

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

TIAGO BECERRA PAOLINI

**Investigação fotoluminescente de complexos
tetrakis(β -dicetonatos) de terras raras**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data de depósito na SPG:

30/01/2012

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

P211i	<p>Paolini, Tiago Becerra</p> <p>Investigação fotoluminescente de complexos <i>tetrakis</i>(β-dicetonatos de terras raras) / Tiago Becerra Paolini. -- São Paulo, 2012.</p> <p>146p.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.</p> <p>Orientador: Brito, Hermi Felinto de</p> <p>1. Espectroscopia : Terras raras 2. Luminescência : Química inorgânica 3. Fotoluminescência : Físico-química 4 . Compostos de coordenação : Química inorgânica I. T. II. Brito, Hermi Felinto de, orientador.</p> <p>546.4 CDD</p>
-------	--

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

TIAGO BECERRA PAOLINI

**Investigação fotoluminescente de complexos
tetrakis(β -dicetonatos) de terras raras**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Química
(Química Inorgânica).*

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data de depósito na SPG:

30/01/2012

Tiago Becerra Paolini

Investigação fotoluminescente de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Química (Química Inorgânica).*

Aprovado em: _____

Banca examinadora:

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*À Sagrada Família – Jesus,
Maria e José – pela graça de
concluir este trabalho.*

*À minha família – Máxima,
Sidnei e Lucas – porque a
família é um dos bens mais
preciosos da humanidade.*

*Ao Professor Hermi, grande
mestre e amigo.*

Agradecimentos

A Deus pela minha vida.

À minha família pelo apoio: Máxima (mãe), Sidnei (pai), Lucas (irmão), Maria (*in memoriam*, avó materna), Antonio Sanchez (*in memoriam*, avô materno), Dirce (avó paterna), Carmo (*in memoriam*, avô paterno), Dona Ida (*in memoriam*, bisavó materna), Sonia (tia materna), Antônio Becerra (tio materno), Sílvio (tio paterno), Patrícia (prima), Matheus (primo) e Raquel (prima em segundo grau).

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito, exemplo de profissionalismo e de amizade, pela primorosa orientação, por contribuir para a minha formação acadêmica e pelas lições de vida.

Ao Instituto de Química da USP pela oportunidade de desenvolver o projeto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

Ao suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (inctINAMI).

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Guedes por ter iniciado a linha de pesquisa com complexos *tetrakis* de terras raras no Laboratório dos Elementos do bloco-f, e pelas valiosas sugestões no trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes pelas análises espectroscópicas dos compostos de túlio, e também pelos seus ensinamentos e bom humor.

Ao Prof. Dr. Marco Cremona e seus alunos Harold Camargo e Kelly Carvalho por usarem alguns dos compostos deste trabalho em seus estudos.

À Prof^a. Dr^a. Maria Cláudia Felinto do IPEN por permitir a utilização do difratômetro de raios X, e também por sua amizade e incentivo.

À Prof^a. Dr^a. Wanda de Oliveira pelas contribuições preciosas na minha formação.

Ao Prof. Dr. Oscar Loureiro Malta por sempre estar disposto a esclarecer minhas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio pela amizade e apoio.

Ao Prof. Dr. Jorma Hölsä pelas valiosas sugestões ao trabalho e pelo seu curso sobre terras raras.

Ao Prof. Dr. Gianluca Azzellini pelas recomendações para o trabalho.

À Central Analítica do Instituto de Química da USP pelas análises de CHN, de infravermelho e de termogravimetria.

Ao Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Jr. E ao Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire pelo excelente e esclarecedor curso de design teórico de complexos lantanídeos luminescentes.

A todos os membros do Laboratório dos Elementos do bloco-f: Ana, Cássio, Cláudia, Gerson, Helliomar, Ivan, Kai, Kátia, Lucas, Latif, Marco, Roberval, Zé; pela amizade e pelo apoio no desenvolvimento do trabalho, estando sempre dispostos a esclarecerem minhas dúvidas.

Aos técnicos Ângela, Elaine, Francisco, Marco Antonio e Rodolfo pela amizade, conversas e entusiasmo.

A todos os que de uma forma ou de outra me apoiaram, em especial minhas amigas Rozimar e Cleusa pelo apoio espiritual.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À Prof^a. Ana Maria Aoki Gonçalves e à Prof^a. Maria Messaros, da Etec Getúlio Vargas, por terem me incentivado a escolher a carreira de Químico.

A todos os professores que eu já possuí, em especial a Prof^a. Mary da 1^a e 2^a séries, pela minha formação.

“A ciência da natureza não consiste em ratificar o que os outros disseram, mas em buscar as causas dos fenômenos.”

Santo Alberto Magno

Resumo

Paolini, T. B. **Investigação fotoluminescente de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras**. 2012. 147 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho aborda a síntese, caracterização e estudo fotoluminescente dos complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras (M)[TR(acac)₄] ($M^+ = Li^+, Na^+$ e K^+ ; $TR^{3+} = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$ e Tm^{3+} ; $acac^- =$ acetilacetato). Os dados de análise elementar evidenciam que os complexos são anidros. A espectroscopia de absorção da região do infravermelho mostra que o ligante acetilacetato encontra-se coordenado ao íon terra rara via átomos de oxigênio. Os dados de análise térmica indicam que os complexos são termicamente estáveis até 150 °C e que são anidros. A difração de raios X demonstra que os complexos apresentam estrutura cristalina e não são isomorfos. O estado tripleto (T_1) do ligante acac foi determinado com base no espectro de fosforescência do complexo (Na)[Gd(acac)₄], o qual se encontra em torno de 25000 cm^{-1} .

Os espectros de emissão dos complexos (M)[Eu(acac)₄] ($M^+ = Na^+$ e K^+) exibiram picos finos característicos das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$; $J = 0-6$). Com base nos dados espectrais foram determinados os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4), os coeficientes de emissão radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e a eficiência quântica de emissão (η) para o nível 5D_0 do Eu^{3+} . Os valores dos parâmetros Ω_2 para os complexos com contrações Na^+ e K^+ foram semelhantes ($\sim 23,5 \cdot 10^{-20} cm^2$), indicando que em ambos o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico bastante polarizável. Os valores de eficiência quântica de emissão η ($Na^+ = 72\%$ e $K^+ = 65\%$) indicam que estes complexos atuam como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL's).

Os espectros de emissão dos complexos (M)[Tb(acac)₄] (M⁺ = Na⁺ e K⁺) apresentaram picos finos oriundos das transições intraconfiguracionais ⁵D₄→⁷F_J (J = 6-0) do íon Tb³⁺ e eficiente transferência intramolecular de energia ligante - Tb³⁺.

Os complexos (M)[Tm(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, Na⁺ e K⁺) apresentam nos espectros de emissão bandas finas correspondentes às transições ¹G₄→³H₆, ¹G₄→³F₄ e ¹G₄→³H₅ do íon Tm³⁺. Não foi observada nesses espectros uma banda alargada originária da fosforescência do acac, indicando que a transferência intramolecular de energia para o íon Tm³⁺ é eficiente.

A partir dos espectros de emissão dos complexos dos íons Eu³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺, foram determinadas as suas coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE na região do vermelho, verde e azul, respectivamente, sugerindo potencial aplicação desses compostos em sistemas *full-color*.

Palavras-chave: Terras raras, β-dicetonatos, fotoluminescência, complexos *tetrakis*.

Abstract

Paolini, T. B. **Photoluminescent investigation of rare earths *tetrakis*(β -diketonate) complexes**. 2012. 147 p. Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work covers the synthesis, characterization and photoluminescent study of the rare earths *tetrakis*(β -diketonate) complexes (M)[RE(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, Na⁺ and K⁺; RE³⁺ = Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ and Tm³⁺; acac⁻ = acetylacetonate).

Data from elemental analysis shows that the complexes are anhydrous. The absorption spectroscopy in the infrared region shows that the acetylacetonate ligand is coordinated to the rare earth ion by the oxygen atoms. Thermal analysis data indicate that the complexes are thermally stable up to 150° C and that they are anhydrous. The X-ray powder diffraction demonstrates that the complex has crystalline structure and that they are not isomorphs. The first excited triplet state (T₁) of the acetylacetonate ligand is determined based on the phosphorescence spectrum of the (Na)[Gd(acac)₄] complex, which lies around 25000 cm⁻¹.

The emission spectra of the (M)[Eu(acac)₄] (M⁺ = Na⁺ and K⁺) complexes showed the narrow peaks characteristic of the Eu³⁺ intraconfigurational transitions (⁵D₀ → ⁷F_J; J = 0-6). Based on the spectral data, it was determined the experimental intensity parameters (Ω_2 and Ω_4), the coefficients of radiative (A_{rad}) and non-radiative decay (A_{nrad}) and the quantum efficiency (η) of the ⁵D₀ emitting level of the Eu³⁺ ion. The Ω_2 values of the complexes with Na⁺ and K⁺ counteranions were similar (23.5 · 10⁻²⁰ cm²), showing that in both cases the Eu³⁺ ion is in a very polarizable chemical environment. The quantum efficiency values η (Na⁺ = 72% and K⁺ = 65%) indicate that these complexes may act as Light-Converting Molecular Devices (LCMD's).

The emission spectra of (M)[Tb(acac)₄] (M⁺ = Na⁺ and K⁺) complexes showed narrow peaks arising from ⁵D₄→⁷F_J (J = 6-0) intraconfigurational transitions of Tb³⁺ ion, and also efficient ligand-Tb³⁺ intramolecular energy transfer.

The (M) [Tm(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, Na⁺ and K⁺) complexes present narrow bands in its emission spectra corresponding to the transitions ¹G₄→³H₆, ¹G₄→³F₄ and ¹G₄→³H₅ of Tm³⁺ ion. It was not observed in these spectra any broad band originated from the acac transitions, indicating an efficient intramolecular energy transfer from the ligand to the Tm³⁺ ion.

Based on the emission spectra of the (M)[RE(acac)₄] complexes, it was determined their coordinates on the CIE chromaticity diagram in the region of red (Eu³⁺), green (Tb³⁺) and blue (Tm³⁺), suggesting the potential application of these compounds in full-color systems.

Keywords: Rare earths, β-diketonates, photoluminescence, *tetrakis* complexes.

Lista de figuras

Figura 1.1 Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5p e 6s do Gd(I).....	22
Figura 2.1. Estrutura dos níveis de energia para os íons terras raras e actinídeos trivalentes baseada nas energias do campo cristalino para os TR ³⁺ dopados na matriz LaF ₃ 40	
Figura 2.2. Diagrama dos níveis de energia par a configuração nf ²	42
Figura 2.3. Tautomerismo ceto-enólico das β-dicetonas	43
Figura 2.4. Coordenação das β-dicetonas aos íons terras raras trivalentes (TR ³⁺).	44
Figura 2.5. Exemplos de diferentes compostos β-dicetona.....	44
Figura 2.6. O efeito antena na luminescência de complexos dos íons terras raras.	49
Figura 2.7. O efeito antena na luminescência de complexos dos íons terras raras. As setas pontilhadas indicam transferência de energia enquanto que as setas onduladas indicam decaimentos não radiativos.	51
Figura 3.1. Rota de síntese dos complexos <i>tetrakis</i> (acetilacetonato) de terras raras (M)[TR(acac) ₄] (M ⁺ = Li ⁺ , Na ⁺ ou K ⁺ ; TR ³⁺ = Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Gd ³⁺ e Tm ³⁺).	61
Figura 4.1. Espectro vibracional na região do infravermelho dos complexos (M)[Eu(acac) ₄] (M ⁺ = Na ⁺ ou K ⁺), registrados em pastilhas de KBr, e da acetilacetona (Hacac).	70
Figura 4.3. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo (Na)[Gd(acac) ₄], registrado em pastilha de KBr, e da acetilacetona (Hacac).....	72
Figura 4.4. Espectro vibracional na região do infravermelho dos complexos (M)[Tb(acac) ₄] (M ⁺ = Na ⁺ ou K ⁺), registrados em pastilhas de KBr, e da acetilacetona (Hacac).	73
Figura 4.5. Os ligantes acetilacetonato (acac) agindo como quelato nos complexos (M)[TR(acac) ₄].....	75
Figura 4.6. Curvas termogravimétricas dos complexos (M)[Tm(acac) ₄] (M ⁺ = Li ⁺ , Na ⁺ ou K ⁺) obtidas no intervalo de 30 °C a 700 °C, sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min.	79
Figura 4.7. Curva termogravimétrica do complexo (Na)[Gd(acac) ₄] obtida no intervalo de 30 °C a 700 °C, sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min.	79

Figura 4.8. Curvas termogravimétricas dos complexos (M)[Eu(acac) ₄] (M ⁺ = Na ⁺ ou K ⁺) obtidas no intervalo de 30 °C a 700 °C, sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min.	80
Figura 4.9. Curvas termogravimétricas dos complexos (M)[Gd(acac) ₄] (M ⁺ = Na ⁺ ou K ⁺) obtidas no intervalo de 30 °C a 700 °C, sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min.	80
Figura 4.10. Espalhamento de raios-X em uma dada família de planos, onde <i>d</i> é a distância interplanar.	81
Figura 4.11. Difratoograma de raios X pelo método do pó dos complexos (M)[Tm(acac) ₄] (M ⁺ = Li ⁺ , Na ⁺ ou K ⁺).	82
Figura 4.12. Difratoograma de raios X pelo método do pó dos complexos (Na)[Gd(acac) ₄]..	82
Figura 4.13. Difratoograma de raios X pelo método do pó dos complexos (M)[Eu(acac) ₄] (M ⁺ = Na ⁺ ou K ⁺).	83
Figura 4.14. Difratoograma de raios X pelo método do pó dos complexos (M)[Tb(acac) ₄] (M ⁺ = Na ⁺ ou K ⁺).	83
Figura 5.1. Espectro de excitação do complexo Na[Gd(acac) ₄] com emissão monitorada em 550 nm, registrado a 77 K.	88
Figura 5.2. Espectro de emissão do complexo Na[Gd(acac) ₄] sob excitação em 321 nm, registrado a 77 K. A figura inserida mostra a energia da transição zero-fônon (ν _{0,0}) do estado tripleto T ₁ (o início da banda T ₁ →S ₀).	89
Figura 5.3. Curvas de potencial dos estados eletrônicos tripleto (T ₁) e singleto (S ₁) do ligante, ilustrando a transição zero-fônon (ν _{0,0}).	90
Figura 5.4. Espectros de excitação do complexo (Na)[Eu(acac) ₄], com emissão monitorada em 613 nm, registrados em: (a) 77 K; (b) 298 K. A figura inserida corresponde ao aumento de 60 vezes da escala espectral.	94
Figura 5.5. Espectros de excitação do complexo (K)[Eu(acac) ₄], com emissão monitorada em 613 nm, registrados em: (a) 77 K; (b) 298 K. A figura inserida corresponde ao aumento de 60 vezes da escala espectral.	95
Figura 5.6. Espectros de emissão do complexo (Na)[Eu(acac) ₄] registrados a 77 K no intervalo de 450 a 825 nm sob excitação em 321 nm. A figura inserida corresponde ao aumento de 120 vezes na escala espectral na faixa de 525 a 585 nm.	99

- Figura 5.7.** Espectros de emissão do complexo (K)[Eu(acac)₄] registrados a 77 K no intervalo de 450 a 825 nm sob excitação em 321 nm. A figura inserida corresponde ao aumento de 120 vezes na escala espectral na faixa de 525 a 585 nm. 100
- Figura 5.8.** Curvas de decaimento luminescente dos complexos (Na)[Eu(acac)₄] e (Na)[Eu(acac)₄], registradas a temperatura ambiente (~298 K) monitoradas com excitação em 321 nm e emissão em 613 nm. 103
- Figura 5.9.** Espectros de emissão do complexo (Na)[Tb(acac)₄], com emissão monitorada em 549 nm, registrados em: **(a)** 77 K; **(b)** 298 K. 110
- Figura 5.10.** Espectros de emissão do complexo (K)[Tb(acac)₄], com emissão monitorada em 549 nm, registrados em: **(a)** 77 K; **(b)** 298 K. 111
- Figura 5.11.** Espectro de emissão do complexo (Na)[Tb(acac)₄] registrado a 77 K no intervalo de 470 a 700 nm sob excitação em 321 nm. 114
- Figura 5.12.** Espectro de emissão do complexo (K)[Tb(acac)₄] registrado a 77 K no intervalo de 470 a 700 nm sob excitação em 321 nm. 115
- Figura 5.13.** Espectros de absorção na região do infravermelho próximo dos complexos (M)[Tm(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, Na⁺ e K⁺) registrados a temperatura ambiente (~298 K). 122
- Figura 5.14.** Espectros de excitação dos complexos (M)[Tm(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, Na⁺ e K⁺) com emissão monitorada em 479 nm, registrados a temperatura ambiente 298 K. 124
- Figura 5.15.** Espectros de emissão dos complexos (M)[Tm(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, Na⁺ e K⁺), sob excitação em 321 nm, registrados a temperatura ambiente (298 K). 126
- Figura 5.16.** Curvas de decaimento luminescente dos complexos C[Tm(acac)₄] (C⁺ = Li⁺, Na⁺ e K⁺) registradas a temperatura ambiente (~298 K) monitoradas com excitação em 355 nm e emissão em 477 nm. A figura *inset* apresenta o gráfico dos tempos de vida (ns) versus os raios iônicos (Å) dos contracátions. 128
- Figura 5.17.** (A) Curvas das cores padrões CIE para x(λ), y(λ) e z(λ); (B) Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível. Os íons terras raras emitem cores monocromáticas: e.g. azul (Tm³⁺), verde (Tb³⁺) e vermelha (Eu³⁺). 129
- Figura 5.18.** Diagrama de cromaticidade CIE dos complexos (M)[TR(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, K⁺ e Na⁺; TR³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺). 131

- Figura A.1.** Espectros de emissão do complexo (Na)[Eu(acac)₄] registrados a 298 K no intervalo de 500 a 750 nm sob excitação em 321 nm. A figura inserida corresponde ao aumento de 390 vezes na escala espectral na faixa de 580 a 583 nm. 142
- Figura A.2.** Espectros de emissão do complexo (K)[Eu(acac)₄] registrados a 298 K no intervalo de 500 a 750 nm sob excitação em 321 nm. A figura inserida corresponde ao aumento de 390 vezes na escala espectral na faixa de 580 a 583 nm. 143
- Figura B.1.** Espectro de emissão do complexo (Na)[Tb(acac)₄] registrado a 298 K no intervalo de 470 a 700 nm sob excitação em 321 nm. 145
- Figura B.2.** Espectro de emissão do complexo (K)[Tb(acac)₄] registrado a 298 K no intervalo de 470 a 700 nm sob excitação em 321 nm. 146

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico, momento de spin (S), momento angular orbital (L), momento angular total (J) e níveis de energia $^{2S+1}L_J$	38
Tabela 3.1. Solventes e reagentes usados nos procedimentos experimentais.	59
Tabela 4.1. Análise elementar de carbono e hidrogênio dos complexos (M)[TR(acac) ₄]	67
Tabela 4.2. Frequências vibracionais características dos complexos (M)[TR(acac) ₄]	74
Tabela 5.1. Atribuição das energias (em cm^{-1}) das transições intraconfiguracionais do Eu^{3+} nos espectros de excitação dos complexos (M)[Eu(acac) ₄] ($M^+ = \text{Na}^+$ e K^+), registrados a 77 K.	96
Tabela 5.2. Atribuição das energias (em cm^{-1}) das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ referentes aos espectros de emissão dos complexos (M)[Eu(acac) ₄] ($M^+ = \text{Na}^+$ e K^+), registrados a 77 K.	101
Tabela 5.3. Parâmetros de intensidade experimentais dos complexos (M)[Eu(acac) ₄] ($M^+ = \text{Na}^+$ e K^+)	105
Tabela 5.4. Atribuição das energias (em cm^{-1}) das transições intraconfiguracionais do Tb^{3+} nos espectros de emissão dos complexos (M)[Tb(acac) ₄] ($M^+ = \text{Na}^+$ e K^+), registrados a 77 K.	112
Tabela 5.5. Atribuição das energias (em cm^{-1}) das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ referentes aos espectros de emissão dos complexos (M)[Tb(acac) ₄] ($M^+ = \text{Na}^+$ e K^+), registrados a 77 K.	116
Tabela 5.6. Coordenadas de emissão no diagrama de cromaticidade CIE dos complexos (M)[TR(acac) ₄] ($M^+ = \text{Li}^+$, K^+ e Na^+ ; $\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Tm^{3+})	132

Sumário

1. Introdução e objetivos	21
1.1 Introdução	22
1.2 Situação das terras raras no mundo	24
1.2.1 No mundo	24
1.2.2 Situação das terras raras no Brasil	29
1.3 Objetivos	32
1.4 Motivação	33
Referências	34
2. Terras raras e seus complexos luminescentes	36
2.1 Fundamentos dos níveis de energia dos íons TR^{3+}	37
2.2 Ligantes β -dicetonatos	43
2.2.1 Características gerais	43
2.2.2 Complexos β -dicetonatos de terras raras	45
2.3 Luminescência de complexos de TR^{3+}	48
2.3.1 Considerações gerais	48
2.3.2 Transferência de energia intramolecular	51
Referências	55
3. Parte experimental	58
3.1. Solventes e reagentes	59
3.2. Preparação dos cloretos de terras raras	59
3.3. Síntese dos complexos <i>tetrakis</i> (acetilacetonato) de terras raras	60
3.4. Medidas instrumentais	61
3.4.1 Análise elementar	61
3.4.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho	62
3.4.3 Análise termogravimétrica	62
3.4.4 Difratomia de raios X	62
3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho próximo	62
3.4.6 Espectroscopia fotoluminescente	63
Referências	64
4. Caracterização dos compostos de terras raras	65
4.1 Propriedades gerais dos complexos	66
4.2 Análise elementar	67
4.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho	68
4.4 Análise termogravimétrica	77

4.5 Difractometria de raios X pelo método de pó	81
Referências	84
5. Fotoluminescência dos complexos	86
5.1. Fotoluminescência dos complexos de Gd ³⁺	87
5.1.1 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação.....	88
5.1.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão	89
5.2. Fotoluminescência dos complexos de Eu ³⁺	91
5.2.1 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação.....	92
5.2.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão	97
5.2.3 Parâmetros de intensidade experimentais dos complexos de Eu ³⁺	102
5.3. Fotoluminescência dos complexos de Tb ³⁺	107
5.3.1 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação.....	108
5.3.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão	113
5.4. Absorção e fotoluminescência dos complexos de Tm ³⁺	119
5.4.1 Espectros de absorção.....	121
5.4.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação.....	123
5.4.3 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão	125
5.4.4 Curvas de decaimento luminescente.....	127
5.5. Cromaticidade dos complexos de Eu ³⁺ , Tb ³⁺ e Tm ³⁺	129
Referências	133
6. Conclusão e perspectivas.....	137
6.1 Conclusão	138
6.2 Perspectivas	140
Apêndice A – Espectros de emissão a 298 K dos complexos de Eu ³⁺	141
Apêndice B – Espectros de emissão a 298 K dos complexos de Tb ³⁺	144

1. Introdução e objetivos

1.1 Introdução

1.2 Produção das terras raras

1.2.1 Situação das terras raras no mundo

1.2.2 Situação das terras raras no Brasil

1.3 Objetivos

1.1 Introdução

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) os metais terras raras compreendem os elementos da série do lantânio (La a Lu) incluindo-se o Sc e Y, enquanto que o termo lantanídeo (Ln) é reservado aos elementos do Ce ao Lu [1,2]. Nas últimas duas décadas a aplicação de compostos luminescentes contendo íons de terras raras trivalentes (TR^{3+}) tem aumentado intensamente, devido ao seu grande potencial no uso como sensores luminescentes, eletroluminescentes, em ciências biomédicas e bioinorgânica [1].

Nos íons Terras Raras (TR^{3+}), os elétrons do subnível 4f encontram-se mais internos do que os elétrons 5d e 6s [3,4] (Figura 1.1). Dessa forma os elétrons 4f são blindados pelos elétrons mais externos, e praticamente não sofrem influência do ambiente químico ao seu redor, portanto as transições entre os seus níveis de energia possuem comportamento atômico (transições extremamente finas) facilitando a interpretação dos dados experimentais a partir de seus espectros de absorção e emissão, e gerando cores mais puras [4,5].

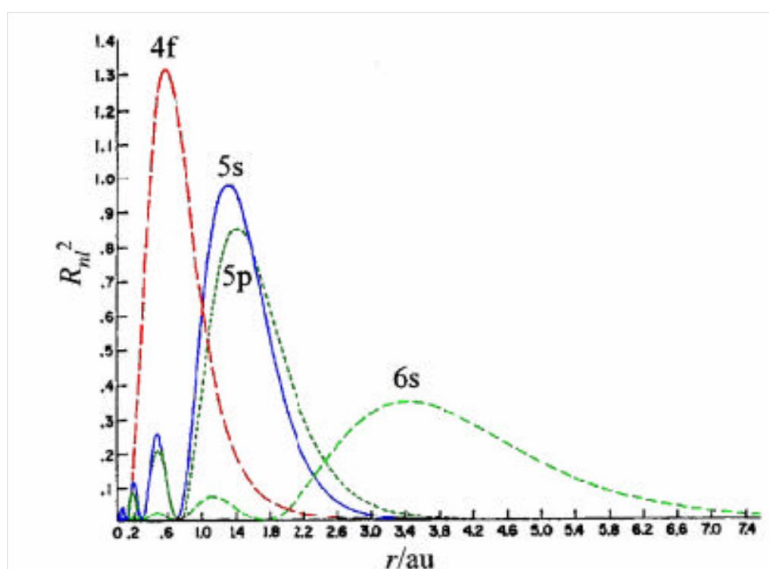


Figura 1.1 Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5p e 6s do Gd(I).

Dentre os complexos de terras raras que apresentam luminescência, os mais estudados são os que contêm os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} (emitem luz vermelha e verde,

respectivamente) por apresentarem maior intensidade luminescente, devido às estruturas dos seus níveis de energia. Deve-se considerar, também, que existem complexos de TR^{3+} que emitem em outras regiões espectrais, tais como: infravermelho próximo (Yb^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+}), laranja (Sm^{3+}), amarelo (Dy^{3+}), azul (Tm^{3+}) e UV-próximo (Ce^{3+} e Gd^{3+}).

Os compostos de TR^{3+} vêm desempenhando funções importantes em diversas áreas do conhecimento. Nos últimos anos, as pesquisas envolvendo estes íons estão voltadas para o desenvolvimento das seguintes áreas: i) novos luminóforos para iluminação [7]; ii) dispositivos eletroluminescentes com alta eficiência [8]; iii) agente de contraste para ressonância magnética nuclear de imagem [9]; iv) sonda luminescente para biomoléculas [10] (v) marcadores para proteínas e aminoácidos [11] e vi) sensores emissores de luz em fluoroimunoensaios [12]. Estas aplicações são devido à alta intensidade de luminescência observada quando estes compostos são excitados por radiação na região do UV, conseqüentemente, são classificados como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL's).

Um grande interesse tem sido demonstrado no sentido de produzir complexos apresentando alta intensidade de luminescência através da escolha de ligantes com alta absorvidade molar, que apresente uma alta eficiência na transferência de energia ligante-metal e que minimize os processos não radiativos. Neste contexto, os ânions β -dicetonatos tem sido largamente investigados devido a suas altas absorvidades molares e por apresentarem estados tripleto (T) logo acima dos estados emissores dos íons TR^{3+} , proporcionando a obtenção de complexos altamente luminescentes. Dessa forma, tais compostos têm se mostrado eficientes DMCL's [11,12].

1.2 Situação das terras raras no mundo

1.2.1 No mundo

A baixa popularidade dos elementos terras raras (TR's) em sala de aula não condiz com o seu papel crucial em muitas aplicações de alta tecnologia e, também, no seu importante valor comercial. Vale ressaltar que o rótulo “terras raras” é enganoso. Várias minerais contendo esses elementos são na verdade bastante abundantes na natureza. No entanto, devido principalmente a razões econômicas e de difícil separação, o fornecimento desses materiais importantes está se tornando cada vez mais difícil de obter.

Gschneidner [13] relata que atualmente não existe processamento, pesquisa e mineração de TR's em curso nos EUA e que também já não se fabricam produtos à base destes elementos. Existe apenas um número reduzido de laboratórios trabalhando nesta área nos EUA. Entretanto, há algumas instituições de pesquisa fora dos EUA que vem se dedicando para aperfeiçoar métodos industriais de processamento e reciclagem de terras raras e, além disso, estão pesquisando novos materiais para substituí-los.

O problema com o baixo nível de atividade neste campo, especialmente nos EUA, é que a família das TR's (a qual inclui os 15 elementos lantanídeos mais o Sc e o Y) é de fundamental importância para várias tecnologias avançadas como: computação, eletrônica, transporte, fotônica, energia e na indústria de defesa. Por exemplo, os potentes ímãs permanentes encontrado em *drives* de disco de computador, bem como os geradores e motores que são cruciais para o desempenho de automóveis híbridos, geradores de energia eólica (moinhos de vento) e outras tecnologias "limpas", que utilizam compostos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Impulsionado por um grande número de aplicações, o mercado global de TR's encontra-se na faixa de bilhões de dólares [13]. Por exemplo, a demanda mundial de óxidos

de terras raras em 2007 foi da ordem de 124.000 toneladas e avaliadas em US\$ 1,3 bilhão; e o mercado de ímãs à base de TR's é estimado em US\$ 9 bilhões. No entanto, o suprimento mundial de Nd e de outros materiais de TR's é fornecido quase que exclusivamente pela China.

“Hoje, quase 100% das terras raras na forma metálicas e 94% dos óxidos de TR's utilizados no mundo são fornecidos pela China”, “Em 1970, fomos uma das primeiras empresas no mundo para produzir ímãs à base de TR's”, diz Dent [13]. No final dos anos 1980 e início de 1990, a indústria americana de ímãs atingiu o seu pico, com mais de 20 empresas fabricando uma grande variedade de ímãs. Mas depois da década de 1990 testemunhou-se um declínio acentuado e, eventualmente, uma migração em massa destas indústrias para a China. De acordo com Dent, “Agora a nossa empresa como o último fabricante de ímãs a base de terras raras dos EUA” [13].

A China tem utilizado manobras efetivas, desde meados dos anos 1980, para estabelecer um monopólio mundial de TR's. A riqueza dos minérios contendo TR's da China ajuda a monopolizar o mercado. Relatórios de Pesquisa Geológica dos EUA indicam que a China possui em torno de 52% das reservas mundiais conhecidas de TR's. Estima-se que os EUA têm a segunda maior percentagem (~13%). Já a Rússia e a Austrália têm cada 5-6% das reservas conhecidas. Índia, Canadá, Groenlândia, Brasil e alguns outros países também têm quantidades apreciáveis de minerais de terras raras [13].

Na década de 1990, o baixo custo de produção da China rapidamente fez o preço das TR's caírem apreciavelmente, levando à falência de várias mineradoras não chinesas. A empresa Molycorp em Mountain Pass (Califórnia, EUA), dono da maior mineradora de TR's encerrou suas operações de mineração em 2002. Já no ano de 2005, os preços começaram a subir porque a China limitou a produção e impôs tarifas de exportação sobre alguns produtos

à base de TR's. Ademais, começou a restringir as exportações de terras raras em 2006, além de congelar as cotas de exportação, no primeiro semestre de 2010 [13].

Já no início do segundo semestre de 2010, o Ministério do Comércio da China anunciou planos para cortar ainda mais as cotas de exportação, para 72%. Por exemplo, no mesmo período do ano de 2009 limitou as exportações de terras raras para 7976 toneladas, que anteriormente era de 28.417 toneladas [13]. As duas das maiores empresas estatais de mineração de terras raras da China anunciaram planos para lançar “um novo sistema de preços unificado”, um movimento que provavelmente vai dar à China ainda maior controle sobre a disponibilidade e oferta de compostos de TR's. Sem dúvida, a ação vai elevar os preços destes compostos que são bastante valiosos no mundo.

A China está cortando as exportações, mais uma vez, para garantir os suprimentos de que necessita com o intuito de desenvolver suas próprias indústrias de alta tecnologia e, também, proteger os empregos na indústria chinesa. Mas, na visão de Smith [13], esta proteção é “muito preocupante” e pode levar em curto prazo uma escassez de materiais contendo TR's no cenário mundial.

Por outro lado, o ponto de vista da China é um pouco diferente. "Essa nova política da China é benéfica para as indústrias de terras raras em todo o mundo" porque forçarão outros países a desenvolver fontes alternativas de materiais à base de terras raras, diz Chun-Hua Yan (Universidade de Pequim) [13]. Ele também descreve o monopólio da China na produção de terras raras como "uma situação irracional e doentia que precisa ser modificada." Ele vê a combinação da rigidez nas regras de exportações e da alta demanda mundial de compostos de TR's como o impulso que pode levar a mudanças.

Yan acrescenta que a partir do final dos anos 1980, quando a China se tornou o maior produtor mundial de materiais de terras raras, quase sozinha, reduziu os preços de terras raras em aproximadamente 90%. Grande parte dessa queda rápida dos preços, de acordo com Yan,

foi um resultado de fábricas sem licença que despejava resíduos tóxicos nos rios para reduzir seus custos operacionais. “É injusto que o resto do mundo esteja usando produtos baratos feitos na China como as terras raras a um custo prejudicial ao meio ambiente da China”, diz ele. “No final, também é parte do ambiente do mundo.”

Enquanto, as autoridades chinesas têm considerado o custo ambiental das práticas rudimentares de mineração e a elaboração de regulamentações rigorosas para controlar essas atividades. Representantes da indústria americana tentam chamar a atenção dos legisladores ao monopólio chinês e, também, aos efeitos iminentes desse monopólio sobre a ciência, tecnologia e comércio dos EUA.

“As notícias da China devem servir como um grande alerta vermelho para o governo dos EUA”, diz Richardson [13]. Acrescenta que “se os EUA pretendem serem líderes em tecnologia de energia limpa, precisam de uma cadeia confiável de abastecimento interno de terras raras.”

Ao mesmo tempo, o *Government Accountability Office*, o braço investigativo do Congresso, elaborou um relatório sobre materiais de TR’s na cadeia de abastecimento da tecnologia de defesa e apresentou-o aos Comitês de Serviços Armados do Senado e da Câmara dos Deputados. O relatório do GAO afirma que estes materiais desempenham papéis importantes em grande número de tecnologias de defesa como: radar, mísseis de orientação sistemas, lasers, e equipamentos de visão noturna. O Departamento de Defesa está agora realizando uma avaliação interna e espera criar estratégias na proteção contra interrupções de fornecimento de terras raras.

A peça-chave do plano para revitalizar as atividades de terras raras nos EUA inicia-se com a revitalização das operações nas minas da *Molycorp*. A empresa tem um plano ambicioso para começar a produzir cerca de 20.000 toneladas de óxidos de terras raras por ano até 2012 [13]. Além de retomar as operações de mineração e moagem e produção de

óxidos de alta pureza, agora quase desativada. A *Molycorp* visa reduzir os óxidos de terras raras e converter em ligas metálicas, produzindo ímãs permanentes de alta tecnologia. O plano é completamente o de amparar a “cadeia da mineração, fabricação e fornecimento de ímãs.”

“Historicamente, a empresa *Molycorp* utilizou uma coleção inteira de ácidos e bases para produzir terras raras, o que gerou uma mistura complexa de sais nas águas residuais”, diz Burba. Ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico, amônia, hidróxido de sódio, e outros reagentes todos desempenharam papéis importantes na extração de compostos purificados a partir do minério de Mountain Pass, que em termos de seu conteúdo de terras raras é composto de Ce (49%), La (33%), Nd (12,5%), Pr (4%), Sm (1%), e os elementos TR’s mais pesados. “Nós precisávamos simplificar nossa química”, para reduzir os enormes volumes de consumo e de águas residuais. O desafio não é que o minério é constituído principalmente por bastnasita, um mineral a base de fluorocarbonatos e a monazita, um fosfato de terras raras. “Vale ressaltar que fluoretos e fosfatos de terras raras são altamente insolúveis”, salienta.

No entanto, a *Molycorp* desenvolveu métodos químicos que dependem estritamente de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, diz Burba [13]. A simplificação permite que a empresa instale uma fábrica de cloro e álcalis no local para reciclar o subproduto cloreto de sódio. A tecnologia bem estabelecida converte água salgada para NaOH, hidrogênio e cloro, que por sua vez, são usados para produzir hipoclorito de sódio (que podem ser vendidos para fazer água sanitária) e ácido clorídrico, que é reciclado no processamento de minerais.

Outro desafio importante para *Molycorp* e organizações como Ames Lab que permanecem interessados nesta área de pesquisa é encontrar cientistas na área de terras raras. “Precisamos de ajuda a esse respeito”, Smith disse ao Congresso em março [13]. “Tenho 17 engenheiros e cientistas competindo com mais de 6.000 cientistas na China.”

Vale destacar que o grupo de Yan desenvolveu um processo eficiente de extração por solvente. O método tradicional, concebido na década de 1970, usava ácidos fosfônicos

orgânicos para extrair íons TR's antes de capturá-los com ácidos inorgânicos fortes. A equipe de Yan desenvolveu um sistema simplificado que diminui o consumo de reagentes químicos. Ele estima que o novo procedimento reduza os custos de ácidos e bases necessárias para o processamento TR's em 30-50%, em relação aos métodos tradicionais. Seu laboratório também desenvolveu métodos especificamente dirigidos à separação de TR's pesados como os elementos Tm, Yb e Lu.

Por um bom tempo a ciência básica das terras raras não tem sido o foco da maioria dos centros de pesquisa dos EUA, "mas subitamente ela vem ressurgindo", diz King do *Ames Laboratory* [13]. A Molycorp espera que a mineração e processamento de TR's em *Mountain Pass* em breve estará de volta em plena capacidade. Ao mesmo tempo, os cientistas chineses estão sob pressão para melhorar drasticamente a utilização de recursos e práticas ambientais. Provavelmente, as futuras regulamentações na China serão mais rigorosas. Elas podem levar de dois a três anos para ser implementadas, diz Yan [13]. Mas a esperança para a indústria chinesa de TR's é que essas regulamentações darão em princípios uma era de responsabilidade ambiental que vai ajudar a garantir um fornecimento confiável de materiais à base de terras raras e que permaneça disponível por muitos anos.

1.2.2 Situação das terras raras no Brasil

Na última década a corrida por terras raras no mundo aumentou bastante devido às suas aplicações. Além disso, a China vem criando certos entraves nas suas exportações, que em grande parte tem-se aumentado o interesse sobre esse assunto no Brasil. Portanto, as terras raras estão em voga na mídia falada e escrita. Neste contexto, o Prof. Serra publicou um artigo muito interessante sobre as TR's no Brasil que é muito conveniente destacá-lo neste trabalho [14].

A exploração de terras raras no Brasil começou há bastante tempo, em 1885, com a exploração de monazita das praias de Prado, no estado da Bahia. Inicialmente, a areia monazítica era retirada gratuitamente como lastro de navio. Depois de 1896, passou-se a cobrar menos de 10 dólares por tonelada. O material era levado para a Alemanha e Áustria, a fim de que utilizar os nitratos de Th e de Ce na fabricação de camisas para iluminação a gás [14].

Um dos grandes problemas na extração, separação e purificação de elementos terras raras para produzir compostos de alta pureza requer tecnologias avançadas e, também, processos que podem causar graves danos ao meio ambiente. É inacreditável que na década de 1950 tais processos já eram dominados pelo Brasil por meio da iniciativa privada (ORQUIMA) [15]. Por exemplo, o país chegou a produzir óxidos de terras raras bastante puros (99,9 – 99,99%), inclusive fornecia Eu_2O_3 para a fabricação de barras metálicas destinadas ao controle, por absorção de nêutrons, do reator do primeiro submarino nuclear no mundo, o *Nautilus* [14].

Em 1962, Pawel Krumholz juntamente com Prof. Serra, que atuava como estagiário, na ORQUIMA, produziram 10 g de Lu_2O_3 (> 99,9%). Isso era a maior quantidade deste composto já produzida em todo o mundo. A empresa ORQUIMA processava até 2 mil toneladas de monazita por ano, oriunda das praias do Espírito Santo e do Rio de Janeiro. No início da década de 1960 ela foi estatizada e “obsoletizada” até só extrair a monazita e produzir um concentrado de CeO_2 de baixa pureza. Quando as terras raras começaram a ter um maior valor agregado nos anos 70 e 80, especialmente com luminóforos e magnetos, o Brasil já não tinha competitividade no setor. Em 2002, a empresa teve a produção praticamente desativada pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil) [14].

Um grupo de cientista que participava do 4º Encontro Nacional sobre Terras Raras, em Aracaju, abril de 2010, enviaram ao Ministro de Ciência e Tecnologia uma carta alertando

sobre a necessidade da retomada da produção de terras raras no País. Vale ressaltar que a partir de uma resposta imediata, foi criado o Grupo de Trabalho Interministerial do Ministério de Minas e Energia (MME) e do Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) de Minerais Estratégicos (Portaria Interministerial Nº 614/2010 de 30 de junho de 2010). Representantes de órgãos governamentais (CETEM, INB e universidades) elaboraram uma minuta sobre a situação em novembro de 2010, sugerindo aos respectivos ministros as medidas a serem tomadas.

Uma grande parte da aplicação das terras raras no Brasil é direcionada para a indústria de processamento de petróleo como catalisadores de Ce e La. Por exemplo, a Fábrica Carioca de Catalisadores (FCCSA) utiliza 900 toneladas de La_2O_3 por ano, que são importadas da China. As TR's também são aplicadas em supermagnetos (Nd, Tb e Dy), iluminação e *displays* (Eu, Tb e Y), como matérias primas para geradores eólicos, veículos híbridos (o Prius da Toyota utiliza aproximadamente 10 kg de TR's), fibras ópticas etc.

O total das reservas reconhecidas do Brasil atinge apenas cerca de 50 mil toneladas, mas se considerarmos jazidas com menores teores de terras raras (~10%) como as de Catalão, em Goiás, esse número chega ao valor estimado de quase 3,5 milhões de toneladas [16].

1.3 Objetivos

- Sintetizar complexos *tetrakis*-(β -dicetonatos) de terras raras trivalentes (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}), contendo Li^+ , Na^+ e K^+ como contracátions e acetilacetona como ligante.
- Caracterizar os complexos pelas técnicas de microanálise, difração de raios X pelo método de pó, espectroscopia de absorção no infravermelho, termogravimetria e espectroscopia eletrônica. A caracterização visa obter informações dos complexos sobre dados estequiométricos, estruturais, modos de coordenação, estabilidade térmica e estrutura eletrônica;
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos complexos *tetrakis*-(β -dicetonatos) através dos seus espectros de absorção e emissão e determinar experimentalmente os valores de tempo de vida, parâmetros de intensidade e de eficiência quântica. Estudar as propriedades luminescentes do ligante a partir dos espectros de emissão dos complexos com o íon Gd^{3+} ;
- Investigar a influência das propriedades dos complexos em sua luminescência

1.4 Motivação

Os complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras geralmente apresentam uma luminescência mais intensa do que os complexos *tris*(β -dicetonatos) correspondentes. Isso é atribuído aos seguintes fatores [17]:

- Normalmente são anidros, o que faz com que não haja perdas não radiativas de energia pelo acoplamento vibrônico com os osciladores O–H da água.
- Possuem estrutura mais rígida, assim há menos perdas não radiativas de energia.
- Têm um ligante a mais transferindo energia para o íon terra rara, em comparação com os complexos *tris*(β -dicetonatos).

Apesar dessas vantagens, e de os complexos β -dicetonatos de terras raras já serem estudados há décadas, a grande maioria dos estudos são referentes complexos *tris*(β -dicetonatos) enquanto que o estudo de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) tem se mostrado modesto e não há muitos dados das propriedades fotoluminescentes de tais complexos [18,19].

Desse modo, o presente trabalho ajuda a preencher tal lacuna. Além disso, o presente trabalho usa uma rota sintética mais simples do que as que são comumente encontradas na literatura.

Referências

- [1] A. Abraão; “*Química e Tecnologia das Terras Raras*” Série Tecnológica Mineral nº 66 CETEM/CNPq, Rio de Janeiro (1994).
- [2] “Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry”; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5523 (1960).
- [3] H. G. Friedman, G. R. Choppin, D. G. Feuerbacher; *J. Chem. Educ.*, **41**, 354 (1964).
- [4] Johnson, D.A.; “*Some Thermodynamic Aspect of Inorganic Chemistry*”, Cambridge University Press, New York (1982).
- [5] W. T. Carnall; “*Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*”, Gschneidner, K.A.; Eyring, L.; Eds., North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, cap. 24 (1979).
- [6] S. Capecchi, O. Trnsuly, D. G. Moon, M. Halim, M. Etchells, P. H. Dobson, O. V. Salata; *Adv. Mater.*, **12**, 1591 (2000).
- [7] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer; *Chem. Rev.*, **99**, (1999) 2293.
- [8] Parker, D.; *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 109 (2000).
- [9] T. Stahlberg, P. Mottram; “*Bioanalytical Applications of Labeling Technologies*”, Wallac Oy, Turku, (1995).
- [10] C. A. Kodaira, H. F. Brito, O. L. Malta, O. A. Serra; *Journal of Luminescence*, **101**, 11 (2003).
- [11] G. F. Sá, O. L. Malta, C. D. Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. Silva; *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 165(2000).
- [12] K. Binnemans, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 35, Rare-Earth Beta-Diketonates (Eds. K.A. Gschneidner, Jr., J.C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky), Elsevier, Amsterdam 2004, pp. 107-272.

- [13] M. Jacoby, J. Jiang; *Chemical Engineer News*, **30**, 9 (2010).
- [14] O. A. Serra; *J. Braz. Chem. Soc.*, **22**, 809 (2011).
- [15] BRASIL, **DOU, Diário Oficial da União**, Decreto N° 37697, de 05 de agosto de 1955. Autoriza Orquima Indústrias Químicas Reunidas SA a lavrar Ilmenita, Zirconita, Monazita e associados no Município de Serra, Estado do Espírito Santo. Disponível em: < <http://www6.senado.gov.br/legislacao/ListaPublicacoes.action?id=169552> >, acessado em 22 de março de 2011. (Arquivado por WebCite® em: < <http://www.webcitation.org/61tfnPXO2> >)
- [16] J. Simões; *Brasil tem uma das maiores reservas de terras raras do planeta*. Disponível em: < <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=reservas-terras-raras-brasil> >, acessado em 26 de agosto de 2011. (Arquivado por WebCite® em: < <http://www.webcitation.org/631WgeNDD> >)
- [17] M. A. Guedes, T. B. Paolini, M. C. F. C. Felinto, J. Kai, L. A. O. Nunes, O. L. Malta, H. F. Brito; *J. Lumin.*, **131**, 99 (2011).
- [18] K. Binnemans; “*Rare-Earth β -Diketonates*”. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, 2005; 35(225), p. 107-272.
- [19] H. F. Brito, O. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio; *The chemistry of metal enolates*. In *Luminescence phenomena involving metal enolates*; ed. J. Zabicky, John Wiley & Sons Ltd., England, 2009; Vol.1, (Chapter 3) 131-184.

2. Terras raras e seus complexos luminescentes

2.1 Fundamentos dos níveis de energia dos íons TR^{3+}

2.2 Ligantes β -dicetonatos

2.2.1 Características gerais

2.2.2 Complexos β -dicetonatos de terras raras

2.3 Luminescência de complexos de TR^{3+}

2.3.1 Considerações gerais

2.3.2 Transferência de energia intramolecular

2.1 Fundamentos dos níveis de energia dos íons TR^{3+}

Os elementos terras raras compreendem 17 elementos, consistindo dos 15 lantanídeos do La ($Z = 57$) ao Lu ($Z = 71$), do Sc ($Z = 21$), e do Y ($Z = 39$) [1,2]. As configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes são exibidas na **Tabela 2.1**. Conforme mostrado na **Tabela 2.1**, as configurações eletrônicas dos íons Sc^{3+} são equivalentes ao [Ar], Y^{3+} a [Kr], e La^{3+} a [Xe]. Os íons lantanídeos trivalentes variando do Ce^{3+} ao Lu^{3+} possuem de um a catorze elétrons 4f adicionados a sua configuração da camada interna, que é equivalente a do elemento xenônio. Os íons terras raras que não apresentam elétrons 4f ou com camada 4f completa (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , e Lu^{3+}) não possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de excitação e de luminescência na região do ultravioleta ao visível. Por outro lado, os íons variando do Ce^{3+} ao Yb^{3+} possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos e, portanto, apresentam níveis de energia característicos de cada um dos íons TR^{3+} , exibindo uma variedade de propriedades luminescentes na região do UV-Vis [3-5]. Muitos desses íons são usados como fósforos, principalmente substituindo os íons Y^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} em várias matrizes inorgânicas.

O número quântico azimutal ($l = 3$) dos orbitais 4f dá origem a 7 orbitais ($2l + 1$), cada um dos quais pode acomodar dois elétrons. No estado fundamental, os elétrons são distribuídos de obter a máxima multiplicidade de spin ($2S + 1$). O momento angular de spin total S se combina com o momento angular orbital (L) para obter o momento angular total (J). Dessa forma, para os íons lantanídeos tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} Ce^{3+} \text{ ao } Eu^{3+}: J = L - S, \text{ quando o número de elétrons 4f for menor que } 7 \\ Tb^{3+} \text{ ao } Yb^{3+}: J = L + S, \text{ quando o número de elétrons 4f for maior que } 7 \end{array} \right.$$

Tabela 2.1. Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico, momento de spin (S), momento angular orbital (L), momento angular total (J) e níveis de energia $^{2S+1}L_J$.

Íon TR ³⁺	Raio iônico (Å)	Elétrons 4f	S	L	J	Conf. Eletrônica (níveis $^{2S+1}L_J$)
			Σs	$\Sigma \ell$	$\Sigma(L+S)$	
²¹ Sc ³⁺	0.68		0	0	0	[Ar]3d ⁰ (¹ S ₀)
³⁹ Y ³⁺	0.88		0	0	0	[Kr]4d ⁰ (¹ S ₀)
⁵⁷ La ³⁺	1.06		0	0	0	[Xe]4f ⁰ (¹ S ₀)
⁵⁸ Ce ³⁺	1.03	↑	1/2	3	5/2	[Xe]4f ¹ (² F _{5/2})
⁵⁹ Pr ³⁺	1.01	↑ ↑	1	5	4	[Xe]4f ² (³ H ₄)
⁶⁰ Nd ³⁺	0.99	↑ ↑ ↑	3/2	6	9/2	[Xe]4f ³ (⁴ I _{9/2})
⁶¹ Pm ³⁺	0.98	↑ ↑ ↑ ↑	2	6	4	[Xe]4f ⁴ (⁵ I ₄)
⁶² Sm ³⁺	0.96	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	5/2	[Xe]4f ⁵ (⁶ H _{5/2})
⁶³ Eu ³⁺	0.95	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	0	[Xe]4f ⁶ (⁷ F ₀)
⁶⁴ Gd ³⁺	0.94	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	7/2	0	7/2	[Xe]4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
⁶⁵ Tb ³⁺	0.92	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	3	3	6	[Xe]4f ⁸ (⁷ F ₆)
⁶⁶ Dy ³⁺	0.91	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2	5	15/2	[Xe]4f ⁹ (⁶ H _{15/2})
⁶⁷ Ho ³⁺	0.89	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	8	[Xe]4f ¹⁰ (⁵ I ₈)
⁶⁸ Er ³⁺	0.88	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	3/2	6	15/2	[Xe]4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})
⁶⁹ Tm ³⁺	0.87	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	1	5	6	[Xe]4f ¹² (³ H ₆)
⁷⁰ Yb ³⁺	0.86	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	1/2	3	7/2	[Xe]4f ¹³ (² F _{7/2})
⁷¹ Lu ³⁺	0.85	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0	0	[Xe]4f ¹⁴ (¹ S ₀)

Um estado eletrônico é indicado pela notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$, onde L representa $S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, \dots$, correspondendo a $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots$, respectivamente. Um estado eletrônico real é expresso como um estado de acoplamento intermediário, o qual pode ser descrito como uma mistura de vários estados $^{2S+1}L_J$ [4,6] combinados pela interação spin-órbita. Para discussões qualitativas, contudo, o principal estado L pode ser tomado para representar o estado real. A mistura devido à interação spin-órbita é pequena para níveis próximos ao estado fundamental, enquanto que é considerável para estados excitados que possuem estados vizinhos com valores similares de J . O efeito da mistura é relativamente pequeno sobre os níveis de energia, mas podem ser grandes sobre suas probabilidades de transição óptica.

Os níveis de energia oriundos da configuração eletrônica $4f^N$ ($1 > N > 13$) dos íons TR^{3+} são característicos de cada um dos íons: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} (Tabela 2.1). Estes níveis de energia não são muito afetados pelo ambiente químico em torno do íon terra rara devido aos elétrons $4f$ serem blindados pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ mais externas. Essa característica contrasta com os íons dos metais de transição, cujos elétrons $3d$, localizados na camada mais externa, são bastante afetados pelo ambiente químico ou devido à interação do campo ligante. Os níveis de energia experimentais característicos dos elétrons $4f$ pertencentes aos íons lantanídeos trivalentes foram reportados de forma elegante por Dieke, Carnall e colaboradores [7,8]. A estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} é mostrada na Figura 2.1, que é também conhecida como diagrama de Dieke [8]. Os níveis foram determinados experimentalmente considerando o espectro óptico de cada um dos íons dopados em matrizes cristalinas de LaF_3 [8]. A grande vantagem deste diagrama é que pode ser tomado como referência para íons TR^{3+} em quase qualquer ambiente, considerando que a variação máxima dos níveis de energia é da ordem de algumas centenas de cm^{-1} e também apresenta um pequeno deslocamento das transições eletrônicas.

Cada nível designado pelo número quântico de momento angular total J na **Figura 1.1** se desdobra em um número de subníveis pelo efeito Stark devido à interação de campo ligante. O número de subníveis desdobra no máximo em $(2J + 1)$ ou $(J + \frac{1}{2})$ componentes para valores J inteiro ou semi-inteiro, respectivamente. O número de níveis é determinado pela simetria do campo cristalino gerado pelo ambiente químico em torno do íon terra rara. A largura de cada nível mostrada na **Figura 2.1** indica a faixa dos desdobramentos dentro de cada componente J .

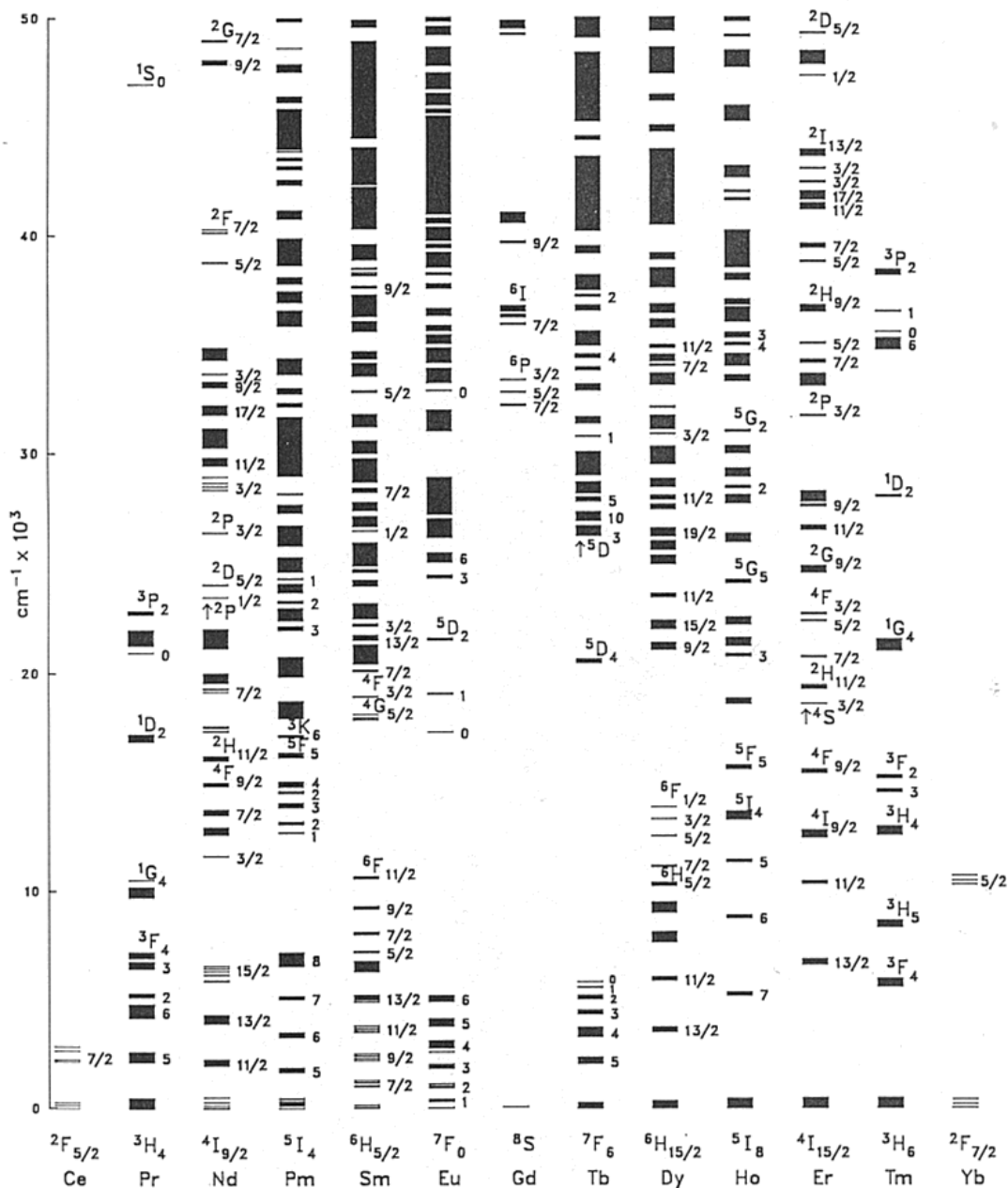


Figura 2.1. Estrutura dos níveis de energia para os íons terras raras e actinídeos trivalentes baseada nas energias do campo cristalino para os TR^{3+} dopados na matriz LaF_3 [8,9].

Os íons terras raras envolvem três tipos de transições eletrônicas: 4f-4f (intraconfiguracionais), transferência de carga ligante-metal (TCLM) e 4f^N-5d¹ (interconfiguracionais) [10]. Geralmente, as transições f-d e TCLM ocorrem em energias bastante altas e, portanto, não são muito relevantes na área de aplicações biológicas. Nota-se, entretanto, que estados TCLM de mais baixa energia podem ter um efeito prejudicial sobre as propriedades luminescentes de íons TR³⁺ que podem ser facilmente reduzidos, tais como: Eu³⁺, Sm³⁺ ou Yb³⁺. Alguns íons terras raras apresentam o fenômeno de fluorescência ($\Delta S = 0$) e alguns são fosforescentes ($\Delta S > 0$).

De forma similar a absorção, a emissão de luz é devido a dois tipos principais de transições, de dipolo magnético permitida por paridade $\Delta l = \pm 1$ (D.M., regras de seleção: $\Delta L = 0$; $\Delta J = 0$ ou ± 1 ; onde $J = 0$ a $J' = 0$ é proibido), e de dipolo elétrico proibida por paridade (D.E.; $\Delta L, \Delta J \leq 6; 2, 4, 6$ se J ou $J' = 0$; $\Delta J = 0$ ou ± 1 onde $J = 0$ a $J' = 0$ é proibido). Quando o íon TR³⁺ é inserido em um ambiente químico, com interações não centrossimétricas (ex. simetria O_h) permitem a mistura de estados eletrônicos de paridade oposta nas funções de onda 4f e, conseqüentemente, as transições D.E. tornam-se parcialmente permitidas; elas são conhecidas como transições de dipolo elétrico forçado (ou induzido). A intensidade de algumas dessas transições é particularmente sensível à natureza do ambiente metal-íon, e tais transições são chamadas de “hipersensíveis”; um exemplo típico é a transição intraconfiguracional ⁵D₀→⁷F₂ do íon Eu³⁺. Em geral, as transições possuem contribuições de D.M. e D.E. [11].

Para os íons TR³⁺, as repulsões intereletrônicas (10⁴ cm⁻¹) são maiores que o acoplamento spin-órbita (10³ cm⁻¹) que, por sua vez, é maior que o efeito do campo ligante (10² cm⁻¹). Esta ordem significa que o campo ligante nos íons TR³⁺ está atuando no sentido de remover alguma degenerescência contida nos valores individuais do número quântico total J. Este desdobramento adicional é geralmente da ordem de algumas centenas de cm⁻¹ e é

consideravelmente menor que a diferença de energia entre os níveis com diferentes valores de J .

Levando em consideração que a configuração eletrônica $4f^2$ do íon Pr^{3+} é desdobrada em sete termos espectroscópicos que vem representado por: 1S , 3P , 1D , 3F , 1G , 3H , 1I . A fim de se especificar um estado particular produzido por um termo, considera-se o valor do momento angular total J , como um subscrito ao símbolo do termo representando agora o nível de energia do átomo $^{2S+1}L_J$, onde J varia da seguinte maneira (Figura 2.2).

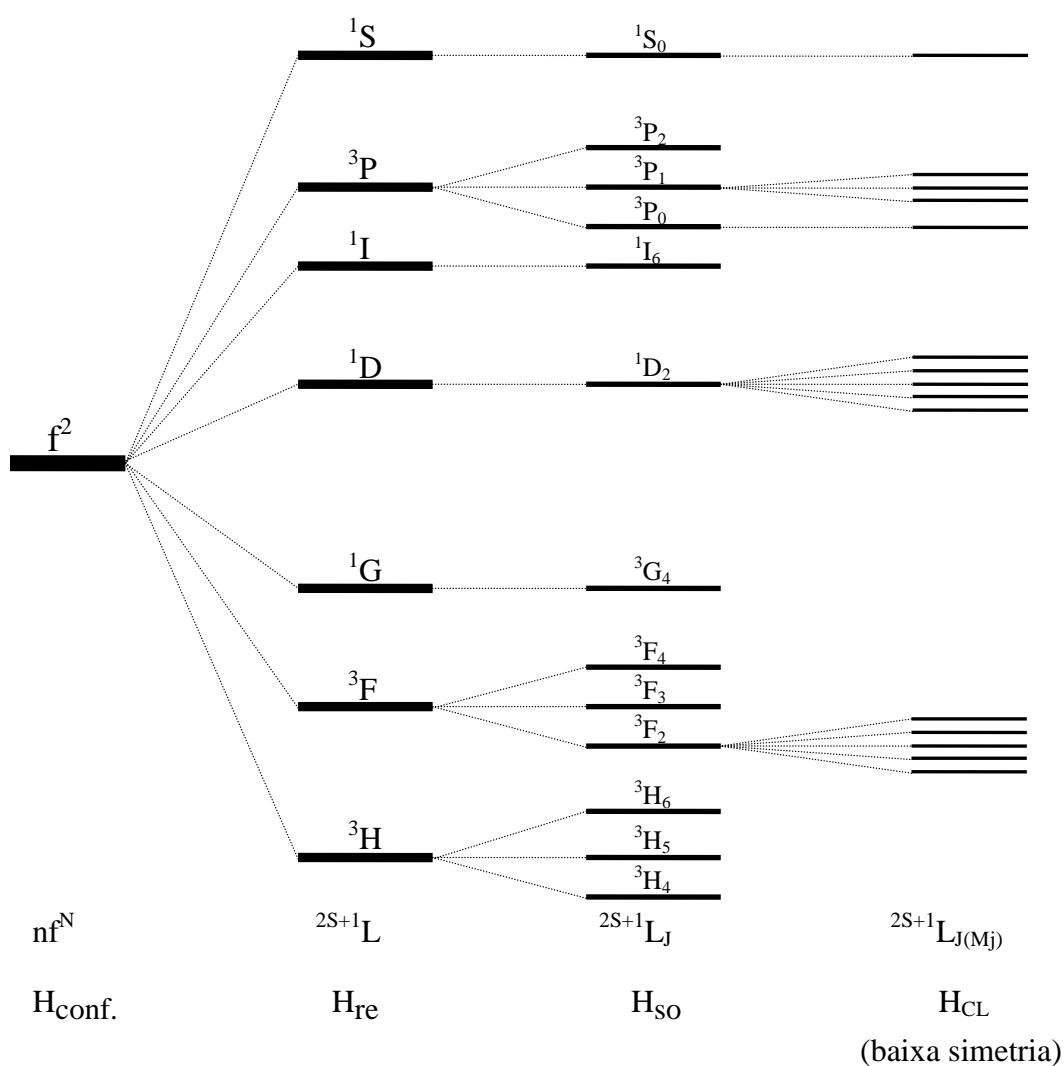


Figura 2.2. Diagrama dos níveis de energia par a configuração nf^2 [12].

2.2 Ligantes β -dicetonatos

2.2.1 Características gerais

Os ligantes β -dicetonas ou 1,3-dicetonas possuem dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono, o qual é chamado de carbono- α . Na maioria das β -dicetonas os substituintes no carbono- α são átomos de hidrogênio. São conhecidos muito poucos exemplos de complexos β -dicetonatos α -substituídos de terras raras [13]. O substituinte do grupo carbonila pode ser um grupo alquila, um grupo alquila fluorado, um grupo aromático ou um grupo heteroaromático.

As β -dicetonas exibem tautomerismo ceto-enólico (Figura 2.3). Na forma enólica, o átomo de hidrogênio do grupo OH forma ligação de hidrogênio intramolecular com o oxigênio da carbonila. Quando a β -dicetona é desprotonada, o próton é removido do carbono- α (se a β -dicetona estiver na forma ceto) ou do grupo OH (se a β -dicetona estiver na forma enólica).

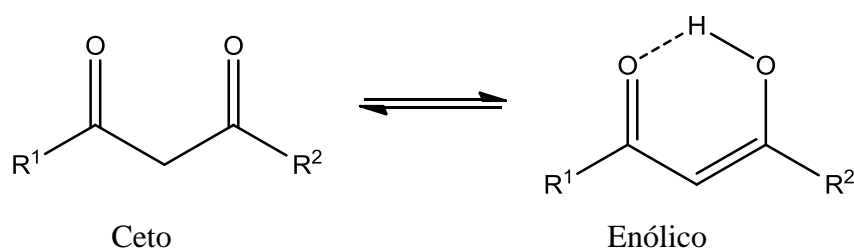


Figura 2.3. Tautomerismo ceto-enólico das β -dicetonas

As β -dicetonas geralmente se coordenam aos íons terras raras de modo bidentado, através dos dois átomos de oxigênio do anel enólico, formando um quelato (Figura 2.4). A carga negativa dos ligantes β -dicetonatos é deslocalizada, assim eles funcionam como ligantes bidentados [14].

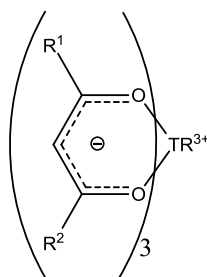


Figura 2.4. Coordenação das β -dicetonas aos íons terras raras trivalentes (TR^{3+}).

O composto β -dicetona mais simples é a acetilacetona (Hacac), na qual os substituintes (R) do grupo carbonila são metilas. Todas as outras β -dicetonas podem ser consideradas como derivadas da substituição dos grupos CH_3 por outros grupos. A **Figura 2.5** mostra exemplos de β -dicetonas comuns: benzoilacetona (Hbzac), benzoiltrifluoroacetona (Hbtfac), dibenzoilmetano (Hdbm), hexafluoroacetilacetona (Hhfac), benzoiltrifluoroacetona (Hbtfac), 2-tenoiltrifluoroacetona (Htta), 2,2,6,6-tetrametil-3,5-octanodiona (Hthd) e 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodiona (Hfod).

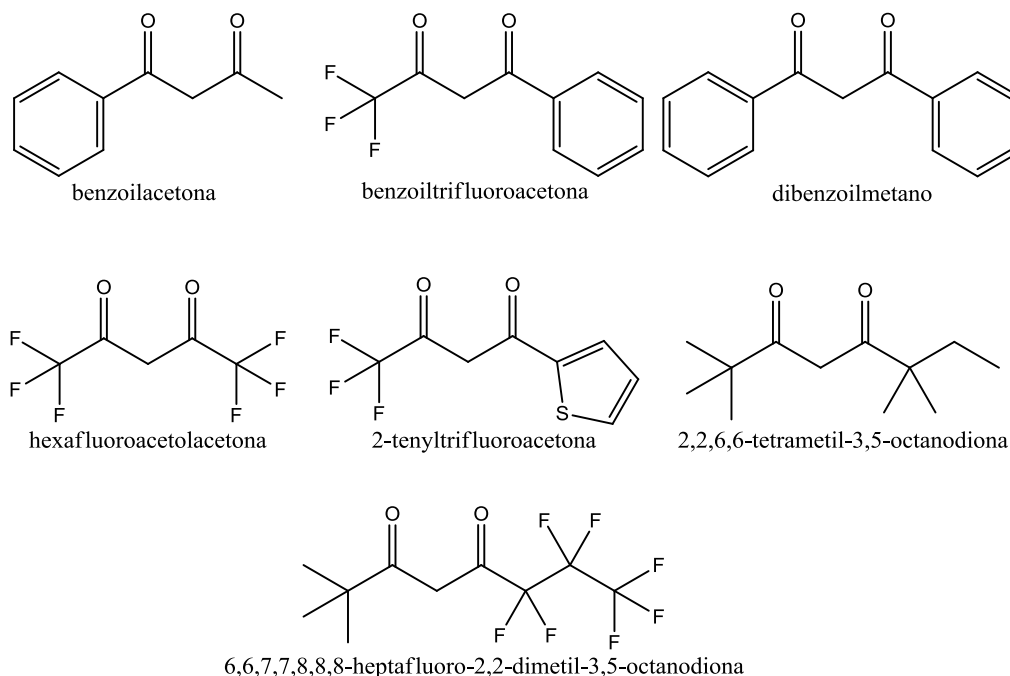


Figura 2.5. Exemplos de diferentes compostos β -dicetona.

A escolha dos substituintes influencia as propriedades dos complexos de terras raras

correspondentes [13]. Por exemplo, cadeias alquílias ramificadas, como o grupo *tert*-butila, aumenta a solubilidade em solventes orgânicos e a volatilidade. Grupos alquílias fluorados aumentam a acidez de Lewis. As β -dicetonas com substituintes aromáticos têm uma absorção de luz maior do que as β -dicetonas com apenas substituintes alifáticos. Os substituintes também têm influência na posição dos níveis de energia do ligante (estado tripleto e singleto), o que é importante para o estudo de complexos de terras raras, pois a posição do estado tripleto é um dos fatores determinantes na transferência de energia intramolecular do estado excitado tripleto (T) dos β -dicetonatos para o estado emissor $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S+1}L_J$ do íon terra [14,15,16].

A acidez da β -dicetona depende dos substituintes, por exemplo, grupos aceptores de elétrons aumentam a acidez, enquanto que grupos doadores de elétrons a diminuem. Por causa da presença de dois grupos carbonila, o próton no carbono- α é bastante ácido e pode ser removido por bases relativamente fracas. Algumas das bases usadas para desprotonar β -dicetonas são: amônia, hidróxido de sódio, piperidina e piridina. É necessária uma base muito mais forte para remover um segundo próton.

2.2.2 Complexos β -dicetonatos de terras raras

Uma grande variedade de β -dicetonas está disponível comercialmente a preços razoavelmente viáveis, o que facilita a síntese de complexos β -dicetonatos de terras raras [14]. Geralmente, o ligante é sintetizado apenas nos casos em que são necessárias novas β -dicetonas ou para sistemas mais peculiares.

Apesar dos β -dicetonatos de terras raras serem conhecidas por mais de um século, rotas sintéticas confiáveis só foram descritas em 1964 por Bauer e colaboradores [17] e por Melby e colaboradores [18]. Muitas das rotas reportadas anteriormente levavam a compostos

impuros ou a compostos de composição incerta. Vários dos trabalhos mais antigos citados na literatura que descrevem complexos *tris*(β -dicetonatos) de TR^{3+} são na verdade hidratos, hidroxí *bis*(β -dicetonatos), complexos *tetrakis* ou materiais poliméricos [13]. Com os devidos cuidados, apenas os complexos *tris*(β -dicetonatos) com substituintes volumosos podem ser mais facilmente obtidos na forma anidra, como por exemplo, $[TR(thd)_3]$ ou $[TR(fod)_3]$.

Vários trabalhos disponibilizados na literatura utilizaram o método da piperidina descrito por Crosby e colaboradores, em 1961 [19]. De acordo com esse método, os complexos *tris* são preparados pela adição de piperidina a uma solução do cloreto de terra rara correspondente e de β -dicetona em água, etanol ou metanol. Em 1962, um procedimento modificado para a síntese dos complexos dos complexos *tris*(dibenzoilmetato) de terras raras menciona que uma solução alcoólica de do cloreto de terra rara e de Hdbm em 25% de excesso foi tratada com piperidina, e que parte do solvente foi evaporado para precipitar o complexo β -dicetonato [20]. Esse procedimento ainda menciona que foi necessário aquecer o produto por um tempo prolongado a pressão reduzida, no intervalo de temperatura de 125 a 150 °C, para remover “um mol extra de agente quelante”. Esse mol extra estava na realidade coordenado ao íon terra rara, ou seja, tinha-se obtido no início o complexo *tetrakis*(dibenzoilmetato) [13].

Métodos como esses são difíceis de serem reproduzidos, pois não é fácil remover todo o excesso de β -dicetona. Muito da confusão dos trabalhos mais antigos foi causada pelo fato de que não se tinha percebido que os íons terras raras poderiam ter números de coordenação maiores do que seis. Vale lembrar que os artigos Bauer [17] e Melby [18] (1964) fornecem os procedimentos experimentais para a síntese de complexos *tris* e *tetrakis*(β -dicetonatos) e por isso são bastante citados.

Baseado nesses artigos [17,18], nota-se que uma das diferenças entre as rotas sintéticas destes compostos de coordenação é o tipo de base usada e a razão molar ligante-metal. Na

síntese dos complexos *tetrakis* a β -dicetona é dissolvida em etanol a quente em uma relação molar de 4:1 para com a terra rara, enquanto que para a síntese dos complexos *tris* a β -dicetona é dissolvida em uma relação molar de 3:1 para com a terra rara.

É, geralmente, reconhecido que uma relação molar β -dicetona: base: TR^{3+} de 3:3:1 favorece a formação dos complexos *tris*, enquanto que a proporção 4:4:1 favorece a formação dos complexos *tetrakis* [21]. No entanto, é possível obter resultados diferentes dependendo do sistema e das condições de síntese, como por exemplo, a formação de materiais poliméricos, complexos *bis* ou hidroxí-complexos. Os complexos β -dicetonatos de terras raras normalmente são preparados usando o cloreto de terra-rara correspondente. Alguns estudos mencionam o uso de seus nitratos, porém eles não são muito usados na síntese de complexos de TR^{3+} devido ao maior poder coordenante do íon nitrato em comparação ao íon cloreto. Deve-se ressaltar que as sínteses dos complexos *tris* e *tetrakis* diferem na ordem de adição dos reagentes: para os complexos *tetrakis* a β -dicetona é neutralizada antes da adição do íon TR^{3+} , enquanto que para os complexos *tris* o íon TR^{3+} é adicionado antes da neutralização.

Deve-se ressaltar que, apesar de a síntese de complexos β -dicetonatos já ser conhecida há décadas, os estudos dos complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras ainda se mostra modesto em comparação aos complexos *tris*(β -dicetonatos). A este respeito salienta-se a dificuldade de obtenção e purificação de tais complexos *tetrakis* [13,14].

2.3 Luminescência de complexos de TR^{3+}

2.3.1 Considerações gerais

Geralmente, quando a emissão de luz por íons lantanídeos é considerada, frequentemente usa-se o termo “luminescência”, em vez dos termos “fluorescência” ou “fosforescência”. A razão é que estes dois termos são usados para descrever a emissão de luz por moléculas orgânicas e que, além disso, eles incorporam informações sobre o mecanismo de emissão: a *fluorescência* diz respeito a emissões oriundas de transições entre estados de mesma paridade, por exemplo, $S \rightarrow S$ (ou seja, são permitidas por spin) enquanto que *fosforescência* se refere a emissões oriundas de transições de paridades diferentes, por exemplo, $T \rightarrow S$ (ou seja, uma transição proibida por spin). No caso dos íons lantanídeos, a emissão é devida às transições dentro da própria camada 4f, isto é, transições intraconfiguracionais 4f-4f [22].

Dependendo do método de excitação, os diferentes tipos de luminescência são definidos como: *fotoluminescência* (emissão após excitação por radiação eletromagnética), *eletroluminescência* (emissão por recombinação de elétrons e buracos sob a influência de um campo elétrico), *quimiluminescência* (emissão devido a uma reação química), ou *triboluminescência* (emissão observada através da aplicação de fricção de cristais ou por fratura de cristais) [22].

Um das características mais importante das propriedades luminescentes dos íons TR^{3+} é a extensão radial pequena da subcamada 4f e os seus níveis de energia eletrônicos que são pouco afetados pelo ambiente químico, devido à blindagem dos elétrons 4f pelas camadas 5s e 5p preenchidas. Como consequência, os espectros de absorção e emissão do sistema contendo íons terras raras no estado sólido, gasoso ou em solução exibem caráter atômico, apresentando bandas finas de emissão e de absorção, em contraste com os metais do bloco-d que

normalmente apresentam bandas largas [23]. Essa característica facilita a interpretação da estrutura dos níveis de energia a partir dos seus espectros eletrônicos e permite obter informações a respeito da simetria ao redor do íon terra rara. Desse modo, os íons TR^{3+} podem atuar como sondas espectroscópicas [24].

As configurações $4f^N$ dos íons TR^{3+} dão origem a vários termos espectroscópicos cujos componentes de energia são da seguinte ordem: campo central (10^5 cm^{-1}) > repulsão intereletrônica (10^4 cm^{-1}) > acoplamento spin-orbita (10^3 cm^{-1}) > campo ligante (10^2 cm^{-1}). A interação de campo ligante remove a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ do íon livre em um número de subníveis (níveis de Stark) que dependem da simetria ao redor do íon terra rara [25]. As transições $4f-4f$ são proibidas por paridade pela regra de Laporte e o seu espectro de emissão e de absorção exibe uma intensidade fraca, sob excitação monitorada nos níveis de energia excitados $^{2S+1}L_J$ do íon TR^{3+} , com coeficientes de absorção molar da ordem de $1,0 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Contudo, alguns ligantes orgânicos em compostos de coordenação podem agir como uma “antena”, absorvendo e transferindo energia eficientemente ao íon terra rara e, conseqüentemente, aumentando a sua eficiência quântica de emissão. Tal fenômeno costuma ser chamado de “efeito antenna” (Figura 2.6) [26].

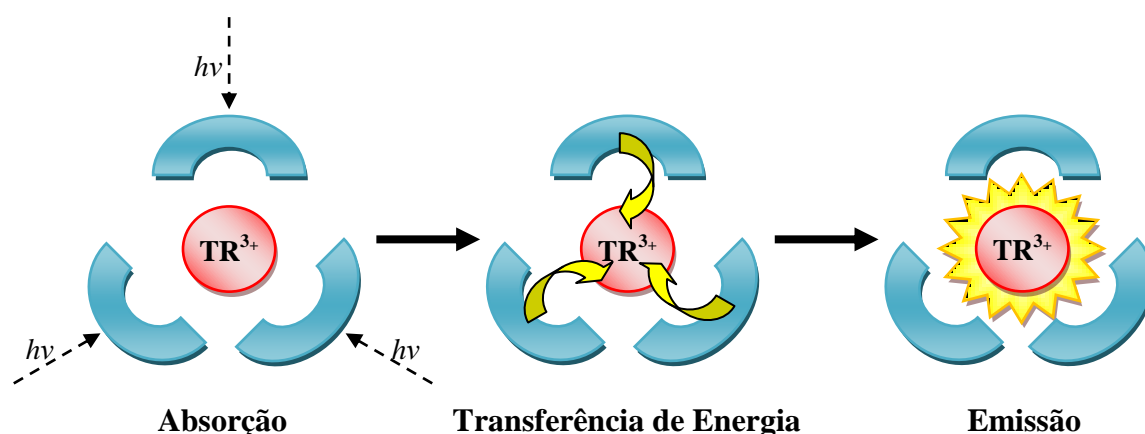


Figura 2.6. O efeito antena na luminescência de complexos dos íons terras raras.

Do ponto de vista da luminescência 4f-4f, os íons TR^{3+} podem ser divididos em quatro grupos, dependendo de suas características ópticas [23,27,28]:

- (i) Sc^{3+} ($3d^0$), Y^{3+} ($4d^0$), La^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$), os quais não exibem comportamento luminescente porque não possuem elétrons opticamente ativos (elétrons desemparelhados).
- (ii) Gd^{3+} ($4f^7$) é um caso especial, uma vez que há uma diferença grande de energia (cerca de 32000 cm^{-1}) entre o estado fundamental ($^8S_{7/2}$) e o primeiro estado excitado ($^6P_{7/2}$). Como resultado, esse íon emite na região do ultravioleta. De um modo geral, não ocorre transferência intramolecular de energia nos complexos β -dicetonatos de Gd^{3+} .
- (iii) Os íons Sm^{3+} ($4f^5$), Tb^{3+} ($4f^6$), Eu^{3+} ($4f^8$) e Dy^{3+} ($4f^9$) possuem uma diferença relativamente grande de energia entre os seus estados fundamentais e os seus estados excitados. Os complexos desses íons geralmente apresentam alta intensidade luminescente porque os estados excitados dos íons se encontram próximos e abaixo dos estados T dos ligantes.
- (iv) Ce^{3+} ($4f^1$), Pr^{3+} ($4f^2$), Nd^{3+} ($4f^3$), Ho^{3+} ($4f^{10}$), Er^{3+} ($4f^{11}$), Tm^{3+} ($4f^{12}$) e Yb^{3+} ($4f^{13}$). Seus complexos normalmente apresentam baixa intensidade de luminescência 4f-4f, devido à pequena diferença de energia entre os seus estados mais baixos; isso aumenta a probabilidade de transições não radiativas devido ao acoplamento com modos vibrônico dos ligantes.

2.3.2 Transferência de energia intramolecular

Após a excitação do ligante com radiação ultravioleta, três caminhos diferentes [23,29-31] são considerados para a transferência de energia para o íon TR^{3+} (Figura 2.7):

- (i) O estado doador $|S_1\rangle$ transfere energia para o estado 4f excitado $|4\rangle$, o qual decai não radiativamente até popular o estado $|2\rangle$.
- (ii) O estado $|4\rangle$ transfere energia para um estado excitado tripleto de menor energia do ligante, $|T_1\rangle$, o qual transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$.
- (iii) O estado $|S_1\rangle$ decai não radiativamente para o estado excitado tripleto $|T_1\rangle$, o qual transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$.

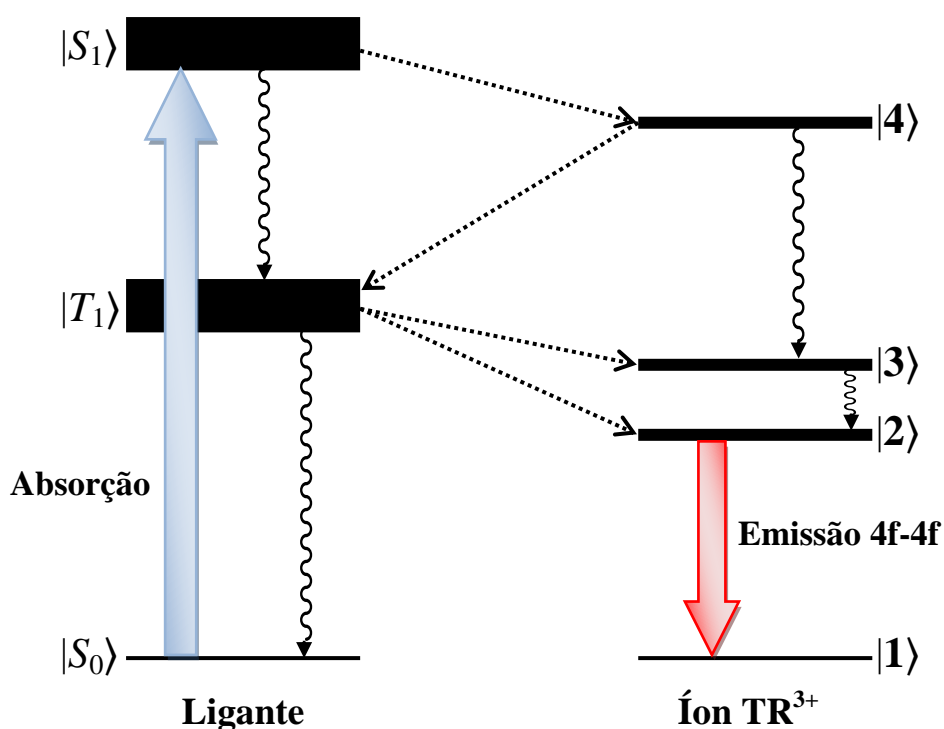


Figura 2.7. O efeito antena na luminescência de complexos dos íons terras raras. As setas pontilhadas indicam transferência de energia enquanto que as setas onduladas indicam decaimentos não radiativos.

No caso dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , existem evidências teóricas e experimentais de que o processo (iii) é dominante [23,32-34], porém em alguns casos a transferência de energia do estado singlete (processo i) também seja considerável [35].

Dessa forma, pode-se detalhar o mecanismo de luminescência assim: após a irradiação com radiação ultravioleta, o ligante orgânico do complexo de TR^{3+} é excitado para um nível vibracional do primeiro estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$). A molécula passa por uma conversão interna (CI) rápida para os níveis vibracionais mais baixos do estado S_1 , por exemplo, através da interação com as moléculas de solvente. O estado singlete excitado pode decair radiativamente para o estado fundamental (fluorescência molecular, $S_1 \rightarrow S_0$) ou pode ocorrer um cruzamento intersistema (CIS) não radiativo do estado S_1 para um estado tripleto de menor energia ($S_1 \rightarrow T_1$). Depois, o estado tripleto T_1 pode decair radiativamente para o estado fundamental, S_0 , pela transição proibida por spin $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescência molecular). Alternativamente, o complexo pode sofrer transferência de energia intramolecular através da transição não radiativa do estado tripleto T_1 para um estado excitado do íon TR^{3+} . Após esta excitação indireta por transferência de energia, o íon TR^{3+} pode exibir luminescência por meio de transições radiativas intraconfiguracionais 4f-4f, ou pode ser desativado por processos não radiativos.

De acordo com Whan e Crosby, a principal causa de desativação não radiativa de íons terras raras é o acoplamento vibrônico com o ligante e as moléculas de solvente [31]. Também, no processo de fotoluminescência, a presença de bandas largas de emissão oriundas do ligante nos complexos de TR^{3+} indica que a transferência de energia Ligante \rightarrow Metal não é eficiente. Desse modo, para aumentar a luminescência do íon TR^{3+} , é preciso diminuir as perdas não radiativas de energia, assim como a fluorescência e a fosforescência do ligante. É interessante ressaltar que no processo de eletroluminescência aparece uma banda de fosforescência do ligante na emissão, mesmo quando a transferência de energia é eficiente.

A luminescência dos íons TR^{3+} só é possível a partir de determinados níveis, que são chamados de *níveis emissores*: Sm^{3+} ($^4G_{5/2}$; 17.800 cm^{-1}), Eu^{3+} (5D_0 ; 17.250 cm^{-1}), Tb^{3+} (5D_4 ; 20.430 cm^{-1}) e Dy^{3+} ($^4F_{9/2}$; 20.960 cm^{-1}) [22]. Se o íon TR^{3+} for excitado para um nível não emissor, seja diretamente pela excitação dos níveis 4f ou indiretamente pela transferência de energia, a energia de excitação é dissipada através de processos não radiativos até que um nível emissor seja alcançado. De tal modo, processos radiativos podem competir com processos não radiativos, o que dissipa a energia e assim contribui para a supressão da luminescência.

A fim de popular um nível emissor de um íon TR^{3+} em compostos de coordenação, é necessário que o estado tripleto do ligante esteja localizado a uma energia próxima e acima do que o nível emissor do íon lantanídeo. Neste caso, é importante frisar que o estado tripleto do ligante não pode estar abaixo do nível emissor do íon lantanídeo porque não acontece transferência de energia Ligante \rightarrow Metal. Geralmente, quando os níveis de energia dos ligantes orgânicos estão abaixo do nível emissor do íon, é observada a fluorescência ou a fosforescência do ligante, ou até mesmo ausência de emissão de luz.

Dessa forma, a luminescência observada em complexos de TR^{3+} é bastante sensível à posição do nível T_1 do ligante em relação ao nível emissor do íon terra rara. No entanto, não é desejável também que esses dois níveis sejam muito próximos, pois com isso pode ocorrer perdas de energia devido à retro-transferência de energia do nível emissor para o estado tripleto do ligante [22]. Como a posição do nível tripleto depende diretamente do tipo de ligante, é possível intensificar a intensidade luminescente do íon TR^{3+} utilizando ligantes que apresentam eficiente transferência de energia [36].

Outra possibilidade de sensibilizar a luminescência de íons TR^{3+} é através de estados de transferência de carga [37-40]. Este é um caso especial para complexos de terras raras trivalentes, em que os íons metálicos possam ser reduzidos ao estado divalente, tais como:

Sm^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} . Neste caso, a radiação é absorvida pelo estado de *transferência de carga ligante-metal* (estado TCLM), a partir do qual a energia de excitação pode ser transferida para os níveis excitados 4f do íon TR^{3+} . Este processo só funciona bem se o estado TCLM estiver em uma energia suficientemente alta. Por exemplo, para o íon Eu^{3+} , a sensibilização através de um estado TCLM é eficiente se tal estado estiver em torno de 40.000 cm^{-1} (250 nm). Por outro lado, os estados TCLM de menor energia suprimirão total ou parcialmente a luminescência, que no caso de complexos de Eu^{3+} , a luminescência é totalmente suprimida se a energia da banda de TCLM for inferior a 25.000 cm^{-1} [41].

Também podem ser usados cromóforos contendo metais do bloco-d para sensibilizar a luminescência dos TR^{3+} [42-48]. Tais cromóforos geralmente absorvem em comprimentos de ondas maiores (na região do visível) do que a maior parte dos cromóforos orgânicos mais usados (que tipicamente absorvem na região ultravioleta). Desse jeito, cromóforos do bloco-d são especialmente úteis para sensibilizar a luminescência de íons TR^{3+} que emitem no infravermelho próximo, como Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} .

Referências

- [1] A. Abraão; “*Química e Tecnologia das Terras Raras*”, Série Tecnológica Mineral nº 66 CETEM/CNPq, Rio de Janeiro (1994).
- [2] “Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry”; *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5523 (1960).
- [3] G. Blasse; In K. A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.); “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*”, Vol. 4, North-Holland Pub., p. 237 (1979).
- [4] T. Hoshina, “*Luminescence of Rare Earth Ions*”, Sony Research Center Rep. (Suppl.), (1983).
- [5] Adachi, G. In “*Rare Earths—Their Properties and Applications*”, T. Kano, H. Yanagida (Eds.); Gihodo Pub., Vol. 1, p. 173 (1980).
- [6] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2171 (1963).
- [7] G. H. Dieke; “*Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*”, In “*American Institute of Physics Handbook*”, McGraw-Hill, 3rd edition, p. 7 (1972).
- [8] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana; “*A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃*”, Argonne National Laboratory, Report, ANL 88/8 (1988).
- [9] W. T. Carnall; *J. Chem. Phys.*, **96**, 8713 (1992).
- [10] J.-C. G. Bünzli; *Acc. Chem. Res.*, **39**, 53 (2006).
- [11] C. Görller-Walrand, K. Binnemans; In “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*”, K. A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.); Elsevier Science BV: Amsterdam, Vol. 25, Chapter 167, p 101 (1998).
- [12] J.-C. G. Bünzli; “*Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*”, In G. Liu, B. Jacquier (Eds.); “*Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*”.

- [13] K. Binnemans In “*Handbook on the physics and chemistry of rare earths*”, editado por K.A. Gschneidner Jr., J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), Elsevier Science BV, Vol. 35, Chapter 225, p. 107 (2005).
- [14] H. F. Brito, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, E.E.S. Teotonio, In J. Zabicky (Ed.), “*The chemistry of metal enolate*”, John Wiley & Sons Ltd., England, p. 131 (2005).
- [15] L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. D. Bermudez, B. Julian-Lopez, P. Escribano; *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 536 (2011).
- [16] J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paza, D. Ananiasab; *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 926 (2011)
- [17] H. Bauer, J. Blanc, D. L. Ross; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5125 (1964).
- [18] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, J. C. Caris; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5117 (1964).
- [19] G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire; *J. Chem. Phys.*, **34**, 743 (1961).
- [20] G. A. Crosby, R. E. Whan, J. J. Freeman; *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2493 (1962).
- [21] S. J. Lyle, A. D. Witts; *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 481 (1981).
- [22] K. Binnemans; *Chem. Rev.*, **109**, 4283 (2009).
- [23] G. E. Buono-Core, H. Li, B. Marciniak; *Coord. Chem. Rev.*, **99**, 55 (1990)
- [24] J. C. Krupa; *Inorg. Chim. Acta*, **139** (1987) 223-241
- [25] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana; *J. Chem. Phys.*, **90**, 3443 (1989)
- [26] N. Sabbatini, M. Guardigli, J. M. Lehn; *Coord. Chem. Rev.*, **123**, 201 (1993).
- [27] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet; *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 1048 (2005).
- [28] J. H. Forsberger; *Coord. Chem. Rev.*, **10**, **195** (1973).
- [29] G. A. Crosby, M. Kasha; *Spectrochim. Acta*, **10**, 377 (1958).
- [30] G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire; *J. Chem. Phys.*, **34**, 743 (1961).
- [31] G. A. Crosby, R. E. Whan; *J. Mol. Spectrosc.*, **8**, 315 (1962).
- [32] S. I. Weissman; *J. Chem. Phys.*, **10**, 214 (1942).
- [33] G. A. Crosby; *Mol. Cryst.*, **1**, 37 (1966).

- [34] O. L. Malta, F. R. Gonçalves e Silva; *Spectrochim. Acta A*, **54**, 1593 (1998).
- [35] I. M. Alaoui; *J. Phys. Chem.*, **99**, 13280 (1995).
- [36] N. Filipescu, W. F. Sager, F. A. Serafin; *J. Phys. Chem.*, **68**, 3324 (1964).
- [37] S. Petoud, J.-C. G. Bünzli, T. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang, R. P. Thummel; *J. Lumin.*, **82**, 69 (1999).
- [38] W. M. Faustino, O. L. Malta, G. F. de Sá; *J. Chem. Phys.*, **122**, 054109 (2005).
- [39] O. L. Malta; *J. Lumin.*, **71**, 229 (1997).
- [40] A. D'Aleo, A. Picot, A. Beeby, J. A. G. Williams, B. Le Guennic, C. Andraud, O. Maury; *Inorg. Chem.*, **47**, 10258 (2008).
- [41] W. H. Fonger, C. W. Struck; *J. Chem. Phys.*, **52**, 6364 (1970).
- [42] T. Lazarides, D. Sykes, S. Faulkner, A. Barbieri, M. D. Ward; *Chem.–Eur. J.*, **14**, 9389 (2008).
- [43] M. D. Ward; *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 1663 (2007).
- [44] T. K. Ronson, T. Lazarides, H. Adams, S. J. Pope, D. Sykes, S. Faulkner, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, W. Clegg, R. W. Harrington, M. D. Ward; *Chem.–Eur. J.*, **12**, 9299 (2005).
- [45] T. Lazarides, H. Adams, D. Sykes, S. Faulkner, G. Calogero, M. D. Ward, M. D.; *Dalton Trans.*, 691 (2008).
- [46] N. M. Shavaleev, L. P. Moorcraft, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward; *Chem. Commun.*, 1134 (2003).
- [47] F. F. Chen, Z. Q. Bian, Z. W. Liu, D. B. Nie, Z. Q. Chen, C. H. Huang; *Inorg. Chem.*, **47**, 2507 (2008).
- [48] D. Imbert, M. Cantuel, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, C. Piguet; *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15698 (2003).

3. Parte experimental

3.1. Solventes e reagentes

3.2 Preparação dos cloretos de terras raras

3.3. Síntese dos complexos *tetrakis*(acetilacetionato) de terras raras

3.4. Medidas instrumentais

3.4.1 Análise elementar

3.4.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho

3.4.3 Análise termogravimétrica

4.4 Difractometria de raios X

3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho próximo

3.4.6 Espectroscopia fotoluminescente

3.1. Solventes e reagentes

As substâncias utilizadas neste trabalho foram empregadas sem tratamento prévio. Na

Tabela 3.1 encontra-se a relação das substâncias usadas e suas procedências.

Tabela 3.1. Solventes e reagentes usados nos procedimentos experimentais.

Substâncias	Procedência
Acetilacetona (Hacac)	Fluka
Ácido clorídrico	Vetec
Água oxigena	Vetec
Etanol	Vetec
Hidróxido de lítio	Merck
Hidróxido de potássio	Merck
Hidróxido de sódio	Merck
Óxidos de terras raras (Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Tb ₄ O ₇ e Tm ₂ O ₃)	Rhodia

3.2. Preparação dos cloretos de terras raras

Os cloretos de terras raras hidratados foram preparados a partir dos óxidos de terras raras (procedência Rhodia). Para a preparação dos cloretos de európio, gadolínio e de túlio trivalentes, adicionou-se água destilada ao TR₂O₃ (TR³⁺ = Eu³⁺, Gd³⁺ ou Tm³⁺) e aqueceu-se a suspensão em torno de 80 °C. Então foi adicionado HCl concentrado gota a gota lentamente até que quase todo o óxido fosse digerido, para assim evitar excesso de ácido na solução. Em seguida a mistura foi filtrada para separar o excesso de óxido, e a solução foi aquecida em banho-maria para evaporar a água e, portanto, obter o sólido cristalino TRCl₃·6(H₂O). Na preparação do TbCl₃·6(H₂O) utilizou-se um procedimento semelhante,

com a diferença de que além do HCl concentrado também foi adicionado H_2O_2 à suspensão de óxido de térbio (Tb_5O_7) [1].

3.3. Síntese dos complexos *tetrakis*(acetilacetato) de terras raras

Na síntese dos complexos *tetrakis*(acetilacetato) de terras raras (M)[$\text{TR}(\text{acac})_4$] foram utilizados os íons de metais alcalinos ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ou K^+) e de terras raras trivalentes ($\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ e Tm^{3+}) bem com o ligante orgânico acetilacetato (acac^-), enquanto que o método de preparação foi adaptado da referência [2]. Nesta síntese foi utilizada a proporção 5:1 de acetilacetona para terra rara (5Hacac:1 TR^{3+}), bem como uma quantidade de base suficiente para neutralizar toda a acetilacetona. Inicialmente o ligante acetilacetona foi neutralizado e em seguida foi adicionada a terra rara.

Primeiro, uma alíquota de 17,5 mmol de acetilacetona (Hacac) foi dissolvida em 20 mL de etanol (95%). A essa solução foi adicionada, sob agitação, a solução de hidróxido de metal alcalino (LiOH, NaOH ou KOH; 17,5 mmol em 10 mL de água) com a finalidade de desprotonar a acetilacetona. Em seguida, foi adicionada sob agitação a essa mistura uma solução do cloreto de terra rara correspondente $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ e Tm^{3+} – 3,5 mmol em 10 mL de etanol 95%). A mistura resultou na formação de um precipitado branco de (M)[$\text{TR}(\text{acac})_4$], onde M é o respectivo metal alcalino usado na síntese. A fim de se aumentar o rendimento, a mistura foi deixada sob agitação durante 4 horas e em seguida deixada por uma noite no refrigerador. Depois, a mistura heterogênea foi filtrada sob pressão reduzida e o complexo de terra rara foi seco à vácuo por 24 horas. As reações apresentaram bom rendimento que variou de 80 a 90 %. A **Figura 3.1** ilustra um resumo da síntese dos complexos *tetrakis*(acetilacetato) de terras raras.

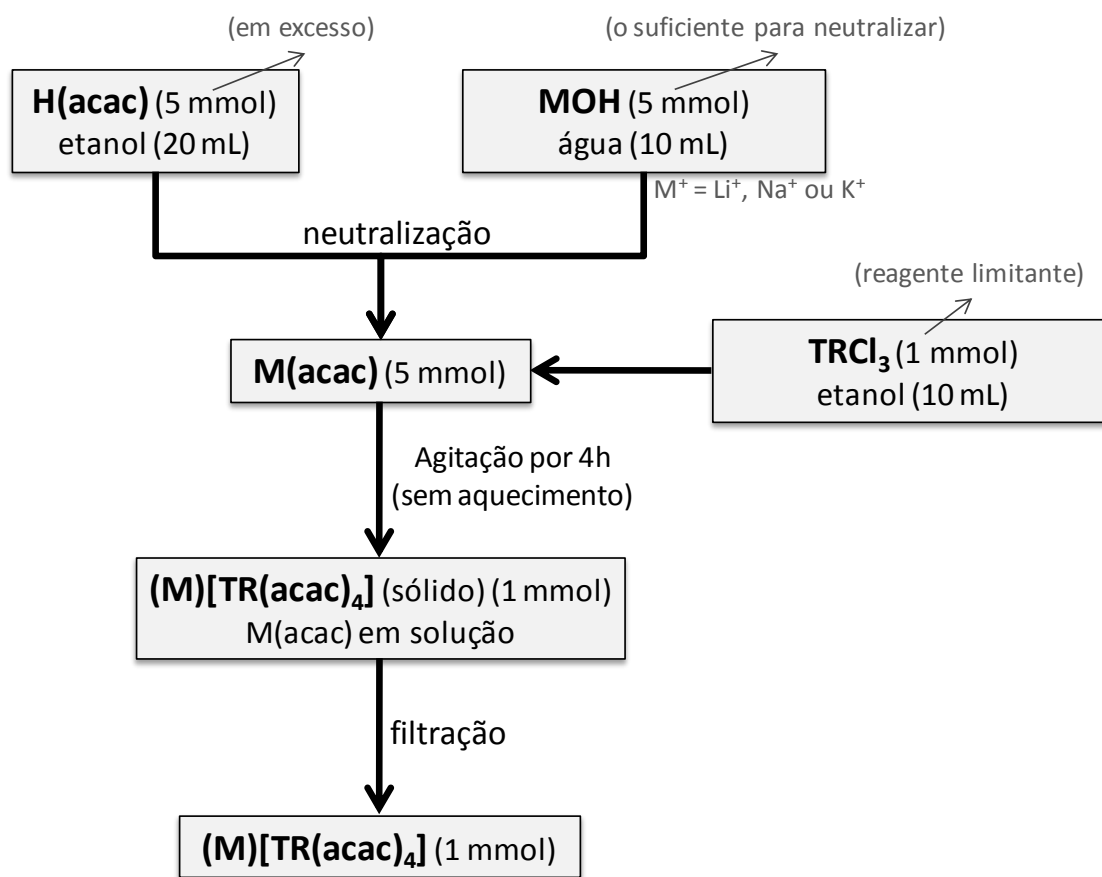


Figura 3.1. Rota de síntese dos complexos *tetrakis*(acetilacetato) de terras raras $(M)[TR(acac)_4]$ ($M^+ = Li^+, Na^+ \text{ ou } K^+$; $TR^{3+} = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Gd^{3+} \text{ e } Tm^{3+}$).

3.4. Medidas instrumentais

O complexo foi caracterizado por meio das seguintes técnicas: análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimétrica e difração de raios x pelo método de pó. O estudo fotoluminescente foi realizado através da espectroscopia eletrônica de emissão e de excitação e dos tempos de vida da emissão.

3.4.1 Análise elementar

A análise elementar das porcentagens de carbono e hidrogênio foi realizada em um microanalisador Perkin–Elmer modelo 240, pertencente ao Laboratório de Análise Elementar

da Central Analítica do Instituto de Química da USP - São Paulo.

3.4.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho

Os espectros vibracionais de infravermelho dos complexos foram obtidos em pastilhas de KBr, na faixa de 350 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} , utilizando-se um espectrofotômetro Bomen model MB-102, pertencente ao Laboratório de Espectrofotometria da Central Analítica do Instituto de Química da USP - São Paulo.

3.4.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança Hi-RES TGA 2950 TA Instruments, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP – São Paulo, sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razões de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando uma massa de amostra de aproximadamente 5 mg em cadinho de platina.

3.4.4 Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X (método do pó) dos complexos foram registrados por meio de um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex, pertencente a pertence ao Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CQMA-IPEN), sob responsabilidade da Prof^a. Dra. Maria Cláudia F. C. Felinto, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5406\text{ \AA}$) de 30 kV e com velocidade de varredura de $2\text{ }^{\circ}/\text{min}$.

3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho próximo

Os espectros de absorção na região do infravermelho próximo dos complexos de Tm^{3+} foram registrados a temperatura ambiente na faixa espectral de 710 nm a 2100 nm em

um espectrofotômetro Nicolet Magna 850, pertencente ao Laboratório de Lasers e Aplicações do Instituto de Física da USP de São Carlos.

3.4.6 Espectroscopia fotoluminescente

Os espectros fotoluminescentes de excitação e de emissão (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}) foram registrados em temperatura ambiente (cerca de 298 K) e do nitrogênio líquido (77 K), em intervalos dependentes da natureza da amostra, na faixa espectral de 240 e 850 nm. Para tal, utilizou-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de $22,5^\circ$ (*front face*). Todos esses aparatos foram controlados via programa computacional DM3000F. Todas as medidas de fotoluminescência foram feitas utilizando as fendas de 1,5 mm e 0,3 mm nos monocromadores excitação e emissão, respectivamente.

As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0,04 a 10 ms, a temperatura ambiente e do nitrogênio líquido. Para tal, usou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro.

Os espectros de emissão dos complexos de Tm^{3+} também foram registrados a temperatura ambiente, na faixa de 450 a 850 nm, sob excitação em 325 nm, usando-se um laser de He-Cd. Os sinais de luminescência foram filtrados por um monocromador simples (0,3 nm) e coletados por uma fotomultiplicadora R928 e amplificados por um lock-in Stanford Research model SR830.

As medidas do tempo de vida dos estados excitados foram feitas usando-se uma terceira harmônica do laser Continuum Q-Switch Nd:YAG. Os sinais foram registrados por uma fotomultiplicadora R928 acoplada com um osciloscópio digital Tektronix TDS380.

Referências

- [1] Souza, E. R.; “*Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes*”, Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da USP (2008).
- [2] S.M. Bruno; R.A.S. Ferreira; F.A. Almeida Paz; L.D. Carlos; M. Pillinger; P. Ribeiro-Claro; I.S. Gonçalves; *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 4882.

4. Caracterização dos compostos de terras raras

4.1 Propriedades gerais dos complexos

4.2 Análise elementar

4.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho

4.4 Análise termogravimétrica

4.5 Difractometria de raios X pelo método de pó

4.1 Propriedades gerais dos complexos

Os complexos preparados se apresentam na forma de um sólido branco, sendo que o rendimento das reações de síntese foi em torno de 80%. Eles se demonstraram estáveis na temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e não possuem comportamento higroscópico. Além disso, são insolúveis em água e em nos solventes orgânicos testados: etanol, acetona, benzeno, hexano e dimetilsulfóxido. A síntese dos complexos $(\text{Li})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ e $(\text{Li})[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ não foi bem sucedida.

4.2 Análise elementar

A análise elementar de carbono e hidrogênio dos complexos (**Tabela 4.1**) mostra concordância com a fórmula geral $(M)[TR(acac)_4]$, onde o TR^{3+} é Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} ; e o contracátion (M^+) representa os íons metálicos alcalinos Li^+ , Na^+ ou K^+ . A pequena diferença entre os valores calculados e os experimentais das percentagens de C e H permite inferir que os complexos tetrakis apresentam alto grau de pureza e que foram preparados de modo eficiente com base no método de síntese utilizado. Vale salientar que o complexo foi obtido na forma anidra que é muito importante para o estudo das propriedades fotoluminescente considerando que a molécula de água atua fortemente na supressão de luminescência de complexos de terras raras. Vale lembrar que a síntese dos complexos contendo o contracátion lítio, $(Li)[TR(acac)_4]$, com os íons terras raras Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} não foi bem sucedida.

Tabela 4.1. Análise elementar de carbono e hidrogênio dos complexos $(M)[TR(acac)_4]$

	%C		%H	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Na[Eu(acac) ₄]	40,74	40,83	4,71	4,93
K[Eu(acac) ₄]	40,06	40,89	4,86	4,80
Na[Tb(acac) ₄]	40,93	41,53	4,97	4,96
K[Tb(acac) ₄]	40,23	40,41	4,80	4,75
Na[Gd(acac) ₄]	41,66	41,52	4,89	4,95
Li[Tm(acac) ₄]	41,97	41,75	4,93	4,71
Na[Tm(acac) ₄]	40,83	40,74	4,80	4,52
K[Tm(acac) ₄]	39,64	39,54	4,67	4,65

4.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho

A radiação no infravermelho é a radiação eletromagnética de comprimentos de onda mais longos (baixas frequências) do que a luz vermelha. O comprimento de onda típico é aproximadamente 1.000 nm corresponde a uma frequência da ordem de 3×10^{14} Hz, comparável à frequência com que as moléculas vibram. Conseqüentemente, as moléculas podem absorver a radiação de infravermelho e excitar-se vibracionalmente. Portanto, as vibrações de moléculas são responsáveis pela absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético, de modo que a espectroscopia no infravermelho é a técnica que envolve a detecção de transições vibracionais.

Qualquer ligação entre dois átomos vibra com os átomos se aproximando e se afastando e este tipo de movimento é chamado de “deformação axial” ou “estiramento” (ν). As moléculas poliatômicas também podem vibrar alterando os ângulos de ligação, que aumentam e diminuem periodicamente, o chamado modo de “deformação angular” (δ). A frequência com que a molécula vibra depende das massas de seus átomos e da força de suas ligações. Moléculas em que os átomos são leves e unidos por ligações fortes têm frequência vibracional mais alta do que as formadas por átomos pesados unidos por ligações fracas. As primeiras absorvem radiação em frequências mais altas do que as últimas.

A rigidez das ligações é medida pela constante de força, k . Esta é a mesma constante da *lei de Hooke* para a força de restauração de uma mola: Hooke observou que a força de restauração é proporcional ao afastamento da mola de sua posição de repouso e escreveu: Força = $-k \times$ deslocamento.

Uma ligação forte (como uma mola forte) experimenta uma força de restauração forte, mesmo para deslocamentos relativamente pequenos, logo, k é grande. Uma ligação fraca (como uma mola fraca) experimenta uma força de restauração fraca, mesmo para deslocamentos grandes, logo, o k associado é pequeno. Em geral, a constante de força é

maior para deslocamentos de deformação axial em moléculas do que para movimentos de deformação angular. A frequência vibracional, ν , de uma ligação entre dois átomos A e B de massas m_A e m_B é dada pela expressão:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

A quantidade μ é chamada de massa efetiva (ou “massa reduzida”) da vibração molecular. Isto significa que podemos medir a força das ligações pela media das frequências de vibração de uma molécula, isso é, a medida das frequências (ou comprimento de onda) em que ela absorve radiação no infravermelho.

Uma molécula não linear com N átomos pode vibrar de $3N - 6$ modos diferentes. Por outro lado, uma molécula linear pode vibrar de $3N - 5$ modos diferentes. O número de modos de vibração de uma molécula aumenta rapidamente com o número de átomos. Por exemplo, a molécula de água, com $N = 3$, pode vibrar de 3 modos diferentes. Cada modo no qual a molécula pode vibrar é chamado de *modo normal*.

Exceto em casos simples, é muito difícil prever o espectro de absorção no infravermelho de moléculas poliatômicas, pois cada um dos modos tem frequências de absorção específicas e não uma única frequência, como as moléculas diatômicas. Entretanto, alguns grupos, como o anel benzênico ou o grupo carbonila, têm frequências características e as suas presenças podem ser usualmente detectadas no espectro. Assim, o espectro de infravermelho pode ser usado para identificar a espécie presente em uma amostra pelo exame das bandas de absorção características associadas a vários grupos.

O estudo da espectroscopia IV de moléculas é uma ferramenta útil para a compreensão do comportamento vibracional molecular. No caso de complexos em questão, ele fornece informações valiosas a respeito da coordenação dos ligantes β -dicetonatos aos íons terras raras [1,2]. As principais bandas associadas ao estudo de β -dicetonatos de terras

raras são: os estiramentos simétricos $\nu_s(\text{C}=\text{O}) \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{C}=\text{C}) 1531 \text{ cm}^{-1}$; o estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ e o estiramento relativo ao modo vibracional das interações metal-ligante $\nu(\text{O}-\text{TR}^{3+}) \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ [3].

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos $(\text{M})[\text{TR}(\text{acac})_4]$ onde $\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ ou K^+ , encontram-se nas Figuras 4.1 a 4.4 e as atribuições das bandas encontram-se na Tabela 4.2.

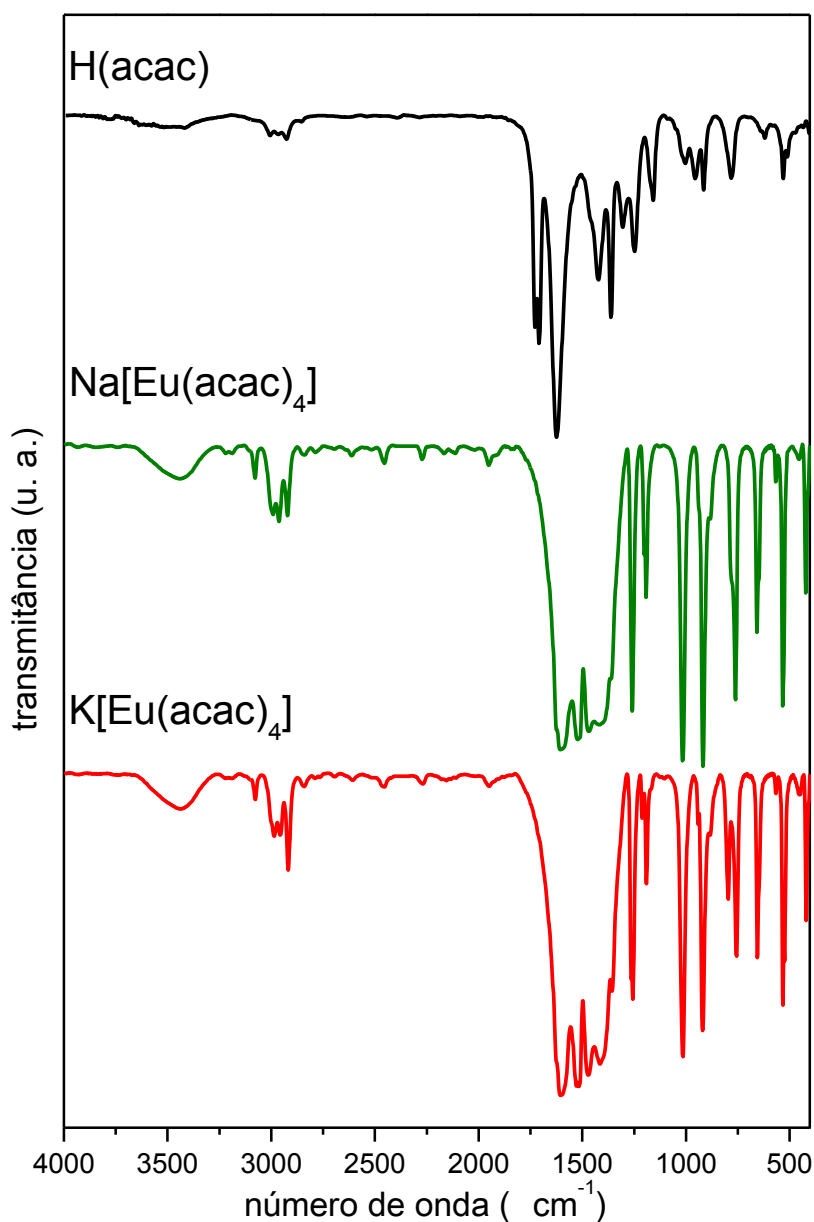


Figura 4.1. Espectro vibracional na região do infravermelho dos complexos $(\text{M})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ ou K^+), registrados em pastilhas de KBr, e da acetilacetona (Hacac).

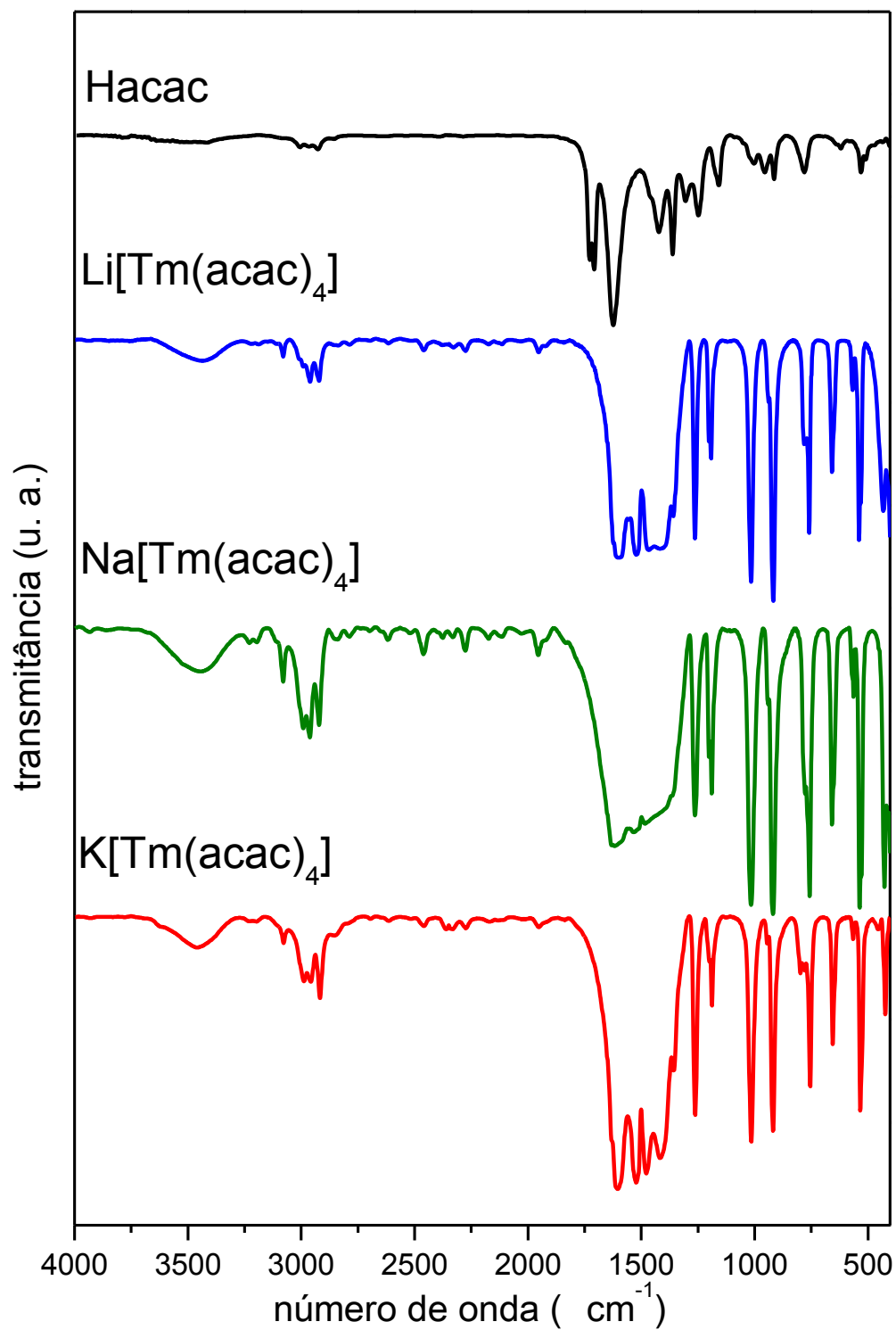


Figura 4.2. Espectro vibracional na região do infravermelho dos complexos (M)[Tm(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, Na⁺ ou K⁺), registrados em pastilhas de KBr, e da acetilacetona (Hacac).

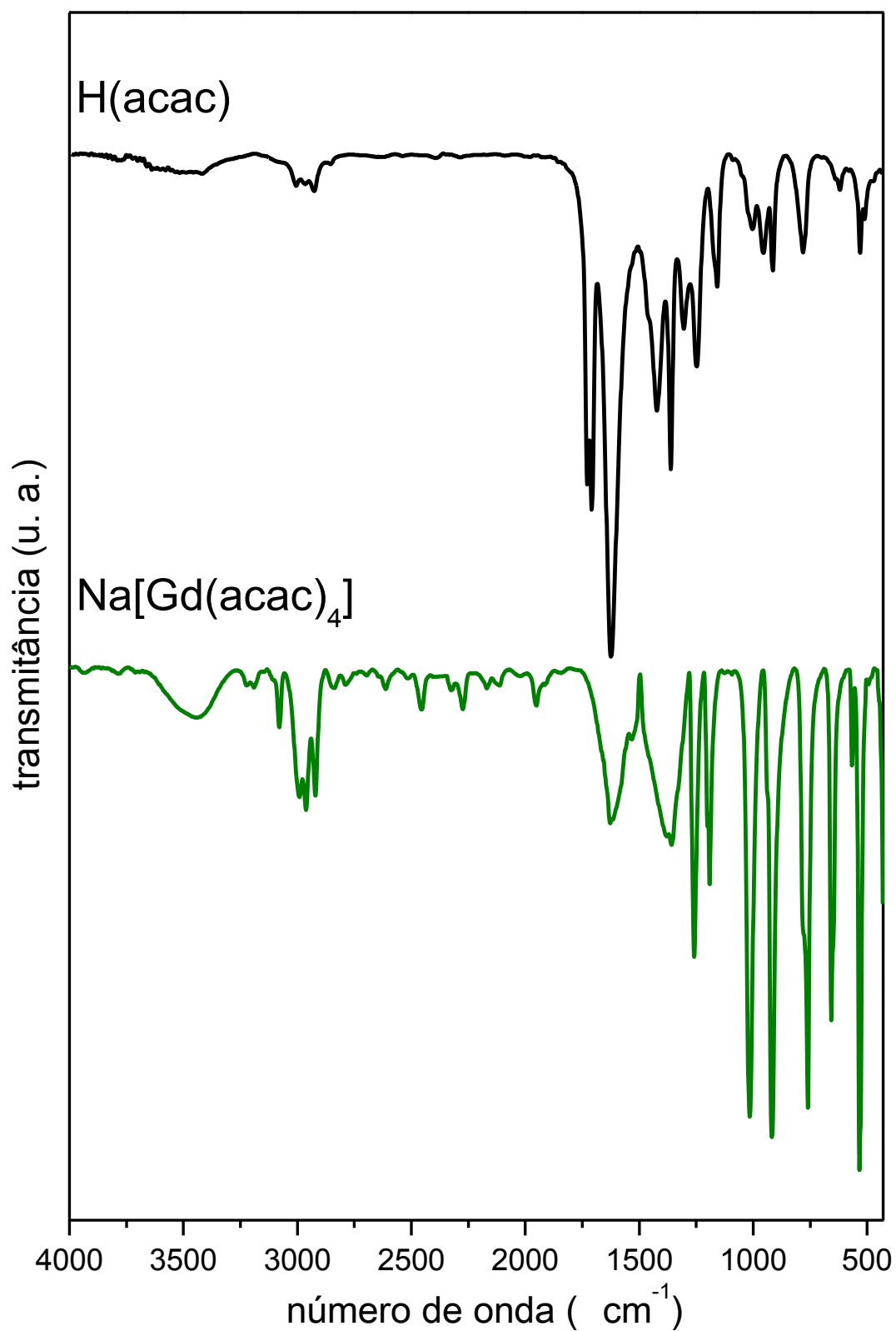


Figura 4.3. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $(\text{Na})[\text{Gd}(\text{acac})_4]$, registrado em pastilha de KBr, e da acetilacetona (Hacac).

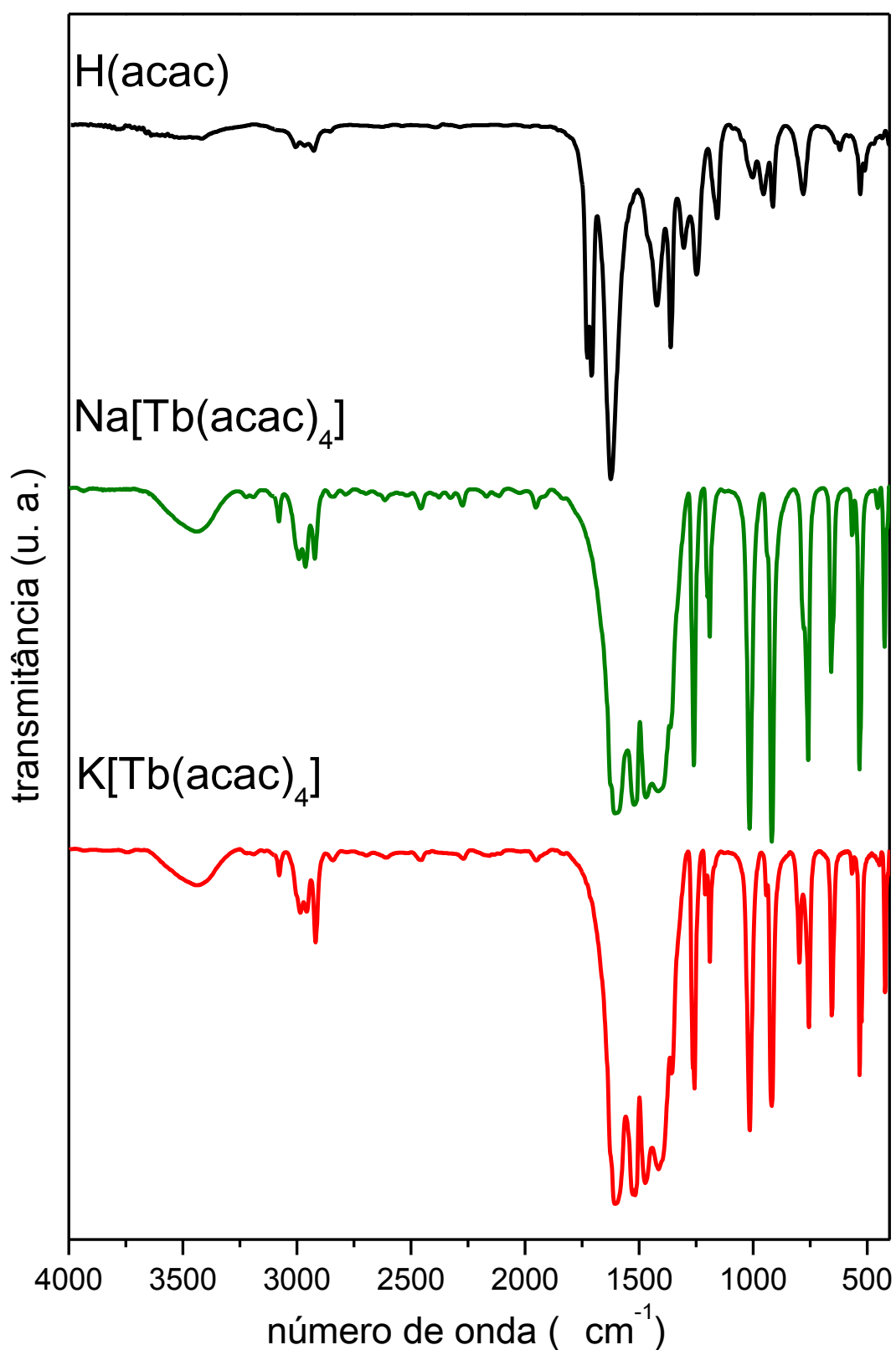


Figura 4.4. Espectro vibracional na região do infravermelho dos complexos (M)[Tb(acac)₄] (M⁺ = Na⁺ ou K⁺), registrados em pastilhas de KBr, e da acetilacetona (Hacac).

O espectro de absorção na região do infravermelho do “ligante livre” acetilacetona (Hacac) exibe uma banda forte em 1624 cm^{-1} , a qual foi atribuída a uma mistura dos modos vibracionais $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ e $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$. Por outro lado, os espectros dos complexos de terras raras (**Figuras 4.1 a 4.4**) apresentam a banda $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ que foi consideravelmente deslocada em torno de 100 cm^{-1} para região de menor energia (**Tabela 4.2**), enquanto que a banda $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ possui um deslocamento menor de $\sim 20\text{ cm}^{-1}$. Essa variação de energia é coerente com a ligação do tipo quelato do acetilacetonato com os íons TR^{3+} (**Figura 4.5**) [4,5], pois a ressonância entre as ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ no quelato diminui a energia das ligações. Uma vez que o íon TR^{3+} está coordenado com oito átomos de oxigênio, isso indica que o ânion acetilacetonato (acac^-) encontra-se coordenação de forma bidentada e que a primeira esfera de coordenação em torno do íon TR^{3+} está saturada com número de coordenação oito.

Tabela 4.2. Frequências vibracionais características dos complexos (M)[TR(acac)₄]

Complexo	Frequências (cm^{-1})			
	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{TR}-\text{O})$
H(acac) [6]	1624	1624	1156	-
Na[Eu(acac) ₄]	1601	1522	1192	423
K[Eu(acac) ₄]	1603	1530	1190	420
Na[Tb(acac) ₄]	1605	1514	1190	424
K[Tb(acac) ₄]	1607	1518	1190	423
Na[Gd(acac) ₄]	1614	1533	1190	422
Li[Tm(acac) ₄]	1599	1524	1192	432
Na[Tm(acac) ₄]	1616	1533	1190	428
K[Tm(acac) ₄]	1605	1524	1188	424

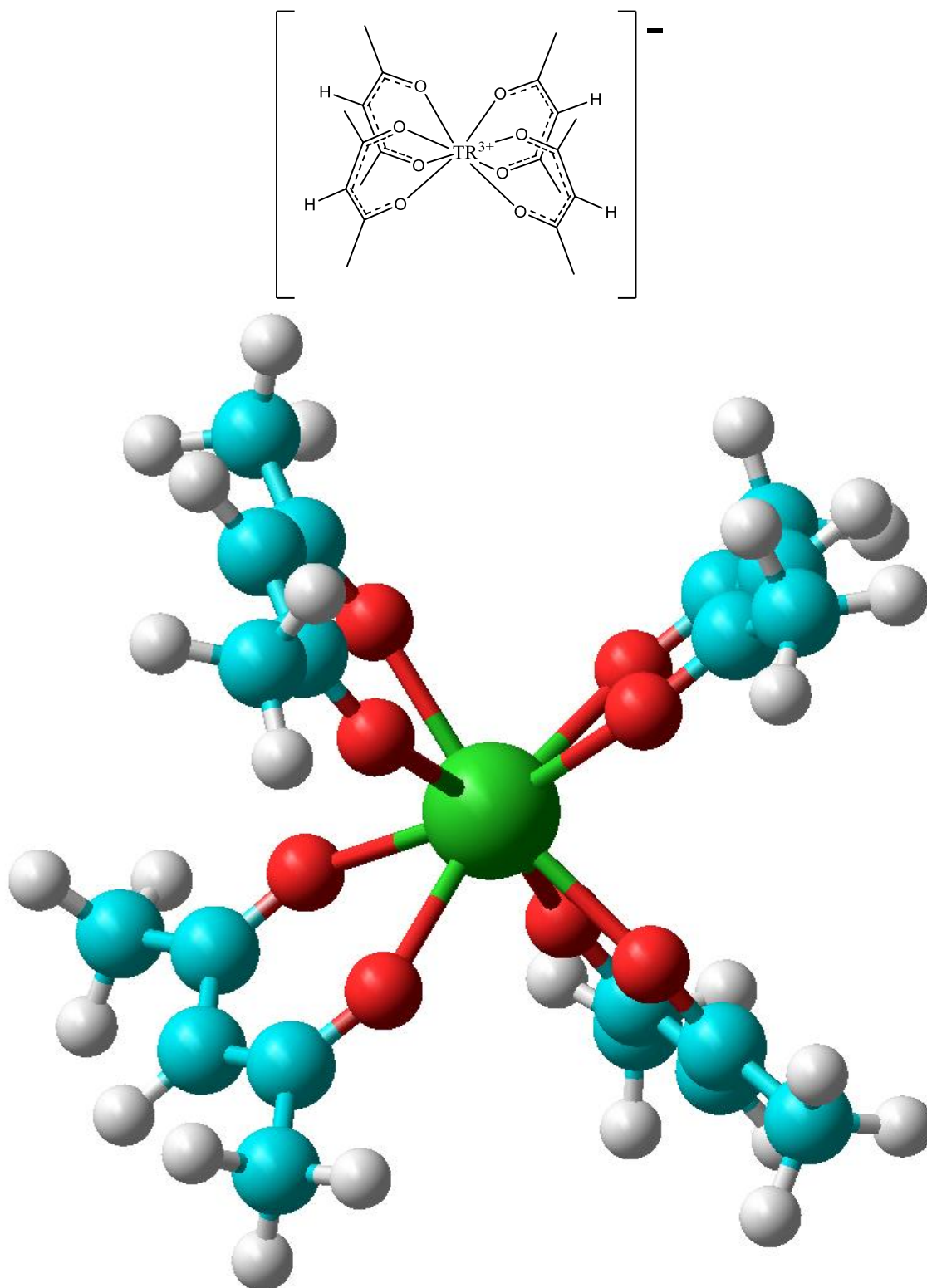


Figura 4.5. Os ligantes acetilacetato ($acac$) agindo como quelato nos complexos $(M)[TR(acac)_4]$

É observada também, a banda atribuída à deformação angular da ligação C–H com caráter olefínico no plano do grupo quelante em torno de 1190 cm^{-1} , que no composto Hacac está centrada em 1156 cm^{-1} [6].

Os picos em torno de 430 cm^{-1} nos espectros dos complexos $(M)[TR(acac)_4]$ foram atribuídos aos estiramentos metal-ligante $\nu(TR-O)$ [7,8]. A energia desses modos vibracionais é deslocada para região de maior energia com a diminuição do raio iônico do íon TR^{3+} , em virtude do fortalecimento da ligação. Por outro lado, a presença de um contracátion mais volumoso, K^+ , perturba a estrutura de forma a enfraquecer as ligações $TR-O$, deslocando-as para menor energia, fortalecendo as ligações conjugadas $C=O$ e $C=C$ do ânion enolato [9,10].

Vale ressaltar que todos os espectros absorção na região do IV dos complexos de TR^{3+} foi observada uma banda larga de baixa intensidade na região de 3500 cm^{-1} atribuída à presença de água procedente da pastilha de KBr.

4.4 Análise termogravimétrica

A análise térmica abrange um conjunto de técnicas, nas quais uma propriedade física ou química da substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [11-13]. Para compostos de coordenação, a análise térmica pode ser usada para investigar as ligações e a estrutura deles. Contudo, não há muitos trabalhos na literatura sobre o comportamento térmico de complexos de íons metálicos [14,15].

A termogravimetria (TG) fundamenta-se na medida da perda ou ganho de massa de uma amostra ao longo de um programa controlado de temperatura (aquecimento ou resfriamento) [16]. O emprego da técnica termogravimétrica aos compostos de coordenação de terras raras tem os seguintes objetivos:

- 1) Estudo detalhado da pureza e da decomposição térmica;
- 2) Determinação de umidade e da existência de água de cristalização bem como reconhecimento e conteúdo dos resíduos finais;
- 3) Auxilia a calorimetria exploratória diferencial na determinação de características físicas dos compostos, como por exemplo: ponto de fusão e de sublimação do sólido e volatilização de ligantes e produtos de decomposição;
- 4) Decomposição de materiais explosivos;
- 5) Estudos cinéticos.

A curva da variação da massa em função do programa de temperatura é denominada curva termogravimétrica (curva TG). Ela dá informações a respeito da estabilidade térmica e da composição da amostra inicial, bem como de quaisquer compostos intermediários que possam ser formados e da composição do resíduo [16]. Há diversos fatores que influenciam a natureza, precisão e exatidão das curvas TG, como: massa da amostra, razão de aquecimento do forno, natureza do gás que atua sobre a amostra, material e geometria do porta amostra

[16,17].

A análise termogravimétrica à qual foram submetidos os complexos de terras raras sintetizados neste trabalho consiste na medida da variação da massa de amostra em função de uma rampa de aquecimento controlada, fornecendo dados sobre a estabilidade térmica da amostra.

As curvas termogravimétricas (TG) dos complexos (M)[TR(acac)₄] (**Figuras 4.6 a 4.9**), obtidas no intervalo de 30 a 700 °C, sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min, não exibiram perda de massa na faixa de 30 °C a 170 °C. Tais resultados indicam a ausência de moléculas de água nesses sistemas, o que corrobora com os dados de análise elementar e de espectroscopia de absorção no infravermelho. As curvas de TG também indicaram que os complexos sintetizados são termicamente estáveis até cerca de 150 °C, nas condições das medidas.

Por outro lado, as **Figuras 4.6 a 4.9** mostram que no intervalo de temperatura de 150 a 300 °C é possível observar um evento de perda de massa nos compostos de coordenação, o qual corresponde à perda de um ligante acetilacetonato no caso do complexo (K)[Tm(acac)₄] e à perda de 2 ligantes acac para os complexos (Li)[Tm(acac)₄], (M)[TR(acac)₄] onde $M^+ = Na^+ e K^+$; $TR^{3+} = Eu^{3+}, Tb^{3+} e Gd^{3+}$. Por fim, as perdas de massas relativas ao intervalo de temperatura de 300 a 700 °C correspondem aos ligantes acac remanescentes.

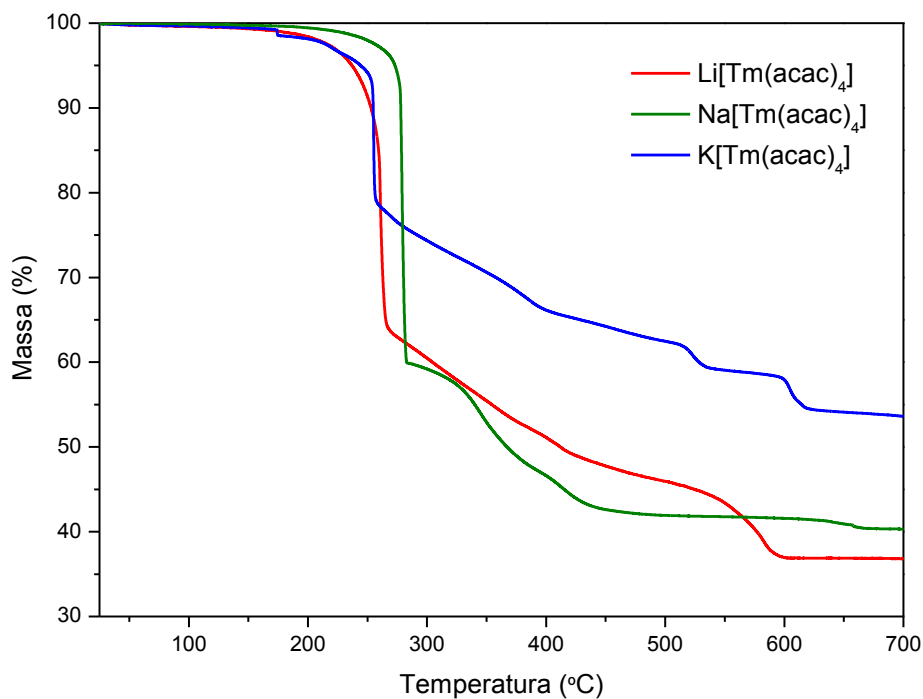


Figura 4.6. Curvas termogravimétricas dos complexos $(M)[Tm(acac)_4]$ ($M^+ = Li^+, Na^+$ ou K^+) obtidas no intervalo de 30 °C a 700 °C, sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min.

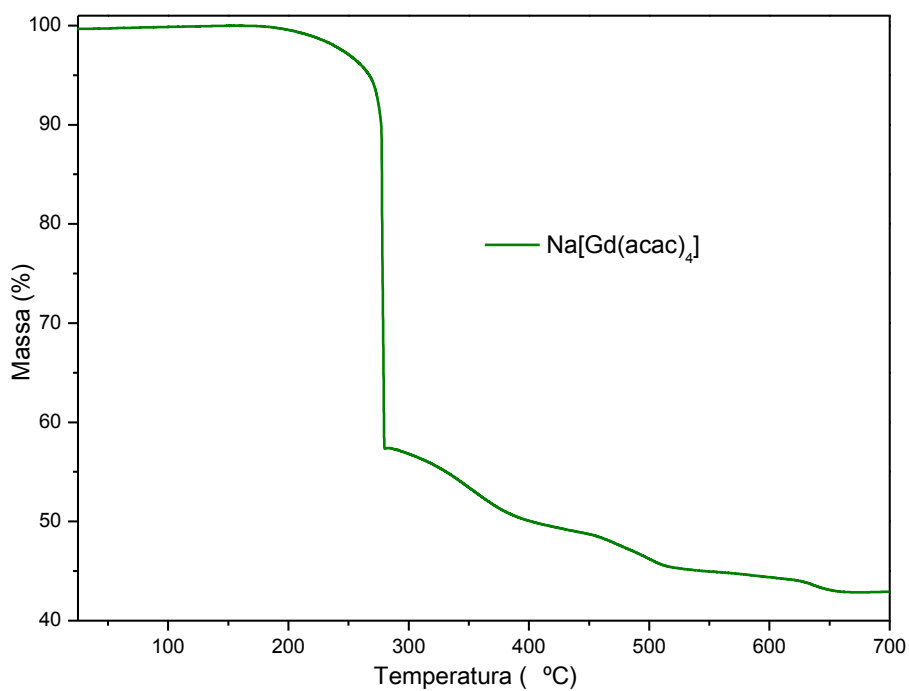


Figura 4.7. Curva termogravimétrica do complexo $(Na)[Gd(acac)_4]$ obtida no intervalo de 30 °C a 700 °C, sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min.

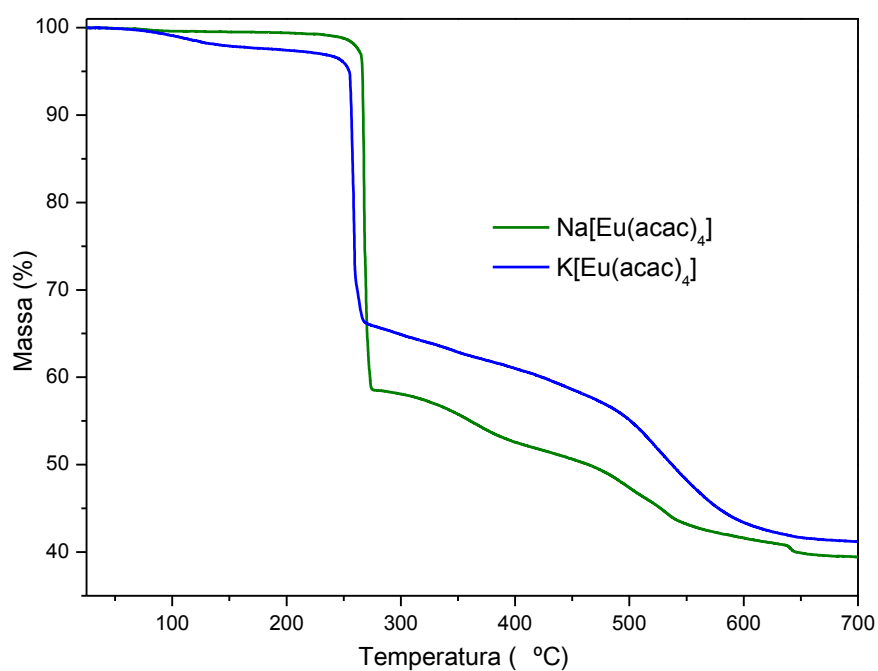


Figura 4.8. Curvas termogravimétricas dos complexos (M)[Eu(acac)₄] ($M^+ = Na^+$ ou K^+) obtidas no intervalo de 30 °C a 700 °C, sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min.

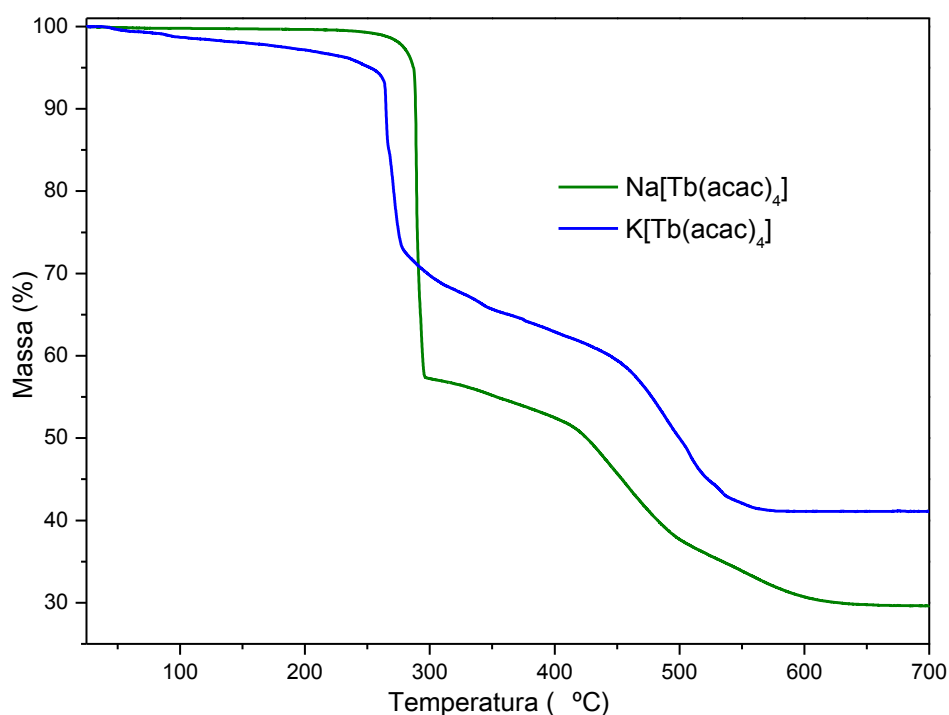


Figura 4.9. Curvas termogravimétricas dos complexos (M)[Gd(acac)₄] ($M^+ = Na^+$ ou K^+) obtidas no intervalo de 30 °C a 700 °C, sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min.

4.5 Difratomia de raios X pelo método de pó

Considerando-se um feixe de raios X paralelo, monocromático, incidindo num conjunto de átomos regularmente arranjados em planos paralelos de átomos num sistema cristalino (**Figura 4.10**). Seja d a distância entre os planos de átomos e θ o ângulo entre o plano de átomo e o raio incidente, verifica-se que os raios espalhados estão em fase e a interferência é construtiva quando a direção dos raios difratados coincidirem com o plano de átomos considerado. Quando a diferença de caminho entre as ondas refletidas por planos diferentes for igual a um número inteiro de comprimentos de onda λ , conforme a equação de Bragg, $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$. Desta forma, variando-se o feixe de raios X no intervalo de 0 a 90° é possível encontrar todos os ângulos que satisfazem as condições de difração, assim como as distâncias interplanares. Os difratogramas são geralmente um gráfico de intensidades de raios X versus 2θ [18,19]. Através de uma análise das distâncias e intensidades relativas das linhas de difração é possível verificar se há isomorfismo nos compostos analisados, exercendo um importante papel de comparação dos compostos sintetizados.

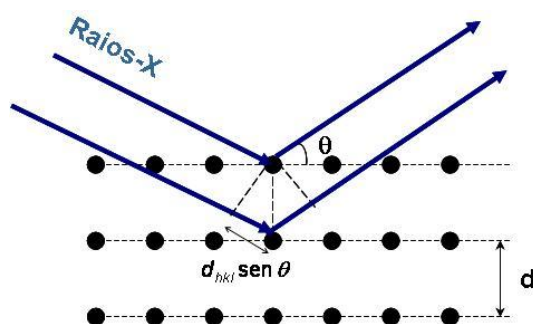


Figura 4.10. Espalhamento de raios-X em uma dada família de planos, onde d é a distância interplanar.

As **Figuras 4.11 a 4.14** mostram os difratogramas de raios X dos complexos (M)[TR(acac)₄] ($M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ou K^+), pelo método do pó. Pode-se observar que os

principais picos de reflexão possuem alta intensidade e são estreitos, o que indica que os três complexos apresentam alta cristalinidade. Contudo, os dados de raios X indicam que os complexos são não isomorfos, pois apresentam diferentes padrões de difração. Essa diferença é atribuída aos diferentes raios iônicos dos íons alcalinos (Li^+ , Na^+ e K^+) e dos íons terras raras (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}), o que gera diferentes estruturas cristalinas nesses complexos. Também é possível notar pelos que complexos com o mesmo contracção possuem difratogramas parecidos, indicando que possuem estruturas similares.

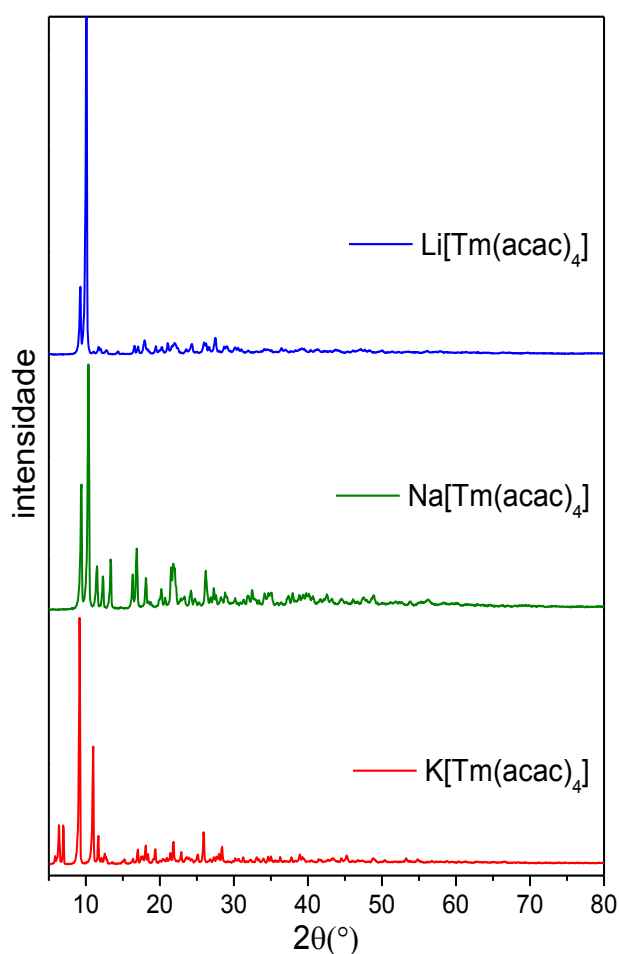


Figura 4.11. Difratograma de raios X pelo método do pó dos complexos $(\text{M})[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ ou K^+).

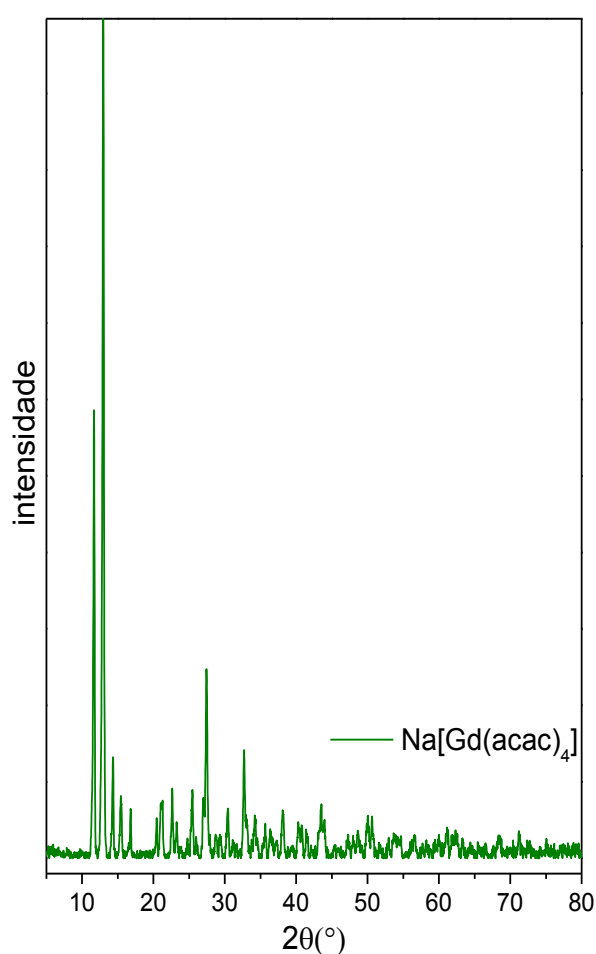


Figura 4.12. Difratograma de raios X pelo método do pó dos complexos $(\text{Na})[\text{Gd}(\text{acac})_4]$.

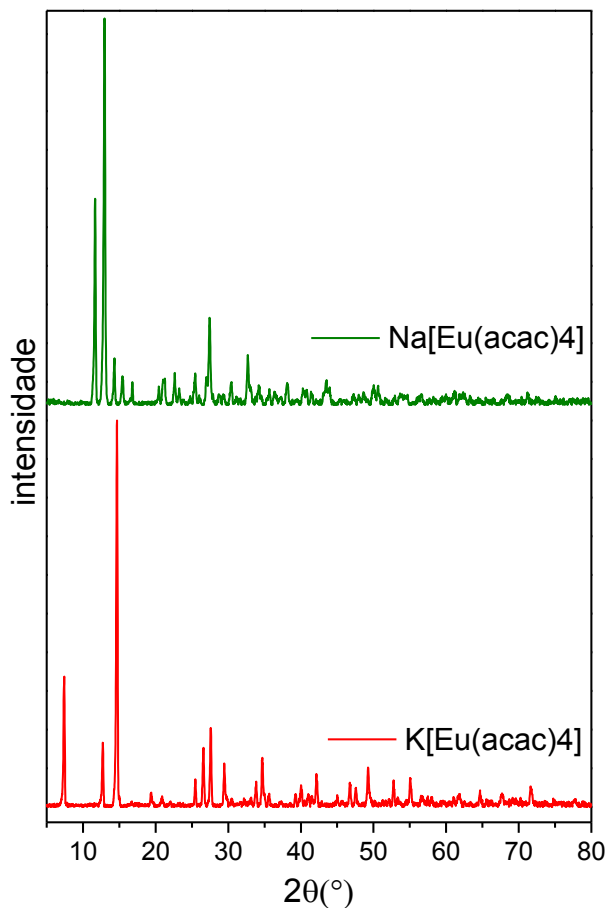


Figura 4.13. Difratoograma de raios X pelo método do pó dos complexos (M)[Eu(acac)₄] (M⁺ = Na⁺ ou K⁺).

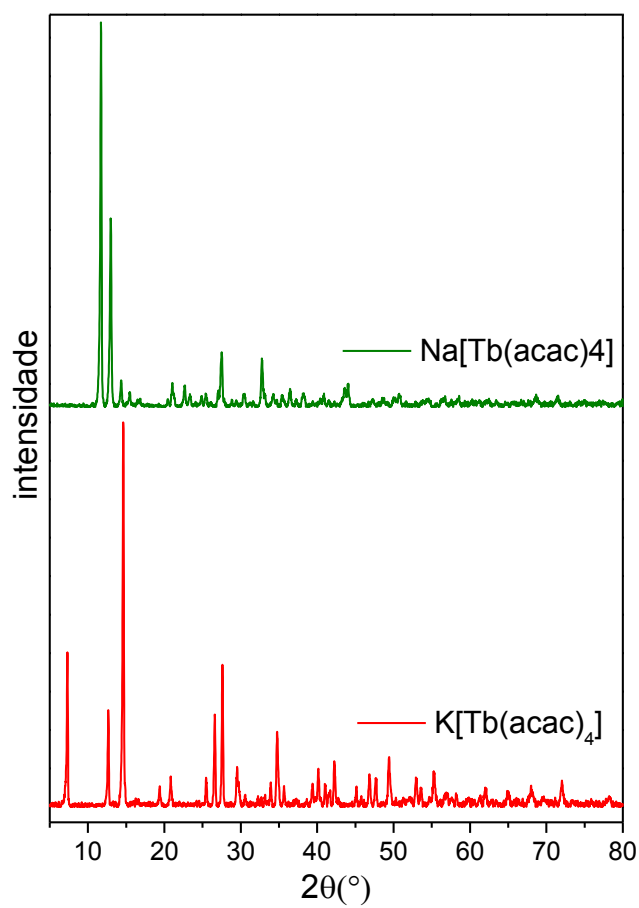


Figura 4.14. Difratoograma de raios X pelo método do pó dos complexos (M)[Tb(acac)₄] (M⁺ = Na⁺ ou K⁺).

Referências

- [1] Pascal, J.L.; Favier, F.; *Coord.. Chem. Rev.*; **180**, 865 (1998).
- [2] Nakamoto, K., “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, John Wiley & Sons., New York (1978).
- [3] Mehrotra, R.C.; Bohra, R.; Gaur, D.P.; “*Metal β -diketonates and Allied Derivatives*”, Academic Press, London (1978).
- [4] V. S. Sastri, J. C. Bünzli, V. R. Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi; “*Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*”; Elsevier (2003)
- [5] K. Nakamoto; “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, John Wiley & Sons., New York (1997).
- [6] S.F. Tayyari, F. Milani-nejad; *Spectrochimica Acta Part A*, **56**, 2679 (2000).
- [7] S. Pinchas, B. L. Silver, I. Laulicht; *J. Chem. Phys*, **46**, 1506 (1967).
- [8] M. F. Richardson, W. F. Wagner, D. E. Sands; *Inorg. Chem.*, **12**, 2495 (1968).
- [9] G. M. Murray, L. L. Pesterfield, N. A. Stump, G. K. Schweitzer; *Inorg. Chem.*, **28**, 1994 (1989).
- [10] C. Görller-Walrand, K. Binnemans; In “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*”, K. A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.); Elsevier Science BV: Amsterdam, Vol. 35, Chapter 225, p. 107-225 (2005).
- [11] P. J. Haines; “*Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*”; Glasgow, Blaskie Academic & Professional, London (1995)
- [12] M. Ionashiro, I. Giolito; *Cerâmica*, **26**, 17 (1980).
- [13] I. Giolito, M. Ionashiro; *Cerâmica*, **34**, 163 (1988).
- [14] T. S. Martins, A. A. A. Araújo, M. P. B. M. Araújo, P. C. Isolani, G. Vicentini; *J. Alloys Compd*, **344**, 75 (2002).
- [15] J. M. Luiz, J. R. Matos, M. Ionashiro; *An. Assoc. Bras. Quím.*, **47**, 296 (1998).

- [16] W. W. Wendlandt; “*Thermal Analysis*”, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [17] M. E. Brown; “*Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications*”, Chapman and Hall, New York (1988).
- [18] D. Shoemaker, C. Garland, J. Nibler; “*Experiments in Physical Chemistry*” 6th Edition, McGraw Hill Co., New York, p. 472 (1996)
- [19] L. V. Azároff; “*Elements of X-ray Crystallography*”, McGraw Hill Co., International Student Edition, New York, cap. 6, p. 86.

5. Fotoluminescência dos complexos

5.1 Fotoluminescência dos complexos de Gd^{3+}

5.1.1 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação

5.1.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão

5.2 Fotoluminescência dos complexos de Eu^{3+}

5.2.1 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação

5.2.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão

5.2.3 Parâmetros de intensidade experimentais para os complexos de Eu^{3+}

5.3 Fotoluminescência dos complexos de Tb^{3+}

5.3.1 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação

5.3.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão

5.4 Absorção e fotoluminescência dos complexos de Tm^{3+}

5.4.1 Espectros de absorção

5.4.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação

5.4.3 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão

5.4.4 Curvas de decaimento luminescente

5.5 Cromaticidade dos complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}

5.1. Fotoluminescência dos complexos de Gd^{3+}

Compostos de coordenação à base do íon Gd^{3+} (configuração $4f^7$) são frequentemente usados para se obter informações das propriedades espectroscópicas dos ligantes, uma vez que é muito difícil haver transferência de energia ligante-metal em tais sistemas. Isso ocorre porque o primeiro nível excitado do íon Gd^{3+} (${}^6P_{7/2}$) possui energia em torno de 32.000 cm^{-1} [1], que se encontra em energia bem mais acima que a do primeiro estado tripleto excitado (T_1) da maioria dos ligantes orgânicos. Dessa forma, os espectros de emissão de complexos de Gd^{3+} exibem as bandas largas de emissão do ligante, permitindo obter informações sobre a posição dos níveis de energia do ligante [2].

Além do mais, os complexos dos íons Y^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$) não apresentam transições intraconfiguracionais $4f$, isso é devido a estas configurações eletrônicas não apresentarem elétrons opticamente ativos. Contudo, a razão de se usar o íon terra rara Gd^{3+} , em vez do Y^{3+} ou do Lu^{3+} , é que o íon gadolínio trivalente apresenta raio iônico semelhante ao dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , dessa forma é de se esperar que os complexos de Gd^{3+} mimetizem quimicamente os complexos correspondentes aos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Além disso, o íon Gd^{3+} apresenta alto efeito paramagnético, uma vez que apresenta todos os seus sete elétrons da subcamada $4f$ desemparelhados. Isso induz a um aumento de cruzamento intersistema dos estados singletos excitados para o estado tripleto, devido ao aumento da mistura de estados de diferentes multiplicidades (efeito do íon pesado) [3,4].

A fim de se determinar a posição do estado tripleto do ligante acetilacetonato, o qual tem um papel fundamental na transferência de energia intramolecular nos complexos de terras raras, foram registrados os espectros de emissão e de excitação do complexo $(Na)[Gd(acac)_4]$ preparado, discutidos a seguir.

5.1.1 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação

Uma vez que a fosforescência do ligante acetilacetonato é totalmente suprimida a temperatura ambiente (~ 298 K), é preciso registrar o espectro do composto de coordenação de gadolínio a baixa temperatura, o que evita que os estados tripletos sejam desativados por processos não radiativos. O espectro de excitação do complexo $(\text{Na})[\text{Gd}(\text{acac})_4]$ foi registrado a temperatura do nitrogênio líquido (77 K), com emissão monitorada na banda de emissão do ligante em 550 nm (transição $T_1 \rightarrow S_0$), e encontra-se ilustrado na **Figura 5.1**.

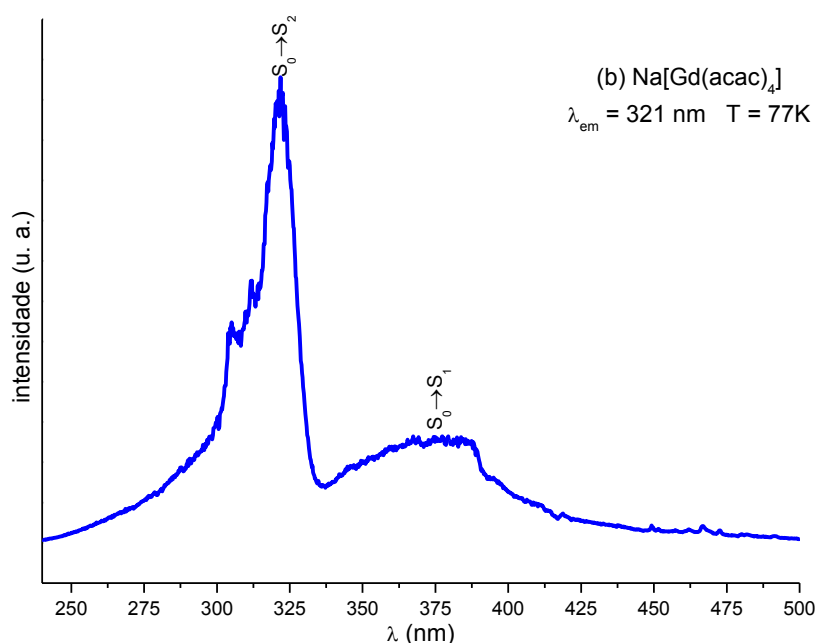


Figura 5.1. Espectro de excitação do complexo $\text{Na}[\text{Gd}(\text{acac})_4]$ com emissão monitorada em 550 nm, registrado a 77 K.

O espectro de excitação (**Figura 5.1**) mostra duas bandas de maior intensidade na região de 300 a 375 nm, com máximo em 321 nm, as quais foram atribuídas a transições de estados singletos do ligante [5,6].

5.1.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão

O espectro de emissão do complexo $(\text{Na})[\text{Gd}(\text{acac})_4]$ (Figura 5.2) foi registrado a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) na faixa espectral de 355 a 765 nm, com emissão monitorada na banda de absorção $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante acetilacetato (321 nm).

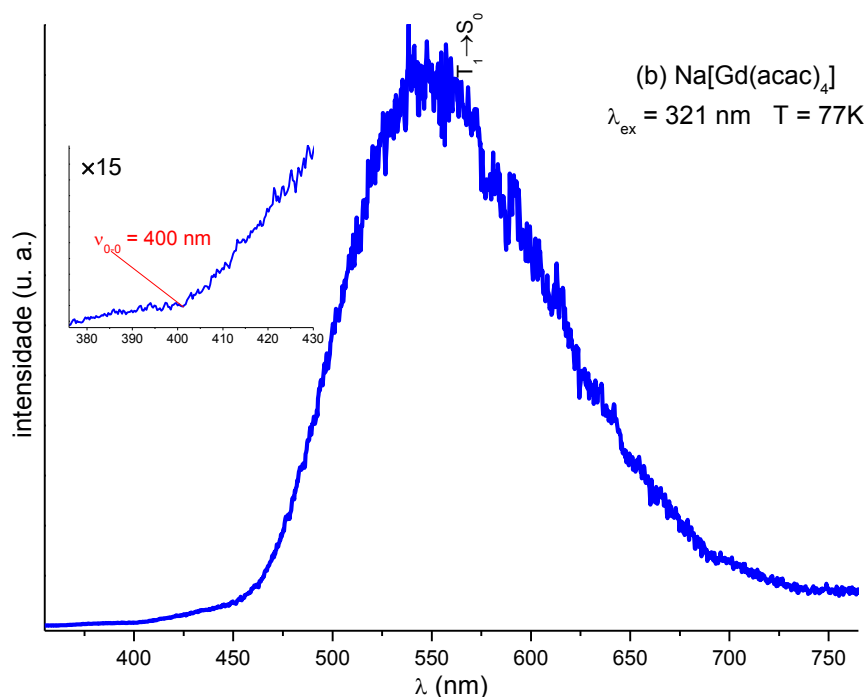


Figura 5.2. Espectro de emissão do complexo $\text{Na}[\text{Gd}(\text{acac})_4]$ sob excitação em 321 nm, registrado a 77 K. A figura inserida mostra a energia da transição zero-fônon ($\nu_{0,0}$) do estado tripleto T_1 (o início da banda $T_1 \rightarrow S_0$).

De acordo com a literatura [5,6], a banda exibida nesse espectro de emissão (Figura 5.2) corresponde a uma transição de um estado tripleto para o estado singleto fundamental do acetilacetato ($T_1 \rightarrow S_0$). A presença dessa banda evidencia um cruzamento intersistema (CIS) eficiente do primeiro estado singleto excitado (S_1) para o estado tripleto de menor energia (T_1), uma vez que a banda de emissão relativa à transição $T_1 \rightarrow S_0$ é mais proeminente do que a banda de emissão referente à transição $S_1 \rightarrow S_0$ (em torno de 375 nm, não visível na figura). No estudo sobre transferência de energia intramolecular de complexos

de íons terras raras, as atribuições dos estados tripletos dos ligantes β -dicetonatos normalmente são baseadas no comprimento de onda da transição zero-fônon (ν_{0-0}) da fosforescência, ilustrada na **Figura 5.3**. Neste caso a atribuição da transição $T_1 \rightarrow S_0$ corresponde a maior energia no espectro de emissão (o início da banda). Portanto, observa-se no espectro de emissão ilustrado na **Figura 5.2** que o início da banda da transição $T_1 \rightarrow S_0$ se localiza em torno de 400 nm, dessa forma a energia do estado tripleto do ligante acetilacetato é 25.000 cm^{-1} . Nota-se que a energia do estado tripleto do ligante acetilacetato encontra-se muito acima do estado emissor do íon Eu^{3+} (5D_0), que é de aproximadamente de 17300 cm^{-1} , e localizado acima do nível emissor do íon Tb^{3+} , 5D_4 ($\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$).

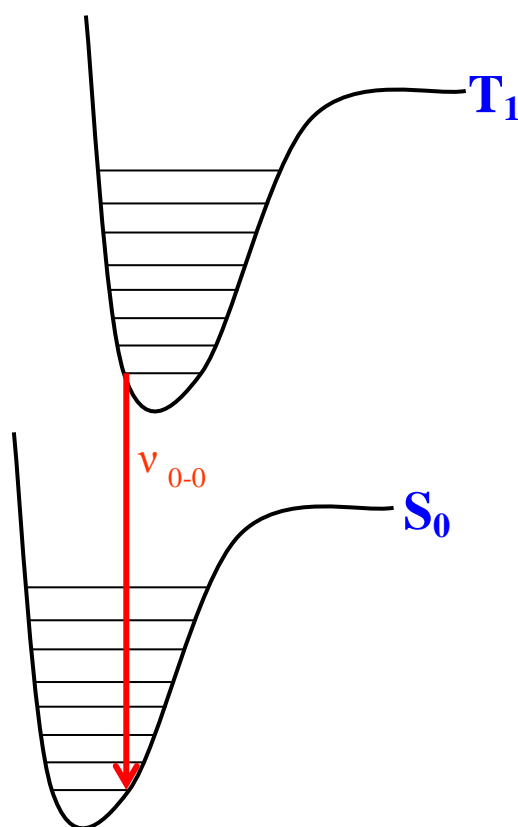


Figura 5.3. Curvas de potencial dos estados eletrônicos tripleto (T_1) e singleto (S_1) do ligante, ilustrando a transição zero-fônon (ν_{0-0}).

5.2. Fotoluminescência dos complexos de Eu^{3+}

Compostos contendo o íon európio trivalente têm sido bastante estudados devido a sua alta intensidade luminescente monocromática na cor vermelha (em torno de 615 nm). Geralmente, a emissão do íon Eu^{3+} é proveniente de transições intraconfiguracionais ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). Contudo, as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ são de baixíssima intensidade e raramente são observadas em complexos.

O íon Eu^{3+} atua como uma excelente sonda luminescente porque o seu principal nível emissor, ${}^5\text{D}_0$, é não degenerado (pois possui $J = 0$) e assim não desdobra em qualquer simetria ao redor do íon [7], facilitando a interpretação dos espectros de emissão do íon Eu^{3+} . Por outro lado, o íon Tb^{3+} , cujo estado emissor é ${}^5\text{D}_4$, possui degenerescência igual a nove [(2J+1)-componentes], o que dificulta a interpretação da estrutura dos seus níveis de energia. Contudo, quando os espectros de emissão dos íons terras raras são registrados a temperatura do hélio líquido é facilitada a interpretação dos níveis de energia devido à população térmica.

O número de picos de cada transição intraconfiguracional $4f^6$ apresentados nos espectros de absorção e emissão depende da simetria pontual ao redor do íon Eu^{3+} [8]. Caso as transições se desdobrem em um número de picos maior do que (2J+1)-componentes, isso pode indicar que o composto apresente mais do um sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} ou que esteja impuro.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético e a sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} , portanto por esta transição é tomada como referência interna [9]. Já as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$ são permitidas por dipolo-elétrico forçado, uma característica interessante delas é que são estritamente proibidas em sistemas que apresentem centro de inversão ao redor do íon terra rara. Além do mais, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (~615 nm) é hipersensível ao ambiente químico em torno do íon

Eu^{3+} , a sua intensidade pode variar em de 10 a 100 vezes dependendo do sítio de simetria onde o íon está inserido. A regra de seleção de dipolo elétrico forçado das transições $4f^N$ ($\Delta J \leq 6$, sendo que a transição $J=0 \rightarrow J'=0$ é proibida e ΔJ deve ser par) considera que as transições com $\Delta J = 2, 4, 6$ são permitidas. Por exemplo, o íon Eu^{3+} apresenta as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4,6}$. Portanto, as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,3,5}$ são proibidas por dipolo-elétrico forçado e por dipolo magnético. Porém essas transições podem ser observadas devido à interação do campo ligante, o que conduz a uma mistura de J 's e assim relaxando a regra de seleção de dipolo elétrico.

Nesta seção deste trabalho será estudada a fotoluminescência dos complexos $(\text{M})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ ou K^+) sintetizados, os quais apresentam luminescência na cor vermelha quando excitados por radiação ultravioleta. Com o objetivo de investigar as propriedades fotoluminescentes dos complexos preparados, foram registrados os seus espectros de emissão e de excitação, bem como as suas curvas de decaimento luminescente. Vale salientar que os complexos são anidros, portanto não ocorrem perdas de energia por acoplamento vibrônico com os osciladores O–H da molécula de água, o que contribui para a luminescência dos compostos.

5.2.1 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação

Os espectros de excitação dos complexos $(\text{M})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ ou K^+) foram registrados a temperatura ambiente (~ 298 K) e a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) no intervalo de 240 a 590 nm, com emissão monitorada em 613 nm atribuída a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (**Figuras 5.4 e 5.5**). Estes espectros apresentam bandas de absorção largas na região de 320 nm oriundas do ligante acetilacetonato (acac^-), evidenciando que o complexo de európio pode ser excitado na parte orgânica para que o íon metálico exiba luminescência. Esse fenômeno é consequência da transferência de energia ligante-metal, na

qual a emissão vermelha observada é proveniente apenas do íon Eu^{3+} , mesmo com excitação ser na banda larga do ligante [10].

Além da banda larga, se observa picos finos de absorção atribuídos aos baricentros das transições eletrônicas intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} (Figuras 5.4 e 5.5): ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_5$ (372 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$ (384 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{L}_7$ (390 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{L}_6$ (397 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (410 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (526 nm), ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (536 nm), ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (571 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ (579 nm). A presença dessas transições finas indica que também pode ocorrer excitação direta no próprio íon terra rara, como mostrado na Tabela 5.1 [11-13].

É possível notar que nos espectros registrados a 77 K (Figuras 5.4 e 5.5) a banda alargada de absorção do ligante acac^- é consideravelmente mais intensa em relação aos picos das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} do que nos espectros registrados a temperatura ambiente. Isso evidencia que com o abaixamento da temperatura há um aumento na eficiência dos processos de transferência de energia do ligante para o íon Eu^{3+} . Tal fenômeno ocorre devido a menor contribuição dos processos não radiativos, oriundos principalmente do acoplamento vibrônico a baixa temperatura.

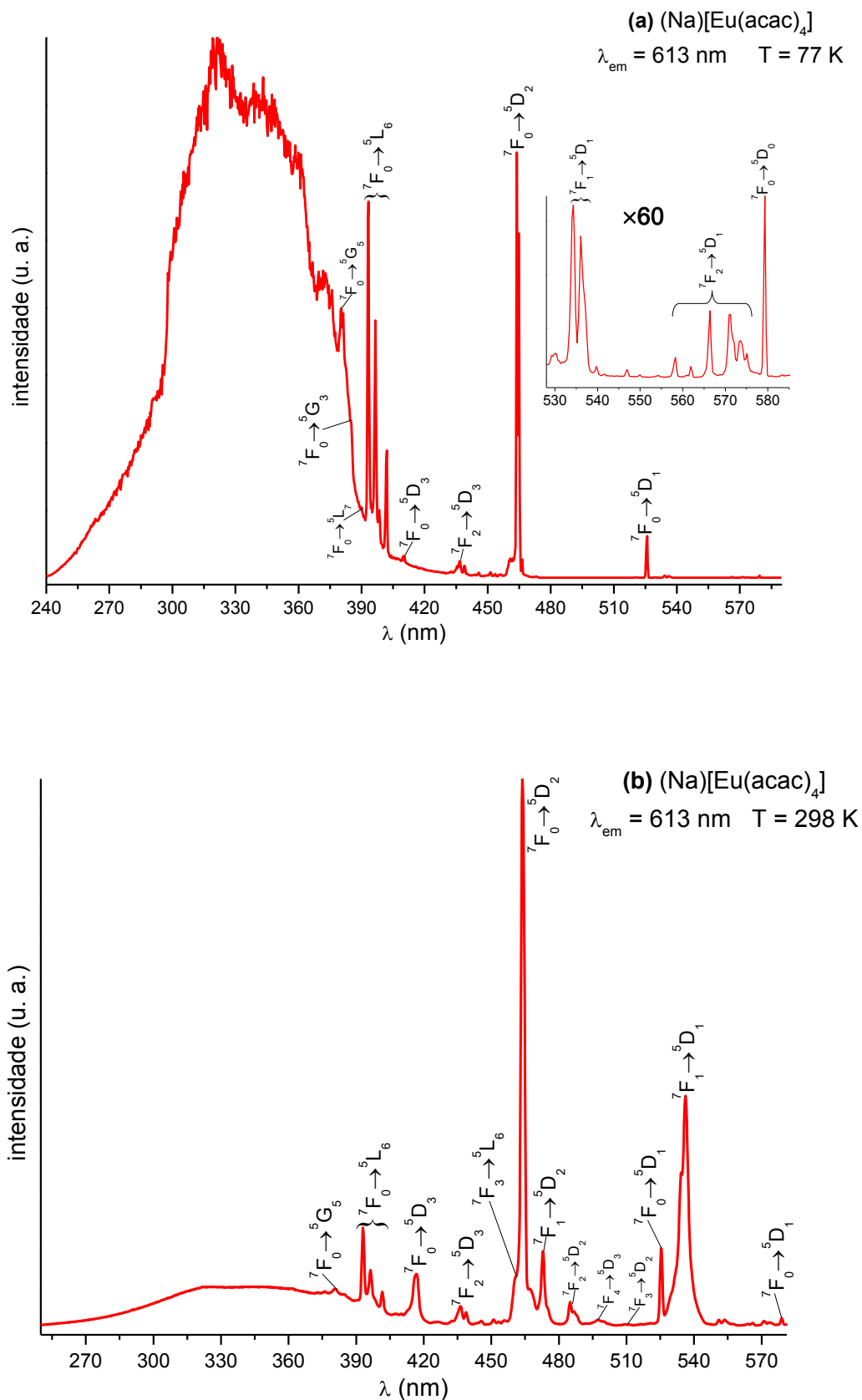


Figura 5.4. Espectros de excitação do complexo $(\text{Na})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$, com emissão monitorada em 613 nm, registrados em: (a) 77 K; (b) 298 K. A figura inserida corresponde ao aumento de 60 vezes da escala espectral.

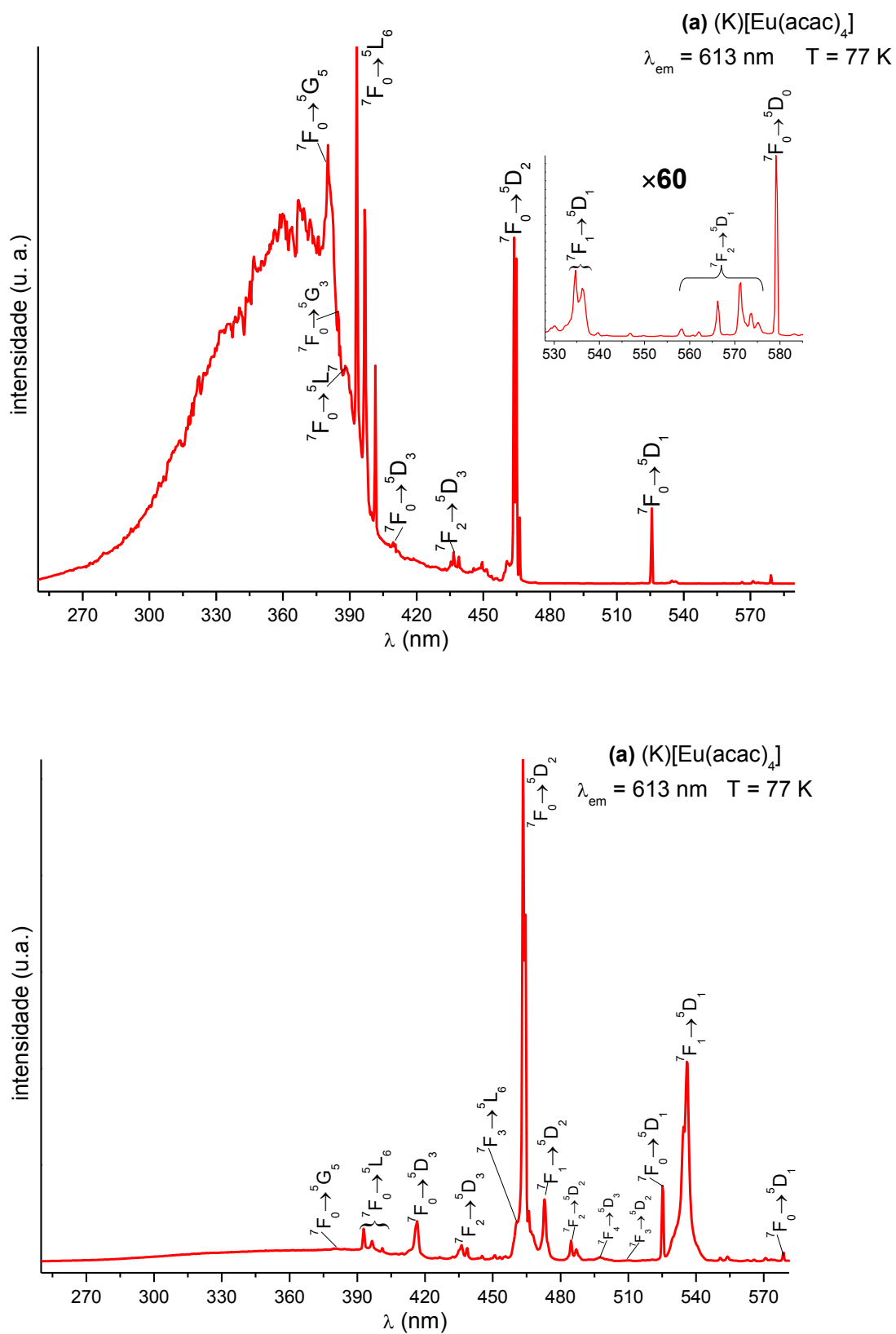


Figura 5.5. Espectros de excitação do complexo (K)[Eu(acac)₄], com emissão monitorada em 613 nm, registrados em: **(a)** 77 K; **(b)** 298 K. A figura inserida corresponde ao aumento de 60 vezes da escala espectral.

Tabela 5.1. Atribuição das energias (em cm^{-1}) das transições intraconfiguracionais do Eu^{3+} nos espectros de excitação dos complexos $(\text{M})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ e K^+), registrados a 77 K.

Transição	Na^+	K^+
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_5$	27056	26302
	26903	26240
	26817	26157
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$	25981	25994
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{L}_7$	25780	25773
	25740	25733
	25641	25674
	25602	25615
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{L}_6$	25426	25439
	25214	25208
	24876	24907
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$	24402	24414
	24366	24361
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	21575	21570
	21561	21556
	21519	21515
	21436	21445
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	19015	19022
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	18716	18702
	18653	18650
	18612	18639
${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	17912	17918
	17797	17581
	17655	17794
	17516	17662
	17489	17504
	17434	17431
	17388	17385
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	17262	17268

5.2.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão

Os espectros de emissão dos complexos (M)[Eu(acac)₄] ($M^+ = Na^+$ ou K^+) foram registrados a temperatura ambiente (~298 K) e a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) no intervalo de 450 a 825 nm, sob excitação na banda de absorção do ligante a 321 nm. Deve-se ressaltar que não foram observadas diferenças significativas entre os espectros registrados a 298 e 77 K, contudo os espectros registrados a 77 K são mais bem resolvidos devido ao menor acoplamento vibrônico, facilitando a interpretação dos dados, e assim serão ilustrados aqui. Os espectros de emissão registrados a 298 K encontram-se no [Apêndice A](#).

Os espectros de emissão ([Figuras 5.6 e 5.7](#)) apresentam emissões provenientes das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} (baricentros): $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ (528 nm), $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (539 nm), $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ (556 nm), $^5D_2 \rightarrow ^7F_5$ (567 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (582 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (595 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (654 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (699 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ (813 nm).

Neste trabalho também foram observadas as emissões referentes ao nível excitado 5D_1 do íon Eu^{3+} , que apresentam intensidades muito baixas quando comparadas às transições oriundas do nível emissor 5D_0 , portanto sendo visualizadas apenas com ampliação da escala espectral. Isso ocorre porque os níveis de energia 5D_1 e 5D_0 são muito próximos, e dessa forma o decaimento não radiativo $^5D_1 \rightsquigarrow ^5D_0$ possui probabilidade bem maior em relação às transições eletrônicas $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) [\[14\]](#). Nota-se que as bandas de emissão dos compostos são estreitas e desdobradas, o que mostra que os complexos de Eu^{3+} apresentam caráter cristalino, em vez de polimérico, o que corrobora com os dados da difração de raios X.

Vale ressaltar que este sistema apresenta a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ (813 nm), a qual normalmente não é observada em complexos de Eu^{3+} , indicando uma forte contribuição da mistura de J's.

É possível observar que a banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (582 nm) apresenta-se em um único pico, conforme prevê a regra de desdobramento em $2J+1$ picos, indicando que há um único sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} . De acordo com as regras de seleção por simetria, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ só é permitida caso o Eu^{3+} se encontre nos grupos pontuais C_{nv} , C_n ou C_s [15].

Nos espectros de emissão (**Figuras 5.6 e 5.7**) observa-se que a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (613 nm) possui intensidade bem maior do que as demais, indicando que o íon Eu^{3+} não se encontra em um ambiente centrossimétrico. Além disso, essa transição se desdobra em 5 picos, o que indica que o Eu^{3+} se encontra em um sítio de simetria C_{nv} ou C_n com $n \geq 3$, devido à presença de espécie duplamente degenerada simbolizada por E [15]. Os valores dos níveis de energia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ foram atribuídos de acordo com as tabelas de Carnall [16], e encontram-se na **Tabela 5.2**.

A transferência de energia do estado tripleto (T_1) do ligante acetilacetonato para o íon Eu^{3+} é eficiente, pois não é observada a banda larga na faixa espectral de 400 a 700 nm, atribuída à fosforescência do ligante acac^- , demonstrando o seu potencial para aplicação em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL).

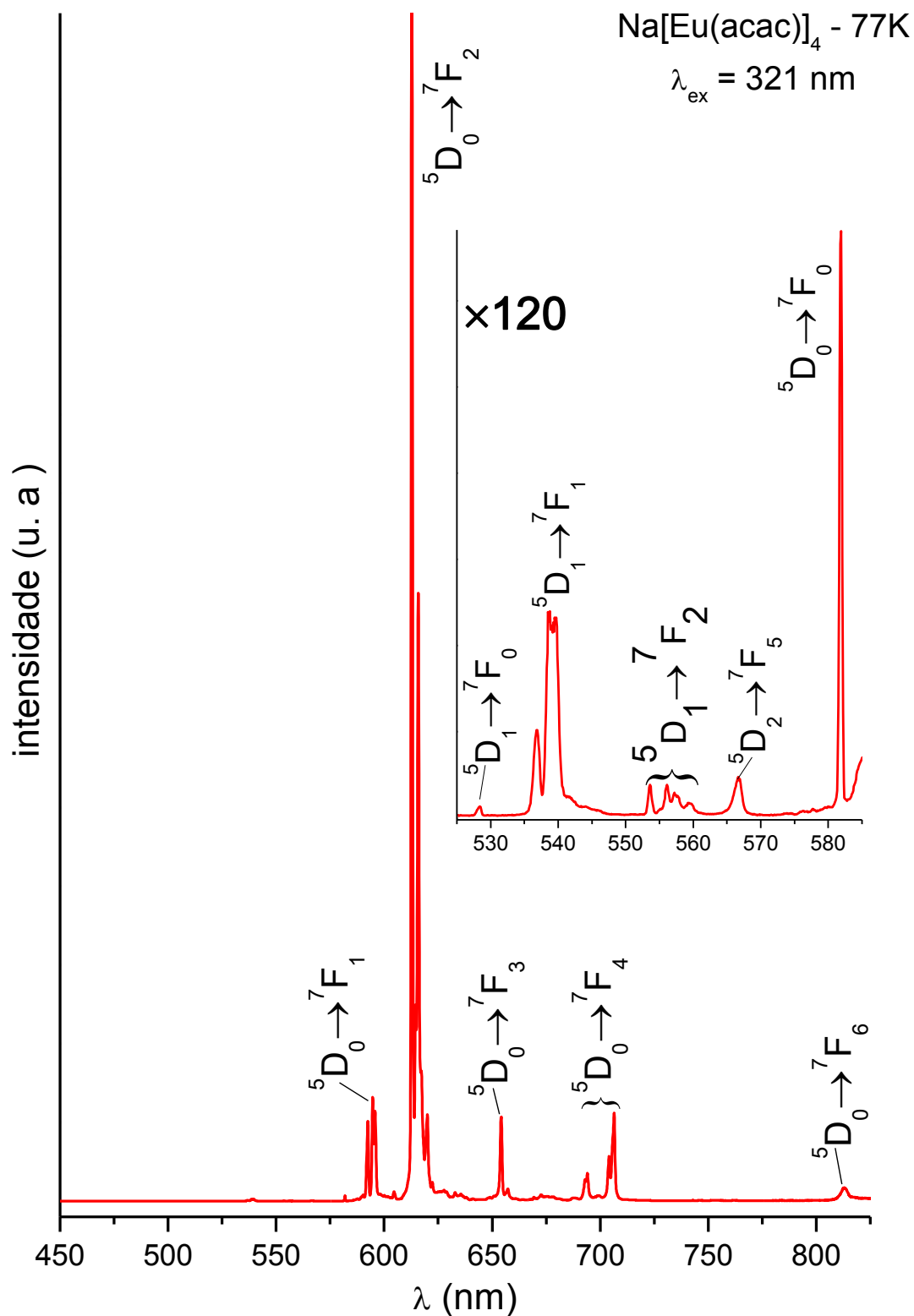


Figura 5.6. Espectros de emissão do complexo $(\text{Na})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ registrados a 77 K no intervalo de 450 a 825 nm sob excitação em 321 nm. A figura inserida corresponde ao aumento de 120 vezes na escala espectral na faixa de 525 a 585 nm.

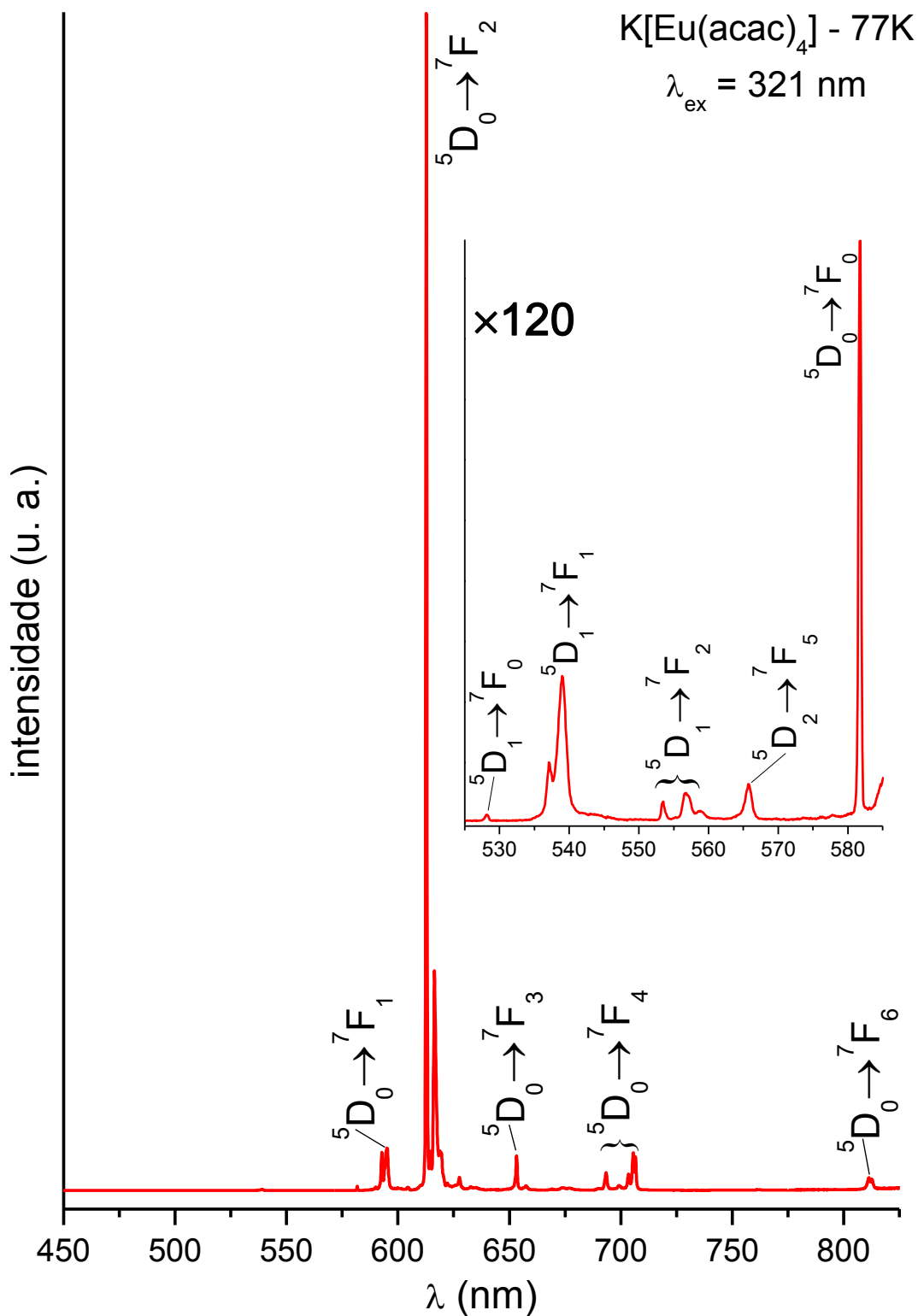


Figura 5.7. Espectros de emissão do complexo (K)[Eu(acac)₄] registrados a 77 K no intervalo de 450 a 825 nm sob excitação em 321 nm. A figura inserida corresponde ao aumento de 120 vezes na escala espectral na faixa de 525 a 585 nm.

Tabela 5.2. Atribuição das energias (em cm^{-1}) das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ referentes aos espectros de emissão dos complexos $(\text{M})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ e K^+), registrados a 77 K.

Transição	Na^+	K^+
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17185	17188
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	16878 16815 16784	16869 16810 16804
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	16319 16271 16239 16202 16129	16321 16271 16223 16160 16142
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	15430 15406 15366 15286 15216 15131 15063	15425 15406 15370 15307 15242 15235 15209
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	14526 14430 14407 14300 14296 14203 14154	14489 14302 14215 14172 14152
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	12308 12305 12300 12299 12294	12327 12324 12315 12311 12306 12303

5.2.3 Parâmetros de intensidade experimentais dos complexos de Eu^{3+}

No caso dos complexos de Eu^{3+} , a *eficiência quântica de emissão* (η) se refere à probabilidade de emissão considerando-se a excitação direta no íon terra rara trivalente. A eficiência quântica está diretamente relacionada às taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e de decaimento não radiativo (A_{nrad}), através da seguinte relação:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} = \frac{A_{rad}}{A_{tot}} \quad (1)$$

A soma $A_{rad} + A_{nrad}$ também pode ser chamada de A_{tot} , que é o *coeficiente de emissão total*. A eficiência quântica de emissão do nível emissor 5D_0 (η), expressa o quão bem os processos de decaimento radiativos competem com os não radiativos. O coeficiente de emissão espontânea radiativo A_{rad} não depende da temperatura. Os processos que contribuem para A_{nrad} são, por exemplo: a retrodoação para os ligantes, supressão da transferência de energia, e vibrações na matriz (especialmente as vibrações das ligações O–H e N–H) [17,18].

O tempo de vida luminescente τ pode ser obtido experimentalmente ajustando-se as curvas de decaimento (**Figura 5.8**) luminescente à equação:

$$I(t) = I(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

onde $I(t)$ é a intensidade luminescente em função do tempo.

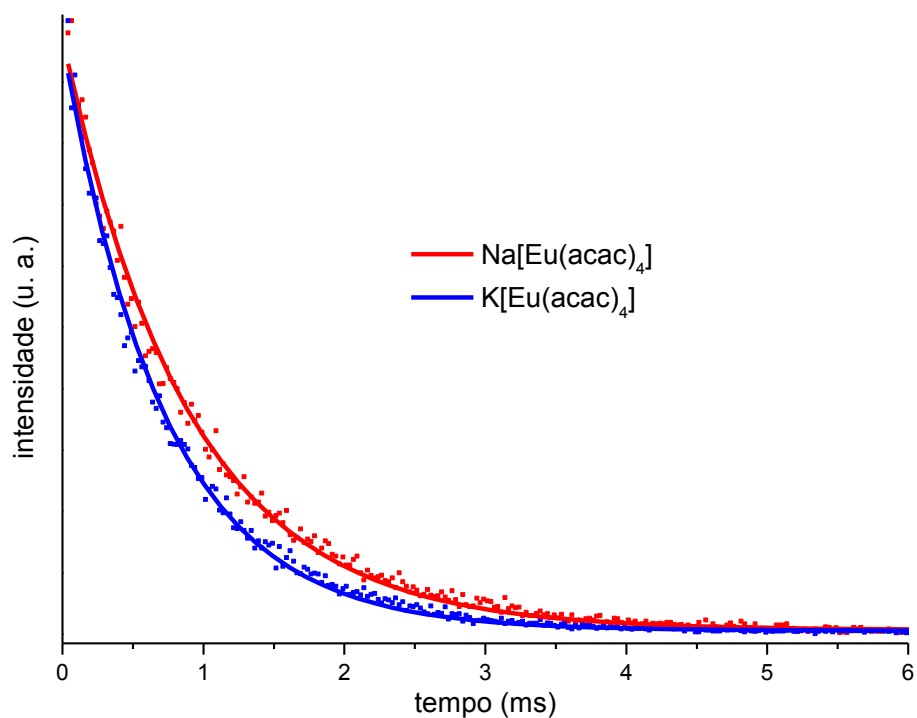


Figura 5.8. Curvas de decaimento luminescente dos complexos $(\text{Na})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ e $(\text{Na})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$, registradas a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$) monitoradas com excitação em 321 nm e emissão em 613 nm .

O coeficiente de emissão total, A_{tot} , é a soma dos coeficientes de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}). A_{tot} pode ser determinado a partir do tempo de vida, τ , usando a equação:

$$A_{\text{tot}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} = \frac{1}{\tau} \quad (3)$$

No caso de complexos do íon Eu^{3+} , os coeficientes de emissão espontânea podem ser obtidos a partir de seu espectro de emissão [19]. Isso é possível porque a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ que é permitida por dipolo magnético, assim a sua intensidade é constante e não varia com o ambiente químico [20].

O coeficiente de emissão radiativa de cada uma das transições do íon Eu^{3+} pode ser calculado, com base no seu espectro de emissão, de acordo com a seguinte fórmula:

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \left(\frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \right) \quad (4)$$

onde os coeficientes $\sigma_{0 \rightarrow J}$ e $S_{0 \rightarrow J}$ são, respectivamente, o baricentro e a área da banda relativa à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, e o coeficiente $A_{0 \rightarrow 1}$ é aproximadamente igual 50 cm^{-1} .

A partir dos valores de $A_{0 \rightarrow J}$, calculados pela equação (4), o coeficiente de emissão radiativa (A_{rad}) pode ser obtido somando-se os coeficientes de cada uma das transições:

$$A_{\text{rad}} = \sum_J A_{0 \rightarrow J} \quad (5)$$

Tendo em mãos o valor de A_{rad} e o valor de A_{tot} , calculado com a equação (3) a partir do tempo de vida (τ), pode-se usar a equação (1) para calcular a eficiência quântica do íon Eu^{3+} . Com esses valores, pode-se usar a teoria de Judd-Ofelt para calcular os parâmetros de intensidade Ω_λ dos complexos de Eu^{3+} .

A teoria de Judd-Ofelt é capaz de descrever a luminescência de um íon TR^{3+} em um dado ambiente químico [21,22]. De acordo com a teoria, o coeficiente de emissão radiativa do Eu^{3+} pode ser expresso por:

$$A_{\text{rad}} = \frac{4e^2\omega^3}{\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \right] \sum_\lambda \Omega_\lambda \langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2 \quad (8)$$

onde e é a carga elementar do elétron, ω é a frequência angular da transição, n é o índice de refração do meio (aproximado para 1,5 nos complexos de Eu^{3+}), $U^{(\lambda)}$ são os elementos de matriz reduzidos e Ω_λ são os parâmetros de intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$ ($\lambda = 2, 4$ e 6).

Com base na equação (8) e nos dados espectrais, foram obtidos para os complexos (M)[Eu(acac)₄] ($M^+ = \text{Na}^+$ e K^+) os valores dos parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), A_{rad} e A_{nrad} (Tabela 5.3).

Tabela 5.3. Parâmetros de intensidade experimentais dos complexos (M)[Eu(acac)₄] (M⁺ = Na⁺ e K⁺)

Complexos	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	τ (ms)	A_{rad}^{-1} (s)	A_{nrad}^{-1} (s)	A_{tot}^{-1} (s)	R_{02}	η (%)
Na[Eu(acac) ₄]	23	7	0,898	867	338	1205	0,0001	72
K[Eu(acac) ₄]	24	9	0,721	908	479	1387	0,0017	65

Os valores grandes de Ω_2 para os complexos são atribuídos ao caráter hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} , sugerindo que o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} é altamente polarizável nos complexos (M)[Eu(acac)₄] e o acoplamento dinâmico é bastante operante [23,24]. É possível observar que o valor de Ω_2 é um pouco maior no caso do complexo com contracátion K⁺, o que indica que nesse caso o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico mais polarizável.

O parâmetro Ω_4 apresenta valores consideráveis quando comparados com os valores de Ω_2 . A diferença entre estes parâmetros é bastante grande em sistemas de dicetonatos de európio, evidenciando o caráter sensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ refletido pelo parâmetro de intensidade experimental Ω_4 [25].

Os valores de eficiência quântica do estado emissor 5D_0 (η) dos complexos de Eu^{3+} também se encontram na Tabela 5.3. O complexo Na[Eu(acac)₄] apresenta eficiência quântica maior que a do complexo K[Eu(acac)₄], isso se deve à diminuição das contribuições de processos não radiativos (A_{nrad}) e, portanto, a eficiência quântica diminui com o aumento do tamanho do contracátion 72% para o complexo contendo o íon Na⁺ ($r = 1,54 \text{ \AA}$) e 65% para o íon K⁺ ($r = 1,96 \text{ \AA}$). Os altos valores das eficiências quânticas de emissão do nível emissor 5D_0 desses complexos *tetrakis* de Eu^{3+} demonstram que estes materiais luminescentes

possuem potencial para serem aplicados em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL's).

A **Tabela 5.3** também exhibe os valores do parâmetro R_{02} para os complexos de Eu^{3+} , que é definido como a razão entre a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ pela intensidade da transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Esse parâmetro é uma medida da mistura de estados de acoplamento intermediário ${}^7\text{F}_0$ componentes do estado ${}^7\text{F}_2$, evidenciando a maior intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ resultante da mistura dos J's.

5.3. Fotoluminescência dos complexos de Tb³⁺

O íon térbio trivalente possui configuração eletrônica [Xe]4f⁸ e o seu estado fundamental é o ⁵F₆. O seu principal nível emissor é o ⁵D₄, e dessa forma os espectros eletrônicos de emissão do íon Tb³⁺ normalmente apresentam bandas originárias das transições ⁵D₄→⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0). A transição mais intensa normalmente é a ⁵D₄→⁷F₅, em torno de 540 nm, responsável pela luminescência verde. Tal transição é hipersensível ao ambiente químico do íon Tb³⁺, ou seja, a sua intensidade varia de acordo com a simetria pontual do íon Tb³⁺.

O ligante acetilacetonato apresenta-se como bom sensibilizador de luminescência para o íon Tb³⁺ porque o estado tripleto de mais baixa energia (T₁) encontra-se em torno de 25.000 cm⁻¹, que está posicionado próximo e acima do nível emissor ⁵D₄ do Tb³⁺ (~20.400 cm⁻¹) [26]. Dessa forma, os β-dicetonatos são bastante usados como antenas para o íon Tb³⁺, em especial o acetilacetonato devido também ao seu baixo custo.

Deve-se ressaltar que como o íon Tb³⁺ possui a última camada eletrônica maior do que aquela semipreenchida, então a energia dos seus níveis (dentro de um o mesmo termo espectroscópico) aumenta quanto menor for o J. Assim a ordem dos níveis ⁷F_J do íon Tb³⁺ é da menor energia para maior: ⁷F₆ < ⁷F₅ < ⁷F₄ < ⁷F₃ < ⁷F₂ < ⁷F₁ < ⁷F₀. A diferença de energia entre o nível emissor ⁵D₄ e o estado ⁷F₀ é de aproximadamente 15.000 cm⁻¹.

Contudo, ao contrário do íon Eu³⁺, é mais complicado fazer uma análise detalhada das transições nos espectros de emissão, pois o nível emissor do íon Tb³⁺ (⁵D₄) possui degenerescência igual a nove, proveniente dos valores de (2J+1)-componentes. A diferença entre os subníveis ⁵D₄ é pequena o bastante (~100 cm⁻¹) para que a própria energia térmica popule eles, dessa forma as transições visualizadas nos espectros de emissão do íon Tb³⁺ podem estar vindo de qualquer um dos subníveis ⁵D₄, diferentemente do caso do Eu³⁺ no qual as transições principais vêm de um nível não degenerado (⁵D₀). A partir dos espectros de

emissão do íon Tb^{3+} registrados a temperatura do hélio líquido (4 K), a interpretação de seus espectros é facilitada, pois praticamente o subnível $^5\text{D}_4$ de menor energia estará populado.

Além disso, o íon Tb^{3+} não apresenta uma transição de referência como a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} (cuja intensidade não varia com o ambiente químico), o que restringe as investigações fotoluminescentes a partir de seus espectros. Ainda assim, pode-se afirmar o seguinte sobre suas transições segundo [27]:

- $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$: sensível ao ambiente químico;
- $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$: hipersensível ao ambiente químico, alta atividade óptica e a mais utilizada como sonda luminescente;
- $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$: sensível ao ambiente ao redor do íon Tb^{3+} e com atividade óptica moderada;
- $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$: forte atividade óptica;
- $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$: sensível ao ambiente químico;
- $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$: baixa intensidade;
- $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$: baixa intensidade.

A fim de se estudar as propriedades fotoluminescentes dos complexos de Tb^{3+} sintetizados neste trabalho, foram registrados os espectros de excitação e de emissão dos compostos $(\text{M})[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ e K^+).

5.3.1 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação

Os espectros de excitação dos complexos $(\text{M})[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ e K^+) foram registrados a temperatura ambiente (~ 298 K) e a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) na região espectral de 265 a 500 nm, com emissão monitorada da transição hipersensível

$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} (~549 nm). Deve-se salientar que os espectros a baixa temperatura são mais bem resolvidos devido ao menor acoplamento vibrônico.

Nos espectros de excitação dos complexos $(M)[Tb(acac)_4]$ (**Figuras 5.9 e 5.10**) observa-se uma banda alargada correspondente à absorção do ligante acetilacetato, com o máximo em 321 nm. Também são observados picos finos, de menor intensidade do que a banda do ligante, os quais são oriundos de transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} : $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ (~358 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ (~369 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$ (~378 nm) e $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (~485 nm). Tais picos foram atribuídos de acordo com as referências [1, 16] na **Tabela 5.4**. O fato de a banda de absorção do ligante possuir maior intensidade do que os picos do íon Tb^{3+} sugere que a excitação no ligante é mais eficiente do que a excitação direta no próprio íon Tb^{3+} .

É interessante ressaltar que esses picos oriundos das transições $^7F_6 \rightarrow ^5L_J$ do íon Tb^{3+} são mais alargados do que os picos das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} nos espectros de emissão dos complexos $(M)[Tb(acac)_4]$, isso se dá pelo fato de que o estado fundamental do Tb^{3+} (7F_6) é degenerado (se desdobra em 13 subníveis, provenientes de $2 \times 6 + 1$) enquanto que o estado fundamental do Eu^{3+} (7F_0) é não degenerado.

Ao contrário do que é observado com o íon Eu^{3+} , o espectro de excitação dos compostos de Tb^{3+} sintetizados não exibem transições intraconfiguracionais provenientes de outros níveis além do estado fundamental (7F_6), pois o nível 7F_5 do íon Tb^{3+} não é populado termicamente devido à diferença considerável de energia entre ele e o 7F_6 (~2000 cm^{-1}) [28].

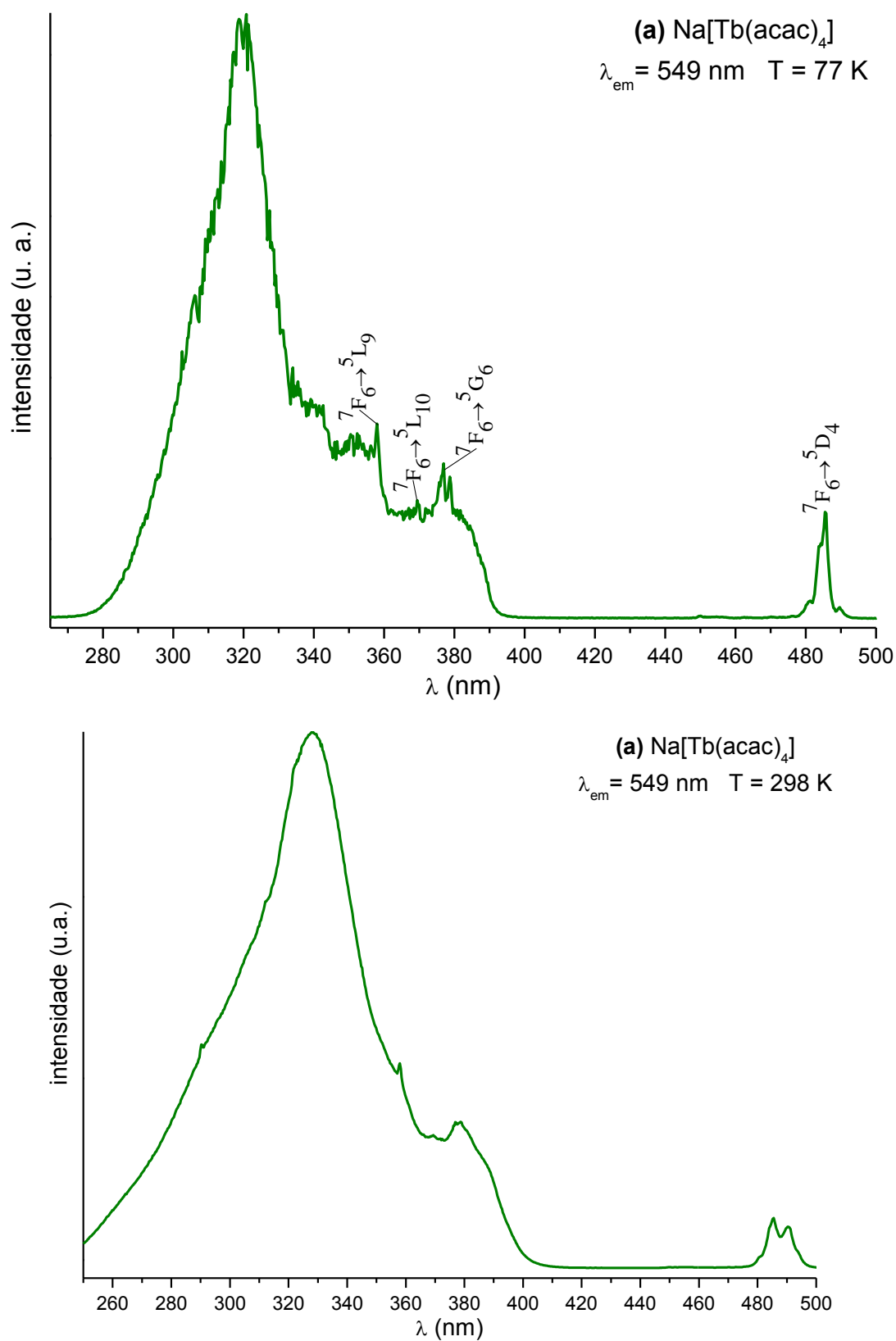


Figura 5.9. Espectros de emissão do complexo $(\text{Na})[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, com emissão monitorada em 549 nm, registrados em: (a) 77 K; (b) 298 K.

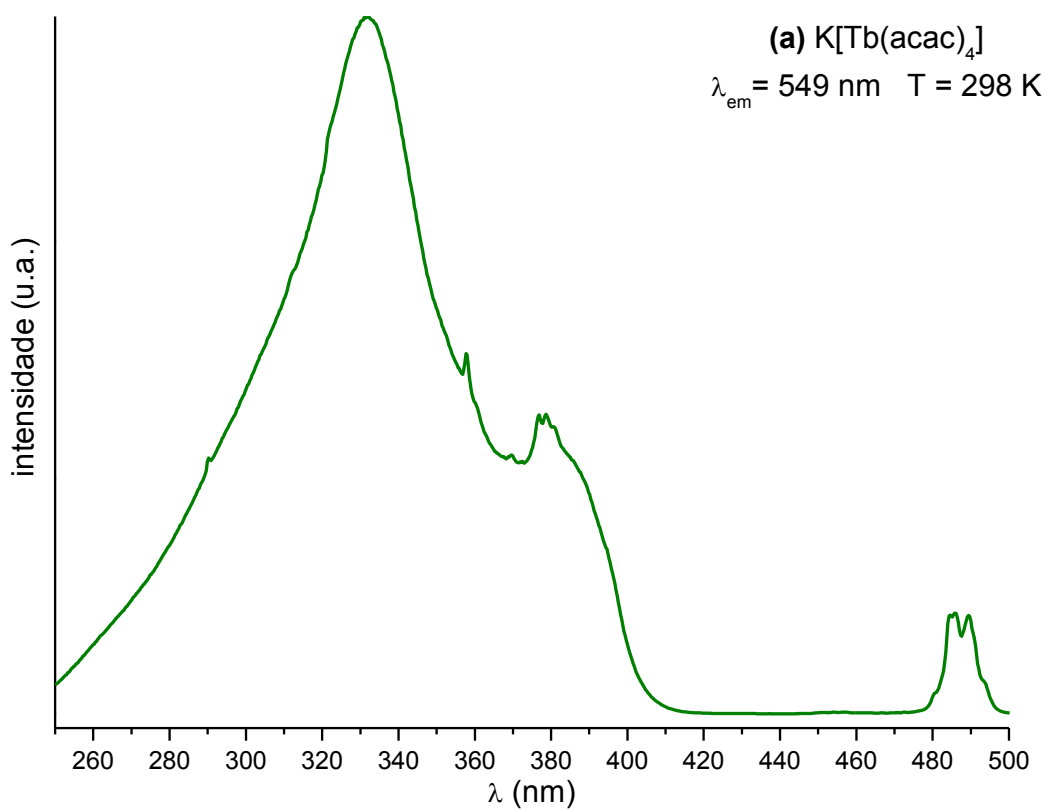
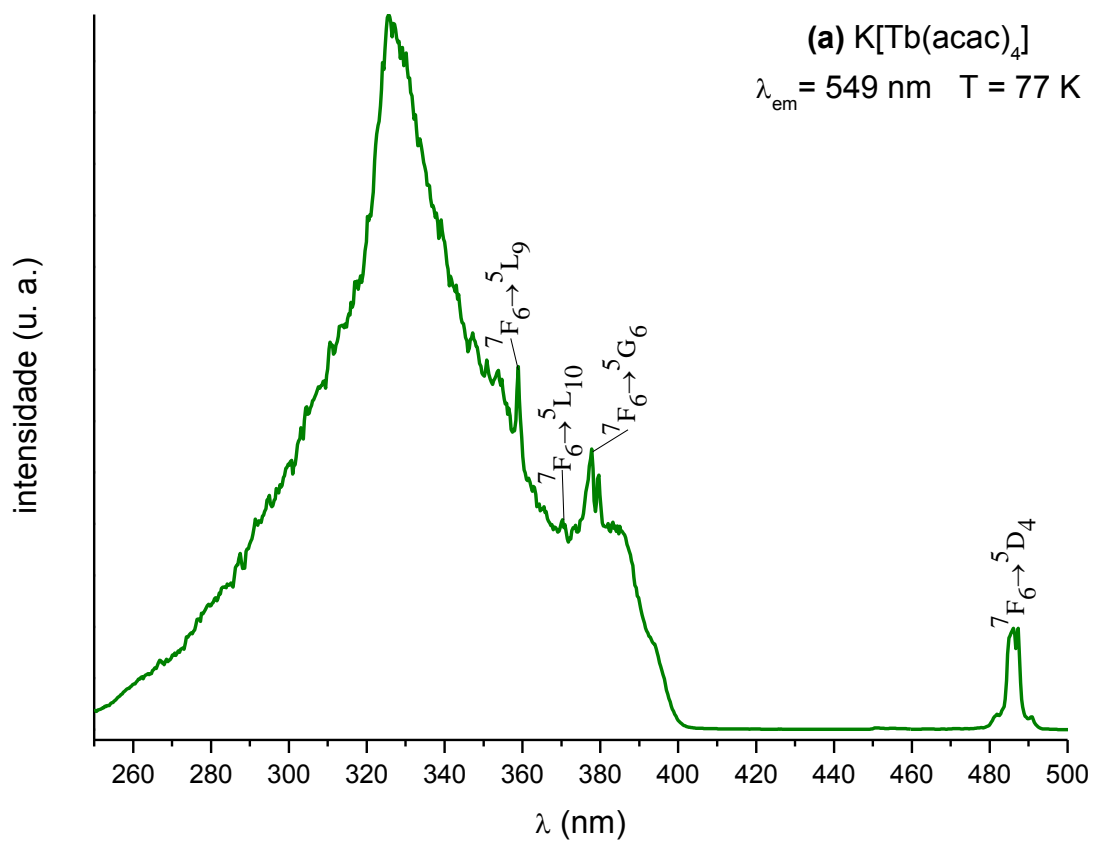


Figura 5.10. Espectros de emissão do complexo $(\text{K})[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, com emissão monitorada em 549 nm, registrados em: (a) 77 K; (b) 298 K.

Tabela 5.4. Atribuição das energias (em cm^{-1}) das transições intraconfiguracionais do Tb^{3+} nos espectros de emissão dos complexos $(\text{M})[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ e K^+), registrados a 77 K.

Transição	Na^+	K^+
${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_9$	27863	27863
${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$	27337	27203
	27315	27159
	27248	27137
	27226	27027
	27181	27005
	27137	26961
	27093	26940
	27071	26918
	27027	26874
${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$	26983	
	26745	26681
	26617	26511
	26575	26469
	26532	26448
	26469	26427
	26427	26385
	26406	26364
${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	26385	26344
	20829	20777
	20777	20751
	20674	20700
	20648	20623
	20597	20572
	20585	20559
	20483	20521
	20421	20483
20396	20383	

5.3.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão

Os espectros de emissão dos complexos (M)[Tb(acac)₄] (M⁺ = Na⁺ e K⁺) foram registrados a temperatura ambiente (~298 K) e a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) na faixa espectral de 470 a 700 nm, sob excitação na banda de absorção do ligante acetilacetato (~321 nm). Não foram observadas diferenças significativas entre os espectros registrados a 298 e 77 K, no entanto esses últimos são melhores resolvidos devido ao menor acoplamento vibrônico e, conseqüentemente, serão considerados nesta seção. Os espectros de emissão registrados a temperatura ambiente encontram-se no **Apêndice B**.

Os espectros de emissão dos complexos (M)[Tb(acac)₄] (**Figuras 5.11 e 5.12**) apresentam transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0) do íon Tb³⁺, atribuídas na **Tabela 5.5**, cujos baricentros são: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (493 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (549 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (589 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (623 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ (658 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ (673 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ (684 nm).

Uma vez que o nível emissor 5D_4 é degenerado, não é possível conhecer com precisão a simetria ao redor do íon Tb³⁺ com base em seus espectros luminescentes, diferentemente do caso do íon Eu³⁺ no qual o nível emissor (5D_0) é não degenerado. A degenerescência do nível emissor 5D_4 do Tb³⁺ faz com que as suas bandas de emissão sejam mais alargadas e apresentem mais desdobramentos do que as bandas do íon Eu³⁺.

Nos espectros de emissão dos complexos preparados não é observada uma banda alargada correspondente à fosforescência do ligante acetilacetato (375 a 700 nm), o que evidencia uma transferência de energia eficiente de seu estado tripleto para o nível emissor 5D_4 do íon Tb³⁺. Isso mostra que os compostos possuem potencial para serem aplicados em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL's).

Diferentemente do caso do íon Eu³⁺, os espectros de emissão do íon Tb³⁺ não apresentaram outros picos além daqueles provenientes do nível emissor principal, 5D_4 no caso do Tb³⁺ ou 5D_0 no caso do Eu³⁺. Isso ocorre porque a diferença entre os dois níveis emissores mais baixos do íon Tb³⁺ (5D_3 e 5D_4) é maior do que a diferença entre os dois níveis emissores mais baixos do Eu³⁺ (5D_1 e 5D_0) [29].

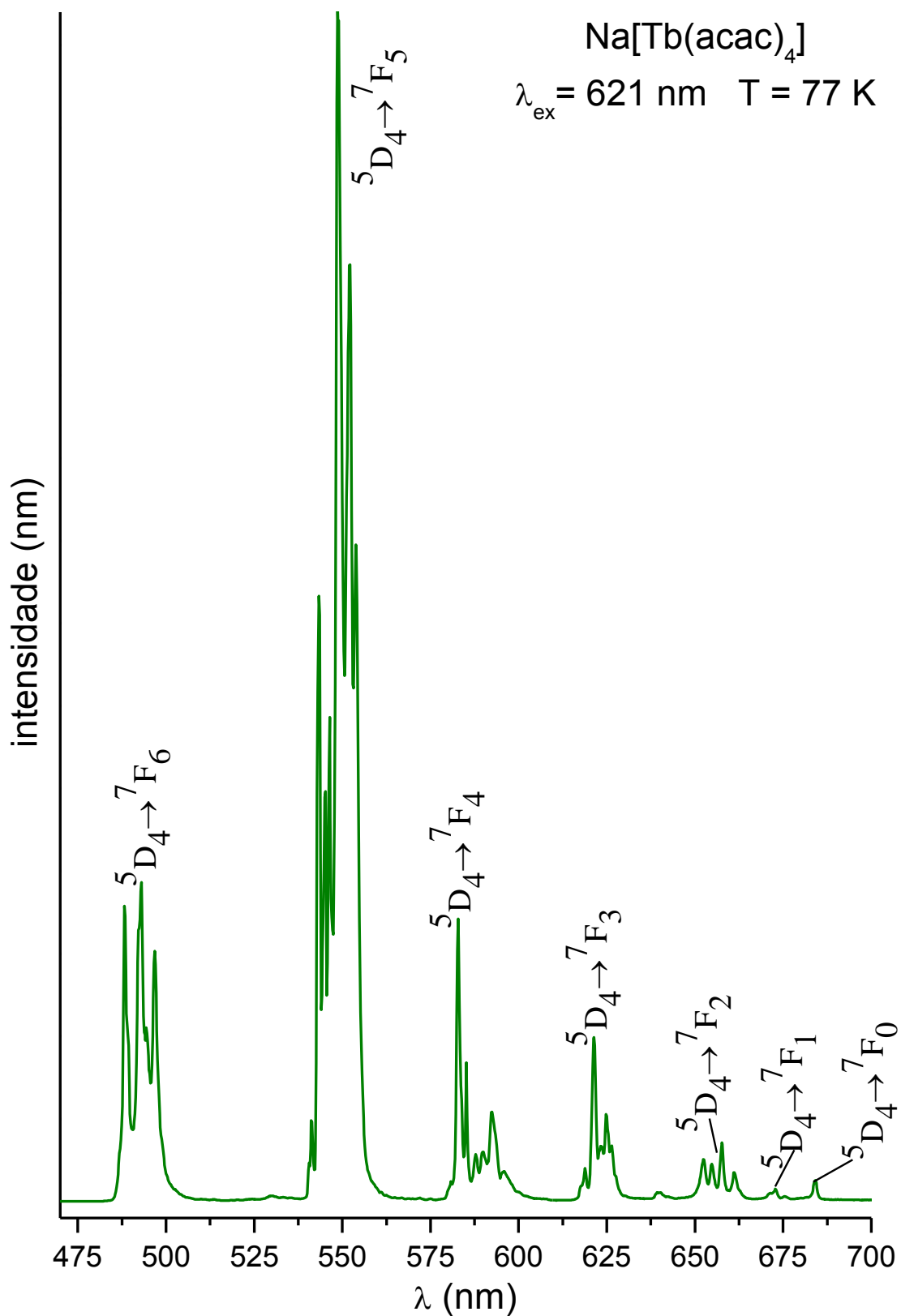


Figura 5.11. Espectro de emissão do complexo $(\text{Na})[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ registrado a 77 K no intervalo de 470 a 700 nm sob excitação em 321 nm.

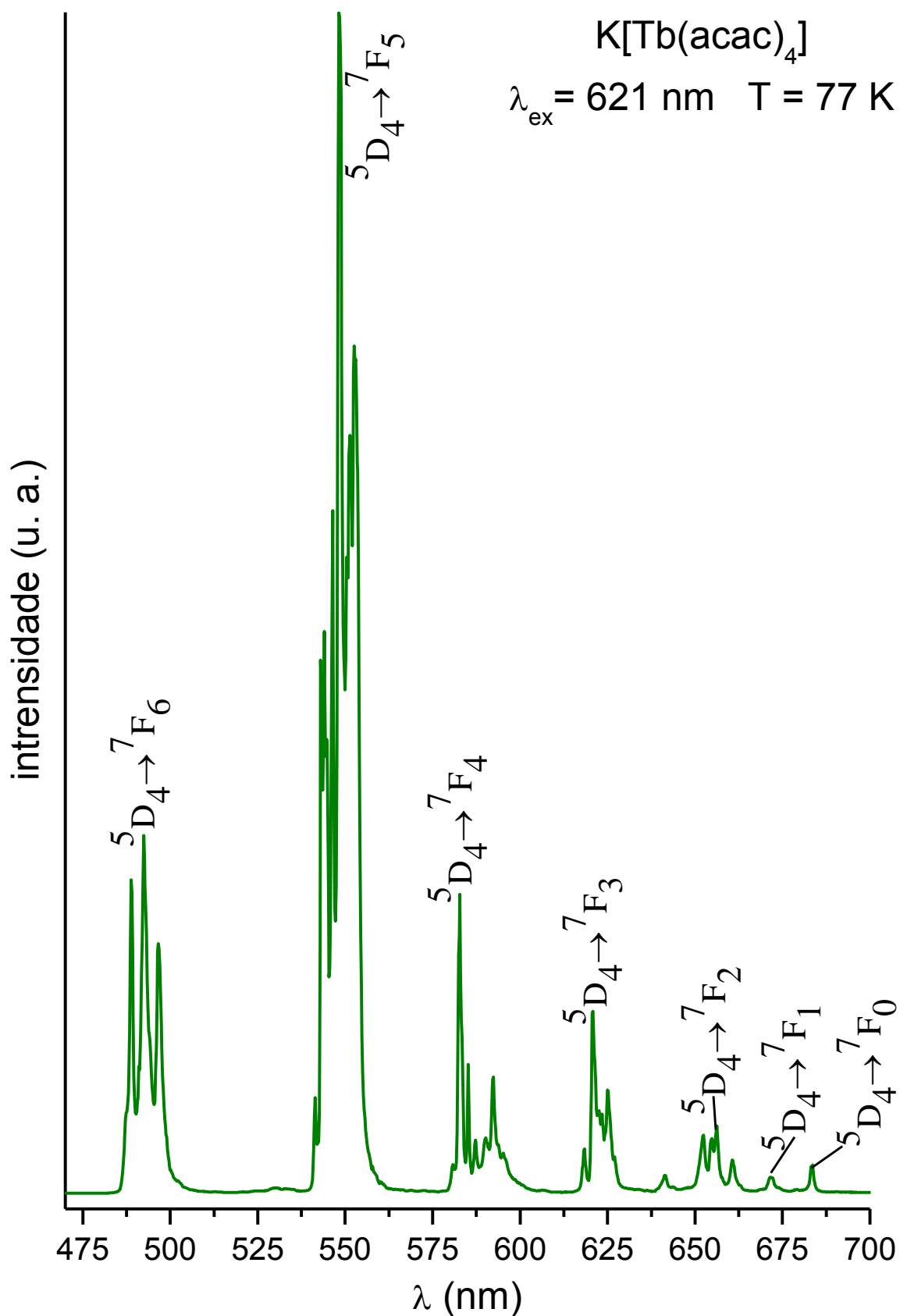


Figura 5.12. Espectro de emissão do complexo $(K)[Tb(acac)_4]$ registrado a 77 K no intervalo de 470 a 700 nm sob excitação em 321 nm.

Tabela 5.5. Atribuição das energias (em cm^{-1}) das transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ referentes aos espectros de emissão dos complexos $(\text{M})[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ e K^+), registrados a 77 K.

Transição	Na^+	K^+
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	20542	20517
	20483	20458
	20475	20367
	20433	20309
	20358	20243
	20317	20145
	20300	20137
	20292	20040
	20284	19992
	20276	19912
	20259	
	20243	
	20227	
	20186	
	20119	
20048		
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	18498	18471
	18477	18416
	18471	18409
	18423	18382
	18403	18362
	18396	18355
	18349	18302
	18342	18242
	18302	18235
	18228	18222
	18215	18169
	18188	18149
	18142	18136
	18129	18103
	18116	18096
18109	18090	
18103	18064	

Transição	Na ⁺	K ⁺
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	18057	
	18051	
	18044	
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	17218	17224
	17164	17218
	17159	17200
	17153	17170
	17123	17159
	17100	17141
	17088	17094
	17013	17088
	17001	17030
	16961	17047
	16955	16961
	16949	16943
	16932	16932
	16909	16920
	16886	16880
	16880	16841
	16875	16801
16846		
16795		
16784		
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$	16192	19312
	16160	16176
	16155	16171
	16098	16160
	16093	19209
	16088	19201
	16057	16093
	16046	16062
	16036	16041
	16031	16021
	16005	16000
16000	15995	

Transição	Na ⁺	K ⁺
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	15990	15985
	15964	15949
	15954	
	15934	
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	15337	15333
	15328	15328
	15323	15277
	15277	15272
	15272	15202
	15267	15188
	15253	15147
	15207	15133
	15202	15124
	15161	15101
	15129	15088
	15124	
	15119	
	15088	
15078		
$^5D_4 \rightarrow ^7F_1$	14908	14894
	14899	14890
	14890	14877
	14877	14859
	14863	14841
	14859	14832
	14810	14815
	14806	
	14797	
	14775	
$^5D_4 \rightarrow ^7F_0$	14641	14650
	14603	14641
	14620	14637
	14616	14628
	14611	14620

Os complexos (M)[Tb(acac)₄] (M⁺ = Na⁺ e K⁺) exibiram qualitativamente maior intensidade luminescente do que os complexos análogos de Eu³⁺ quando submetidos à radiação ultravioleta (lâmpada UV). Uma das razões para esse efeito é que a diferença entre o estado tripleto de menor energia (T₁) do ligante acetilacetato e o nível emissor do íon Tb³⁺ (⁵D₄) é menor do que a diferença para com o nível emissor do Eu³⁺ (⁵D₀), o que facilita a transferência de energia intramolecular do acetilacetato para o íon térbio trivalente. Deve-se ressaltar que como os complexos (M)[Tb(acac)₄] são anidros, assim não há perdas de energia por acoplamento vibrônico com os osciladores O–H da água. Isso também facilita a eficiente transferência de energia intramolecular e, portanto, exibe maior intensidade luminescente. Vale lembrar que para confirmar este dado óptico seria necessário determinar o rendimento quântico experimental ou absoluto do complexo de térbio.

5.4. Absorção e fotoluminescência dos complexos de Tm³⁺

A preparação de compostos β-dicetonatos altamente luminescentes contendo európio e térbio trivalentes já vem sendo bastante investigada entre os compostos de coordenação de terras raras [30,31]. É dada muita atenção às propriedades ópticas dos íons Eu³⁺ (4f⁶) e Tb³⁺ (4f⁸) principalmente devido às suas aplicações práticas como emissores luminescentes vermelhos e verdes, respectivamente [33-34]. Por outro lado, foi dada menor atenção à investigação de complexos de túlio trivalente que exibem emissão azul.

Os complexos de Tm³⁺ (configuração 4f¹²) normalmente exibem apenas uma luminescência 4f-4f fraca, como consequência da pequena diferença de energia entre o seu nível emissor (¹G₄) e os níveis de menor energia; isso aumenta a probabilidade de transições não radiativas através do acoplamento vibrônico com os modos vibracionais dos ligantes [31]. Contudo, o íon Tm³⁺ apresenta a transição intraconfiguracional ¹G₄→³H₆, exibindo

luminescência azul em torno de 480 nm, a qual quando combinada com a dos íons Tb^{3+} (verde) e Eu^{3+} (vermelha) pode resultar em fósforos com emissões *full-color* [35-36].

Nas últimas décadas foi tem havido um grande interesse em sistemas *full-color*, devido ao seu vasto potencial tecnológico tanto para *displays* quanto para dispositivos de iluminação [37]. De um modo geral, a literatura [38-44] se focou no estudo espectroscópico de sistemas contendo Tm^{3+} inserido em diversas matrizes inorgânicas, mas não há muitos estudos sobre complexos de Tm^{3+} com emissão azul.

Neste trabalho foram também sintetizados os complexos $(M)[Tm(acac)_4]$ ($M^+ = Li^+$, Na^+ e K^+) que apresentam emissão azul, o que não é comum de ser observado em complexos de terras raras. A ocorrência de luminescência dos complexos de túlio é atribuída às seguintes características de complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de terras raras [45]:

- Não possuem moléculas de água na primeira esfera de coordenação, o que elimina as perdas de energia devido ao acoplamento vibrônico com os osciladores O–H das moléculas da água.
- Apresentam estrutura mais rígida do que os complexos *tris* correspondentes, o que diminui a probabilidade de perdas não radiativas de energia.
- Tem mais um ligante orgânico (idêntico) transferindo energia para o íon Tm^{3+} , em comparação com os complexos *tris* correspondentes.

Com o objetivo de se estudar as propriedades ópticas dos complexos de Tm^{3+} preparados, registraram-se os seus espectros eletrônicos de absorção, de excitação e de emissão.

5.4.1 Espectros de absorção

Os espectros de absorção na região do infravermelho próximo dos complexos (M)[Tm(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, Na⁺ e K⁺) foram registrados a temperatura ambiente (~298 K) na faixa espectral de 710 a 2100 nm, a fim de se obter informações das transições intraconfiguracionais 4f de baixa energia do íon Tm³⁺.

Esses espectros (**Figura 5.13**) apresentam bandas de absorção estreitas oriundas de transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon Tm³⁺, atribuídas a: ³H₆→³F₄ (1725 nm), ³H₆→³H₅ (1215 nm) e ³H₆→³H₄ (799 nm) [45]. Os perfis espectrais dos complexos são similares para cada metal alcalino Li⁺, Na⁺ e K⁺. O baricentro das transições eletrônicas, devido à perturbação do campo ligante, apresenta um deslocamento para a região do vermelho, quando comparado com as mesmas transições 4f-4f registradas para a matriz cristalina Tm³⁺:LaF₃ tomada como referência: ³H₆→³F₄ (1707 nm), ³H₆→³H₅ (1202 nm) e ³H₆→³H₄ (787 nm) [16,46], evidenciando o efeito nefelauxético [47].

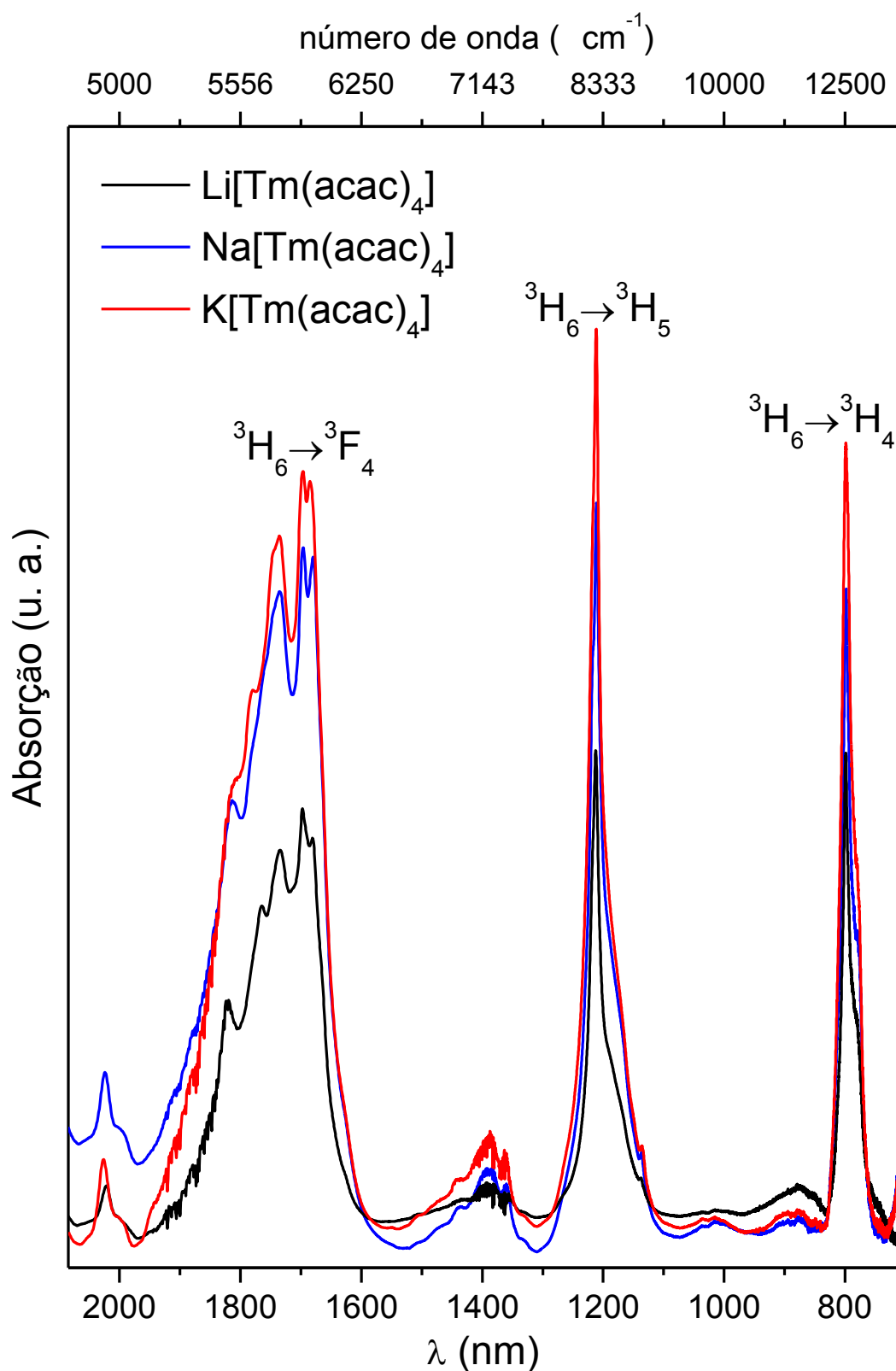


Figura 5.13. Espectros de absorção na região do infravermelho próximo dos complexos $(\text{M})[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+ \text{ e } \text{K}^+$) registrados a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$).

5.4.2 Comportamento óptico a partir dos espectros de excitação

Os espectros de excitação dos complexos (M)[Tm(acac)₄] ($M^+ = Li^+, Na^+ \text{ e } K^+$) foram registrados a temperatura ambiente (~298 K) na faixa espectral de 250 a 450 nm, com emissão monitorada da transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ do íon Tm^{3+} (479 nm).

Nos espectros (**Figura 5.14**) é observada uma banda alargada na faixa de 250 a 360 nm, atribuída a fotoexcitação do íon Tm^{3+} pela absorção dos estados singletos excitados do ligante acetilacetato. Por outro lado, não são observadas bandas estreitas correspondentes a transições intraconfiguracionais do íon Tm^{3+} , indicando que a sensitização do túlio pela transferência intramolecular de energia é bastante eficiente.

A transferência intramolecular de energia nos complexos *tetrakis* de terras raras dos ligantes β -dicetonatos para o íon TR^{3+} depende da natureza do ligante e da simetria pontual do íon metálico [48,49]. Nos espectros de emissão (M)[Tm(acac)₄] o efeito produzido pela mudança do contracátion M^+ é claramente observado.

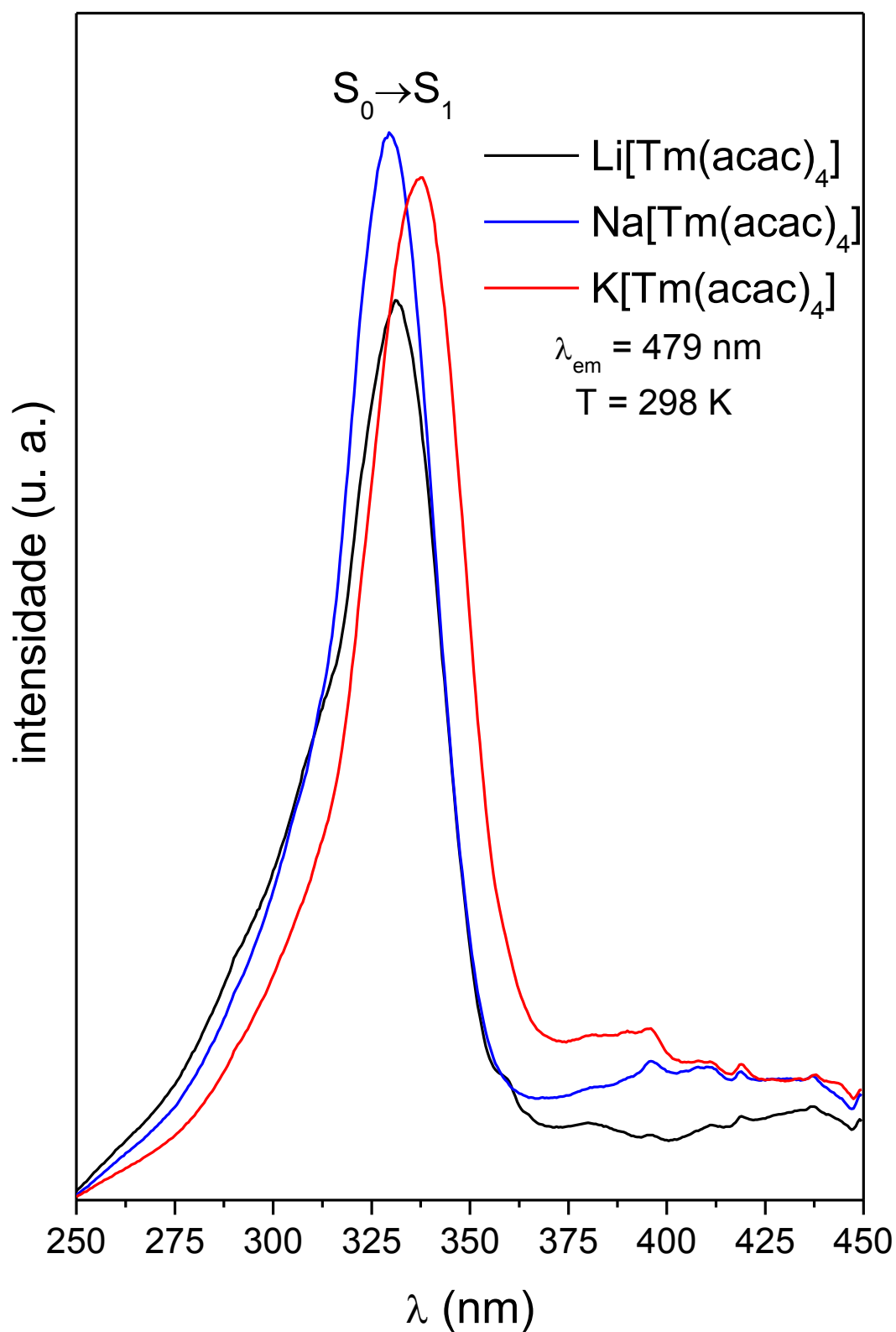


Figura 5.14. Espectros de excitação dos complexos $(M)[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ ($M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+ \text{ e } \text{K}^+$) com emissão monitorada em 479 nm, registrados a temperatura ambiente 298 K.

5.4.3 Comportamento óptico a partir dos espectros de emissão

Os espectros de emissão dos complexos $(M)[Tm(acac)_4]$ ($M^+ = Li^+, Na^+$ e K^+) foram registrados a temperatura ambiente (298 K) na faixa espectral de 450 a 830 nm, sob excitação na banda de absorção do ligante acetilacetato (321 nm).

Tais espectros (**Figura 5.15**) exibem bandas de absorção características das transições do íon Tm^{3+} : $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (479 nm), $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (650 nm) e $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ (779 nm). A emissão em 479 nm, na região do azul, é a mais proeminente. Deve-se salientar que em nenhum dos espectros de emissão aparece uma banda alargada na região de 375 a 700 nm, correspondente à fosforescência do ligante acetilacetato, indicando que os processos de transferência de energia do estado tripleto do ligante para os níveis excitados do Tm^{3+} são muito eficientes.

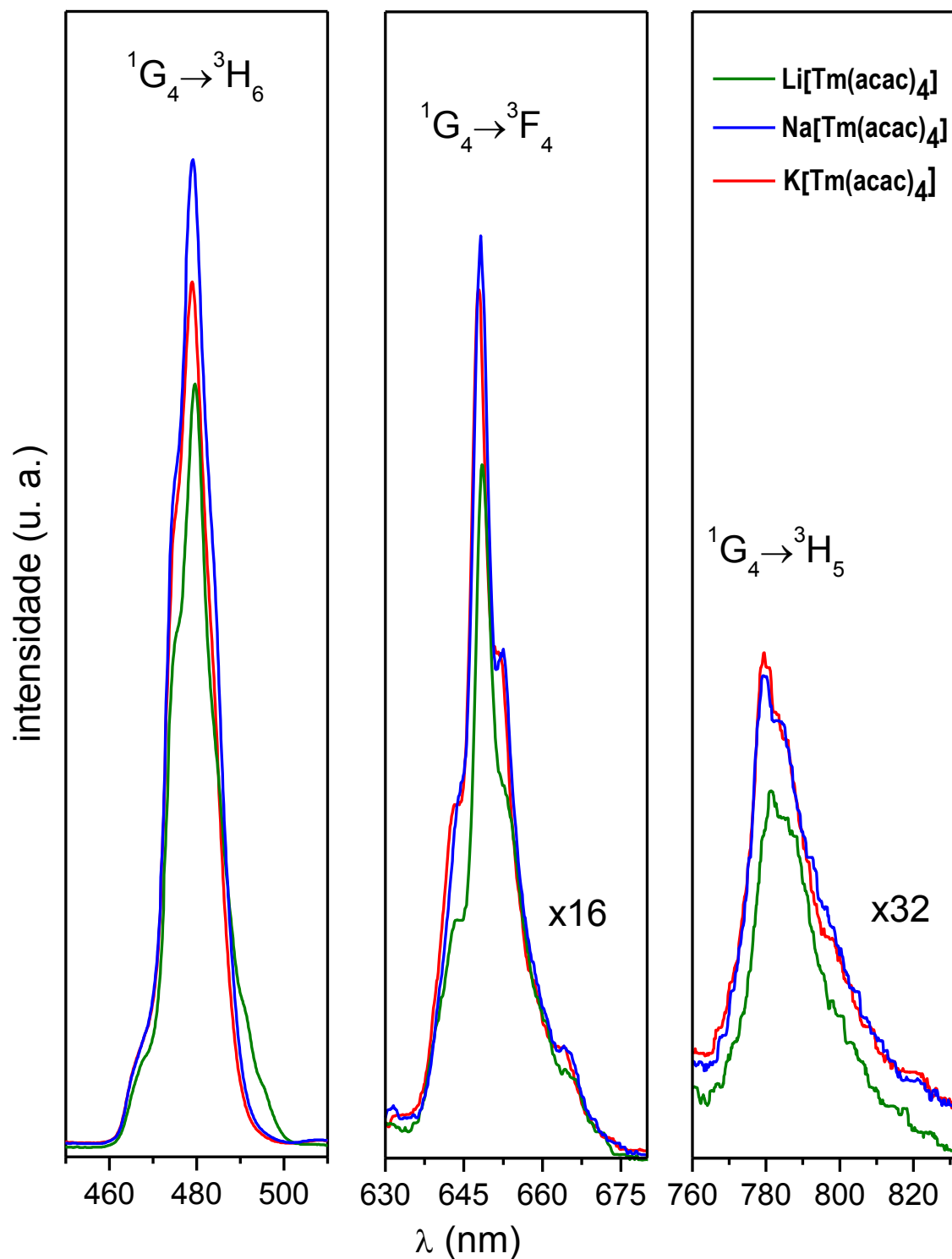


Figura 5.15. Espectros de emissão dos complexos $(M)[Tm(acac)_4]$ ($M^+ = Li^+, Na^+$ e K^+), sob excitação em 321 nm, registrados a temperatura ambiente (298 K).

5.4.4 Curvas de decaimento luminescente

Os processos de decaimento radiativo ocorrem no tempo e suas durações são governadas indiretamente por variáveis que determinam a população do nível emissor, como: regras de seleção das transições, diferença de energia entre os estados emissor e fundamental, supressão da emissão por processos não radiativos, população do nível emissor.

O tempo de vida da emissão de um íon TR^{3+} é definido como o tempo necessário para que a população do nível emissor seja reduzida à razão $1/e$ da população inicial. A população do nível emissor, $N(\tau)$ pode ser expressa em função do tempo como:

$$N(\tau) = N_i e^{-A_{tot}\tau}$$

onde N_i é a população do nível emissor no tempo inicial e A_{rad} é o coeficiente de emissão de Einstein do complexo. Se $t = 1/A_{tot}$, então $N(\tau) = 1/e$. Logo, $\tau = 1/A_{tot}$ é o tempo de vida do nível emissor.

A partir das curvas de decaimento luminescente dos complexos (M)[Tm(acac)₄] (**Figura 5.16**) foram determinados os valores do tempo de vida (τ) do nível emissor $^1\text{G}_4$ com um laser YAG:Nd, sob excitação em 355 nm por 10 ns. Os pontos dessas curvas foram ajustados a uma função mono-exponencial, obtendo-se os seguintes valores: 344 ns, 360 ns e 400 ns, respectivamente para os complexos com contracátions Li^+ , Na^+ e K^+ . Plotando-se o tempo de vida contra o raio iônico do metal alcalino é observado um aumento linear (**Figura 5.16 inset**), sugerindo que um maior raio do contracátion favorece uma maior eficiência quântica de emissão para o nível emissor $^1\text{G}_4$ devido a um menor número de processos não radiativos operantes.

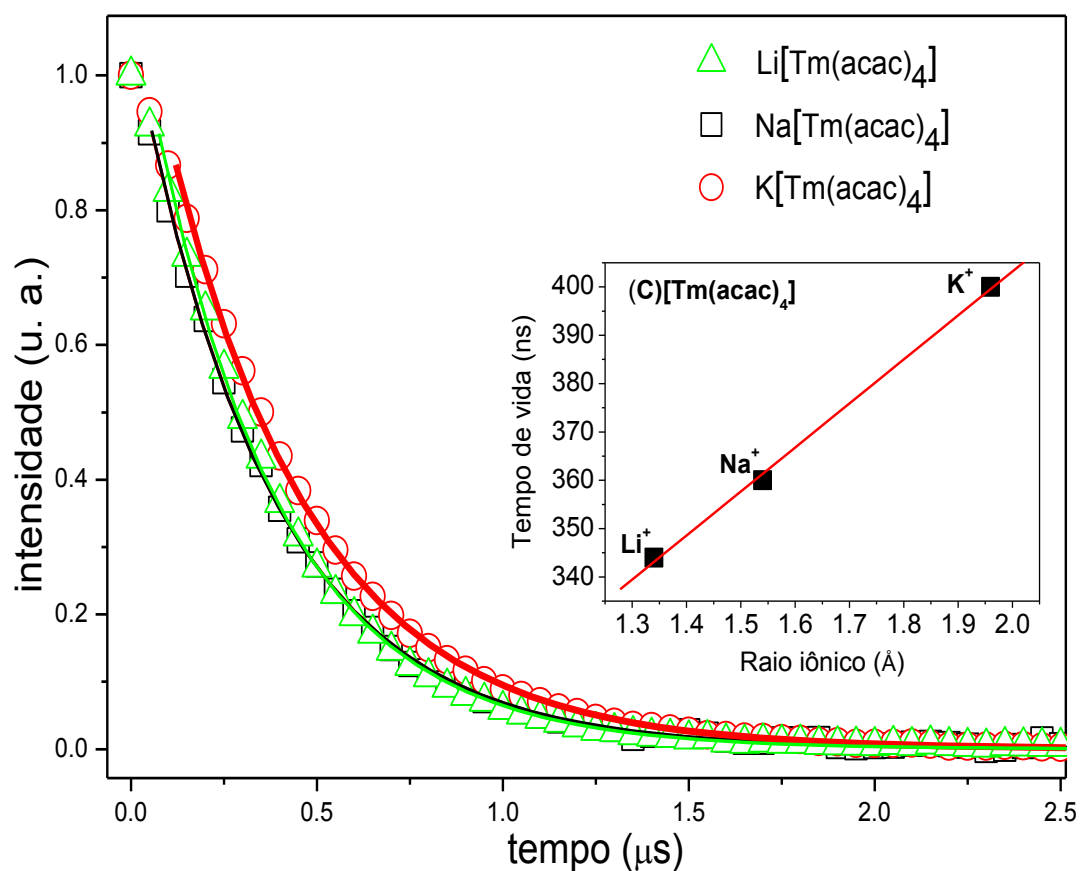


Figura 5.16. Curvas de decaimento luminescente dos complexos $\text{C}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ ($\text{C}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ e K^+) registradas a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$) monitoradas com excitação em 355 nm e emissão em 477 nm . A figura *inset* apresenta o gráfico dos tempos de vida (ns) versus os raios iônicos (\AA) dos contracátions.

5.5. Cromaticidade dos complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}

A cor da emissão de um material luminescente pode ser representada no diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) [50], no qual as cores de emissão são apresentadas em coordenadas cartesianas, a fim de se obter uma descrição mais precisa na descrição e reprodução das cores no espectro visível (**Figura 5.17**).

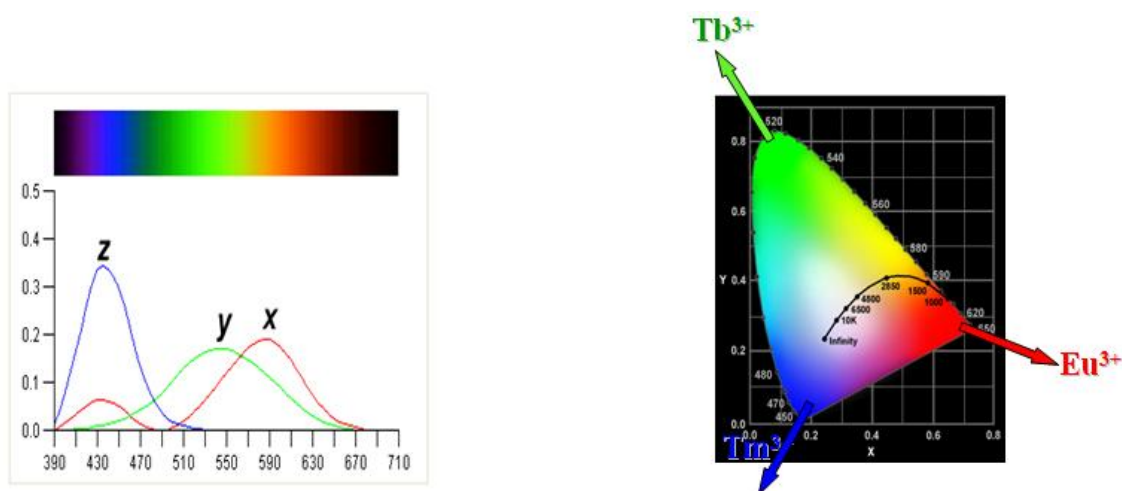


Figura 5.17. (A) Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$; (B) Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível. Os íons terras raras emitem cores monocromáticas: e.g. azul (Tm^{3+}), verde (Tb^{3+}) e vermelha (Eu^{3+}).

As coordenadas x , y , e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad \text{e} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

onde X , Y e Z são calculados pela integração sob a curva do espectro de emissão em toda a região do espectro visível. Desde que a soma dos valores de x , y e z é igual a um, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional no plano xy , uma vez que z pode ser determinado facilmente a partir de x e y .

A monocromaticidade de uma emissão também pode ser avaliada pelo diagrama. Quanto mais monocromática for uma emissão, mais próximo da borda se encontrará o seu ponto correspondente.

A fim de se obter as coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE dos complexos *tetrakis* de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} sintetizados, utilizou-se o *software* SpectraLux [51] para gerá-las com base nos espectros de emissão dos compostos. As cores de emissão dos complexos são mostradas na **Figura 5.18** e as suas coordenadas na **Tabela 5.6**.

Observa-se que os complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} possuem emissões nas cores vermelha, verde e azul, respectivamente, evidenciando que estes materiais luminescentes possuem o potencial para serem aplicados em sistemas *full-color*.

Nota-se também que as coordenadas os complexos de Eu^{3+} são as que se encontram mais próximas da borda, indicando que tais complexos são os mais monocromáticos.

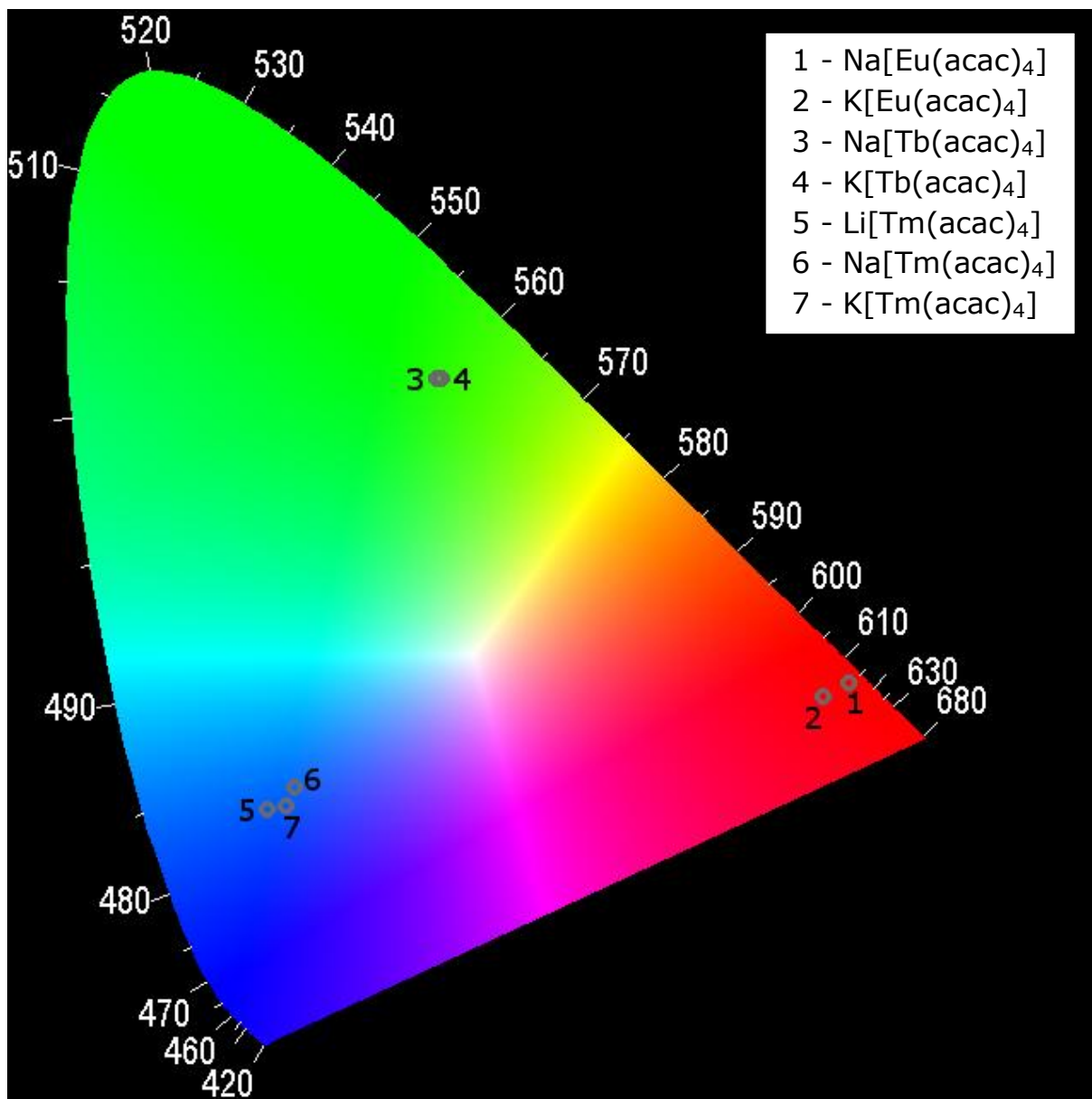


Figura 5.18. Diagrama de cromaticidade CIE dos complexos (M)[TR(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, K⁺ e Na⁺; TR³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺).

Tabela 5.6. Coordenadas de emissão no diagrama de cromaticidade CIE dos complexos (M)[TR(acac)₄] (M⁺ = Li⁺, K⁺ e Na⁺; TR³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺).

Complexos	Coordenadas no diagrama CIE	
	X	Y
1 Na[Eu(acac) ₄]	0,668	0,311
2 K[Eu(acac) ₄]	0,646	0,300
3 Na[Tb(acac) ₄]	0,318	0,570
4 K[Tb(acac) ₄]	0,322	0,569
5 Li[Tm(acac) ₄]	0,175	0,203
6 Na[Tm(acac) ₄]	0,197	0,222
7 K[Tm(acac) ₄]	0,190	0,206

Referências

- [1] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana; *J. Chem. Phys.*, **90**, 3443 (1989).
- [2] H. F. Brito, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, E.E.S. Teotonio, In J. Zabicky (Ed.), “*The chemistry of metal enolate*”, John Wiley & Sons Ltd., England, p. 131 (2005).
- [3] S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka.; *J. Phys Chem*, **88**, 2697 (1984).
- [4] S. Sato, M. Wada; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **43**, 1955 (1970).
- [5] P. S. Wagenknecht, P. C. Ford; *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 591 (2011).
- [6] P. Gacoin; *J. Chem. Phys.*, **57**, 1418 (1972).
- [7] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr, F. S. Farias Jr, A. V. M. Andrade; *J. Lumin.*, **75**, 255 (1997).
- [8] F. A. Cotton; “*Chemical Application of Group Theory*”, Wiley-Interscience, New York, (1971).
- [9] J.-C.G Bünzli, G.R. Choppin; “*Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice*”, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [10] S. I. Weissman; *J. Chem Phys*, **10**, 214 (1942).
- [11] C.-G. Ma, M.G. Brik, V. Kiisk, T. Kangur, I. Sildos; *J. Alloy. Comp.*; **509**, 3441 (2011).
- [12] J. Hölsä, P. Porcher; *J. Chern. Phys.*, **75**, 2108 (1981).
- [13] C. A. Kodaira, H. F. Brito, O. L. Malta, O. A. Serra; *J. Lumin.*, **101**, 11 (2003).
- [14] W.M. Faustino, I.A.A. Terra, L.A.O. Nunes, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, O.L. Malta. “Temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes: the first direct experimental observation and theoretical modeling”. Artigo submetido ao *Physical Review Letters*.
- [15] A. R. Katritzky, R. A. Jones; *J. Chem. Soc. Comm.*, **6**, 268 (1979).

- [16] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana; "A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF_3 ", Argonne National Laboratory, Report, ANL 88/8 (1988).
- [17] Y. Haas, G. Stein; *J. Phys. Chem.*, **75**, 3677 (1971).
- [18] Y. Haas, G. Stein; *J. Phys. Chem.*, **75**, 3668 (1971).
- [19] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1542 (2002).
- [20] F. Scheinmann; "Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compound", 1st edition, Pergamon Press, New York, 1973.
- [21] R. D. B. Fraser, W. C. Price; *Nature*, **170**, 490 (1952).
- [22] G. S. Ofelt; *The Journal of Chemical Physics*, **37**, 511 (1962).
- [23] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. E. Silva, S. Alves, F. S. Farias and A. V. M. de Andrade, *J. Lumin.*, 1997, **75**, 255.
- [24] L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. S. Ferreira, V. de Zea Bermudez and S. J. L. Ribeiro, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 594.
- [25] V. S. Sastri, J.-C. Bünzli, V. R. Rao, G. V. S. Rayudu, J. R. Perumareddi. Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes. 2003 Amsterdam Elsevier B. V.
- [26] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, C. Matachescuc, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare.; *J. Lumin.*, **45**, 149 (1997).
- [27] J.-C.G Bünzli, G.R. Choppin; "Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice", Elsevier, Amsterdam (1989).
- [28] E. Antic-Fidanceva, J. Hölsä, J.-C. Krupac, M. Lastusaarib; *J. Alloys Compd.*, **380**, 303 (2004).
- [29] G. H. Dieke; "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions In Crystals", In "American Institute of Physics Handbook", McGraw-Hill, 3rd edition, p. 7 (1972).

- [30] K. Binnemans; in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 35, Rare-Earth Beta-Diketonates (Eds. K.A. Gschneidner, Jr., J.C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky), Elsevier, Amsterdam 2004, pp. 107-272.
- [31] H. F. Brito, O. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio; *The chemistry of metal enolates*. In *Luminescence phenomena involving metal enolates*; ed. J. Zabicky, John Wiley & Sons Ltd., England, 2009; Vol.1, (Chapter 3) 131-184.
- [32] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr, F. S. Farias, A. V. M. Andrade; *J. Lumin.*, **75**, 255 (1997).
- [33] F. S. Richardson; *Chem. Rev.*, **82**, 541 (1982).
- [34] E. E. S. Teotonio, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito, O. L. Malta, A. C. Trindade, R. Najjar, W. Streck; *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 451 (2004).
- [35] A. J. Steckl, J. Heikenfeld, D. S. Lee, M. Garter; *Mater. Sci. Eng. B*, **81**, 97 (2001).
- [36] J. Feng, H. J. Zhang, S. Y. Song, Z. F. Li, L. N. Sun, Y. Xing, X. M. Guo; *J. Lumin.*, **128**, 1957 (2008).
- [37] L.D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. S. Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro; *Adv. Mater.*, **12**, 594 (2000).
- [38] J. B. Gruber, M. D. Seltzer, M. E. Hills, S. B. Stevens, C. A. Morrison; *J. Appl. Phys.*, **73**, 1929 (1993).
- [39] J. Hölsä, R. J. Lamminm, E. Antic-Fidancev, M. L. Blaise, P. Porcher.; *J. Phys., Condens. Matter.*, **7**, 5127 (1995).
- [40] W. R. Romanowski, S. Golabi, I. Sokólska, G. D. Dzik, J. Zawadzka, M. Berkowski, J. F. Finowicki, M. Baba.; *Appl. Phys. B*, **68**, 199 (1999).
- [41] I. Sokólska, W. Ryba-Romanowski, S. Gołab, M. Baba, M. Swirkowicz, T. Łukasiewicz; *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 1573 (2000).

- [42] U. Hömmerich, E. E. Nyein, D. S. Lee, A. J. Steckl, J. M. Zavada; *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4556 (2003).
- [43] P. R. Diamante, M. Raudsepp, F. C. J. M. van Veggel; *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 363 (2007).
- [44] Y. D. Glinka, J. V. Foreman, H. O. Everitt, D. S. Lee, A. J. Steckl.; *J. Appl. Phys.*, **105**, 083509-1 (2009).
- [45] M. A. Guedes, T. B. Paolini, M. C. F. C. Felinto, J. Kai, L. A. O. Nunes, O. L. Malta, H. F. Brito; *J. Lumin.*, **131**, 99 (2011).
- [46] W. T. Carnall, P. R. Fields, J. Morrison, R. Sarup; *J. Chem. Phys.*, **52**, 4054 (1970).
- [47] C. K. Jorgensen; *Modern aspects of ligand field theory*, North Holland Pub. Co, Amsterdam 1971.
- [48] A. Mecha, M. Karbowski, C. Görrler-Walrand, R. V. Deun; *J. Alloys Compd.*, **451**, 215 (2008).
- [49] K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, J. Le Bideau, A. Vioux.; *Chem. Mater.*, **18**, 5711 (2006).
- [50] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.M. Lehn; *Coord. Chem. Rev.*, **123**, 201 (1993).
- [51] P.A. Santa-Cruz, F.S. Teles, Spectra Lux Software v.2.0 Beta, Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI, 2003.

6. Conclusão e perspectivas

6.1 Conclusão

6.2 Perspectivas

6.1 Conclusão

Neste trabalho foram sintetizados os complexos *tetrakis*(β -dicetonatos) de Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} ; com os contracátions Li^+ , Na^+ e K^+ . Os compostos de coordenação preparados exibiram resultados coerentes e satisfatórios, especialmente no que diz respeito à luminescência.

A análise elementar de carbono e hidrogênio confirmou a fórmula geral $(\text{M})[\text{TR}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ e K^+ ; $\text{TR} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}). Tal resultado também evidencia a ausência de moléculas de água na primeira esfera de coordenação. Deve-se considerar que as moléculas de água coordenadas atuam como fortes supressoras de luminescência devido ao acoplamento vibrônico com os osciladores O–H.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho mostraram que o ligante acac^- encontra-se coordenado ao íon TR^{3+} através dos átomos de oxigênio. As curvas termogravimétricas dos complexos mostraram que eles são estáveis até cerca de 150 °C. Também não foram observados eventos de perda de massa relativos a moléculas de água, corroborando com os resultados de análise elementar. Além do mais, os dados de difração de raios X, pelo método de pó, mostraram que os complexos são cristalinos e também que não são isomorfos, indicando que a presença de um contracátion diferente altera a estrutura.

O estudo da fotoluminescência do complexo $(\text{Na})[\text{Gd}(\text{acac})_4]$ mostrou que o primeiro estado T_1 do ligante localiza-se em torno de 25.000 cm^{-1} , o que está acima dos níveis emissores dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} , possibilitando a transferência intermolecular de energia para esses íons terras raras.

Os complexos $(\text{M})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+$ e K^+) apresentaram cor de emissão vermelha. A transferência intramolecular de energia dos complexos é eficiente porque não foi observada a banda de fosforescência do ligante em seus espectros de emissão. Os seus parâmetros de intensidade Ω_2 foram 23 para o complexo com Na^+ e 24 para o complexo com

K^+ , indicando que em ambos o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico bastante polarizável. Os valores de eficiência quântica de emissão η (72% para o complexo de Na^+ e 65% para o de K^+) mostraram que com o aumento do raio do contracátion há uma diminuição de η e que atuam como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL's).

Os complexos $(M)[Tb(acac)_4]$ ($M^+ = Na^+$ e K^+) exibiram luminescência na cor verde. A sua intensidade luminescente foi maior do que a dos complexos correspondentes de Eu^{3+} (qualitativamente), devido ao fato de o primeiro estado tripleto excitado do acetilacetato se encontrar mais próximo do nível emissor do Tb^{3+} (5D_4) do que do nível emissor do Eu^{3+} (5D_0), o que favorece a transferência intramolecular de energia para o Tb^{3+} .

Os complexos $(M)[Tm(acac)_4]$ ($M^+ = Li^+$, Na^+ e K^+) apresentaram luminescência na cor azul, o que não é comum ocorrer em complexos do íon Tm^{3+} devido à proximidade entre o nível emissor do Tm^{3+} (1G_4) e os estados excitados abaixo. A ocorrência de luminescência foi atribuída ao fato de os complexos serem anidros e possuírem uma mais estrutura rígida, ambas as características diminuem as perdas não radiativas de energia. Também não foi observada nos espectros de emissão a banda alargada de fosforescência do ligante, o que evidencia uma eficiente transferência intramolecular de energia ligante-metal. As curvas de decaimento luminescente mostraram que há um aumento linear do tempo de vida com o aumento do raio do contracátion.

O diagrama de cromaticidade CIE mostrou que a emissão luminescente dos complexos de Eu^{3+} encontra-se na região do vermelho, enquanto que a emissão dos complexos de Tb^{3+} está na região do verde e a emissão dos complexos de Tm^{3+} está na região do azul; o que evidencia o potencial da aplicação dos complexos em sistemas *full-color*.

6.2 Perspectivas

Este trabalho produziu resultados interessantes sobre o sistema tetrakis (M)[TR(acac)₄], e a partir deles pode-se sugerir as seguintes etapas para trabalhos futuros:

- Preparar complexos *tetrakis* com outros ligantes β -dicetonatos e estudar as suas propriedades fotoluminescentes utilizando outros métodos de síntese.
- Sintetizar os complexos *tetrakis* com outros contracátions, por exemplo, cátions orgânicos e cátions complexos de metais do bloco d.
- Sintetizar nanopartículas de materiais luminescentes funcionalizadas contendo os complexos *tetrakis*(β -dicetonatos).
- Verificar a aplicabilidade dos complexos como camadas emissoras em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED's).
- Investigar o uso de complexos *tetrakis* em líquidos iônicos.

Apêndice A – Espectros de emissão a 298 K dos complexos de Eu³⁺

Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente dos complexos de Eu³⁺

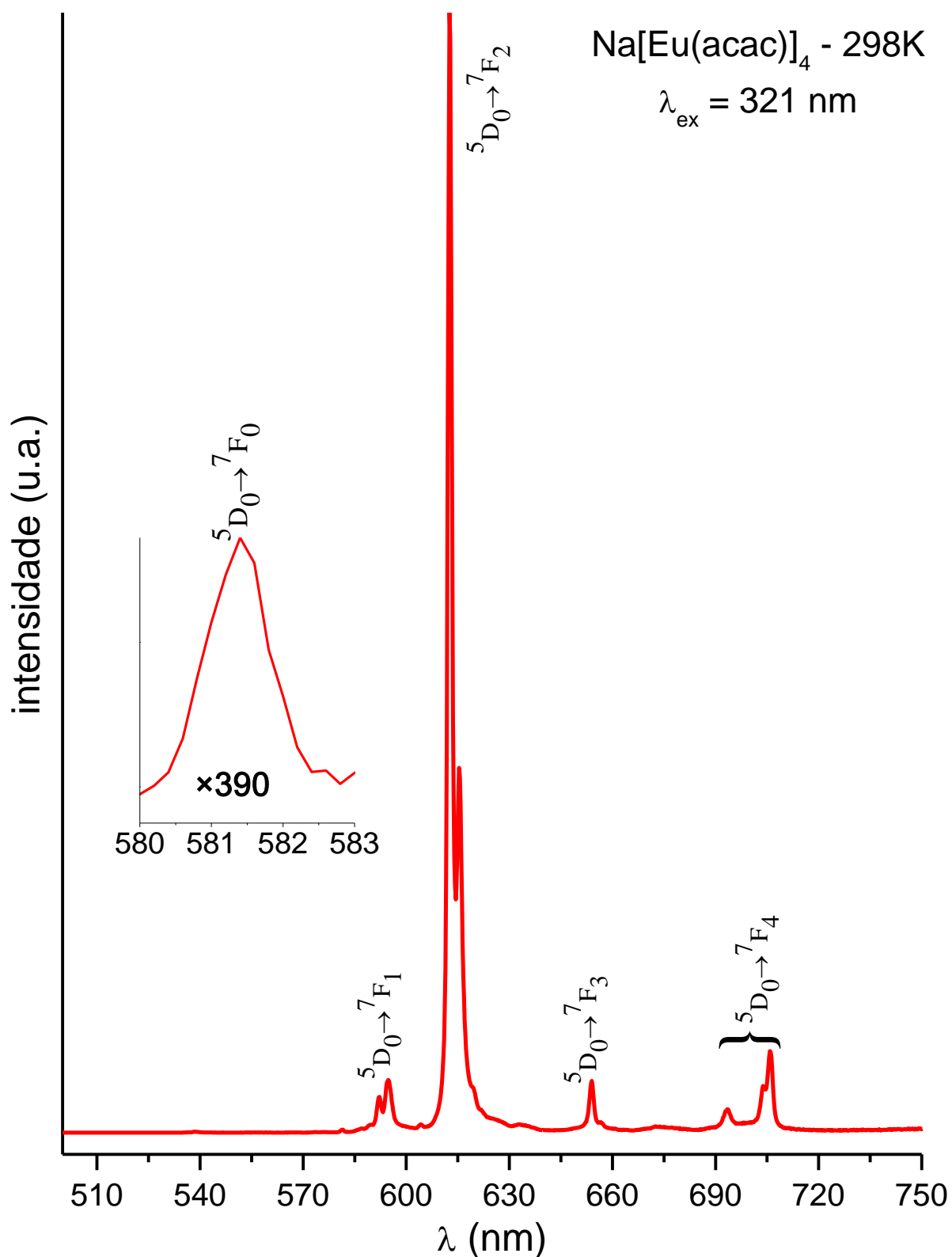


Figura A.1. Espectros de emissão do complexo (Na)[Eu(acac)₄] registrados a 298 K no intervalo de 500 a 750 nm sob excitação em 321 nm. A figura inserida corresponde ao aumento de 390 vezes na escala espectral na faixa de 580 a 583 nm.

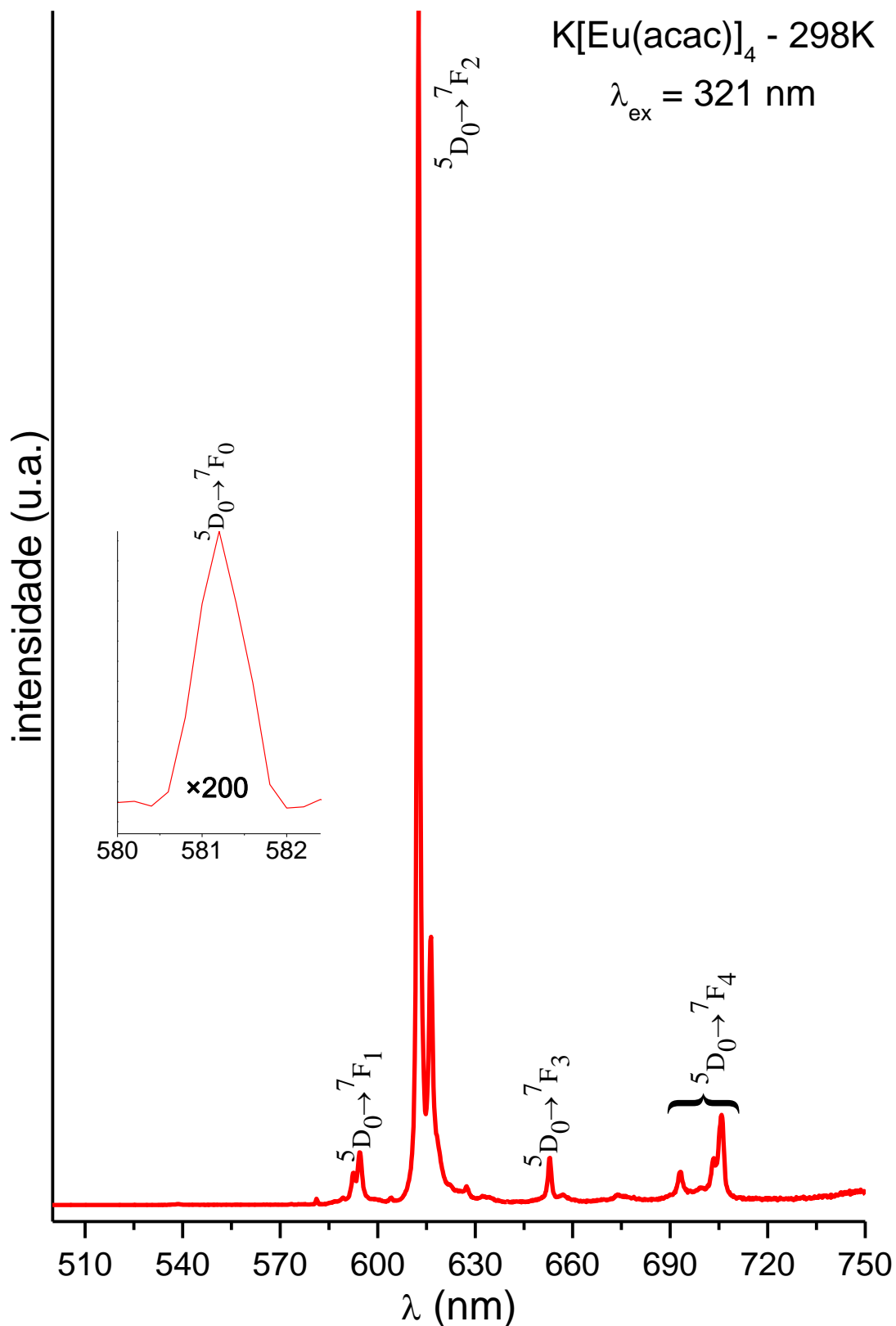


Figura A.2. Espectros de emissão do complexo $(\text{K})[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ registrados a 298 K no intervalo de 500 a 750 nm sob excitação em 321 nm. A figura inserida corresponde ao aumento de 390 vezes na escala espectral na faixa de 580 a 583 nm.

Apêndice B – Espectros de emissão a 298 K dos complexos de Tb³⁺

Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente dos complexos de Tb³⁺

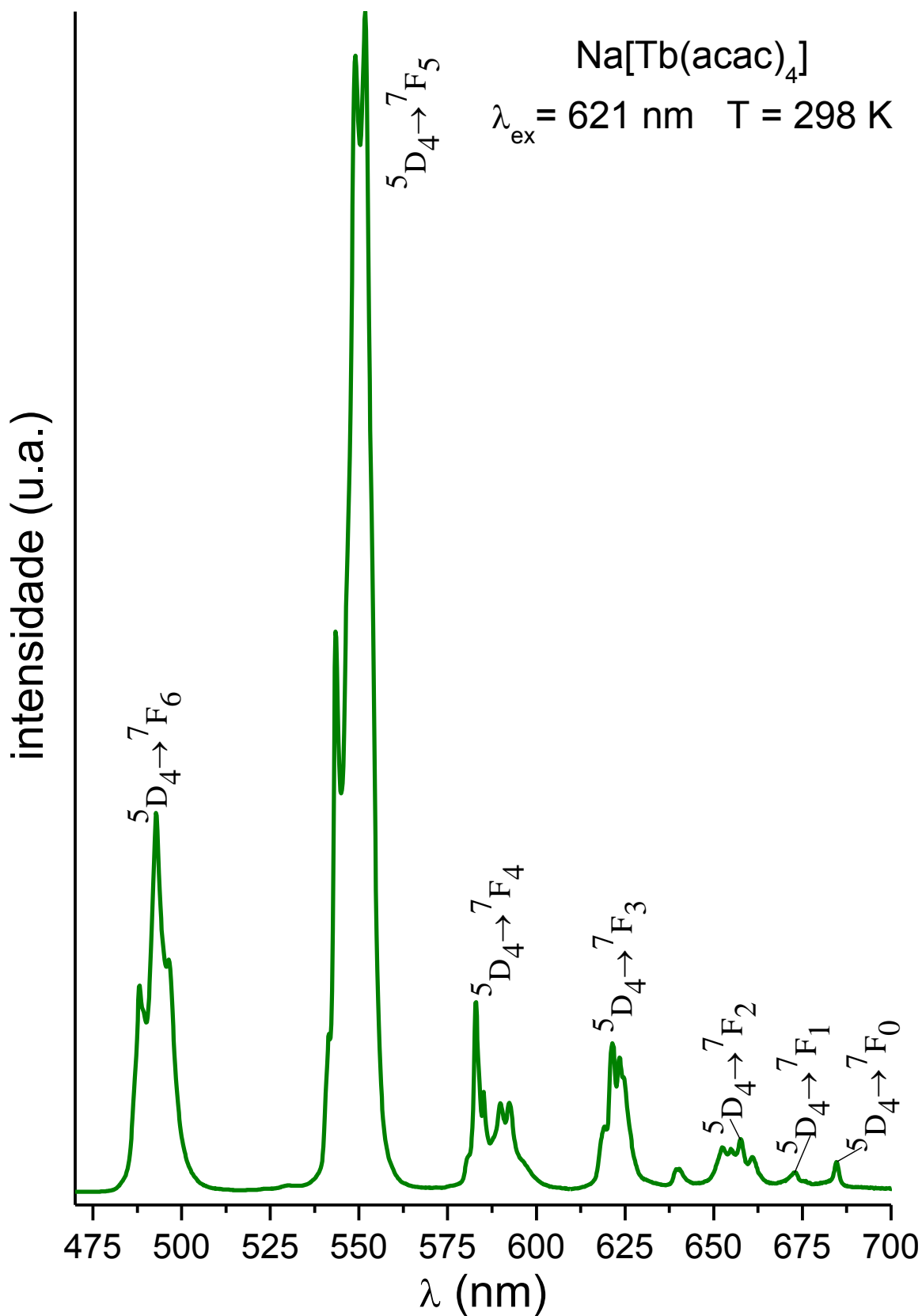


Figura B.1. Espectro de emissão do complexo (Na)[Tb(acac)₄] registrado a 298 K no intervalo de 470 a 700 nm sob excitação em 321 nm.

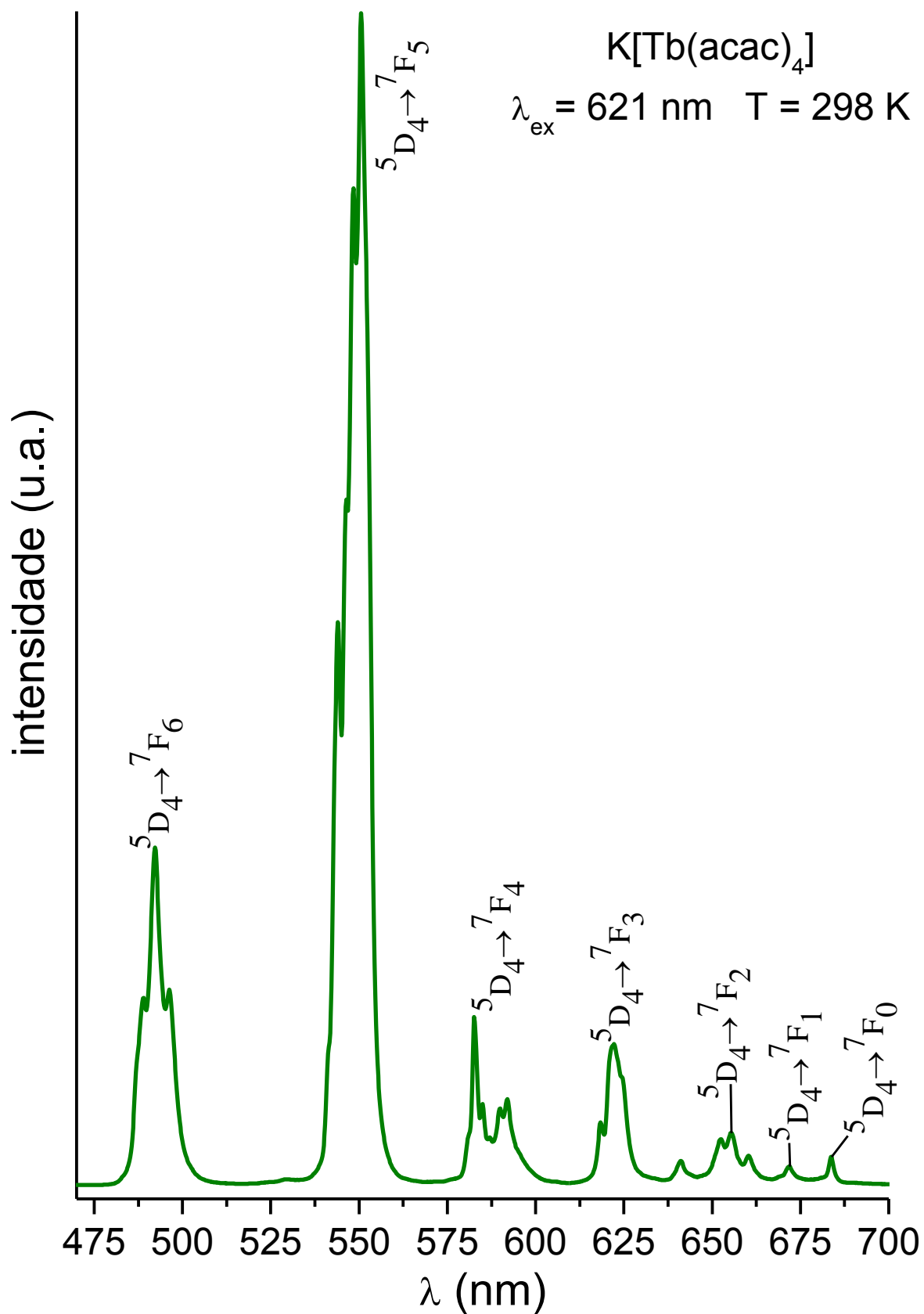


Figura B.2. Espectro de emissão do complexo $(K)[Tb(acac)_4]$ registrado a 298 K no intervalo de 470 a 700 nm sob excitação em 321 nm.