

***Métodos Experimentais Avançados em  
Física da Matéria Condensada  
- 4300410 -***

**Prof. Dr. Danilo Mustafa**  
**Departamento de Física dos Materiais e Mecânica**

*Síntese, Caracterização e Estudo da  
Espectroscopia de Complexos  
Benzenotricaboxilatos de Európio e Térbio*

**Dr. Ivan Guide Nunes da Silva**

**Departamento de Física dos Materiais e Mecânica**

# Elementos Terras Raras

H																	He														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc											Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y											Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

**Sc**  
**Y**

**Ce<sup>4+</sup>**

**Nd<sup>4+</sup>**

**Tb<sup>4+</sup>**

**La<sup>3+</sup> Ce<sup>3+</sup> Pr<sup>3+</sup> Nd<sup>3+</sup> Pm<sup>3+</sup> Sm<sup>3+</sup> Eu<sup>3+</sup> Gd<sup>3+</sup> Tb<sup>3+</sup> Dy<sup>3+</sup> Ho<sup>3+</sup> Er<sup>3+</sup> Tm<sup>3+</sup> Yb<sup>3+</sup> Lu<sup>3+</sup>**

**Nd<sup>2+</sup>**

**Sm<sup>2+</sup> Eu<sup>2+</sup>**

**Dy<sup>2+</sup>**

**Tm<sup>2+</sup> Yb<sup>2+</sup>**

# Distribuição Eletrônica

	Atomic	2+	3+	4+
Scandium	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	-	[Ar]	-
Yttrium	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	-	[Kr]	-
Lanthanum	[Xe] 4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>0</sup>	-
Cerium	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>
Praseodymium	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
Neodymium	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>3</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
Promethium	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>4</sup>	-
Samarium	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>	-
Europium	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	-
Gadolinium	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>7</sup>	-
Terbium	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>8</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
Dysprosium	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>9</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
Holmium	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>10</sup>	-
Erbium	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>11</sup>	-
Thulium	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	-
Ytterbium	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	-
Lutetium	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	-	[Xe]4f <sup>14</sup>	-

# Aplicações

- Emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra no estado excitado (IUPAC)

Luminescência

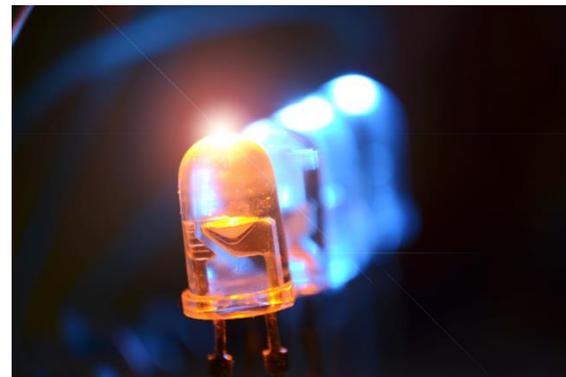
- Quimioluminescência
- Bioluminescência
- Eletroluminescência
- Triboluminescência
- **Fotoluminescência**



**Fotoluminescência**



Quimioluminescência



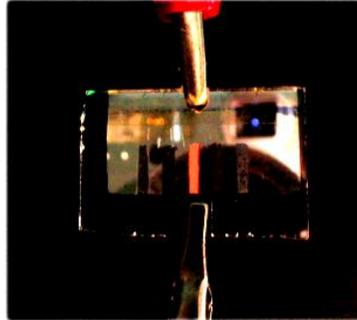
Eletroluminescência



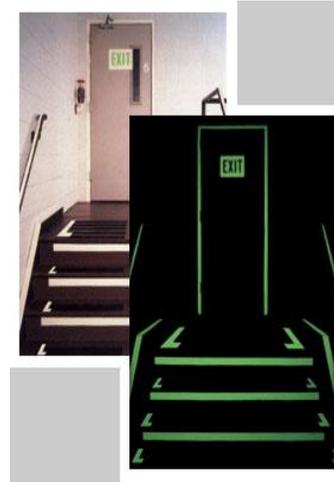
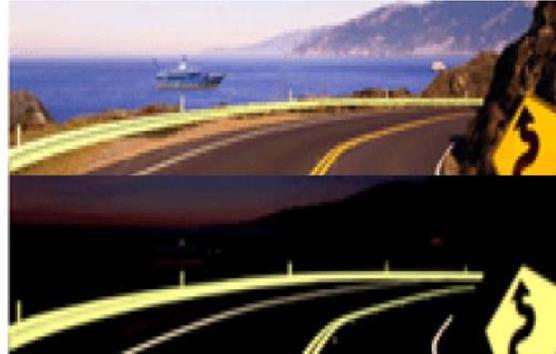
Bioluminescência

# Aplicações

- Elementos Terras Raras



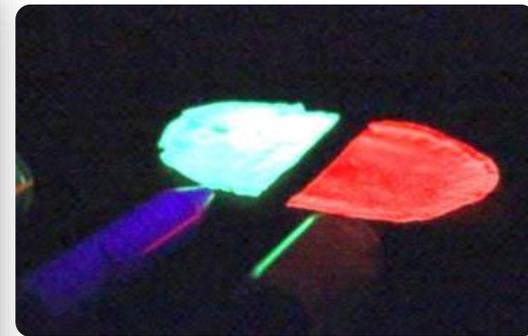
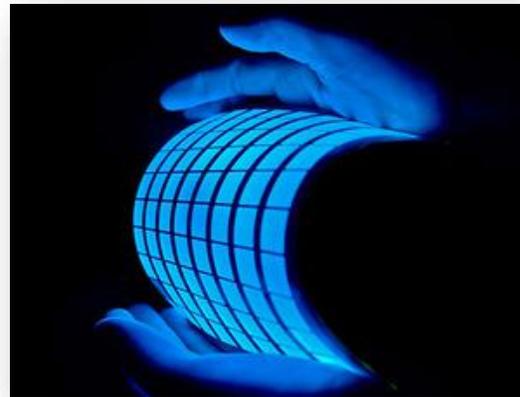
OLEDs



Sinalizações de trânsito e emergência



Lasers



Dispositivos moleculares conversores de luz

# Aplicações



Euro bill



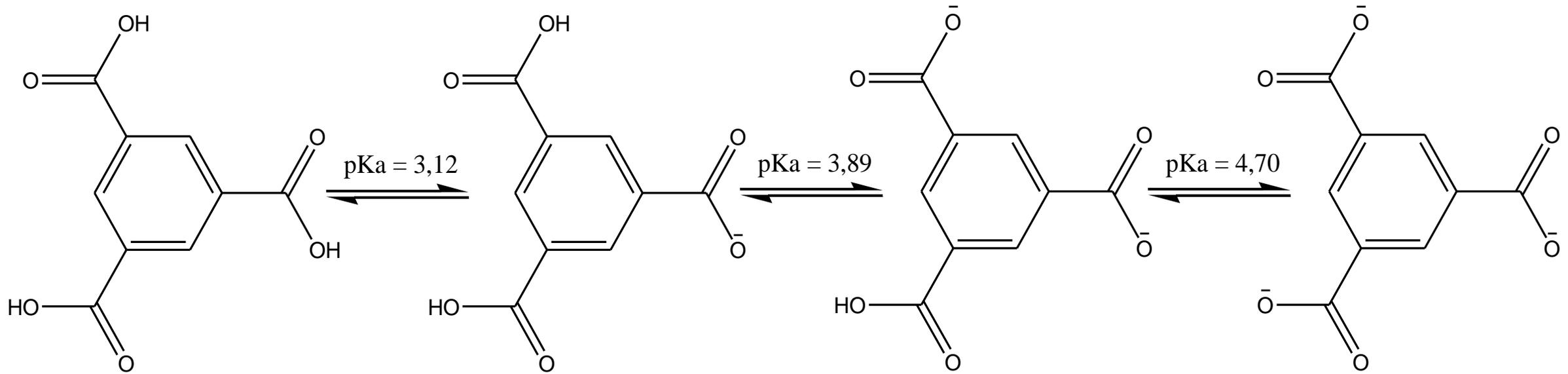
Euro bill  
under UV radiation



Fake Euro bill  
under UV radiation

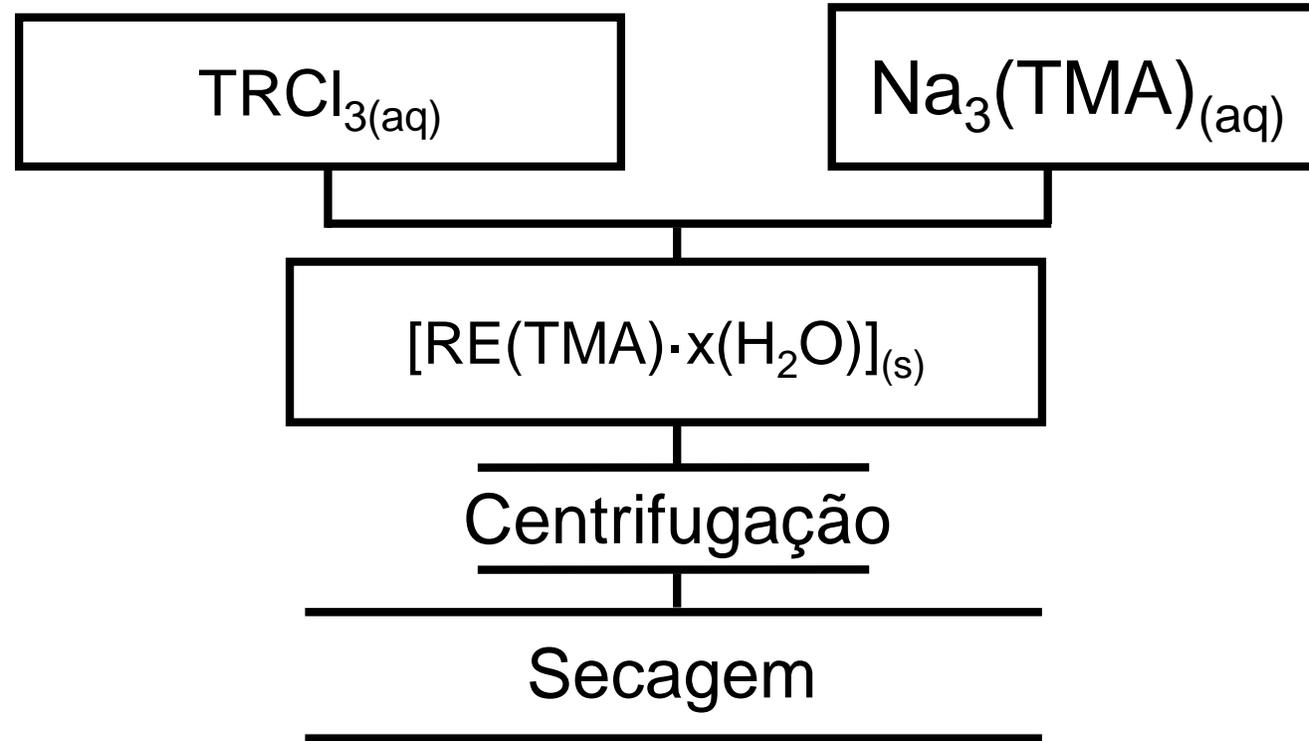


# Ligante TMA



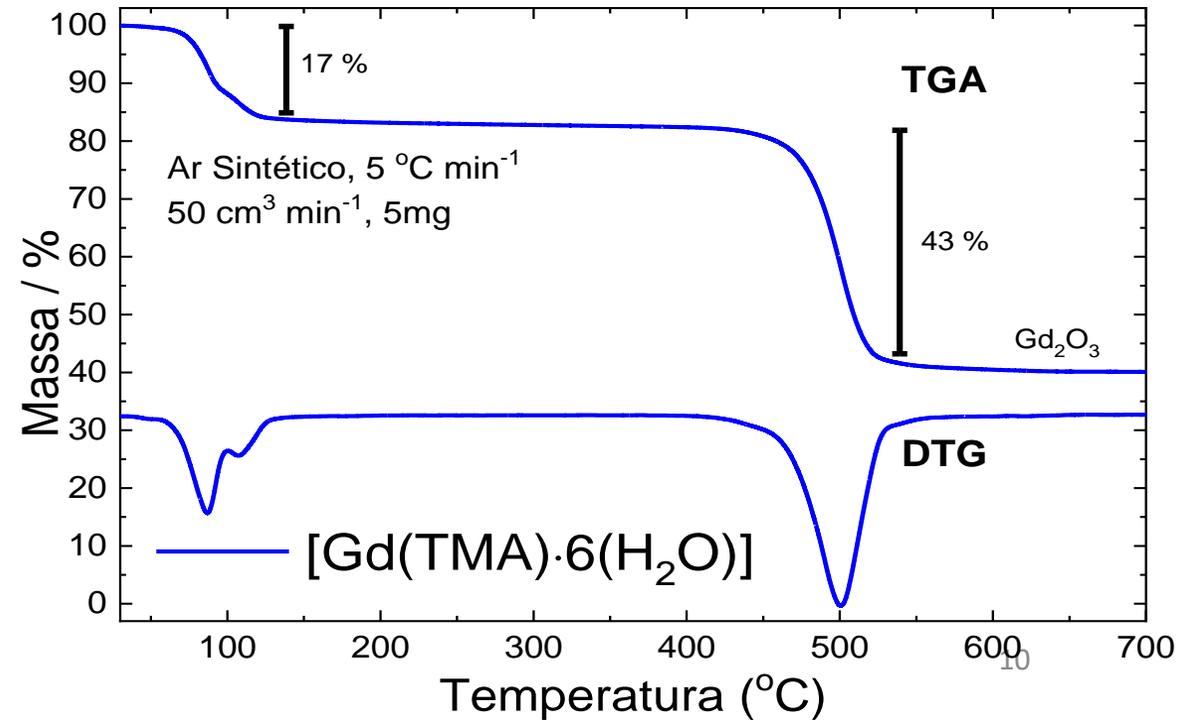
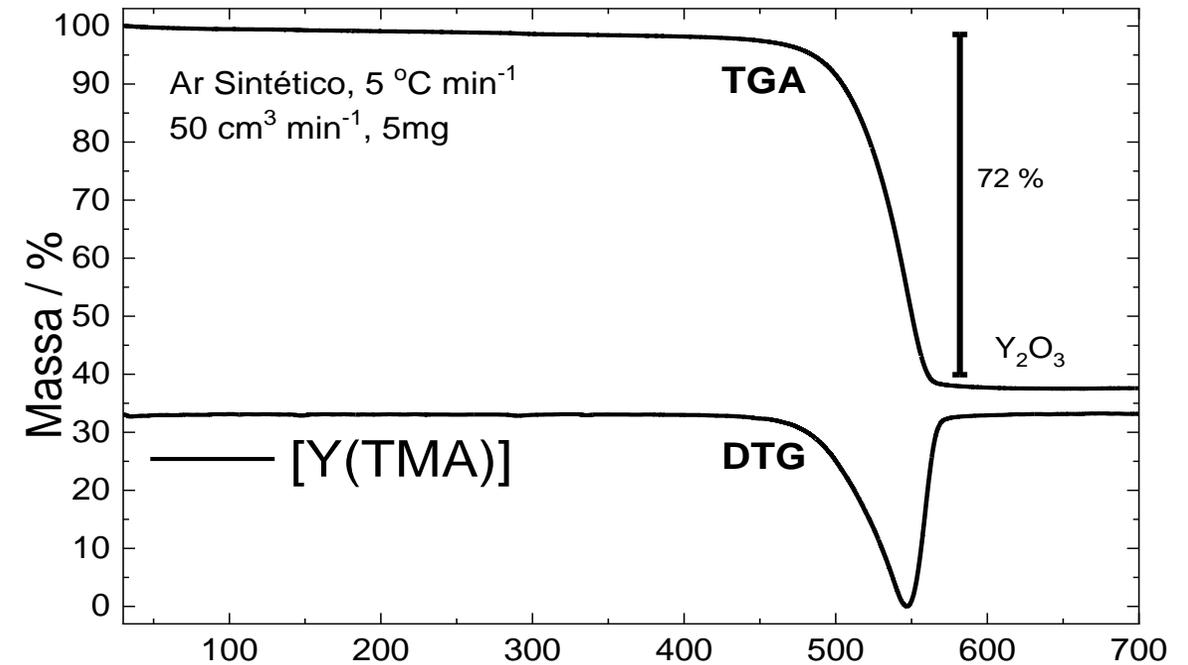
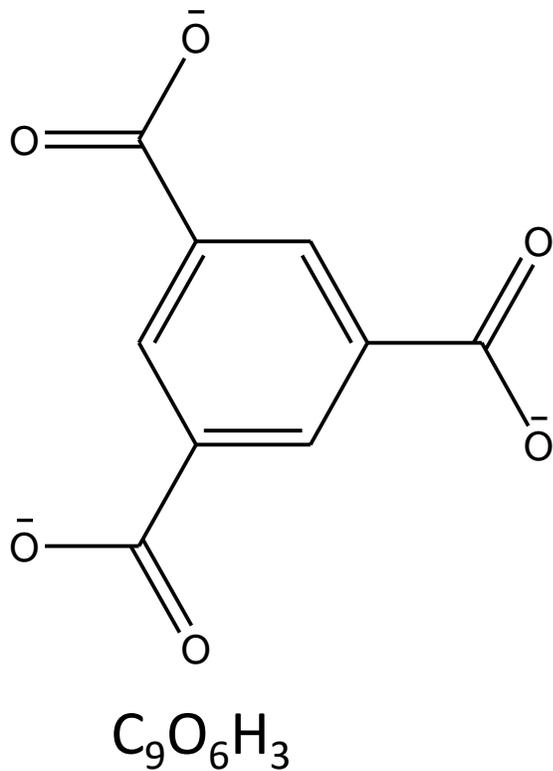
Brown, H.C. et al., in Braude, E.A. and F.C. Nachod *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York, 1955.

# Preparação



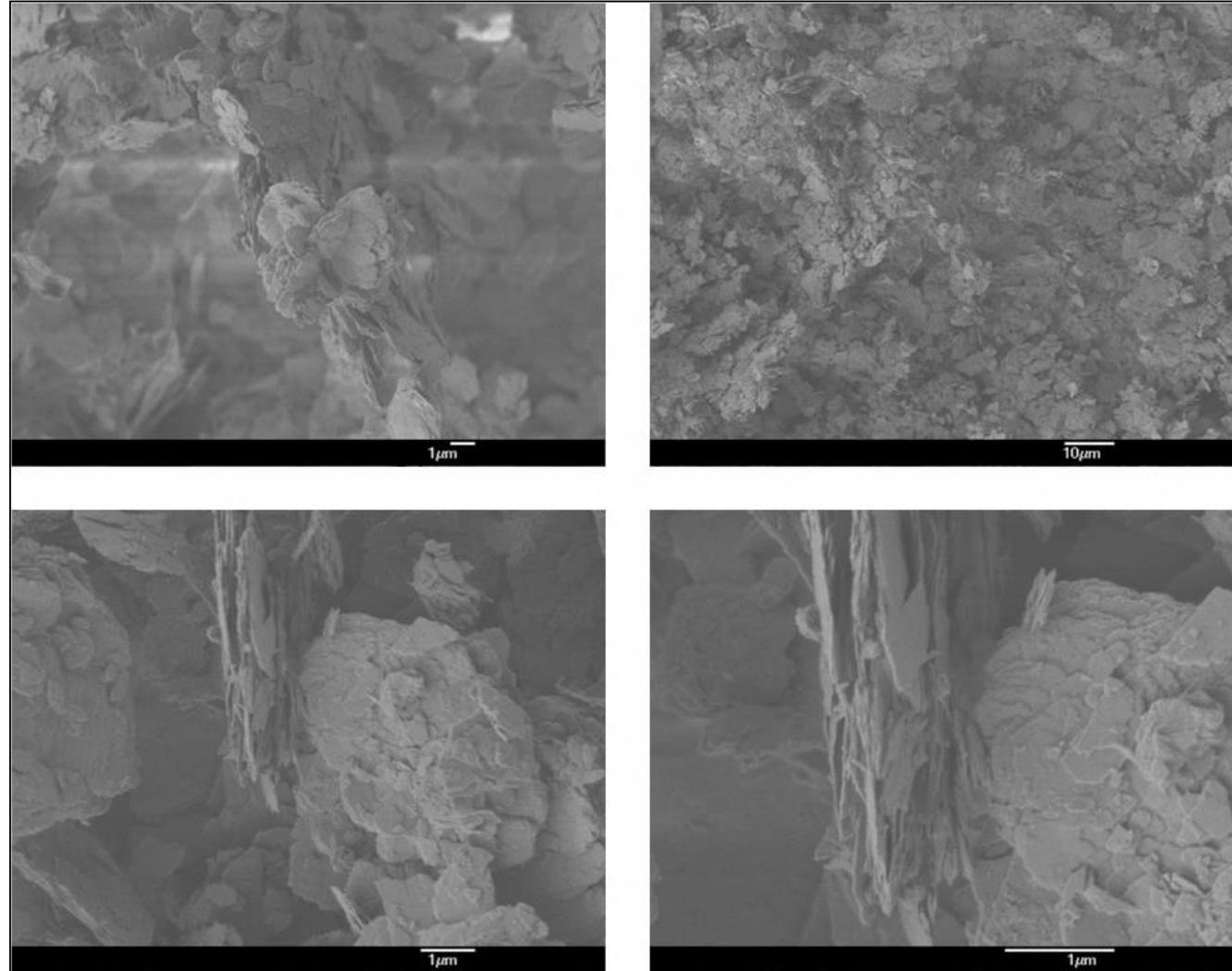
# Caracterização

Complexo	%C		%H	
	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.
[Y(TMA)]	36,52	36,02	1,02	1,12
[Gd(TMA)·6(H <sub>2</sub> O)]	22,88	23,43	3,20	3,06



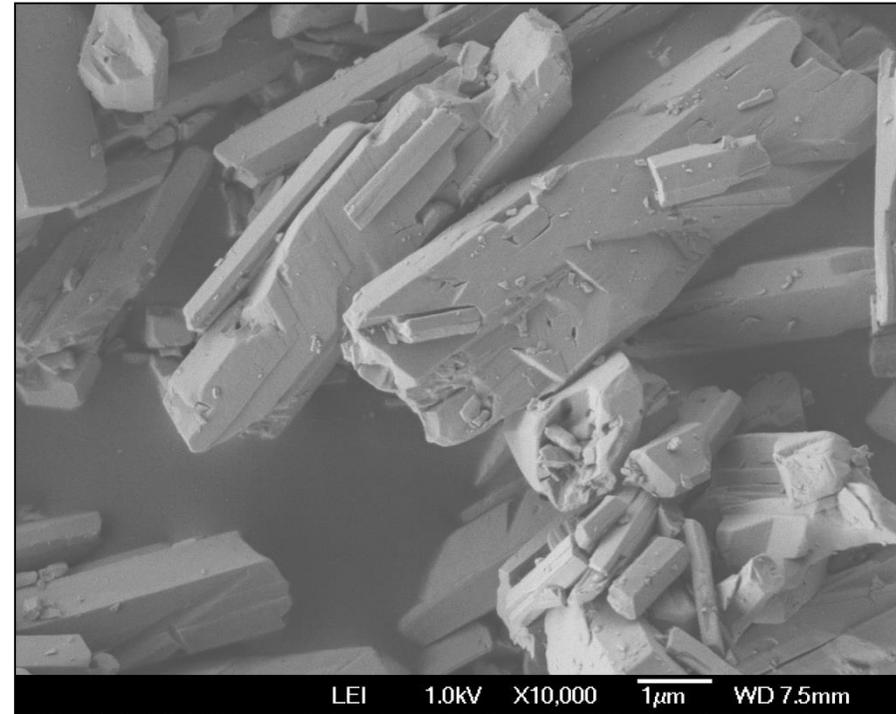
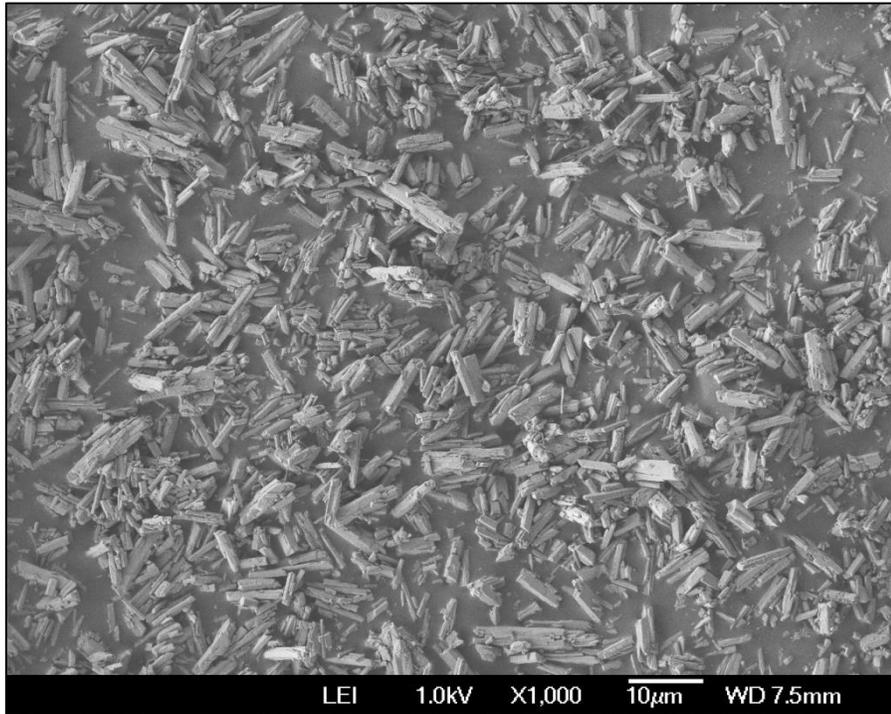
# Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

- – [Tb(TMA)]



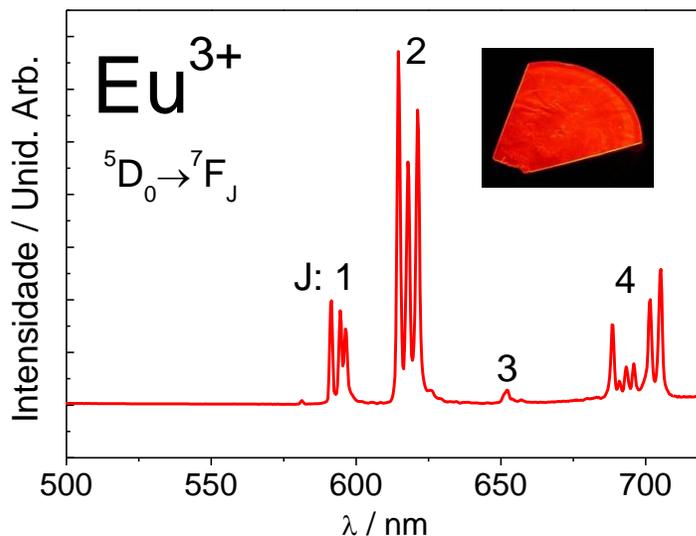
Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos complexos

# Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

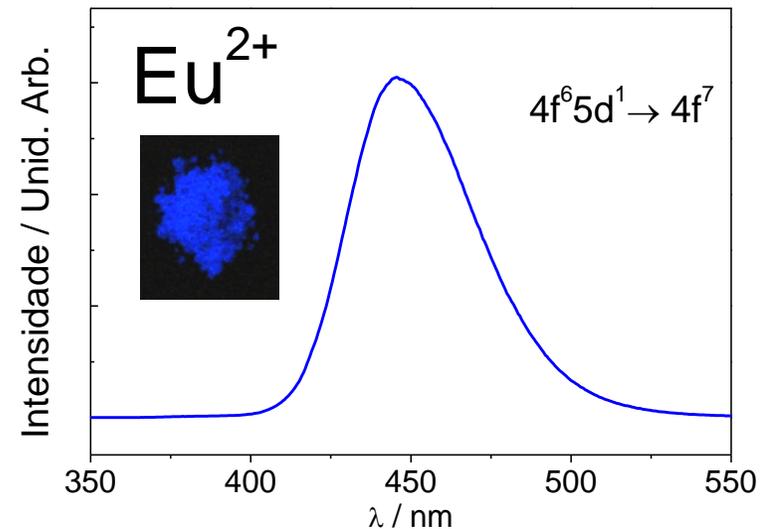


Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais hidratados.

# Propriedades espectroscópicas dos íons $\text{TR}^{3+}$



Espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



Espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{2+}$ .

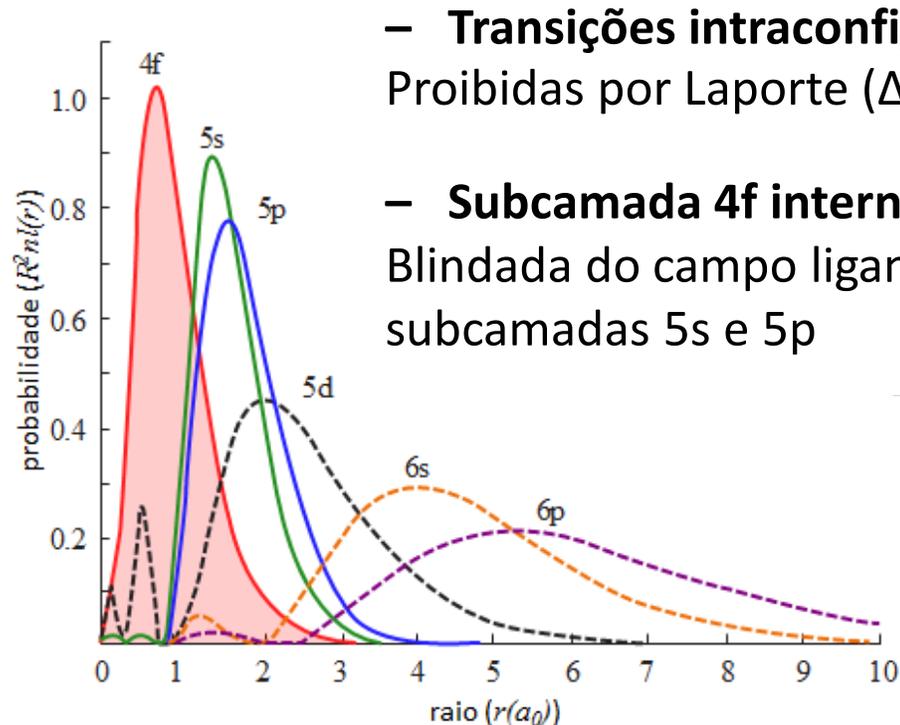
## Transições 4f–4f

Transições **Intra**configuracionais  
Proibidas pela regra de Laporte ( $\Delta\ell = 0$ )  
Tempo de vida longo (ms)  
Envolvem orbitais internos ( $4f^N 5s^2 5p^6$ )  
Sofre menor efeito do Campo Ligante  
Menor intensidade (íon livre)

## Transições 4f–5d

Transições **Inter**configuracionais  
Permitidas pela regra de Laporte ( $\Delta\ell = \pm 1$ )  
Tempo de vida curto (ns ou  $\mu\text{s}$ )  
Envolvem orbitais externos ( $4f^N \rightarrow 5d$ )  
Sofre maior efeito do Campo Ligante  
Maior intensidade (íon livre)

# Propriedades espectroscópicas dos íons $\text{TR}^{3+}$



Densidade de probabilidade eletrônica de subníveis

– Transições intraconfiguracionais 4f:  
Proibidas por Laporte ( $\Delta\ell = \pm 1$ )

– Subcamada 4f interna:  
Blindada do campo ligante pelas subcamadas 5s e 5p

## Efeito do campo ligante

Conf.	Campo ligante ( $\text{cm}^{-1}$ )
$3d^N$	15000
$4d^N$	20000
$5d^N$	25000
$4f^N$	300
$5f^N$	2000

- Espectros de absorção e emissão
  - Características atômicas (Bandas finas)
  - Determinação precisa dos níveis de energia
  - Sondas espectroscópicas

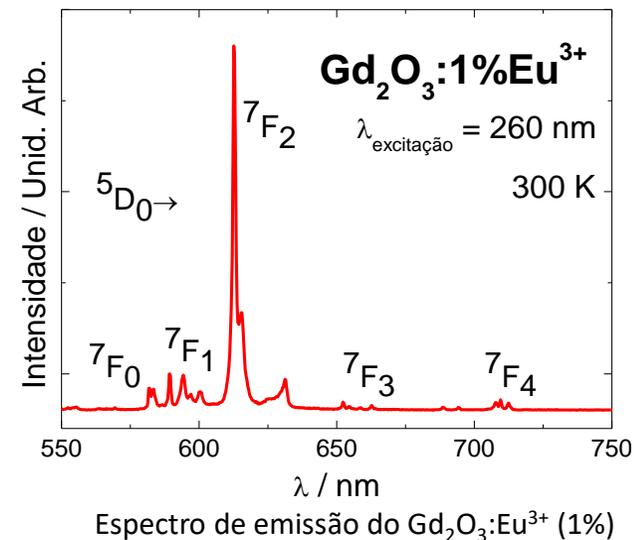
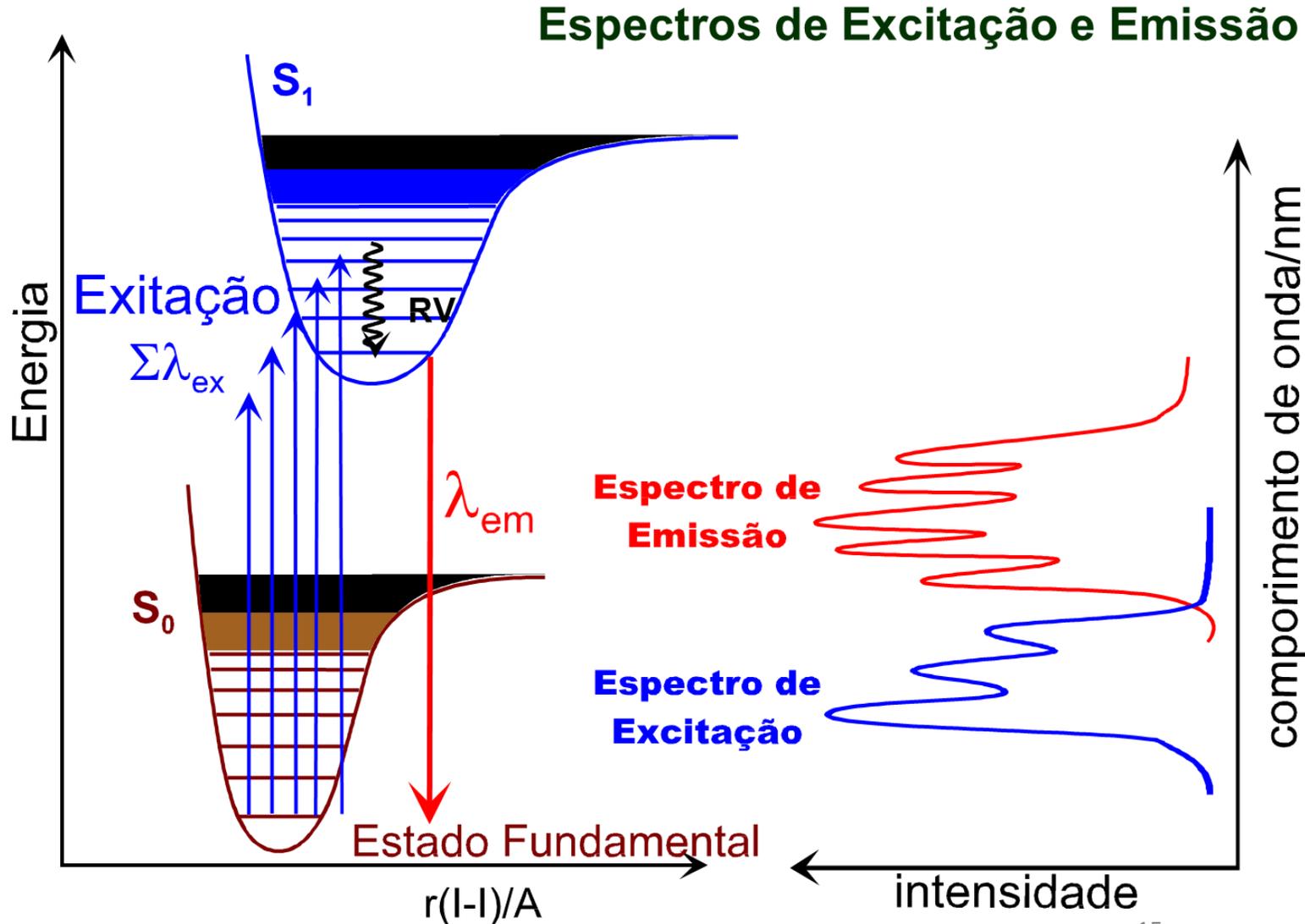
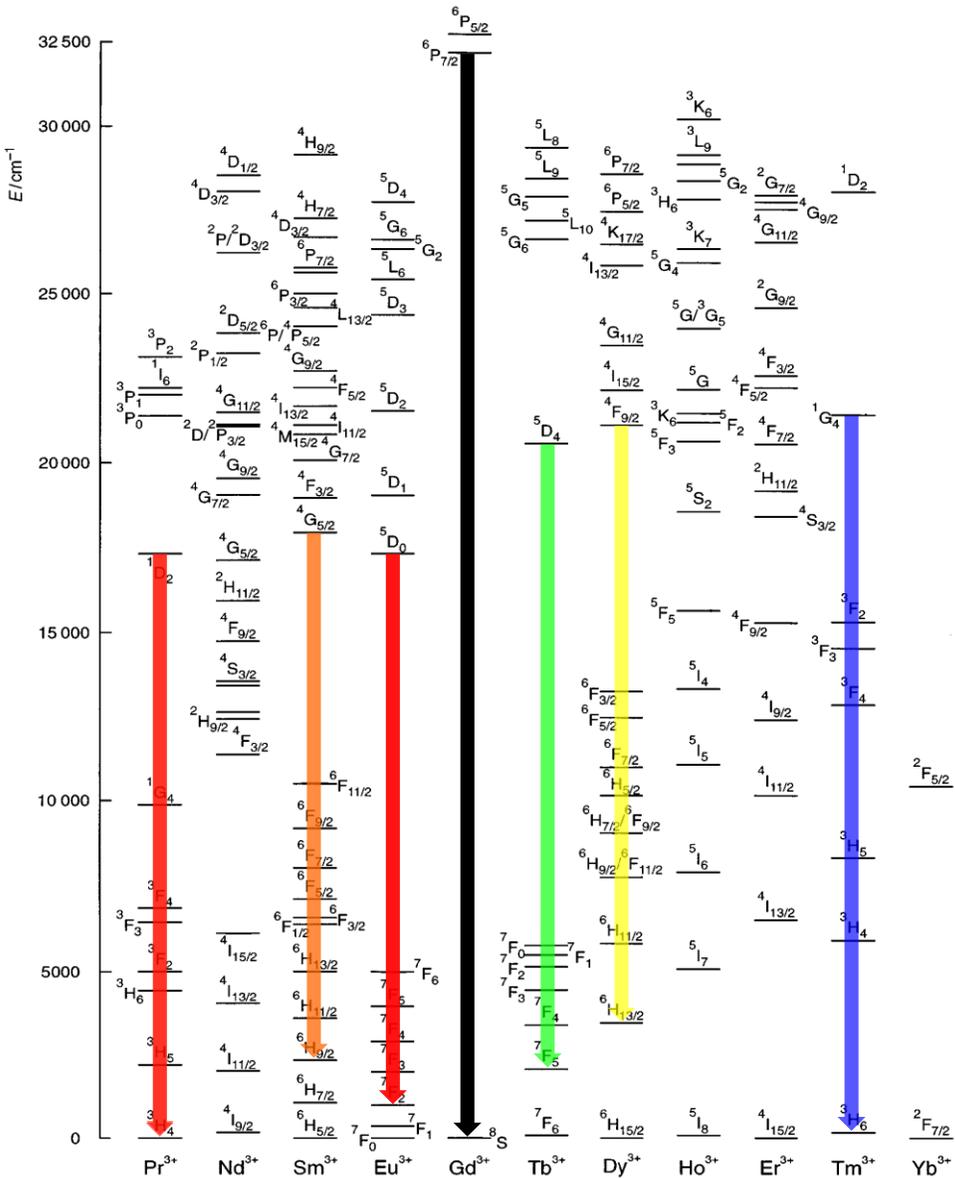
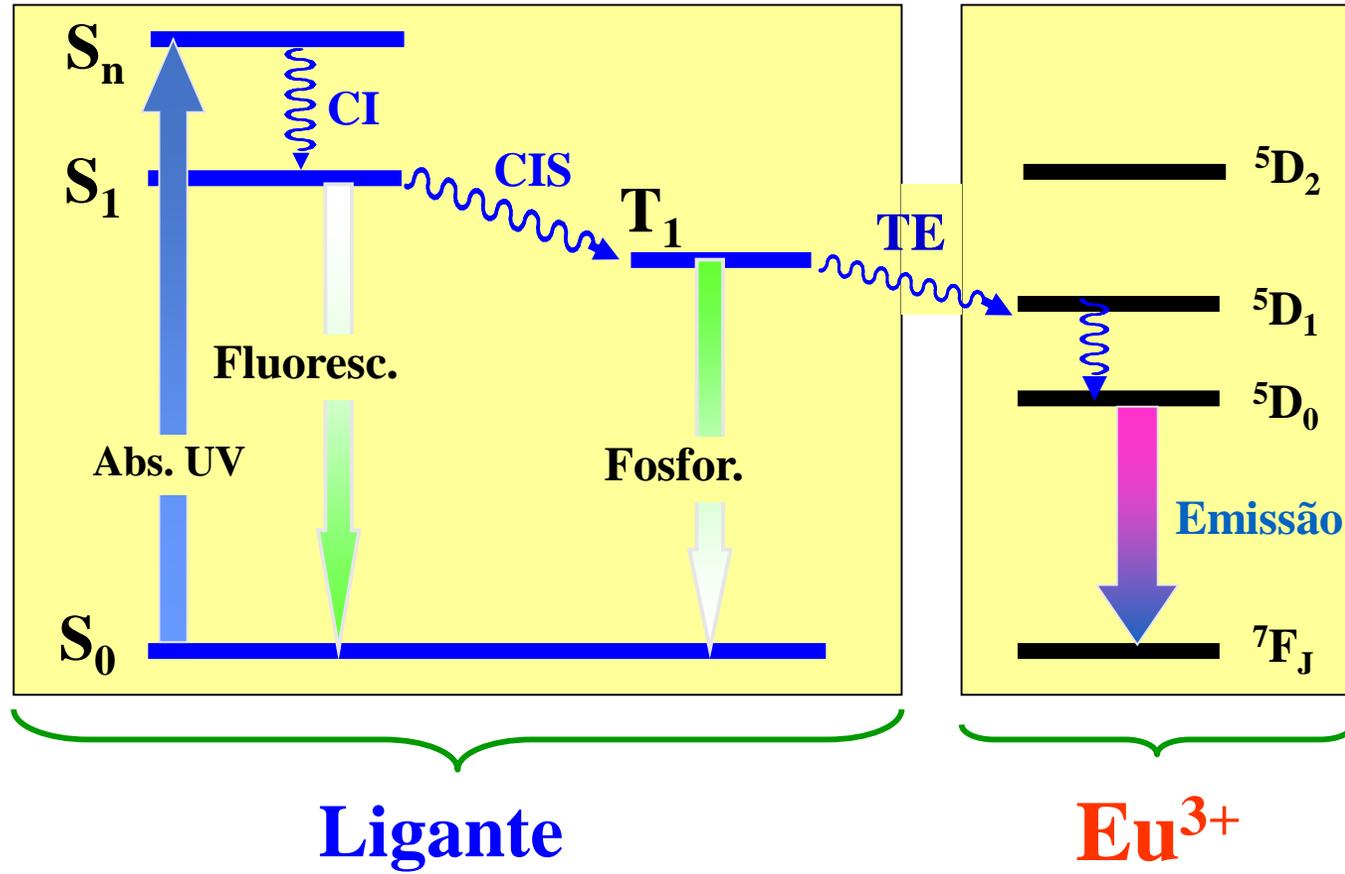


Diagrama de Dieke com os principais níveis emissores dos íons terras raras trivalentes.



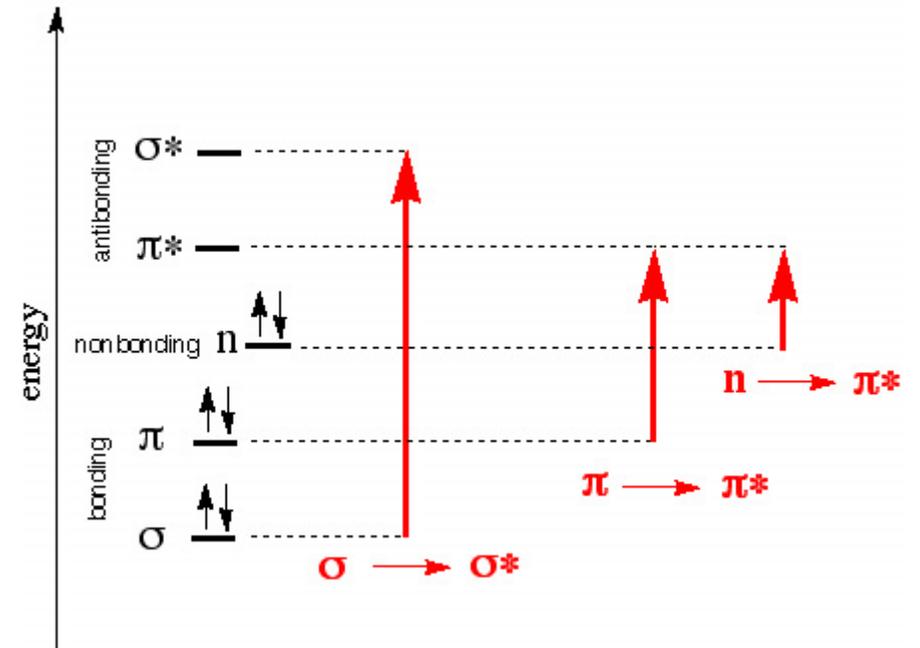
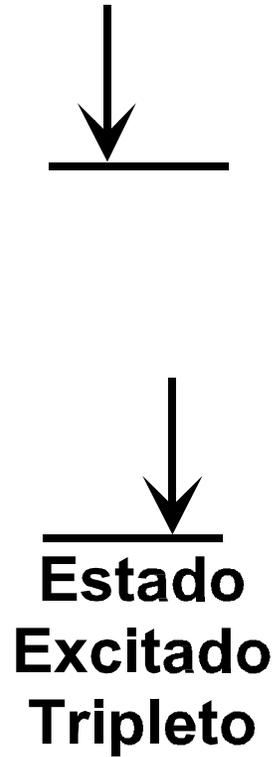
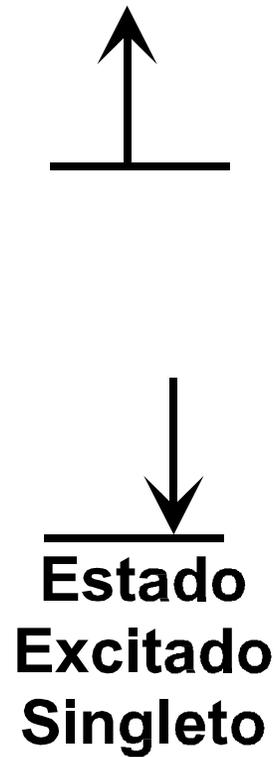
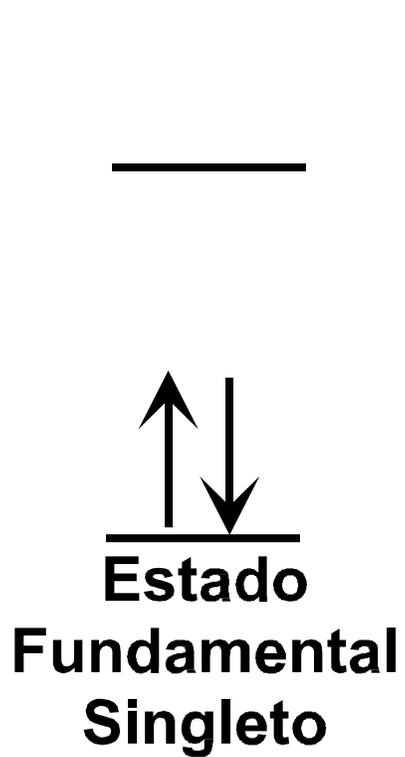
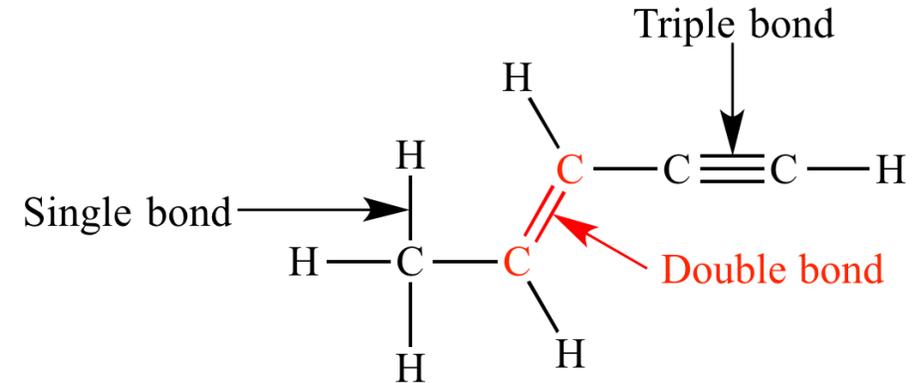
# Efeito Antena



# Níveis Singleto e Tripleto

$$M = 2S + 1$$

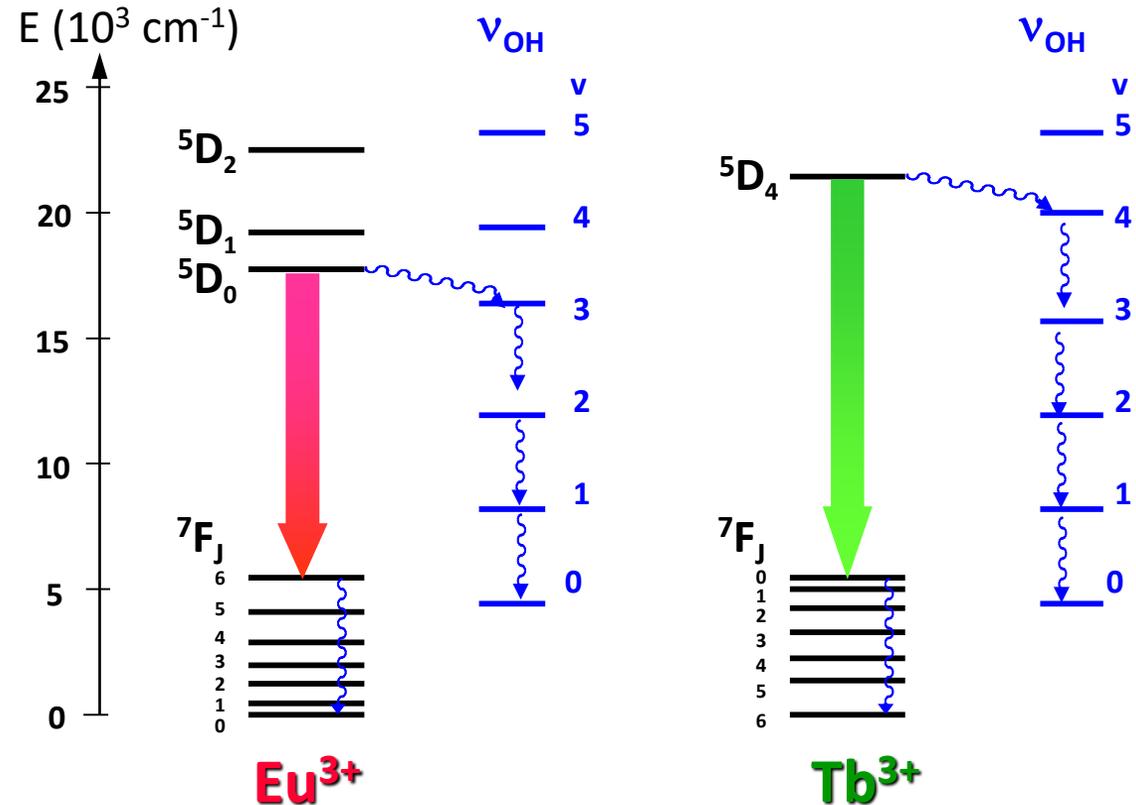
$$S = \sum m_s$$



# Compostos hidratados

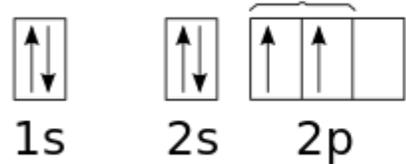
A supressão de luminescência (*quenching*) ocorre devido ao acoplamento vibrônico com os níveis vibracionais da água.

$TR^{3+}$	$\Delta E$ ( $cm^{-1}$ )	n (hv) OH	$\tau$ ( $\mu s$ )
<b>Tb</b>	14 800	5	467
<b>Eu</b>	12 300	4	105
<b>Sm</b>	7400	3	2,3



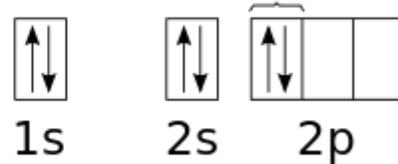
# Regras de Hund

no electron-electron repulsion  
equals lower energy



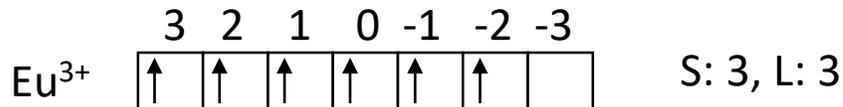
correct

electron-electron repulsion  
equals higher energy



incorrect

or



L: 0 = S; 1 = P; 2 = D; 3 = F; 4 = G; ...

$$2S+1 L_J - {}^7F_J$$

$$\text{Eu}^{3+} - {}^7F_0 - J(0-6)$$

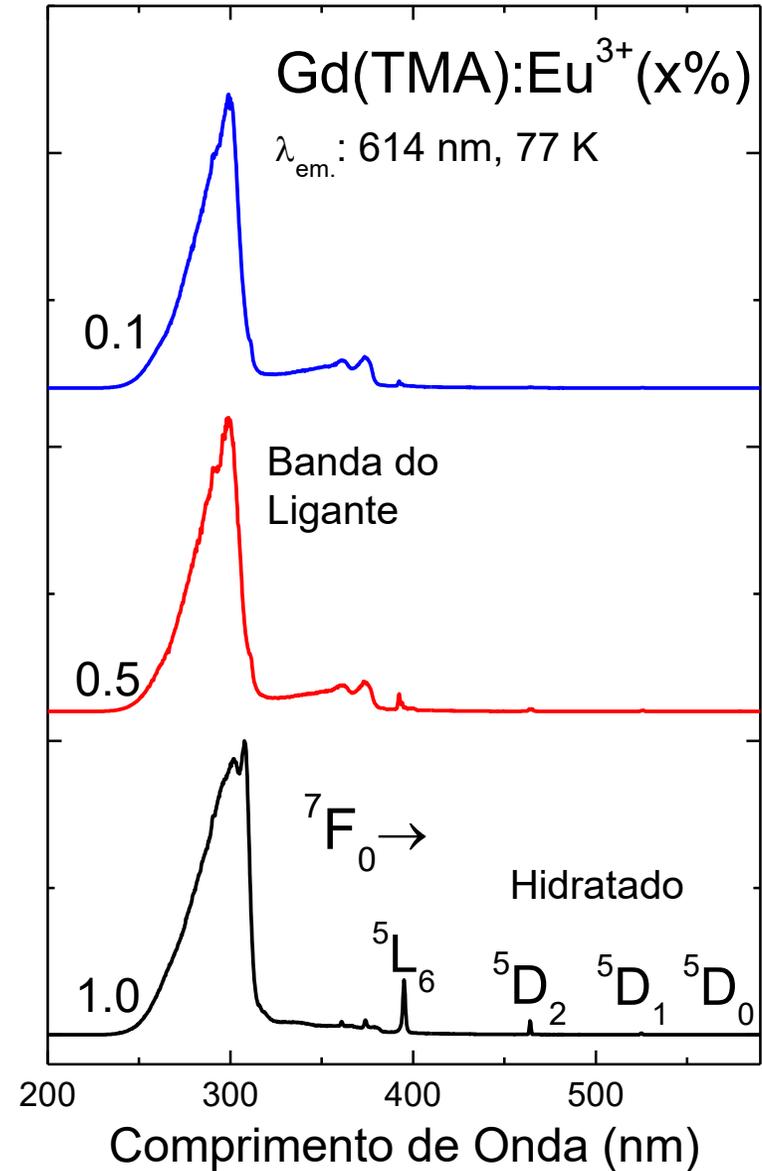
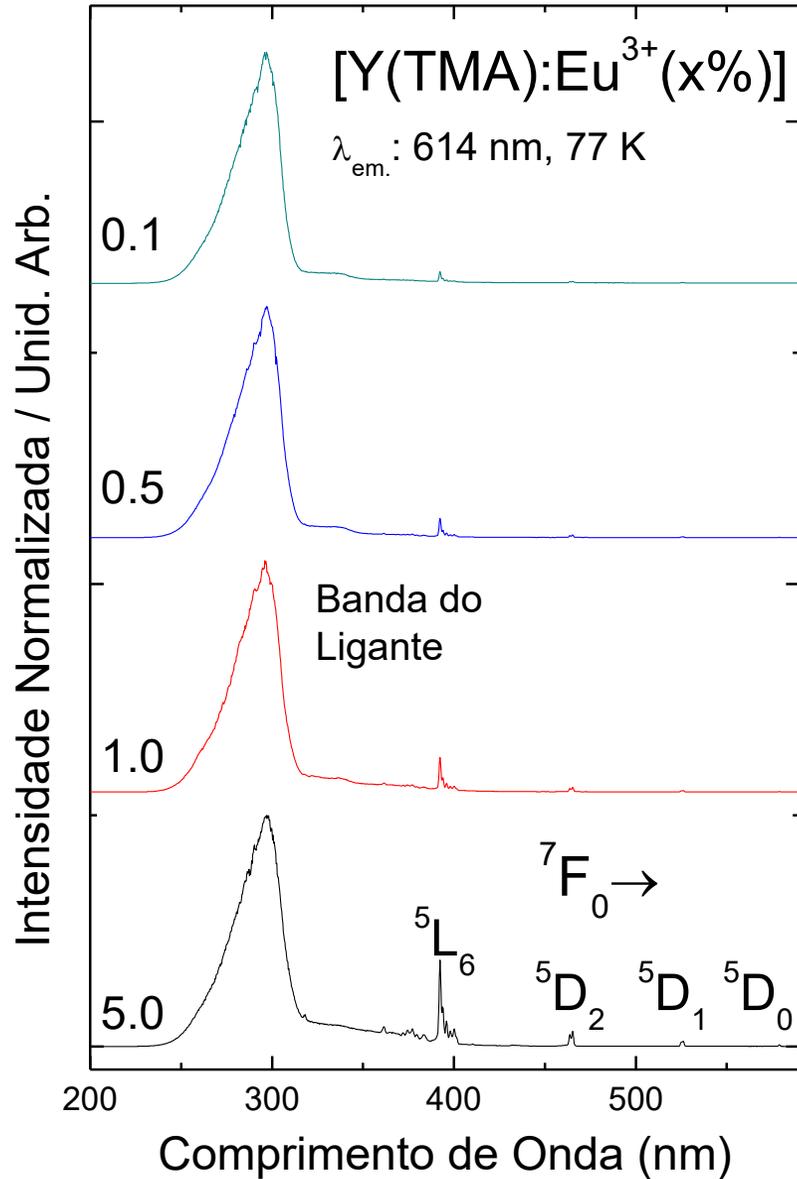
$$\text{Tb}^{3+} - {}^7F_6 - J(6-0)$$

Estado fundamental de um átomo multieletrônico.

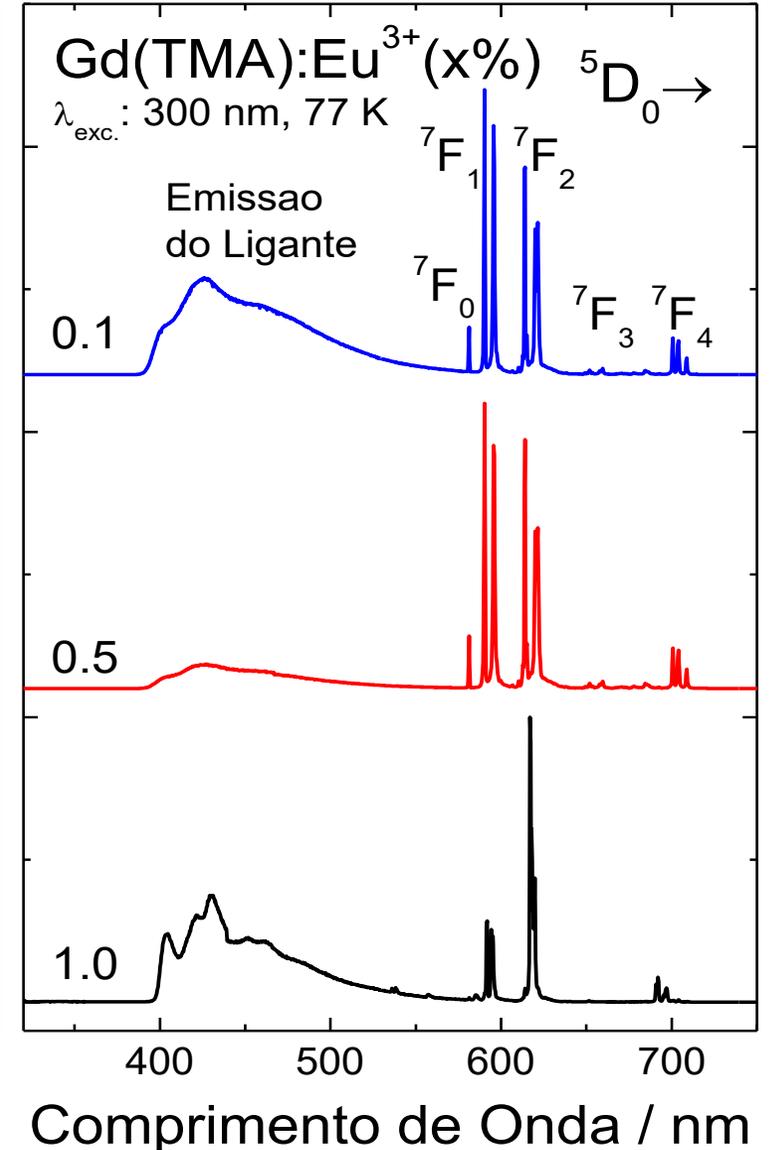
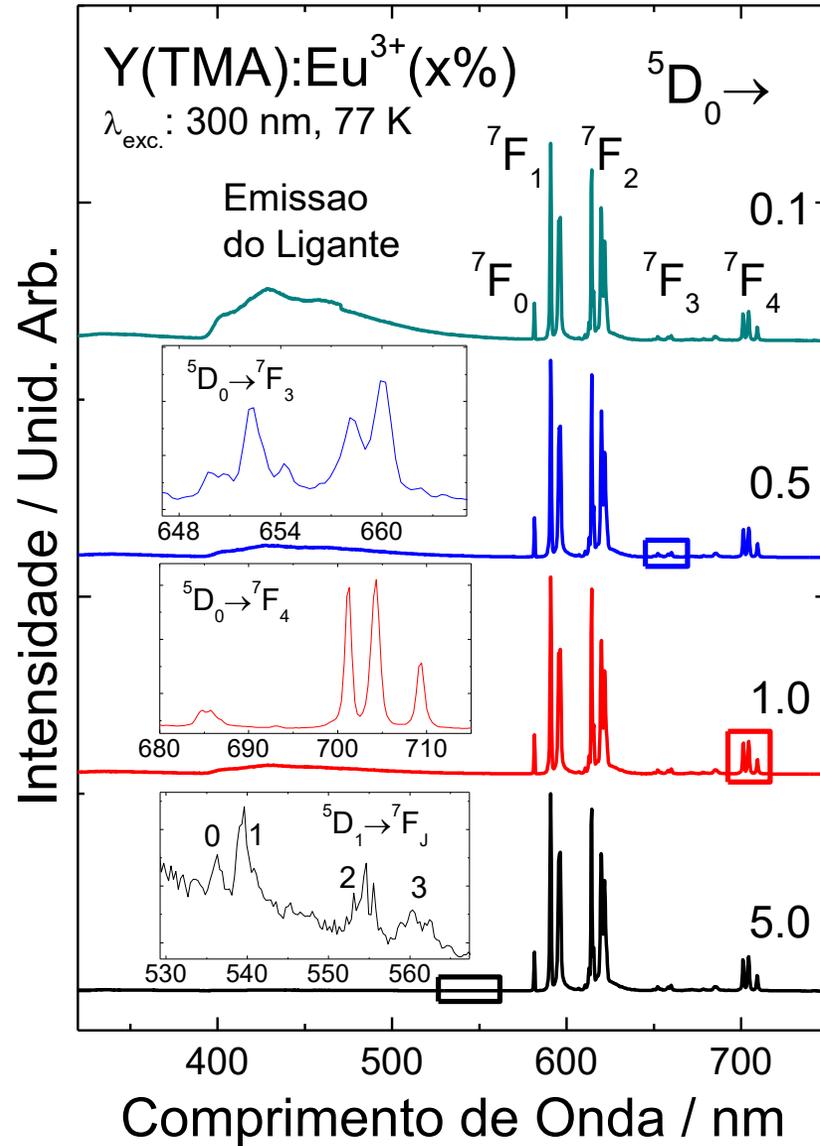
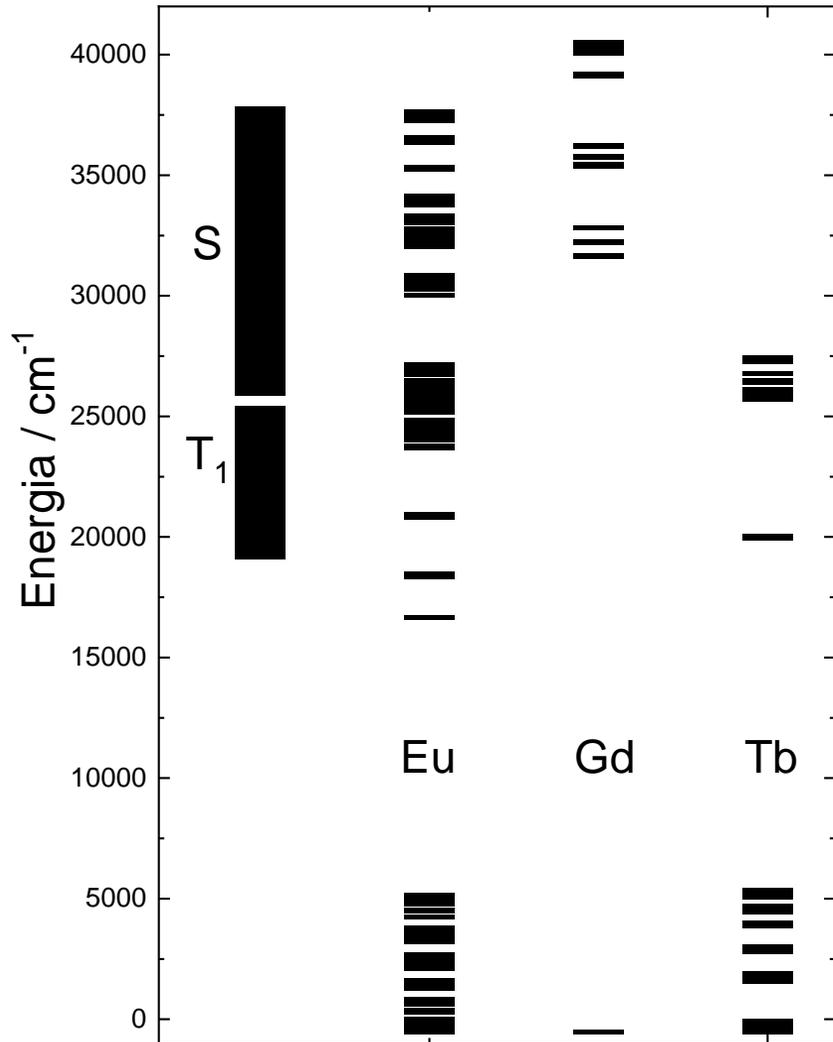
1. Em uma configuração eletrônica a de menor energia é a com maior multiplicidade de spin. A multiplicidade de spin é igual a  $2S + 1$ , onde  $S$  é o momento angular total de spin para todos os elétrons no átomo. Os elétrons mais internos não são considerados pois  $S = 0$ .
2. Para um dado estado o com maior momento angular orbital total ( $L$ ) é o com energia mais baixa.
3. Quando um sistema possui sua subcamada com menos da metade do preenchimento ou menos o termo de acoplamento spin-órbita ( $J$ ) com menor valor é o mais estável. Caso a camada esteja mais que semipreenchida o termo de acoplamento spin-órbita ( $J$ ) com maior valor é o mais estável.

Esse conjunto de preceitos são conhecidas como regras de Hund.

# Espectros de excitação



# Espectros de Emissão



# Diagrama CIE – [Tb(TMA):Eu<sup>3+</sup> ou Sm<sup>3+</sup>]

