

# UMA ABORDAGEM TEÓRICA PARA A SUPRESSÃO TÉRMICA DA LUMINESCÊNCIA MEDIADA POR ESTADOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA LIGANTE-METAL EM COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS

Wagner M. Faustino(PG)\*, Oscar L. Malta(PQ) e Gilberto F. De Sá(PQ)

Dep. de Química Fundamental, CCEN – UFPE.

Palavras Chave: Lantanídeos, Luminescência, Estados de Transferência de Carga.

## Introdução

A dependência da população dos níveis emissores com os processos de decaimento não-radiativo é determinante para o rendimento quântico de luminescência em conversores moleculares de luz. No caso dos complexos luminescentes de íons lantanídeos, os processos mais importantes são o decaimento multifônon, que pode ser razoavelmente descrito pelo modelo de Kiel, e a transferência de energia para estados de transferência de carga ligante-metal, LMCT, para cuja descrição foi proposto um esquema teórico recentemente.<sup>1</sup>

No presente trabalho, um esquema teórico baseado na aproximação adiabática de Condon e no modelo da coordenada configuracional simples é proposto para descrição da dependência com a temperatura, com a frequência de fônons dos modos promotores e com os parâmetros de Huang-Rhys das taxas de transferência de energia  $\text{Ln(III)} \rightarrow \text{LMCT}$  (caso 1) e  $\text{ligante} \rightarrow \text{LMCT}$  (caso 2).

## Resultados e Discussão

A partir da regra áurea de Fermi, a taxa de transferência de energia de um estado doador D para um receptor R pode ser dada por:

$$W_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle R | \hat{H} | D \rangle^2 F \quad (1)$$

onde  $\hat{H}$  é o hamiltoniano de interação entre os estados D e R e F, que corresponde ao *overlap* espectral entre esses estados, possui a dependência com a temperatura.

Assumindo um modelo de coordenada configuracional simples para o íon emissor no cristal, com base na aproximação adiabática de Condon, pode-se mostrar, para o caso 1, que:<sup>2</sup>

$$F \approx \bar{F} \sum_{i=\max(0, n_p)} \frac{e^{-\bar{S}_{\text{CT}}(2m+1)} (\bar{S}_{\text{CT}} \langle m \rangle)^i (\bar{S}_{\text{CT}} \langle 1+m \rangle)^{i-n_p}}{i!(i-n_p)!} \quad (2)$$

onde  $n_p \approx \Delta E / \hbar \omega_0$  corresponde ao número de fônons criados (quando  $\Delta E \leq 0$ ) ou aniquilados (quando  $\Delta E \geq 0$ ) no processo de transferência de energia,  $\bar{F}$  é a integral de *overlap* entre duas funções gaussianas cujas larguras correspondem à do estado 4f e ao valor médio para as componentes vibrônicas 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

do estado LMCT,  $\langle m \rangle = \sum_m m \exp(-m\hbar\omega_0/KT) / \sum_m \exp(-m\hbar\omega_0/KT)$  é o número quântico vibracional médio e  $\bar{S}_{\text{CT}}$  é o parâmetro de Huang-Rhys correspondente à banda LMCT. Para o caso 2, pode-se mostrar que:<sup>2</sup>

$$F \approx \bar{F} \sum_k \frac{e^{-\bar{S}_L \bar{S}_L^k}}{k!} \left\{ \sum_{i=\max(0, n_p(k))} \frac{e^{-\bar{S}_{\text{CT}}(2m+1)} (\bar{S}_{\text{CT}} \langle m \rangle)^i (\bar{S}_{\text{CT}} \langle 1+m \rangle)^{i-n_p(k)}}{i!(i-n_p(k))!} \right\} \quad (3)$$

onde  $\bar{S}_L$  corresponde à transição intraligante.

O modelo desenvolvido foi aplicado ao estudo de alguns complexos, dentre os quais o  $\text{Eu(DPM)}_3$ . A supressão térmica da luminescência pôde ser descrita de forma bastante satisfatória, como pode ser visto na figura 1 para o caso deste último.

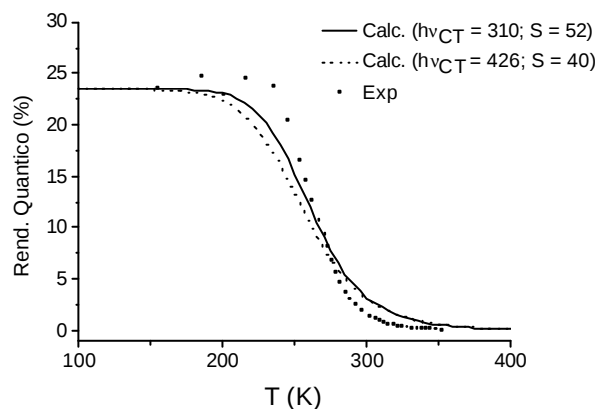


FIGURA 1. Rend. quântico experimental e calculado para o  $\text{Eu(DPM)}_3$  em função da temperatura.

## Conclusões

Um modelo para a supressão térmica da luminescência mediada por estados LMCT em complexos de íons lantanídeos foi desenvolvido.

## Agradecimentos

CNPQ, IMMC E RENAMI

<sup>1</sup> W. M. Faustino, O. L. Malta and G. F. de Sá, J. Chem. Phys. **2005**, 122, 054109.

<sup>2</sup> Wagner M. Faustino, “ Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos”, Tese de Doutorado, UFPE, 2005.