|
| 1    | [CrEuL <sub>3</sub> <sup>1</sup> ] <sup>6+</sup>  | Cr <sup>3+</sup> | Eu <sup>3+</sup> | 9,32          | 1000                            | (CANTUEL;<br>BERNARDINELLI; <i>et al.</i> ,<br>2002)                   |
| 2    | [CrNdL <sub>3</sub> <sup>1</sup> ] <sup>6+</sup>  | Cr <sup>3+</sup> | Nd <sup>3+</sup> | 9,28          | 5640                            | (IMBERT, Daniel <i>et al.</i> ,<br>2003; TORELLI <i>et al.</i> , 2005) |
| 3    | [CrYbL <sub>3</sub> <sup>1</sup> ] <sup>6+</sup>  | Cr <sup>3+</sup> | Yb <sup>3+</sup> | 9,33          | 900                             | (IMBERT, Daniel <i>et al.</i> ,<br>2003; TORELLI <i>et al.</i> , 2005) |
| 4    | [RuNdL <sub>3</sub> <sup>1</sup> ] <sup>5+</sup>  | Ru <sup>2+</sup> | Nd <sup>3+</sup> | 9,06          | 2x10 <sup>6</sup>               | (TORELLI <i>et al.</i> , 2005)   |
| 5    | [RuYbL <sub>3</sub> <sup>1</sup> ] <sup>5+</sup>  | Ru <sup>2+</sup> | Yb <sup>3+</sup> | 9,08          | 5x10 <sup>5</sup>               | (TORELLI <i>et al.</i> , 2005)   |
| 6    | [FeEuL <sub>3</sub> <sup>1</sup> ] <sup>5+</sup>  | Eu <sup>3+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | 8,83          | >5x10 <sup>8</sup>              | (LATHION <i>et al.</i> , 2020)   |
| 7    | [Co(CN) <sub>5</sub> (μ-CN)<br>Nd(dmf) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]                             | Co <sup>3+</sup> | Nd <sup>3+</sup> | 5,6           | >1x10 <sup>8</sup>              | (LAZARIDES; DAVIES; <i>et</i><br><i>al.</i> , 2007)                    |
| 8    | [Co(CN) <sub>5</sub> (μ-CN)<br>Yb(dmf) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]                             | Co <sup>3+</sup> | Yb <sup>3+</sup> | 5,6           | >1x10 <sup>8</sup>              | (LAZARIDES; DAVIES; <i>et</i><br><i>al.</i> , 2007)                    |
| 9    | {[Cr(CN) <sub>4</sub> (μ-CN) <sub>2</sub><br>Nd(dmf) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]} <sub>∞</sub> | Cr <sup>3+</sup> | Nd <sup>3+</sup> | 5,6           | >1x10 <sup>8</sup>              | (LAZARIDES; DAVIES; <i>et</i><br><i>al.</i> , 2007)                    |
| 10   | {[Cr(CN) <sub>4</sub> (μ-CN) <sub>2</sub><br>Nd(dmf) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]} <sub>∞</sub> | Cr <sup>3+</sup> | Yb <sup>3+</sup> | 5,6           | >1x10 <sup>8</sup>              | (LAZARIDES; DAVIES; <i>et</i><br><i>al.</i> , 2007)                    |
| 11   | [Cr(ddpd) <sub>2</sub> ][Yb(dpa) <sub>3</sub> ]   | Cr <sup>3+</sup> | Yb <sup>3+</sup> | 9,0           | 1500                            | (KALMBACH <i>et al.</i> , 2020a)                                       |

L<sup>1</sup> = 2-{6-[N,N-dietilcarboxamido]piridina-2-yl}-1,1'-dimetil-5,5'-metileno-2'-(5-metilpiridina-2-yl)bis[1H-benzimidazol]

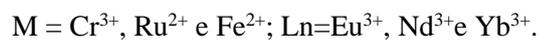
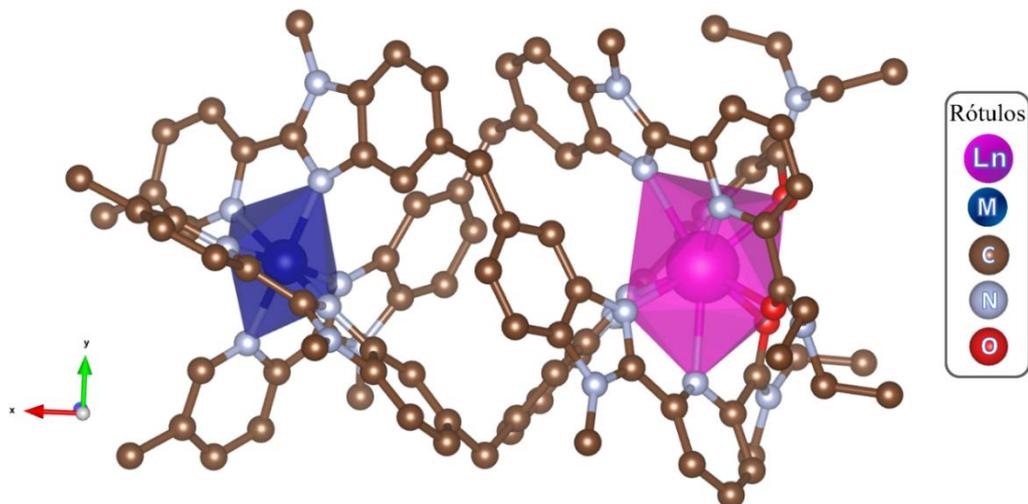
dmf = N,N-dimetilformamida

ddpd = N,N'-dimetil-N,N'-dipiridina-2-ilpiridina-2,6-diamina

dpa = 2,6-piridina-dicarboxilato

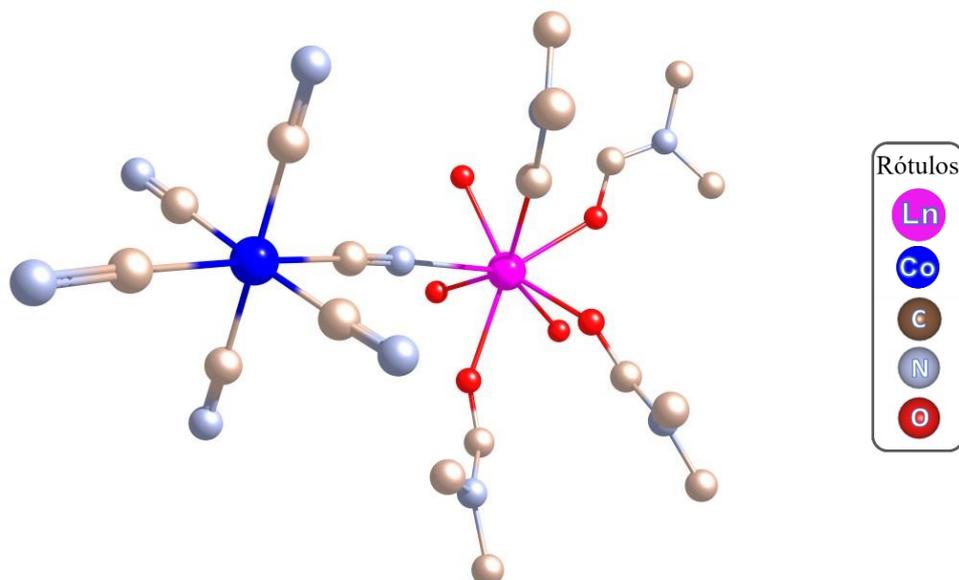
FONTE: O Autor (2022).

**Figura 8** - Estrutura triplo helicato do complexo  $[MLn(L^1)_3]^{z+}$  com destaque para os poliedros de coordenação para os íons metálicos.



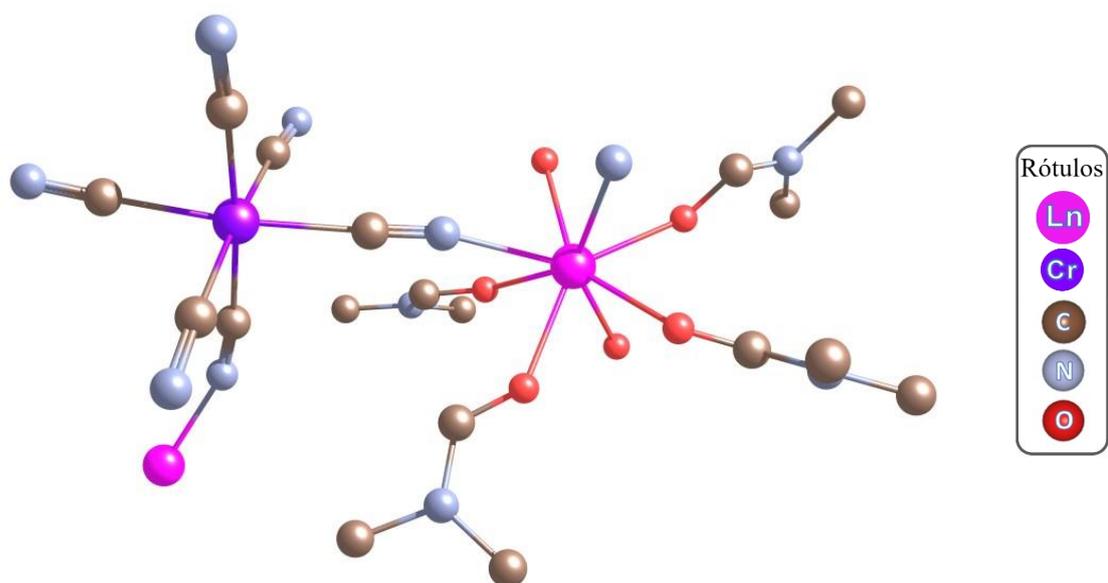
FONTE: Adaptada de (CANTUEL; G. BERNARDINELLI; *et al.*, 2002), cartão CCDC n. 176855.

**Figura 9** - Estrutura do complexo  $[Co(CN)_5(\mu-CN)Ln(dmf)_4(H_2O)_3]$ ,  $Ln = Nd^{3+}, Yb^{3+}.$



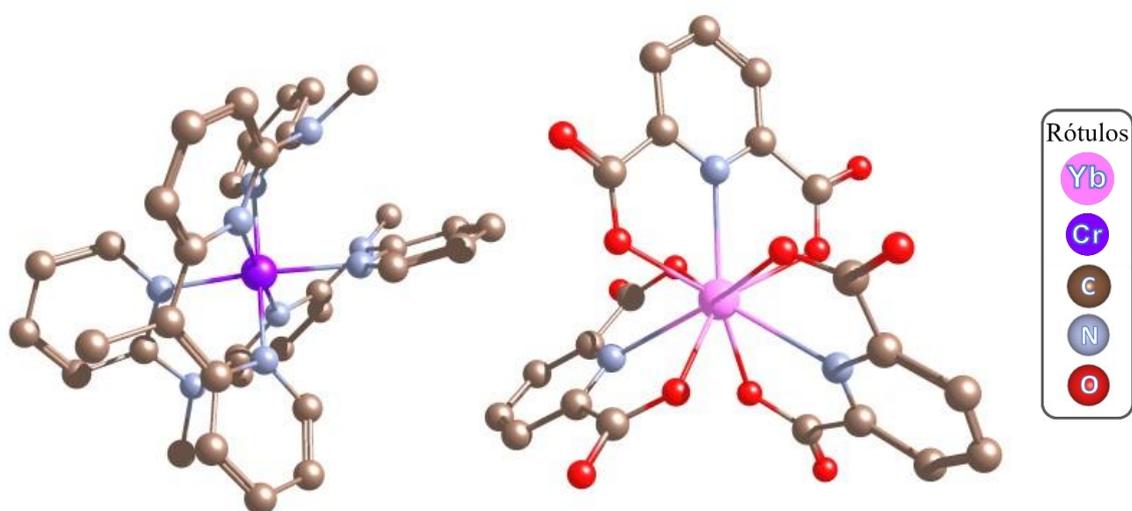
FONTE: Adaptada de (FIGUEROLA; DIAZ; RIBAS; TANGOULIS; GRANELL; LLORET; MAESTRO; *et al.*, 2003), cartão CCDC n. 175802.

**Figura 10** - Estrutura do complexo  $\{[\text{Cr}(\text{CN})_5(\mu\text{-CN})\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_8]\}_\infty$ ,  $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ .



FONTE: Adaptada de (LAZARIDES; DAVIES; *et al.*, 2008), cartão CCDC n. 660907.

**Figura 11** - Estrutura do sal dos complexos  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$ .



FONTE: Adaptada de (KALMBACH *et al.*, 2020b), cartão CCDC n. 2003420.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 INTEGRAL DE RECOBRIMENTO ORBITAL $d-f$

Como um objetivo inicial do presente trabalho, foram verificadas as magnitudes das integrais de recobrimento (*overlap*) entre os orbitais  $d$  dos metais de transição e os orbitais  $f$  dos lantanídeos. Os cálculos foram efetuados considerando o modelo diatômico, como mencionado na seção 3.1. A princípio, foram utilizados os íons metálicos mais empregados em sistemas  $d-f$  encontrados na literatura.

Alguns resultados ilustrativos são apresentados na Figura 12 e os demais resultados são apresentados no Apêndice A. De modo geral, percebe-se que a sobreposição orbital tem um comportamento já esperado para este tipo de interação, onde de um lado você tem um íon lantanídeo com seus orbitais  $f$  sendo blindados pelas camadas mais externas. O *overlap* decresce rapidamente e a uma distância de 4 Å tem-se uma sobreposição praticamente nula.

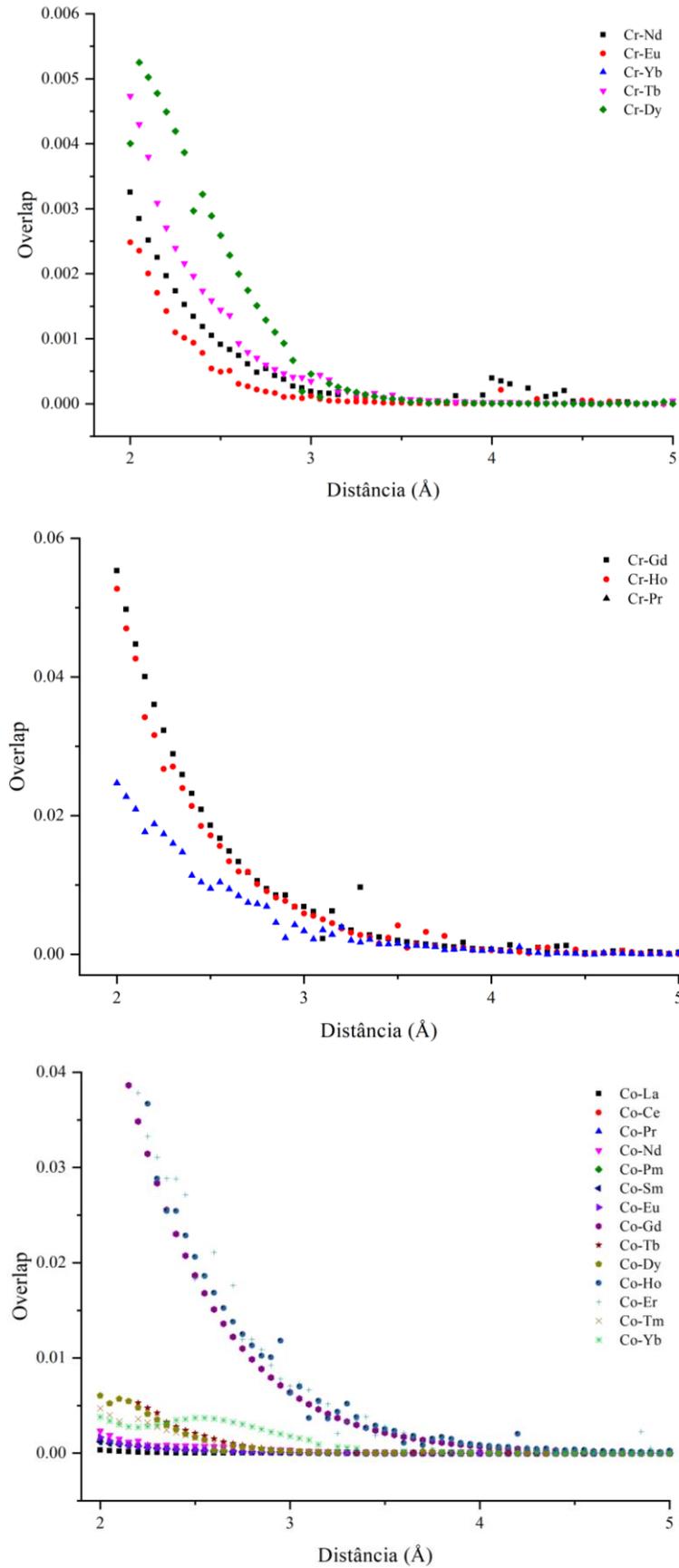
Para sistemas  $d-f$  em complexos, com distâncias superiores a 5 Å, a sobreposição orbital não é relevante, de modo que processos de transferência de energia pelo mecanismo de troca podem ser descartados.

Com base na Equação (33), para que a taxa de transferência de energia por troca seja da ordem de  $10^3 s^{-1}$ , considerando uma boa sobreposição espectral, com  $F$  na ordem de  $10^{12} erg^{-1}$ , a uma distância limite de 4 Å, é necessário um *overlap* orbital da ordem de  $3 \times 10^{-4}$ . Para uma taxa de TE da ordem de  $10^6 s^{-1}$ , o *overlap* necessário seria da ordem de  $2 \times 10^{-3}$ .

Para o  $Cr^{3+}$ , o *overlap* mínimo mencionado é alcançado a 4 Å somente nos pares Cr-Gd, Cr-Ho e Cr-Pr. Da mesma forma, isso acontece para o  $Co^{3+}$ , nos pares Co-Gd, Co-Ho e Co-Er. Certamente, nestas mesmas condições, sendo os mecanismos de dipolo-dipolo e dipolo-multipolo permitidos pelas regras de seleção, eles serão dominantes em relação à interação de troca.

Para os íons  $Ir^{3+}$ ,  $Pt^{2+}$  e  $Os^{2+}$  (Figuras A7-A9 no apêndice A), observa-se um recobrimento orbital mais significativo, sendo para o  $Pt^{2+}$ , no geral, cerca de  $1-3 \times 10^{-3}$ . Para o  $Ir^{3+}$ , o *overlap* está entre  $10^{-3}$  (Ir-Nd, Eu) e  $10^{-2}$  (Ir-Er, Tm, Yb). Um recobrimento da ordem de  $10^{-2}$  refletiria em uma taxa TE de troca da ordem de  $10^{10} s^{-1}$  a 4 Å. Por fim, para o  $Os^{2+}$ , o *overlap* está na faixa de  $10^{-3}$  (Os-Nd, Eu, Er, Yb) e  $10^{-2}$  (Os-Tb, Tm).

**Figura 12** - Integrais de recobrimento orbital entre os íons M e os íons  $\text{Ln}^{3+}$ .



FONTE: O Autor (2022).

Uma ressalva para os íons  $\text{Ir}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  e  $\text{Os}^{2+}$  é que normalmente seus estados doadores são estados MLCT que podem resultar em integrais de recobrimento diferentes aos aqui apresentados, uma vez que eles consideraram estritamente a interação entre orbitais  $d$  e  $f$ . Além disso, o cálculo do *overlap* aqui efetuado não leva em conta o efeito nefelauxético que os orbitais  $d$  sofrem quando inseridos em um campo ligante (C. K. JØRGENSEN, 1962; SCHÄFFER; JØRGENSEN, 1958).

Com base nos resultados apresentados, em sistemas que podem apresentar distâncias entre os íons metálicos menores que  $4 \text{ \AA}$ , como em cristais inorgânicos, pode-se esperar uma interação mais significativa entre os orbitais  $d$  e  $f$ , podendo render taxas de TE de troca consideráveis. Assim, tais sistemas poderiam ser considerados para ampliação dos testes das equações de transferência de energia discutidas neste trabalho.

## 4.2 O FATOR F

Antes de adentrar propriamente nos cálculos de taxa de transferência de energia, mostrou-se pertinente analisar o comportamento do fator de recobrimento espectral em função das larguras de bandas e do gap de energia entre as transições do íon doador e do aceitador.

Isso se deve ao fato de que, diferentemente da participação de ligantes que normalmente tem grandes larguras de banda, os metais de transição podem ter suas larguras de banda variando desde a mesma ordem de grandeza dos íons lantanídeos, de poucas centenas de  $\text{cm}^{-1}$ , quando somente transições  $d-d$  estão envolvidas, quanto larguras de banda da ordem das transições de ligantes orgânicos ( $\sim 2000-3000 \text{ cm}^{-1}$ ).

O procedimento foi executado gerando os dados no software Mathcad14 (Mathcad..., 2007) e os gráficos no software Statistica10 (Statistica..., 2011). Nas superfícies obtidas (Figura 13), o eixo  $z$  representa o valor do fator  $F$ , e os eixos  $x$  e  $y$ , são as variáveis dependentes (larguras de bandas dos íons doador e aceitador). O gap de energia é mantido constante para cada varredura, sendo o procedimento executado para vários valores de gap de energia. A Equação (33) foi utilizada para obtenção dos gráficos por representar o caso mais geral. Uma varredura completa variando  $\Delta$  de  $100$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  está disponível no Apêndice B.

Como pode ser notado na Figura 13, para situações próximas da ressonância, o fator  $F$  é maximizado quando as larguras de bandas das duas espécies são as mais estreitas possíveis, em valores próximos da diferença de energia ( $\Delta$ ). Por outro lado, à medida que o gap de energia se torna maior, o fator  $F$  tem seus maiores valores tanto para as duas larguras de banda com valores

em torno do gap de energia quanto somente para uma delas. Ou seja, o fator F é maximizado quando pelo menos uma das larguras de banda está próxima do gap de energia.

**Figura 13** - Fator F em função das larguras de bandas do doador e do aceitador e do gap de energia entre as transições envolvidas no processo de TE.

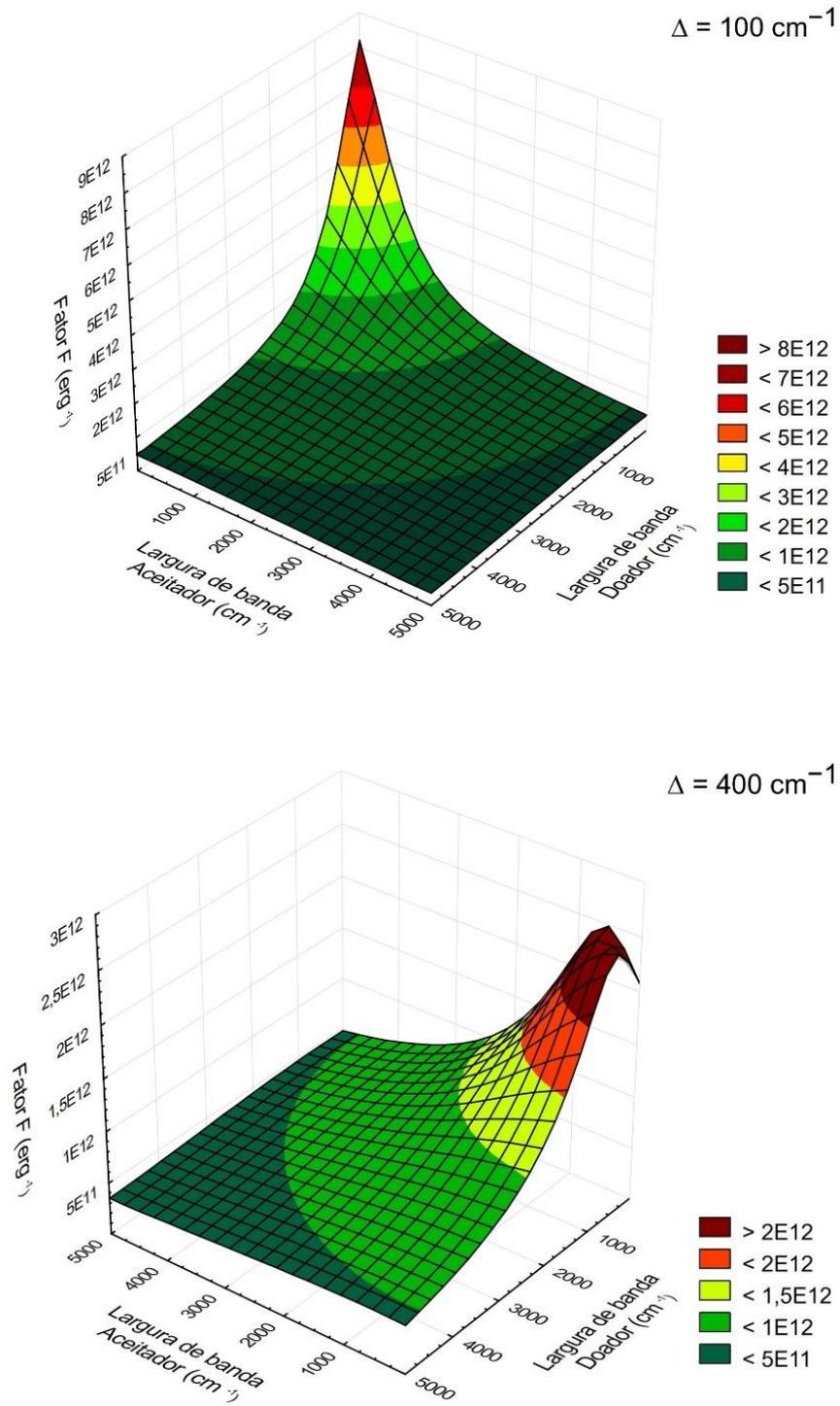
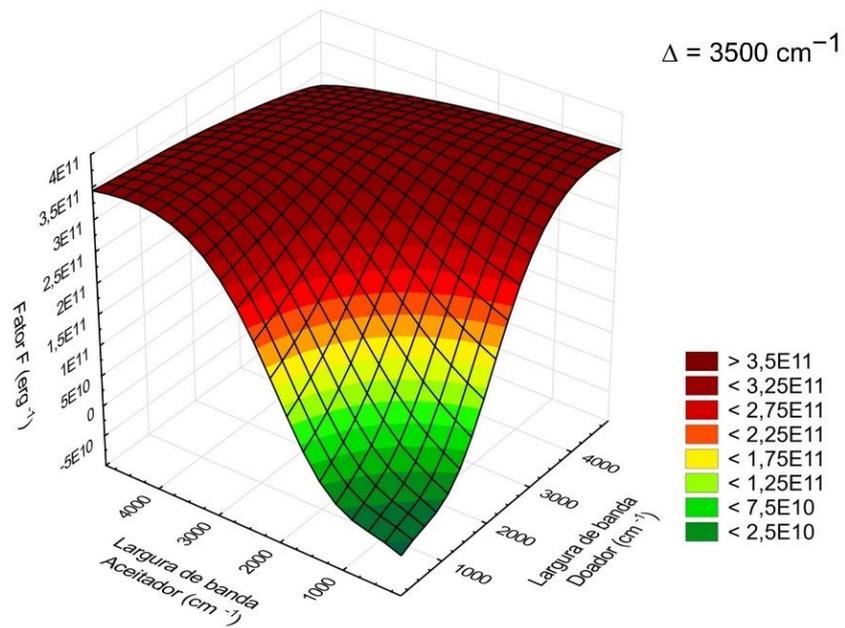
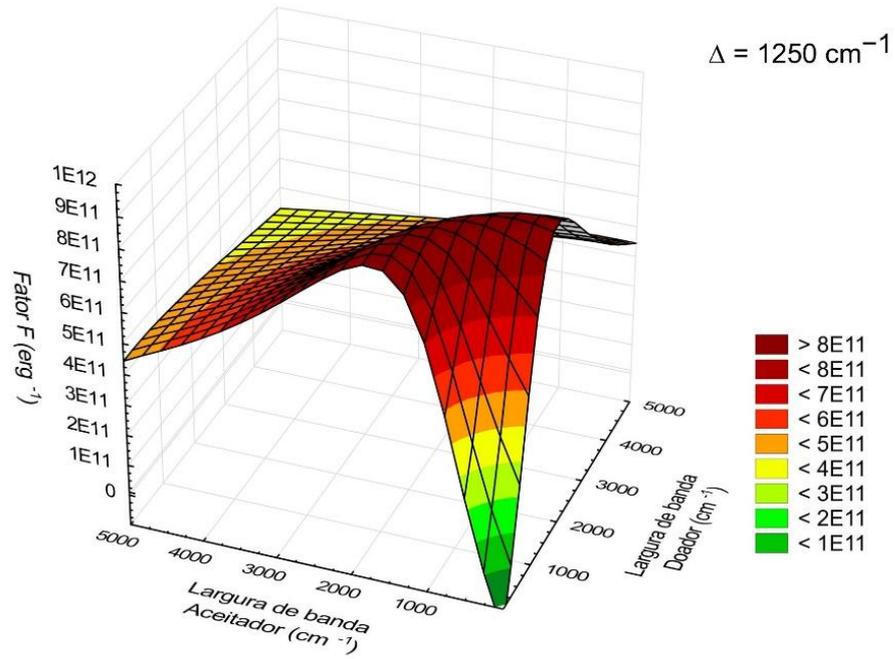


Figura 13 – Continuação...



FONTE: O Autor (2022).

No caso envolvendo íons lantanídeos, eles sempre terão larguras de banda mais estreitas. Assim, o fator  $F$  será maximizado para valores de largura de banda no metal de transição que estejam próximas da diferença de energia entre as transições dos íons  $M$  e  $Ln^{3+}$ .

Isso permite prever que, ao se ter dois sistemas envolvendo metais de transição diferentes, aquele que tiver uma largura de banda mais perto do gap de energia, poderá ter taxas de TE maiores, quando outras grandezas forem equivalentes como a força de dipolo da transição.

Um aspecto notável relacionado aos metais de transição é que seus níveis de energia são influenciados pelo campo ligante presente no complexo. Assim, o gap de energia ( $\Delta$ ) pode ser modulado conforme o ambiente químico ao qual o metal de transição está inserido, com o intuito de otimizar as condições de ressonância, conforme discutido nesta seção.

Além disso, nota-se, como já esperado, que os valores máximos de  $F$  vão diminuindo à medida que o gap de energia se torna maior. Apesar dos maiores valores do fator para gaps de energia pequenos, deve-se fazer uma escolha de sistemas com diferenças de energia que possibilitem os maiores valores possíveis do fator  $F$ , mas que, por outro lado, não maximizem processos de retorno de transferência de energia (*back-transfer*) a ponto de tornar o sistema em análise pouco eficiente.

## 4.3 CÁLCULOS DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

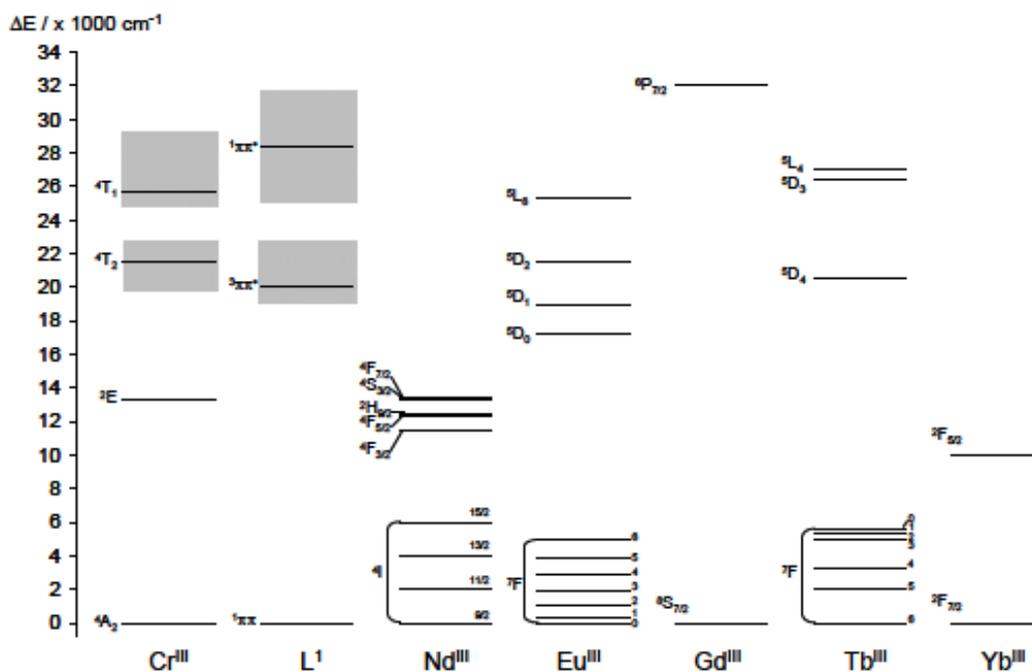
### 4.3.1 Complexo $[CrEu(L^1)_3]^{6+}$

Este sistema foi estudado experimentalmente por Cantuel e colaboradores (CANTUEL; BERNARDINELLI; *et al.*, 2002) e é um bom exemplo de transferência de energia entre um metal de transição e um lantanídeo. Neste caso, como o  $Eu^{3+}$  tem níveis de energia mais altos que o  $Cr^{3+}$ , a transferência de energia se dá do lantanídeo para o metal d. O diagrama de níveis de energia usado por Cantuel é reproduzido na Figura 14. A partir dele é possível deferir os caminhos e estados eletrônicos envolvidos nos processos de TE.

Uma excitação a partir dos estados dos ligantes sensibiliza ambos os metais, observando-se luminescência do  $Cr^{3+}$  e do  $Eu^{3+}$ , mas a excitação direta no íon  $Eu^{3+}$  é o primeiro argumento para comprovar que há transferência de energia entre os centros metálicos. Como se verifica na Figura 15, uma excitação do  $Eu^{3+}$  em cerca de  $17200\text{ cm}^{-1}$  causa dupla emissão do  $Eu^{3+}$  e do  $Cr^{3+}$ , seja em baixa temperatura ou em 295 K. A excitação direta exclui a possibilidade do nível

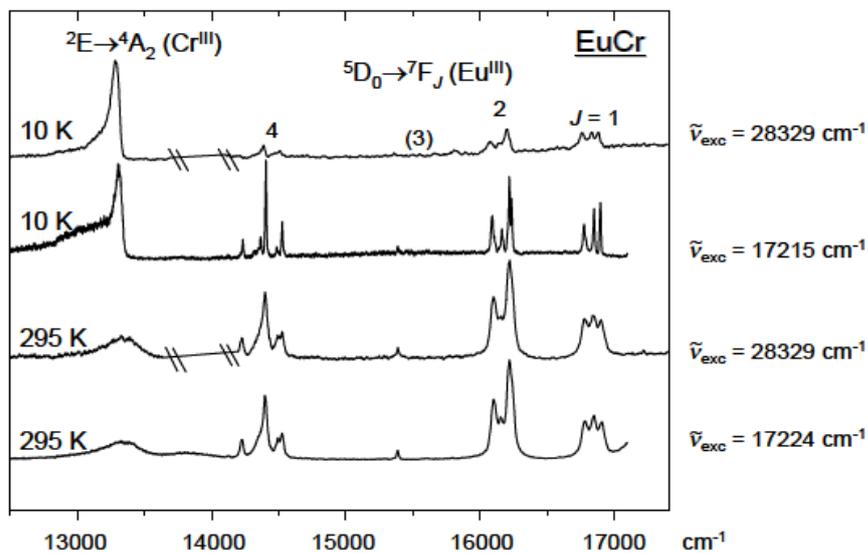
do  $\text{Eu}^{3+}$  ser relaxado por outro canal que não seja a transferência de energia entre o  $\text{Eu}^{3+}$  e o  $\text{Cr}^{3+}$ , uma vez que não há outros estados, principalmente do ligante, próximos em energia ao estado  $^5\text{D}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 14** - Diagrama de níveis de energia do  $\text{Cr}^{3+}$  e íons  $\text{Ln}^{3+}$ .



FORNE: (CANTUEL; BERNARDINELLI; *et al.*, 2002).

**Figura 15** - Espectros de emissão para  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ .



FORNE: (CANTUEL; BERNARDINELLI; *et al.*, 2002).

Outro fato que corrobora com a ocorrência de transferência de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  para o  $\text{Cr}^{3+}$  é a mudança do tempo de vida de emissão do lantanídeo quando se compara o sistema  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  com  $[\text{ZnEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , nas mesmas condições experimentais.

Os dados de tempo de vida que são utilizados para comparar com o cálculo teórico das taxas de TE estão resumidos na Tabela 3. Em virtude da grande separação entre os centros metálicos (9,32 Å), é esperado que a taxa de TE não seja tão alta conforme se verifica na tabela abaixo.

**Tabela 3** - Tempos de vida da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nos sistemas  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  e  $[\text{ZnEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$

| Condição experimental        | Tempo de vida (ms) do [CrEu] | Tempo de vida (ms) do [ZnEu] | Taxa TE ( $\text{s}^{-1}$ ) obtida da Eq. (26) |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--|
| Cristal (com água) a 295 K   | 0,75                         | 2,53                         | 1014   |
| Solução acetonitrila a 295 K | 0,87                         | 2,84                         | 797  |

FONTE: O Autor (2022).

Para efeito de cálculos foi considerado o sistema em cristal em 295 K. A estrutura cristalográfica de ID. CCDC n. 176855 (CANTUEL; BERNARDINELLI; *et al.*, 2002) foi usada para o cálculo dos parâmetros de intensidade.

Do lado do  $\text{Eu}^{3+}$ , os parâmetros de intensidades ( $\Omega_\lambda^{DEF}$ ) foram determinados utilizando a estrutura cristalográfica do complexo  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  como *input* na plataforma web JOYSpectra e as transições  $\text{Eu}^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_J$  ( $J = 2, 4$  e  $6$ ) são consideradas como estados doadores. Já do  $\text{Cr}^{3+}$ , foram consideradas as transições de absorção  $\ ^2E \leftarrow \ ^4A_2$  e  $\ ^2T_1 \leftarrow \ ^4A_2$ . Os rótulos de paridade dos estados do  $\text{Cr}^{3+}$  são omitidos propositalmente.

O modelo teórico necessita de dados experimentais das transições do aceitador e do doador. Cantuel e colaboradores (2002) reportaram tanto o espectro de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  como o espectro de absorção do  $\text{Cr}^{3+}$  no  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ . No entanto, não é possível definir picos e larguras de banda dos estados do  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\ ^2E$  e  $\ ^2T_1$ ) no espectro de absorção, quantidades necessárias para o cálculo do fator F (Equação 33).

Para contornar essa questão, foram adotados dados espectroscópicos do complexo semelhante  $[\text{CrLnCr}(\text{bpb} - \text{bzimpy})_3]^{9+}$  reportado por Golesorkhi e colaboradores (2021). O referido complexo é um triplo complexo helicoidal com três centros metálicos (dois  $\text{Cr}^{3+}$  e um

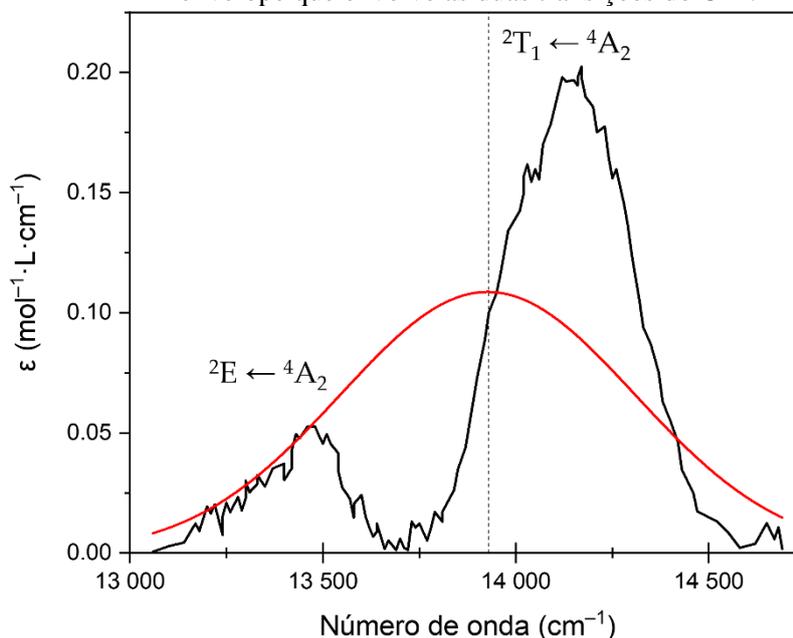
$\text{Ln}^{3+}$ ) que exibe ambientes de coordenação e força de campo ligante similares aos encontrados no  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , além de apresentar níveis eletrônicos do  $\text{Cr}^{3+}$  semelhantes.

As taxas teóricas de TE foram estimadas de duas diferentes maneiras: i) pela soma das taxas de TE individuais, considerando as transições do  $\text{Cr}^{3+}$  ( ${}^2E \leftarrow {}^4A_2$  e  ${}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$ ) separadamente; e ii) considerando essas duas transições do  $\text{Cr}^{3+}$  juntas em um envelope ajustado por uma função gaussiana, levando a uma única taxa TE.

A Figura 16 mostra as transições do  $\text{Cr}^{3+}$   ${}^2E, {}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$ , bem como o envelope, incluindo ambas as transições para o complexo  $[\text{CrLnCr}(\text{bpb} - \text{bzimpy})_3]^{9+}$  (GOLESORKHI *et al.*, 2021).

Os parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado ( $\Omega_\lambda^{DEF}$ ,  $\lambda = 2, 4, 6$ ), necessários para o cálculo da taxa de TE por dipolo-dipolo, obtidos por meio do JOYSpectra são, em unidades de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_\lambda^{DEF} = 0,269, 0,222$  e  $0,353$  para  $\lambda = 2, 4, 6$ , respectivamente.

**Figura 16** - Bandas de absorção do  $\text{Cr}^{3+}$ , transições  ${}^2E \leftarrow {}^4A_2$  e  ${}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$  (linhas pretas), para o complexo  $[\text{CrErCr}(\text{bpb}-\text{bzimpy})_3]^{9+}$ . A curva vermelha é o envelope que envolve as duas transições do  $\text{Cr}^{3+}$ .



Fonte: Adaptado de (GOLESORKHI *et al.*, 2021).

O fator F (Equação 33) foi obtido usando largura de banda para o  $\text{Eu}^{3+}$  de  $\gamma_D \approx 200 \text{ cm}^{-1}$  e baricentros de energia  $E({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda) \approx 16166, 14400, \text{ e } 12386 \text{ cm}^{-1}$  para  $\lambda = 2, 4, 6$ , respectivamente. A largura de banda das transições do  $\text{Cr}^{3+}$  são  $236$  e  $390 \text{ cm}^{-1}$  para  ${}^2E \leftarrow$

${}^4A_2$  e  ${}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$ , respectivamente. A força de dipolo  $S_d^M(\tau_M) \approx 1,3 \times 10^{-38} \text{ esu}^2 \cdot \text{cm}^2$  foi estimada a partir do tempo de vida de emissão ( $\tau = 0,29 \text{ ms}$ ) dos estados do  $\text{Cr}^{3+}$  à temperatura ambiente (Equação 41).

Ressalta-se aqui, que a força de dipolo para os estados  ${}^2E/{}^2T_1$  tem contribuição relevante da interação elétron-fônon, que afeta o tempo de vida dos estados e é dependente da temperatura (WAMSLEY; BRAY, 1995; YAN, 2021; ZUNDU; YIDONG, 1992).

Considerando a TE do  $\text{Eu}^{3+}$  para as transições individuais do  $\text{Cr}^{3+}$  ( ${}^2E \leftarrow {}^4A_2$  e  ${}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$ ), dois conjuntos de caminhos de TE são obtidos:  $\text{Eu}^{3+} [{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda] \rightarrow \text{Cr(III)} [{}^2E \leftarrow {}^4A_2]$  e  $\text{Eu}^{3+} [{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda] \rightarrow \text{Cr}^{3+} [{}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2]$ . A Tabela 4 exhibe os valores do fator  $F$  e das taxas de TE para cada caminho considerado (os caminhos 1–3 envolvem o estado  ${}^2E$  enquanto os caminhos 4 – 6 o estado  ${}^2T_1$ ).

**Tabela 4** - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ .

| Caminho | Doador                        | Aceitador                    | $\Delta \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $F \text{ (erg}^{-1}\text{)}$ | $W_{d-d} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $W_{d-m} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $W \text{ (s}^{-1}\text{)}$ |
|---------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 1       | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | ${}^2E \leftarrow {}^4A_2$   | 2748                              | 0                             | 0                                 | 0                                 | 0                           |
| 2       | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ | ${}^2E \leftarrow {}^4A_2$   | 982                               | $7 \times 10^9$               | $4 \times 10^{-2}$                | 0                                 | 0                           |
| 3       | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ | ${}^2E \leftarrow {}^4A_2$   | -1032                             | $2 \times 10^7$               | 0                                 | 0                                 | 0                           |
| 4       | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | ${}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$ | 2026                              | $2 \times 10^6$               | 0                                 | 0                                 | 0                           |
| 5       | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ | ${}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$ | 260                               | $4 \times 10^{12}$            | 20                                | 1                                 | 21                          |
| 6       | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ | ${}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$ | -1754                             | $2 \times 10^4$               | 0                                 | 0                                 | 0                           |

$$W_{total} = \sum_{i=1}^6 W_i = 21$$

FONTE: O autor (2022). Distância doador-aceitador é  $R_{d-f} = 9,3 \text{ \AA}$ . é a diferença de energia entre as transições do doador e do aceitador.  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$  são as contribuições dos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo.  $W = W_{d-d} + W_{d-m}$ . A taxa total,  $W_{total}$ , é resultante da soma das taxas obtidas para os caminhos considerados. Valores de taxas menores que  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  foram considerados nulos.

Pode-se perceber que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  do  $\text{Eu}^{3+}$  é mais ressonante com as transições do aceitador  $\text{Cr}^{3+}$ , principalmente com a transição  ${}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$  ( $\Delta = 260 \text{ cm}^{-1}$ , caminho 5 na Tabela 4), fornecendo altos valores de  $F$  que poderia resultar em significantes taxas de TE. Contudo, as taxas dos caminhos 2 e 5 são muito baixas e muito dissonantes com a taxa de TE experimental ( $\sim 1000 \text{ s}^{-1}$ ).

Isto é por causa da regra de seleção no número quântico  $J$ , em que  $\langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_4 \rangle^2 = 0$ , sendo a interação dipolo–quadrupolo igual a zero (primeiro termo da soma na Equação (29)). Consequentemente, apesar de ser muito ressonante, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  tem somente a parcela da interação do dipolo–hexadecapolo ( $2^4$ -polo) contribuindo para  $W_{d-m}$ , que é várias ordens de magnitude menor devido à dependência com a distância doador-aceitador,  $W_{d-m} \propto R_{d-f}^{-12}$ .

Para os caminhos 1 e 4 na Tabela 4, as larguras de banda de ambas as espécies (doador e aceitador) são bem menores que o gap de energia  $\Delta$ . Como resultado, os fatores  $F$  são muito pequenos e determinantes para as insignificantes taxas de TE obtidas.

Ao contrário do que ocorre com os resultados da Tabela 4, nos casos de TE intramolecular de ligantes para  $\text{Ln}^{3+}$ , taxas significativas de TE são obtidas com gap de energia típico em torno de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  entre as transições de ligantes e íons lantanídeos, pois as larguras de banda dos estados ligantes são da ordem ou maiores que a diferença de energia, oferecendo melhor situação de ressonância que resulta em fatores  $F$  de  $\sim 10^{11} - 10^{12} \text{ erg}^{-1}$  (SMENTEK; KĘDZIORSKI, 2010), de acordo com as tendências do fator  $F$  observadas na seção 4.2.

A situação é diferente ao calcular a taxa de TE  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  considerando o envelope das transições  ${}^2E \leftarrow {}^4A_2$  e  ${}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$  (Tabela 5) como toda a faixa espectral na Figura 16. A banda do envelope tem baricentro de energia em  $13930 \text{ cm}^{-1}$  com uma largura de banda  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ .

Com uma largura de banda maior para o  $\text{Cr}^{3+}$  (cerca de metade do gap de energia), o fator  $F$  para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (caminho 1 na Tabela 5) assume valor de  $\sim 10^{10} \text{ erg}^{-1}$  e a taxa de TE para o mecanismo dipolo–multipolo ( $W_{d-m}$ ) torna-se dominante, embora ela seja menos ressonante do que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , conforme indica os valores de  $\Delta$  na Tabela 5. Isto ocorre porque a contribuição do mecanismo dipolo-quadrupolo para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é diferente de zero devido a regra de seleção no número quântico  $J$ , a saber,  $\langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_2 \rangle^2 = 0,0032$ .

A taxa de TE calculada considerando o envelope das transições do  $\text{Cr}^{3+}$  ( $W_{\text{total}} = 109 \text{ s}^{-1}$ ) é uma ordem de magnitude menor que a taxa experimental ( $\sim 1000 \text{ s}^{-1}$ ). Esta subestimação deve-se a fraca ressonância entre as transições do doador e do aceitador (largos valores de  $\Delta$  para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do doador). Assim, os cálculos para o  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  sem considerar um processo de transferência de energia assistida por fônons, conforme apresentado nas Tabelas 4 e 5, não são adequados para produzir valores razoáveis das taxas de TE.

**Tabela 5** - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  considerando a transição do doador como o baricentro das transições  ${}^2E, {}^2T_1 \leftarrow {}^4A_2$  do  $\text{Cr}^{3+}$  (envelope).

| Caminho | Doador                        | $\Delta$ (cm <sup>-1</sup> ) | $F$ (erg <sup>-1</sup> ) | $W_{d-d}$ (s <sup>-1</sup> ) | $W_{d-m}$ (s <sup>-1</sup> ) | $W$ (s <sup>-1</sup> ) |
|---------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1       | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | 2239                         | $4 \times 10^{10}$       | $4 \times 10^{-1}$           | 98                           | 98                     |
| 2       | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ | 470                          | $2 \times 10^{12}$       | 11                           | $8 \times 10^{-1}$           | 11                     |
| 3       | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ | -1541                        | $2 \times 10^8$          | 0                            | 0                            | 0                      |

$$W_{\text{total}} = \sum_{i=1}^3 W_i = 109$$

FONTE: O autor (2022). Distância doador-aceitador é  $R_{d-f} = 9,3\text{\AA}$ .  $\Delta$  é a diferença de energia entre as transições do doador e do aceitador.  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$  são as contribuições dos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo.  $W = W_{d-d} + W_{d-m}$ . A taxa total,  $W_{\text{total}}$ , é resultante da soma das taxas obtidas para os caminhos considerados. Valores de taxas menores que  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  foram considerados nulos.

Uma vez que o processo de transferência de energia deve assegurar a conservação de energia, é razoável que o processo possa ser assistido por fônons, preenchendo o gap de energia entre as transições do doador e do aceitador (MILOS *et al.*, 2008). Neste caso, foi empregada a expressão para o fator  $F'$  (Equação 36) baseada na abordagem de Miyakawa-Dexter (MIYAKAWA; DEXTER, 1970), que envolve os fatores de Huang-Rhys associados às transições do doador e aceitador ( $s_D$  e  $s_A$ , respectivamente), bem como a energia média de fônon ( $\hbar\bar{\omega}$ ) e o número de fônons ( $N$ ) envolvidos no processo de TE.

Os fatores de Huang-Rhys para íons lantanídeos são da ordem de  $10^{-2}$  devido ao fraco acoplamento vibrônico (AUZEL *et al.*, 1980; DEXPERT-GHYS; AUZEL, 1984; FONGER; STRUCK, 1978; MELLO DONEGA, DE; MEIJERINK; BLASSE, G., 1992).

Para metais de transição, os fatores de Huang-Rhys estão geralmente na faixa de acoplamento intermediário (valores entre 1 e 5). No entanto, as transições envolvendo os estados  ${}^2E$  e  ${}^2T_1$  apresentam características de acoplamento fraco, em que as bandas observadas tem predominância da linha zero fônon, com progressões vibrônicas menos intensas e os valores típicos vão do limite inferior da faixa de acoplamento vibrônico intermediário para valores menores que um, diferente do estado  ${}^4T_2$  que tem um acoplamento intermediário e as bandas de absorção e emissão associadas já são bem largas sem discriminação de progressão de fônons (BLASSE, George, 1988; NIE, W.; BOULON; MONTEIL, 1989).

Em BACK *et al.*, 2016, o fator de Huang-Rhys para o estado  ${}^2E$  tem um valor estimado de  $s_{Cr} \approx 0,6$ , dentro da faixa do acoplamento fraco, que sofre poucas flutuações com a

temperatura. Entretanto, devido à interação elétron-fônon, há uma mistura entre os estados de fônons do  ${}^2E$  e do  ${}^4T_2$  (ZUNDU; YIDONG, 1992), o que pode afetar o fator de Huang-Rhys, de modo que seu valor pode se situar no limite inferior da faixa do acoplamento intermediário.

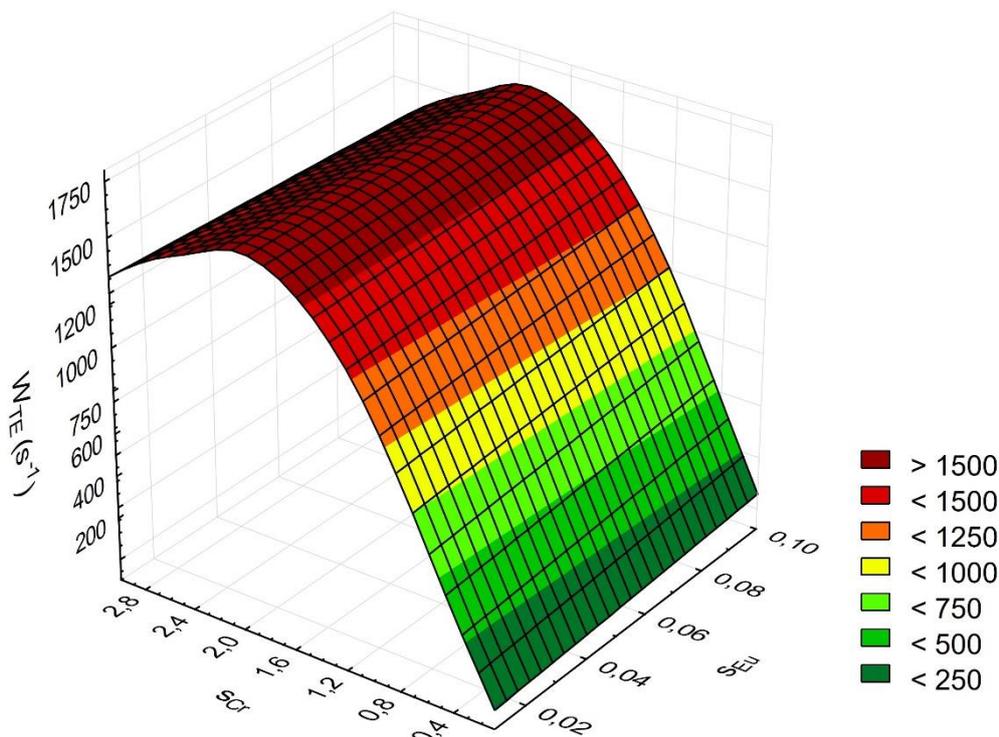
Desse modo, para prosseguir com os cálculos das taxas de transferência de energia assistidas por fônons, o fator  $F'$  (Equação 36) foi calculado para faixas típicas dos fatores de Huang-Rhys, considerando os acoplamentos vibrônicos envolvidos. No caso das transições do doador  $\text{Eu}^{3+}$ , o  $s_D$  foi considerado na faixa de 0,01 a 0,10, enquanto para as transições do  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $s_A$  foi considerado na faixa de 0,1 a 3 (passando pelo valor típico encontrado para o estado  ${}^2E$  até o valor médio para estados com acoplamento intermediário,  ${}^4T_2$ ).

As energias médias de fônon foram consideradas entre  $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem aos modos de alongamento C=N das aminas alifáticas ( $1020\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  e iminas aromáticas ( $1250\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$ ) (SILVERSTEIN *et al.*, 2005), indicando que os modos vibracionais dos átomos de nitrogênio coordenados têm um papel importante na transferência de energia assistida por fônons. Além disso, isso sugere a participação de dois fônons no processo de TE, o que é viável.

A Figura 17 mostra a superfície das taxas de TE em função dos fatores de Huang-Rhys, considerando que dois fônons estão preenchendo a lacuna de energia. Os rótulos dos fatores são alterados daqui por diante no texto para corresponderem aos respectivos íons envolvidos no processo de TE (no caso do  $\text{Eu}^{3+}$  e do  $\text{Cr}^{3+}$ :  $s_{\text{Eu}}$  e  $s_{\text{Cr}}$ , respectivamente).

As taxas de TE mudam apenas ligeiramente com  $s_{\text{Eu}}$ , enquanto eles são fortemente dependentes dos valores de  $s_{\text{Cr}}$ . Assim, para reproduzir a taxa experimental de TE de  $1000\text{ s}^{-1}$ ,  $s_{\text{Cr}}$  deve adquirir valores próximos a 1, o que é consistente com a faixa de acoplamento vibrônico para as transições aceitadoras do  $\text{Cr}^{3+}$  (BLASSE, George, 1988; NIE, W.; BOULON; MONTEIL, 1989). Para melhor ilustrar esses resultados, a Tabela 6 apresenta um intervalo de  $s_{\text{Cr}}$  and  $s_{\text{Eu}}$  extraído da superfície na Figura 17, para valores de taxas totais em torno de  $1000\text{ s}^{-1}$ .

**Figura 17** - Taxa de TE  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  em função dos fatores de Huang-Rhys.



FONTE: O Autor (2022). Para o cálculo das taxas é considerada a participação de 2 fônons no processo de TE.  $s_{\text{Cr}}$  e  $s_{\text{Eu}}$  são os fatores de Huang-Rhys para as transições envolvidas dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente.

Os resultados na Tabela 6 enfatizam a fraca influência de  $s_{\text{Eu}}$  no processo de transferência de energia. Por exemplo, considerando valores fixos de  $s_{\text{Cr}}$ , as taxas de TE variam entre cerca de 930 a  $1070 \text{ s}^{-1}$  quando  $s_{\text{Eu}}$  aumenta dez vezes (de 0,01 a 0,10). Em contraste, quando  $s_{\text{Cr}}$  cresce por um fator de 1,18 (de 0,85 a 1,00), as taxas de TE variam significativamente entre 1600 e  $1740 \text{ s}^{-1}$ . Isso indica que o processo de transferência de energia assistida por fônons tem uma contribuição dominante do acoplamento dos estados  $\text{Cr}^{3+}$  com os modos vibracionais do complexo. Como mencionado, este processo deve ter uma participação significativa dos modos vibracionais N-C no poliedro de coordenação.

**Tabela 6** - Taxas de transferência de energia assistidas por fônons ( $W$ ).

| $s_{Eu}$ | $s_{Cr}$ | $F' (10^{11} \cdot \text{erg}^{-1})$ | $W_{d-d} (s^{-1})$ | $W_{d-m} (s^{-1})$ | $W (s^{-1})$ |
|----------|----------|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------|
| 0,01     | 0,85     | 4,1                                  | 3,4                | 927,6              | 931,0        |
| 0,01     | 0,90     | 4,3                                  | 3,6                | 987,9              | 991,5        |
| 0,01     | 0,95     | 4,6                                  | 3,8                | 1046,8             | 1050,6       |
| 0,01     | 1,00     | 4,8                                  | 4,0                | 1101,2             | 1105,2       |
| 0,04     | 0,85     | 4,2                                  | 3,5                | 964,1              | 967,6        |
| 0,04     | 0,90     | 4,5                                  | 3,8                | 1023,0             | 1026,8       |
| 0,04     | 0,95     | 4,7                                  | 4,0                | 1079,4             | 1083,4       |
| 0,04     | 1,00     | 4,9                                  | 4,2                | 1133,0             | 1137,2       |
| 0,08     | 0,85     | 4,4                                  | 3,7                | 1011,4             | 1015,1       |
| 0,08     | 0,90     | 4,7                                  | 3,9                | 1068,3             | 1072,2       |
| 0,08     | 0,95     | 4,9                                  | 4,1                | 1122,5             | 1126,6       |
| 0,08     | 1,00     | 5,1                                  | 4,3                | 1174,0             | 1178,3       |
| 0,10     | 0,85     | 4,5                                  | 3,8                | 1034,5             | 1038,3       |
| 0,10     | 0,90     | 4,8                                  | 4,0                | 1090,3             | 1094,3       |
| 0,10     | 0,95     | 5,0                                  | 4,2                | 1143,4             | 1147,6       |
| 0,10     | 1,00     | 5,2                                  | 4,4                | 1193,7             | 1198,1       |

FONTE: O Autor (2022).  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$  são as contribuições dos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo.  $W = W_{d-d} + W_{d-m}$ . A energia média dos fônons é  $\hbar\bar{\omega} = 1120 \text{ cm}^{-1}$ , considerando um processo de dois fônons.  $s_D$  e  $s_A$  são os fatores de Huang-Rhys para o doador e o aceitador, respectivamente.  $F'$  é o fator de sobreposição espectral assistido por fônons (Equação 36).

#### 4.3.2 Complexos $[\text{CrLn}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$

Nos complexos  $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  e  $[\text{CrYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , observa-se uma situação oposta à do  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , onde o metal de transição atua, desta vez, como espécie doadora e os lantanídeos como aceitadores, uma vez que o nível  ${}^2E$  do  $\text{Cr}^{3+}$  tem uma energia relativa maior do que os estados emissores do  $\text{Nd}^{3+}$  e do  $\text{Yb}^{3+}$ , como pode ser verificado na Figura 14.

No caso do íon  $\text{Cr}^{3+}$ , apenas o estado  ${}^2E$  foi considerado no processo de transferência de energia. Isso se deve ao fato de que qualquer excitação para o estado  ${}^2T$  sofre um rápido decaimento não radiativo para o estado  ${}^2E$ .

Os detalhes dos procedimentos de extração e obtenção de parâmetros espectroscópicos das transições consideradas e os dados para estimativa das taxas de TE são apresentados no Apêndice C para consulta, uma vez que segue a mesma abordagem realizada para o  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ .

#### 4.3.2.1 $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$

A taxa de TE estimada experimentalmente para o complexo  $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , obtida a partir do tempo de vida medido pelos autores do trabalho de referência é  $W_{exp} = 5643 \text{ s}^{-1}$  e os dados necessários para cálculo das taxas estão resumidos na Tabela C2.

As taxas de TE teóricas calculadas são mostradas na Tabela 7, para a temperatura de 295 K. Na tabela são exibidas as taxas para a força de dipolo calculada pelo tempo de vida ( $1,4 \times 10^{-38} \text{ esu}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ ), referente a transição do dubleto  ${}^2E$  para o estado fundamental do  $\text{Cr}^{3+}$ .

**Tabela 7** - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo  $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ .

| <b>Caminho</b> | <b>Aceitador</b>                                    | $\Delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $F$ ( $\text{erg}^{-1}$ ) | $W_{d-d}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $W_{d-m}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $W$ ( $\text{s}^{-1}$ ) |
|----------------|---|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| <b>1</b>       | ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ | 1938                          | $1 \times 10^5$           | 0                             | 0                             | 0                       |
| <b>2</b>       | ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ | 850                           | $2 \times 10^{11}$        | 150                           | 16                            | 166                     |
| <b>3</b>       | ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$ | 850                           | $2 \times 10^{11}$        | 37                            | 228                           | 265                     |
| <b>4</b>       | ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ | -65                           | $4 \times 10^{12}$        | 2125                          | 463                           | 2588                    |
| <b>5</b>       | ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$ | -65                           | $4 \times 10^{12}$        | 1173                          | 4                             | 1177                    |

$$W_{total} = \sum_{i=1}^5 W_i = 4196$$

FONTE: O Autor (2022). Distância doador-aceitador é  $R_{d-f} = 9,28 \text{ \AA}$ .  $\Delta$  é a diferença de energia entre as transições do doador e do aceitador.  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$  são as contribuições dos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo.  $W = W_{d-d} + W_{d-m}$ . A taxa total,  $W_{total}$ , é resultante da soma das taxas obtidas para os caminhos considerados. Valores de taxas menores que  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  foram considerados nulos.

As taxas de TE calculadas para as diferenças de energias negativas (quando a transição do  $\text{Nd}^{3+}$  tem maior energia do que a transição do doador  $\text{Cr}^{3+}$ ) levam em conta a barreira

energética e consideram o sinal negativo do gap de energia. Neste caso, os valores das taxas são multiplicados pelo fator de barreira,  $\exp(\Delta/k_B T)$ , contido no termo  $G(\Delta, T)$  da Equação (33).

A abordagem usando o fator de barreira é a mais pertinente e é aplicada na maioria dos casos. Entretanto, como o gap de energia é obtido a partir dos baricentros das transições, esta abordagem acaba não levando em conta eventual ressonância com gaps positivos entre um ou mais níveis Stark do íon  $\text{Nd}^{3+}$  com a transição do íon  $\text{Cr}^{3+}$ . Caso semelhante foi relatado no trabalho de Carneiro Neto e colaboradores (2020), onde o gap era negativo ( $\Delta = -259 \text{ cm}^{-1}$ ) e o fator de barreira não foi considerado, em virtude de um dos níveis Stark da transição considerada do  $\text{Tb}^{3+}$  estar em perfeita ressonância com a transição do íon aceitador.

Assim, para um gap de apenas  $-65 \text{ cm}^{-1}$ , tanto uma ou outra abordagem podem ser aplicadas, desde que a condição de ressonância citada acima esteja presente na interação entre os íons.

As diferenças de energia entre os estados doador e aceitador não são grandes, se comparadas com o complexo  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , mas o fato de a largura de banda do doador ser da ordem de grandeza das larguras de bandas das transições do  $\text{Nd}^{3+}$  resultou em fatores  $F$  menores ( $10^{11} \text{ erg}^{-1}$ ) para diferença de energia de cerca de  $850 \text{ cm}^{-1}$  (caminhos 2 e 3 na Tabela 7).

Decorrente disso, as taxas de TE considerando as transições de menores energias (caminhos 1 a 3 na Tabela 7) tiveram valores baixos. No caso das transições do  $\text{Nd}^{3+}$  com maiores energias (caminhos 4 e 5 na Tabela 7) a condição de ressonância foi mais favorável, apesar do sinal negativo como já discutido acima, e as taxas de TE calculadas foram da ordem de  $10^3 \text{ s}^{-1}$ , em valores bens próximos ao experimental, conforme pode ser verificado na Tabela 7 ( $W_{total} = 4195 \text{ s}^{-1}$ ).

Vê-se, ainda, que apesar do mecanismo de dipolo-dipolo ser dominante no presente caso, há também uma participação significativa do mecanismo de dipolo-multipolo para a taxa de TE encontrada (20% do valor total).

Isso vai de encontro à forma corriqueira de determinar o mecanismo de transferência de energia em função da concentração dos íons luminescentes ( $I_{S0}/I_S \propto C^{n/3}$  com  $n = 6, 8$  ou  $10$ , a depender do mecanismo envolvido)<sup>3</sup>, difundido por Blasse (1988) e largamente utilizada em

---

<sup>3</sup>  $I_{S0}$  é a luminescência intrínseca do sensibilizador,  $I_S$  é a intensidade do sensibilizador na presença do aceitador e  $C$  é a concentração total de ambas as espécies. Para  $n = 6$ , mecanismo dipolo-dipolo,  $n = 8$ , mecanismo dipolo-quadrupolo e  $n = 10$ , mecanismo quadrupolo-quadrupolo.

sistemas de matrizes inorgânicas, como por exemplo nas referências (BOVERO *et al.*, 2005; GUO, S. *et al.*, 2019; LIU, P. *et al.*, 2014; WEI, R. *et al.*, 2018). Tal formulação limita afirmar que o mecanismo presente é um ou outro tipo, sem distinguir situações em que os mecanismos podem ser igualmente significativos no processo de transferência de energia.

#### 4.3.2.2 [CrYb(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>6+</sup>

No caso do sistema [CrNd(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>6+</sup>, há transições do lantanídeo bem ressonantes com o Cr<sup>3+</sup>, o que favorece os processos de transferência de energia. Por outro lado, isso não acontece para o complexo [CrYb(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>6+</sup>. Neste caso, o gap de energia entre as transições é  $\Delta \sim 2930 \text{ cm}^{-1}$  e, considerando as larguras de banda observadas das transições (Tabela C3), o fator  $F$  é praticamente nulo ( $\sim 3 \text{ erg}^{-1}$ ), resultando em uma taxa de TE da ordem de  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , totalmente insignificante quando comparado ao valor experimental de  $900 \text{ s}^{-1}$ .

A discrepância do valor calculado em relação ao valor experimental observado justifica, novamente, a aplicação do fator  $F'$  que considera a assistência de fônons em situações de não ressonância, dada pela Equação (36).

Pelos argumentos considerados no caso do complexo [CrEu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>6+</sup>, a análise aqui efetuada considerou o fator de Huang-Rhys para o Cr<sup>3+</sup> variando na faixa de 0,1 a 3, passando pelo valor típico encontrado para o estado <sup>2</sup>E até o valor médio para estados com acoplamento intermediário (<sup>4</sup>T<sub>2</sub>).

Para o Yb<sup>3+</sup> foi considerado a faixa de valores típicos para os íons Ln<sup>3+</sup> de  $s_{Yb} \approx 0,01 - 0,1$  (BLASSE, George, 1988; DEXPERT-GHYS; AUZEL, 1984; MELLO DONEGA, DE; MEIJERINK; BLASSE, G., 1992).

Quanto à energia de fônon, a análise foi ampliada para considerar a participação de outros modos vibracionais do complexo que podem resultar na participação de um número de fônons diferente da considerada para o complexo [CrEu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>6+</sup>. Em sua tese de doutorado, Martine Cantuel (2005) obteve as energias dos modos vibracionais do sistema [CrLn(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>6+</sup>, reproduzidas na Tabela 8, que podem atuar de modo semelhante aos fônons de rede, participando do processo de transferência de energia entre os íons metálicos.

O complexo em forma de cristal apresenta modos vibracionais na faixa de 700 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Desse modo, é possível considerar que a energia média de fônons pode se encontrar numa faixa de valores maior que a considerada no caso anterior do complexo [CrEu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>]<sup>6+</sup>.

Neste sentido, o valor teórico da taxa foi estimado em função de valores de energia de fônon de 2930, 1465, 975 e 730  $cm^{-1}$  que correspondem, respectivamente, à participação de 1, 2, 3 e 4 fônons para uma situação de total ressonância para o fator espectral  $F'$ , bem como em função dos fatores de Huang-Rhys associados a cada íon. Os resultados obtidos são exibidos na Figura 18.

**Tabela 8** – Frequências no infravermelho ( $cm^{-1}$ ) associadas ao ligante L e aos complexos  $[LnCr(L^1)_3](CF_3SO_3)(H_2O)_n$ .

|                            | Ligante L      | $[LnCrL_3](CF_3SO_3)_6(H_2O)_n$ |
|----------------------------|----------------|---------------------------------|
| $\nu_{O-H}(f)$             | 3449           | 3434                            |
| $\nu_{C-H}(f)$             | 2979           | 2979                            |
| $\nu_{C-O}(F)$             | 1631           | 1589                            |
| $\nu_{C=C} + \nu_{C=N}(m)$ | 1568           | 1570                            |
| $\nu_{C=C} + \nu_{C=N}(m)$ | 1477/1450/1423 | 1476                            |
| $\gamma_{C-H}(f)$          | 780            | 804                             |
| $\gamma_{C-H}(f)$          | 726            | 724                             |

FONTES: (CANTUEL, 2005). Intensidades fraca (f), média (m) e forte (F).

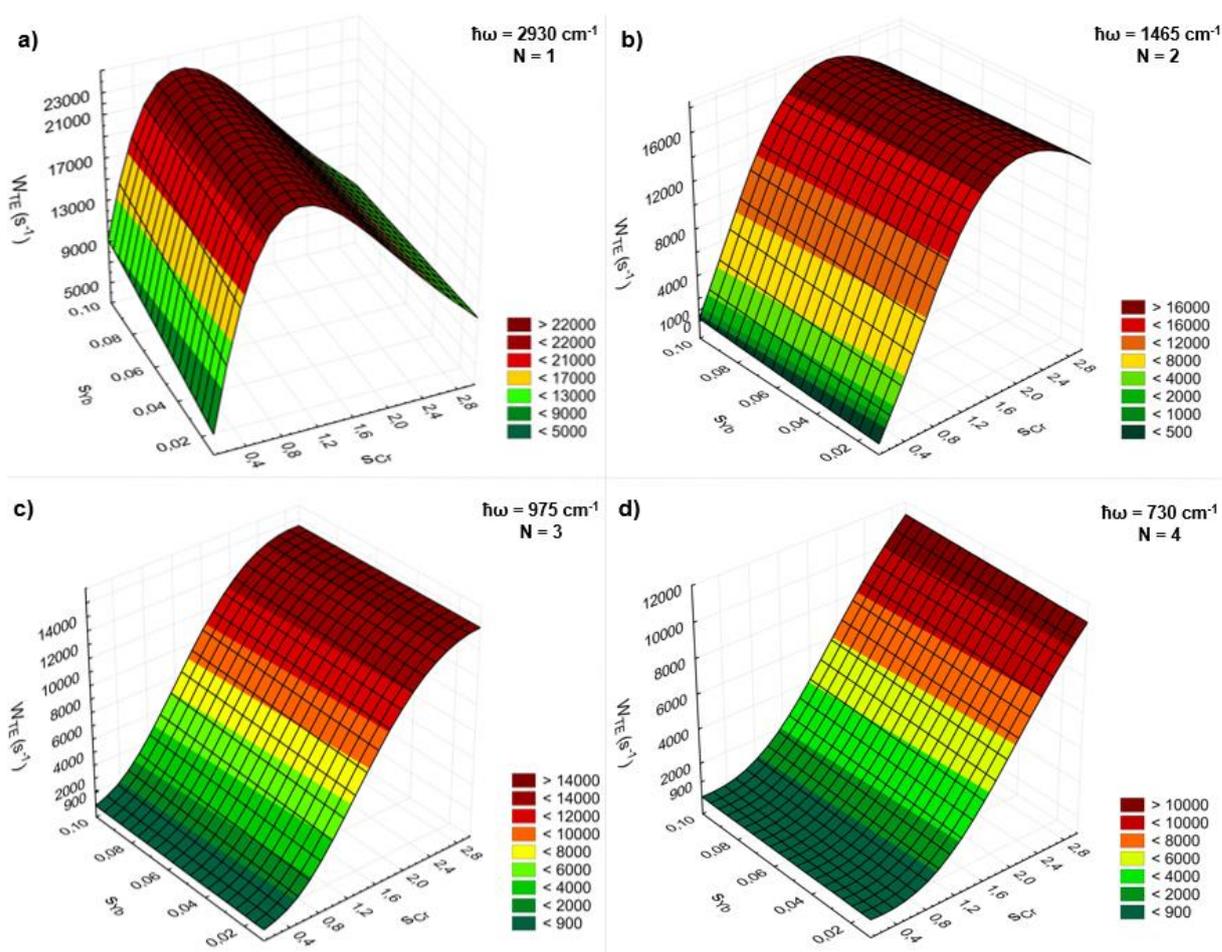
Mais uma vez, o fator de Huang-Rhys para o íon  $Ln^{3+}$  (fator  $s_{Yb}$ ) afeta muito pouco os valores das taxas de TE, ainda mais comparando ao fator do  $Cr^{3+}$ . Quanto a este, as taxas aumentam com o seu incremento até atingir um máximo, do qual sua localização depende da energia média de fônon considerada. Quanto maior a energia de fônon, mais à esquerda se localiza o máximo do gráfico, referente ao eixo correspondente a fator  $s_{Cr}$ .

Para  $\hbar\omega = 730 \text{ cm}^{-1}$  (4 fônons), na faixa de valores  $s_{Yb} \approx 0,02 - 0,1$ , a taxa de TE em torno de  $900 \text{ s}^{-1}$  é obtida para  $s_{Cr} \approx 1,11 - 1,02$ . Para  $\hbar\omega = 975 \text{ cm}^{-1}$  (3 fônons), a mesma taxa é obtida para valores de  $s_{Cr}$  entre  $0,61 - 0,52$ . O fator  $s_{Cr}$  no caso de 3 fônons, fica próximo do valor típico encontrado em (BACK *et al.*, 2016) ( $s_{Cr} \approx 0,6$ ), já para 4 fônons, o fator é maior, mas, ainda assim, fica no limite entre o acoplamento fraco e o intermediário ( $s_{Cr} \approx 1$ ).

Para 2 fônons, a taxa calculada mínima ( $900 \text{ s}^{-1}$ ) é levemente superior a taxa experimental e é reproduzida já no limite inferior dos valores atribuídos para  $s_{Cr}$  ( $0,2 - 0,1$ ), enquanto para somente um fônon não é possível ajustar a taxa dentro dos valores aceitáveis para os fatores de Huang-Rhys.

No complexo  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  o fator de Huang-Rhys encontrado fica em torno de 0,85-1,00, com energia média de fônon de  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Considerando uma faixa de valores próxima (1,00 a 1,10) para o fator de Huang-Rhys do  $\text{Cr}^{3+}$  no complexo  $[\text{CrYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , a TE seria assistida por 4 fônons com energia média de fônon de cerca de  $730 \text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, a participação de 3 fônons não é descartada e se mostra bem razoável, uma vez que o fator  $s_{\text{Cr}} \approx 0,6$  tem correspondência na literatura (BACK *et al.*, 2016) e a energia média de  $975 \text{ cm}^{-1}$  fica bem próxima da faixa de valores dos modos de alongamento C=N das aminas alifáticas ( $1020\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ ) (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

**Figura 18** - Superfícies representando as taxas de TE assistida por fônons para o complexo  $[\text{CrYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  em função dos fatores de Huang-Rhys e da energia de fônon.



FONTE: o Autor (2022).  $s_{\text{Yb}}$  e  $s_{\text{Cr}}$  são os fatores de Huang-Rhys e  $\hbar\omega$  é a energia de fônon.

### 4.3.3 Complexos $[\text{RuLn}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ , $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$

Estes sistemas se diferenciam daqueles da seção anterior somente pelo metal de transição que agora é o  $\text{Ru}^{2+}$  que atua como espécie doadora nos sistemas em estudo. Entretanto, diferente do  $\text{Cr}^{3+}$ , com transições  $d-d$  localizadas no íon, a banda de emissão do  $\text{Ru}^{2+}$  parte de um estado tripleto MLCT. Neste caso, o baricentro desta transição pode estar localizado externamente ao metal d. Entretanto, tendo em vista a grande distância entre os centros metálicos, as estimativas foram realizadas considerando a distância entre as nuvens eletrônicas como sendo a distância entre os íons.

A força de dipolo para o  $\text{Ru}^{2+}$  foi estimada pelo tempo de vida da emissão do  $^3\text{MLCT}$  em 295K para o complexo  $[\text{RuGd}(\text{L}^1)_3]^{5+}$  ( $0,86 \mu\text{s}$ ) e os parâmetros de intensidade são os mesmos obtidos para os complexos  $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  e  $[\text{CrYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , uma vez que os íons  $\text{Ln}^{3+}$  têm o mesmo ambiente químico.

A Tabela 9 apresenta as taxas de TE experimentais, obtidas em (TORELLI *et al.*, 2005) a partir da Equação (26) para os pares Ru-Nd e Ru-Yb. As taxas de TE teóricas são apresentadas nas Tabela 10 (Ru-Nd) e Tabela 11 (Ru-Yb). As estimativas de taxas TE calculadas tanto para o par Ru-Nd quanto para Ru-Yb apresentaram valores em razoável concordância com os valores observados experimentalmente.

**Tabela 9** - Tempos de vida de emissão do  $^3\text{MLCT}$  do  $\text{Ru}^{2+}$  a 295 K e taxas TE experimentais.

| Complexo                           | $R_{M-Ln}(\text{Å})$ | $\tau (\mu\text{s})$ | $W (s^{-1})$    |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------|
| $[\text{RuGd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ | -                    | 0,86                 | -               |
| $[\text{RuNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ | 9,06                 | 0,29                 | $2 \times 10^6$ |
| $[\text{RuYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ | 9,08                 | 0,60                 | $5 \times 10^5$ |

FONTE: O Autor (2022).

Diferente dos complexos  $[\text{CrLn}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , mesmo apresentando diferenças de energia maiores entre as transições do doador e dos aceitadores (até  $4000 \text{ cm}^{-1}$  para o complexo  $[\text{RuYb}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ ), os sistemas com  $\text{Ru}^{2+}$  apresentaram fatores F da ordem de  $10^{10}$ - $10^{11} \text{ erg}^{-1}$ . Isso se deve, sobretudo, a grande largura de banda do  $\text{Ru}^{2+}$ , que compensa o grande afastamento

entre os baricentros e permite que o sistema apresente uma relativa ressonância entre as transições, conforme já apontado na seção 4.2.

**Tabela 10** - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo  $[\text{RuNd}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ .

| Caminho | Aceitador                                       | $\Delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $F$ ( $\text{erg}^{-1}$ ) | $W_{d-d}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $W_{d-m}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $W$ ( $\text{s}^{-1}$ ) |
|---------|---|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 1       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ | 2750                          | $4 \times 10^{11}$        | $5,2 \times 10^4$             | $2 \times 10^3$               | $5,4 \times 10^4$       |
| 2       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ | 1662                          | $7 \times 10^{11}$        | $2,1 \times 10^5$             | $2 \times 10^4$               | $2,3 \times 10^5$       |
| 3       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$ | 1662                          | $7 \times 10^{11}$        | $5,0 \times 10^4$             | $3,3 \times 10^5$             | $3,8 \times 10^5$       |
| 4       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ | 747                           | $8 \times 10^{11}$        | $2,0 \times 10^5$             | $5 \times 10^4$               | $2,5 \times 10^5$       |
| 5       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ | 747                           | $8 \times 10^{11}$        | $1,1 \times 10^5$             | 387                           | $1,1 \times 10^5$       |
| 6       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ | -328                          | $2 \times 10^{11}$        | $4,4 \times 10^3$             | $7,8 \times 10^3$             | $1,2 \times 10^4$       |

$$W_{total} = \sum_{i=1}^6 W_i = 1,0 \times 10^6$$

FONTE: O Autor (2022). Distância doador-aceitador é  $R_{d-f} = 9,06 \text{ \AA}$ .  $\Delta$  é a diferença de energia entre as transições do doador e do aceitador.  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$  são as contribuições dos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo.  $W = W_{d-d} + W_{d-m}$ . A taxa total,  $W_{total}$ , é resultante da soma das taxas obtidas para os caminhos considerados.

**Tabela 11** - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo  $[\text{RuYb}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ .

| Transição Yb                                    | $\Delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $F$ ( $\text{erg}^{-1}$ ) | $W_{d-d}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $W_{d-m}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $W_{total}$ ( $\text{s}^{-1}$ )     |
|---|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ | 3871                          | $2 \times 10^{11}$        | $4 \times 10^4$               | $8,5 \times 10^5$             | <b><math>8,9 \times 10^5</math></b> |

FONTE: O Autor (2022). Distância doador-aceitador é  $R_{d-f} = 9,08 \text{ \AA}$ .  $\Delta$  é a diferença de energia entre as transições do doador e do aceitador.  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$  são as contribuições dos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo.  $W_{total} = W_{d-d} + W_{d-m}$ .

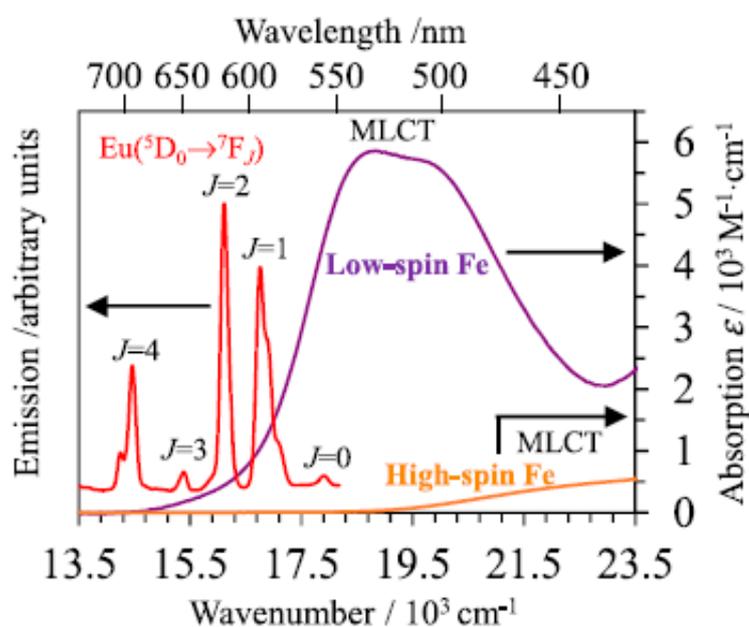
#### 4.3.4 Complexo $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$

Este sistema é o último analisado para o helicato  $[\text{MLn}(\text{L}^1)_3]$ . Apesar de ter a mesma distância intermetálica, o uso do  $\text{Fe}^{2+}$  no sistema permitiu observar taxas de TE da ordem de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , segundo estimativas dos autores (LATHION *et al.*, 2020). Tamanha magnitude de taxa foi atribuída a alta banda de absorção do metal de transição, envolvendo o estado  $^1\text{MLCT}$  e sua grande largura de banda, permitindo uma boa ressonância com algumas transições do  $\text{Eu}^{3+}$ .

A taxa observada no  $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$  é muito diferente daquelas observadas em outros complexos similares com mesma distância e também revela uma taxa bem maior do que as relatadas por boa parte da literatura para sistemas envolvendo íons com menores distâncias (CHEN, F. F. *et al.*, 2010; WARD, Michael D., 2007, 2010).

A Figura 19 mostra o comportamento espectral do sistema. O  $\text{Fe}^{2+}$  pode apresentar dois estados de spin, que coexistem em equilíbrio térmico. As estimativas de taxa de TE aqui efetuadas foram para baixo-spin pela disponibilidade do espectro de absorção, de onde foi possível extrair a força de dipolo do metal de transição.

**Figura 19** - Espectros de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  e absorção do  $\text{Fe}^{2+}$ .



FONTE: (LATHION *et al.*, 2020). A linha vermelha é o espectro de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ . As linhas roxa e laranja são os espectros de absorção do  $\text{Fe}^{2+}$  para baixo e alto-spin, respectivamente.

Observa-se que há uma sobreposição da parte de baixa energia da banda de absorção do Ferro com as emissões típicas do  $\text{Eu}^{3+}$ . Entretanto, a transferência de energia avaliada para este sistema parte do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para o  $\text{Fe}^{2+}$ , ou seja, as transições do doador têm menores energias do que a transição do aceitador, o que deve ser considerado nas estimativas de taxa com a inclusão do fator de barreira.

O trabalho experimental utiliza-se de um conjunto de equações de taxas para estimar os parâmetros envolvidos na dinâmica populacional. Para o caso de alto-spin eles calcularam a taxa de TE pela diferença das taxas de decaimento (conforme Equação 26), chegando ao valor

de  $W = 18855 \text{ s}^{-1}$  para temperatura ambiente. Entretanto, para baixo-spin, a luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  caiu drasticamente comprometendo a medição de tempo de vida dentro do limite do equipamento ( $1 \mu\text{s}$ ), não permitindo utilizar a diferença dos inversos dos tempos de vida, bem como não conseguiram calcular o rendimento quântico do sistema (limite de detecção de  $10^{-7}$ ).

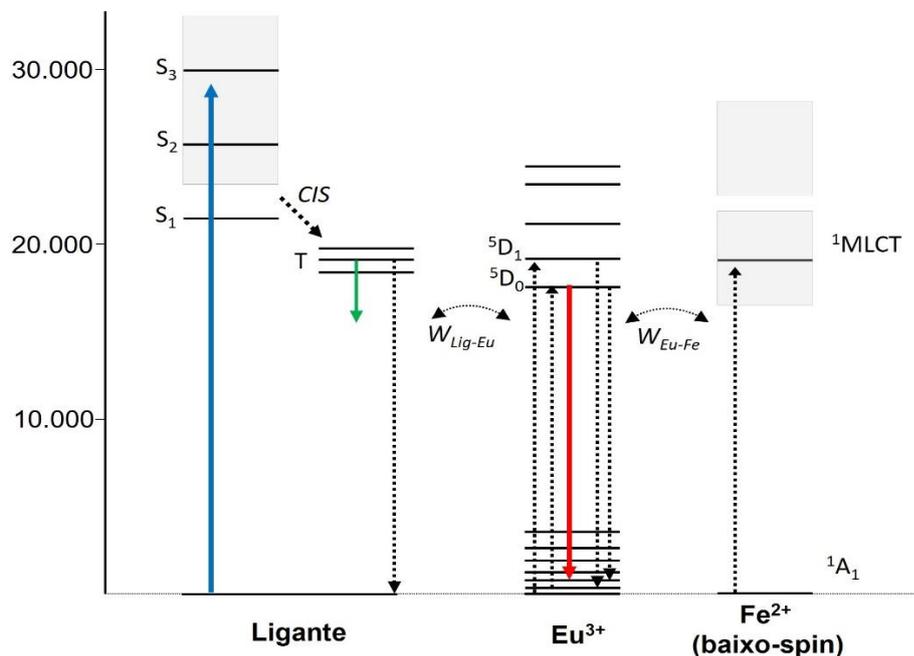
Assim, de acordo com a cinética do sistema e expressões teóricas obtidas para o rendimento quântico, os autores concluíram para o caso com o  $\text{Fe}^{2+}$  em baixo-spin, que a taxa de TE tinha um valor aproximado de  $W \approx 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , o que é corroborado com o fato de que a taxa para baixo-spin deveria ser maior do que para alto-spin ( $> 18855 \text{ s}^{-1}$ ) devido à melhor sobreposição espectral e maiores taxas de absorção do  $\text{Fe}^{2+}$  em baixo-spin.

Neste contexto experimental, as Equações (28) e (29) foram utilizadas para estimar as taxas de transferência de energia para o par  $\text{Eu}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$  (baixo-spin). Para o európio, foram consideradas inicialmente as transições a partir do  ${}^5D_0$  para os estados  ${}^7F_j$ , mas, em virtude das baixas taxas encontradas, foram incluídas algumas transições a partir do  ${}^5D_1$  que têm uma melhor ressonância com a banda de absorção do  $\text{Fe}^{2+}$ . Uma representação dos níveis de energia dos íons envolvidos, bem como do estados dos ligantes, com base nas referências dos autores do trabalho experimental (EDDER *et al.*, 2001; LATHION *et al.*, 2020; PIGUET *et al.*, 2001) é mostrada na Figura 20.

Os dados relevantes para os cálculos das taxas são mostrados na Tabela C6, do Apêndice C, e os resultados obtidos para os diversos caminhos de transferência considerados são exibidos na Tabela 12. As taxas calculadas envolvendo a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  foram multiplicadas pelo fator  $(0,05)^2$ , em virtude da mistura de  $J$ 's, “roubando” intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> O íon lantanídeo sofre interação da parte par do campo ligante, que ocasiona a mistura de  $J$ 's. Essa mistura significa que cada estado do íon lantanídeo é expresso por uma combinação linear de vários estados de  $J$ 's diferentes. O estado representado por  ${}^7F_0$  é uma combinação linear do tipo  $a{}^7F_0 + b{}^7F_2 + c{}^7F_4 + \dots$ . Normalmente os estados são representados pelo fator dominante na combinação linear, como é o caso do  ${}^7F_0$ , em que  $a > 0,9$ . Entretanto, a transição estritamente para o estado  ${}^7F_0$  é proibida pela regra de seleção ( $J=J' \neq 0$ ), de modo que o próximo estado na combinação linear que contribui para a transição é o  ${}^7F_2$ . Os outros estados têm participação pouco relevante. O fator  $(0,05)^2$  tem origem no coeficiente de participação do estado  ${}^7F_2$  nessa combinação linear.

**Figura 20** - Diagrama de níveis de energia do Complexo  $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ .

FONTE: O Autor (2022). *CIS* – Cruzamento Intersistema. *W* representa a transferência de energia.

**Tabela 12** - Taxas teóricas de TE a temperatura ambiente para o complexo  $[\text{FeEuL}_3]^{5+}$ .

| Caminho | Doador                                  | $\Delta$ (cm <sup>-1</sup> ) | $F$ (erg <sup>-1</sup> )                     | $W_{d-d}$ (s <sup>-1</sup> ) | $W_{d-m}$ (s <sup>-1</sup> )           | $W$ (s <sup>-1</sup> ) |
|---------|---|------------------------------|--|------------------------------|--|------------------------|
| 1       | $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ | -2121                        | $2 \times 10^7$<br>( $5 \times 10^{11}$ )    | 0<br>(49)                    | 0,5<br>( $1 \times 10^4$ )             | 0,5                    |
| 2       | $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ | -3189                        | $9 \times 10^4$<br>( $4 \times 10^{11}$ )    | 0<br>( $1 \times 10^4$ )     | 1<br>( $1 \times 10^6$ )               | 1,0                    |
| 3       | $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ | -4932                        | 12<br>( $2 \times 10^{11}$ )                 | 0<br>( $6 \times 10^3$ )     | 0<br>(361)                             | 0                      |
| 4       | $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ | -745                         | $2 \times 10^{10}$<br>( $5 \times 10^{11}$ ) | 167<br>( $6 \times 10^3$ )   | $4 \times 10^4$<br>( $2 \times 10^6$ ) | $4 \times 10^4$        |

$$W_{total} = \sum_{i=1}^4 W_i = 4,0 \times 10^4$$

FONTE: O Autor (2022). Distância doador-aceitador é  $R_{d-f} = 8,96 \text{ \AA}$ .  $\Delta$  é a diferença de energia entre as transições do doador e do aceitador.  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$  são as contribuições dos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo.  $W = W_{d-d} + W_{d-m}$ . A taxa total,  $W_{total}$ , é resultante da soma das taxas obtidas para todos os caminhos considerados. Valores de taxas menores que  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  foram considerados nulos.

Além disso, uma vez que as diferenças de energia entre as transições do európio com a transição do ferro (energia tomada a partir do baricentro da banda de absorção) são todas negativas, todas as taxas calculadas levam em conta o fator de barreira para obtenção do fator  $F$  à temperatura de 300 K. Os valores entre parênteses que aparecem na Tabela 12 são os respectivos valores de taxas, tomados sem considerar o fator de barreira para comparação da redução que um gap de energia negativo provoca nas taxas.

A taxa total de transferência de energia calculada, considerando o fator de barreira, foi de  $4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , que é o dobro da taxa estimada para o caso de alto-spin e foi uma ordem de grandeza maior do que para o complexo equivalente com  $\text{Cr}^{3+}$  discutido na seção 4.3.1. Entretanto, ficou totalmente discrepante da estimativa do trabalho experimental ( $W > 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Isso deixa uma questão aberta sobre quais fatores poderiam influenciar nesta grande diferença de valores estimados.

Dois situações podem ser suscitadas em relação à metodologia para estimar a taxa de transferência de energia do trabalho de referência. A primeira, é que, independentemente do limite de detecção do tempo de vida pelo equipamento utilizado, a própria emissão deveria ser captada antes de avaliar o tempo de vida. Como os autores relatam que não conseguiram registrar a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  no complexo, conseqüentemente, não seria possível avaliar uma dinâmica temporal da intensidade sem a detecção do próprio sinal.

Por outro lado, como não conseguiram observar a emissão do európio, significando que o rendimento quântico do sistema deveria ser menor que o limiar alcançado pelo equipamento (da ordem de  $10^{-7}$ ), parece razoável a estimativa considerando este limite a partir da expressão de rendimento quântico teórico que eles obtiveram após avaliarem as equações de taxa populacional do sistema.

Entretanto, as equações de taxa estudadas só levaram em conta as populações do  $\text{Eu}^{3+}$  e do  $\text{Fe}^{2+}$ , sem considerar qualquer processo externo à dinâmica entre os dois íons, como por exemplo que o íon európio é excitado a partir do estado tripleto do ligante e, conforme ilustrado no diagrama de níveis da Figura 20, a transição do ligante também tem ressonância com a banda de absorção do  $\text{Fe}^{2+}$ . Isso poderia ocasionar uma transferência direta do ligante para o metal de transição. Caso isso acontecesse, a população excitada do  $\text{Eu}^{3+}$  seria menor, diminuindo, por consequência, sua intensidade de emissão.

Assim, a ausência de emissão do európio poderia ser resultado não somente de um canal de transferência de energia altamente eficiente, mas também da diminuição da população excitada, hipótese essa que sendo testada, seja por cálculos teóricos com equações de taxas ou

experimentalmente, poderia esclarecer o que de fato está ocorrendo na dinâmica das populações dos estados excitados envolvidos.

Por outro lado, o modelo testado pode, de fato, não reproduzir o valor experimental. Sejam as equações em si ou os procedimentos para estimativa de alguns parâmetros, como o cálculo do gap de energia pelas diferenças dos baricentros, sem considerar a eventual existência de sobreposição de bandas de absorção individuais, que poderiam ter seus picos mais próximos em energia das transições do európio, melhorando a questão da ressonância.

#### 4.3.5 Sistema $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$

Este sistema foi investigado por Kalmbach e colaboradores (2020), onde o principal objetivo foi minimizar a transferência de energia do  $\text{Cr}^{3+}$  para o  $\text{Yb}^{3+}$ , uma vez que tinham interesse numa emissão eficiente do  $\text{Cr}^{3+}$  obtida a partir da sensibilização pelo  $\text{Yb}^{3+}$ . Os autores não calcularam a taxa de TE diretamente, mas, pelos tempos de vida observados para a emissão do  $\text{Cr}^{3+}$ , pode-se inferir taxas em torno de  $1500 \text{ s}^{-1}$ .

Este é mais um caso em que a diferença de energia entre as transições é bem significativa ( $\Delta = 2750 \text{ cm}^{-1}$ ), resultando em um fator F de  $1 \times 10^7 \text{ erg}^{-1}$ , ou seja, a condição de ressonância é bem desfavorável e não permite obter a taxa de TE observada experimentalmente.

Desse modo, foi empregado novamente o modelo para o caso de TE não ressonante com assistência de fônons (Equação 36) em que a taxa é descrita em função dos fatores de Huang-Rhys e do número de fônons que podem participar no processo para conservação da energia. Os gráficos dos ajustes efetuados são similares ao da Figura 18 e são deixados como apêndice para consulta (Apêndice D).

Os ajustes foram efetuados considerando a participação de 2 e 3 fônons, de energia média de  $1375$  e  $917 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, utilizando a força de dipolo calculada para a transição do  $\text{Cr}^{3+}$  ( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ) de  $S_d^M(\tau_M) \approx 7 \times 10^{-39} \text{ esu}^2 \cdot \text{cm}^2$  e os parâmetros de intensidade, obtidos por meio do JOYSpectra, em unidades de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ , nos valores de  $\Omega_\lambda^{DEF} = 0,0043, 0,0896$  e  $0,1337$  para  $\lambda = 2, 4, 6$ , respectivamente. Todos os dados utilizados para os cálculos estão na Tabela C7. A distância entre os íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  é de  $9,0 \text{ \AA}$ .

No primeiro caso, o fator de Huang-Rhys do  $\text{Cr}^{3+}$  ficou na faixa de  $0,43$  a  $0,52$ . Para 3 fônons, o fator ficou entre  $1,05$  e  $1,15$ . Essa faixa de valores citada é referente aos valores limites tomados para o fator de Huang-Rhys do  $\text{Yb}^{3+}$  ( $0,01$  a  $0,1$ ).

Para o sistema em questão, o ajuste foi realizado apenas para 2 e 3 fônons porque foram os que apresentaram valores aceitáveis para o fator de Huang-Rhys do  $\text{Cr}^{3+}$  considerando que o estado excitado dubleto  ${}^2E$  tem acoplamento vibrônico no limite de fraco para intermediário ( $s \leq 1$ ). O fator  $F'$  obtido com os ajustes é  $3 \times 10^{11} \text{ erg}^{-1}$  e a taxa de TE teórica é predominantemente devida ao mecanismo de dipolo-multipolo ( $W_{d-m} = 1480 \text{ s}^{-1}$ ).

#### 4.3.6 Complexos $[\text{Co}(\text{CN})_5(\mu\text{-CN})\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $\{[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})\text{Ln}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_\infty$

Estes complexos foram investigados por Lazarides e colaboradores (2007). O sistema com o par Co-Ln se apresenta como espécies binucleares isoladas enquanto o Cr-Ln é uma cadeia infinita com os centros Cr e Ln se alternando, interligados por pontes de CN. Nestes complexos, os metais de transição atuam como espécies doadoras, sensibilizando as emissões típicas do  $\text{Nd}^{3+}$  e do  $\text{Yb}^{3+}$ .

Estes complexos apresentam distâncias de separação entre os centros metálicos de  $\approx 5,6 \text{ \AA}$  e as taxas de TE observadas são da ordem de  $10^8 \text{ s}^{-1}$  com completa supressão da emissão das espécies doadoras para todos os pares M-Ln investigados ( $M = \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}; \text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ), em que atribuíram às altas taxas a boa sobreposição espectral, a curta separação entre os centros metálicos e, ainda, ao ligante-ponte conjugado, que acreditam facilitar a transferência de energia pelo mecanismo de Dexter.

Os autores calcularam as taxas teóricas para o par Co-Ln com base nos modelos de Förster e Dexter, obtendo os valores de  $1,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  e  $1,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente para Co-Nd e Co-Yb, para o mecanismo de Förster (dipolo-dipolo). Quanto ao mecanismo de Dexter, estimaram valores para o acoplamento eletrônico entre os íons metálicos que permitissem reproduzir a taxa experimental ( $> 10^8 \text{ s}^{-1}$ ), encontrando os valores de  $H \sim 1 \text{ cm}^{-1}$  (estimativas realizadas com a Equação 27) para o Co-Nd e  $H \geq 1 \text{ cm}^{-1}$  para o Co-Yb.

Diante dos resultados obtidos com o modelo de Förster, inconsistentes com os valores experimentais, os autores concluíram que o mecanismo de Dexter é o mais provável, principalmente em virtude da pequena separação entre os metais e pela presença da ponte de CN conjugada, sendo necessário um modesto acoplamento eletrônico para obter as taxas de TE esperadas.

Além do mecanismo Förster render taxas abaixo das esperadas, os autores também acreditam que este mecanismo não pode operar completamente por causa das regras de seleção,

que impossibilitam algumas transições do  $\text{Nd}^{3+}$ , como para o nível  $^2\text{H}_{9/2}$  ( $\Delta J = 0$ ) e para a transição única do  $\text{Yb}^{3+}$  com  $\Delta J = 1$ , uma vez que afirmam que o referido mecanismo é permitido somente para  $\Delta J = 2, 4$  e  $6$ , enquanto o mecanismo de Dexter é permitido para  $\Delta J = 0, 1$ . Por isso, afirmam que o único mecanismo possível para as transições supracitadas é o de Dexter.

A questão da regra de seleção parece equivocada, uma vez que para mecanismos multipolares, a regra consiste em  $|J - J'| \leq \lambda \leq |J + J'|$ , conforme explanado na fundamentação teórica. Desse modo, todas as transições do  $\text{Nd}^{3+}$  e a do  $\text{Yb}^{3+}$  que são ressonantes com as transições de  $\text{Co}^{3+}$  e do  $\text{Cr}^{3+}$  são permitidas, contribuindo para a taxa total de transferência de energia.

A partir deste contexto e utilizando os dados presentes nas Tabelas C8-C11, as taxas de TE teóricas foram calculadas e são apresentadas nas Tabelas 13 e 14, respectivamente, para os complexos com notação abreviada  $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Nd}]$  e  $[\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Nd}]$  e Tabela 15  $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Yb}]$  e  $[\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Yb}]$ . Somente as transições do  $\text{Nd}^{3+}$  que resultaram em taxas significativas são apresentadas.

**Tabela 13** - Taxas teóricas de TE para o complexo  $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Nd}]$ .

| Caminho | Aceitador                                       | $\Delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $F$ ( $\text{erg}^{-1}$ ) | $W_{d-d}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $W_{d-m}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $W$ ( $\text{s}^{-1}$ ) |
|---------|---|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 1       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ | 2708                          | $5 \times 10^{11}$        | $3,2 \times 10^6$             | $2,9 \times 10^5$             | $3,5 \times 10^6$       |
| 2       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ | 1566                          | $6 \times 10^{11}$        | $1,1 \times 10^7$             | $7,9 \times 10^5$             | $1,2 \times 10^7$       |
| 3       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$ | 1566                          | $6 \times 10^{11}$        | $2,6 \times 10^6$             | $6,2 \times 10^6$             | $8,8 \times 10^6$       |
| 4       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ | 590                           | $7 \times 10^{11}$        | $1,1 \times 10^7$             | $8,9 \times 10^5$             | $1,2 \times 10^7$       |
| 5       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ | 590                           | $7 \times 10^{11}$        | $5,8 \times 10^6$             | $5,0 \times 10^4$             | $5,9 \times 10^6$       |
| 6       | $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ | -628                          | $3 \times 10^{10}$        | $5,3 \times 10^4$             | $3,3 \times 10^4$             | $8,6 \times 10^4$       |

$$W_{total} = \sum_{i=1}^6 W_i = 4,2 \times 10^7$$

FONTE: o Autor (2022). Distância doador-aceitador é  $R_{d-f} = 5,6 \text{ \AA}$ .  $\Delta$  é a diferença de energia entre as transições do doador e do aceitador.  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$  são as contribuições dos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo.  $W = W_{d-d} + W_{d-m}$ . A taxa total,  $W_{total}$ , é resultante da soma das taxas obtidas para todos os caminhos considerados.

Todos os valores calculados das taxas para  $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Ln}]$  e  $[\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Ln}]$  tem magnitude de  $10^7 \text{ s}^{-1}$  que é inferior a estimativa experimental ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ ). O valor mais próximo

obtido foi para [Cr( $\mu$ -CN)Yb] ( $6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ). Ainda assim, os valores encontrados são superiores aos valores calculados pelo modelo de Förster, principalmente para [Co( $\mu$ -CN)Yb] e [Cr( $\mu$ -CN)Yb], que são uma ordem de grandeza maior.

A condição de ressonância foi menos favorável para o sistema [Cr( $\mu$ -CN)Ln], uma vez que somente uma transição do  $\text{Nd}^{3+}$  resulta em um gap de energia positivo. Assim, a maioria dos caminhos de TE considerados para o sistema levam em conta o fator de barreira, ocasionando fatores espectrais de ordens menores que impactam significativamente nas taxas obtidas, apesar da taxa encontrada não diferir muito da encontrada para o [Co( $\mu$ -CN)Nd], que apresenta condições de ressonância mais favoráveis.

**Tabela 14** - Taxas teóricas de TE para o complexo [Cr( $\mu$ -CN)Nd].

| <b>Caminho</b> | <b>Aceitador</b>                                    | $\Delta \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $F \text{ (erg}^{-1}\text{)}$ | $W_{d-d} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $W_{d-m} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $W \text{ (s}^{-1}\text{)}$ |
|----------------|---|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| <b>1</b>       | ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ | 681                               | $2 \times 10^{12}$            | $2,2 \times 10^7$                 | $2,0 \times 10^6$                 | $2,4 \times 10^7$           |
| <b>2</b>       | ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ | -461                              | $2 \times 10^{11}$            | $8,1 \times 10^6$                 | $5,6 \times 10^5$                 | $8,7 \times 10^6$           |
| <b>3</b>       | ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$ | -461                              | $2 \times 10^{11}$            | $1,9 \times 10^6$                 | $4,4 \times 10^6$                 | $6,3 \times 10^6$           |
| <b>4</b>       | ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ | -1437                             | $5 \times 10^8$               | $1,4 \times 10^4$                 | $1,2 \times 10^3$                 | $1,6 \times 10^4$           |

$$W_{total} = \sum_{i=1}^4 W_i = 3,9 \times 10^7$$

FONTE: O Autor (2022). Distância doador-aceitador é  $R_{d-f} = 5,6 \text{ \AA}$ .  $\Delta$  é a diferença de energia entre as transições do doador e do aceitador.  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$  são as contribuições dos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo.  $W = W_{d-d} + W_{d-m}$ . A taxa total,  $W_{total}$ , é resultante da soma das taxas obtidas para todos os caminhos considerados.

**Tabela 15** - Taxas teóricas de TE a temperatura para os complexos [Co( $\mu$ -CN)Yb] e [Cr( $\mu$ -CN)Yb].

| <b>Complexo</b>    | $\Delta \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $F \text{ (erg}^{-1}\text{)}$ | $W_{d-d} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $W_{d-m} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $W_{Total} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ |
|--------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| [Co( $\mu$ -CN)Yb] | 3673                              | $3 \times 10^{11}$            | $4 \times 10^5$                   | $3 \times 10^7$                   | $3 \times 10^7$                     |
| [Cr( $\mu$ -CN)Yb] | 1646                              | $4 \times 10^{11}$            | $1 \times 10^6$                   | $6,1 \times 10^7$                 | $6,2 \times 10^7$                   |

FONTE: O Autor (2022). Distância doador-aceitador é  $R_{d-f} = 5,6 \text{ \AA}$ .  $\Delta$  é a diferença de energia entre as transições do doador e do aceitador.  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$  são as contribuições dos mecanismos dipolo-dipolo e dipolo-multipolo.  $W_{total}$  é a soma de  $W_{d-d}$  e  $W_{d-m}$ .

As taxas calculadas estão em bom acordo com os valores experimentais, apesar de serem duas ou três vezes menores que os valores observados. Por outro lado, é razoável considerar uma possível contribuição do mecanismo de troca para os sistemas. Entretanto, o uso da Equação (32) considerando diretamente o *overlap* orbital entre os metais de transição e os íons lantanídeos não consegue reproduzir valores de taxas significativas, uma vez que a integral de recobrimento para a distância de 5,6 Å é muito baixa (conforme Figura 12).

Sendo assim, uma participação do ligante-ponte nessa interação entre os orbitais dos íons pode ser o fator necessário para a obtenção de taxas adicionais de TE, pelo mecanismo de Dexter, que podem contribuir para reproduzir os valores observados, como ressaltado pelo autores do trabalho experimental (LAZARIDES; DAVIES; *et al.*, 2007).

#### 4.3.7 Sumário dos resultados das taxas TE calculadas

Os resultados obtidos das taxas teóricas de transferência de energia estão consolidados na Tabela 16 e são apresentados de acordo com a condição de ressonância verificada para os sistemas.

Os complexos de 1 a 7 apresentaram fatores  $F$  da ordem ou superiores a  $10^{11} \text{ erg}^{-1}$ . Dentre eles, os complexos  $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ ,  $[\text{RuNd}(\text{L}^1)_3]^{5+}$  e  $[\text{RuYb}(\text{L}^1)_3]^{5+}$  foram os que tiveram taxas teóricas mais próximas dos valores experimentais (da mesma ordem de grandeza), os complexos 4 a 7 apresentaram taxas uma ordem de grandeza menores que as observadas ( $10^7$  contra  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ). No entanto, para o complexo  $\{[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Yb}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_\infty$ , a diferença corresponde à metade do valor experimental.

Os complexos 9 a 11 são aqueles que apresentaram baixa condição de ressonância e por isso foi aplicado o modelo assistido por fônons. O complexo  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  até apresenta uma transição do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ) ressonante com a transição do  $\text{Cr}^{3+}$ , entretanto, suas forças de dipolo e multipolo são muito baixas para render taxas de TE significativas. Quanto à assistência de fônons, as taxas foram ajustadas para valores típicos e razoáveis de fatores de Huang-Rhys para o  $\text{Cr}^{3+}$  (os valores variam de 0,5 a 1,1 a depender do complexo investigado).

O Caso do complexo  $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$  foi o mais atípico, pois foi o que apresentou maior discrepância entre o valor teórico e o valor experimental. Apesar do complexo apresentar transições bem ressonantes (valores do fator  $F$  entre parênteses na Tabela 12 da ordem de  $10^{11} \text{ erg}^{-1}$ ), a inclusão do fator de barreira diminuiu significativamente as taxas de TE. Entretanto,

mesmo se não fosse o caso de valores negativos de  $\Delta$ , as taxas de TE seriam no máximo da ordem de  $10^6 \text{ s}^{-1}$  que é, ainda, duas ordens de grandeza inferior ao valor observado.

Quanto aos mecanismos de TE dominantes, tem-se que eles dependem exclusivamente do íon  $\text{Ln}^{3+}$ . Assim, para os complexos com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , o mecanismo dominante é o dipolo-multipolo. Por outro lado, nos complexos com  $\text{Nd}^{3+}$  o mecanismo dipolo-dipolo foi o que se mostrou mais relevante, compondo, em regra, 80% da taxa total de TE. Entretanto, no complexo  $[\text{RuNd}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ , observou-se uma participação paritária dos dois mecanismos investigados, onde o dipolo-dipolo correspondeu a cerca de 60% da taxa total e o dipolo-multipolo, cerca de 40%.

**Tabela 16** – Sumário das taxas de transferência de energia calculadas neste trabalho.

| Ord. | Complexo  | Distância íon-íon (Å) | Taxa TE Teórica (s <sup>-1</sup> ) | Mecanismo TE dominante   | Taxa TE Experimental (s <sup>-1</sup> ) |
|------|---|-----------------------|------------------------------------|--------------------------|---|
| 1    | $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  | 9,28                  | <b>4196</b>                        | d-d (0,83)               | <b>5640</b>                             |
| 2    | $[\text{RuNd}(\text{L}^1)_3]^{5+}$  | 9,06                  | <b>1x10<sup>6</sup></b>            | d-d (0,60)<br>d-m (0,40) | <b>2x10<sup>6</sup></b>                 |
| 3    | $[\text{RuYb}(\text{L}^1)_3]^{5+}$  | 9,08                  | <b>8,9x10<sup>5</sup></b>          | d-m (0,97)               | <b>5x10<sup>5</sup></b>                 |
| 4    | $[\text{Co}(\text{CN})_5(\mu\text{-CN})\text{Nd}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$              | 5,6                   | $4,2 \times 10^7$                  | d-d (0,80)               | $>1 \times 10^8$                        |
| 5    | $\{[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Nd}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_\infty$ | 5,6                   | $3,9 \times 10^7$                  | d-d (0,82)               | $>1 \times 10^8$                        |
| 6    | $\{[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Yb}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}_\infty$ | 5,6                   | $6,2 \times 10^7$                  | d-m (0,98)               | $>1 \times 10^8$                        |
| 7    | $[\text{Co}(\text{CN})_5(\mu\text{-CN})\text{Yb}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$              | 5,6                   | $3 \times 10^7$                    | d-m (0,99)               | $>1 \times 10^8$                        |
| 8    | $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$  | 8,83                  | $4 \times 10^4$ <sup>a</sup>       | d-m (0,99)               | $>5 \times 10^8$                        |
| 9    | $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  | 9,32                  | 1000 <sup>b</sup>                  | d-m (0,99)               | 1000                                    |
| 10   | $[\text{CrYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  | 9,33                  | 900 <sup>c</sup>                   | d-m (0,97)               | 900                                     |
| 11   | $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$   | 9,0                   | 1500 <sup>d</sup>                  | d-m (0,97)               | 1500                                    |

a) taxa fortemente afetada pelo fator de barreira ( $\Delta < 0$ );

a) Com assistência de fônons:  $s_A = 0,85 - 1,00$ . N=2,  $\hbar\bar{\omega} = 1120 \text{ cm}^{-1}$ ;

b) Com assistência de fônons:  $s_D = 1,00$ . N=4,  $\hbar\bar{\omega} = 730 \text{ cm}^{-1}$  /  $s_D = 0,6$ . N=3,  $\hbar\bar{\omega} = 975 \text{ cm}^{-1}$ ;

d) Com assistência de fônons:  $s_D = 1,05 - 1,15$ . N=3,  $\hbar\bar{\omega} = 917 \text{ cm}^{-1}$  /  $s_D = 0,5$ . N=2,  $\hbar\bar{\omega} = 1375 \text{ cm}^{-1}$ .

FONTE: O Autor (2022).

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1 CONCLUSÕES

Visando contribuir com o design de materiais luminescentes, o presente trabalho teve como objetivo ampliar o leque de aplicações para as abordagens teóricas desenvolvidas para transferência de energia intramolecular e entre íons lantanídeos, desenvolvidas por Malta e colaboradores e Kushida, adaptando e aplicando partes dos modelos para complexos heterometálicos caracterizados pela transferência de energia entre metais de transição e lantanídeos.

Os cálculos das integrais de sobreposição orbital entre as subcamadas de valência de vários metais de transição e dos íons lantanídeos indicaram que eventual contribuição da interação de troca isotrópica poder ser relevante somente para curtas distâncias (em geral, menores que 4 Å). Assim, este mecanismo não é importante para boa parte dos complexos heterometálicos, em virtude de suas grandes separações intermetálicas.

Uma rápida análise dos fatores espectrais  $F$  mostrou, para o caso metal de transição - íon  $\text{Ln}^{3+}$ , que o fator  $F$  é maximizado quando a largura de banda do metal  $d$  é próxima do gap de energia. Assim, para casos de alta ressonância, os melhores metais de transição serão aqueles com larguras de banda menores, mas o ideal é fazer o balanço entre maximizar o fator espectral e não favorecer o *back-transfer*, que também depende da diferença de energia entre as transições no doador e aceitador.

Quanto à aplicação propriamente dita das equações de transferência de energia propostas neste trabalho para os casos estudados, os resultados estão em razoável acordo com as taxas observadas, principalmente para os casos com maior número de transições ressonantes ( $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  :  $W_{total} = 4196 \text{ s}^{-1}$  ;  $[\text{RuNd}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ :  $W_{total} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  ; e  $[\text{RuYb}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ :  $W_{total} = 8,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ).

Os complexos  $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Ln}]$  e  $[\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Ln}]$  também apresentam transições ressonantes, mas os valores encontrados para as taxas de TE foram uma ordem de grandeza menores que as inferidas a partir do experimento. Entretanto, as taxas se apresentaram maior do que aquelas calculadas pelo formalismo de Förster.

Para os casos de baixa ressonância o modelo de Miyakawa-Dexter foi usado para estimar as taxas de transferência de energia assistida por fônons, permitindo obter as taxas teóricas ajustadas aos valores experimentais em função dos fatores de Huang-Rhys para o  $\text{Cr}^{3+}$

e para o íon  $\text{Ln}^{3+}$  e da energia de fônon. Os fatores de Huang-Rhys para os íons  $\text{Ln}^{3+}$  foram menos relevantes para as taxas de TE calculadas do que o fator do  $\text{Cr}^{3+}$ , como esperado. O fator de Huang-Rhys para o metal de transição ficou dentro dos valores esperados para os estados excitados dubletos  ${}^2E/{}^2T_1$ , ou seja,  $s_{Cr} \approx 0,6 - 1,0$ . Para o complexo  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ , o ajuste foi alcançado considerando a participação de 2 fônons. Para o complexo  $[\text{CrYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$  tanto a participação de 3 ou 4 fônons são viáveis, enquanto para o  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$  são possíveis 2 ou 3 fônons, o que depende, principalmente, da energia média de fônon dominante no sistema.

Por fim, o sistema  $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$  foi o caso em que a taxa estimada ( $10^4 \text{ s}^{-1}$ ) foi a mais discrepante em relação às estimativas realizadas pelo trabalho experimental ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Duas questões podem estar envolvidas neste caso, a primeira diz respeito ao procedimento adotado para estimar a taxa, se realmente está reproduzindo a taxa observada ou se deixou de considerar algum aspecto que pode ter influenciado na obtenção da estimativa, como uma drástica diminuição da excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  através do tripleto do ligante, uma vez que a excitação do Fe presente no complexo poderia ocorrer também a partir dos estados do ligante.

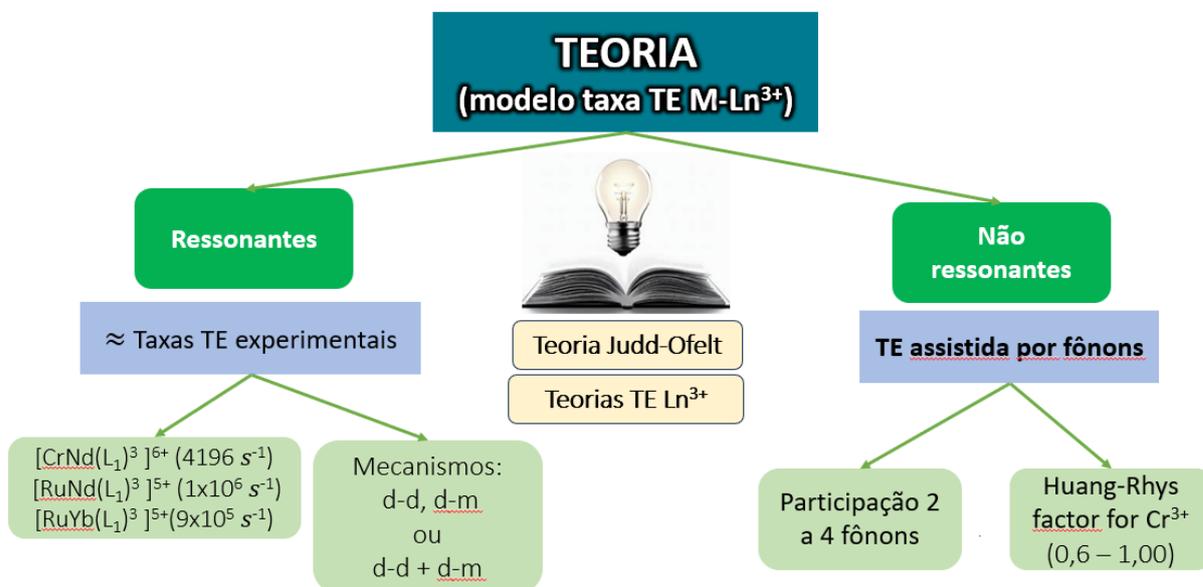
A outra questão é se o modelo proposto nesta tese para o cálculo das taxas de TE, juntamente com os procedimentos adotados para obtenção dos parâmetros necessários para o cálculo, estariam adequados ou se melhorias precisariam ser adotadas, conforme abordado na seção 4.3.4.

Estas questões precisam ser refletidas, mas um argumento que pode direcionar mais para a primeira questão é que a taxa de transferência de energia encontrada no experimento é muito maior que as taxas obtidas para os outros sistemas aqui analisados, como, por exemplo, para o caso do  $[\text{RuNd}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ , que também envolve uma transição com natureza de transferência de carga (MLCT) e de ter uma condição de ressonância muito mais favorável, apesar desta MLCT ser um estado tripleto. Mas apesar disso, apresentou taxas experimentais duas ordens de grandeza menores que o  $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ .

De modo geral, o modelo aqui proposto mostrou ser útil para prever e explicar propriedades fotofísicas impulsionadas pela transferência de energia entre o metal de transição e o íon  $\text{Ln}^{3+}$ , mas, como um trabalho inicial neste campo de aplicação, assim como nos casos de transferência de energia entre ligante e íon lantanídeo, precisa ser apoiado por análises experimentais e computacionais que permitam extrair com maior precisão os diversos parâmetros nele envolvidos, como força de dipolo, larguras de banda, tempo de vida, entre outros, uma vez que estes fatores contribuem consideravelmente para as taxas obtidas.

A figura abaixo ilustra, com propósito didático, as principais conclusões alcançadas neste trabalho sobre a transferência de energia entre materiais de transição e íons lantanídeos.

**Figura 21** – Ilustração das principais conclusões apresentadas no texto.



FONTE: O autor (2023).

## 5.2 PERSPECTIVAS

O presente trabalho abre algumas perspectivas interessantes para trabalhos futuros. O primeiro ponto a se destacar é que as integrais de sobreposição orbital, apesar de indicarem que sistemas com distâncias grandes como os complexos heterometálicos (distâncias maiores que 5 Å) indicarem um papel irrelevante da interação de troca, outros sistemas podem ser testados, como materiais inorgânicos dopados com metais de transição e lantanídeos.

Novos complexos ou MOF's com distâncias intermetálicas menores que 5 Å podem ser desenvolvidos, principalmente envolvendo íons com Os<sup>2+</sup> e Ir<sup>3+</sup>, que apresentaram sobreposições orbitais (para a distância de 4 Å) um pouco maiores e que podem resultar em taxas altas da ordem de 10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>, desde que apresentem boa ressonância espectral.

Um segundo ponto de perspectiva é a própria síntese de materiais heterometálicos do tipo d-f com foco na obtenção dos parâmetros experimentais utilizados nos modelos de transferência de energia aqui abordados, a fim de dar maior robustez as estimativas teóricas. Neste ponto, seria importante a síntese de materiais que apresentem menores distâncias intermetálicas para obtenção de altas taxas de transferência de energia que abram perspectivas

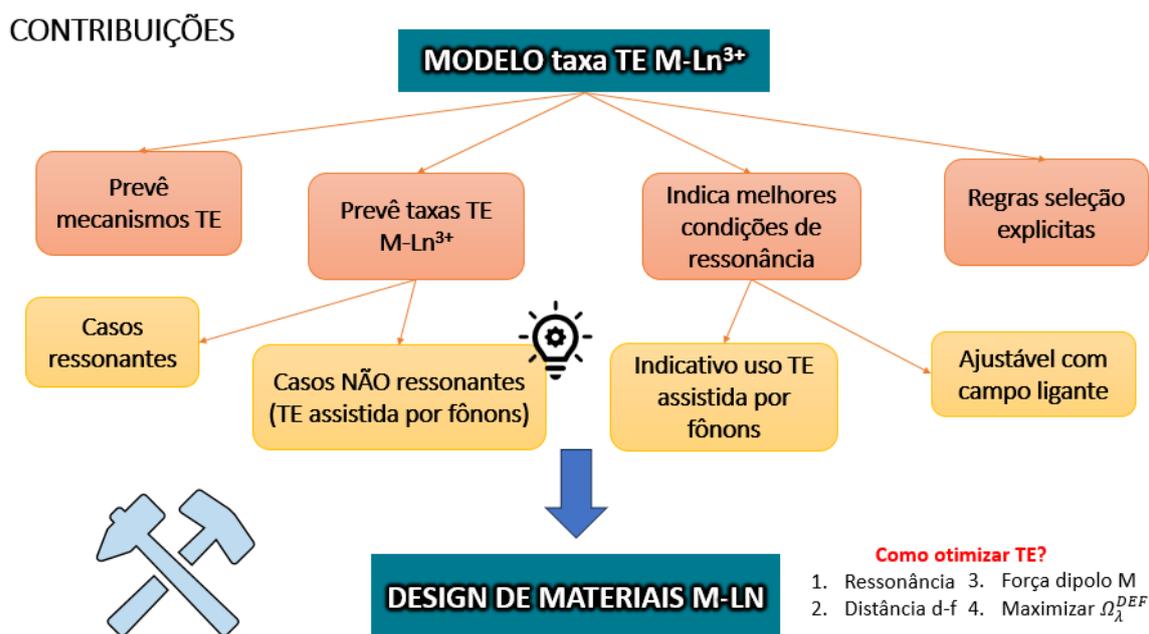
para futuras aplicações, como por exemplo, a síntese de MOF's heterometálicas com  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ln}^{3+}$  para uso como termômetros ópticos.

Exemplos de sistemas já existentes na literatura, utilizados para aplicações como SMM (*single-molecule magnet*) com pares Cr-Gd, Mn-Gd, poderiam ser usados como ponto de partida para síntese e caracterização fotoluminescente envolvendo outros íons  $\text{Ln}^{3+}$  que apresentam luminescência. Alguns destes materiais chegam a apresentar distância intermetálicas menores que 4 Å (COLACIO *et al.*, 2013) com potencial para altas taxas de TE e serão objeto de trabalho após o doutorado, tanto numa abordagem experimental quanto de modelagem computacional.

Um ponto específico que merecerá atenção futura é o caso do complexo  $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ . A análise deste sistema pode ser aprofundada para verificar as possíveis limitações do modelo de transferência de energia ou, alternativamente, se houve alguma discrepância no valor da taxa de TE obtida a partir do experimento. Para isso, pode ser necessário fazer uso de uma análise espectroscópica robusta, apoiada com cálculos computacionais e uso de equações de taxas a fim de elucidar toda a dinâmica envolvida no processo de transferência de energia entre o  $\text{Eu}^{3+}$  e o  $\text{Fe}^{2+}$ .

Por fim, as principais contribuições que o modelo desenvolvido neste trabalho pode fornecer são ilustradas na Figura 22.

**Figura 22** – Ilustração das principais contribuições do presente trabalho.



## REFERÊNCIAS

- ADAMS, H. *et al.* New members of the [Ru(diimine)(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> – family: structural, electrochemical and photophysical properties. **Dalton Transactions**, 2006. n. 1, p. 39–50.
- ANDRADE, A. V. M. De; COSTA, N. B. DA; MALTA, Oscar L.; *et al.* Excited state calculations of Europium(III) complexes. **Journal of Alloys and Compounds**, 1997. v. 250, n. 1–2, p. 412–416.
- ANDRADE, A. V. M. De; COSTA, N. B. DA; LONGO, Ricardo L.; *et al.* Modeling Lanthanide Complexes: Towards the Theoretical Design of Light Conversion Molecular Devices. **Molecular Engineering**, 1997. v. 7, n. 3–4, p. 293–308.
- ASSUNÇÃO, I. P. *et al.* Odd-Even Effect on Luminescence Properties of Europium Aliphatic Dicarboxylate Complexes. **ChemPhysChem**, 2019. v. 20, n. 15, p. 1931–1940.
- AUZEL, F. *et al.* An example of concentration sensitive electron-phonon coupling in {(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N}<sub>3</sub>EuxY<sub>1-x</sub>(NCS)<sub>6</sub> and a new hypothesis for self-quenching. **Journal of Luminescence**, jan. 1980. v. 21, n. 2, p. 187–192.
- \_\_\_\_\_. F-f oscillator strengths, hypersensitivity, branching ratios and quantum efficiencies discussed in the light of forgotten results. **Journal of Alloys and Compounds**, 2004. v. 380, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 9–14.
- BACA, S. G. *et al.* Cyanide-bridged Os(II)/Ln(III) coordination networks containing [Os(phen)(CN)<sub>4</sub>]<sup>(2-)</sup> as an energy donor: Structural and photophysical properties. **Inorganic Chemistry**, 2008. v. 47, n. 9, p. 3736–3747.
- BACK, M. *et al.* Ratiometric optical thermometer based on dual near-infrared emission in Cr<sup>3+</sup>-doped bismuth-based gallate host. **Chemistry of Materials**, 2016. v. 28, n. 22, p. 8347–8356.
- BARTOLO, B. Di. **Energy Transfer Processes in Condensed Matter**. 1. ed. Boston, MA: Springer US, 1984. V. 114.
- BEEBY, A. *et al.* Porphyrin sensitization of circularly polarised near-IR lanthanide luminescence: enhanced emission with nucleic acid binding. **Chemical Communications**, 2000. n. 13, p. 1183–1184.
- BETTENCOURT-DIAS, A. De. **Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials**. 1. ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2014.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**, 2009. v. 109, n. 9, p. 4283–4374.
- BLASSE, George.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. 1. ed. Heidelberg: Springer Berlin, 1994.
- BLASSE, George. Luminescence of inorganic solids: From isolated centres to concentrated systems. **Progress in Solid State Chemistry**, 1988. v. 18, n. 2, p. 79–171.

BOVERO, E. *et al.* Cr<sup>3+</sup> → Nd<sup>3+</sup> energy transfer in the  $\gamma$ -Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nonlinear laser crystal. **Journal of Applied Physics**, 2005. v. 98, n. 2, p. 4–11.

BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. **Physica**, 1945. v. 11, n. 4, p. 231–250.

BÜNZLI, Jean-Claude G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 2015. v. 293–294, p. 19–47.

\_\_\_\_\_. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. *In*: BÜNZLI, Jean-Claude G.; PECHARSKY, V. K. (Org.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: Elsevier B.V, 2016, V. 50, p. 141–176.

\_\_\_\_\_; FIGUET, C. Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies. **Chemical Reviews**, 2002. v. 102, n. 6, p. 1897–1928.

C. K. JØRGENSEN. **Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes**. 1. ed. London: Pergamon Press, 1962.

CAI, L. L. *et al.* Solid-state luminescence properties, Hirshfeld surface analysis and DFT calculations of mononuclear lanthanide complexes (Ln = Eu<sup>III</sup>, Gd<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>, Dy<sup>III</sup>) containing 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine. **Inorganica Chimica Acta**, 2019. v. 489, n. September 2018, p. 85–92.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9. ed. Hoboken: Wiley, 2013.

CANTUEL, M.; BERNARDINELLI, G.; *et al.* A kinetically inert and optically active Cr<sup>III</sup> partner in thermodynamically self-assembled heterodimetallic non-covalent d-f podates. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, 2002. n. 9, p. 1929–1940.

\_\_\_\_\_; G. BERNARDINELLI; *et al.* CCDC 176855: Experimental Crystal Structure Determination. **Cambridge Crystallographic Data Centre, Inc.**, 2002. Disponível em: <<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Ccdcid=176855&DatabaseToSearch=Publish>>. Acesso em: 21 jul. 2020.

\_\_\_\_\_. **Communications intermétalliques Ln(III)-Cr(III) dans des triples hélices auto-assemblées inertes**. Geneva: Univ. Genève, 2005.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>. Argonne, IL, USA: **Argonne National Laboratory**, 1978. v. 1, p. 27.

CARNEIRO NETO, A. N. *et al.* Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, 2019. v. 56, p. 55–162.

\_\_\_\_\_ *et al.* Theoretical and Experimental Investigation of the Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup> Energy Transfer Mechanisms in Cubic A<sub>3</sub>Tb<sub>0.90</sub>Eu<sub>0.10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A = Sr, Ba) Materials. **Journal of Physical Chemistry C**, 2020. v. 124, n. 18, p. 10105–10116.

\_\_\_\_\_; MOURA, Renaldo T. Overlap integrals and excitation energies calculations in trivalent

lanthanides 4f orbitals in pairs Ln-L (L = Ln, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br, and I). **Chemical Physics Letters**, 2020. v. 757, n. July, p. 137884.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; MALTA, Oscar L. On the mechanisms of non-radiative energy transfer between lanthanide ions: centrosymmetric systems. **Journal of Luminescence**, 2019. v. 210, n. February, p. 342–347.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Materiais Avançados 2010-2022**. Brasil: [s.n.], 2010.

CHEN, F. F. *et al.* Highly efficient sensitized red emission from europium (III) in Ir-Eu bimetallic complexes by 3MLCT energy transfer. **Inorganic Chemistry**, 2008. v. 47, n. 7, p. 2507–2513.

\_\_\_\_\_ *et al.* Sensitized luminescence from lanthanides in d-f bimetallic complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 2010. v. 254, n. 9–10, p. 991–1010.

\_\_\_\_\_ *et al.* Sensitized near-infrared emission from IrIII-LnIII (Ln = Nd, Yb, Er) bimetallic complexes with a (N<sup>^</sup>O)(N<sup>^</sup>O) bridging ligand. **Organometallics**, 2014. v. 33, n. 13, p. 3275–3282.

COLACIO, E. *et al.* A ferromagnetically coupled diphenoxo-bridged Gd<sup>3+</sup>–Mn<sup>2+</sup> dinuclear complex with a large magneto-caloric effect. **Chemical Communications**, 2013. v. 49, n. 37, p. 3845–3847. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3CC41483C>>.

COPPO, P. *et al.* White-light emission from an assembly comprising luminescent iridium and europium complexes. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2005. v. 44, n. 12, p. 1806–1810.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester: Wiley, 2006.

CROSBY, G. A. Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths. **Molecular Crystals**, 1966. v. 1, n. 1, p. 37–81.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E. Extreme variations of the emission spectra of dysprosium Chelates. **The Journal of Chemical Physics**, 1960a. v. 32, n. 2, p. 614–615.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Fluorescence Spectra of Coordinated Holmium and Thulium Ions. **Naturwissenschaften**, 1960b. v. 47, n. 12, p. 276–277.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. **The Journal of Chemical Physics**, 1961. v. 34, n. 3, p. 743–748.

DEXPERT-GHYS, J.; AUZEL, F. Existence of cooperative absorption lines for Yb-(OH,OD) pairs: Absolute oscillator strengths. **The Journal of Chemical Physics**, 1984. v. 80, n. 9, p. 4003–4012.

DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. **The Journal of Chemical Physics**, 1953. v. 21, n. 5, p. 836–850.

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. **Applied Optics**, jul. 1963. v. 2, n. 7, p. 675–686.

EDDER, C. *et al.* High-spin iron(II) as a semitransparent partner for tuning Europium(III) luminescence in heterodimetallic d-f complexes. **Chemistry – A European Journal**, jul. 2001. v. 7, n. 14, p. 3014–3024.

ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, 2010. v. 39, n. 1, p. 189–227.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Rare earths: Jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**, 2011. v. 35, n. 6, p. 1165–1176.

FAUSTINO, Wagner M. *et al.* Theoretical and experimental luminescence quantum yields of coordination compounds of trivalent europium. **International Journal of Quantum Chemistry**, 2005. v. 103, n. 5, p. 572–579.

FEOFILOV, P. P.; OVSYANKIN, V. V. Cooperative Luminescence of Solids. **Applied Optics**, 1967. v. 6, n. 11, p. 1828–1833.

FERREIRA, R. A. S. *et al.* Spectral converters for photovoltaics – What’s ahead. **Materials Today**, 2020. v. 33, p. 105–121.

FIGUEROLA, A.; DIAZ, C.; RIBAS, J.; TANGOULIS, V.; GRANELL, J.; LLORET, F.; MAESTRO, M.; *et al.* CCDC 175802: Experimental Crystal Structure Determination. **Cambridge Crystallographic Data Centre, Inc.**, 2003. Disponível em: <<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Ccdcid=175802&DatabaseToSearch=Publish>>. Acesso em: 6 fev. 2020.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. MAHÍA, J.; *et al.* Synthesis and Characterization of Heterodinuclear Ln<sup>3+</sup>–Fe<sup>3+</sup> and Ln<sup>3+</sup>–Co<sup>3+</sup> Complexes, Bridged by Cyanide Ligand (Ln<sup>3+</sup> = Lanthanide Ions). Nature of the Magnetic Interaction in the Ln<sup>3+</sup>–Fe<sup>3+</sup> Complexes. **Inorganic Chemistry**, jan. 2003. v. 42, n. 2, p. 641–649.

FONGER, W. H.; STRUCK, C. W. Unified model of energy transfer for arbitrary Franck-Condon offset and temperature. **Journal of Luminescence**, 1978. v. 17, n. 3, p. 241–261.

FÖRSTER, T. Energiewanderung und Fluoreszenz. **Naturwissenschaften**, 1946. v. 33, n. 6, p. 166–175. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00585226>>.

\_\_\_\_\_. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. **Annalen der Physik**, 1 jan. 1948. v. 437, n. 1–2, p. 55–75. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>>.

\_\_\_\_\_. Transfer Mechanisms of Electronic Excitation Energy. **Radiation Research Supplement**, 1960. v. 2, p. 326–339.

GOLESORKHI, B. *et al.* Molecular light-upconversion: we have had a problem! When excited state absorption (ESA) overcomes energy transfer upconversion (ETU) in Cr(III)/Er(III) complexes. **Dalton Transactions**, 2021. v. 50, n. 23, p. 7955–7968.

GOMEZ, G. E. *et al.* Tunable Energy-Transfer Process in Heterometallic MOF Materials Based on 2,6-Naphthalenedicarboxylate: Solid-State Lighting and Near-Infrared Luminescence Thermometry. **Chemistry of Materials**, 2020. v. 32, n. 17, p. 7458–7468.

GRZYB, T. *et al.* Comparative studies of structure, spectroscopic properties and intensity

parameters of tetragonal rare earth vanadate nanophosphors doped with Eu(III). **Journal of Alloys and Compounds**, 2018. v. 741, p. 459–472.

GUO, S. *et al.* Enhanced near infrared luminescence of Lu<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>: Nd<sup>3+</sup> by the co-doping of Bi<sup>3+</sup>. **Journal of Luminescence**, 2019. v. 206, n. June 2018, p. 278–283.

GUPTA, S. K.; KADAM, R. M.; PUJARI, P. K. Lanthanide spectroscopy in probing structure-property correlation in multi-site photoluminescent phosphors. **Coordination Chemistry Reviews**, 2020. v. 420, p. 213405.

HEHLEN, M. P.; BRIK, M. G.; KRÄMER, K. W. 50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application. **Journal of Luminescence**, 2013. v. 136, p. 221–239.

HEMMILÄ, I. Luminescent lanthanide chelates—a way to more sensitive diagnostic methods. **Journal of Alloys and Compounds**, 1995. v. 225, n. 1–2, p. 480–485.

HERLAN, C.; BRÄSE, S. Lanthanide conjugates as versatile instruments for therapy and diagnostics. **Dalton Transactions**, 2020. v. 49, n. 8, p. 2397–2402.

HUANG, C. (Org.). **Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Chichester: Wiley, 2010.

IMBERT, Daniel *et al.* Extending Lifetimes of Lanthanide-Based Near-Infrared Emitters (Nd, Yb) in the Millisecond Range through Cr(III) Sensitization in Discrete Bimetallic Edifices. **Journal of the American Chemical Society**, 2003. v. 125, n. 51, p. 15698–15699.

JI, Y. *et al.* Semiconductor plasmon enhanced monolayer upconversion nanoparticles for high performance narrowband near-infrared photodetection. **Nano Energy**, 2019. v. 61, p. 211–220.

JIN, G.-Q. *et al.* Joining the journey to near infrared (NIR) imaging: the emerging role of lanthanides in the designing of molecular probes. **Inorganic Chemistry Frontiers**, 2020. v. 7, n. 2, p. 289–299.

JONES, C. J. **D- and F-Block Chemistry**. 1. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry: Wiley-Interscience, 2002.

JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, 1964. v. 8, n. 3, p. 281–290.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, 1962. v. 127, n. 3, p. 750–761.

KALMBACH, J. *et al.* Near-IR to Near-IR Upconversion Luminescence in Molecular Chromium Ytterbium Salts. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2020a. v. 59, n. 42, p. 18804–18808.

\_\_\_\_\_ *et al.* CCDC 2003420: Experimental Crystal Structure Determinations. **Cambridge Crystallographic Data Centre, Inc.**, 2020b. Disponível em: <<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Doi=10.1002%2Fanie.202007200&DatabaseToSearch=Published>>. Acesso em: 21 set. 2020.

KENNEDY, F. *et al.* Sensitised near-infrared luminescence from lanthanide(III) centres using Re(I) and Pt(II) diimine complexes as energy donors in d-f dinuclear complexes based on 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine. **Dalton Transactions**, 2007. n. 15, p. 1492–1499.

KLINK, S. I.; KEIZER, H.; VEGGEL, F. C. J. M. VAN. Transition metal complexes as photosensitizers for near-infrared lanthanide luminescence. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2000. v. 39, n. 23, p. 4319–4321.

KUSHIDA, T. Energy Transfer and Cooperative Optical Transitions In Rare-Earth Doped Inorganic Materials. II. Comparison with Experiments. **Journal of the Physical Society of Japan**, 1973. v. 34, n. 5, p. 1318–1326.

LATHION, T. T. T. *et al.* Monitoring Fe(II) Spin-State Equilibria via Eu(III) Luminescence in Molecular Complexes: Dream or Reality? **Inorganic Chemistry**, 2020. v. 59, n. 2, p. 1091–1103.

LAZARIDES, T.; ADAMS, H.; *et al.* Heteronuclear bipyrimidine-bridged Ru–Ln and Os–Ln dyads: Low-energy 3MLCT states as energy-donors to Yb(III) and Nd(III). **Dalton Transactions**, 2007. v. 2, n. 5, p. 691–698.

\_\_\_\_\_; DAVIES, G. M.; *et al.* Ligand-field excited states of hexacyanochromate and hexacyanocobaltate as sensitizers for near-infrared luminescence from Nd(III) and Yb(III) in cyanide-bridged d–f assemblies. **Photochemical & Photobiological Sciences**, 2007. v. 6, n. 11, p. 1152–1157.

\_\_\_\_\_; SYKES, D.; *et al.* On the mechanism of d-f energy transfer in RuII/LnIII and OsII/LnIII Dyads: Dexter-type energy transfer over a distance of 20 Å. **Chemistry - A European Journal**, 2008. v. 14, n. 30, p. 9389–9399.

\_\_\_\_\_; DAVIES, G. M.; *et al.* CCDC 660907: Experimental Crystal Structure Determination. **Cambridge Crystallographic Data Centre, Inc.**, 2008.

\_\_\_\_\_. *et al.* [Ru(bipy)(3)](2+) and [Os(bipy)3](2+) chromophores as sensitizers for near-infrared luminescence from Yb(III) and Nd(III) in d/f dyads: contributions from Forster, Dexter, and redox-based energy-transfer mechanisms. **Dalton Transactions**, 2009. n. 20, p. 3971–3979.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, 1988. v. 37, n. 2, p. 785–789.

LEHN, Jean-Marie. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. **Angewandte Chemie International Edition**, 1990. v. 29, n. 11, p. 1304–1319.

LENTHE, E. VAN; BAERENDS, E. J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118. **Journal of Computational Chemistry**, 2003. v. 24, n. 9, p. 1142–1156.

LI, T. *et al.* Green upconversion luminescence in Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped A<sub>2</sub>Ln(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (A = Li, Na and K; Ln = La, Gd and Y). **Journal of Alloys and Compounds**, 2012. v. 540, p. 107–112.

LI, Youbin; ZENG, S.; HAO, J. Non-Invasive Optical Guided Tumor Metastasis/Vessel Imaging by Using Lanthanide Nanoprobe with Enhanced Down-Shifting Emission beyond 1500 nm. **ACS Nano**, 2019. v. 13, n. 1, p. 248–259.

LIU, Jianan *et al.* Ultrasensitive nanosensors based on upconversion nanoparticles for selective hypoxia imaging in vivo upon near-infrared excitation. **Journal of the American Chemical Society**, 2014. v. 136, n. 27, p. 9701–9709.

LIU, P. *et al.* An efficient light converter YAB:Cr<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> with broadband excitation and strong NIR emission for harvesting c-Si-based solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, 2014. v. 2, n. 29, p. 5769–5777.

MA, Y.; WANG, Yuan. Recent advances in the sensitized luminescence of organic europium complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 2010. v. 254, n. 9–10, p. 972–990.

MALTA, Oscar. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. **Chemical Physics Letters**, 1982. v. 87, n. 1, p. 27–29.

\_\_\_\_\_. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2008. v. 354, n. 42–44, p. 4770–4776.

\_\_\_\_\_; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: A scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chemical Physics**, 2002. v. 282, n. 1, p. 21–30.

MALTA, Oscar L. Energy transfer between molecules and small metallic particles. **Physics Letters A**, 1986. v. 114, n. 4, p. 195–197.

\_\_\_\_\_. Ligand - Rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. **Journal of Luminescence**, 1997. v. 71, n. 3, p. 229–236.

\_\_\_\_\_; CARLOS, Luís D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Quimica Nova**, 2003. v. 26, n. 6, p. 889–895.

**Mathcad, versão 14.0.0.163.** Parametric Technology Corporation (PTC). Disponível em: <<https://www.mathcad.com/pt>>.

MEDINTZ, I.; HILDEBRANDT, N. (Org.). **FRET – Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications**. 1. ed. Hoboken: Wiley-VCH, 2013.

MELLO DONEGA, C. DE; MEIJERINK, A.; BLASSE, G. Vibronic transition probabilities in the excitation spectra of the Pr<sup>3+</sup> ion. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 1992. v. 4, n. 45, p. 8889–8902.

MILOS, M. *et al.* Energy migration within the 2E state of Cr<sup>3+</sup>. **Coordination Chemistry Reviews**, dez. 2008. v. 252, n. 23–24, p. 2540–2551.

MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids. **Physical Review B**, 1970. v. 1, n. 7, p. 2961–2969.

MIYATA, K. **Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Specific Coordination**

**Structures General Introduction.** Tokyo: Springer Tokyo, 2014.

MONTEIRO, J. H. S. K. Recent advances in luminescence imaging of biological systems using lanthanide(III) luminescent complexes. **Molecules**, 2020. v. 25, n. 9, p. 2089.

MOURA JR., R. T. *et al.* On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu<sup>3+</sup> complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, 2016. v. 170, p. 420–430.

\_\_\_\_\_ *et al.* **JOYSpectra - Program for lanthanides luminescence calculations.** Disponível em: <<http://slater.cca.ufpb.br/joyspectra>>.

MOURA JR., R. T. *et al.* JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. **Optical Materials: X**, 2021. v. 11, p. 100080.

MOURA JR., R. T.; CARNEIRO NETO, A. N. JoyMaker. [s.d.]. Disponível em: <<http://slater.cca.ufpb.br/joymaker/joymaker1.php>>. Acesso em: 11 maio 2021.

NIE, W.; BOULON, G.; MONTEIL, A. Vibronic levels and zero-phonon lines of Cr<sup>3+</sup> - doped yttrium aluminium garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). **Journal de Physique France**, 1989. v. 50, n. 22, p. 3309–3315.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, 1962. v. 37, n. 3, p. 511–520.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, 1986. v. 33, n. 12, p. 8822–8824.

PHAM, Y. H. *et al.* Lanthanide complexes with: N-phosphorylated carboxamide as UV converters with excellent emission quantum yield and single-ion magnet behavior. **Journal of Materials Chemistry C**, 2020. v. 8, n. 29, p. 9993–10009.

PIGUET, C. *et al.* Lanthanide podates with predetermined structural and photophysical properties: Strongly luminescent self-assembled heterodinuclear d-f complexes with a segmental ligand containing heterocyclic imines and carboxamide binding units. **Journal of the American Chemical Society**, 2001. v. 118, n. 28, p. 6681–6697.

\_\_\_\_\_; BÜNZLI, Jean- Claude G. Self-Assembled Lanthanide Helicates. From Basic Thermodynamics to Applications. *In*: KARL A. GSCHNEIDNER, JR., J.-C. G. B. V. K. P. (Org.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2010, V. 40, p. 301–553.

PIÑOL, R. *et al.* Real-Time Intracellular Temperature Imaging Using Lanthanide-Bearing Polymeric Micelles. **Nano Letters**, 2020. v. 20, n. 9, p. 6466–6472.

POPE, Simon J.A. *et al.* Self-assembly of heterobimetallic d-f hybrid complexes: Sensitization of lanthanide luminescence by d-block metal-to-ligand charge-transfer excited states. **Journal of the American Chemical Society**, 2004. v. 126, n. 31, p. 9490–9491.

\_\_\_\_\_ *et al.* Metal-to-ligand charge-transfer sensitisation of near-infrared emitting lanthanides in trimetallic arrays M(2)Ln (M = Ru, Re or Os; Ln = Nd, Er or Yb). **Dalton Transactions**, 2005. n. 8, p. 1482–1490.

\_\_\_\_\_; COE, B. J.; FAULKNER, Stephen. Re(I) sensitised near-infrared lanthanide luminescence from a hetero-trinuclear Re(2)Ln array. **Chemical Communications**, 2004. n. 13, p. 1550–1551.

PUNTUS, L. N. *et al.* Intermolecular interactions as actors in energy-transfer processes in lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine. **Journal of Physical Chemistry B**, 2009. v. 113, n. 27, p. 9265–9277.

RAKOV, N. *et al.* Investigation of Eu<sup>3+</sup> luminescence enhancement in LaOF powders codoped with Tb<sup>3+</sup> and prepared by combustion synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, 2015. v. 618, p. 127–131.

REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. **Lasers and Excited States of Rare Earths**. 1. ed. Heidelberg: Springer Berlin, Heidelberg, 1977. V. 1.

ROHATGI, A. **WebPlotDigitizer: versão 4.6**. Disponível em: <<https://apps.automeris.io/wpd/>>. Acesso em: 11 maio 2021.

SÁ, G. F. DE *et al.* Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 2000. v. 196, n. 1, p. 165–195.

SABBATINI, N. *et al.* Antenna Effect in Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> Cryptates. *In*: BALZANI, V. (Org.). **Supramolecular Photochemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, p. 187–206.

SÁBIO, R. M.; SANTAGNELI, S. H.; GRESSIER, M.; CAIUT, J. M. A.; PAZIN, W. M.; LEITE, I. S.; *et al.* Luminescent nanohybrids based on silica and silylated Ru(II) - Yb(III) heterobinuclear complex: New tools for biological media analysis. **Nanotechnology**, 2020. v. 31, n. 8, p. 85709.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; RIBEIRO, S. J. L.; *et al.* Near-infrared/visible-emitting nanosilica modified with silylated Ru(II) and Ln(III) complexes. **Nanotechnology**, 2020. v. 31, n. 3, p. 035602.

SANADA, T. *et al.* Heterodinuclear Complexes Containing d- and f-block Elements: Synthesis, Structural Characterization, and Metal–Metal Interactions of Novel Chromium(III)–Lanthanide(III) Compounds Bridged by Oxalate. **Inorganic Chemistry**, 1998. v. 37, n. 18, p. 4712–4717.

SANTOS, P. R. S. *et al.* Experimental and theoretical investigations of the [Ln(β-dik)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O luminescent complexes. **Journal of Luminescence**, 2020. v. 226.

SCHÄFFER, C. E.; JØRGENSEN, C. K. The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partly covalent bonding. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, 1958. v. 8, p. 143–148.

SHAVALEEV, N M *et al.* Sensitised near-infrared emission from lanthanides using a covalently-attached Pt(II) fragment as an antenna group. **CHEMICAL COMMUNICATIONS**, 2003a. n. 10, p. 1134–1135.

\_\_\_\_\_ *et al.* Sensitized near-infrared emission from complexes of Yb-III, Nd-III and Er-III by energy-transfer from covalently attached Pt-II-based antenna units. **CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL**, nov. 2003b. v. 9, n. 21, p. 5283–5291.

SHAVALEEV, Nail M. *et al.* Syntheses and crystal structures of dinuclear complexes containing d-block and f-block luminophores. Sensitization of NIR luminescence from Yb(III), Nd(III), and Er(III) centers by energy transfer from Re(I)- and Pt(II)-bipyrimidine metal centers. **Inorganic Chemistry**, 2005. v. 44, n. 1, p. 61–72.

SHYICHUK, A. *et al.* Energy transfer upconversion dynamics in YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>. **Journal of Luminescence**, 2016. v. 170, p. 560–570.

SILVA, F. R. G. E.; MALTA, Oscar L. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions. **Journal of Alloys and Compounds**, 1997. v. 250, n. 1–2, p. 427–430.

SILVERSTEIN, R. M. *et al.* **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. Chichester: Wiley, 2005.

SMENTEK, L.; KĘDZIORSKI, A. Efficiency of the energy transfer in lanthanide-organic chelates; spectral overlap integral. **Journal of Luminescence**, 2010. v. 130, n. 7, p. 1154–1159.

SOUZA, A. S. *et al.* On the quenching of trivalent terbium luminescence by ligand low lying triplet state energy and the role of the 7F<sub>5</sub> level: The [Tb(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] case. **Journal of Luminescence**, 2015. v. 167, p. 167–171.

\_\_\_\_\_ *et al.* Highly-sensitive Eu<sup>3+</sup> ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. **Nanoscale**, 2016. v. 8, n. 9, p. 5327–5333.

**STATISTICA**. StatSoft, Inc. Disponível em: <www.statsoft.com>.

STERNHEIMER, R. M.; BLUME, M.; PEIERLS, R. F. Shielding of crystal fields at rare-earth ions. **Physical Review**, 1968. v. 173, n. 2, p. 376–389.

SUBHAN, M. A. *et al.* Simultaneous observation of low temperature 4f–4f and 3d–3d emission spectra in a series of Cr(III)(ox)Ln(III) assembly. **Journal of Luminescence**, 2003. v. 101, n. 4, p. 307–315.

SYKES, D. *et al.* D→f energy transfer in Ir(III)/Eu(III) dyads: Use of a naphthyl spacer as a spatial and energetic “stepping stone”. **Inorganic Chemistry**, 2013. v. 52, n. 18, p. 10500–10511.

TORELLI, S. *et al.* Tuning the Decay Time of Lanthanide-Based Near Infrared Luminescence from Micro- to Milliseconds through d→f Energy Transfer in Discrete Heterobimetallic Complexes. **Chemistry - A European Journal**, 2005. v. 11, n. 11, p. 3228–3242.

VELDE, G. TE *et al.* Chemistry with ADF. **Journal of Computational Chemistry**, 2001. v. 22, n. 9, p. 931–967.

WAMSLEY, P. R.; BRAY, K. L. The effect of pressure on energy transfer in Cr<sup>3+</sup>:Tm<sup>3+</sup>:YAG. **Journal of Luminescence**, 1995. v. 63, n. 1–2, p. 31–39.

WARD, Michael D. Transition-metal sensitised near-infrared luminescence from lanthanides in d-f heteronuclear arrays. **Coordination Chemistry Reviews**, 2007. v. 251, n. 13- 14 SPEC. ISS., p. 1663–1677.

\_\_\_\_\_. Mechanisms of sensitization of lanthanide(III)-based luminescence in transition metal/lanthanide and anthracene/lanthanide dyads. **Coordination Chemistry Reviews**, 2010. v. 254, n. 21–22, p. 2634–2642.

WEI, R. *et al.* Tunable emission and energy transfer in single-phased Ba<sub>9</sub>Lu<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup> for UV W-LEDs. **Journal of Luminescence**, 2018. v. 197, n. November 2017, p. 291–296.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, 1942. v. 10, n. 4, p. 214–217.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. 1. ed. New York: Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1965.

XU, H.-B. *et al.* Conformation Changes and Luminescent Properties of Au-Ln (Ln = Nd, Eu, Er, Yb) Arrays with 5-Ethynyl-2,2'-Bipyridine. **Inorganic Chemistry**, 2008. v. 47, n. 22, p. 10744–10752.

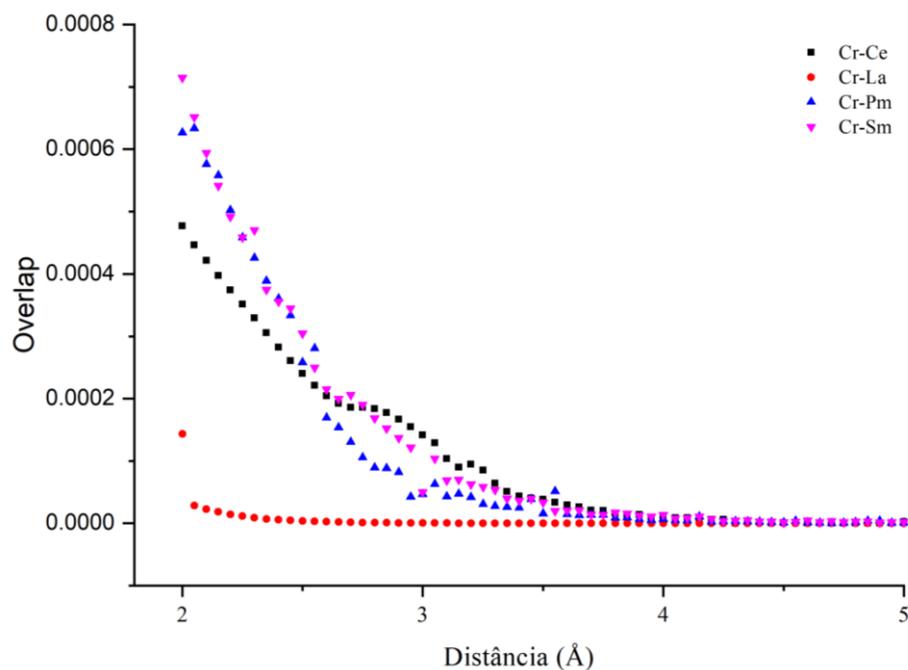
XU, K. *et al.* Amplifying Photoluminescence of Lanthanide-Doped Nanoparticles by Iridium Phosphonate Complex. **ACS Materials Letters**, 6 mar. 2023. v. 5, n. 3, p. 854–861. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmaterialslett.2c01125>>.

\_\_\_\_\_; XIE, X.; ZHENG, L.-M. Iridium-lanthanide complexes: Structures, properties and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, abr. 2022. v. 456, p. 214367. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214367>>.

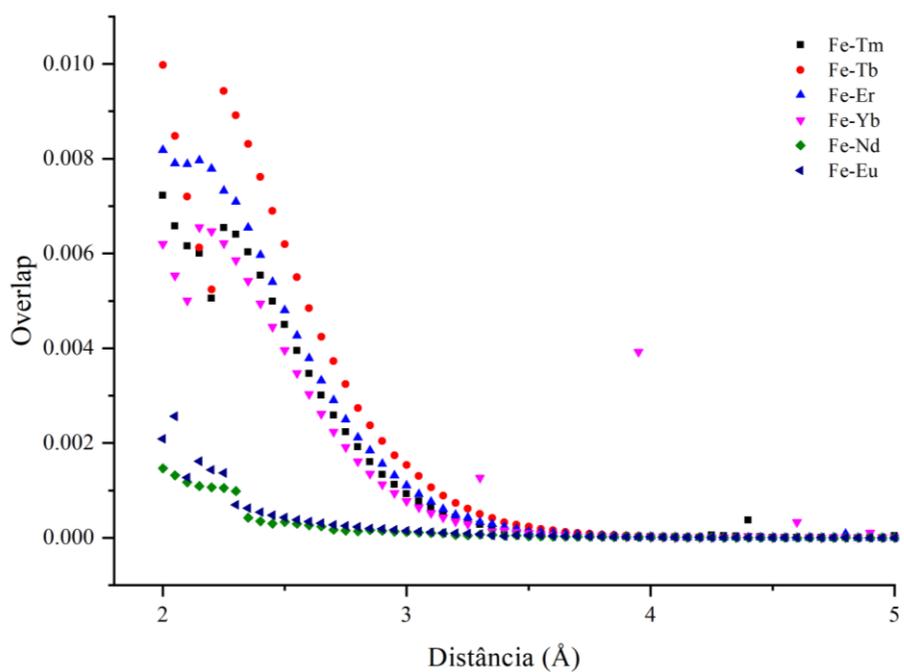
YAN, S. Review—On the Origin of Diminishing Radiative Lifetime of Mn<sup>4+</sup> in Complex Fluoride Phosphors with Temperature. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, 2021. v. 10, n. 8, p. 086005.

ZHANG, H. *et al.* A mini-review on recent progress of new sensitizers for luminescence of lanthanide doped nanomaterials. **Nano Research**, 2020. v. 13, n. 7, p. 1795–1809.

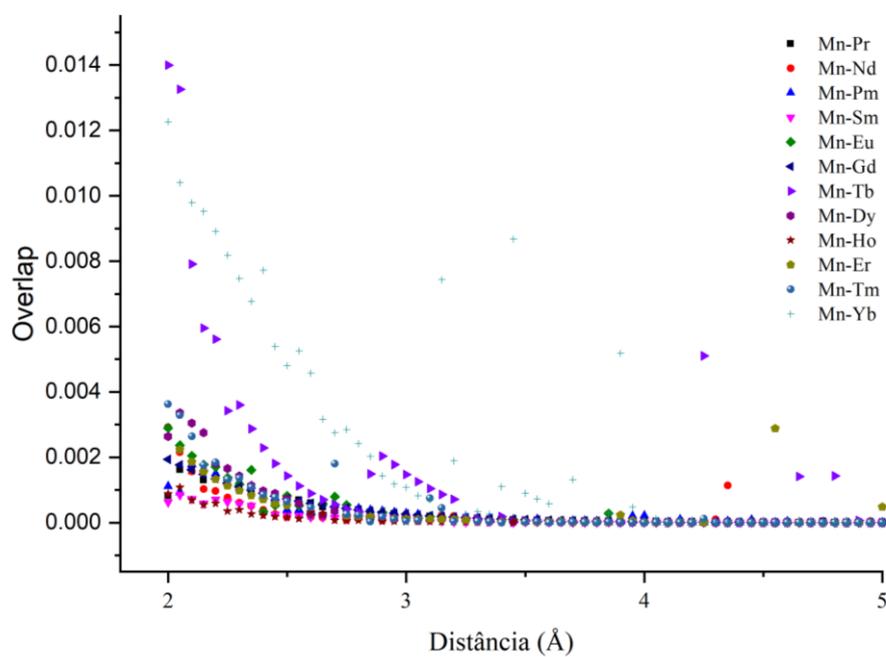
ZUNDU, L.; YIDONG, H. Theoretical analysis of the coupling between 4T<sub>2</sub> and 2E states of the Cr<sup>3+</sup> ion in tunable laser material. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 1992. v. 4, n. 48, p. 9751–9760.

APÊNDICE A – INTEGRAIS DE RECOBRIMENTO  $d-f$ **Figura A1** - Integral de recobrimento orbital entre os íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ln}^{3+}$ .

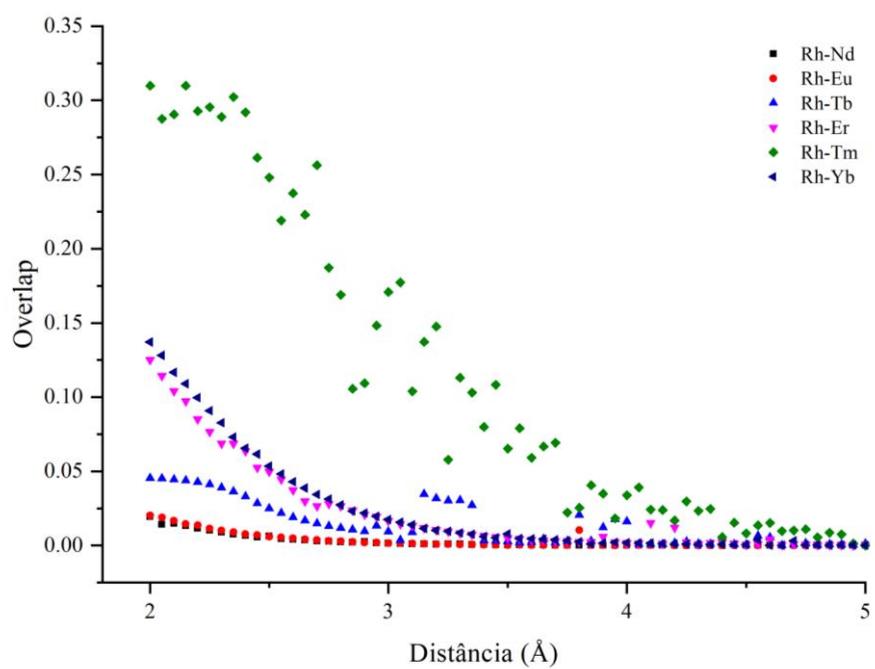
Fonte: Autor (2022).

**Figura A2** - Integral de recobrimento orbital entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ln}^{3+}$ .

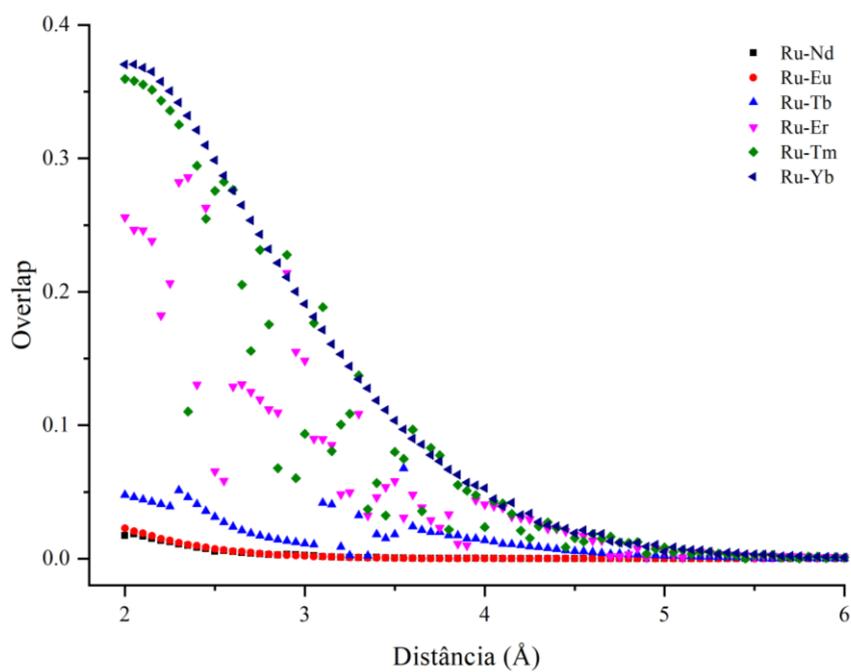
Fonte: Autor (2022).

**Figura A3** - Integral de recobrimento orbital entre os íons  $Mn^{2+}$  e  $Ln^{3+}$ .

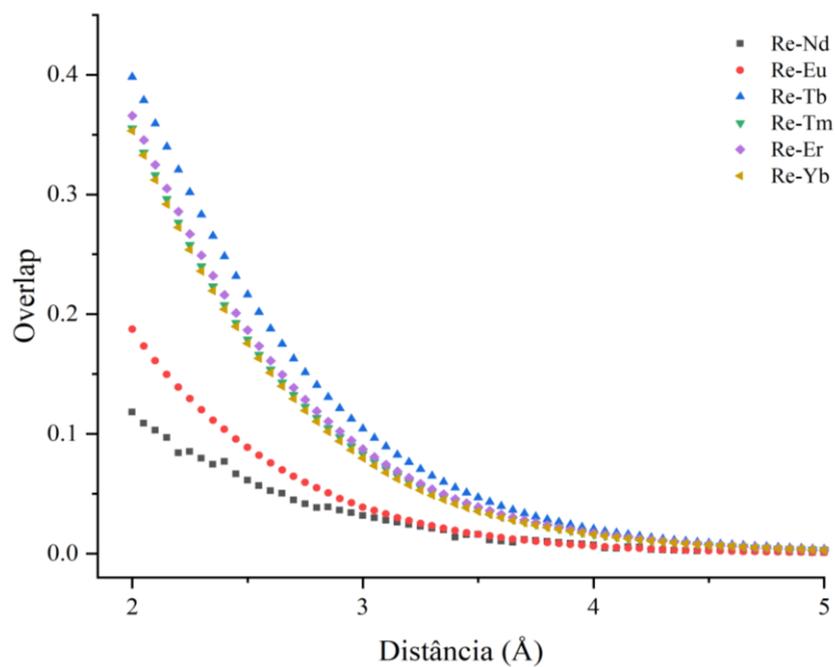
Fonte: Autor (2022). O  $Mn^{2+}$  foi considerado na configuração de alto-spin.

**Figura A4** - Integral de recobrimento orbital entre os íons  $Rh^{2+}$  e  $Ln^{3+}$ .

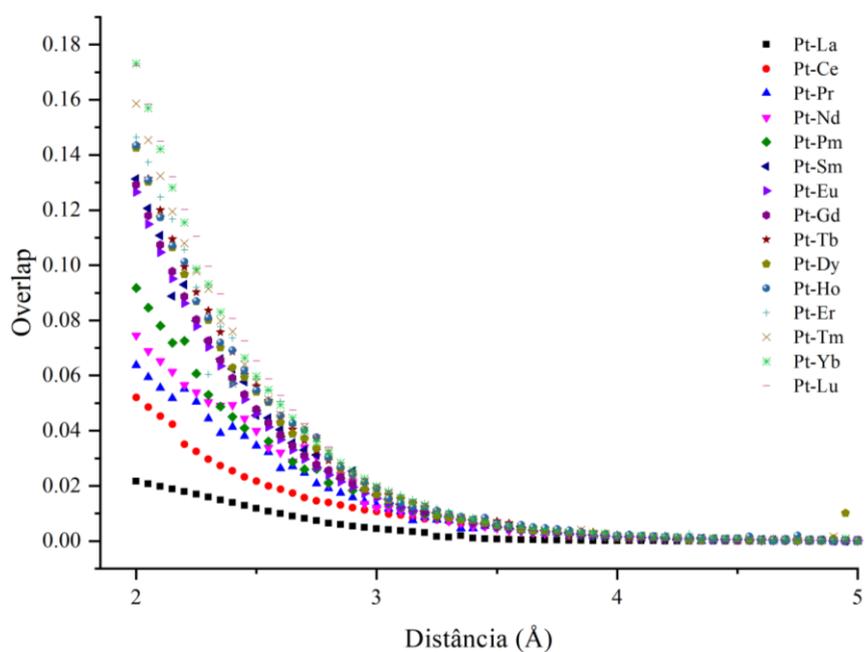
Fonte: Autor (2022).

**Figura A5** - Integral de recobrimento orbital entre os íons  $\text{Ru}^{2+}$  e  $\text{Ln}^{3+}$ .

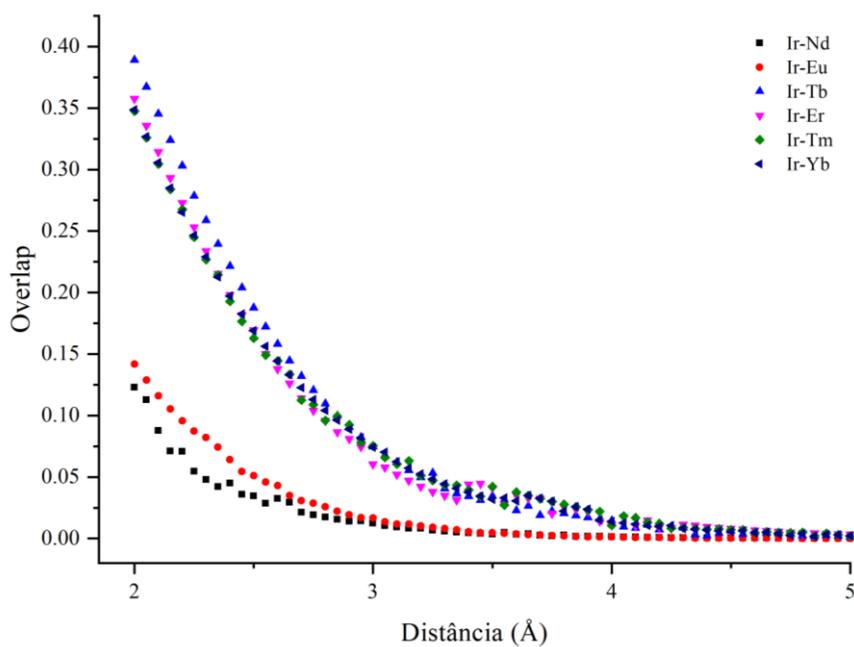
Fonte: Autor (2022).

**Figura A6** - Integral de recobrimento orbital entre os íons  $\text{Re}^{1+}$  e  $\text{Ln}^{3+}$ .

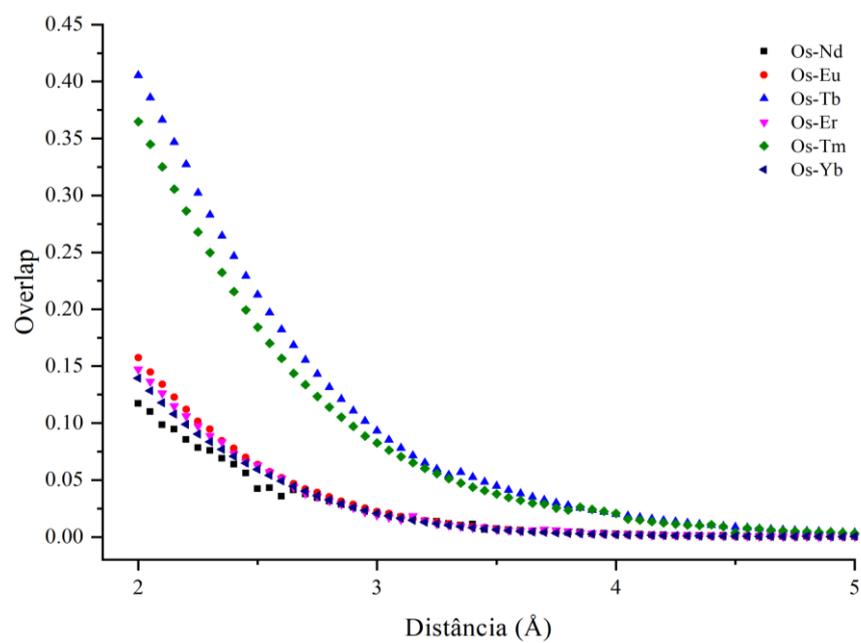
Fonte: Autor (2022).

**Figura A7** - Integral de recobrimento orbital entre os íons  $\text{Pt}^{2+}$  e  $\text{Ln}^{3+}$ .

Fonte: Autor (2022).

**Figura A8** - Integral de recobrimento orbital entre os íons  $\text{Ir}^{3+}$  e  $\text{Ln}^{3+}$ .

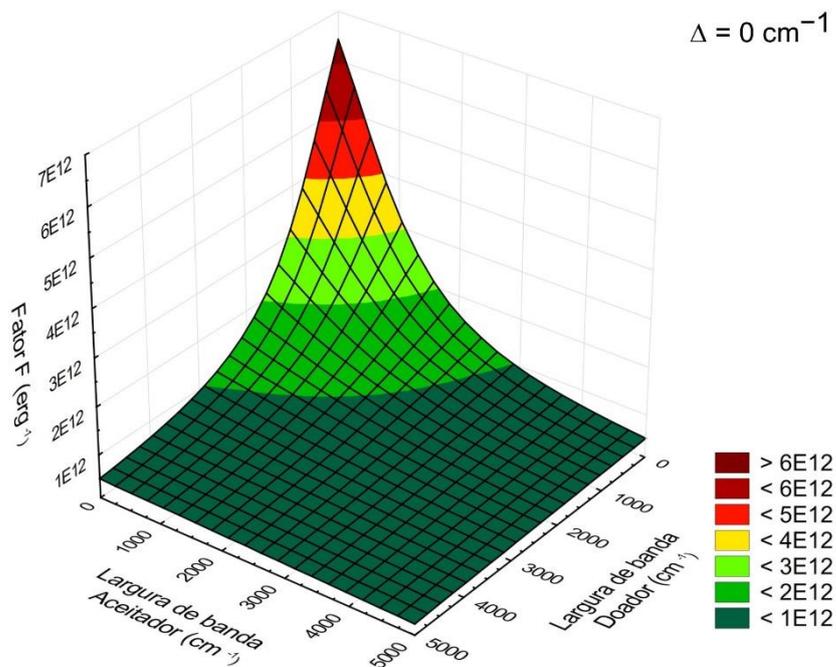
Fonte: Autor (2022).

**Figura A9** - Integral de recobrimento orbital entre os íons  $\text{Os}^{2+}$  e  $\text{Ln}^{3+}$ .

Fonte: Autor (2022).

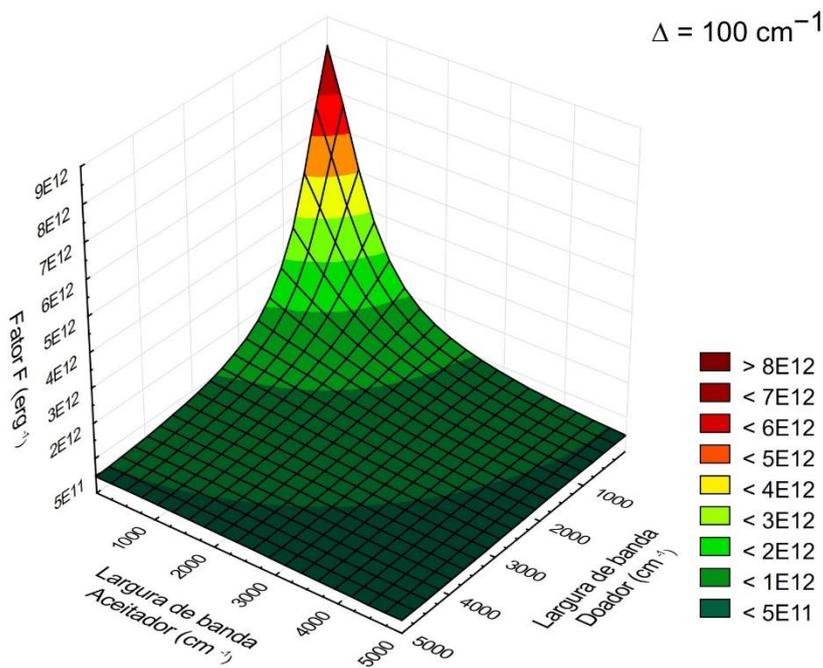
## APÊNDICE B – SIMULAÇÃO FATOR F EM FUNÇÃO DAS LARGURAS DE BANDA E DO GAP DE ENERGIA

**Figura B1** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 0$ .



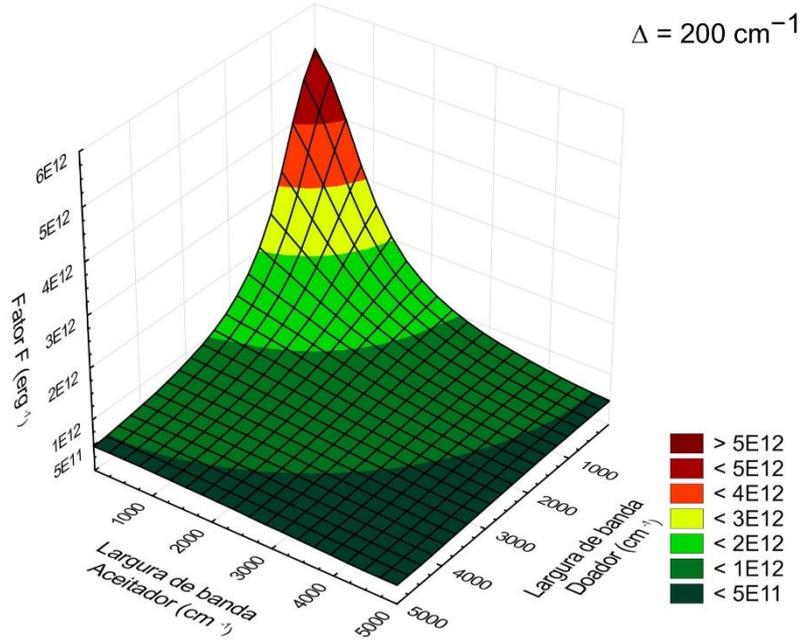
Fonte: Autor (2022).

**Figura B2** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 100 \text{ cm}^{-1}$ .



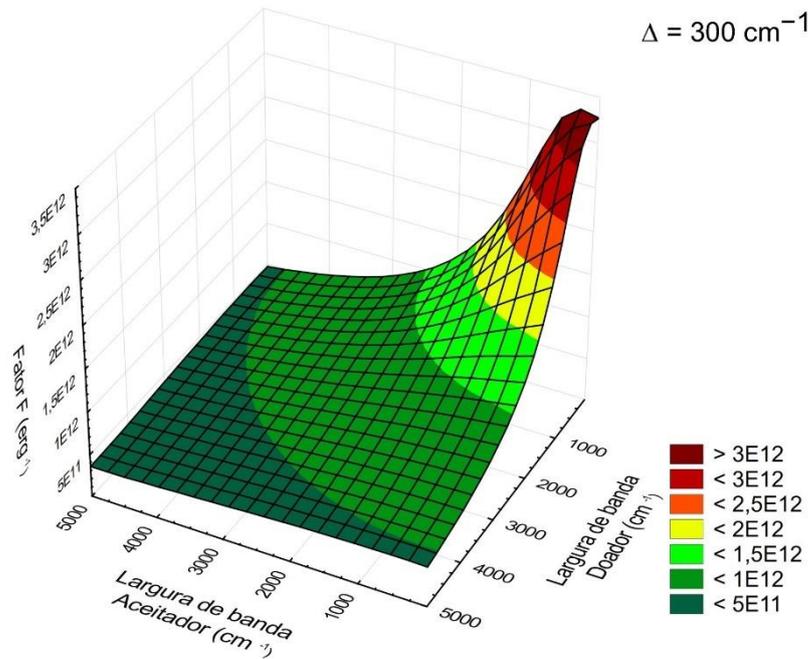
Fonte: Autor (2022).

**Figura B3** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 200 \text{ cm}^{-1}$ .



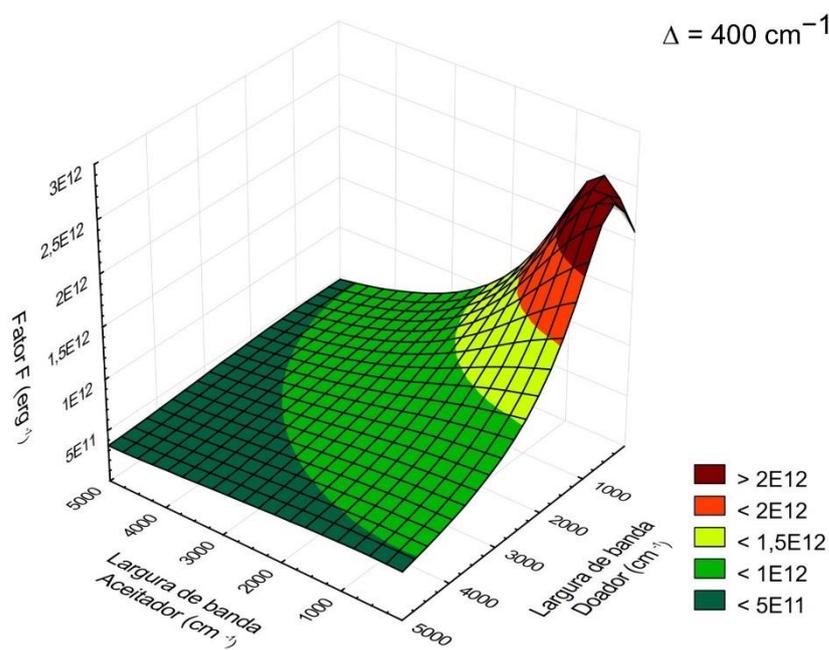
Fonte: Autor (2022).

**Figura B4** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 300 \text{ cm}^{-1}$ .



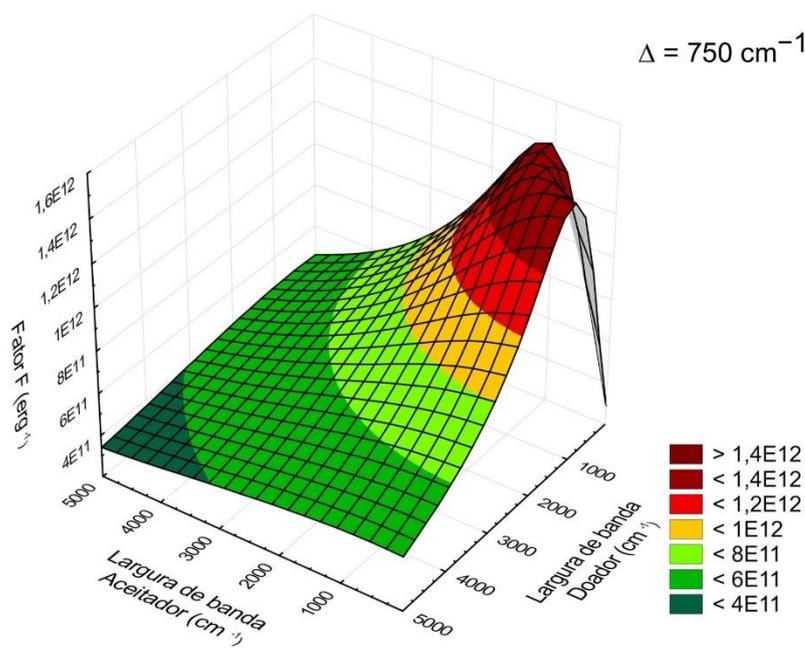
Fonte: Autor (2022).

**Figura B5** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 400 \text{ cm}^{-1}$ .



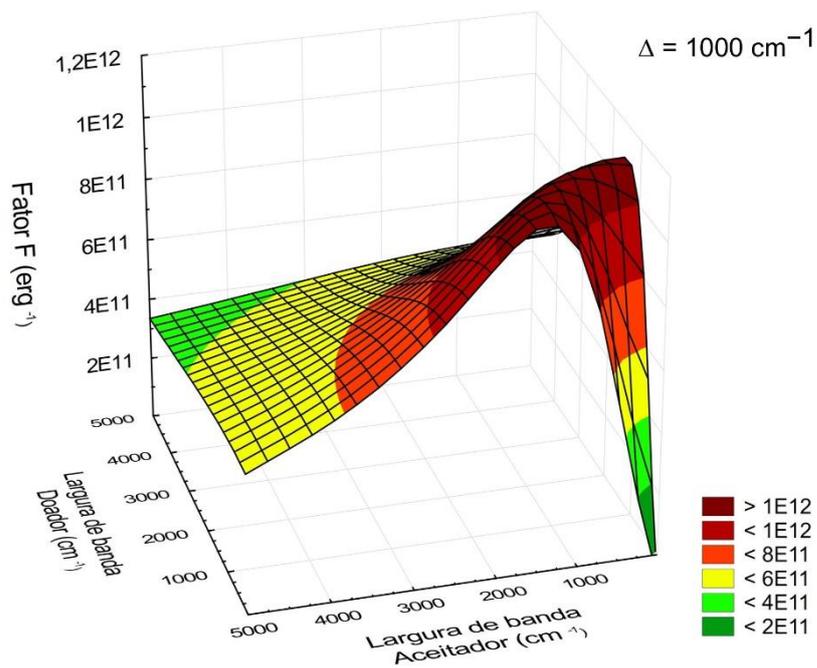
Fonte: Autor (2022).

**Figura B6** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 750 \text{ cm}^{-1}$ .



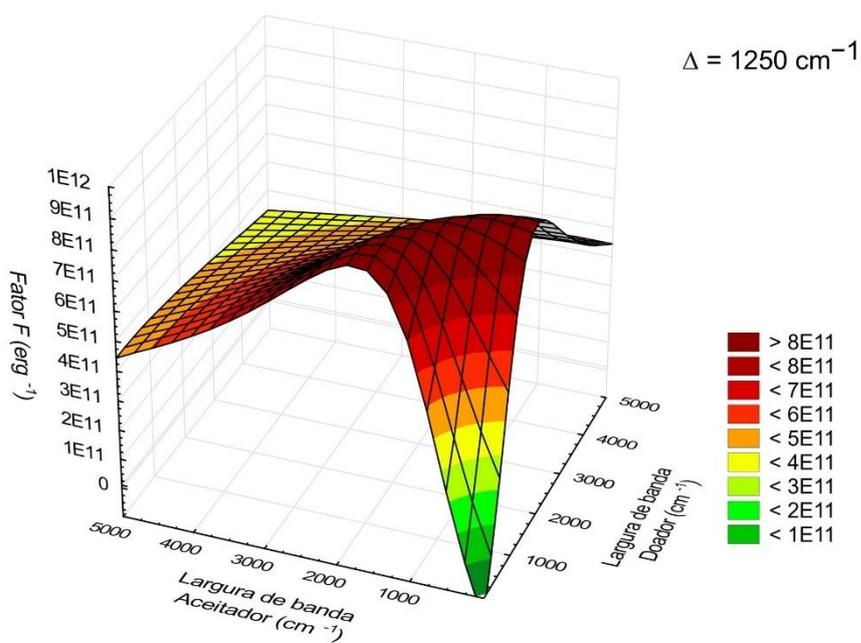
Fonte: Autor (2022).

**Figura B7** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$ .



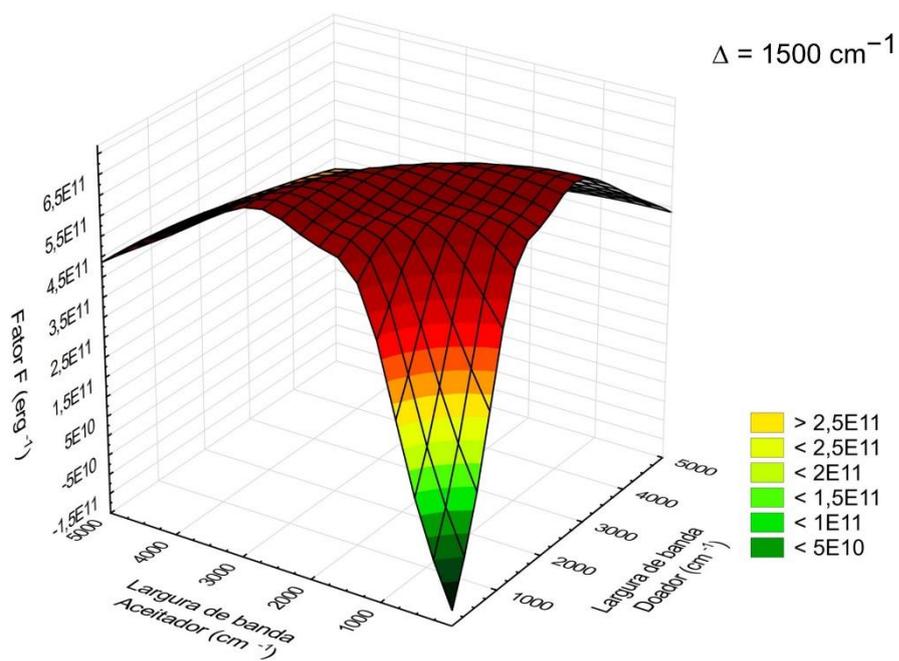
Fonte: Autor (2022).

**Figura B8** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 1250 \text{ cm}^{-1}$ .



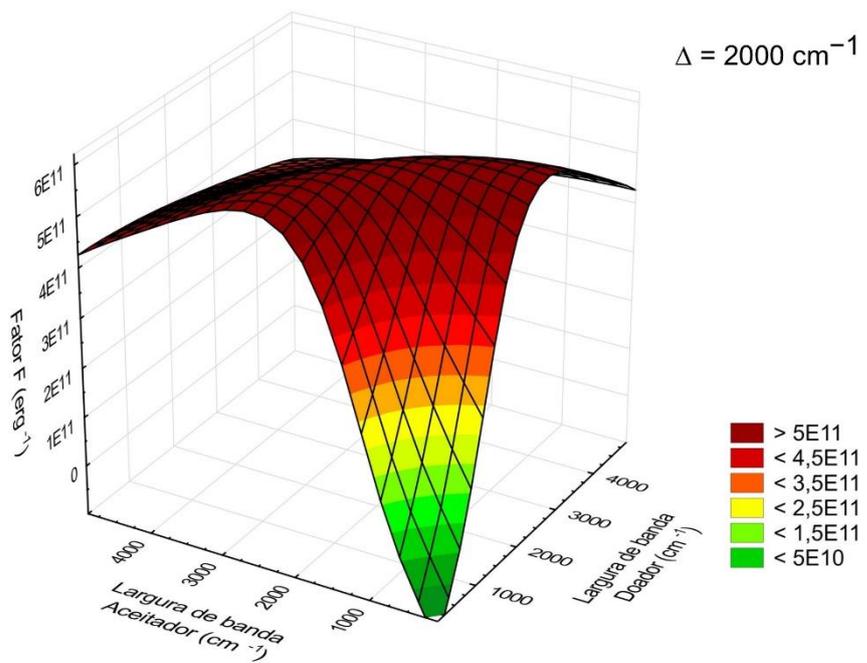
Fonte: Autor (2022).

**Figura B9** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 1500 \text{ cm}^{-1}$ .



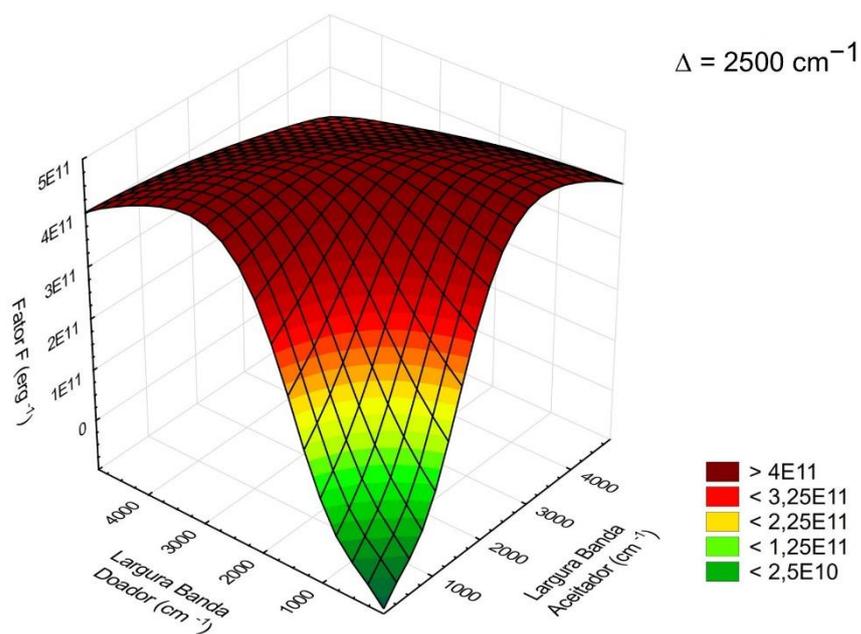
Fonte: Autor (2022).

**Figura B10** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 2000 \text{ cm}^{-1}$ .



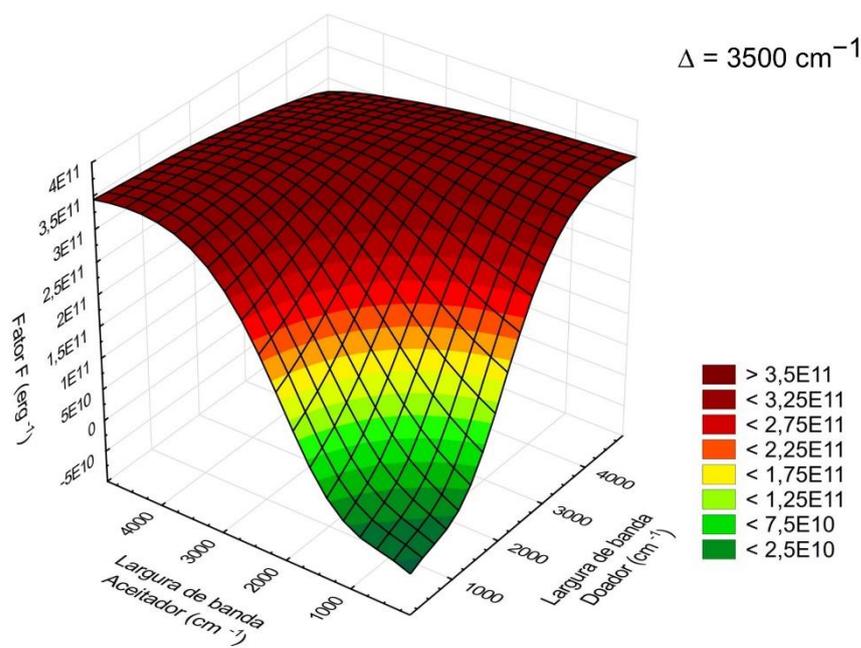
Fonte: Autor (2022).

**Figura B11** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 2500 \text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Autor (2022).

**Figura B12** – Fator F em função das larguras de banda do doador e aceitador -  $\Delta = 3500 \text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Autor (2022).

**APÊNDICE C – DADOS DOS SISTEMAS USADOS NOS CÁLCULOS DAS TAXAS  
DE TE**

**Tabela C1** - Dados dos íons aceitador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e doador ( $\text{Eu}^{3+}$ ) para o complexo  $[\text{CrEu}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ .

| Íon  | Estado inicial      | Estado final | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ \mathbf{U}^{(2)}\  \rangle^2$ <sup>a</sup> | $\langle \ \mathbf{U}^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ \mathbf{U}^{(6)}\  \rangle^2$ | $\tau$ (ms) | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |
|--|---------------------|--------------|------------------------------|-------------------------------|---|--|--|-------------|--|
| $\text{Cr}^{3+}$   | ${}^2E_g$<br>(G=4)  | ${}^4A_{2g}$ | 13418                        | 236                           | -   | -  | -  | 0,29        | $1,3 \times 10^{-38}$                        |
|  | ${}^2T_g$<br>(G=6)  |              | 14140                        | 390                           | -   | -  | -  |             |  |
|  | ${}^2E_g + {}^2T_g$ | ${}^4A_{2g}$ | 13927                        | 898                           | -   | -  | -  |             |  |
| $\text{Eu}^{3+}$   |                     | ${}^7F_2$    | 16166                        | 64                            | 0,0032  | 0  | 0  | -           | -  |
|  | ${}^5D_0$ (J=0)     | ${}^7F_4$    | 14400                        | 212                           | 0   | 0,0023                                   | 0  | -           | -  |
|  |                     | ${}^7F_6$    | 12386                        | 212                           | 0   | 0  | 0,0002                                   | -           | -  |
| <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>b</sup></b><br>em $10^{-20} \text{ cm}^2$ |                     |              |                              |                               | <b><math>\Omega_2</math></b>                          | <b><math>\Omega_4</math></b>             | <b><math>\Omega_6</math></b>             |             |  |
|  |                     |              |                              |                               | 0,269   | 0,222                                    | 0,353                                    |             |  |

a)  $\langle \|\mathbf{U}^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado por Carnall (1978).

b) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 176855 (CANTUEL; BERNARDINELLI; *et al.*, 2002).

FONTE: O Autor (2022).

**Tabela C2** - Dados dos íons doador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Nd}^{3+}$ ) para o complexo  $[\text{CrNd}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ .

| Íon   | Estado inicial           | Estado final  | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ U^{(2)}\  \rangle^2$ | $\langle \ U^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ U^{(6)}\  \rangle^2$ | $\tau$ (ms) | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |
|---|--------------------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------|--|
| $\text{Cr}^{3+}$  | ${}^2E_g$<br>(G=4)       | ${}^4A_{2g}$  | 13324                        | 311                           | -                               | -                               | -                               | 0,29        | $1,4 \times 10^{-38}$                        |
|   |                          | ${}^4F_{5/2}$ | 12474                        | 226                           | 0,0006                          | 0,2337                          | 0,3983                          | -           | -  |
| $\text{Nd}^{3+}$  | ${}^4I_{9/2}$<br>(J=9/2) | ${}^2H_{9/2}$ | 12474                        | 226                           | 0,0095                          | 0,0082                          | 0,1195                          | -           | -  |
|   |                          | ${}^4F_{7/2}$ | 13389                        | 354                           | 0,0011                          | 0,0406                          | 0,4272                          | -           | -  |
|   |                          | ${}^4S_{3/2}$ | 13389                        | 354                           | 0                               | 0,025                           | 0,2347                          | -           | -  |
| <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>b</sup></b><br>em $10^{-20} \text{cm}^2$ |                          |               |                              |                               | $\Omega_2$                      | $\Omega_4$                      | $\Omega_6$                      |             |  |
|   |                          |               |                              |                               | 1,4427                          | 0,8233                          | 1,2027                          |             |  |

a)  $\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado por Carnall (1978).

b) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 220050 (IMBERT, Daniel *et al.*, 2003; TORELLI *et al.*, 2005).

FONTE: O Autor (2022).

**Tabela C3** - Dados dos íons doador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) para o complexo  $[\text{CrYb}(\text{L}^1)_3]^{6+}$ .

| Íon   | Estado inicial           | Estado final  | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ U^{(2)}\  \rangle^2$ | $\langle \ U^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ U^{(6)}\  \rangle^2$ | $\tau$ (ms) | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |
|---|--------------------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------|--|
| $\text{Cr}^{3+}$  | ${}^2E_g$<br>(G=4)       | ${}^4A_{2g}$  | 13324                        | 311                           | -                               | -                               | -                               | 0,29        | $1,4 \times 10^{-38}$                        |
|   |                          | ${}^2F_{7/2}$ | 10265                        | 247                           | 0,1224                          | 0,408                           | 0,857                           | -           | -  |
| $\text{Yb}^{3+}$  | ${}^2F_{7/2}$<br>(J=7/2) | ${}^2F_{5/2}$ | 10265                        | 247                           | 0,1224                          | 0,408                           | 0,857                           | -           | -  |
|   |                          |               |                              |                               |                                 |                                 |                                 |             |  |
| <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>b</sup></b><br>em $10^{-20} \text{cm}^2$ |                          |               |                              |                               | $\Omega_2$                      | $\Omega_4$                      | $\Omega_6$                      |             |  |
|   |                          |               |                              |                               | 0,0724                          | 0,0674                          | 0,1018                          |             |  |

a)  $\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado por (REISFELD; JØRGENSEN, 1977, p. 162).

b) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 220051 (IMBERT, Daniel *et al.*, 2003; TORELLI *et al.*, 2005).

FONTE: O Autor (2022).

**Tabela C4** - Dados dos íons doador ( $\text{Ru}^{2+}$ ) e aceitador ( $\text{Nd}^{3+}$ ) para o complexo  $[\text{RuNd}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ .

| Íon              | Estado inicial          | Estado final   | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ )  | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ \mathbf{U}^{(2)}\  \rangle^2$ <sup>a</sup> | $\langle \ \mathbf{U}^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ \mathbf{U}^{(6)}\  \rangle^2$ | $\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |   |
|------------------|-------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|---|--|--|--------------------------|--|---|
| $\text{Ru}^{2+}$ | <sup>3</sup> MLCT (G=3) | <sup>1</sup> A   | 14136                         | 2867                          | -   | -  | -  | 0,86                     | $4 \times 10^{-36}$                          |   |
|                  |                         | <sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>  | 12474                         | 226                           | 0,0006  | 0,2337                                   | 0,3983                                   | -                        | -  |   |
|                  |                         | <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>  | 12474                         | 226                           | 0,0095  | 0,0082                                   | 0,1195                                   | -                        | -  |   |
|                  |                         | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> (J=9/2)  | <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> | 13389                         | 354   | 0,0011                                   | 0,0406                                   | 0,4272                   | -  | - |
|                  |                         |  | <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> | 13389                         | 354   | 0  | 0,025                                    | 0,2347                   | -  | - |
| $\text{Nd}^{3+}$ |                         | <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>  | 14664                         | 354                           | 0,0009  | 0,0092                                   | 0,0406                                   | -                        | -  |   |
|                  |                         | <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub>  | 15870                         | 354                           | 0   | 0,0027                                   | 0,0104                                   | -                        | -  |   |
|                  |                         | <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>b</sup> em <math>10^{-20} \text{ cm}^2</math></b> |                               |                               |   | $\Omega_2$                               | $\Omega_4$                               | $\Omega_6$               |  |   |
|                  |                         |  |                               | 1,4427                        | 0,8233  | 1,2027                                   |  |                          |  |   |

a)  $\langle \|\mathbf{U}^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado por Carnall (1978).

b) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 220050 (IMBERT, Daniel *et al.*, 2003; TORELLI *et al.*, 2005).

FONTE: O Autor (2022).

**Tabela C5** - Dados dos íons doador ( $\text{Ru}^{2+}$ ) e aceitador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) para o complexo  $[\text{RuYb}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ .

| Íon  | Estado inicial          | Estado final                          | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ )  | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ \mathbf{U}^{(2)}\  \rangle^2$ <sup>a</sup> | $\langle \ \mathbf{U}^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ \mathbf{U}^{(6)}\  \rangle^2$ | $\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |
|--|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|--|--|--------------------------|--|
| $\text{Ru}^{2+}$   | <sup>3</sup> MLCT (G=3) | <sup>1</sup> A                        | 14136                         | 2867                          | -   | -  | -  | 0,86                     | $4 \times 10^{-36}$                          |
|  |                         | <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> (J=7/2) | <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> | 10265                         | 247   | 0,1224                                   | 0,408                                    | 0,857                    | -  |
| <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>a</sup> em <math>10^{-20} \text{ cm}^2</math></b> |                         |                                       |                               | $\Omega_2$                    | $\Omega_4$  | $\Omega_6$                               |  |                          |  |
|  |                         |                                       |                               | 0,0724                        | 0,0674  | 0,1018                                   |  |                          |  |

a)  $\langle \|\mathbf{U}^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado por (REISFELD; JØRGENSEN, 1977, p. 162).

b) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 220051 (IMBERT, Daniel *et al.*, 2003; TORELLI *et al.*, 2005).

FONTE: O Autor (2022).

**Tabela C6** - Dados dos íons doador ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para o complexo  $[\text{FeEu}(\text{L}^1)_3]^{5+}$ .

| Íon  | Estado inicial   | Estado final    | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ U^{(2)}\  \rangle^2$ <sup>a</sup> | $\langle \ U^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ U^{(6)}\  \rangle^2$ | Área              | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |
|--|------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|--|
| $\text{Fe}^{2+}$   | $^1A_1$<br>(G=1) | $^1\text{MLCT}$ | 19400                        | 4238                          | -  | -                               | -                               | $2,4 \times 10^7$ | $9 \times 10^{-36}$                          |
|  |                  | $^7F_0$         | 17279                        | 100                           | 0,0032                                       | 0                               | 0                               | -                 | -  |
| $\text{Eu}^{3+}$   | $^5D_0$<br>(J=0) | $^7F_2$         | 16211                        | 195                           | 0,0032                                       | 0                               | 0                               | -                 | -  |
|  |                  | $^7F_4$         | 14468                        | 90                            | 0  | 0,0023                          | 0                               | -                 | -  |
|  | $^5D_1$<br>(J=1) | $^7F_1$         | 18655 <sup>b</sup>           | 200 <sup>b</sup>              | 0,0025                                       | 0                               | 0                               | -                 | -  |
| <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>c</sup></b><br>em $10^{-20} \text{ cm}^2$ |                  |                 |                              |                               | $\Omega_2$                                   | $\Omega_4$                      | $\Omega_6$                      |                   |  |
|  |                  |                 |                              |                               | 0,2927                                       | 0,2528                          | 0,3978                          |                   |  |

a)  $\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado por Carnall (1978).

b) Baricentro calculado de Carnall (1978). Largura de banda atribuída para o estado.

c) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 1947455 (LATHION *et al.*, 2020).

FONTE: O Autor (2022).

**Tabela C7** - Dados dos íons doador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) para o sistema  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$ .

| Íon  | Estado inicial         | Estado final | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ U^{(2)}\  \rangle^2$ <sup>a</sup> | $\langle \ U^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ U^{(6)}\  \rangle^2$ | $\tau$ (ms) | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |
|--|------------------------|--------------|------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-------------|--|
| $\text{Cr}^{3+}$   | $^2E_g$<br>(G=4)       | $^4A_{2g}$   | 12950                        | 357                           | -  | -                               | -                               | 0,66        | $7 \times 10^{-39}$                          |
| $\text{Yb}^{3+}$   | $^2F_{7/2}$<br>(J=7/2) | $^2F_{5/2}$  | 10200                        | 542                           | 0,1224                                       | 0,408                           | 0,857                           | -           | -  |
| <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>b</sup></b><br>em $10^{-20} \text{ cm}^2$ |                        |              |                              |                               | $\Omega_2$                                   | $\Omega_4$                      | $\Omega_6$                      |             |  |
|  |                        |              |                              |                               | 0,0043                                       | 0,0896                          | 0,1337                          |             |  |

a)  $\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| U^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado (REISFELD; JØRGENSEN, 1977, p. 162).

b) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 2003420 (KALMBACH *et al.*, 2020a).

FONTE: O Autor (2022).

**Tabela C8** - Dados dos íons doador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Nd}^{3+}$ ) para o complexo  $[\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Nd}]^{\text{a}}$ .

| Íon   | Estado inicial           | Estado final  | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ \mathbf{U}^{(2)}\  \rangle^{2^b}$ | $\langle \ \mathbf{U}^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ \mathbf{U}^{(6)}\  \rangle^2$ | $\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |
|---|--------------------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|--|--|--|--------------------------|--|
| $\text{Cr}^{3+}$  | ${}^2E_g$<br>(G=4)       | ${}^4A_2$     | 12096                        | 867                           | -  | -  | -  | 1,3                      | $4,3 \times 10^{-36}$                        |
|   |                          | ${}^4F_{3/2}$ | 11415                        | 226                           | 0  | 0,2283                                   | 0,0554                                   | -                        | -  |
|   |                          | ${}^4F_{5/2}$ | 12557                        | 299                           | 0,0006                                       | 0,2337                                   | 0,3983                                   | -                        | -  |
| $\text{Nd}^{3+}$  | ${}^4I_{9/2}$<br>(J=9/2) | ${}^2H_{9/2}$ | 12557                        | 299                           | 0,0095                                       | 0,0082                                   | 0,1195                                   | -                        | -  |
|   |                          | ${}^4F_{7/2}$ | 13533                        | 371                           | 0,0011                                       | 0,0406                                   | 0,4272                                   | -                        | -  |
|   |                          | ${}^4S_{3/2}$ | 13533                        | 371                           | 0  | 0,025                                    | 0,2347                                   | -                        | -  |
| <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>c</sup><br/>em <math>10^{-20} \text{cm}^2</math></b> |                          |               |                              |                               | $\Omega_2$                                   | $\Omega_4$                               | $\Omega_6$                               |                          |  |
|   |                          |               |                              |                               | 0,4897                                       | 6,0087                                   | 9,4157                                   |                          |  |

a) Representação abreviada do complexo  $\{[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_{\infty}\}$ .

b)  $\langle \|\mathbf{U}^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado por Carnall (1978).

c) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 660907 (LAZARIDES; DAVIES; *et al.*, 2007).

FONTE: O Autor (2022).

**Tabela C9** - Dados dos íons doador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) para o complexo  $[\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Yb}]^{\text{a}}$ .

| Íon   | Estado inicial           | Estado final  | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ \mathbf{U}^{(2)}\  \rangle^{2^b}$ | $\langle \ \mathbf{U}^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ \mathbf{U}^{(6)}\  \rangle^2$ | $\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |
|---|--------------------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|--|--|--|--------------------------|--|
| $\text{Cr}^{3+}$  | ${}^2E_g$<br>(G=4)       | ${}^4A_2$     | 12096                        | 867                           | -  | -  | -  | 1,3                      | $4,3 \times 10^{-36}$                        |
| $\text{Yb}^{3+}$  | ${}^2F_{7/2}$<br>(J=7/2) | ${}^2F_{5/2}$ | 10450                        | 658                           | 0,1224                                       | 0,408                                    | 0,857                                    | -                        | -  |
| <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>c</sup><br/>em <math>10^{-20} \text{cm}^2</math></b> |                          |               |                              |                               | $\Omega_2$                                   | $\Omega_4$                               | $\Omega_6$                               |                          |  |
|   |                          |               |                              |                               | 0,0081                                       | 0,1036                                   | 0,1763                                   |                          |  |

a) Representação abreviada do complexo  $\{[\text{Cr}(\text{CN})_4(\mu\text{-CN})_2\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dmf})_4]_{\infty}\}$ .

b)  $\langle \|\mathbf{U}^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado por (REISFELD; JØRGENSEN, 1977, p. 162).

c) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 175802 (FIGUEROLA; DIAZ; RIBAS; TANGOULIS; GRANELL; LLORET; MAHÍA; *et al.*, 2003).

FONTE: O Autor (2022).

**Tabela C10** - Dados dos íons doador ( $\text{Co}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Nd}^{3+}$ ) para o complexo  $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Nd}]^{\text{a}}$ .

| Íon   | Estado inicial           | Estado final  | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ \mathbf{U}^{(2)}\  \rangle^2$ <sup>b</sup> | $\langle \ \mathbf{U}^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ \mathbf{U}^{(6)}\  \rangle^2$ | $\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |
|---|--------------------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|---|--|--|--------------------------|--|
| $\text{Co}^{3+}$  | ${}^3T_{1g}$<br>(G=9)    | ${}^1A_{1g}$  | 14123                        | 3558                          | -   | -  | -  | 0,63                     | $5,6 \times 10^{-36}$                        |
|   |                          | ${}^4F_{3/2}$ | 11415                        | 226                           | 0   | 0,2283                                   | 0,0554                                   | -                        | -  |
|   |                          | ${}^4F_{5/2}$ | 12557                        | 299                           | 0,0006  | 0,2337                                   | 0,3983                                   | -                        | -  |
| $\text{Nd}^{3+}$  | ${}^4I_{9/2}$<br>(J=9/2) | ${}^2H_{9/2}$ | 12557                        | 299                           | 0,0095  | 0,0082                                   | 0,1195                                   | -                        | -  |
|   |                          | ${}^4F_{7/2}$ | 13533                        | 371                           | 0,0011  | 0,0406                                   | 0,4272                                   | -                        | -  |
|   |                          | ${}^4S_{3/2}$ | 13533                        | 371                           | 0   | 0,025                                    | 0,2347                                   | -                        | -  |
| <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>c</sup><br/>em <math>10^{-20} \text{cm}^2</math></b> |                          |               |                              |                               | $\Omega_2$  | $\Omega_4$                               | $\Omega_6$                               |                          |  |
|   |                          |               |                              |                               | 0,4897  | 6,0087                                   | 9,4157                                   |                          |  |

a) Representação abreviada do complexo  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\mu\text{-CN})\text{Nd}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$

b)  $\langle \|\mathbf{U}^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado por Carnall (1978).

c) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 660907 (LAZARIDES; DAVIES; *et al.*, 2007).

FONTE: O Autor (2022).

**Tabela C11** - Dados dos íons doador ( $\text{Co}^{3+}$ ) e aceitador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) para o complexo  $[\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Yb}]^{\text{a}}$ .

| Íon   | Estado inicial           | Estado final  | Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\langle \ \mathbf{U}^{(2)}\  \rangle^2$ <sup>b</sup> | $\langle \ \mathbf{U}^{(4)}\  \rangle^2$ | $\langle \ \mathbf{U}^{(6)}\  \rangle^2$ | $\tau$ (ms) | $S_d^M$ ( $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ ) |
|---|--------------------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|---|--|--|-------------|--|
| $\text{Co}^{3+}$  | ${}^3T_{1g}$<br>(G=9)    | ${}^1A_{1g}$  | 14123                        | 3558                          | -   | -  | -  | 0,63        | $5,6 \times 10^{-36}$                        |
|   |                          | ${}^2F_{7/2}$ | 10450                        | 658                           | 0,1224  | 0,408                                    | 0,857                                    | -           | -  |
| $\text{Yb}^{3+}$  | ${}^2F_{7/2}$<br>(J=7/2) | ${}^2F_{5/2}$ | 10450                        | 658                           | 0,1224  | 0,408                                    | 0,857                                    | -           | -  |
| <b>Parâmetros de intensidade (DEF)<sup>c</sup><br/>em <math>10^{-20} \text{cm}^2</math></b> |                          |               |                              |                               | $\Omega_2$  | $\Omega_4$                               | $\Omega_6$                               |             |  |
|   |                          |               |                              |                               | 0,0081  | 0,1036                                   | 0,1763                                   |             |  |

a) Representação abreviada do complexo  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\mu\text{-CN})\text{Yb}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

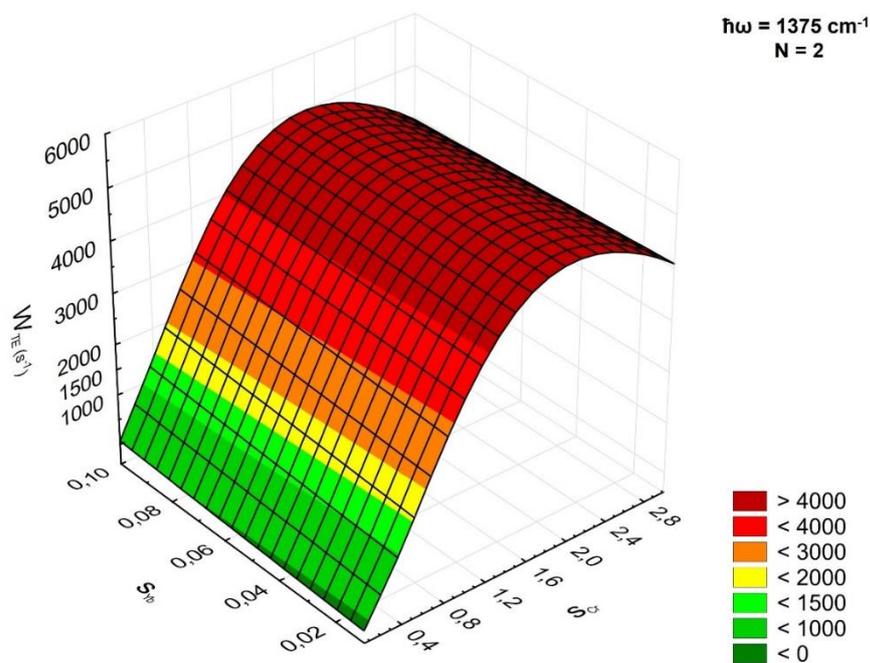
b)  $\langle \|\mathbf{U}^{(\lambda)}\| \rangle^2$  com  $\lambda = 2, 4, 6$ , representa o elemento de matriz reduzido  $\langle \psi' J' \| \mathbf{U}^{(\lambda)} \| \psi J \rangle^2$  dado por (REISFELD; JØRGENSEN, 1977, p. 162).

c) Calculados a partir da estrutura cristalográfica ID CCDC: 175802 (FIGUEROLA; DIAZ; RIBAS; TANGOULIS; GRANELL; LLORET; MAHÍA; *et al.*, 2003).

FONTE: O Autor (2022).

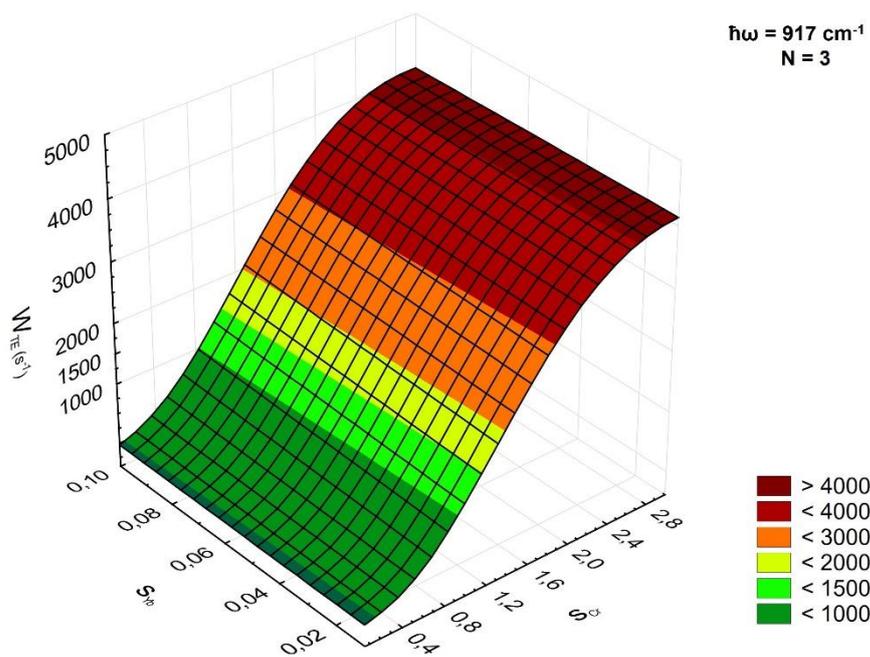
APÊNDICE D – TAXAS TE ASSISTIDA POR FÔNON DO COMPLEXO  
 $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$

**Figura D1** – Taxas de TE para o complexo  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$  em função dos fatores de Huang-Rhys ( $s_{\text{Yb}}$  e  $s_{\text{Cr}}$ ) e da energia de fônons ( $\hbar\omega = 1375 \text{ cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

**Figura D2** – Taxas de TE para o complexo  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$  em função dos fatores de Huang-Rhys ( $s_{\text{Yb}}$  e  $s_{\text{Cr}}$ ) e da energia de fônons ( $\hbar\omega = 917 \text{ cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

## ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO



Article

# Modeling the Eu(III)-to-Cr(III) Energy Transfer Rates in Luminescent Bimetallic Complexes

Jorge A. A. Coelho <sup>1</sup>, Renaldo T. Moura, Jr. <sup>2,3</sup>, Ricardo L. Longo <sup>1</sup>, Oscar L. Malta <sup>1,\*</sup> and Albano N. Carneiro Neto <sup>4,\*</sup> 

<sup>1</sup> Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Recife 50740-560, Brazil

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Southern Methodist University, Dallas, TX 75275-0314, USA

<sup>3</sup> Department of Chemistry and Physics, Federal University of Paraíba, Areia 58397-000, Brazil

<sup>4</sup> Physics Department and CICECO—Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

\* Correspondence: oscar.malta@ufpe.br (O.L.M.); albanoneto@ua.pt (A.N.C.N.)

**Abstract:** There is a growing interest in alternatives to lanthanide ion (Ln(III))-based luminescence sensitizing chromophores for in vivo applications, mainly in optical biological windows. Transition metals (M) are relevant candidates as chromophores as they have high absorption rates and emission bands covering a wide range of visible to near-infrared spectrum. However, despite the importance of theoretical models for the design of M–Ln(III) complexes, few contributions have devoted efforts to elucidating the energy transfer (ET) processes between M and Ln(III) ions. In this context, we adapted the intramolecular energy transfer (IET) to calculate, for the first time, the energy transfer rates for M–Ln(III) complexes. A new model was proposed that considers the assistance of phonons in the calculation of ET rates. As an example, the proposed model can estimate the ET rates between Eu(III) and Cr(III) ions in the [CrEuL<sub>3</sub>]<sup>6+</sup> complex (where L = 2-[6-[N,N-diethylcarboxamido]pyridin-2-yl]-1,1'-dimethyl-5,5'-methylene-2'-(5-methylpyridin-2-yl)bis [1H-benzimidazole]). The calculated rates (930–1200 s<sup>-1</sup>) are in excellent agreement with the experimentally available data (750–1200 s<sup>-1</sup>) when a phonon-assisted energy transfer process is considered. Thus, this proposed model can be useful to predict and explain photophysical properties driven by the energy transfer between Ln(III) ions and transition metals.

**Keywords:** energy transfer; lanthanide; transition metal; phonon-assisted process; theoretical calculations; heterometallic complexes



**Citation:** Coelho, J.A.A.; Moura, R.T., Jr.; Longo, R.L.; Malta, O.L.; Carneiro Neto, A.N. Modeling the Eu(III)-to-Cr(III) Energy Transfer Rates in Luminescent Bimetallic Complexes. *Inorganics* **2023**, *11*, 38. <https://doi.org/10.3390/inorganics11010038>

Academic Editor: Valentina Utochnikova

Received: 11 November 2022

Revised: 6 January 2023

Accepted: 9 January 2023

Published: 10 January 2023



**Copyright:** © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Lanthanide-based compounds are well established in having a wide range of applications, such as in lighting devices [1,2], medicine and bioimaging [3–8], and optical/temperature sensors [9–12]. However, there is also a great interest in alternative chromophores for lanthanide ion (Ln(III))-based luminescence sensitization for near-infrared applications, mainly in biological optical windows [13–15]. Transition metals (M) are often relevant candidates as chromophores because they have high absorption rates and emission bands covering a wide spectral range from visible to infrared [16–18]. Among the transition-metal ions, Cr(III) is a promising example with many applications, including in temperature [19–21] and pressure [22–25] sensing. However, despite the importance of theoretical models for the design of M–Ln(III) complexes, only a few contributions have devoted efforts to elucidate and quantify the energy transfer (ET) processes between M and Ln(III) ions [26,27]. Most approaches describing the efficiency of ET between transition metals and lanthanide ions consist of empirical associations from the difference in the relaxation rates of the sensitizer (donor) in the presence and absence of an acceptor [28–30]. Additionally, to a lesser extent, these approaches perform estimates based on Förster [31] and Dexter [32] models for dipolar (Coulomb) and exchange interactions [17,26,33].