

Predição Teórica da Estrutura e Avaliação dos Parâmetros de Intensidade das Transições 4f-4f no Complexo de Eu(fod)₃.fenCl.

Edjane Rocha dos Santos^a(PG)*, Marcos A. C. dos Santos^b (PQ), Ricardo O. Freire^c (PG), Maria E. de Mesquita^a(PQ)

edjane_mrocha@yahoo.com.br-mail .

^aDepartamento de Química, UFS, 49.100-000, São Cristóvão SE, Brasil

^bDepartamento de Física, UFS, 49.100-000, São Cristóvão SE, Brasil

^cDepartamento de Química Fundamental-UFPE, 50590-470, Recife-PE, Brasil

Palavras Chave: sparkle model, parâmetros de intensidade, luminescência

Introdução

Muitos estudos foram feitos no sentido de avaliar os parâmetros de intensidade das transições 4f-4f, particularmente em compostos de íons lantanídeos com ligantes inorgânicos. A limitação destes estudos com ligantes orgânicos pode ser atribuída em princípio à dificuldade com a descrição dos efeitos do campo ligante nestes sistemas. No entanto existe um grande número de dados experimentais com sistemas desta natureza [1]. Neste trabalho será reportado a previsão da estrutura do complexo Eu(fod)₃.fenCl (fenCl= Cloreto de Fenatrolínio) usando o modelo "Sparkle" [2] e a partir deste dados serão avaliados os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 que serão correlacionados com os valores experimentais obtidos a partir do espectro de emissão. Os cálculos foram realizados através de um programa computacional construído no "Mathcad". O esquema utilizado com esta finalidade foi baseado no mecanismo de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico conforme descrito na literatura [3]. Estes dados serão correlacionados com os do composto similar Eu(fod)₃.fen-NO reportado recentemente na literatura [4]. A meta básica deste trabalho é correlacionar os parâmetros de intensidade teórico e experimental e avaliar os efeitos do campo ligante no composto em análise.

Resultados e Discussão

O procedimento utilizado para obtenção dos parâmetros de intensidade teórico foram restritos a primeira esfera de coordenação do metal composta de 6 átomos de oxigênio provenientes do fod e 2 átomos de nitrogênio da fenCl. Os parâmetros de intensidade experimentais e teóricos do complexo Eu(fod)₃.fenCl e do sistema similar reportado na literatura Eu(fod)₃.fen-NO (fenNO=1,10-fenantrolina-N-óxido) [4], estão apresentados na tabela 1. Os valores da polarizabilidade α e do fator de carga g foram variados livremente no sentido de reproduzir os melhores efeitos do ambiente químico no íon terra rara. Conforme pode ser observado o valor de Ω_2 é

relativamente elevado refletido no alto grau de covalência em torno do íon Eu⁺³ e no caráter hipersensível ao ambiente químico da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Estes dados sugerem que o mecanismo de acoplamento dinâmico é operativo. O valor do parâmetro Ω_2 no complexo Eu(fod)₃.fenCl é significativamente menor do que o valor obtido no complexo similar Eu(fod)₃.fen-NO, isto sugere uma maior intensidade na luminescência para este complexo. Estes dados estão condizentes com os valores da eficiência quântica obtidos 28,76 % e 43% para os complexos Eu(fod)₃.fenCl e Eu(fod)₃.fen-NO respectivamente. Os valores dos parâmetros de intensidade experimental e teórico estão compatíveis, refletindo na confiabilidade do modelo utilizado nos cálculos.

Tabela 1. Valores experimentais e teóricos do Ω_2 e Ω_4 obtidos do espectro de emissão do complexo Eu(fod)₃.phen-NO e o Eu(fod)₃.pfenCl

	Experimentais Ω_2 e Ω_4 (cm ¹⁰⁻²⁰ cm ²)	Teóricos Ω_2 e Ω_4 (cm ¹⁰⁻²⁰ cm ²)
Eu(fod) ₃ .phen-NO	24.5 e 13.4	22.9 e 2.76
Eu(fod) ₃ .fenCl	19.0 e 2.7	-

Conclusões

Os valores dos parâmetros de intensidade dos complexos Eu(fod)₃.fenCl e Eu(fod)₃.fen-NO estão condizentes com os valores obtidos da eficiência quântica. A concordância dos valores dos parâmetros de intensidade experimental e teórico refletem na confiabilidade no modelo utilizado nos cálculos.

Agradecimentos

CAPES

¹ F. S. Richardson, J. D. Saxe, S. A. Davis and T. R. Faulkner, *Mol. Phys.* **1981**, 42, 1401

² M. B. Coolidge and J. J. P. Stewart, *Mopac Manual* Frank, J. Seiler Res. Lab., US Air Force Academy, Co. **1990**, 80840.

³ O. L. Malta, S. J. L. Ribeiro, M. Faucher and P. Porcher, *J. Phys. Chem. Sol.* **1991**, 52, 587.

⁴ M. E. de Mesquita, S. A. Júnior, N. B. C. Júnior, R. O. Freire, F. R. G. e Silva and G. F. de Sá. J. of Solid State Chemistry. **2003** 171, 20,183.