

**STUDI TEORITIS STRUKTUR DAN SPEKTRUM ELEKTRONIK KOMPLEKS  
[Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] SECARA KOMPUTASI METODE SPARKLE/RM1**

**THEORETICAL STUDY OF STRUCTURE AND ELECTRONIC SPECTRA OF  
[Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] COMPLEX BY QUANTUM SPARKLE/RM1 METHOD**

**Ely Setiawan<sup>1\*</sup>, Agustino Zulys<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jenderal Soedirman

<sup>2</sup>Departemen Kimia Universitas Indonesia

\* Email: elsant\_13@yahoo.com

**ABSTRAK**

Telah dilakukan penelitian tentang studi teoritis struktur dan spektrum elektronik kompleks [Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (Ln=Eu, Tb, pytpy=4'-(2-pyrrolyl)-2,2':6',2''-terpyridine) menggunakan metode komputasi semiempiris Sparkle/RM1. Metode Sparkle/RM1 ini dapat digunakan untuk memperoleh struktur geometri paling stabil dan parameter struktur dalam keadaan gas sebagai simulasi metode eksperimen yang mungkin terlalu mahal. Perhitungan spektrum elektronik dilakukan dengan ZINDO/S, dengan mengganti *sparkle* dengan titik muatan +3 pada koordinat yang dihasilkan melalui Sparkle/RM1. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ion lantanida pada kompleks [Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] memiliki bilangan koordinasi 9, yang berikatan dengan satu ligan tridentat pytpy dan tiga gugus nitrat sebagai ligan bidentat. Panjang ikatan rata-rata ion lantanida dengan atom N pada ligan pytpy adalah 2,541 Å dan 5,14 Å untuk Eu<sup>3+</sup> dan Tb<sup>3+</sup>. Studi teoritis spektroskopi menunjukkan bahwa metode Sparkle/RM1 cukup akurat dalam memprediksi spektrum IR ligan pytpy, kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] maupun [Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Spektrum UV-Vis kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dan [Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] memiliki intensitas serapan yang lebih kuat dan absorbansi yang lebih besar dari spektrum UV-Vis ligan pytpy.

Kata kunci : Europium, 4'-(2-pyrrolyl)-2,2':6',2''-terpyridine, Sparkle/RM1, Terbium

**ABSTRACT**

Theoretical study of structure and electronic spectra of a [Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] complex by quantum Sparkle/RM1 method. Theoretical study of structure and electronic spectra of [Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] complex (Ln=Eu, Tb, pytpy=4'-(2-pyrrolyl)-2,2':6',2''-terpyridine) has been conducted using quantum semiempirical Sparkle/RM1 method. The Sparkle/RM1 method could be used to get the geometry structure of molecule that more stable and structure parameter in the gas phase as simulation of experiment method which too expensive. The calculation of the electronic spectra using ZINDO/S method, the sparkle is replaced by a point charge +3 along in the positions as determined by Sparkle/RM1 method. Optimized geometri showed that in the complexe [Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], lanthanide ion is 9-coordinate, being bonded to one tridentate pytpy ligand and three bidentate nitrates. Average distance between lanthanide ion with the N of pytpy ligand is 2,541 Å and 5,14 Å for Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> respectively. The result of spectroscopic study showed that Sparkle/RM1 method can lead to reliable IR spectra prediction of the ligand and the complexes. UV-Vis spectra of the ligand and the complexes has more intense absorbance and displaying a red shift than UV-Vis spectra of free ligand

Keywords: Europium, 4'-(2-pyrrolyl)-2,2':6',2''-terpyridine, Sparkle/RM1, Terbium

## PENDAHULUAN

Dalam beberapa tahun, sudah banyak penelitian untuk mencari material terbaik untuk aplikasi optik, terutama untuk luminesensi. Penelitian ini terus berkembang guna untuk mendapatkan material yang dapat menghasilkan emisi yang jelas dan murni. Belum lama ini, material yang mengandung logam lantanida menarik untuk dikembangkan dikarenakan material ini memiliki potensi untuk digunakan sebagai *full colour display*, sumber optik dan sistem *laser* seperti *amplifier* optik (Prajzler, *et. al.*, 2008).

Lantanida adalah salah satu logam yang memiliki sifat luminesensi yang baik. Senyawa kompleks lantanida menjadi topik yang diminati untuk dikaji struktur, sifat kimia dan fotofisikanya karena kompleks ini memperlihatkan intensitas luminesens dengan pita emisi yang sempit, waktu peluruhan yang panjang, dan memiliki perbedaan yang cukup signifikan antara panjang gelombang eksitasi dan panjang gelombang emisi (*Stokes shifts*). Senyawa kompleks lantanida dapat digunakan sebagai perangkat supramolekular, *fluorescent chemosensor* atau *luminescent probes* pada bidang biologi dan kedokteran, maupun sebagai komponen elektroluminesens untuk dioda pemancar cahaya (LED) (Bunzli dan Eliseeva, 2013).

Intensitas luminesens ion logam pusat dapat diamati jika energi eksitasi dari ligan ditransfer ke keadaan eksitasi dari ion lantanida dengan mekanisme intermolekular. Kemudian terjadi peluruhan radiasi ke keadaan dasar menyebabkan terjadinya emisi yang bergantung pada struktur elektronik dari ion lantanida, hal ini disebut sebagai “efek antena”. Beberapa ion  $\text{Ln}^{3+}$  memberikan spektrum emisi pada area sinar tampak, seperti  $\text{Eu}^{3+}$  dan  $\text{Pr}^{3+}$  (merah),  $\text{Sm}^{3+}$  (oranye),  $\text{Dy}^{3+}$  (kuning),  $\text{Tb}^{3+}$  (hijau) dan  $\text{Tm}^{3+}$  (biru)., sedangkan untuk  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  dan  $\text{Er}^{3+}$  dapat menghasilkan spektrum

emisi di daerah sinar infra merah dekat (Cotton, 2006).

Beberapa ligan dilaporkan dapat dipakai sebagai antena untuk kompleks lantanida, yang sebagian besar adalah ligan donor -O dan -N polidentat. Ligan tersebut diantaranya adalah  $\beta$ -diketonate, turunan pyridine-2,6-dikarboksilat dan terpyridine (Cotton, 2006). Terpyridine atau 2,6-bis(2-pyridyl)pyridine merupakan ligan tridentat telah diteliti secara ekstensif karena sifat foto-fisikanya yang unik dan *binding affinity* yang tinggi terhadap berbagai jenis logam (Wang, *et al.*, 2012). Adanya tiga atom donor pada struktur terpyridine memberikan kekuatan ikatan pada terpyridine sehingga dapat membentuk khelat dengan logam yang dikoordinasinya.

Fungsionalisasi terpyridine dapat dilakukan melalui penggantian salah satu atom H pada cincin aromatisnya dengan gugus penarik ataupun donor elektron. Penggantian salah satu atom H pada cincin aromatisnya dapat terjadi pada posisi 4' cincin pyridine pusat, atau pada posisi 6 dan 6'' cincin pyridine terminal, namun yang paling umum adalah pada posisi 4' cincin pyridine pusat.

Salah satu tahapan yang harus dilakukan dalam pencarian atau desain material terbaik untuk aplikasi luminesens adalah studi spektroskopi, sifat luminesensnya, dan difraksi sinar-X untuk penelaahan struktur molekul. Sudah diketahui secara umum bahwa karakterisasi difraksi sinar-X cukup sulit diperoleh untuk senyawa kompleks lantanida dikarenakan kristal tunggal dari senyawa kompleks lantanida sukar diperoleh secara eksperimen. Oleh karena itu, dibutuhkan studi teoritis untuk memprediksi struktur atau geometri dan sifat spektroskopi, seperti energi keadaan tereksitasi dan energi singlet-triplet, dan spektrum elektronik kompleks lantanida.

Dalam penelitian ini, metode kimia komputasi akan digunakan untuk mempelajari dan mendapatkan informasi tentang struktur atau geometri senyawa

kompleks dan sifat spektroskopinya. Andrade, *et al.*, (1994) telah mengembangkan metode perhitungan semiempiris untuk kompleks lantanida, yang kemudian disebut dengan *Sparkle model for the calculation of lanthanides complexes* atau SMLC. Pada awal perkembangannya dipakai metode semiempiris AM1 (*Austin Model 1*) yang disebut dengan SMLC/AM1 (*Sparkle model for the calculation of lanthanides complexes within Austin Model 1*) atau Sparkle/AM1. Seiring dengan berjalannya waktu, kemudian berkembang untuk metode semiempiris lainnya yaitu PM3 (*Parameterized Model 3*), PM6 (*Parameterized Model 6*), dan RM1 (*Recife Model 1*). Model Sparkle tersebut berturut-turut adalah Sparkle/PM3, Sparkle/PM6, Sparkle/RM1 dan Sparkle/PM7 (Simas, *et al.*, 2013). Penelitian ini bertujuan untuk memodelkan senyawa kompleks lantanida terpyridine tersubstitusi gugus pyrrole (pytpy), mengkaji struktur dan spektrum elektroniknya secara teoritis menggunakan perhitungan kimia komputasi metode Sparkle/RM1.

## METODE PENELITIAN

### Perangkat keras dan lunak

Perhitungan dilakukan menggunakan personal komputer dengan spesifikasi Prosesor Intel Core 2 Duo 2,4 GHz, Harddisk 100GB, RAM 2GB dan display card (VGA) 144MB. Perhitungan komputasi dilakukan pada sistem operasi Windows 7. Untuk perangkat lunak, digunakan Hyperchem 8.0 (Hypercube, 2012), Gabedit (Allaouche, 2011), MOPAC2012 (Stewart, 2012), ORCA (Neese, 2003). Hyperchem digunakan untuk melakukan pemodelan 3D, Gabedit merupakan program antar muka untuk MOPAC2012 dan ORCA, MOPAC2012 digunakan untuk melakukan optimasi geometri dan perhitungan frekuensi vibrasi

molekul, ORCA digunakan untuk perhitungan spektrum elektronik.

### Metode komputasi

Metode komputasi yang digunakan adalah Sparkle/RM1 untuk optimasi geometri dan perhitungan frekuensi vibrasi molekul, dan ZINDO/S untuk perhitungan spektrum elektronik. Sparkle/RM1 diimplementasikan pada *software* MOPAC2012, sedangkan ZINDO/S pada *software* ORCA.

### Cara kerja

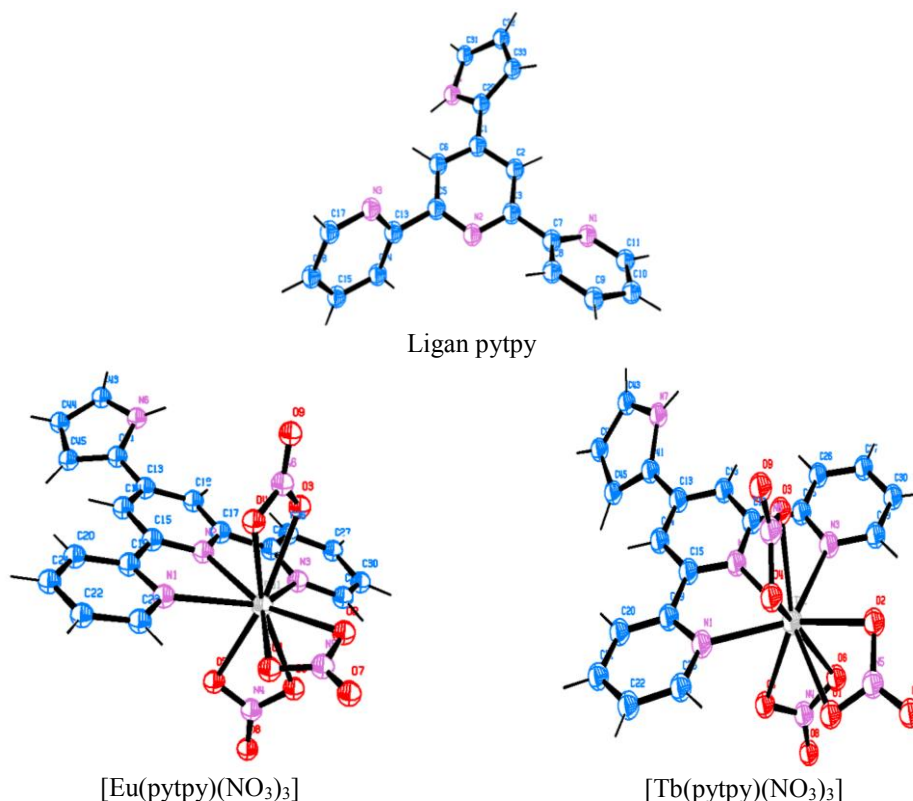
Pemodelan senyawa dilakukan dengan cara dibuat struktur senyawa awal yaitu ligan pytpy, kompleks Eu-pytpy dan Tb-pytpy menggunakan *software* Hyperchem. Dengan menggunakan Gabedit, struktur senyawa awal dioptimasi menggunakan metode Sparkle/RM1. Struktur hasil optimasi dengan Sparkle/RM1 kemudian dihitung frekuensi vibrasi molekulnya. Dengan menggunakan metode ZINDO/S yang diimplementasikan pada *software* ORCA, dilakukan perhitungan spektrum elektronik dengan mengganti ion Eu dan Tb dengan titik muatan +3 pada koordinat geometri hasil optimasi. Visualisasi struktur geometri hasil optimasi, spektrum IR dan spektrum UV-Vis dapat dilakukan dengan *software* Gabedit.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil optimasi struktur ligan pytpy, kompleks Eu-pytpy dan Tb-pytpy dalam keadaan dasar ditampilkan pada **Gambar 1**. Dalam keadaan bebas ligan pytpy merupakan srstruktur non planar yang secara kristalografi memiliki simetri  $C_1$ . Masing-masing gugus pyridil pada terpyridine berada pada posisi non planar terhadap satu sama lain. Hal ini juga berlaku pada gugus pyrrole pada posisi 4' yang tidak berada dalam satu bidang datar dengan cincin terpyridine. Struktur hasil optimasi kompleks Eu-pytpy dan Tb-pytpy menunjukkan bahwa ion Eu dan Tb pada

masing-masing kompleks memiliki bilangan koordinasi 9 yang secara kristalografi memiliki simetri  $C_1$ . Setiap kompleks mengandung ion lantanida yang berkoordinasi satu terpyridine sebagai

ligan tridentat dengan masing-masing cincin pyridil yang hampir planar satu sama lain dan tiga buah gugus nitrat sebagai ligan bidentat.



**Gambar 1.** Struktur ligan pytpy, kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dan [Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] hasil optimasi menggunakan metode Sparkle/RM1

Struktur kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] hasil optimasi menghasilkan panjang ikatan rata-rata antara ion Eu<sup>3+</sup> dengan N<sub>terpyridine</sub> sebesar 2,541 Å tidak jauh berbeda dengan panjang ikatan rata-rata Eu-N pada kompleks [Eu(tpy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> yaitu sebesar 2,575 Å (Semenova, 1999) atau pada kompleks [Eu(terpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.(H<sub>2</sub>O)] sebesar 2,554 Å (Cotton, *et al.*, 2002). Panjang ikatan Eu-O<sub>nitrat</sub> yang sebesar 2,478 Å lebih pendek jika dibandingkan dengan panjang ikatan Eu-O pada kompleks [Eu(terpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.(H<sub>2</sub>O)] sebesar 2,517 Å

(Cotton, *et al.*, 2002) atau pada kompleks [Eu(spy)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][NO<sub>3</sub>] sebesar 2,531 Å (Semenova, 1999). Panjang ikatan rata-rata ion Tb<sup>3+</sup> dengan atom N<sub>terpyridine</sub> dan ion Tb<sup>3+</sup> dengan atom O<sub>nitrat</sub> sebesar 2,514 Å dan 2,369 Å, sedikit lebih pendek jika dibandingkan dengan panjang ikatan rata-rata Tb-N dan Tb-O pada kompleks [Tb(terpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.(H<sub>2</sub>O)] yaitu sebesar 2,549 Å dan 2,510 Å (Cotton, *et al.*, 2002) atau pada kompleks [Tb(2-pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sebesar 2,567 Å dan 2,538 Å (Lei, *et al.*, 2007).

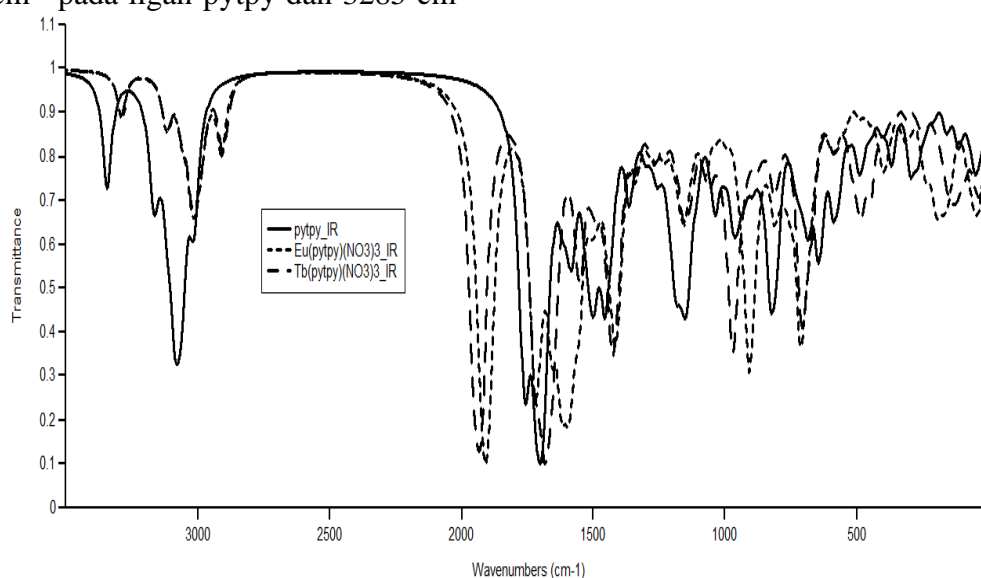
**Tabel 1.** Panjang ikatan Ln-N<sub>terpyridine</sub> dan Ln-O<sub>nitrat</sub> (Å) pada struktur senyawa kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dan [Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] hasil optimasi menggunakan metode Sparkle/RM1

Ikatan	[Eu(pytpy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[Tb(pytpy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
Ln-N <sub>1</sub>	2,547	2,525
Ln-N <sub>2</sub>	2,527	2,494
Ln-N <sub>3</sub>	2,549	2,524
<b>Ln-N*</b>	<b>2,541</b>	<b>2,514</b>
Ln-O <sub>1</sub>	2,494	2,370
Ln-O <sub>2</sub>	2,493	2,372
Ln-O <sub>3</sub>	2,454	2,364
Ln-O <sub>4</sub>	2,456	2,363
Ln-O <sub>5</sub>	2,485	2,370
Ln-O <sub>6</sub>	2,487	2,373
<b>Ln-O*</b>	<b>2,478</b>	<b>2,369</b>

Keterangan : Ln-N\* = panjang ikatan Ln-N rata-rata  
Ln-O\* = panjang ikatan Ln-O rata-rata

Peramalan spektrum vibrasi inframerah (IR) dari ligan pytpy, kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dan [Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dapat dilihat pada **Gambar 2**. Data spektrum IR memperlihatkan ciri khas senyawa yang mengandung gugus pyrrole yang ditandai oleh adanya pita serapan 3340 cm<sup>-1</sup> pada ligan pytpy dan 3285 cm<sup>-1</sup>

pada kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dan [Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Data spektrum IR juga menunjukkan bahwa adanya pita serapan khas kompleks yang tidak dimiliki ligan pytpy pada daerah 1900-1930 cm<sup>-1</sup>. Puncak tersebut merupakan vibrasi ulur gugus nitrat yang terikat pada ion lantanida.



**Gambar 2.** Spektrum IR ligan pytpy, kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dan [Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] hasil perhitungan menggunakan metode Sparkle/RM1

Analisis spektrum UV-Vis secara semiempiris ZINDO/S untuk ligan pytpy, kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dan

[Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dengan software ORCA. Analisis spektrum UV-Vis kompleks [Ln(L)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] secara komputasi menggunakan struktur kompleks hasil optimasi dengan Sparkle/RM1. Sparkle lantanida pada struktur molekul kompleks kemudian diganti dengan titik muatan +3 sesuai koordinat ion lantanida pada struktur hasil optimasi geometri, sehingga spektrum elektronik yang dihitung adalah spektrum elektronik ligan sebagai bagian dari struktur molekul kompleks [Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Hasil analisis spektrum UV-Vis secara komputasi menunjukkan bahwa transisi  $\pi$ -

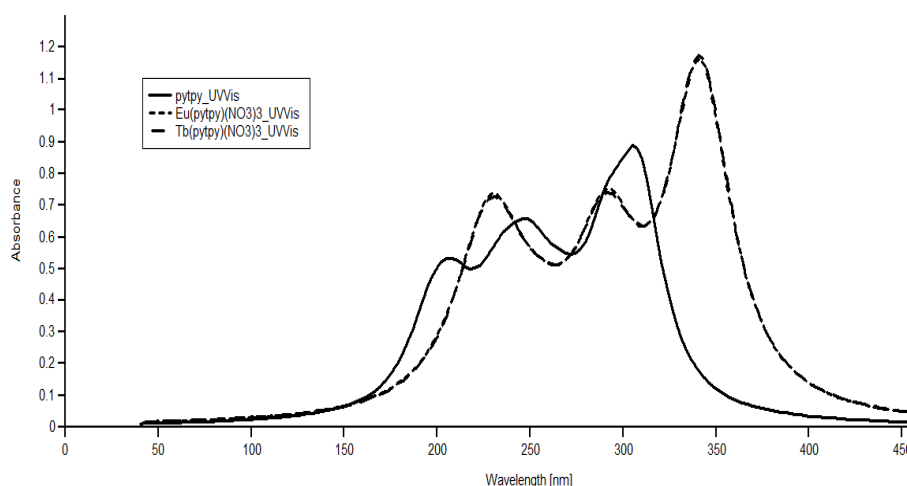
$\pi^*$  pada ligan terpyridine tersubstitusi gugus heterosiklik terjadi di daerah UV. Perbedaan gugus heterosiklik yang terikat pada terpyridine mengakibatkan perbedaan puncak absorpsi. Spektrum UV-Vis ligan pytpy menunjukkan absorpsi pada panjang gelombang 205,13 nm, 246,03 nm dan 305,15 nm. Puncak-puncak absorpsi pada ligan tersebut mengalami pergeseran atau penguatan intensitas serapan saat ligan berkoordinasi dengan ion lantanida membentuk senyawa kompleks. Puncak serapan UV-Vis ligan pytpy, kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dan [Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] selengkapnya dapat dilihat pada **Tabel 2**.

**Tabel 2.** Puncak serapan ligan dan senyawa kompleks hasil perhitungan menggunakan metode semiempiris ZINDO/S

Senyawa	$\lambda_{\text{maks}}$ (nm)	Intensitas
Ligan pytpy	205,13	0,5334
	246,03	0,6580
	305,15	0,8888
[Eu(pytpy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	229,45	0,7374
	290,77	0,7510
	341,42	1,1630
[Tb(pytpy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	230,69	0,7287
	291,24	0,7417
	340,26	1,1760

Spektrum hasil perhitungan komputasi untuk kompleks [Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 3**, menunjukkan bahwa serapan ligan pytpy mengalami pergeseran merah dengan intensitas absorpsi yang menguat pada serapan kompleks [Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Kedua spektrum kompleks [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dan [Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] memberikan puncak serapan yang hampir

sama, yakni 229,45 nm, 290,77 nm dan 341,42 nm untuk [Eu(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] dan 230,69 nm, 291,24 nm dan 340,26 nm untuk [Tb(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Perbedaan ion lantanida yang digunakan tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap spektrum UV-Vis kompleks [Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].



**Gambar 3.** Spektrum UV-Vis ligan pytpy, kompleks  $[\text{Eu}(\text{pytpy})(\text{NO}_3)_3]$  dan  $[\text{Tb}(\text{pytpy})(\text{NO}_3)_3]$  hasil perhitungan menggunakan metode semiempiris ZINDO/S

## KESIMPULAN DAN SARAN

Metode kimia komputasi Sparkle/RM1 telah digunakan untuk meramalkan struktur dan sifat spektroskopi ligan pytpy, kompleks  $[\text{Eu}(\text{pytpy})(\text{NO}_3)_3]$  dan  $[\text{Tb}(\text{pytpy})(\text{NO}_3)_3]$ . Hasil perhitungan menunjukkan bahwa metode Sparkle/RM1 memiliki kemampuan dalam prediksi geometri kompleks lantanida. Hasil optimasi geometri menunjukkan bahwa kompleksasi ion  $\text{Eu}^{3+}$  dan  $\text{Tb}^{3+}$  dengan ligan pytpy menghasilkan kompleks  $[\text{Eu}(\text{pytpy})(\text{NO}_3)_3]$  dan  $[\text{Tb}(\text{pytpy})(\text{NO}_3)_3]$ . Ion  $\text{Eu}^{3+}$  dan  $\text{Tb}^{3+}$  pada kompleks tersebut memiliki bilangan koordinasi 9 yang terikat dengan satu ligan tridentat pytpy dan tiga gugus nitrat sebagai ligan bidentat. Jarak ikatan rata-rata ion  $\text{Eu}^{3+}$  dan  $\text{Tb}^{3+}$  dengan atom N pytpy adalah 2,541 Å dan 5,14 Å mendekati nilai hasil eksperimen dengan ligan yang analog. Studi teoritis spektroskopi menunjukkan bahwa metode Sparkle/RM1 cukup akurat dalam memprediksi spektrum IR ligan pytpy, kompleks  $[\text{Eu}(\text{pytpy})(\text{NO}_3)_3]$  maupun  $[\text{Tb}(\text{pytpy})(\text{NO}_3)_3]$ . Spektrum UV-Vis kompleks  $[\text{Eu}(\text{pytpy})(\text{NO}_3)_3]$  dan  $[\text{Tb}(\text{pytpy})(\text{NO}_3)_3]$  memiliki intensitas serapan yang lebih kuat dan absorbansi yang lebih besar dari spektrum UV-Vis ligan pytpy.

Saran yang diajukan adalah dilakukan studi lanjut kompleks lantanida terpyridine tersubstitusi pyrrole baik secara eksperimen maupun secara teoritis menggunakan metode komputasi dengan level teori yang lebih tinggi, seperti DFT, untuk mempelajari efek pelarut dan sifat fluoresensi kompleks lantanida terpyridine tersubstitusi pyrrole.

## DAFTAR PUSTAKA

- Allaouche, A. R. 2011. Gabedit : A graphical user interface for computational chemistry softwares, *Journal of Computational Chemistry*, 32, 174-182.
- Andrade, A. V. M. *et. al.* 1994. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. *Chem. Phys. Lett.* 227. 349-353.
- Bunzli, J. C.G. dan Eliseeva, S. V. 2013. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. *Chem. Sci.* 4. 1939
- Cotton, S. A. *et. al.* 2002. Unequivocal characterisation of a  $[\text{Ln}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$  complex. The synthesis and structure of  $[\text{M}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$  (M=Eu, Tb); a comparison with the structure of  $[\text{Eu}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3]$  and

- with other europium nitrate complexes {terpy=2,2':6',2''-terpyridyl; bipy=2,2'-bipyridyl}. *Inorganica Chimica Acta*. 344. 37-42
- Cotton, S. 2006. *Lanthanide and actinide chemistry*. West Sussex, England: John Wiley & Sons.
- Hypercube. 2012. *Hyperchem® Computational Chemistry*. Florida: Hypercube.  
<http://www.hyper.com/>.
- Lei Guo. *et. al.* 2007. A new family of lanthanide terpyridine nitrate complexes: solvothermal syntheses, crystal structures and luminescent properties of [Ln(pytpy)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. *Inorganica Chimica Acta*. 361. 1922-1928.
- Neese, F. 2003. A spectroscopy oriented configuration interaction procedure. *J. Chem. Phys.* 119. 9428-9443
- Prajzler, V. *et. al.* 2008. Optical properties of Erbium and Erbium/Ytterbium doped polymethylmethacrylate. *Acta Polytechnica*. 48. 14-21.
- Semenova, L. I. 1999. Structural systematics of rare earth complexes. XV tris(2,2':6',2''-terpyridine) lanthanoid(III) tris(perchlorate) complexes. *Aust. J. Chem.* 52. 519
- Simas, A. M. *et. al.* 2013. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Advances*. 3. 16747.
- Stewart, J. J. P. 2012. *MOPAC2012*. Stewart Computational Chemistry. Colorado Springs. USA.  
<http://openmopac.net/>.
- Wang, *et. al.* 2012. Zinc(II) complex with terpyridine derivative ligandas "on-off" type fluorescent probe for cobalt(ii) and nickel(ii) ions. *Inorganic Chemistry Communications*, 18, 87-91.