

UNESP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA

***“LUMINESCÊNCIA E ASPECTOS ESTRUTURAIS DE
DIFENILFOSFINATOS DE ALGUNS ÍONS LANTANÍDEOS”***

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara
como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título
de Doutor do curso de Pós-Graduação em Química.
Área de Concentração: Química Inorgânica

SÉRGIO LUÍS SCARPARI

Orientadora

Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi

Este trabalho tem um pouco de cada colega, professor e funcionário deste Instituto e de outros por onde passei que fizeram mais um pouco mais do que obrigação mandava, seja por amizade, simples prazer de ajudar ou por amor à ciência.

Tem muito de Elizabeth Berwerth Stucchi que me ensinou muito mais que química e espectroscopia.

Tem muito de Deus que colocou-os no meu caminho quando precisei.

Dedico este trabalho ao meu pai Pedro e às minhas duas mães, Leonor (que voltou mais cedo para casa espiritual) e Thomaza. São a base segura de minha vida.

Que Deus me ajude a nunca esquecê-los e se não puder retribuir diretamente, que Ele me ajude sempre a lembrar de auxiliar à outros, e estes, ajudarão à outros até que um dia, a paga justa pela boa vontade lançada alcance a todos.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Elizabeth Berwerth Stucchi (Orientadora)
Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof^ª. Dr^ª. Regina Célia Galvão Frem Di Nardo
Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. Sérgio Roberto de Andrade Leite
Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
Instituto de Química - USP - São Paulo

Prof. Dr. Petr Melnikov
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - Campo Grande

ÍNDICE

RESUMO	6
ABSTRACT	8
INTRODUÇÃO	10
OBJETIVOS DO TRABALHO	13
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	
I - Preparação dos Complexos	14
II - Caracterização	16
1. Análise Elementar	16
2. Medidas de Densidade	17
3. Difractometria de raios-X e proposição para os sistemas cristalinos, parâmetros da cela e índices de Miller	17
4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	18
5. Espectroscopia vibracional Raman	18
6. Análises Térmicas - TG e DTA	18
7. Espectroscopia de absorção de raios-X (EXAFS)	18
8. Espectroscopia de absorção na região UV-visível	19
9. Espectroscopia de luminescência	19
10. Cinética de luminescência	21
11. Rendimento quântico de emissão	21
12. Tentativa de preparação de monocristal por tratamento solvotérmico	22
13. Proposição de estrutura por cálculos de mecânica molecular	22
RESULTADOS E DISCUSSÕES	
1. Rendimento de síntese e aspectos físicos dos difenilfosfinatos	24
2. Análise Térmica	24
3. Análise Elementar	27
4. Difractometria de raios-X e proposição de parâmetros de cela	28
5. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	33

6. Espectroscopia vibracional Raman	38
7. Espectroscopia de absorção de raios-X - EXAFS	42
8. Espectroscopia de absorção na região do UV-visível	47
9. Espectroscopia de luminescência	48
10. Cinética de luminescência	70
11. Estrutura simulada por cálculos de mecânica molecular	72
12. Coeficiente de emissão espontânea para $\text{Eu}(\text{DFF})_3$	73
13. Parâmetros de campo cristalino (Bkq's e Nv) e parâmetros de intensidade Ω_λ	75
14. Rendimento Quântico de emissão absoluto	79
 CONSIDERAÇÕES FINAIS	 80
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 82
 APÊNDICE	
1. Terras-raras, série do lantânio e lantanídeos	91
2. Níveis de energia originários da configuração $4f^n$	91
3. Estados eletrônicos de moléculas orgânicas	95
4. Modelo de Simples Recobrimento	96
5. O parâmetro Nv	98
6. Intensidade das transições f-f	101
7. Transferência de energia, tempo de vida de estado excitado	107
8. EXAFS	110
9. Mecânica Molecular	115

RESUMO

Os objetivos deste trabalho foram a preparação, a caracterização e o estudo da luminescência de alguns complexos de difenilfosfinatos de lantanídeos trivalentes. Os seguintes compostos foram preparados: i) $\text{Ln} [\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ ou $\text{Ln} (\text{DFF})_3$, em que $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$ e Tb e ii) compostos binários $\text{Gd}_n:\text{Eu}_{1-n} (\text{DFF})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, em que n varia de 0.99 à 0.5 e x não é determinado.

Os difenilfosfinatos de lantanídeos formam pós incolores, cristalinos, insolúveis, química e termicamente estáveis. Algumas diferenças entre ácido difenilfosfínico e os compostos formados puderam ser reveladas através da espectroscopia vibracional: i) nos espectros de IR, deslocamentos da absorção das ligações P-O para energias menores atestaram a complexação e a comparação entre espectros dos complexos permitiu a atribuição das absorções por volta de 120 cm^{-1} como sendo um modo de vibração da ligação Ln-O; ii) a diminuição do número de linhas das vibrações P-O observadas nos espectros Raman indicou aumento da simetria em torno do fósforo. Pela análise dos difratogramas de raios-x foi identificado o sistema cristalino triclinico e determinados os parâmetros de cela unitária. Através da técnica de EXAFS foram determinadas as distâncias de ligação Ln-O (R , em Å) e o número de coordenação do metal (NC) dos difenilfosfinatos de Nd, Eu e Tm que são respectivamente : (R /NC) 2,34/7,9 ; 2,34/6,5 e 2,20/7,1.

O ácido difenilfosfínico e os difenilfosfinatos de La e Gd apresentam fracas emissões no visível enquanto o composto de Nd emite fracamente na região do infravermelho. Os complexos de Eu e Tb apresentam fortes emissões características quando excitados de 273 nm à 200 nm. $\text{Eu}(\text{DFF})_3$ e alguns compostos da série Gd:Eu foram investigados até 100 nm sob radiação de fonte Síncrotron e exibiram o mesmo comportamento. Nos compostos binários, os espectros de emissão do Eu são modificados tanto em função da excitação utilizada como do grau de dispersão do Eu indicando a presença de vários sítios. Além disso, a intensidade aumenta com dispersão por Gd sendo que a máxima é

observada no $Gd_{0.85}:Eu_{0.15}(DFF)_3$. Os espectros de excitação mostram transições que podem ser atribuídas a vibrônicas da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ do Eu^{3+} .

Os rendimento quânticos de emissão absolutos dos compostos de Eu e Tb foram 23 e 37% respectivamente, enquanto que para os compostos binários variam de 19 à 34%. Os decaimentos de emissão são de 1ª ordem para os compostos de Eu e Tb (tempos de vida 4,8 e 13,0 ms respectivamente). Na série Gd:Eu são observados decaimentos de 2ª ordem quando são monitorados pela transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (6,0 e 2,0 ms).

Pela modelagem da mecânica molecular foi proposto que o poliedro de coordenação do Eu seja um poliedro um prisma de base trigonal.

Do complexo $Eu(DFF)_3$, os parâmetros teóricos de intensidade de emissão Ω_2 e Ω_4 e de intensidade de campo Nv foram calculados à partir dos termos Bkq 's do Modelo Simples de Recobrimento (MSR ou SOM). O melhor ajuste aos valores experimentais foram obtidos utilizando 0,85 para a carga efetiva (g) $0,77 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ para a polarizabilidade do oxigênio. O parâmetro Ω_2 tem valor comparável aos de compostos iônicos e Nv é comparável ao de um composto inorgânico com NC e R semelhantes fortalecendo a proposição de forte caráter iônico da ligação Eu-O indicado pelo longo tempo de vida.

ABSTRACT

This work reports the preparation, characterization and of photoluminescence studies of some lanthanide (III) diphenylphosphate complexes. The following compounds were prepared: i) Ln $[\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})_2]_3$ or $\text{Ln}(\text{DPP})_3$, where Ln= La, Nd, Eu, Gd and Tb ii) binary compounds $\text{Gd}_n:\text{Eu}_{1-n}(\text{DPP})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, where n ranges from 0.99 to 0.5 and x is uncertain.

The lanthanide diphenylphosphinates are colorless, crystalline and insoluble powders, showing thermal and chemical stabilities. Some differences between the diphenylphosphinic acid and the complexes could be revealed through the vibrational spectroscopy: i) in the IR spectra, the shifts to lower energy of the absorption of P-O bond attested the complexation and the comparison among spectra of the complexes allowed the attribution of the absorptions around 120 cm^{-1} as a mode of the Ln-O vibration; ii) the decrease of the number of lines P-O vibrations in the Raman spectra indicated increase of the symmetry around the phosphorus. By analysis of the powder X-ray diffractometry was identified the triclinic crystalline system and the unitary cell parameters. Through the technique of EXAFS were determined the Ln-O length (R, in Å) and coordination numbers of the metal (CN) of the diphenylphosphinates of Nd, Eu and Tm that are respectively: (R /CN) 2,34/6,5; 2,34/7,9 and 2,20/7,1.

The diphenylphosphinic acid and the La and Gd diphenylphosphinates present weak emissions in the visible range whereas the Nd compound emits weakly in the infrared region. The Eu and Tb complexes exhibit strong characteristic emissions when excited at 273-200 nm range. $\text{Eu}(\text{DPP})_3$ and some compounds of the Gd:Eu series exhibited the same behavior when investigation was extended up to 100 nm radiation of Synchrotron source. In the binary compounds, the emission spectra are altered in function of the excitation energy and in function of dispersion degree of Eu indicating the presence of several sites. Also, the intensities are modified and the maximum is observed for $\text{Gd}_{0.85}:\text{Eu}_{0.15}(\text{DPP})_3$. The excitation spectra show some transitions that can be attributed to vibronics of the $\text{Eu}^{3+} {}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ transitions.

The absolute emission quantum yields of the $\text{Eu}(\text{DPP})_3$ and of the $\text{Tb}(\text{DPP})_3$ are 23 and 37% respectively, while for the binary compositions they vary between 19 and 34%. Eu and Tb compounds show emissions with first order decay (lifetimes are 4,8 and 13,0 ms respectively). In the Gd:Eu series are observed second order decays when the emission is monitored at the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transitions (6,0 and 2,0 ms).

Through molecular mechanics simulation it was proposed that the coordination polyhedron of Eu in $\text{Eu}(\text{DPP})_3$ is a distorted trigonal prism .

To the complex $\text{Eu}(\text{DPP})_3$, were calculated the theoretical Ω_2 and Ω_4 intensity parameters of emission and crystal field strength Nv by using the Bkq's terms from the Simple Overlap Model (SOM). The best fit to the experimental values was obtained for the effective charge (q) 0.85 and as polarizability (α) of the oxygen $0.77 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. The Ω_2 parameter is comparable to the one achieved for ionic compounds and Nv is comparable to that calculated for an inorganic compound with similar CN and R values, strengthening the proposition of strong ionic character for the Eu-O bond suggested by the long lifetime.

INTRODUÇÃO

A luminescência de compostos contendo íons lantanídeos é extensivamente utilizada em importantes aplicações tecnológicas no campo de dispositivos óptico-eletrônicos. Pelo volume de produção e ou pela presença no dia-dia destacam-se as telas de monitores, as lâmpadas fluorescentes e as telas intensificadoras de sensibilidade de radiologia médica. Contudo, existem muitas outras aplicações [Blasse e Grabmaier, 94].

No que se refere às lâmpadas fluorescentes, existe a necessidade de substituir o mercúrio como fonte de excitação por questão ambiental. O que se propõe como alternativa é a utilização de plasma gases nobres, cujas emissões mais fortes estão na região do UV-vácuo ($50 < \lambda < 200\text{nm}$). Por consumirem quase o dobro de energia, os materiais luminescentes (os fósforos ou luminóforos) a serem empregados devem apresentar rendimentos quânticos de emissão próximos à 200% para que as lâmpadas sejam economicamente viáveis. Tais rendimentos podem ser obtidos com sistemas que apresentem múltiplos decaimentos radiativos na região do visível. Este efeito pode ser obtido com compostos que tenham possibilidade de relaxamentos cruzados adequados, como por exemplo entre Gd^{3+} e Eu^{3+} , [Wegh et al.,99], e, é conhecido na literatura com vários nomes: *quantum cutting*, *downconversion*, *photon cascade* ou *two-photon luminescence*, [Ronda, 95] e [Wegh et al., 97]. Krupa e Donker relataram rendimentos quânticos de 195% em fluoretos de gadolínio dopados com európio, [Donker et al.,96].

Com o objetivo de aumentar a eficiência de dispositivos baseados em luminescência é de interesse a busca de novos luminóforos assim como o entendimento dos processos envolvidos na luminescência. Por exemplo, a maioria dos compostos utilizados comercialmente em dispositivos fotoluminescentes têm como base matrizes inorgânicas dopadas com íons ativadores resultando em compostos com baixas taxas de conversão de energia [Teczky, 81].

Moléculas orgânicas com sistemas π quando acopladas aos lantanídeos podem intensificar a fotoluminescência pois apresentam uma absorção muito intensa na região do UV e geralmente transferem eficientemente a energia absorvida para níveis emissores dos lantanídeos, [Weissman,42]. Complexos fotoluminescentes também passaram ser denominados como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL), devido ao fato que os três fenômenos envolvidos no processo de conversão de energia (absorção/transferência/emissão) acontecem dentro da molécula do complexo. O fato que

a absorção de energia e a subsequente emissão são feitas em partes distintas da molécula levou a denominação de “efeito antena” , [Sabbatini et al., 93].

Contraopondo-se às suas qualidades, estes compostos podem apresentar algumas limitações na aplicação em dispositivos fotoluminescentes, tais como: higroscopicidade, instabilidade química e baixa resistência térmica. Entretanto, alguns sucessos na preparação de complexos com altos rendimentos de emissão que não apresentam as limitações acima têm estimulado o estudo desta classe de compostos, [Thompson, 78], [Sabbatini et al., 93] e [Malta et al.,97]

Fosfinóxidos e Difenilfosfinatos

O grupo de materiais luminescentes deste Instituto tem estudado de maneira sistemática os complexos de európio com ligantes fosfinóxidos aril substituídos do tipo $\text{Eu}(\text{R}_3\text{PO})_4 \text{A}_3$, onde $\text{A} = \text{Cl}^-$, Br^- e ClO_4^- , $\text{R} = \text{fenil}$ e ou benzil [Novo et al.,88]. Neste sistema a coordenação se dá através do grupo fosforila e os grupos ligados ao fósforo têm papel importante nos processos de absorção de energia. Os mecanismos de transferência de energia entre o ligante e o metal foram interpretados através de modelo proposto recentemente por Malta, [Malta,97] e [Novo et al., 95]. Estes compostos, entretanto, exibem uma higroscopicidade significativa, o que impede o uso em dispositivos luminescentes.

Na tentativa de encontrar compostos análogos, mas que não fossem higroscópicos, decidiu-se estudar os difenilfosfinatos de terras raras, inicialmente o composto de Eu^{3+} [Innocentini e Stucchi, 96]. Os difenilfosfinatos ($\text{Ln}[(\text{Ph})_2\text{PO}_2]_3$ ou $\text{Ln}(\text{DFF})_3$) são sais do ácido difenilfosfínico, (vide figura 1).

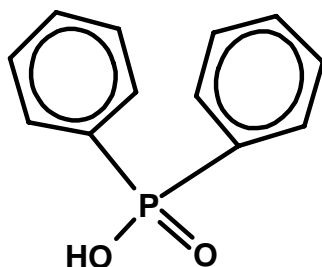


Figura 1. Fórmula estrutural do ácido difenilfosfínico

Compostos semelhantes haviam surgido dos estudos de procedimentos de separação e purificação de terras raras. Almeida e Palino descrevem a extração em solvente por compostos formados com o ácido difenilfosfínico sem no entanto identificar os complexos extratores formados, [Almeida e Palino,73]. Motivados por este trabalho, Dustan e Vicentini prepararam e caracterizaram difenilfosfinatos hidratados com os terras raras (exceto Sc), [Dustan e Vicentini, 75]. Bel`Tyokova e col. relataram a luminescência do difenilfosfinato de európio e outros dois fosfinatos similares: di-acetilfenil $[(\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{PO}_2]$ e di-vinilfenil $[(\text{Ph}-\text{C}=\text{C})_2\text{PO}_2]$, [Bel`Tyokova et al., 89]. Todos têm a relação metal:fosfinato igual a 1:3 mas nem a composição nem a esfera de coordenação são exatamente definidas. Nos espectros de absorção no infravermelho são observadas bandas de hidroxila e de íons nitrato sendo que a interpretação quanto a coordenação ou não deste último é ambígua. O espectro de luminescência do difenilfosfinato de európio se assemelha ao obtido pelo nosso grupo no trabalho de Innocentini, [Innocentini e Stucchi, 96].

Em nenhum dos estudos anteriores a determinação estrutural foi realizada devido a impossibilidade de obter-se monocristais decorrente da completa insolubilidade dos compostos em condições ordinárias. Alguma informação estrutural no entanto possa talvez ser extrapolada dos fosfinatos de metais de transição que têm sido estudados desde a década de 60, [Block,70]. Diaril, dialquil e aril-alquil-fosfinatos de alguns metais de transição formam uma grande classe de compostos poliméricos utilizados como plastificantes e agentes anti-estática em formulações de tintas. Nestes compostos o ânion difenilfosfinato se coordena de maneira bidentada, em algumas vezes como quelante, em outras como ponte entre os centros metálicos. A classe apresenta grande diversidade de estruturas: pontes de fosfinatos triplas, duplas e mistas, com cadeias lineares, ramificadas e com vários graus de polimerização. A maioria apresenta grande estabilidade térmica, com início de perda de massa a partir de 400 °C sendo que alguns, a partir de 500 °C.

No complexo preparado por Innocentini algumas características chamaram a atenção: estabilidade, não higroscopicidade e uma forte emissão vermelha do íon európio quando excitado no ligante, configurando o efeito antena. O espectro de emissão com baixo desdobramento de bandas sugeria uma alta simetria na vizinhança do cátion. Pelas características adequadas a um material luminescente observadas no complexo de európio, decidiu-se estudar mais profundamente o sistema difenilfosfinato – lantanídeo.

OBJETIVOS DO TRABALHO

1. Preparar difenilfosfinatos de La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} hidratados e não hidratados (respectivamente pelos métodos via aquosa de Vicentini e Dustan e método via metanólica proposto por Innocentini e Stucchi).

2. Preparar compostos binários de Gd^{3+} e Eu^{3+} por via metanólica.

3. Realizar a caracterização química, determinar comportamento térmico e obter monocristais para determinação estrutural ou obter algumas informações estruturais com as técnicas de difratometria de raios-X e absorção de raios-X (EXAFS).

4. Investigar o comportamento óptico no tocante a absorção e emissão nas regiões do UV próximo, visível e infravermelho como também determinar tempos de vida e rendimentos quânticos de emissão.

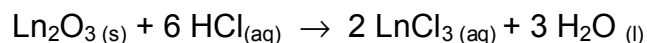
5. Para os compostos binários com Gd^{3+} , investigar a luminescência com excitação na região do UV-vácuo (UVV) para verificar possibilidade de corte quântico e efeitos de diluição do ativador.

6. Para os compostos de európio, determinar parâmetros de intensidade de emissão Ω_λ e parâmetros de campo cristalino B_q^k e N_v .

I. Preparação dos complexos

1. Preparação das soluções de cloretos de lantanídeos 0,025 M

Os óxidos (Aldrich, 99,999 %) foram calcinados à 900⁰C por uma hora e dissolvidos sob aquecimento com ligeiro excesso de HCl 1 M (proporção molar ácido : metal = 3,3 :1). Na dissolução de Tb₄O₇ foram adicionados algumas gotas de H₂O₂ 120 volumes . Eliminou-se o excesso de ácido com pequenas adições de água desionizada seguidas de evaporações até que o pH estivesse entre 4 e 5. Para preparar soluções metanólicas, eliminou-se a água, com o mesmo processo de arraste acima, utilizando-se metanol tratado com peneira molecular.



Titulação das soluções de lantanídeos,

Foram tomadas alíquotas das soluções preparadas para a síntese e diluídas de modo a obter uma concentração próxima à 0,005M em lantanídeo. À alíquotas de 5 mL desta solução foram adicionados 20 mL de solução tampão acetato pH 6,0, e uma pequena quantidade de indicador que é uma dispersão de alaranjado de xilenol à 5% em KBr. Titulou-se com solução de EDTA 0,01M, utilizando-se uma microbureta de pistão. O ponto de viragem foi marcado pelo mudança da cor da solução de violeta para amarela, [Osório e Feitosa, 82].

2. Preparação por via aquosa

Foram preparadas soluções de difenilfosfinato de potássio 0,1M reagindo o ácido difenilfosfínico (Aldrich, 99%) com solução de KOH 0,1M até a completa dissolução (pH aproximadamente 10). Foram necessários aquecimentos

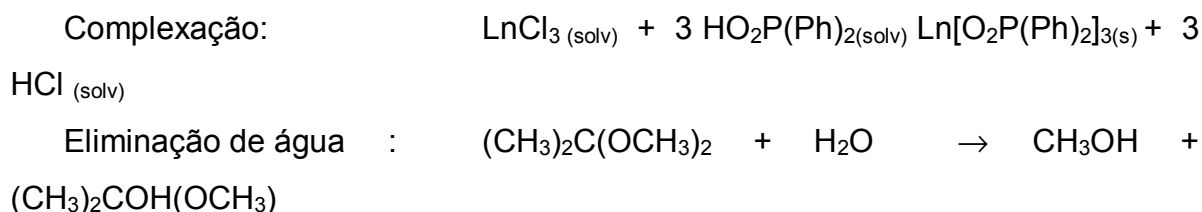
moderados. À estas soluções, aquecidas à 40°C, foram adicionadas com agitação as soluções aquosas do íon lantanídeo 0,025 M na mesma temperatura. Proporção molar metal:ligante = 1:3.

Os cristais eram imediatamente formados mantendo-se em suspensão sendo isolados por centrifugação. Em seguida, lavados com solução 15% de etanol em água por duas vezes sob ultra-som por 10 minutos. (Ultra-som Thornton modelo T14). Seguiu-se uma pré secagem sob vácuo em dessecador com sílica por 48 horas e uma secagem final feita por duas horas em pistola de Abderhalden carregada com CaCl₂ e à temperatura de ebulição do etanol, por volta de 78°C.

3. Preparação por via metanólica

Prepararam-se soluções de ácido difenilfosfínico em metanol aproximadamente 0,06M. Foram necessários moderados aquecimentos. As soluções do ácido e do cloreto de lantanídeo foram aquecidas à 40°C e misturadas sob agitação (solução de lantanídeo sobre a solução do ácido) na proporção molar metal:ligante = 1:4. Em seguida, adicionaram-se duas gotas de 2,2 dimetoxipropano para eliminação de água mantendo-se sob ebulição por cinco minutos para eliminação dos produtos da hidrólise, [Allinger et al.,78]. Com exceção as lavagens em ultra-som, que neste caso foram feitas com etanol anidro, os demais procedimentos são iguais aos utilizados na via aquosa.

Para a preparação dos compostos binários de Gd e Eu as soluções metanólicas de cloretos foram misturadas antes da reação com o ácido.



II - Caracterização

1. Análise elementar

a. Determinação de carbono, hidrogênio e oxigênio com microanalisador

Foram determinados nos laboratórios de microanálises do Instituto de Química da USP (SP) e do Instituto de Química da UNESP (em ambos, no microanalisador elementar EA 110 CE Instruments)

b. Determinação de fósforo e lantanídeos por espectrometria de emissão em plasma por acoplamento indutivo.

As análises dos complexos de európio, neodímio, lantânio e térbio foram realizadas no laboratório do Instituto de Química da USP (Espectrômetro Spectro)

Foram pesadas massas de complexos para produzir soluções de 50 mL com concentrações de fósforo e metal na faixa de 40 à 50 ppm. Foram dissolvidas com aproximadamente 6mL de ácido nítrico concentrado sob ligeiro aquecimento.

As soluções para a curva padrão foram preparados à partir dos sesquióxidos correspondentes recém calcinados à 900°C. Foram dissolvidos sob aquecimento com ácido nítrico concentrado utilizando-se quantidades um pouco acima das estequiométricas. Inicialmente eram preparados soluções estoque de modo que as concentrações estivessem ao redor de 800 ppm. Foram tituladas com EDTA utilizando o método já descrito. Alíquotas destas soluções foram medidas com bureta para o preparo de 4 soluções de 50 mL com concentrações entre 10 e 100 ppm. Em cada solução, eram adicionados cerca de 6 mL de ácido nítrico concentrado.

As soluções da curva padrão de fósforo foram preparadas com dihidrogenofosfato de potássio, previamente seco à 80° por duas horas em estufa. Foi preparada uma solução estoque com aproximadamente 800 ppm em fósforo e acidificada com algumas gotas de ácido nítrico concentrado. A partir desta, quatro

soluções com concentrações entre 10 e 100 ppm foram preparadas do mesmo modo que o descrito acima.

Para o composto $Gd(DFF)_3$ e para os compostos binários Gd:Eu as solubilizações foram feitas por digestões com misturas de ácidos sulfúrico e perclórico, respectivamente, 6 e 1 mL para cada 0,05 g de amostra. As medidas foram feitas no espectrofotômetro de plasma do Instituto (Thermo Jarrel Ash, modelo Iris/AP Duo). O procedimento diferiu do anterior no tocante na faixa de concentrações dos analitos que para este equipamento eram exigidas estar entre 10 e 50 ppm. Também nas soluções das curvas padrões e nas soluções “branco” os ácidos sulfúrico e perclórico deveriam estar presentes.

2. Medidas de densidade

Utilizou-se o método de picnometria em hélio. Equipamento utilizado: Micromeritics Accupyc 1330.

3. Difractometria de Raios-X e proposição para os sistemas cristalinos, parâmetros de cela e índices de Miller

Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu, fendas 0,2/6,0mm, em porta amostra de vidro, na faixa de 2 a 70° com passos de 0,02 graus e tempo de aquisição de 1s. Equipamento utilizado: Siemens Kristalloflex D5000.

Foi utilizado o programa Dicvol 91 que utiliza o método de tentativa e erro para propor o sistema cristalino, parâmetros da cela unitária e índices que correspondam às posições das difrações [Boultif e Louer, 91] . Este trabalho foi realizado em colaboração com o Prof. Dr. Petr Melnikov.

4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Foram obtidos espectros de 4000 a 500 cm^{-1} no espectrômetro Nicolet (FT 730) e, de 4000 à 400 cm^{-1} no espectrômetro Nicolet (Impact 400) em pastilhas de

KBr ou CsI ou com dispersões em fluorolube e de 600 a 150 cm^{-1} no espectrômetro Perkin Elmer (Spectrum 2000) em pastilhas de polietileno.

5. Espectroscopia vibracional Raman

Obtiveram-se espectros no espectrômetro de espalhamento Raman Microscope Raman Reninshaw, modelo 3000 do Instituto de Química da USP-SP sob orientação da Profa. Dra. Márcia Temperini. Foram utilizadas emissões lêsises de 632,8 e 514,0 nm.

6. Análises Térmicas - TG e DTA

Análises foram realizadas em cadinhos de alumina com velocidade de aquecimento de 20°C / min sob atmosfera dinâmica de ar sintético. (10 ml/ min) Equipamentos: i) termo balança Perkin Elmer TGS-2, para análise TG do ácido difenilfosfínico; ii) termo balança TA Instruments SDT 2960 para as análises TG e DTA dos difenilfosfinatos.

Análises dos compostos binários Gd:Eu foram obtidas com razão de aquecimento de 10°C / min sob atmosfera dinâmica de argônio.

7. Espectroscopia de Absorção de raios X - EXAFS

Os sesquióxidos, usados como padrões foram previamente calcinados à 900°C por duas horas e os difenilfosfinatos tratados em pistola de Abderhalden à temperatura de 78 °C pelo mesmo período.

Para exposição aos raios X, as amostras foram depositadas sobre a membrana de PVDF. Foram trituradas em almofariz e homogeneizadas por peneiramento em malhas de 0,2 mm de nylon. Seguiam-se formações de

suspensões em etanol que por filtração à vácuo, produziam uma camada de cerca de 1mm de espessura sobre a membrana.

Foram pesadas quantidades de amostras necessárias para uma absorvância igual à 1. Eram calculadas pelo programa Galad, as densidade ideais (massa/área) do composto em estudo. Este programa leva em consideração a proporção e absorvância de elemento em cuja borda é obtido o espectro. Uma vez obtida a densidade, as massa a serem utilizadas eram calculadas em função da área da membrana.

Membrana utilizada: GV Durapore em PVDV, branca, lisa, de 0,22 μm de poro e 25 mm de diâmetro, da marca Millipore. Esta membrana faz parte de um kit de filtração com três peças de vidro onde ela é fixada.

Os espectros foram obtidos na faixa que se inicia um pouco antes da borda de absorção L_{III} e termina no início da borda L_{II} dos lantanídeos. Foram obtidos três espectros de cada amostra e padrão com passos de 2 eV e tempo de integração de 2s.

Os fundamentos teóricos e o tratamento de dados é descrito no item 8 do apêndice.

8. Espectroscopia de absorção na região UV- visível

As amostras foram trituradas em almofariz com Nujol ou Fluorolube até que se formassem dispersões de aspecto leitoso. Amostras em dispersões de Nujol foram colocadas em cubetas de quartzo de 1mm de caminho óptico, e dispersões em Fluorolube foram colocadas em janelas soltas de quartzo de 0,05 mm de caminho óptico. Dispersões de MgO foram utilizadas como referências.

Utilizou-se espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 14P.

Reagentes utilizados: MgO – Laboterápica S.A., Nujol - Schering Plogh S.A. Fluorolube - Oil LG –160 – Fisher Scientific Co.

9. Espectroscopia de Luminescência

9.1 Utilizando-se excitação por lâmpada de Xenônio ou l iser de argônio e criptônio

Para se obter espectros   temperatura ambiente as amostras foram colocadas em tubos de quartzo (1 ou 2 mm de diâmetro, com 40 mm de altura) ou em porta amostras de metal. O porta amostra é uma placa met lica com uma pequena cavidade (70 x 12 mm, com 2 mm de profundidade) pintada em preto fosco. Para espectros   temperatura de 77K as amostra eram colocadas no tubo de quartzo e este imerso em nitrogênio líquido dentro de um frasco de Dewar com janela de quartzo. O compartimento da amostra no espectrofluorímetro era mantido isento de umidade e CO₂ com fluxo de nitrogênio.

Utilizaram-se filtros de corte apropriados a cada situação colocados na entrada dos monocromadores de emissão. Fendas dos monocromadores são ajustadas de modo a combinar máxima resolução (pequenas aberturas) com intensidades de mínimas de 10³ cps. Emissões eram coletadas   22,5  do feixe incidente (*front face*). Geralmente, em medidas com amostras colocadas em tubos, eram utilizadas aberturas de 0,5 mm para monocromadores . Com amostras colocadas em porta amostras aberturas de 0,1mm eram suficientes.

Nos espectros de excitação as intensidades de emissão foram registradas simultaneamente às intensidades de luz que amostra é submetida - modo s&r (amostra & referência). Nos espectros de emissão as intensidades foram corrigidas quanto às variações com o comprimento de onda da sensibilidade do detector assim como às variações de eficiência das grades de difrac o utilizando curva de corre o que acompanha o programa do equipamento .

Foi utilizado o espectrofluorímetro Fluorolog Spex 212L, com lâmpada de Xenônio de 450W.

Para obter espectros de emissão na região do infravermelho do composto de Nd foi utilizado equipamento l iser de argônio e criptônio Carls Zeiss, ILM 120 do Instituto.

9.2 Utilizando-se excitação por radiação UV-vácuo em anel Síncroton

Foram obtidos espectros de emissão e excitação do composto de Eu e de alguns binários de Gd:Eu com excitação por radiação Síncroton na região do UV-vácuo no laboratório de luz Síncroton (LURE) da Université Paris-Sud, França, sob supervisão do Prof. Jean Claude Krupa e do pesquisador Dr. Vladimir Nikolaevich Makhov, do Instituto de Física Lebedev de Moscou.

As amostras foram fixadas em porta amostras de cobre dispersando-as em etanol que era posteriormente evaporado. O porta amostra foi colocado em posição vertical dentro de câmara em que foi feito vácuo de 10^{-9} mmHg. Os espectros de excitação foram corrigidos quanto a diferenças de intensidade de luz que atinge a amostra dividindo-os pelo espectro de salicilato de sódio. O salicilato de sódio é comumente utilizado em espectroscopia UVV porque possui rendimento quântico de emissão constante dentro da faixa estudada. Os espectros de emissão não têm correção quanto a sensibilidade do detector. O detector utilizado tem eficiência útil até 600 nm.

9.3 Utilizando-se excitação por lâser modulável

Os espectros de emissão e excitação do composto de Eu e de alguns binários de Gd:Eu com excitação por lâser foram obtidos à temperatura de 12K no laboratório de espectroscopia do Institut de Physique Nucléaire (IPN) pelo grupo de pesquisadores do Prof. Krupa .

Equipamento lâser de Nd:YAG Jobinyaon /Quantel com multiplicadores de frequência. Para excitação seletiva foi acoplado um lâser modulável de corante. Para a região de excitação de interesse (580 nm) utilizou-se o corante rodamina.

10. Cinética de Luminescência

As medidas do decaimento de intensidade de emissão, para cálculos de tempos de vida de estados excitados foram realizadas às temperaturas de 77 e 300 K para os compostos de európio e de térbio.

Utilizou-se fosforímetro SPEX modelo 1934 D acoplado ao espectrofluorímetro citado acima. Foi utilizada lâmpada de Xenônio de potência de 50W e duração de emissão (pulso) de 3 microsegundos.

11. Rendimento quântico de emissão

Rendimento quântico de emissão é definido pela relação entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. Foi utilizada uma adaptação do método descrito por Wrighton, [Wrighton et al., 74]. Neste método, é utilizado um espectrofluorímetro e a quantidade de fótons é proporcional à intensidade medida no detector. O número de fótons absorvidos é calculado por diferença de reflectância entre a amostra e um branco de reflexão, que é um composto que não possua absorção na faixa de interesse. Usou-se como branco, o sulfato de sódio.

12. Tentativa de preparação de monocristais por tratamento Solvotérmico

Para os cálculos de parâmetros espectroscópicos necessita-se conhecer as distâncias entre os lantanídeos e os átomos doadores dos ligantes, neste caso o oxigênio.

Constatou-se que os difenilfosfinatos são insolúveis em todas as classes de solventes em temperaturas e pressões ordinárias, fato que impossibilitava a obtenção de monocristais e a determinação estrutural.

Foi proposto, por isso, tentar a dissolução e posterior cristalização via método solvotérmico. Uma suspensão do complexo de európio em etanol foi selada em uma ampola de vidro Vycor e colocada dentro de uma autoclave. A autoclave foi colocada dentro de forno onde foi aquecida durante uma hora. Após o aquecimento, a autoclave foi deixada resfriar dentro do forno até que atingisse a temperatura ambiente (de 4 à 5 horas). Realizaram-se testes nas temperaturas: 100, 150 e 200°C.

13. Proposição de estrutura por cálculos de mecânica molecular

Devido a dificuldade de se produzir monocristais e com eles a determinação estrutural, decidiu-se propor uma "micro estrutura" ou seja a estrutura do poliedro de coordenação do lantanídeo utilizando método empírico de mecânica molecular [Allinger,77]. Para este propósito contamos com a colaboração do Prof. Dr. Sérgio R.A. Leite deste Instituto que realizou os cálculos.

Foi utilizado o programa Hyperchem 5.0, [Hypercube, 95] com o grupo de componentes (denominado campo de forças) Hyperchem MM⁺ [Bekert e Allinger, 82] que é extensão de MM2 e o procedimento Polack-Ribiere de procura de mínimos de energia, [Hypercube, 95].

Como dado de entrada foi usado a hipótese de coordenação através dos dois átomos de oxigênio formando um quelato. Nos, primeiros cálculos, foi utilizado o parâmetro distância Eu-O de energia mínima não específico para esta classe de composto. Posteriormente, nova proposição estrutural foi realizada com a informação de distância de equilíbrio Eu-O obtida experimentalmente pela técnica de EXAFS.

Este método é descrito com mais detalhes no item 9 do apêndice.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Rendimento da síntese e aspectos físicos dos compostos formados

Todos os compostos são pós brancos e insolúveis em todas as classes de solventes.

Na mistura reacional assim como também misturados com etanol formam suspensões que passam por papéis de filtros com menor porosidade disponíveis no laboratório (Whatman, nº 542).

Em ambos os métodos o rendimento é de cerca de 90% devido às perdas do produto que fica suspenso após a centrifugação.

2. Análise térmica

Na série é observado aproximadamente o mesmo padrão térmico do composto de európio, (figura 3) exceto para os compostos com gadolínio. Apresentam estabilidade até 400 °C e uma reação exotérmica na região de 650 °C. As decomposições dos compostos de lantânio e neodímio se completam por volta de 610 °C, enquanto os de térbio e európio à 900 °C ainda não completaram a decomposição.

As perdas de massas (em %) de $\text{La}(\text{DFF})_3$, $\text{Nd}(\text{DFF})_3(\text{M})$, $\text{Eu}(\text{DFF})_3(\text{M})$ e $\text{Tb}(\text{DFF})_3$ são respectivamente: 56,18; 55,46; 53,05 e 53,06. Tais resultados não permitem associar os resíduos à compostos simples de fósforo e de lantanídeos, tais como óxidos e fosfatos.

Nos compostos de Gd:Eu1% (figura 4) e $\text{Gd}(\text{DFF})_3$ (não mostrado) há perda lenta de massa desde o início do aquecimento indicando que estes são higroscópicos.

O aumento do temperatura de início de decomposição dos difenilfosfinatos em relação ao ácido difenilfosfínico (figura 2) indica que o passo inicial da decomposição acontece nos ligações químicas do átomo de fósforo que são

afetadas na ionização e complexação. A curva termogravimétrica do ácido difenilfosfínico indicou o início de perda de massa por volta de 150°C, completando-se em 600 °C sem resíduo.

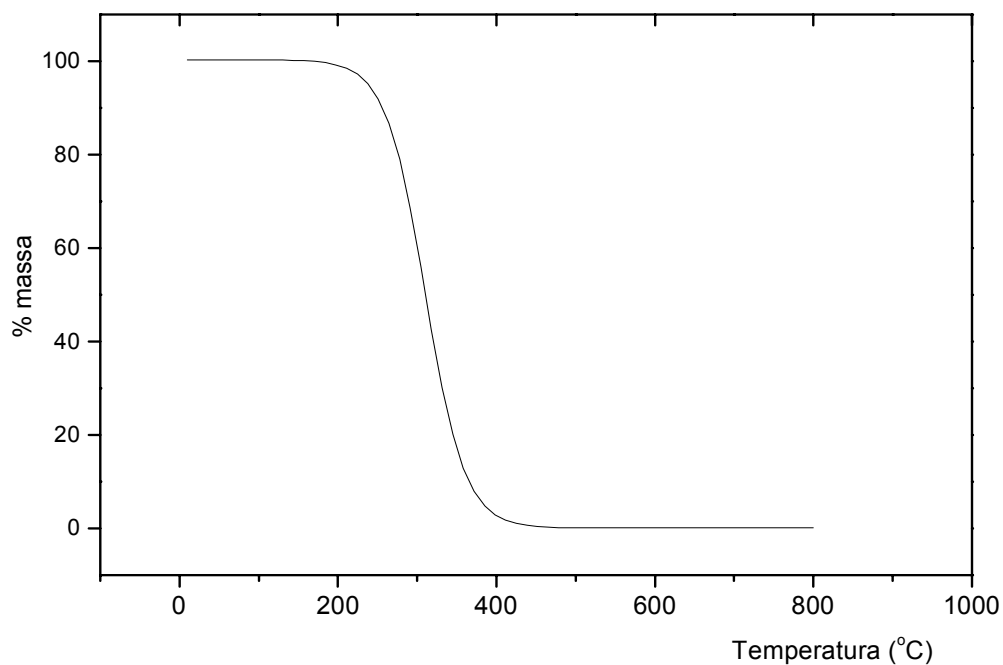


Figura 2. Curva termogravimétrica do ácido difenilfosfínico (HDFP), 20° C/ min, atmosfera de ar sintético

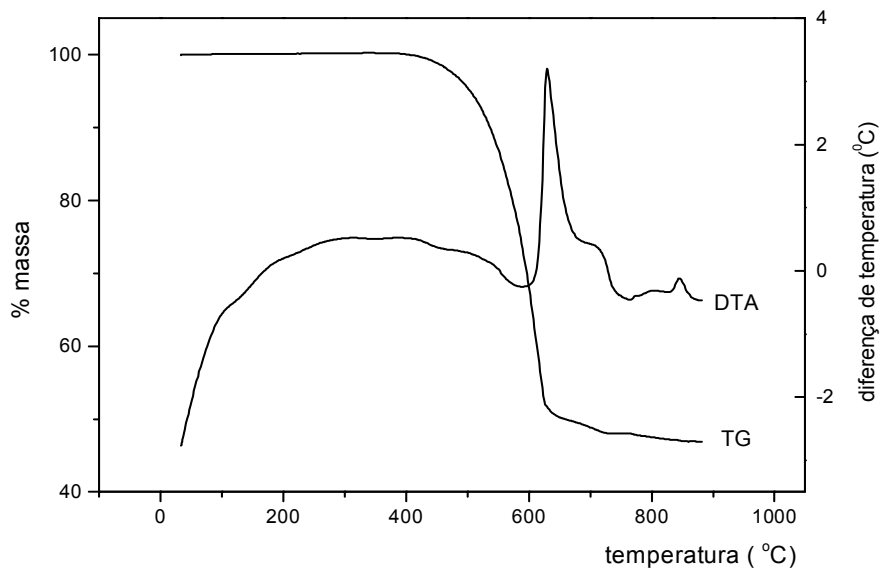


Figura 3. Curvas termogravimétrica e termodiferencial de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$, $20^\circ \text{C}/\text{min}$, atmosfera de ar sintético

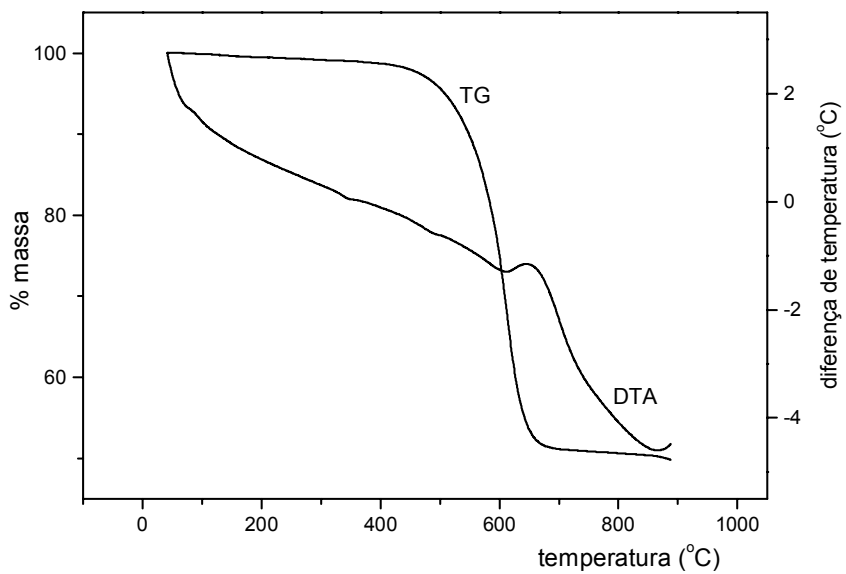


Figura 4. Curvas termogravimétrica e termodiferencial de $\text{Gd}:\text{Eu}1\%$, $10^\circ \text{C}/\text{min}$, em atmosfera de argônio

3. Análise Elementar

Os resultados apresentados na tabela 1 apontam para a composição $\text{Ln}(\text{DFF})_3$, mesmo para aqueles compostos preparados em meio aquoso (Nd-A e Eu-A).

Foram realizadas também análises de oxigênio nas amostras de $\text{Gd}(\text{DFF})_3$, Gd:Eu1% e Gd:Eu50%. As porcentagens encontradas, respectivamente, 2,26; 2,18 e 3,10 são muito menores que os valores calculados para a estequiometria $\text{Ln}(\text{DFF})_3$, que são aproximadamente 15%. A pirólise deve produzir compostos oxigenados estáveis diminuindo a quantidade de oxigênio liberado.

Tabela 1. Análises Elementares

%	CARBONO		HIDROGÊNIO		LANTANÍDEO I		LANTANÍDEO II		FÓSFORO	
	Obtido	Calculado	Obtido	Calculado	Obtido	Calculado	Obtido	Calculado	Obtido	Calculado
$\text{Ln}(\text{DFF})_3$										
Eu	53,35	53,81	3,72	3,78	20,3	18,9	--	--	13,2	11,6
Eu (A) ^a	53,84	52,62	3,67	3,93	19,3	18,9	--	--	12,9	11,6
Nd	54,47	54,38	3,76	3,80	21,4	18,1	--	--	9,54	11,7
Nd (A) ^a	54,32	53,18	3,69	3,96	-	-	--	--	-	-
La	54,94	54,70	3,81	3,83	17,7	17,6	--	--	9,91	11,8
Tb	53,35	53,38	3,77	3,73	20,9	19,6	--	--	13,9	11,5
Gd	52,56	53,46	3,93	3,74	20,0	19,4	--	--	12,1	11,5
Gd:Eu1%	52,58	53,46	3,78	3,74	20,4	19,2	0,16	0,19	12,6	11,5
Gd:Eu5%	52,66	53,48	3,86	3,74	20,6	18,5	0,78	0,94	13,1	11,5
Gd:Eu10%	52,79	53,50	3,88	3,74	18,8	17,5	1,59	1,88	12,6	11,5
Gd:Eu15%	53,01	53,51	3,98	3,74	16,9	16,5	2,07	2,82	11,8	11,5
Gd:Eu20%	53,54	53,50	3,90	3,74	15,6	15,6	2,97	3,76	11,7	11,5
Gd:Eu50%	53,11	53,64	3,85	3,75	10,0	9,7	9,16	9,43	12,33	11,5

^a Ln(A) – preparados por via aquosa, os demais em meio metanólico.

porcentagens são calculadas para a fórmula $\text{Ln}(\text{DFF})_3$ exceto para Nd(A) e Eu(A) em que é usada $\text{Ln}(\text{DFF})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4. Difractometria de raios-X e proposição de parâmetros de cela unitária

Com algumas variações nas intensidades relativas, os difratogramas da série têm o mesmo padrão observado no difratograma do composto $\text{Ln}(\text{DFF})_3$ (figura 5), indicando ser isoestrutural a série preparada. As distâncias interplanares coincidem com os difenilfosfinatos preparados por Dustan e Vicentini, embora os compostos preparados por eles fossem hidratados, [Dustan e Vicentini, 75].

Em todos os compostos, as difrações se ajustam ao sistema cristalino triclinico e possuem uma fórmula molecular por cela unitária. Os parâmetros de cela, distâncias interplanares, densidades, intensidades relativas e índices de Miller estão nas tabelas 2 à 7. Estas propostas foram depositadas no ICDD - International Centre for Diffraction Data.

Tabela 2. Parâmetros e ângulos de cela unitária e densidades dos pós

	Parâmetros			Ângulos			Densidades - g/cm^{-3}	
	a	b	c	α	β	γ	medida	calculada
$\text{La}(\text{DFF})_3$								
La	13,38	7,16	9,59	102,85	114,77	90,14	1,512	1,622
Nd	13,54	7,21	9,57	102,54	114,77	90,41	1,635	1,556
Eu	13,29	7,18	9,57	102,51	114,51	90,42	1,688	1,654
Gd	13,38	7,14	9,58	103,14	115,17	90,03	1,662	1,676
Tb	13,45	7,20	9,58	102,32	114,92	90,25	1,796	1,648

erros médios: parâmetros $\pm 0,003$; ângulos $\pm 0,02$ e densidades experimentais $\pm 0,006$

Foi utilizado como parâmetro de confiança para as proposições a diferença máxima de 0,05 Å entre as distâncias planares teóricas e experimentais e a condição de número inteiro de fórmulas por cela unitária dada pela relação abaixo, [Jenkins e Snyder, 96] .

$$V = \frac{Z \cdot W}{d \cdot A} \quad (1)$$

em que :

V é o volume da cela unitária

Z é o número de fórmulas na cela ,

W é o peso fórmula

densidade obtida - g/cm^3 e

A é o número de Avogrado

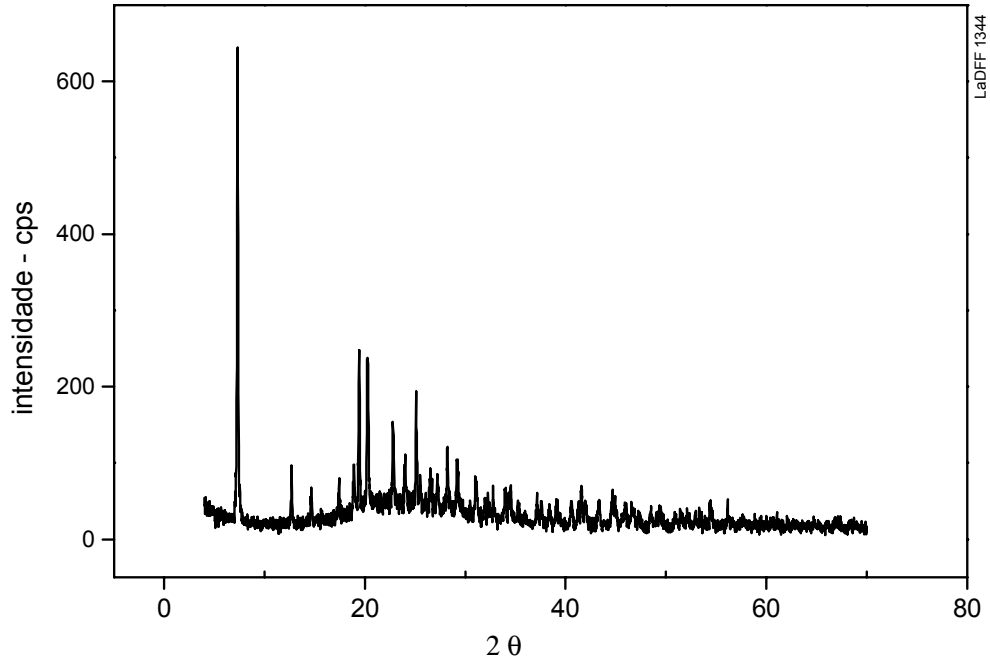


Figura 5. Difratoograma de raios-X de $\text{La}(\text{DFE})_3$

Tabela 3. La(DFF)₃

d - Å	I/I ₀	h k l
12,07	100	100
6,98	15	010
6,05	13	$\bar{1}\bar{1}1$
5,09	16	$\bar{1}11$
4,70	22	$\bar{1}02$
4,57	45	$\bar{2}11$
4,38	47	$\bar{1}\bar{1}2$
3,90	32	$\bar{2}\bar{1}1$
3,70	24	$\bar{3}11$
3,54	34	$0\bar{2}1$
3,36	21	$1\bar{2}1$
3,27	20	012
3,160	26	$\bar{1}\bar{2}2$
3,057	24	$\bar{1}\bar{1}3$
2,877	20	220
2,784	10	$\bar{3}20$
2,729	9	403
2,640	13	$\bar{5}01$
2,601	17	$\bar{2}\bar{2}3$
2,542	12	$\bar{2}22$
2,416	10	500
2,344	10	$1\bar{3}1$
2,301	11	$\bar{1}\bar{3}2$
2,223	12	$4\bar{2}1$
2,172	15	$0\bar{1}4$
2,090	11	$\bar{2}\bar{3}3$
2,026	15	222
1,977	12	213
1,947	12	303
1,921	11	330
1,876	10	231
1,845	10	$\bar{2}05$
1,753	6	$2\bar{2}4$
1,726	5	$5\bar{2}2$
1,684	12	521
1,608	6	$\bar{3}41$
1,579	5	431
1,384	7	050

Tabela 4. Nd(DFF)₃

d - Å	I/I ₀	h k l
12,17	100	100
7,00	11	010
6,06	7	$\bar{1}\bar{1}1$
5,07	8	$1\bar{1}1$
4,57	39	$\bar{2}11$
4,36	43	210
3,88	22	$\bar{3}02$
3,70	12	$\bar{3}10$
3,53	24	102
3,35	10	$1\bar{2}1$
3,264	9	120
3,151	16	$\bar{1}\bar{2}2$
3,049	16	400
2,873	12	$0\bar{1}3$
2,781	6	$\bar{3}\bar{2}1$
2,721	6	311
2,638	9	$\bar{2}13$
2,592	15	$\bar{3}13$
2,536	7	$\bar{5}11$
2,477	3	$3\bar{1}2$
2,418	6	022
2,379	7	$\bar{5}\bar{1}3$
2,337	6	$1\bar{3}0$
2,293	9	$\bar{4}22$
2,216	8	203
2,172	14	$\bar{5}21$
2,077	7	$\bar{5}\bar{2}1$
2,018	16	$\bar{3}\bar{3}3$
1,966	8	$4\bar{2}2$
1,940	10	$\bar{5}14$
1,870	5	-712
1,845	9	$\bar{3}\bar{3}4$
1,767	6	$4\bar{1}3$
1,747	5	040
1,719	4	$\bar{5}\bar{3}1$
1,678	9	$\bar{8}03$
1,624	4	$\bar{8}13$
1,594	3	$\bar{4}40$
1,5418	3	$0\bar{4}4$
1,4902	2	612
1,4721	2	$\bar{6}\bar{2}6$
1,4484	2	224

Tabela 5. Gd(DFF)₃

d - Å	I/I ₀	h k l
12,00	100	100
6,92	10	010
6,02	6	200
5,00	8	$\bar{1}$ 11
4,55	33	$\bar{2}$ 11
4,31	35	210
3,85	19	$\bar{3}$ 02
3,66	12	$\bar{3}$ 10
3,51	20	102
3,33	8	$\bar{4}$ 01
3,25	11	012
3,129	16	301
3,024	15	$\bar{2}$ $\bar{2}$ 2
2,857	15	0 $\bar{1}$ 3
2,755	5	$\bar{3}$ $\bar{2}$ 2
2,699	6	121
2,625	8	$\bar{2}$ 13
2,579	12	$\bar{3}$ 13
2,557	8	$\bar{1}$ 13
2,520	8	2 $\bar{2}$ 2
2,406	7	500
2,360	6	$\bar{3}$ $\bar{1}$ 4
2,276	8	0 $\bar{3}$ 2
2,203	9	2 $\bar{3}$ 1
2,163	13	0 $\bar{1}$ 4
2,060	6	$\bar{2}$ 14
2,006	14	600
1,950	11	1 $\bar{3}$ 3
1,927	12	$\bar{5}$ 14
1,908	8	330
1,857	7	231
1,835	6	032
1,754	7	$\bar{6}$ 23
1,719	8	700
1,705	5	$\bar{3}$ 15
1,661	7	$\bar{8}$ 03
1,608	10	$\bar{7}$ $\bar{1}$ 5
1,579	4	530
1,384	5	0 $\bar{5}$ 3

Tabela 6. Eu(DFF)₃

d - Å	I/I ₀	h k l
12,02	100	100
6,94	24	010
6,01	13	200
5,01	10	1 $\bar{1}$ 1
4,54	47	$\bar{2}$ 11
4,32	44	210
3,85	30	$\bar{3}$ 02
3,68	12	$\bar{3}$ 10
3,51	35	1 $\bar{1}$ 2
3,34	9	1 $\bar{2}$ 1
3,24	19	120
3,130	26	301
3,031	25	$\bar{4}$ 11
2,857	23	0 $\bar{1}$ 3
2,776	9	$\bar{3}$ 20
2,708	14	$\bar{4}$ 03
2,625	16	$\bar{5}$ 02
2,579	17	$\bar{1}$ 13
2,367	8	$\bar{4}$ $\bar{2}$ 1
2,329	7	1 $\bar{3}$ 0
2,283	11	0 $\bar{3}$ 2
2,207	10	$\bar{5}$ 13
2,161	15	$\bar{1}$ 31
2,131	7	$\bar{5}$ $\bar{2}$ 2
2,063	8	$\bar{3}$ $\bar{3}$ 1
2,006	11	600
1,957	13	1 $\bar{3}$ 3
1,928	6	5 $\bar{2}$ 1
1,909	4	$\bar{3}$ $\bar{1}$ 5
1,857	12	032
1,755	8	$\bar{7}$ $\bar{1}$ 1
1,753	6	2 $\bar{2}$ 4
1,670	10	$\bar{7}$ $\bar{2}$ 3
1,614	5	$\bar{7}$ 23
1,609	6	$\bar{4}$ 35
1,583	6	431

Tabela 7.Tb(DFF)₃

d - Å	I/I ₀	h k l	d - Å	I/I ₀	h k l
12,07	100	100	2,370	10	5 $\bar{1}$ 0
6,95	22	010	2,325	10	$\bar{3}$ 04
6,01	14	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	2,278	13	0 $\bar{3}$ 2
5,01	19	1 $\bar{1}$ 1	2,205	10	113
4,55	54	$\bar{2}$ 11	2,160	18	$\bar{5}$ 21
4,31	46	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2	2,060	13	$\bar{6}$ $\bar{1}$ 1
3,85	37	$\bar{3}$ 02	2,006	15	$\bar{6}$ $\bar{1}$ 3
3,68	23	$\bar{3}$ 10	1,951	13	$\bar{4}$ $\bar{3}$ 2
3,51	36	$\bar{2}$ 11	1,925	15	$\bar{6}$ $\bar{1}$ 4
3,33	9	1 $\bar{2}$ 1	1,853	13	$\bar{4}$ 05
3,31	9	211	1,834	12	322
3,243	24	$\bar{3}$ 12	1,667	13	512
3,125	30	$\bar{2}$ 03	1,606	12	304
3,028	23	$\bar{2}$ $\bar{2}$ 2			
2,855	22	0 $\bar{1}$ 3			
2,704	16	311			
2,628	17	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 3			
2,576	19	3 $\bar{2}$ 1			
2,519	12	$\bar{5}$ 11			
2,445	11	$\bar{4}$ $\bar{2}$ 2			
2,405	12	0 $\bar{3}$ 1			

5. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Grande quantidade de dados de espectros de infravermelho de compostos organo- fosforados foram resumidos por Thomas em 1974 [Thomas, 74].

Retiramos daquele trabalho faixas de absorções de algumas vibrações dos compostos de interesse deste trabalho; os ácidos fosfínicos e os ânions derivados, os fosfinatos.

1) Fortes absorções de estiramento da fosforila (P=O) aparecem em ácidos fosfínicos na região $1087-1205\text{ cm}^{-1}$. Embora escassas e confusas as atribuições das absorções de deformação angular em que participa a fosforila situam-se na faixa $500-349\text{ cm}^{-1}$.

2) Absorções de estiramento da ligação P-O simples estão na região $943-1010\text{ cm}^{-1}$.

3) Com a formação do sal, as ligações duplas e simples entre P e O tendem a se equalizar devido a ressonância e as absorções e se apresentam como dubletos de igual intensidade nas regiões: $1092-1199\text{ cm}^{-1}$, referentes aos estiramentos assimétricos O-P-O e $995-1091\text{ cm}^{-1}$ aos estiramentos simétricos. Deve-se ressaltar que existe opiniões divergentes da equalização, atribuindo à cada membro do dubleto os estiramentos das ligações P=O e P-O⁻. Contudo, nas determinações estruturais dos hipofosfitos de európio ou lantânio e de complexos de paládio ou zinco com difenilfosfinatos comprovam a primeira hipótese [Ionov et al., 73^a], [Ionov et al., 73^b] e [Jain e Butcher, 97]. Nestes compostos, as distâncias das ligações P-O são muito próximas.

4) Ligações O-H. No estado sólido e em soluções mais concentradas, as absorções da ligação O-H são perturbadas por ligações de hidrogênio intermoleculares, produzindo nos espectros bandas largas. São 5 absorções que aparecem em regiões bem definidas: as vibrações de deformação em $450-540$ e $917-1040\text{ cm}^{-1}$ e 3 na região de 1600 à 2900 cm^{-1} (referidas como bandas tipo "A,B,C"). As atribuições destas últimas 3 bandas, são polêmicas [Braunholtz et al. 59]. Braunholtz e colaboradores atribuem as duas primeiras (A e B, entre 1900 e 2900 cm^{-1}) como dois modos de estiramento mas apontam na literatura atribuições conflitantes para banda C que está entre $1600-1720\text{ cm}^{-1}$: "*são absorções de deformação com energia mais altas que as usuais*" contra qual se coloca "*são outras absorções de estiramento em surpreendente baixa frequência*". No trabalho de Claydon e Sheppard foi proposto que banda estiramento (fundamental) se estenderia de 1450 à 2900 cm^{-1} mas fosse cindida em 3 por ressonância de Fermi entre esta e duas segundas harmônicas de deformações O-H, [Claydon and

Sheppard, 69]. Em resumo é de consenso que as duas primeiras absorções, com ressonância de Fermi ou não, são de estiramento, enquanto a terceira (C) permanece em aberto.

5) Ligações P-C(Ph). Existem controvérsias quanto às energias de suas absorções e ausência na determinação dos modos de vibração. Praticamente não existem especificamente atribuições às energias de vibrações das ligações P-C. Thomas aponta associações ou correlações entre absorções e a presença do grupo P-Ph. São elas: banda única em $990-1010\text{ cm}^{-1}$ e multipletos em $487-550\text{ cm}^{-1}$.

As figuras 6 e 7 mostram os espectros vibracionais do ácido difenilfosfínico e do composto de neodímio. As atribuições foram baseadas na revisão de Thomas, e nos trabalhos de Sócrates e de Katzin, [Sócrates, 94] e [Katzin,78]. Foram adotados os símbolos usuais para os modos de vibrações: ν para estiramento e δ para deformação angular.

A banda larga de 1465 à 1876 cm^{-1} que desaparece no complexo (figura 6) deve-se às vibrações não definidas em que estejam envolvidas o grupo O-H (o componente C, discutido no trabalho de Braunholtz).

Em alguns trabalhos, como no livro de Bellamy, a banda centrada em 1435 cm^{-1} é atribuída erradamente à vibrações P-C, [Bellamy,75].

O desaparecimento das bandas atribuídas às vibrações em que estão envolvidos o grupo O-H indicam a ionização do ácido. Com a ausência destas fortes absorções puderam ser reveladas algumas fracas absorções fracas e características de anéis benzênicos: i) na região de 1600 à 2000 cm^{-1} os sobretons e as bandas de combinação com o padrão de anéis monossubstituídos; ii) de 1435 à 1465 cm^{-1} outros modos de vibração de estiramento das ligações C=C.

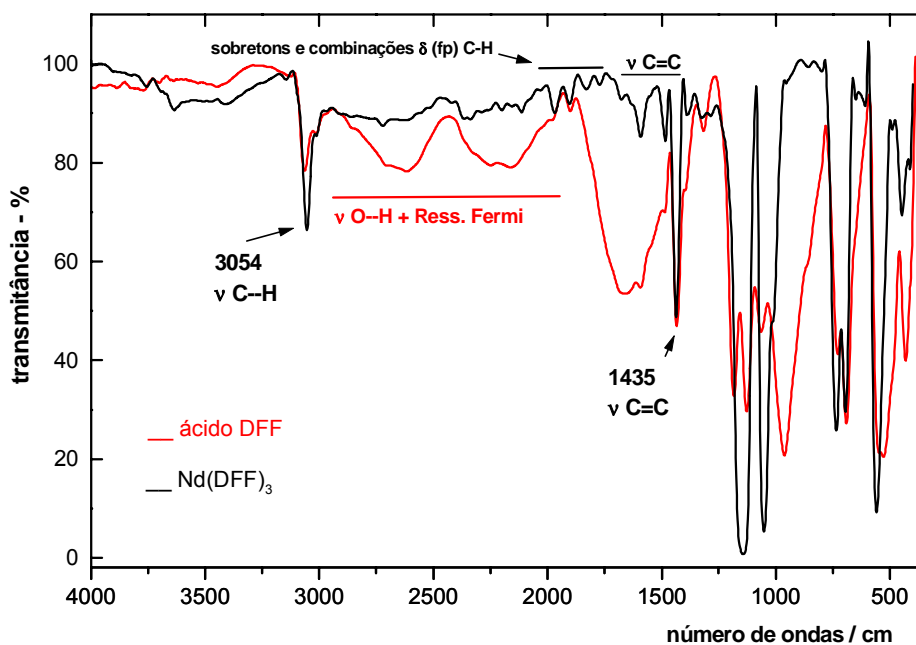


Figura 6. Espectros de infravermelho do ácido difenilfosfínico (HDFP) e do Nd(DFP)₃

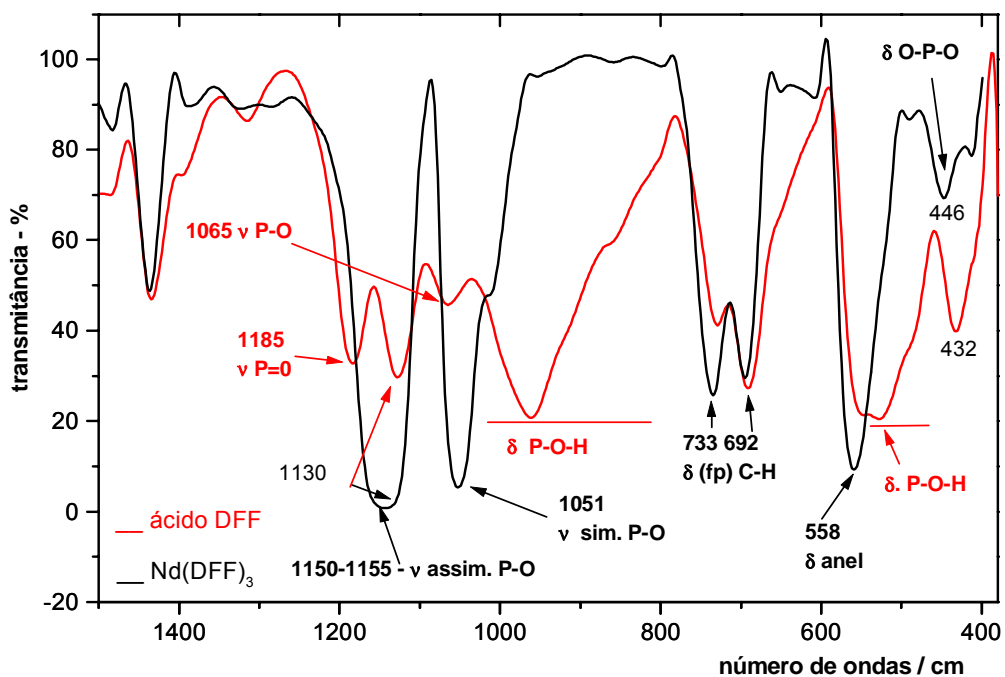


Figura 7. Destaque da região 1400-400 cm^{-1} dos espectros da figura 6

Na figura 7 observa-se o deslocamento da banda relativa ao estiramento da ligação P=O de 1185 cm^{-1} no ácido para algo entre 1150 e 1155 cm^{-1} no composto de neodímio indicando a complexação entre lantanídeo e difenilfosfinato.

A banda em 1130 cm^{-1} é atribuída imprecisamente por Katzin como P-Ph. Talvez seja algum modo de vibração do anel perturbado pela substituição pelo átomo de fósforo.

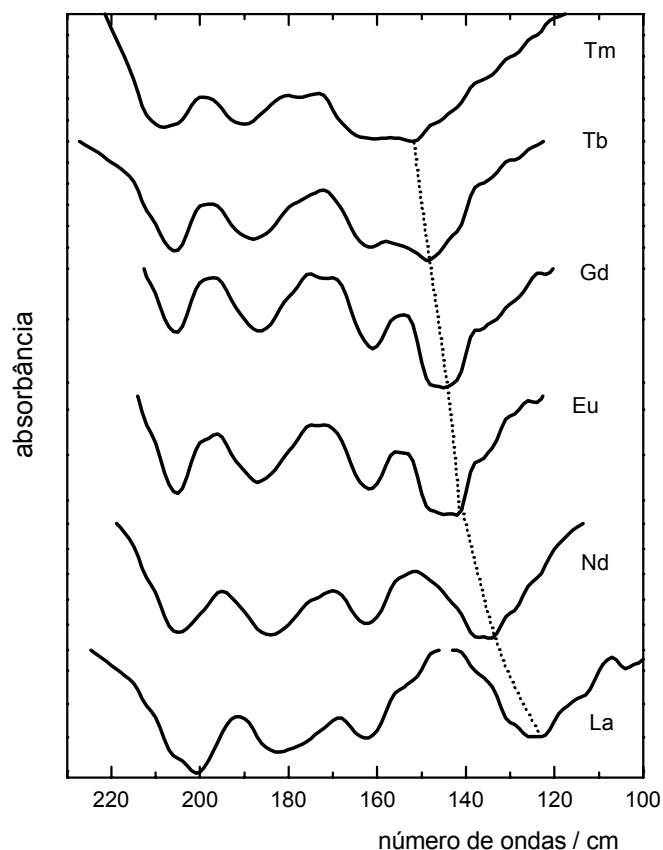


Figura 8. Espectros de infravermelho da série $\text{Ln}(\text{DFP})_3$ na região de $230\text{-}100\text{ cm}^{-1}$

A figura 8 mostra a região espectral de 100 à 230 cm^{-1} . A progressão de uma banda de absorção (de 120 à 148 cm^{-1}) do composto de La para o de Tm indica que estas são devidas à um modo vibracional da ligação Ln-O. Esta progressão é consistente com o modelo de oscilador harmônico em que a constante de força aumenta com a diminuição da raio iônico e supera o efeito de aumento da massa reduzida Ln-O. A massa reduzida tem pouca variação: de $4,88 \cdot 10^{-12}\text{ g}$ do par La/O para $4,93 \cdot 10^{-12}\text{ g}$ do par Tm/O.

Nota: o difenilfosfinato de túlio foi preparado e caracterizado por Fabiana Deróbio Oliveira em trabalho de iniciação científica que teve a orientação da Profa. Dra. Elizabeth B. Stucchi e foi acompanhado pelo autor desta tese, [Oliveira, 97]. A determinação da composição, os espectros de infravermelho e padrões de difração apresentam resultados similares aos demais apresentados dos difenilfosfinatos do presente trabalho.

6. Espectroscopia Vibracional Raman

Os deslocamentos de 462 e 558 cm^{-1} que aparecem com intensidades médias no espectro do $\text{Eu}(\text{DFF})_3$ e fracas nos compostos de Nd e La levaram a suspeita de fluorescência do Eu^{3+} e não espalhamentos Raman. Considerando a excitação utilizada - 632,8 nm (15.803 cm^{-1}) seriam: 1) $15.803 \text{ cm}^{-1} - 462 \text{ cm}^{-1} = 15.341 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde à 651 nm; 2) $15.803 \text{ cm}^{-1} - 558 \text{ cm}^{-1} = 15.245 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde à 655 nm. Poderiam ser transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ do Eu^{3+} que são observadas nos espectros de luminescência. Realizado novo espectro de Raman para o composto $\text{Eu}(\text{DFF})_3$ com laser de 514 nm estas bandas se deslocaram confirmando a suspeita de pequena contaminação com Eu^{3+} nos compostos de Nd e de La.

Na figura 11 é destacada a região de espalhamentos associados às vibrações das ligações P-O e do anel benzênico (997 cm^{-1}). A diminuição do número de linhas indica um aumento de simetria em torno do átomo de fósforo.

A obtenção de espectros Raman objetivou detectar vibrações da ligação Eu-O para tentar identificar transições vibrônicas nos espectros de luminescência. Os demais espectros Raman dos outros compostos ajudariam tais atribuições.

A complexidade do espectro do ácido difenilfosfínico não ionizado e a falta de referências na literatura dificultam atribuições seguras. Energias dos espalhamentos foram relacionados na tabela 8.

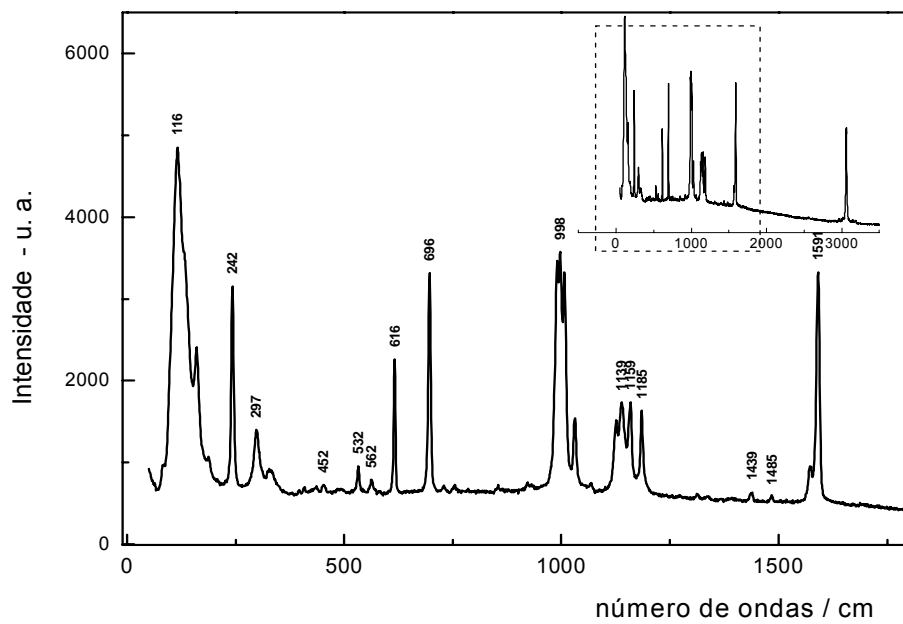


Figura 9. Espectro Raman do ácido difenilfosfínico

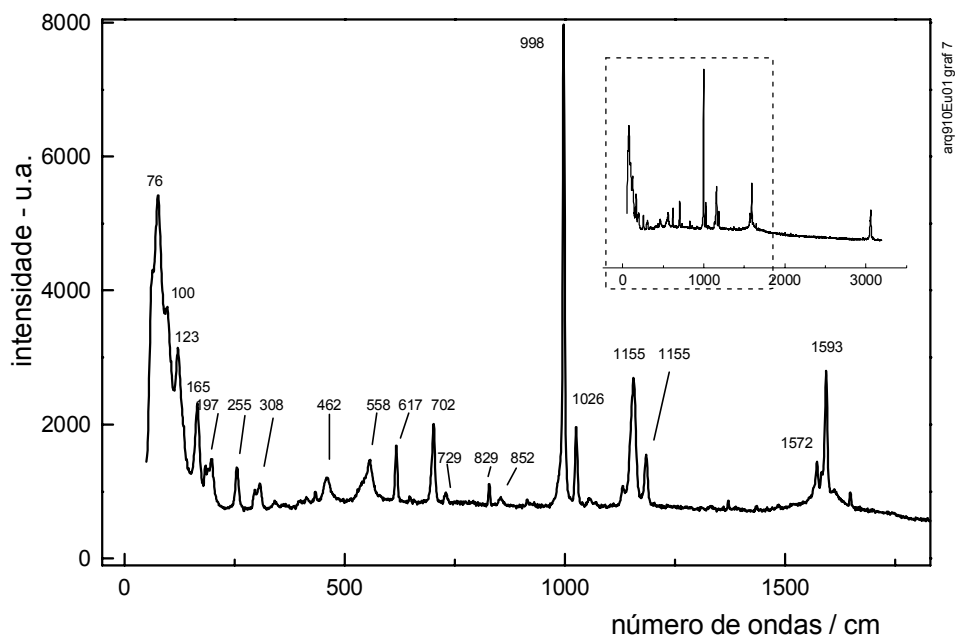


Figura 10. Espectro Raman do $\text{Eu}(\text{DFE})_3$

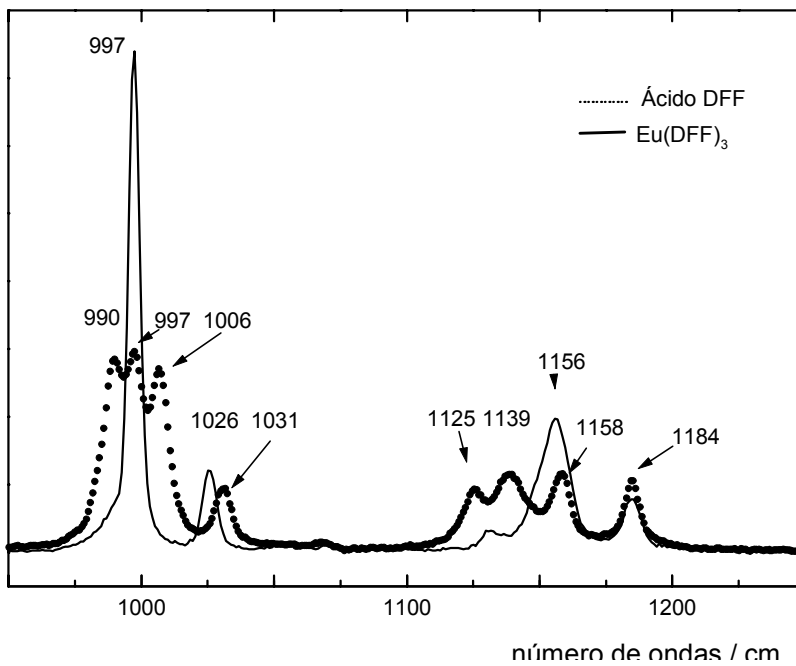


Figura 11. Espectros Raman na região $950\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ (detalhe das figuras 9 e 10)

Tabela 8. Deslocamentos Raman do Ácido DFF e dos difenilfosfinatos Ln(DFF)₃

Ácido	La	Nd	Eu	Tb	Atribuições
--	66 o	61	65	66	
--	75	76	76	77	
--	91	96	100	100	
116	119	121	123	124	
133 o	--	--	--	--	
160	161	164	165	168	
188 f	184f	183,187	184,	184	
--	194f	--	191	194	
--	--	196	199	200	
242	--	--	--	--	
--	255				
298	304	297,307	295,308	295,309f	
338		342,	342 mf	--	
396,409, 434,453 fracas	--	413,434, 456, fracas	434,458 fracas	---	
532 e 562	--	--	--	---	
615 e 696	619 e 701				
729,755, 854,922 fracas	729 f	729,828,854	729,829,852	829	
990	---	--	--	--	def. P-O-H
998	998				def. anel
1007	--	--	--	--	
1031	1025				
--	1047 mf	1050 f	1058 mf	1056 f	
1068	--	1068 mf	1068 mf	--	
1126	1131 o f				
1138	1140		--	--	estir. P-O
1158	1152	1154	1155	1160	
1185	1183				
1572	1571				
--	1583 o f				
1591	1592				
--	--	1649 f	1649f	1649 f	
3056 e 3062	3055 e 3060				estir. C-H
3066	--	--	--	3082	

Quadros em branco tem valores iguais ao La(DFF)₃ e com traços não existem

Simbologia f: f fraca, mf muito fraca, o ombro

7. Espectroscopia de Absorção de raios-X – EXAFS

Na figura 12 são mostrados os espectros de absorção de raios-X na borda L_{III} dos lantanídeos dos complexos e dos óxidos correspondentes. Destes espectros sem tratamento apenas a região até 100 eV após a borda de absorção, que é denominada região de XANES, poderia proporcionar alguma informação estrutural, o que não foi realizado neste trabalho - vide item 8 do Apêndice.

O módulo das Transformadas de Fourier (figura 14) mostram picos por volta de $1,9 \text{ \AA}^{-1}$ que são produzidos pelos retro-espalhamentos das primeiras esferas de coordenação compostas de átomos de oxigênio. As demais esferas de coordenação dos óxidos não podem ser utilizadas pois são compostas de átomos de oxigênio e de metais e possuem grande dispersão de distâncias.

Na figura 15 são mostrados as oscilações EXAFS das primeiras esferas de coordenação dos lantanídeos que foram produzidas pelas transformadas inversas na região de 1 \AA a $2,5 \text{ \AA}$ das funções-distribuição (figura 14). A composição entre oscilações de padrões e amostras informam sobre a qualidade dos ajustes.

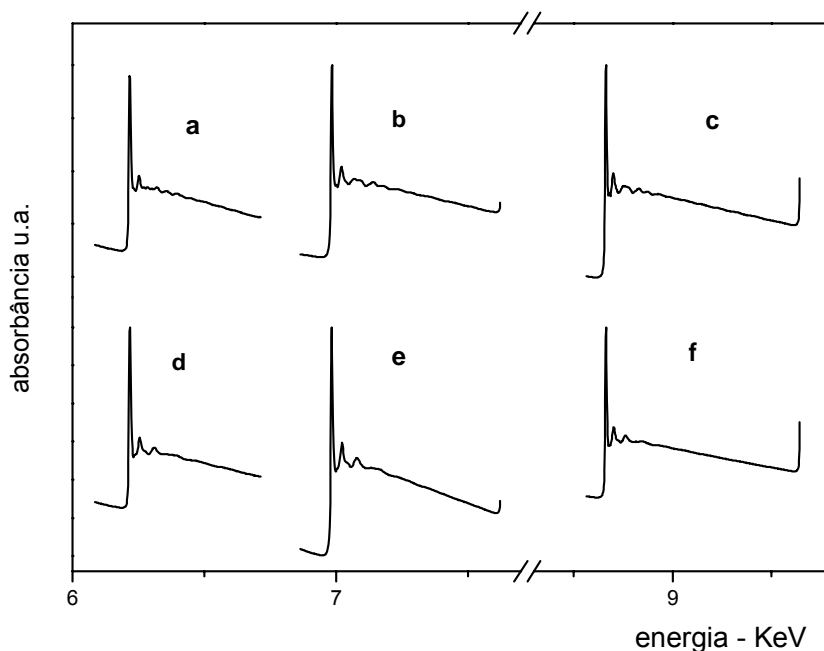


Figura 12. Espectros de absorção: a) Nd_2O_3 ; b) Eu_2O_3 ; c) Tm_2O_3 ; d) $\text{Nd}(\text{DFP})_3$; e) $\text{Eu}(\text{DFP})_3$ e f) $\text{Tm}(\text{DFP})_3$

Figura 13. Espectros EXAFS ($\chi(k)$)

de Ln_2O_3 (o o o) e $\text{Ln}(\text{DFF})_3$ (—) :

- a) compostos de Nd;
- b) compostos de Eu e
- c) compostos de Tm

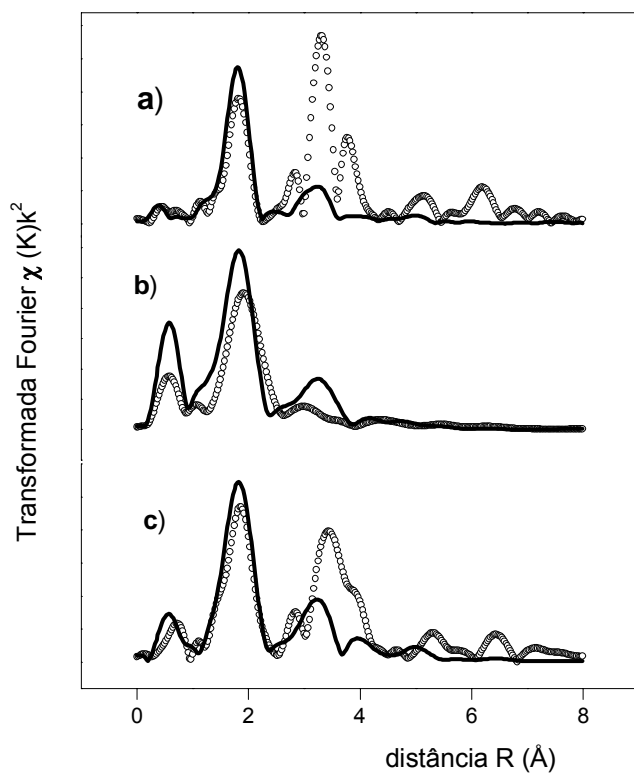
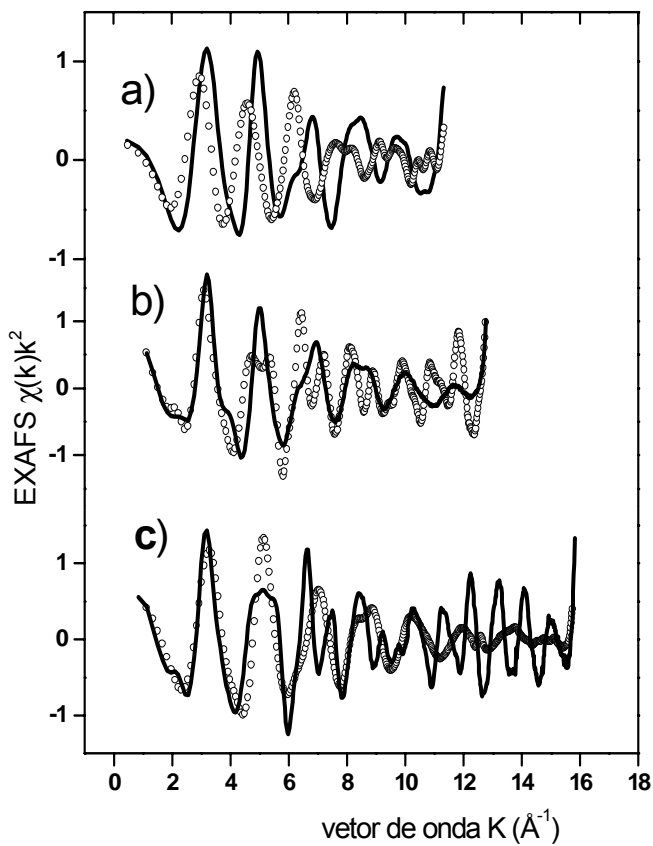


Figura 14. Função Distribuição pseudo radial (FT(R)) de Ln_2O_3 (o o o) e $\text{Ln}(\text{DFF})_3$ (—)

Figura 15 . Espectros EXAFS filtrados.
Experimental (—) e

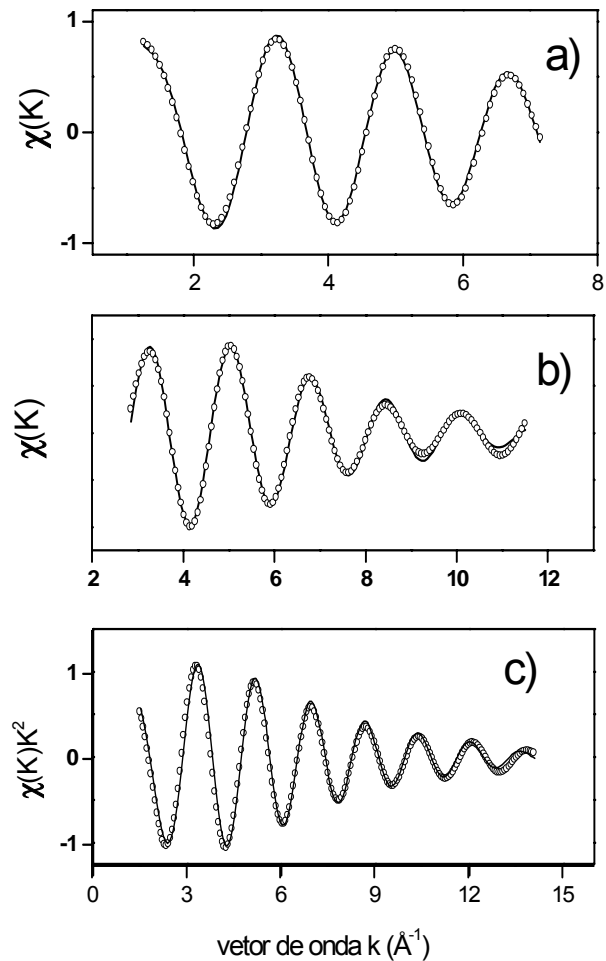


Tabela 9. Condições de tratamento

Composto	curva absorção atômica μ_0		Transf. Fourier		Transf. Fourier inversa	
	tipo função	limites curva (\AA^{-1})	janela de apodização	(n)	faixa (\AA^{-1})	1ª camada (\AA)
Eu ₂ O ₃	cubic spline (5)	1,190-12,763	Bessel 4	2	2,737-12,612	1,240-2,509
Eu(DFF) ₃	idem	idem	idem	2	2,814-11,550	1,130-2,400
Nd ₂ O ₃	cubic spline (5)	0,496-11,327	Bessel 4	2	1,058-11,006	1,280-2,638
Nd(DFF) ₃	idem	idem	idem	2	1,250-11,110	1,323-2,371
Tm ₂ O ₃	polinomial (5 ^o)	0,854-15,814	Bessel 4	3	1,454-15,674	1,270-2,248
Tm(DFF) ₃	idem	idem	idem	3	1,452-14,020	1,270-2,248

Tabela 10 Resultados de EXAFS

Amostra	Número de Coordenação	Distância Ln-O (Å)	$\Delta\sigma^2$
Nd(DFF) ₃	7,9±1,2	2,34±0,03	-0,0030
Eu(DFF) ₃	6,5±0,7	2,34±0,02	-0,0078
Tm(DFF) ₃	7,1±1,4	2,20±0,03	-0,0012

As distâncias Ln-O encontradas - 2,34 Å para os difenilfosfinatos de Eu e de Nd e 2,20 para o composto de Tm - estão dentro das faixas encontradas em complexos de ligantes que têm oxigênio como doador [Koppikar, et al., 78]. As diferenças estão em boa concordância com a variação dos raios atômicos dos lantanídeos (NC=6): 0,947, 0,983 e 0,880 Å, respectivamente para Nd³⁺, Eu³⁺ e Tm³⁺, [Greenwood e Earnshaw, 84].

Os números de coordenação estão com variação inesperada e inconsistentes com os resultados de análise elementar que apontam para hexacoordenação. Pelo volume dos ligantes, os números de coordenação não deveriam apresentar tamanha variação a menos que moléculas pequenas, água ou metanol, também fizessem parte da esfera de coordenação ou fossem introduzidas no preparo das suspensões para o preparo de medidas. Para o composto de Eu, esta hipótese pôde ser afastada através de medidas de luminescência: espectros de emissão e os tempos de vida realizados com suspensões em metanol hidratado não mostram diferenças com medidas realizadas com o pó, indicando que tais moléculas não entram na primeira esfera de coordenação. Para os demais, nada pode ser afirmado pois, ou não apresenta emissão, como o Tm(DFF)₃, ou apresenta-a muito fraca, como o Nd(DFF)₃.

É admitido que a técnica tem grande imprecisão para o número de coordenação (em média 15%), e é causada na transferência dos fatores de fase e amplitude (“princípio da transferênciabilidade”) entre os padrões e as amostras cuja estrutura está em análise. O conceito impreciso de “padrões semelhantes às amostras”, condição necessária a transferênciabilidade, tem levado a utilização de fases e amplitudes de pares absorvedor-espalhador calculadas por métodos de mecânica quântica (FEFF) [Rehr, 91] .

Valores negativos para as diferenças de σ^2 significam que as dispersões de distâncias são menores nos complexos quando comparadas com os óxidos utilizados como referências.

8. Espectroscopia eletrônica de absorção nas regiões ultravioleta e visível

Nas figuras 16 e 17 são observadas as absorções relativas às transições do estado singleto fundamental (S_0) para os estados singletos excitados (S_n). Os demais difenilfosfinatos analisados apresentam espectros semelhantes.

A manutenção da posição dos máximos de absorção e a pequena modificação nas intensidades entre os espectros do ácido e do complexo sugerem que os estados eletrônicos envolvidos sejam exclusivamente originários dos anéis benzênicos.

Devido a baixa absorvidade por esta técnica não foi possível detectar as absorções do íon Nd^{3+} no visível (por volta de 570 nm ou 17500 cm^{-1}) que são as transições hipersensíveis $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$.

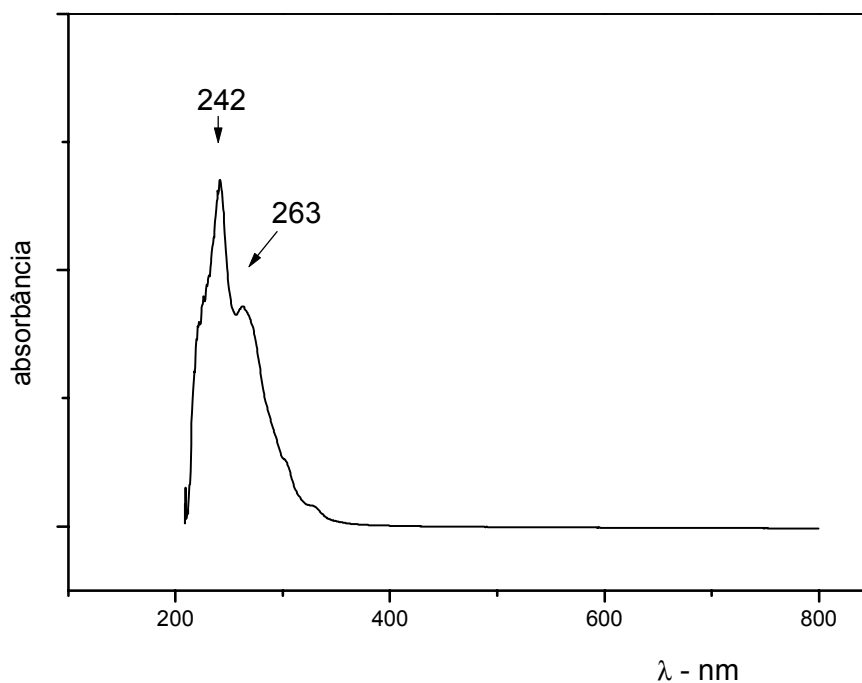


Figura 16. Espectro de absorção do ácido difenilfosfínico - HDFP

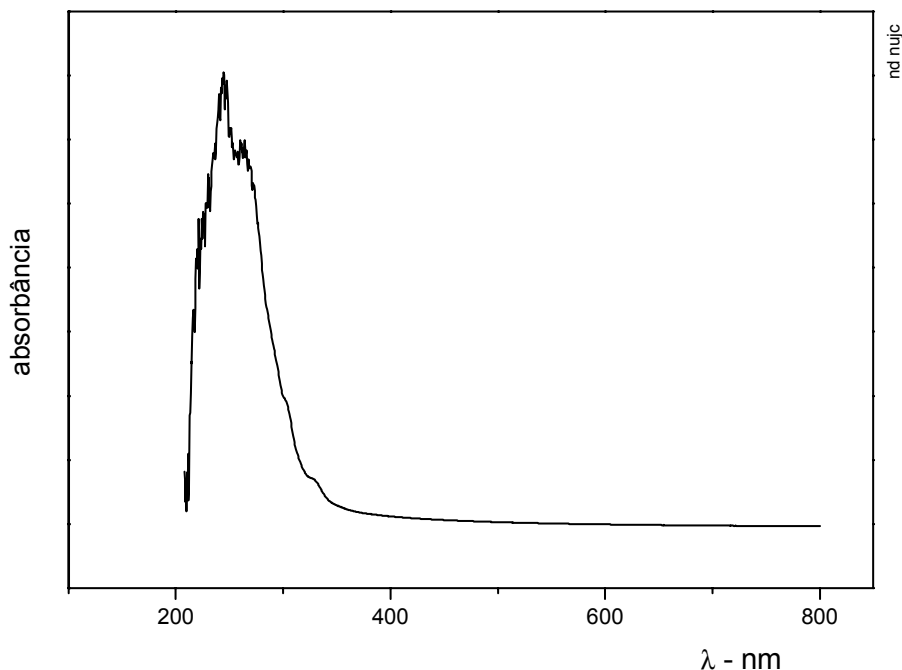


Figura 17. Espectro de absorção do Nd(DFF)₃

9. Espectroscopia de luminescência

9.1 Luminescência do ácido difenilfosfínico (HDFP), La(DFF)₃ e Gd(DFF)₃

Devido a maior sensibilidade da técnica de luminescência novos estados eletrônicos são revelados. São observados os efeitos provocados pela ionização e complexação nos estados eletrônicos da molécula de difenilfosfinato. Os estados emissores, provavelmente tripletos, são menos afetados que os estados que estão associados à absorção, os singletos.

Na obtenção dos espectros de emissões dos compostos La(DFF)₃ e Gd(DFF)₃ utilizando excitações em 273 e 243 nm, que são os respectivos máximos de excitação, eram reveladas emissões de európio e térbio. Com estas radiações excitantes as emissões do ligantes iguais para o composto de lantânio, enquanto que para o composto de gadolínio se obtém espectro de emissão similar àquele obtido quando se utiliza a excitação no VUV, 220 nm (figura 34, página 44).

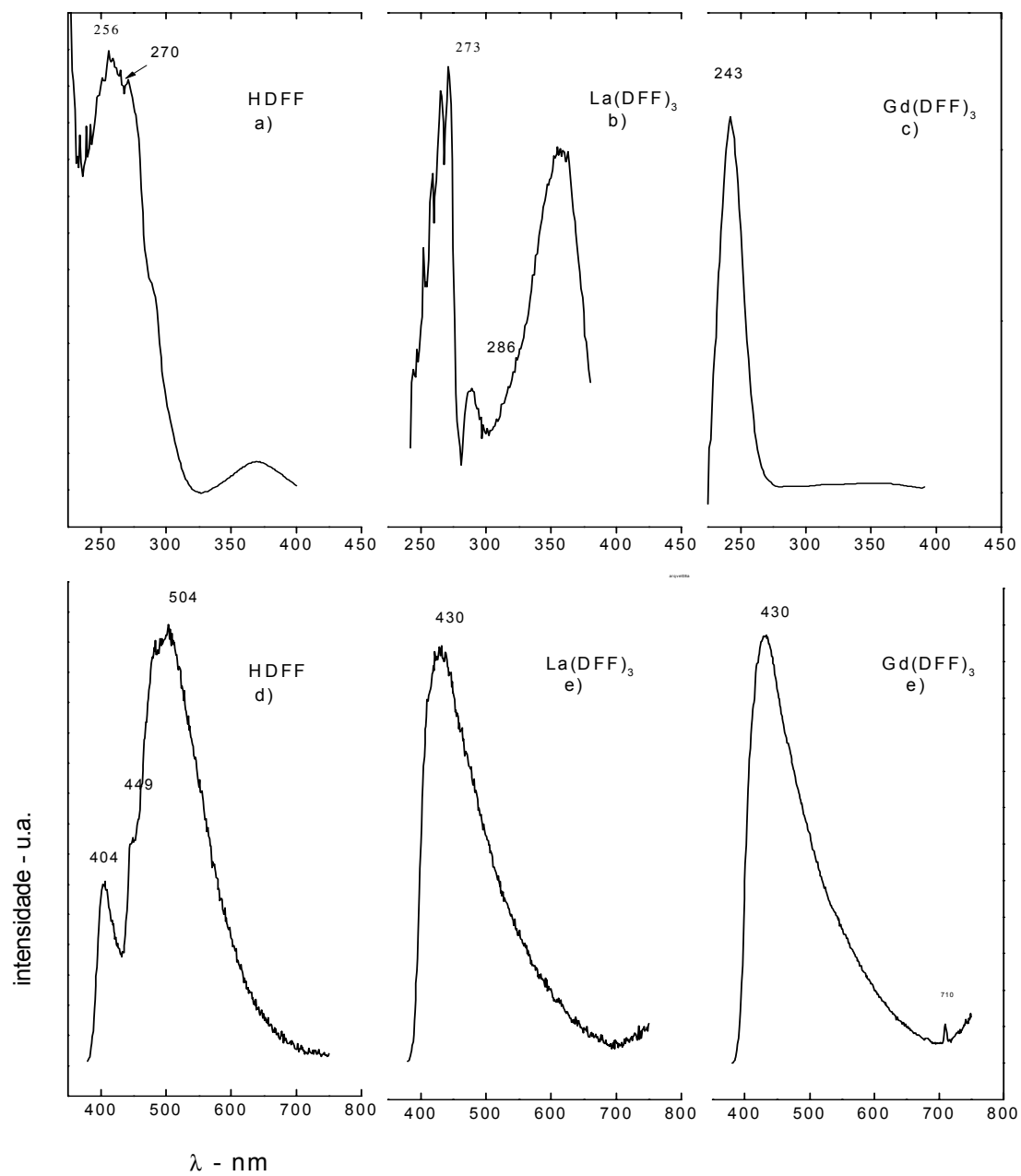


Figura 18. Acima: espectros de excitação corrigidos. 298 K. λ_{emiss} /filtros (nm) :
a) 500/450, b) 408/ 370, c) 450/399
Abaixo: espectros de emissão. 298 K. λ_{exc} /filtros: d) 293/370, e) 350/370, f) 355/370

9.2 Luminescência de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$

No espectro de excitação do composto de európio (figura 19), entre 280 e 350 nm as bandas de excitação do sistema conjugado anel aromático-fosforila e do íon európio se sobrepõem. Nos extremos, bandas centradas em 273 e à partir de 463 nm são exclusivas às absorções do ligante e do metal respectivamente. Quando o espectro de excitação é mostrado com a correção de intensidade (figura 20), tem-se a real proporção entre as intensidades de excitação: via população de níveis do metal e via níveis do ligante.

Nos espectros de excitação (figuras 21 e 22) está apresentada a região em que podem ser observadas transições vibrônicas e efeitos térmicos. Na figura 22, por volta de 440 nm duas transições têm diferenças de 1150 cm^{-1} com as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ localizadas por volta de 465 nm. Pode-se por isso propor que as primeiras sejam transições vibrônicas, ou seja, acoplamento das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ com a vibração de estiramento P-O (1150 cm^{-1}) ativa no espectro de infravermelho.

Ainda nas figuras 21 e 22, observa-se o efeito que a diminuição da temperatura provoca nas populações dos níveis de energia. À 77K níveis ${}^7\text{F}_1$ são despopulados quase que totalmente e as transições originadas destes desaparecem.

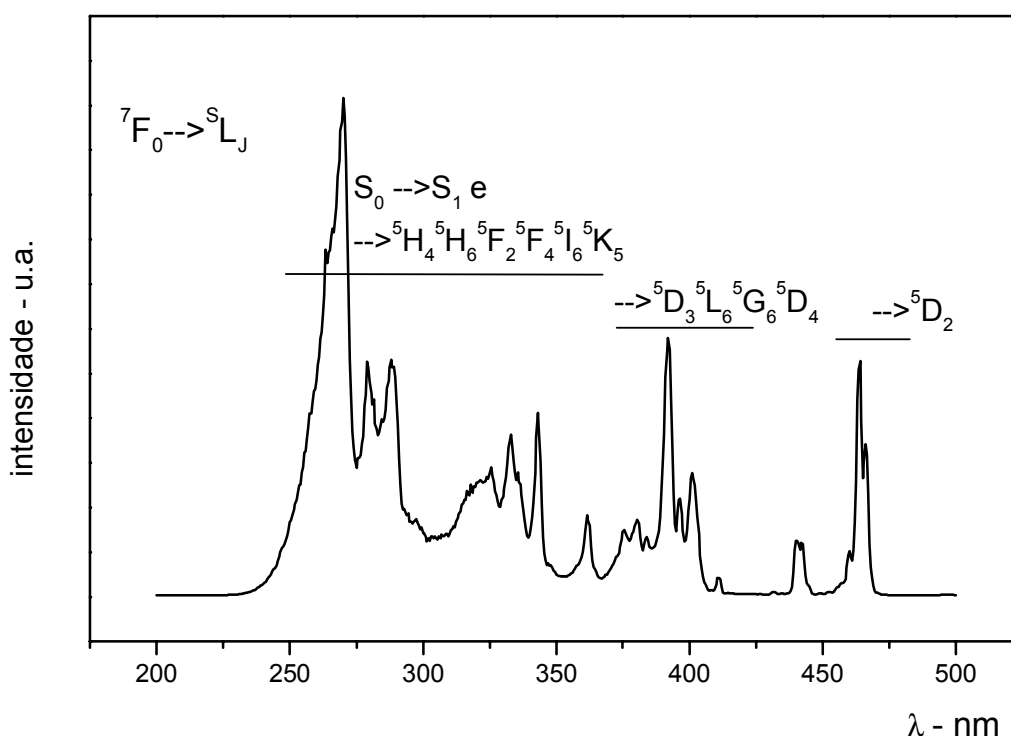


Figura 19. Espectro de Excitação de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$, 77K, $\lambda_{\text{emiss}} 593\text{nm}$

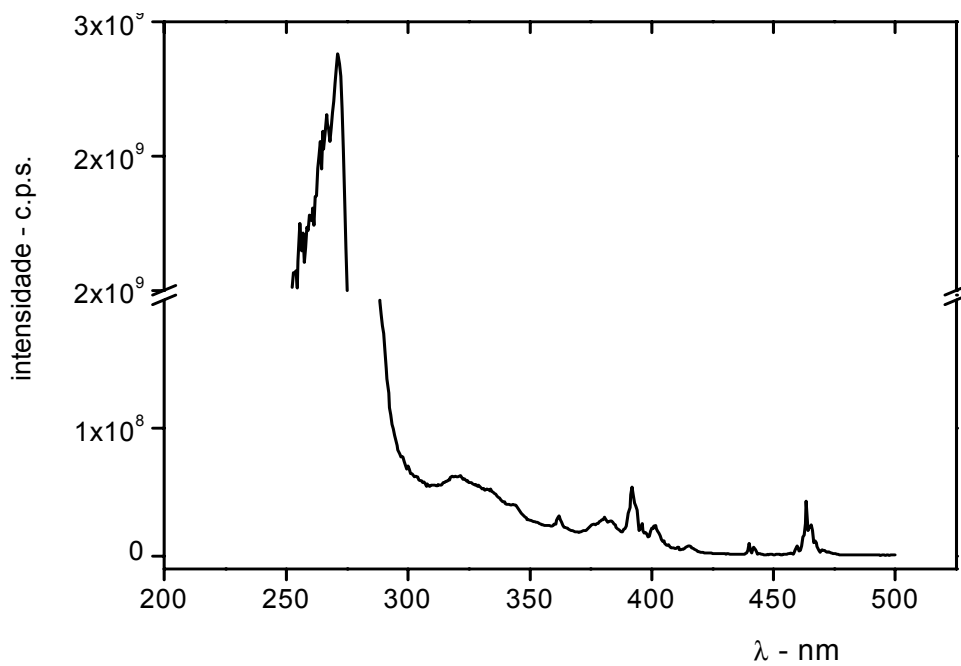


Figura 20. Espectro de excitação da figura 20, agora com correção do detector de referência.

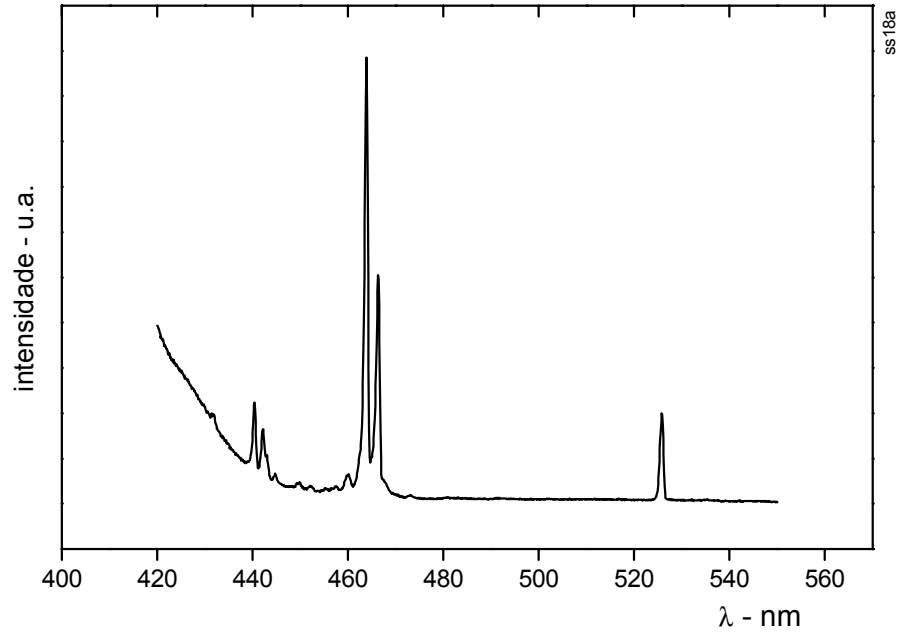


Figura 22. Espectro de Excitação de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$, 77K, $\lambda_{\text{emiss}} 593\text{nm}$

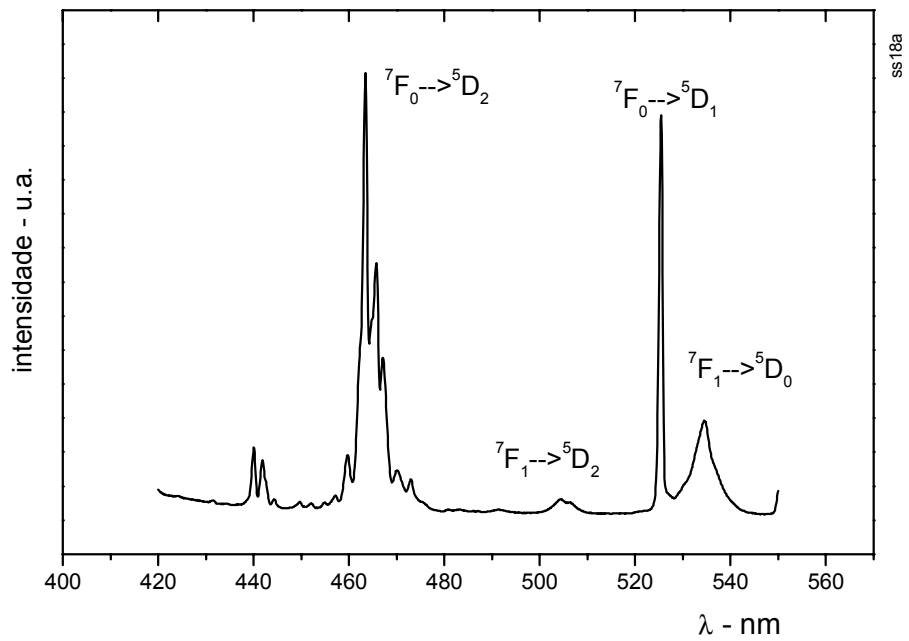
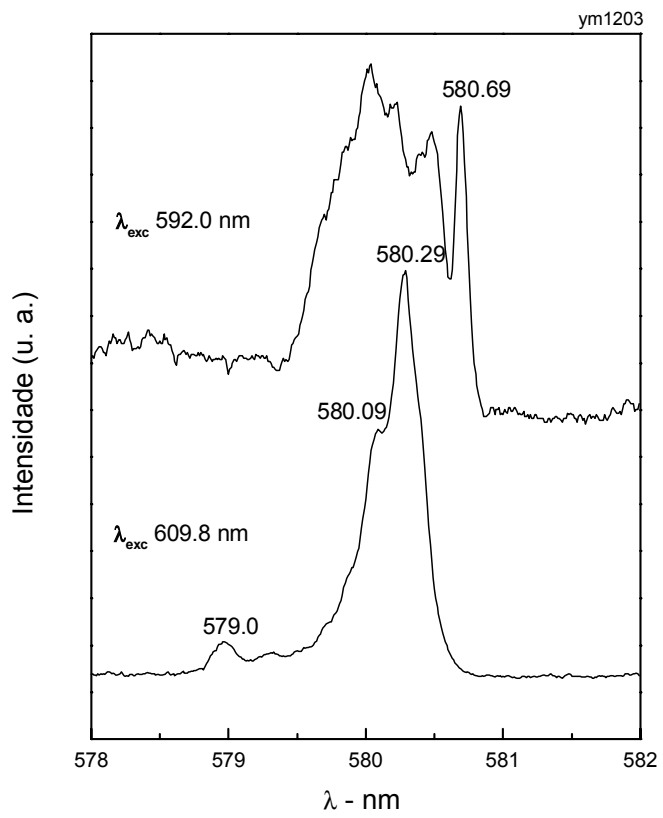


Figura 21. Espectro de Excitação de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$, 300K, $\lambda_{\text{emiss}} 593\text{nm}$

**Figura 23. Espectros de Excitação
Eu(DFF)₃, l iser, 12K**



Nos espectros de emissão (figuras 24 e 25) são observadas transições a partir do nível 5D_0 do íon Eu^{3+} . Na figura 26 é apresentada a região entre 500 e 580 nm em que ocorrem fracas emissões originárias dos níveis 5D_1 e 5D_2 . O baixo desdobramento das bandas indica uma alta simetria da vizinhança do íon lantanídeo.

Pelas intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é possível inferir que sítio de coordenação do európio possui um centro de inversão com uma pequena distorção.

A diminuição da temperatura diminui a intensidade de 0-2 em relação a 0-1. Talvez a existência de vibrações assimétricas O-Ln-O leve ao afastamento do centro de inversão, ativando a transição 0-2 que se faz por mecanismo de dipolo elétrico forçado. A diminuição da temperatura, ao restringir as amplitudes das vibrações restringe o afastamento do centro de inversão, diminuindo a intensidade.

Os espectros de excitação obtidos à temperatura de 12K, na região da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ (figura 23) e o de emissão com excitação nos níveis 5D_0 (figura

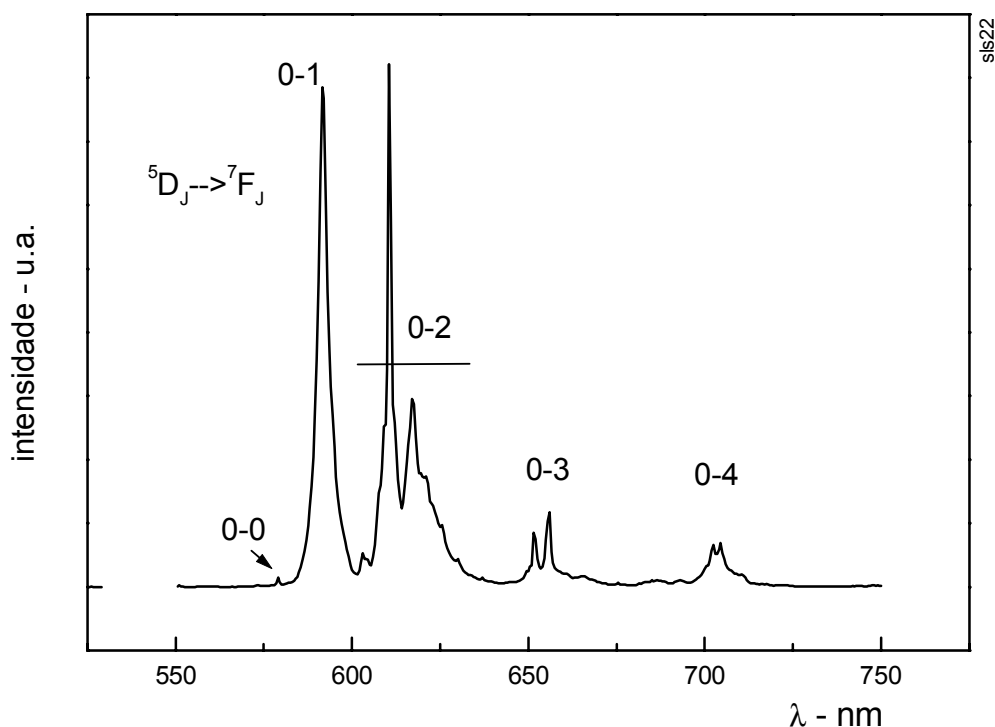


Figura 24. Espectro de emissão de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$, 300K, λ_{exc} 273 nm

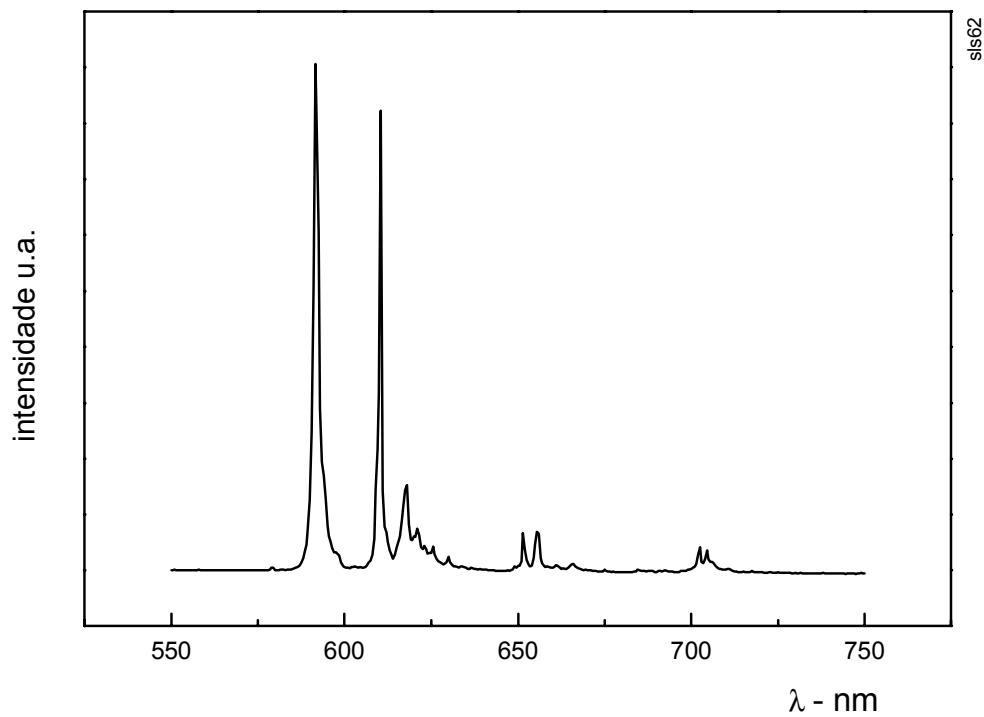


Figura 25. Espectro de emissão de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$, 77K, λ_{exc} 273 nm

27) sugerem a presença de vários sítios.

Na figura 28 além do decréscimo da transição 0-2, com o abaixamento de temperatura nota-se a intensificação da transição 0-0 via despopulação dos níveis acima de 7F_0 . Provavelmente também ocorra alguma alteração estrutural.

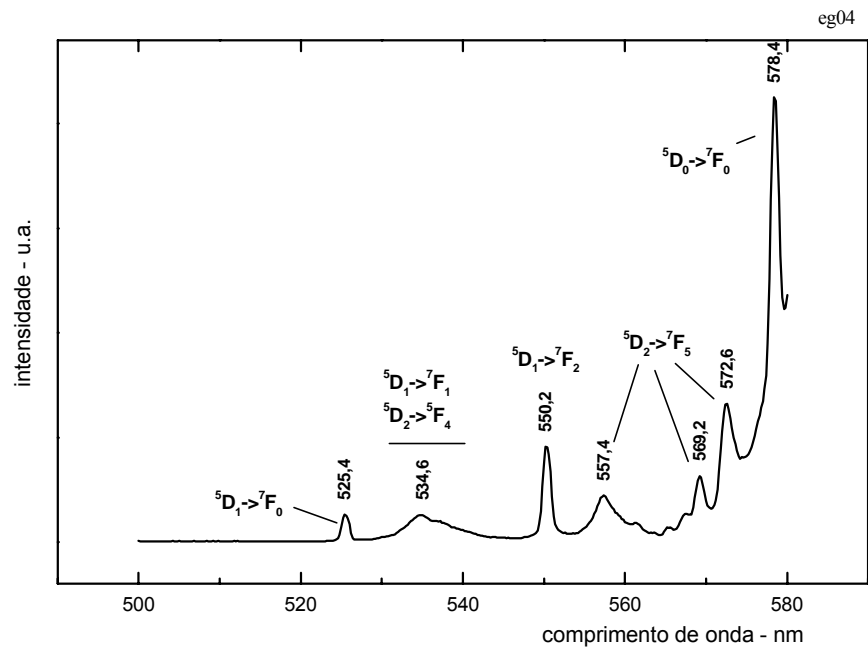


Figura 26. Espectros de emissão do $\text{Eu}(\text{DFP})_3$ entre 500 e 580 nm, 300K, λ_{exc} 273 nm

9.3 Luminescência dos compostos binários $Gd_n:Eu_{1-n}(DFF)_3$ (ou Gd:Eu X%)

Como já observado no composto de $Eu(DFF)_3$, a excitação nos compostos da série Gd:Eu é muito mais forte através dos ligantes. Espectros de excitação da figura 29 mostram o aumento das intensidades das excitações via ligante em relação à via níveis do metal com a diluição. Isto pode ser explicado através de transferência intermolecular de energia. Absorções em difenilfosfinatos coordenados ao Gd poderiam transferir a energia para ligantes coordenados ao Eu. Uma ilustração deste mecanismo é ilustrado na figura 30.

Figuras 31 e 32 mostram os espectros de emissão em com três radiações excitantes as quais atribuímos à : i) radiação de 273 nm popula os níveis dos ligantes , ii) radiação de 463 nm popula exclusivamente os níveis do íon Eu^{3+} , e iii) com 393 nm são populados níveis de ambos. Os diferentes espectros são emissões de Eu^{3+} em diferentes sítios que são preferencialmente excitados por energias diferentes.

Na figura 33 são observados decréscimos relativos das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ nos espectros resolvidos no tempo dos compostos Gd:Eu 50% e Gd:Eu 15% quando são utilizados diferentes atrasos após excitação. Não são detectadas diferenças entre os espectros do Gd:Eu 50% obtidos com excitação à 273 nm com diferentes atrasos. Nos espectros resolvidos no tempo do composto $Eu(DFF)_3$ não há modificações sob qualquer excitação utilizada. Nos espectros do composto Gd:Eu 1% este efeito de decréscimo das transições 0-2 é bem menor.

O estado emissor, ou uma família de estados, oriundos de geometrias que possuam centro de simetria (ou próximo à ela) tendo por conseqüência, transições 0-2 mais fracas, têm tempos de vida mais longos que os demais.

Na figura 34, é mostrada a evolução das intensidades de emissão (obtidas pela integração das áreas sob as bandas) com concentração de Eu^{3+} nas três diferentes radiações excitantes. Com as energias que excitam os níveis do íon emissor, (393 e 464 nm) a intensidade cresce linearmente com a concentração até 20% caindo em seguida (exceção para 393 nm/ Eu100%). Excitando exclusivamente os níveis de energia do ligante, a intensidade máxima é atingida em 15%. Estes são então os limites de concentração em que mecanismos de transferência de energia entre íons európio

começam a atuar ou se tornam mais fortes. Já descrito em literatura tal efeito é conhecido como extinção por concentração [Blasse e Grabmaier, 94].

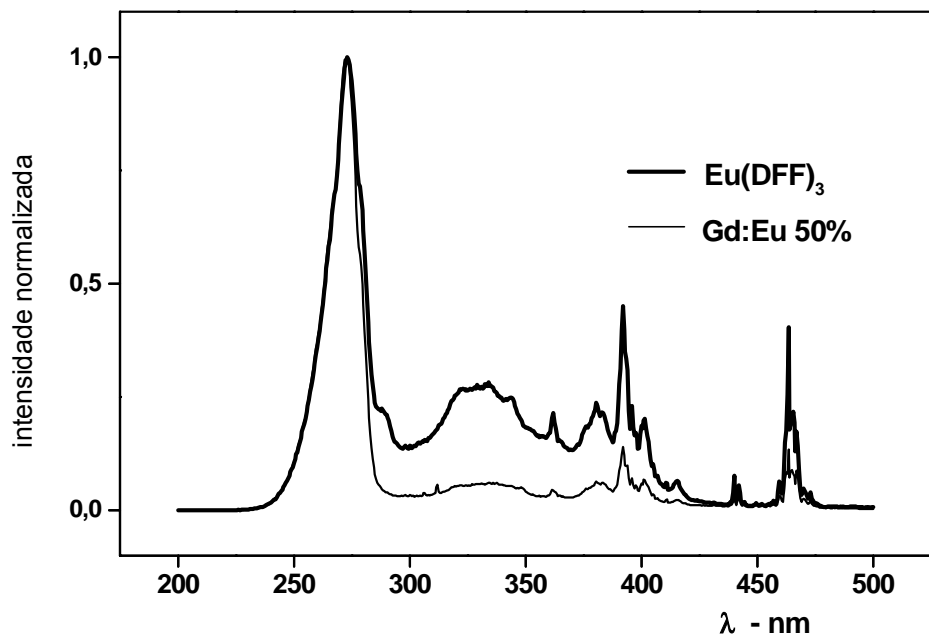


Figura 28. Espectros de Excitação de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$ e $\text{Gd:Eu}50\%$, 298K, λ emis 593 nm

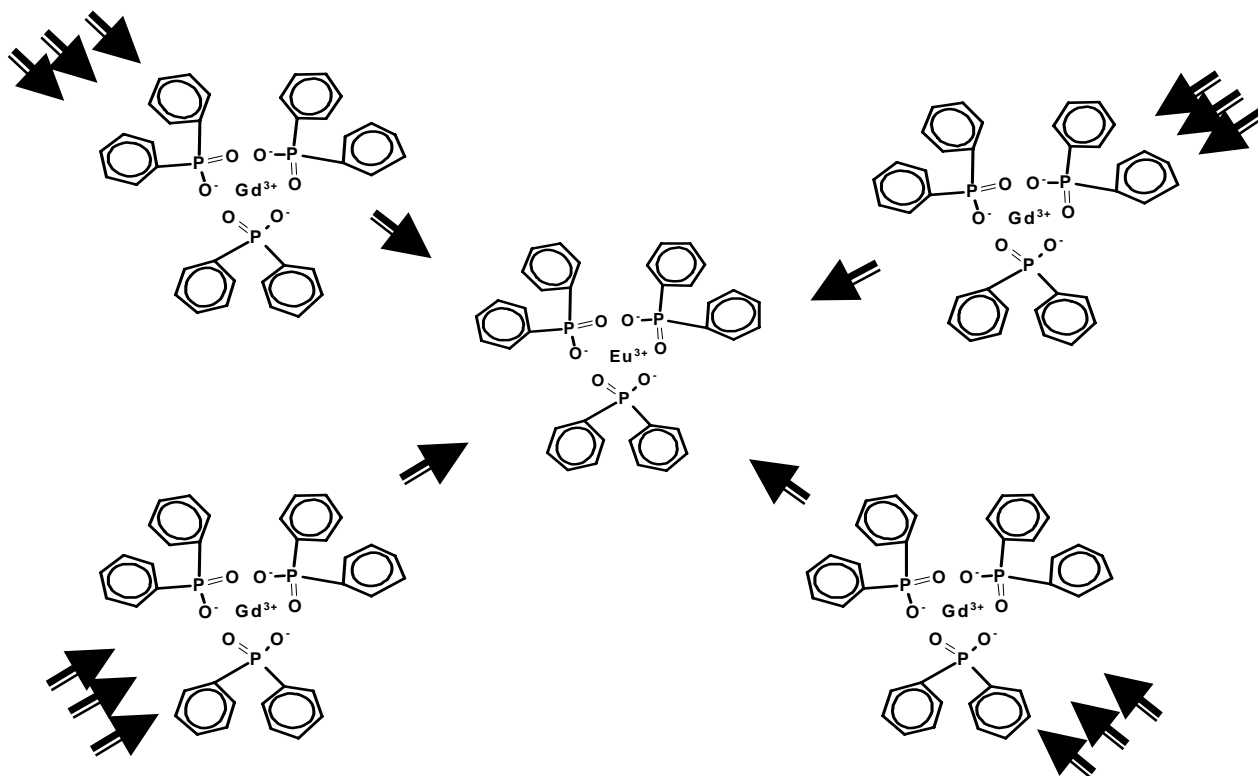


Figura 30. Esquema de transferência de energia entre ligantes

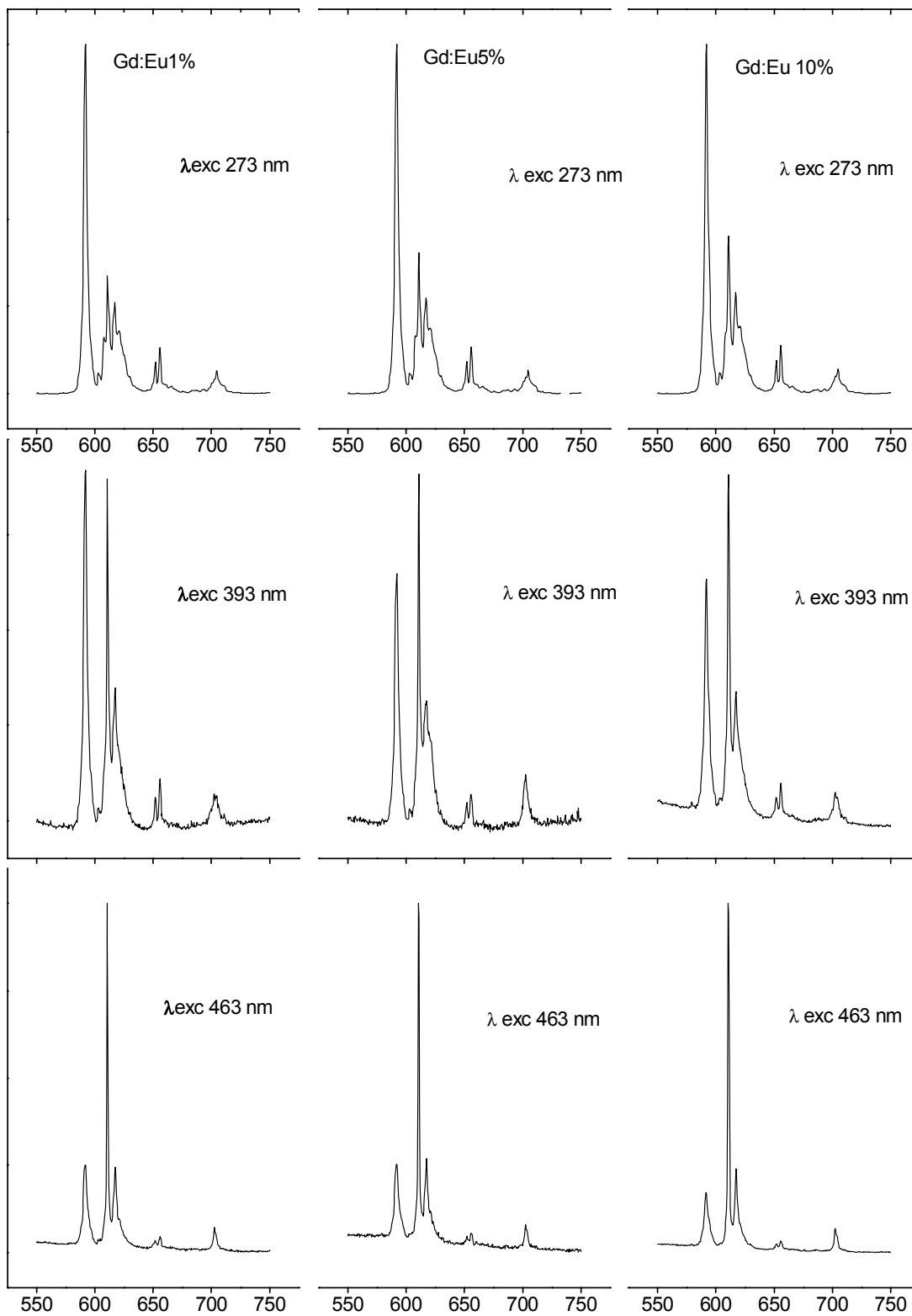


Figura 31. Espectros de emissão dos compostos binários, à 298K

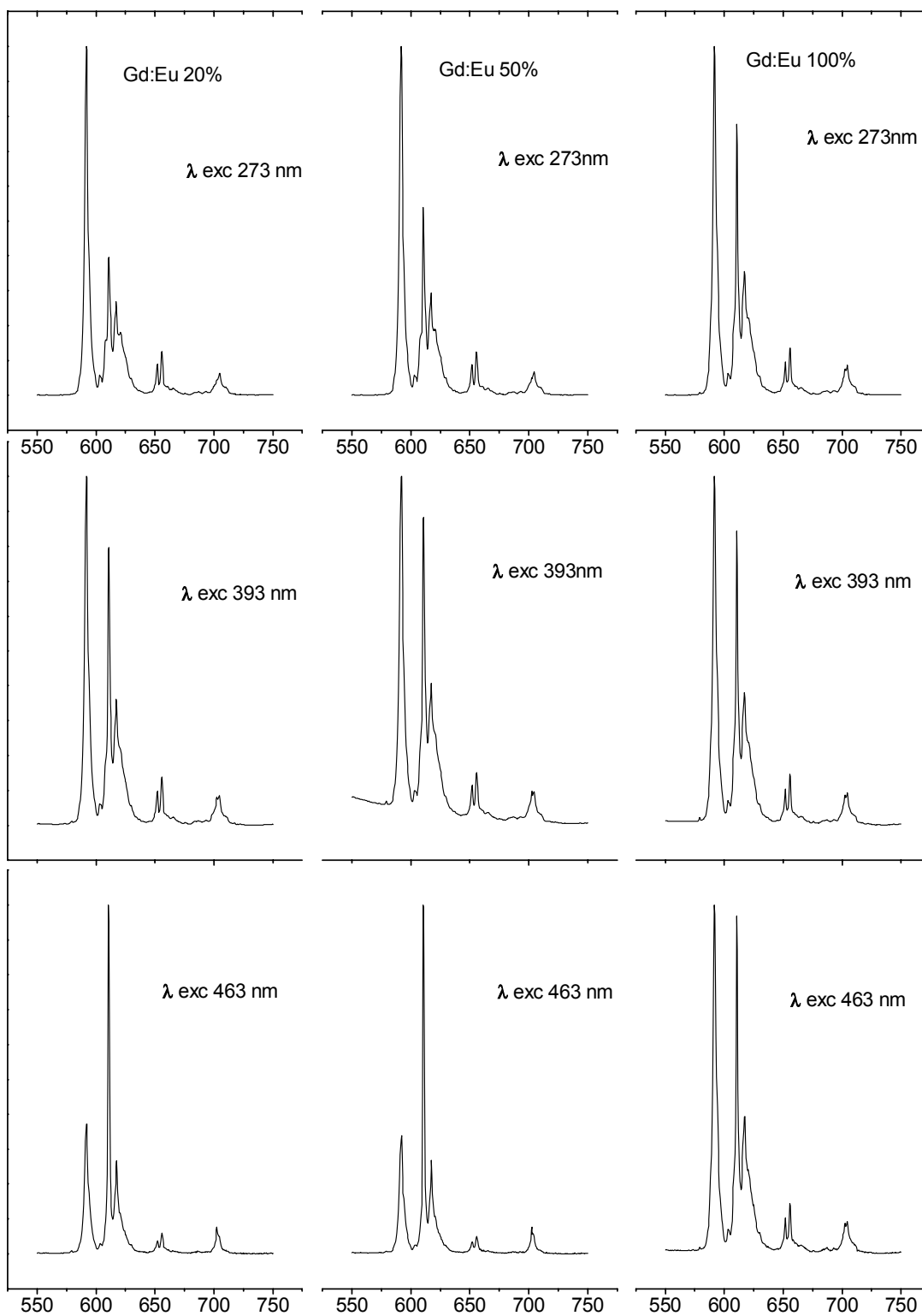


Figura 32. Espectros de emissão dos compostos binários, à 298K

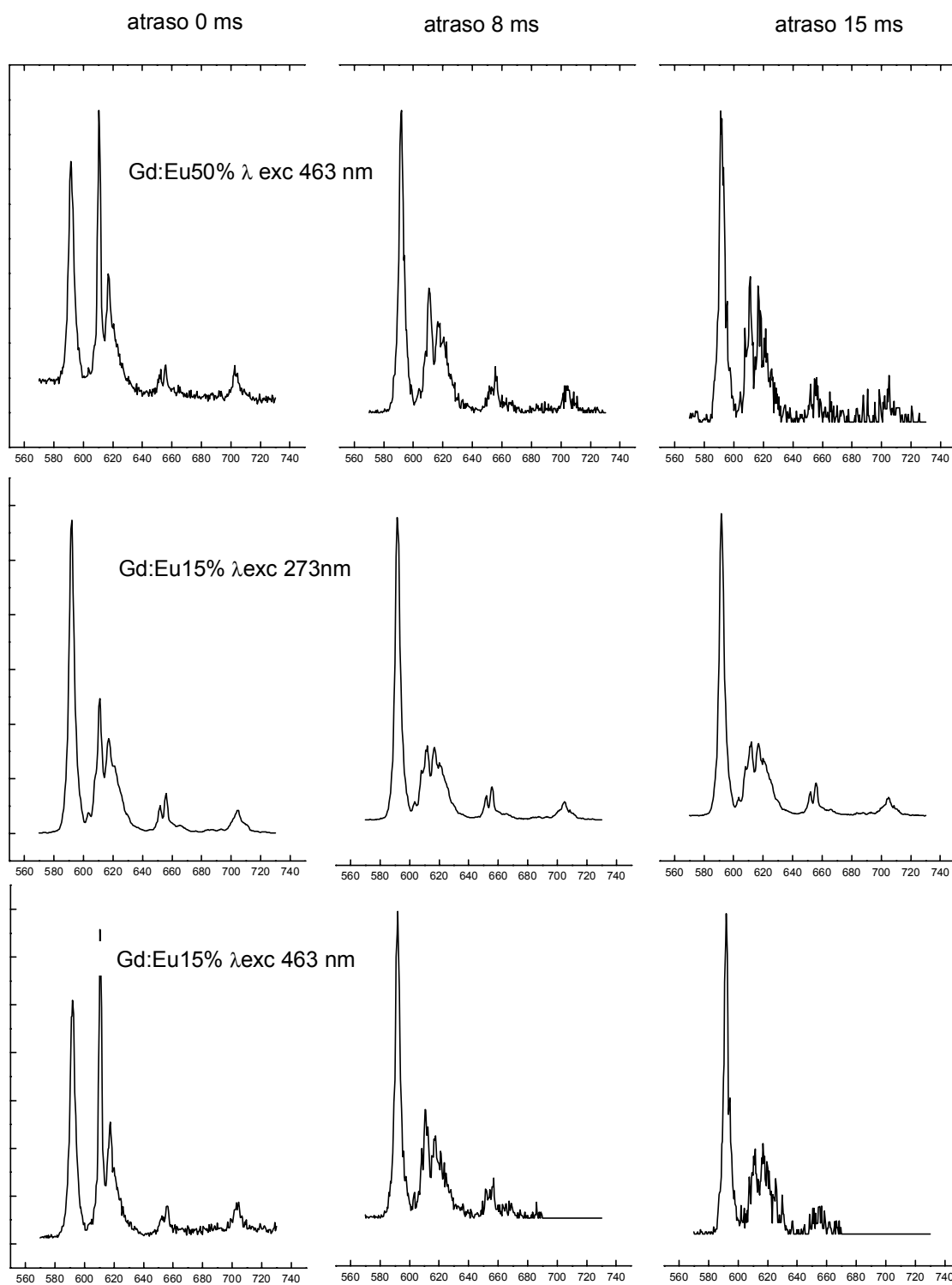
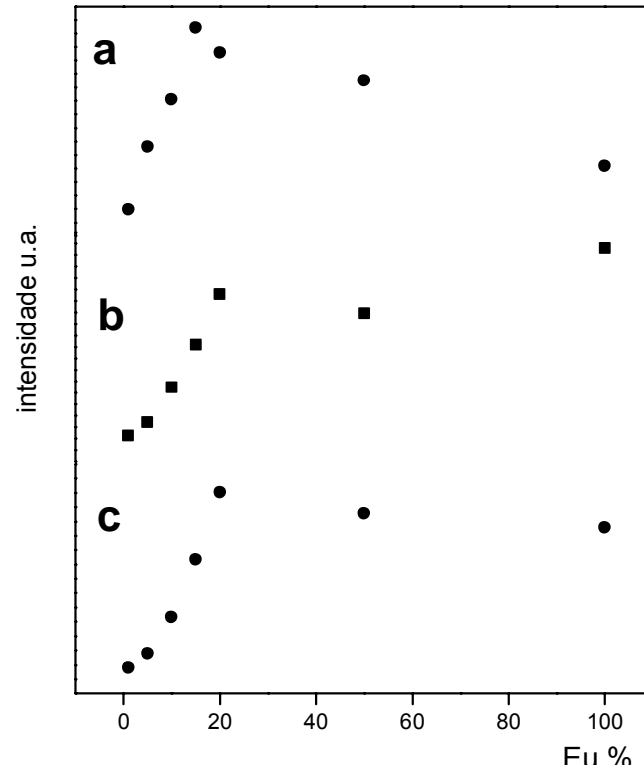


Figura 33. Espectros resolvidos no tempo de Gd:Eu 15% e Gd:Eu 50%

Figura 34. Evolução de intensidades de emissão com a dispersão de Eu^{3+} . Excitações em: a) 273, b) 393 e c) 463 nm



*

9.4 Luminescência com excitação no VUV (Ultra-violeta do vácuo)

Como observado anteriormente nos espectros obtidos com excitação sob excitação de lâmpada de xenônio (figura 34), as emissões se tornam mais fortes quando o európio se encontra disperso (figura 35). Podem ser considerados dois grupos de bandas com excitações até mais intensas que as obtidas em 273 nm que julgávamos ser um máximo. Consideramos que se trata, na verdade, de uma borda de uma banda. Por volta de 230 nm aparece outra borda (ausente com dispersão de 1%).

Os espectros de emissão, vistos na figura 36, não podem ser comparados com aqueles obtidos com lâmpada de Xe por que o monocromador de emissão tem baixa resolução e o detector utilizado tem eficiência útil até 600 nm. No entanto, servem para ilustrar que a emissão do ligante perturbado pelo gadolínio vai sendo perdida devido a transferência de energia a medida que vão sendo incorporados quantidades crescentes de európio. Espectros semelhantes são obtidos com excitações em 160 e 185 nm.

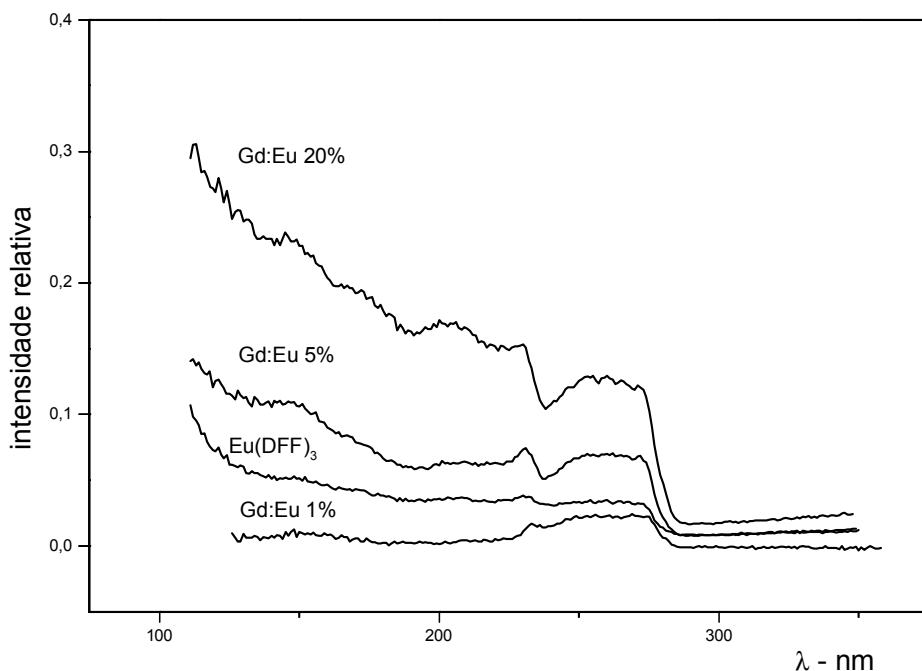
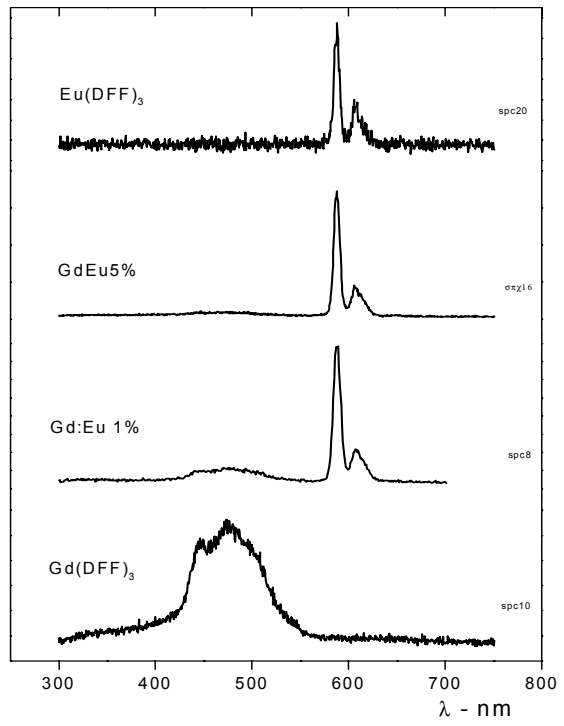


Figura 35. Espectros de excitação corrigidos com salicilato monitorados em 593 nm, 298K

Figura 36. Espectros de emissão
 λ_{exc} . 220 nm, 298K



9.5 Luminescência $Tb(DFF)_3$

Como observado no composto de európio, as excitações associadas às absorções do grupos fenil (de 240 à 300 nm) são mais intensas que as associadas ao próprio íon emissor em 376 nm (figura 37). Na emissão, o número

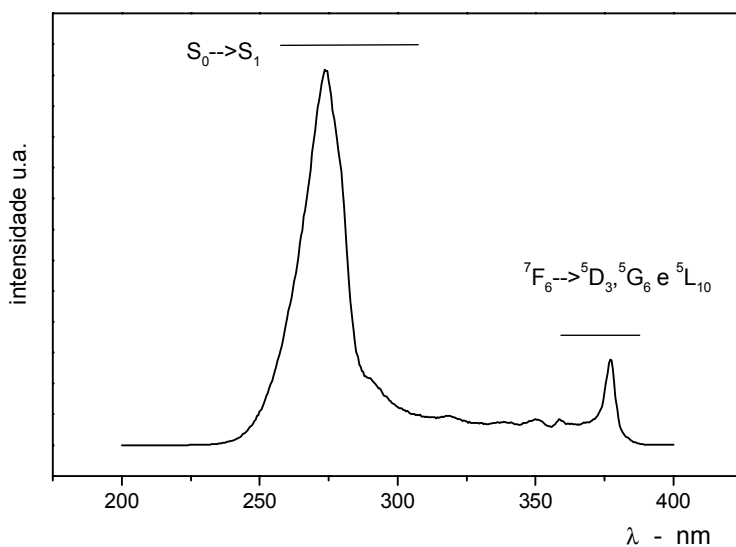


Figura 37. Espectro de excitação de $Tb(DFF)_3$, 77K, λ em 540nm relativamente baixo de transições indica uma alta simetria no sítio de coordenação.

9.6 Emissão do Nd(DFP)₃

Da espectroscopia de luminescência com lâmpada de Xe excitando-se em 273 nm não se conseguiu detectar nenhuma emissão na região 400 à 1500 nm. Ao se utilizar uma excitação mais potente como o l iser pôde ser observada a emissão centrada em 1045 nm, que é devida a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do íon Nd^{3+} , [Jacob e Weber, 76]. Mesmo de baixa intensidade, esta emissão   digna de nota pois é rara em matrizes orgânicas devido a grande quantidade de modos vibracionais que podem desativar os estados excitados do íon Nd^{3+} , extinguindo a emissão.

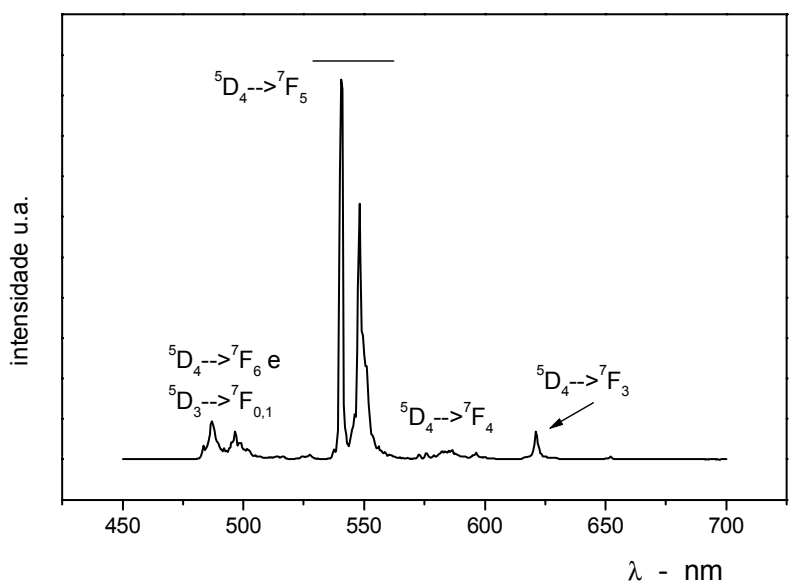


Figura 38. Espectro de emissão de $\text{Tb}(\text{DFP})_3$, 77K, λ_{exc} 273nm

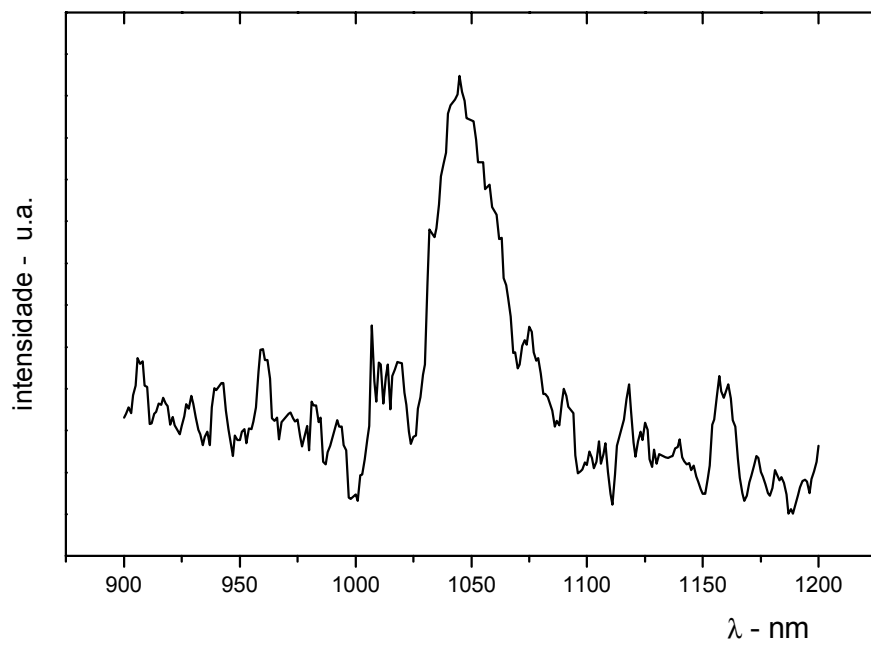


Figura 39. Espectro de emissão de Nd(DFP)₃, 298K, lâser , λexc 488nm

10. Cinética de Luminescência

Os tempos de vida determinados (tabela 9) são relativamente altos para complexos de lantanídeos. Por exemplo, tempos de vida de esquaratos trivalentes de Eu^{3+} ou Tb^{3+} têm valores de 0,2 à 0,9 ms, [Ribeiro et al.,94]. Complexos de Eu^{3+} com vários fosfinóxidos aromáticos, têm tempos de vida entre 1,2 e 2,0 ms, [Novo,87]. Quelatos de triantanilato de térbio (III) apresentam tempos de 1,0 ms, [Peterson,66]. Como neste nosso estudo, estes últimos também apresentam tempos maiores (cerca de 10%) quando a medida é feita à 77K.

Tempos de vida nesta ordem indicam pouca perdas por processos não radiativos devido ao pequeno caráter covalente da ligação Eu-O.

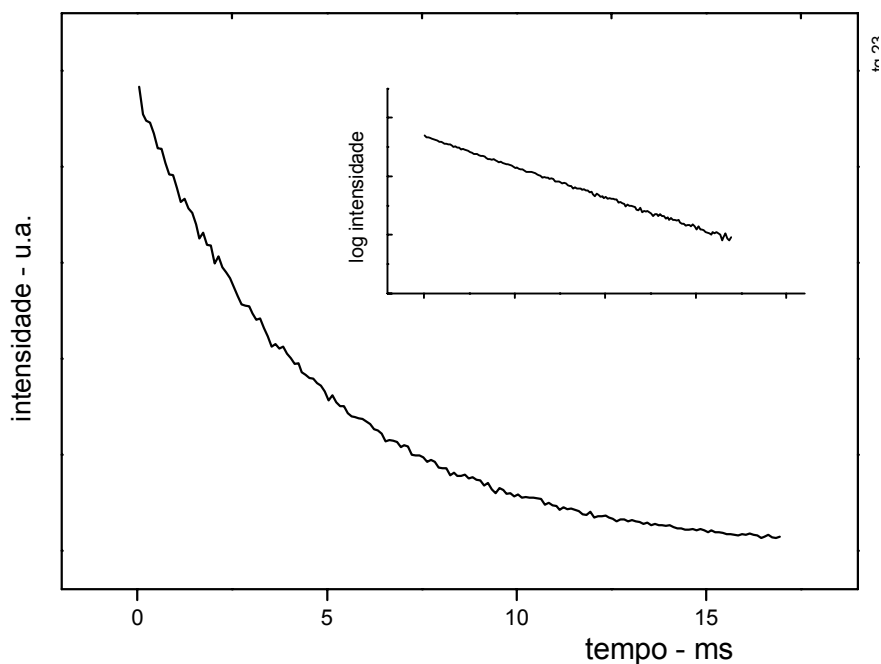


Figura 40. Decaimento da emissão de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$, 298 K, λ_{exc} 273 nm, λ_{ems} 593 nm

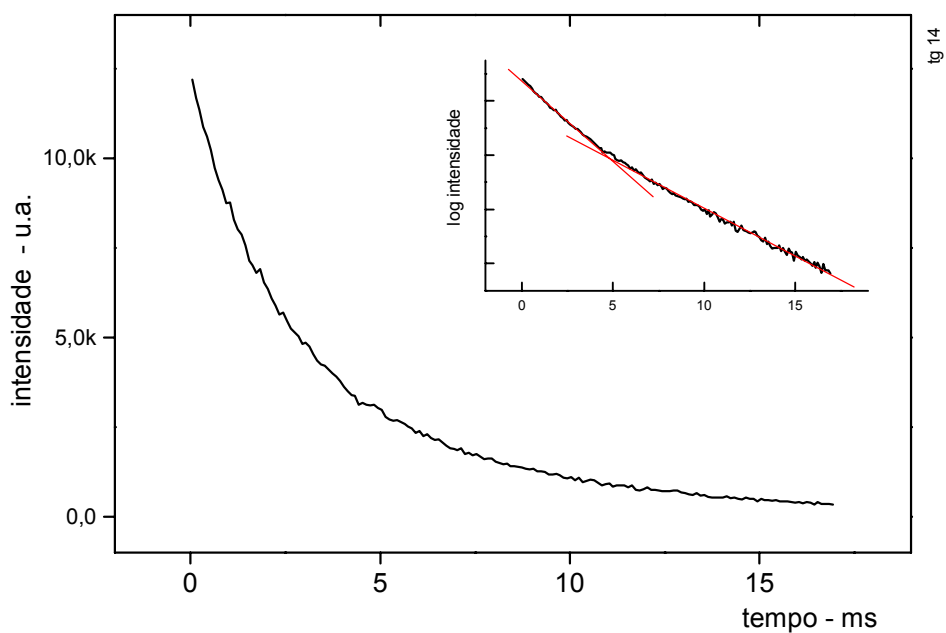


Figura 41. Decaimento da emissão de Gd:Eu 15%, 298 K, λ_{exc} 273 nm, λ_{ems} 611

Tabela 9. Tempos de vida

Ln(DFF) ₃	λ_{exc} (nm)	λ_{emiss} (nm)	T abs.	τ (ms) *	Ln(DFF) ₃	λ_{exc} (nm)	λ_{emiss} (nm)	T abs.	τ (ms) *
Eu	273	593	300	4,97	Gd:Eu 1%	273	593	300	6.00
		610	77	6,48			6.42-2.10		
393	593	300	4.81	Gd:Eu 5%	593		6.53		
	593	77	6.28	Gd:Eu 10%	610		6.31-2.20		
					593		6.43		
					610		5.90-1.98		
					593		5.97		
Tb	273		300	13.30	Gd:Eu 15%		610		6.04-1.93
			77	21.30	Gd:Eu 20%		593		5.87
					610		5.77-1.88		
					593	6.04			
					610	6.04-1.77			

11 . Estrutura simulada por cálculos de mecânica clássica molecular

Como insolubilidade impossibilita a determinação estrutural, decidiu-se propor uma estrutura da coordenação utilizando-se o método de mecânica molecular partindo da hipótese de hexacoordenação e utilizando-se um valor médio para o parâmetro distância de equilíbrio Eu-O. A primeira proposição, assim como as determinações de parâmetros de campo cristalino e de intensidade teóricos foram publicados.

Após a obtenção da distância de ligação Eu-O pelo método de EXAFS, decidiu-se utilizá-la em novos cálculos de mecânica molecular, utilizando-se o artifício de colocar um alto valor para a constante de força da ligação .

Como resultado da determinação (vide figura 42), o poliedro de coordenação se aproximaria a um prisma de base trigonal. Esta coordenação está de acordo com a teoria utilizadas por Kepert que faz predições de alguns aspectos estruturais de complexos hexacoordenados, [Kepert, 72]. Tais predições são baseadas no cálculo de mínimos de energias de repulsão entre ligantes calculados em função das razões entre o ‘tamanho do dente’ (distâncias entre os átomos doadores de um quelato) e as distâncias metal-ligante [Blight e Kepert, 72]. Na nossa determinação esta razão é aproximadamente 1,07.

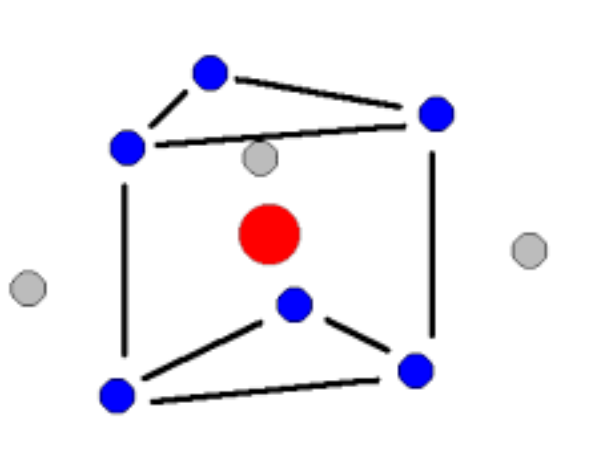


Figura 42. Poliedro de Coordenação de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$ (ligações omitidas)



O programa HiperMM⁺ fornece as coordenadas cartesianas dos átomos da molécula em relação ao seu centro de massa, que devem ser transformadas em novas coordenadas tomadas em relação ao lantanídeo. Para cálculo dos parâmetros de campo cristalino se necessita das coordenadas esféricas dos ligantes cujas transformações se fazem através das relações: $\Theta = \arccos R$ e $\Phi = \arctg (y/x)$. É preciso verificar se os ângulos Φ encontrados são coerentes com a posição indicada pelas coordenadas cartesianas, pois a um dado valor de tangente pode resultar em dois valores de ângulos. Desta verificação resulta a coluna Φ corrigido.

Tabela 10. Posições dos átomos de oxigênio relativas ao íon Eu³⁺

Elem.	Coorden. cartesianas (Å)			Coorden. esféricas (Å) e (graus)			
	x	y	z	R Eu-O	teta	fi	fi corrig.
O1	-2,298	-0,465	-0,145	2,349	93,53	11,45	191,45
O2	-0,951	-1,272	1,732	2,350	42,52	53,20	233,2
O3	2,303	-0,460	-0,070	2,350	91,70	-11,29	348,71
O4	0,834	-0,840	-2,030	2,349	149,76	-45,19	314,81
O5	0,982	1,851	1,063	2,349	63,11	62,05	62,05
O6	0,059	1,976	-1,271	2,350	122,74	88,29	88,29

12. Coeficiente de emissão espontânea para Eu(DFF)₃

O coeficiente de emissão tem componentes radiativos e não radiativos:

$$A_{\text{total}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (2)$$

O coeficiente de emissão (A_{total}) é o inverso do tempo de vida (τ) que é determinado através do decaimento da luminescência.

O coeficiente de emissão total é a somatória de todas as taxas relativas às transições envolvidas . No difenilfosfinato de európio as emissões observadas são devidas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0,1,2,3$ e 4). Assim $A_{\text{rad}} = \sum A_{0J \text{ rad}}$.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ocorre por mecanismo de dipolo magnético e sofre pouca influência do ambiente. Por isso o coeficiente de emissão A_{01} tem praticamente o mesmo valor qualquer que seja a matriz que o Eu^{3+} se encontre. O valor de 50 s^{-1} tem sido usado como referência [Horrocks,79] .

Utilizando a relação abaixo, (derivada da equação 1 do item 6 do apêndice) os demais coeficientes A_{0J} e A_{total} podem ser calculados.

$$I_{0J} \cong S_{0J} = A_{0J} \cdot \nu_{0J} \cdot 50 \cdot \nu_{01} \quad (1)$$

($A_{01} = 50 \text{ s}^{-1}$ é um valor quase invariável para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para qualquer composto, [Horrocks e Sundnick, 79])

A intensidade de emissão (I_{0J}) é proporcional à área sob a banda da transição (S_{0J}). A frequência ν_{0J} (em cm^{-1}) é tomada no baricentro da banda.

Tabela 11. Dados de entrada e resultados de coeficientes de emissão

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$	Exc.273nm			Exc. 393nm		
	área (S_{0J}) u.a.	Baricentro (ν_{0J}) cm^{-1}	A_{0J} s^{-1}	área (S_{0J}) u.a.	Baricentro (ν_{0J}) cm^{-1}	A_{0J} s^{-1}
0-1	$3,24 \cdot 10^9$	16.895	50,0	$3,81 \cdot 10^8$	16.891	50
0-2	$2,43 \cdot 10^9$	16.504	38,3	$3,13 \cdot 10^8$	16.340	50
0-3	$2,94 \cdot 10^8$	15.267	5,0	$4,57 \cdot 10^7$	15.250	6,6
0-4	$1,34 \cdot 10^8$	14.204	2,5	$2,38 \cdot 10^7$	14.205	3,7
		$A_{\text{rad total}}$	95,8		$A_{\text{rad total}}$	102,8

13. Parâmetros de campo cristalino (B_q^k e N_v) e parâmetros de intensidade Ω_λ (de Judd-Ofelt) de $\text{Eu}(\text{DFF})_3$.

Para os cálculos destes parâmetros foi utilizado o programa desenvolvido pelo Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos da Universidade do Sudoeste da Bahia.

Tabela 12. Parâmetros B_q^k do campo cristalino

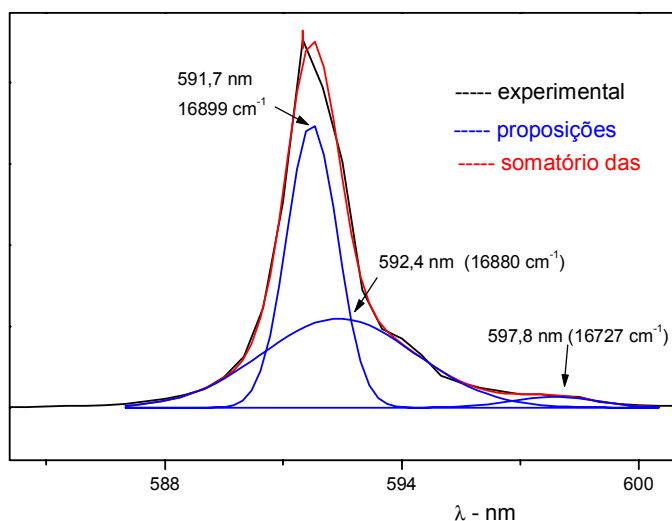
$B_{20} = -2.1099 \cdot 10^2$	$B_{22} = 2.3033 \cdot 10^2 + 3.6759 \cdot 10^2 i$
$B_{40} = -49.4677$	$B_{42} = -3.3571 \cdot 10^2 + 52.4041 i$
$B_{43} = 10.9993 + 1.3529 \cdot 10^2 i$	$B_{44} = 1.4311 \cdot 10^2 - 76.1642 i$
$B_{60} = -1.3552 \cdot 10^2$	$B_{62} = 7.7366 \cdot 10^3 - 4.8554 \cdot 10^3 i$
$B_{63} = 1.7479 \cdot 10^2 + 16.0268 i$	$B_{64} = -1.49 \cdot 10^2 - 1.1086 \cdot 10^2 i$
	$B_{66} = 1.0184 \cdot 10^2 + 13.4316 i$

Ao consultar as tabelas de termos que não se anulam [Cunha et al., 91], verifica-se que nenhum grupo de simetrias pode ser definido.

Cálculo da constante de proporcionalidade entre N_v e ΔE

(item 5 do apêndice)

Figura 43 . Decomposição da banda das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,Mj's}$



1) O termo “a” foi calculado utilizando máximos das transições obtidos da figura 43.

2) O elemento de matriz : $\langle {}^7F_1 \| C^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2 = \langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle^2 \langle {}^7F_1 \| U^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2$ (1)

$$\langle {}^7F_1 \| U^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2 = 0.1541 \quad [\text{Carnall, et al. 77}]$$

$$\langle \ell \| C^{(2)} \| \ell \rangle^2 = \langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle^2 \quad (2)$$

$$\langle \ell \| C^{(2)} \| \ell \rangle^2 = (-1)^\ell [(2\ell + 1)(2\ell + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ -M_j & q & M_j \end{pmatrix} \quad (3)$$

↓
-M_j = M_j = 0

Aplicando as propriedades dos símbolos 3-j, onde $j_1 \leq j_2 \leq j_3$, e utilizando dados já tabelados, a expressão acima fica:

$$\langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle^2 = (-1)^3 [(6 + 1)(6 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} 3 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle^2 = -1 \times 7 \times 0,19518$$

$$\langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle^2 = -1,366$$

$$\langle {}^7F_1 \| C^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2 = \langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle^2 \langle {}^7F_1 \| U^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2$$

$$\langle {}^7F_1 \| C^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2 = (-1,366)^2 \times 0.1541$$

$$\langle {}^7F_1 \| C^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2 = 0.2875$$

Tabela 13. Dados de entrada e resultados dos cálculos de parâmetros

g	0,85	α (cm ³)	$0,77 \cdot 10^{-24}$
a	-1,78		
μ^2 (⁵ D ₀ → ⁷ F ₂)	0,0032		
μ^2 (⁵ D ₀ → ⁷ F ₄)	0,0023	$\Omega_{2\text{ calc}}$ (cm ²)	$1,230 \cdot 10^{-20}$
n	1,50	$\Omega_{2\text{ exp}}$ (cm ²)	$1,264 \cdot 10^{-20}$
const.	0,13	$\Omega_{2\text{ calc}} / \Omega_{2\text{ exp}}$	0,97
Nv _{calculado} (cm ⁻¹)	$1,30 \cdot 10^3$		
Nv _{experimental} (cm ⁻¹)	$1,32 \cdot 10^3$		
ΔE (cm ⁻¹)	169	$\Omega_{4\text{ calc}}$	$0,219 \cdot 10^{-20}$
ΔE _{experimental}	172	$\Omega_{4\text{ exp}}$	$0,174 \cdot 10^{-20}$
$\Delta E_{\text{calc}} / \Delta E_{\text{exp}}$	0,98	$\Omega_{4\text{ calc}} / \Omega_{4\text{ exp}}$	1,26

Devido a opacidade que impossibilita a determinação do índice de refração, este foi tomado como igual à 1,50, que é um valor médio para complexos de lantanídeos.

Os fatores g e α são respectivamente o fator de carga da teoria do MSR (item 4 do apêndice) e a polarizabilidade do átomo doador que aparece na teoria de acoplamento dinâmico de Judd e Ofelt (item 6 do apêndice). O fator g é ajustável dentro de limites usuais, [F. de Sá et al., 00] e o fator α é ajustável dentro valores razoáveis [Schmidt e Weiss, 79].

Como Nv (ou ΔE) e Ω_λ são calculados com informações da micro estrutura, as proximidades aos valores experimentais são utilizados como parâmetros de confiança para estrutura proposta.

Os valores experimental e calculado do parâmetro Ω_4 não apresentam uma boa concordância talvez em função do erro ao medir uma pequena área (da transição ⁵D₀→⁷F₄).

É conhecido que os valores de Ω_2 apresentam grande variação em função do ambiente em que o íon lantanídeo está [Hufner,78]. Contudo, compostos com ligantes orgânicos e inorgânicos apresentam faixas um pouco diferentes. Para os primeiros, a faixa de valores encontrados é de 9 à $30 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, [F. de Sá et al., 00] enquanto que para os compostos inorgânicos a faixa é de 1 à $10 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, [Reisfeld e Jorgensen, 87]. Embora nosso complexo tenha ligante orgânico, o valor encontrado se situa na faixa dos compostos inorgânicos, o que sugere um caráter fortemente iônico para a ligação Eu-O.

A intensidade do campo ligante, medida pelo valor de N_V , está próxima à encontrada para $\text{Eu}:\text{G}_2\text{O}_3^{3+}$ ($N_V = 1,49 \cdot 10^3$), [Malta et al.95]. Naquela matriz, o íon Eu^{3+} tem estrutura de coordenação similar ao difenilfosfinato: o európio é hexacoordenado e a distância de ligação Eu-O é igual à 2,33 Å [Hintzen, 90], próxima à que foi encontrada para nosso composto, 2,34 Å.

Todos os parâmetros espectroscópicos derivados desta estrutura proposta a partir da distância Ln-O obtidos no EXAFS não podem ser comparados aos que fazem parte da trabalho publicado (Anexo).

14. Rendimento Quântico absoluto de emissão

Tabela 14 - Rendimento Quântico de emissão (%) - λ_{exc} 273 nm

Ln(DFF) ₃	Rendimento		Ln(DFF) ₃	Rendimento
Tb	37,0		Gd:Eu 15%	34.1
Eu	23,0		Gd:Eu 10%	28.3
Gd:Eu 50%	29.9		Gd:Eu 5%	24.5
Gd:Eu 20%	32.1		Gd:Eu 1%	19.5

Os dois primeiros rendimentos foram determinados, os demais, dos binários de gadolínio e európio, foram calculados à partir das relações entre as áreas dos espectros de emissão destes e a área do espectro de emissão do Eu(DFF)₃. Os espectros foram obtidos nas mesmas condições. Admitiu-se também que todos tenham o mesmo rendimento quântico de absorção.

Tais rendimentos não estão entre os mais altos encontrados em complexos orgânicos que podem atingir a 80%, [Sá et al., 00] . Deve-se ressaltar que valores de rendimentos quânticos são fortemente dependentes dos métodos empregados e mesmo comparações entre resultados obtidos pelo método de Wrigton (que foi utilizado aqui) há que fazê-las levando em consideração sua alta imprecisão ($\pm 25\%$ de erro relativo).

Conclusões e considerações finais

A caracterização química dos complexos estudados contendo apenas um terra-rara propõe a fórmula geral $\text{Ln}(\text{DFF})_3$ contrariando a conclusão do trabalho de Dustan e Vicentini que propuseram a presença de uma molécula de água. Os compostos binários de Gd e Eu apresentam pequena higroscopicidade mas as moléculas de água não estão ligadas aos lantanídeos.

Os compostos formam uma série isoestrutural, cristalizam no sistema triclínico tendo uma fórmula $\text{Ln}(\text{DFF})_3$ por cela unitária. Os parâmetros de cela unitária foram determinados e as difrações indexadas.

Todos apresentam estabilidades térmica e química adequadas à utilização como material luminescente.

Os altos tempos de vida de luminescência, os valores de parâmetros de intensidade de emissão Ω_2 e de intensidade do campo cristalino N_V apontam para uma ligação Eu-O com caráter predominantemente iônico.

A insolubilidade e os resultados dos espectros de excitação dos compostos binários de Gd e Eu são indicativos de um composto polimérico a exemplo de alguns fosfinatos dos metais de transição estudados por Block.

O rendimento quântico sob excitação de radiação UV-vácuo similar ao observado sob excitação em 273 nm qualifica os difenilfosfinatos para estudos posteriores com vista à utilização como materiais luminescentes de dispositivos que utilizem plasma de gases nobres como fonte de excitação.

Novos derivados de difenilfosfinatos podem vir a se constituir uma classe de interessantes complexos lantanídicos luminescentes. Os átomos de hidrogênio do

anel benzênico podem ser substituídos sem grandes dificuldades. Por substituição direta dos átomos de cloro do PCl_5 (o método utilizado pela equipe de Bel'Tyokova), outros grupos orgânicos podem ser ligados ao fósforo. Tais compostos devem manter a hidrofobicidade proporcionada pela parte orgânica, e a resistência à oxidação decorrente do alto estado de oxidação do fósforo, ao mesmo tempo que os novos estados eletrônicos produzidos poderiam levar à maiores taxas de transferência de energia ligante \rightarrow metal, intensificando a emissão.

Aproveitando a capacidade dos difenilfosfinatos de formação de pontes entre centros metálicos, também se poderia tentar produzir compostos poliméricos inorgânicos de lantanídeos, adaptando os métodos utilizados na síntese dos fosfinatos de metais de transição (como nos trabalhos de Block).

Referências Bibliográficas (* segundo normas NBR 6023 de 2000 da ABNT)

ABRÃO A. *Química e tecnologia das terras-raras*. Rio de Janeiro: CETEM, 1994. 212 p. (Série da tecnologia mineral, n. 66)

ALLINGER N.L.; CAVA, M.P.; DE JONGH, D.C.; JONHSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. *Química Orgânica*, 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978, p.431.

ALLINGER N.L. [Conformational-analysis .130. MM2 : hydrocarbon force-field utilizing v1 and v2 torsional terms](#). *Journal American Chemical Society*, v. 99, n. 25, p. 8127-8134, 1977 .

ALMEIDA, I.G.; PALINO, G.F. Extraction of trivalent lanthanide cations by diphenylphosphinic acid. *Radiochem Radional Letters*, v. 14, p. 323–331, 1973.

AUZEL, F. L'auto-extinction de Nd³⁺: son mecanisme fundamental et un critere predictif simple pour les materiaux minilaser. *Material Research Bulletin*, v. 14, p. 223–231, 1979.

AUZEL, F.; MALTA, O.L. A scalar crystal field strength parameter for rare-earth ions: meaning and usefulness. *Journal of Physique*, v. 44, p. 201–206, 1983.

BETHE, H. Term-splitting in crystals. *Annalen der Physik*. v.3, p.133-208, 1929.

BEKERT, U.; ALLINGER, N.L. *Molecular Mechanics*. Washington: American Chemical Society, 1982. Monograph 177.

BELLAMY, L.I. *The infrared spectra of complex molecules*. 3. ed. London: Chapman and Hall Ltd., 1975. 433 p.

BEL'TYUKOVA, S.V. et al. Luminescence and IR spectroscopy of europium(III) complexes with new organophosphorus ligands. *Coordination Chemistry*, v.15, n. 6, p. 509-513, 1989.

BLASSE, G. ; GRABMAIER, B.C. Luminescent materials. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 233 p.

BLIGHT, D.G. ; KEPERT, D.L. The stereochemistry of eight-coordination. The effect of bidentate ligands. *Inorganic Chemistry*, v. 11, n.7, p. 1556–1561, 1972.

BLOCK B.P. Polymeric metal phosphinates, *Inorganic Macromolecules Reviews*, v.1, p.115-125, 1970.

BOULTIF, A.; LOUER, D. Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by successive dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*, v. 24, p. 987–993, 1991.

BUONO-CORE, G.E.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 99, p. 55–87, 1990.

BRAUNHOLTZ, J.T.; HALL, G.E.; MANN, F.G.; SHEPPARD, N. Infrared spectra and hydrogen bonding in compounds containing X (:O) 'OH groups. *Journal of Chemical Society*, p.868-872, 1959.

CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃*. Argonne National Laboratory and The Johns Hopkins University, 1977.

CLAYDON, M.F.; SHEPPARD, N. The nature of "A,B,C"-type infrared spectra of strongly hydrogen-bonded systems; pseudo-maxima in vibrational spectra. *Chemical Communications*, p.1431-1433, 1969.

CROSBY, G.A. Luminescent organic complexes of the rare earths. *Molecular Crystals*, v.1, p. 37–81, 1966.

CUNHA, M.C.F. BRITO, H.F.; ZINNER L.B.; VICENTINI G. Europium complexes with organic ligands containing oxygen as donor atom. Calculation of crystal-field and scalar strength parameters for C_{3v} , D_3 and D_{3d} symmetries. *Coordination Chemistry Review*, v. 119, p. 1–28, 1992.

DIEKE, G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions en crystals. New York: John Wiley & Sons, 1968.

DONKER, H. WEGH, R.T.; MEIJERINK, A.; KRUPA, J.C.; QUEFELEC, M. New concepts for VUV phosphors with high quantum efficiency ($Q_R > 100\%$). In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF DISPLAY PHOSPHORS, 2, 1996. San Diego. *Proceedings...* p. 15.

DUNSTAN P.O.; VICENTINI, G. Lanthanide(III)-Diphenylphosphinates. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 1, p. 47-48, 1975.

GREENWOOD, N.N. ; EARNSHAW A. The lanthanide elements. In: *Chemistry of the elements*. Oxford: Pergamon Press, 1984. cap 30, p. 1423-1449.

HEALD, S.M.; TRANQUADA, J.M. X-ray absorption spectroscopy: EXAFS and XANES. In: *Physical methods of chemistry*. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1986. cap. 3, v. 5, p. 189–272.

HINTZEN, H. T. *Preparation and characterization of rare-earth doped luminescent materials*. 1990. 152 f. Tese (Doutorado) - Philips Research Laboratories Eindhoven, Netherlands

HORROCKS, W.D.; SUNDNICK, D.R. Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *Journal of the American Chemical Society*, v. 101, n. 2, p. 334–340, 1979.

HUFNER, S. *Optical spectra of rare earth compounds*. New York: Academic Press, 1978. 236 p.

HYPERCUB INC. *HiperChem 5.0*. Waterloo, Canadá, 1995.

INNOCENTINI, A.P.; STUCCHI, E.B.; MASSABNI, A.M.G. Estudo de difenilfosfinato de európio(III) como material luminescente. In: REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 19., QM-087, 1996, *Resumos...* Caxambú: Sociedade Brasileira de Química, 1996.

IONOV^a, V.M.; ASLANOV, L.A.; RYBAKOV, B.V. Crystal structure of lanthanum hypophosphite monohydrate. *Kristallografiya*, t. 18, v. 2, p. 403-404, 1973

IONOV^b, V.M.; ASLANOV, L.A.; RYBAKOV, B.V. Crystal structure of europium hypophosphite monohydrate. *Kristallografiya*, t. 18, v.2, p. 404-405, 1973.

JACOBS, R.R.; WEBER, M.J. Dependence of the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ induced-emission cross section for Nd^{3+} on glass composition. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. QE-12, n. 2, p. 102– 110, 1976.

JAIN, V. K.; BUTCHER, R.J. Synthesis and structure of binuclear complexes of palladium and platinum containing bridging diphenylphosphinate ligand. *Polyedron*, v.17, n.8, p.1317-1322, 1998.

JENKINS, R.; SNYDER, R.L. Introduction do X-ray powder diffractometry. In: *Chemical Analysis*, N. Yorque: John Wiley & Sons, Inc. 1996, v. 138, p.310-316.

JUDD, B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

KATZIN, L.I.; MASON, G.W.; PEPPARD, D.F. Infrared studies of binding and structure in monobasic organophosphorus acids and their salts. *Spectrochimica Acta*, v. 34A, p. 51-56, 1979.

KEPERT, D.L. Stereochemistry of Tris(bidentate) Complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 11, n.7, p. 1561–1563, 1972.

KOPPIKAR D.K.; SIVAPULLAIAH, P.V.; RAMAKRISHNAN, L.; SOUNDARARAJAN, S. Complexes of lanthanides with neutral oxygen donor ligands. In: *Structure and bonding*, 1978. v. 34, p. 135–213.

MALTA, O.L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chemical Physics Letters*, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982.

MALTA, O.L. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu^{3+} system. A simple overlap model. *Chemical Physics Letters*, v. 88, n. 3, p. 353–356, 1982.

MALTA, O.L.; ANTIC-FIDANCEV, E.; LEMAITRE-BLAISE, M.; MILIC-TANG, A.; TAIBI, M. The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the 7F_1 manifold of the Eu^{3+} ion in oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 228, p. 41–44, 1995.

MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES J.F.S.; GONÇALVES E SILVA, F.R.; ALVES JR., S.; FARIAS JR., F.S.; DE ANDRADE, A.V.M. Spectroscopic properties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzil sulfoxide})$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *Journal of Luminescence*, v. 75, p. 255–268, 1997.

NOVO, J.B.M. Luminescência de compostos de coordenação de Eu^{3+} com fosfinóxidos. 1987. 139f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, UNESP, Araraquara.

NOVO, J.B.M.; STUCCHI, E. B.; LUIZ, J.M.; MASSABNI, A.M.G. Síntese e espectroscopia vibracional de uma série de compostos de coordenação de $\text{Eu}(\text{III})$ com fosfinóxidos. *Eclética Química*, v.13, p. 111-126, 1988.

NOVO, J.B.M.; STUCCHI, E. B.; MASSABNI, A.M.G. ; DAVOLOS M.R.; LEITE S.R.A.; MALTA, O.L.; Ligand-Rare Earth ion energy transfer in complexes of Eu^{3+} with phosphine oxides. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE TERRAS-RARAS, 2., 1995, Araraquara. *Resumos...* Araraquara: Instituto de Química / UNESP, 1995. p. 48.

OFELT, G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *Physical Review*, v. 37, n. 3, p. 51–520, 1962.

OLIVEIRA, D.F. *Estudo de difenilfosfinato de lantanídeos como materiais luminescentes para dispositivos moleculares de conversão de luz*. 1998. 4º. relatório de Iniciação Científica, Proc. Fapesp 96/2457, Instituto de Química UNESP, Araraquara.

OSÓRIO, V.K.L.; FEITOSA, M.L. Uma advertência quanto à quantidade de tampão usada na análise complexométrica de lantanídeos. In: SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP, 6., 1982. p. 277. Anais...

PEACOCK, R.D. The intensities of lanthanide J \leftrightarrow J transitions. In: *Structure and bonding*, v. 22, p. 83–121, 1975.

PETERSON, G.E. Fluorescent lifetimes of trivalent rare earths. In: *Transition Metal Chemistry Series Advances*, v. 3, p. 202–302, 1966.

REHR, J.J.; DELEON, J.M.; ZABINSKY, S.I.; ALBERS, R.C. Ab initio curved-wave x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, v. 44, p. 4146–4156, 1991.

REISFELD, R.; JORGENSEN, C.K. Excited state phenomena in vitreous materials. In: GSCHNEIDNER, JR, K.A.; EYRING, L. (Ed.) *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Amsterdam: Elsevier, 1987, v. 9, cap. 58, p. 1–90.

RESSLER, T. Manual WinXAS 97 version 1.0, 1992. Disponível na Word Wide Web: <http://ourworld.compuserve.com/homepages/t_ressler>. Acesso em 2. mar.1999.

RIBEIRO, S.J.L.; GONCALVES, R.R.; DE OLIVEIRA, L.F.C.;. Spectroscopic study of lanthanide squarate hydrates. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 216, p. 61-66, 1994.

RONDA, C.R. Phosphors for lamps and displays: an applicational view. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 225, p. 534–538, 1995.

SÁ, G.F. ; DONEGÁ, C.M.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A. SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, p. 165–195, 2000.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 123, p. 201–228, 1993.

SCHMIDT P.C.; WEISS A.; DAS T.P. [Effect of crystal fields and self-consistency on dipole and quadrupole polarizabilities of closed-shell ions](#). *Physical Reviews B*, v.19, p. 5525-5534, 1979.

SOCRATES, G. Infrared Characteristic Group Frequencies, 2ed. Chichester: J. Wiley & Sons, 1994, p.122-125
SILVA, F.R.G. *Estudo dos processos de transferência de energia entre ligante e íon lantanídio em compostos de coordenação*. 1999. 98 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

TECOTZKY, M. Industrial applications of rare earth phosphors. In: RARE EARTH CONFERENCE, 15., 1981, Rollar Missouri. *Proceedings*.....

TEO, B.K. *EXAFS: basic principles and data analysis*. In: JORGENSEN, C.K. et al. (Ed.) *Inorganic Chemistry Concepts*. Berlin: Springer-Verlag, 1986. v. 9, 349 p.

THOMPSON, L.C., Complexes, In: GSCHNEIDNER. JR, K.A.; EYRING, L. (Ed.) *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Amsterdam: North Holland Pub., 1978, v. 3, cap. 25, p. 209-298.

WEGH, R.T. ; DONKER, H.; MEIJERINK A.; LAMMINMÄKI, R.J. ; HOLSA, J. Vacuum-ultraviolet spectroscopy and quantum cutting for Gd³⁺ in LiYF₄. *Physical Review B*, v. 56, n. 21, p. 1384-1388, 1997.

WEGH, R.T. DONKER H., OSKAM, K.D.; MAIJERINK A.; Visible quantum cutting in $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ through downconversion. *Science*, v. 283, p.663-666, 1999.

WEISSMAN, S.I. Intramolecular energy transfer. The fluorescence of complex of europium. *Molecular Journal of Chemical Physics*, v. 10, p. 214-217, 1942.

WRIGHTON, M.S.; GINLEY, D.S.; MORSE, D.L. A technique for determination of absolute emission quantum yields of powdered samples. *Journal of Physical Chemistry*, v. 78, n. 22, p. 2229–2233, 1974.

WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic properties of rare earths*. New York: John Wiley & Sons, 1965. 236 p.

YATSIMIRSKI, K.B. ; DAVIDENKO, H.K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. *Coordination Chemical Review*, v. 27, p. 223–273, 1979.

APÊNDICE

1. Terras-raras, série do lantânio e lantanídeos

Segundo recomendações da IUPAC, para os elementos Sc, Y e aqueles de La ao Lu devem ser utilizadas a expressão “terras-raras”, enquanto que o termo “série do lantânio” para os elementos de números atômicos 57 ao 71 (La ao Lu) . O termo “lantanídeos” é restrito àqueles após o lantânio, de números atômicos 58 ao 71 (Ce ao Lu), [Abrão, 94].

Três lantanídeos têm a configuração $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^64f^n5d^16s^2$, com $n=1,7$ e 14 respectivamente para Ce, Gd e Lu. Os demais tem a configuração $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^64f^{3-14}6s^2$. Os cátions são formados na perda dos elétrons $6s$ e $4f$ ($5d$ para Ce, Gd e Lu). Gd e Lu formam apenas cátions trivalentes devido às configurações estáveis $4f^7$ e $4f^{14}$. Para os demais, embora o estado trivalente seja o mais comum os íons Ln^{4+} ou Ln^{2+} também são observados. Os mais estáveis são Ce^{4+} ($4f^0$) e Tb^{4+} ($4f^7$) e os divalentes Eu^{2+} e Yb^{2+} pelas configurações $4f^7$ e $4f^{14}$ respectivamente.

Os cátions tri e tetravalentes de lantanídeos pouco polarizáveis comportam-se como ácidos de Lewis duros ligando-se mais fortemente às bases duras como fluor e oxigênio explicando sua grande afinidade por moléculas de água. O baixo poder polarizante desses íons induzem a ligações químicas em que predominam o caráter iônico. Nos complexos, este caráter eletrostático permite uma larga faixa de número de coordenação - de 6 à 12 - dependendo das cargas dos ligantes assim como de fatores estéricos .

2. Níveis de energia originários da configuração 4f

Ao contrário que ocorre com as transições eletrônicas d-d nos íons de metais de transição, as transições eletrônicas f-f nos íons lantanídeos sofrem pequena influência do campo cristalino, como pode ser comprovado pela presença de bandas f-f finas nos espectros de compostos lantanídicos. Isto é uma consequência do fato dos elétrons $4f$ estarem protegidos da influência direta dos ligantes pelos elétrons $5s$ e $5p$. Sendo assim, o tratamento teórico envolvido nos cálculos dos níveis de energia considera a magnitude das perturbações agindo sobre o íon lantanídeo:

Repulsão	>>	Acoplamento	>	Campo	≅	Energia
intereletrônica		spin-órbita		Cristalino		Térmica

Desdobramentos dos níveis são ilustrados na figura AP1.

Assumindo que o núcleo tenha massa infinita a expressão do operador hamiltoniano do íon livre para um sistema multieletrônico toma a seguinte forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} e^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i s_i \quad (1)$$

em que os dois primeiros termos representam respectivamente, a energia cinética dos elétrons e a energia potencial de atração elétron-núcleo, o terceiro representa a repulsão intereletrônica, o quarto, o acoplamento spin-órbita. Para simplificar os cálculos de os dois primeiros termos podem ser condensados no hamiltoniano H_0 utilizando a aproximação do campo central [Levine, 91].

Expressando o hamiltoniano de forma mais simplificada, tem-se:

$$H_{IL} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} \quad (2)$$

Outras interações existem, tais como, interações spin-spin, spin-outra órbita e interações de configurações, porém, são relativamente fracas e podem ser omitidas quando se deseja uma maior simplificação do sistema.

Se for considerado somente H_0 todos os estados atômicos correspondentes à mesma configuração eletrônica são degenerados. Adicionando H_{RE} será levantada a degenerescência entre estados com diferentes L ou S ou ambos desdobrando cada configuração em termos.

H_{SO} desdobra cada termo em níveis. Cada nível é composto de estados com o mesmo valor de J cuja degenerescência é dada por $2J+1$ correspondendo a possíveis valores de M_j .

O íon lantanídeo livre ao ser inserido num ambiente químico, como uma matriz cristalina, passará a possuir não mais simetria esférica com degenerescência $2J+1$, mas

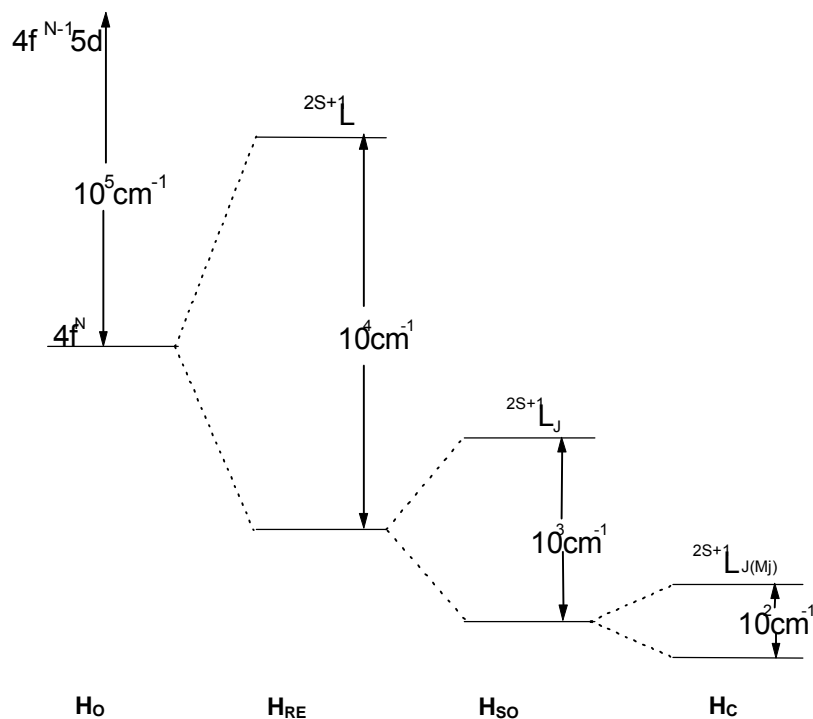


Figura AP1. Esquema da ordem de magnitude dos efeitos das interações intra-atômicas e do campo do ligante em uma configuração $4f^N$

sim a simetria imposta pelo meio. Ocorrerá a quebra da degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ conforme a simetria em questão dando origem aos subníveis ou níveis Stark.

Essa perturbação provocada pelo campo cristalino é descrita pelo operador H_{cc} . O hamiltoniano do sistema agora engloba o hamiltoniano do íon livre somado a perturbação (hamiltoniano de campo cristalino).

$$H = H_{ion-livre} + H_{cc} \quad (3)$$

De acordo com o modelo de cargas pontuais desenvolvido por Bethe, tem-se que os ligantes estão a uma distância \vec{R}_j do íon lantanídeo (átomo central) e admite-se que são cargas pontuais $g_i e$, sendo assim, o hamiltoniano de campo cristalino tem a seguinte forma:

$$H_{cc} = \sum_{i,j} \frac{-g_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad [\text{Bethe, 29}] \quad (4)$$

r_i é o vetor posição do elétron f tomado o núcleo do lantanídeo como referência

A expressão (4) pode ser escrita usando-se operadores tensoriais segundo Judd, 1962.

$$H_{cc} = \sum_{i,j} \sum_{k,q} g_i e^2 \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} Y_q^{k*}(\Omega_j) Y_q^k(\Omega_i) \quad (5)$$

ou

$$H_{cc} = \sum_{i,j,k,q} g_i e^2 \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} \frac{Y_q^k(\Omega_j)}{R_j^{k+1}} r_i^k C_q^{(k)}(i) \quad (6)$$

onde os $C_q^{(k)}$ são operadores tensoriais de Racah.

$$C_q^{(k)}(i) = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} Y_q^k(\Omega_i) \quad (7)$$

As funções harmônicas esféricas são representadas por $Y_q^k(\Omega_i)$.

Agrupando todos os termos da expressão (6) referentes aos ligantes, podemos descrever os parâmetros de campo ligante γ_q^k .

$$\gamma_q^{(k)} = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} \sum_j \frac{g_j e^2}{R_j^{k+1}} Y_q^k(\Omega_j) \quad (8)$$

Substituindo os termos referentes aos ligantes na expressão (6) por γ_q^k , tem-se:

$$H_{cc} = \sum_{i,k,q} \gamma_q^k r_i^k C_i^{(k)}(i) \quad (9)$$

Considerando os estados base sendo $|\alpha SLJM\rangle$ vem:

$$\langle \alpha' S' L' J' M' | H_{cc} | \alpha SLJM \rangle = \sum_{k,q} \gamma_q^k \left\langle \alpha' S' L' J' M' \left| \sum_i r_i^k C_q^{(k)}(i) \right| \alpha SLJM \right\rangle \quad (10)$$

Admitindo o valor dos elétrons da camada 4f a mesma parte radial, $|\alpha SLJM\rangle = |R(r)\rangle |\beta SLJM\rangle$, pode-se escrever a equação (9) do seguinte modo:

$$\langle \alpha' S' L' J' M' | H_{cc} | \alpha SLJM \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \left\langle \beta' S' L' J' M' \left| \sum_i C_q^{(k)} \right| \beta SLJM \right\rangle \quad (11)$$

em que:

$$B_q^k = \gamma_q^k \langle nl | r^k | nl \rangle \quad (12)$$

e $\langle nl | r^k | nl \rangle$ é o valor esperado de r^k .

O hamiltoniano é, então, descrito simplificadamente como:

$$H_c = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (13)$$

Os operadores $C_q^{(k)}$ estão diretamente relacionados com as funções harmônicas esféricas e por razões de simetria somente algumas harmônicas esféricas e, portanto alguns operadores $C_q^{(k)}$, serão diferentes de zero, limitando os valores de k e q.

Para uma dada simetria, pode-se fazer uso da tabela elaborada por Prather [Cunha et al.,93] para melhor identificação dos valores de $B_q^{(k)}$. Os valores de $B_q^{(k)}$ podem ser obtidos tanto experimental como teoricamente. O cálculo teórico de parâmetros de campo cristalino requer o máximo de adequação da descrição do campo ligante.

O modelo de cargas pontuais - MCP - de Bethe, não considera a participação da covalência no campo cristalino. Para incluir tal interação alguns outros modelos foram desenvolvidos, por exemplo Malta, em 1982, desenvolveu o Modelo Simples de Recobrimento - MSR ou SOM.

3. Estados eletrônicos de moléculas orgânicas

Em moléculas orgânicas que possuem ligações múltiplas e simples os orbitais sigma e pi não são significativamente sobrepostos de modo que podem ser tratados independentemente. Os elétrons das ligações pi estão ligados fracamente aos núcleos de modo que a energia entre estados fundamental e excitados estão dentro da região do UV-visível.

Os momentos angulares orbital e de spin de cada elétron são fracamente acoplados. Assim os estados eletrônicos são definidos por sua multiplicidades $(2S+1)$, em que S é a soma vetorial dos spins individuais. Para $S = 0$, os estados são denominados singletos e tem o símbolo S_n , em que n assume valores 0,1,2... Para $S=1$, tripleto, tem o símbolo T_n . Todos sistemas pi contêm um número par de elétrons, uma vez que existem dois elétrons por ligação pi. O estado fundamental de qualquer sistema pi será então S_0 .

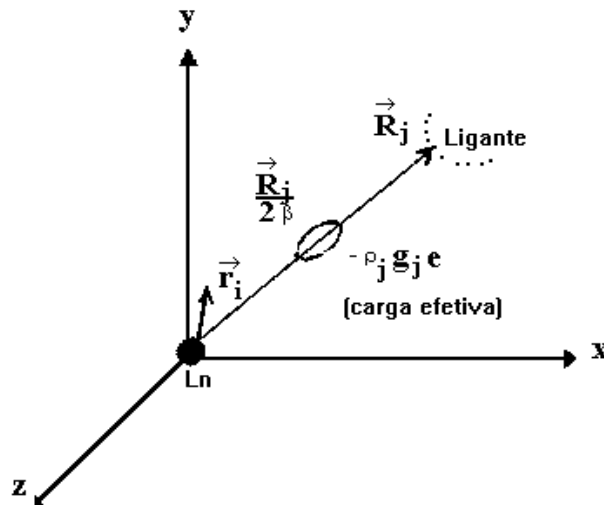
4. Modelo Simples de Recobrimento (MSR), [Malta,82^a e 82^b].

O modelo simples de recobrimento introduz um fator de ajuste no modelo de cargas pontuais (MCP), de maneira a considerar a participação da covalência no campo ligante .

Neste modelo é admitido que:

1.a energia potencial dos elétrons d ou f, devida à presença de um ambiente químico, é produzida por cargas uniformemente distribuídas em pequenas regiões centradas em torno da meia distância entre o íon central e cada ligante.

2.a carga total em cada uma dessas regiões é dada por $-g_j e \rho_j$, em que ρ_j é a integral de recobrimento entre os orbitais do íon central e os orbitais do j-ésimo ligante e $-g_j$ é um fator carga ajustável.



Assim, o H_{cc} pode ser escrito como:

$$H_{cc} = \sum_{i,j} \frac{-g_j e^2 \rho_j}{\left| \vec{r}_i - \frac{\vec{R}_j}{2\beta} \right|} \quad (1)$$

$$\text{em que } \beta = 1 / (1 \pm \rho) \quad (2)$$

$r(+ \text{ para } r_{Ln} > r_L \text{ e } - \text{ para } r_{Ln} < r_L)$

Os novos coeficientes γ são agora descritos

$$\gamma_q^k = \rho (2\beta)^{k+1} \gamma_q^k (\text{CP}) \quad (3)$$

5. O parâmetro N_v

N_v , o parâmetro escalar derivado dos parâmetros B_q^k foi criado para comparação entre forças de campo ligante de cristais com íons terra-rara em ambientes com diferentes simetrias e prever as relativas magnitudes de desdobramento dos níveis J, [Auzel, 79] e [Auzel e Malta, 83].

A relação entre o desdobramento máximo, ΔE , de um nível J e o parâmetro de campo cristalino, N_v , é dado por:

$$N_v = \left[\sum_{k,q} \frac{4\pi}{2k+1} |B_q^{(k)}|^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

Segundo Malta, para o caso do multipletto 7F_1 do íon Eu(III) têm-se que:

$$\Delta E_{\max} = \left[\frac{g_a}{g} \cdot \frac{\langle {}^7F_1 \| C^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2}{\pi(2+a^2)} \right]^{1/2} \cdot N_v \quad (2), [\text{Malta et al.,95}]$$

g_a = número de linhas observadas

g = número total de linhas

sendo que $g_a = g$ para valor de J inteiro e $g_a = g/2$ se J não é inteiro.

a é um coeficiente de proporcionalidade

O elemento de matriz :

$$\langle {}^7F_1 \| C^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2 = \langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle^2 \langle {}^7F_1 \| U^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2 \quad (3)$$

Através da tabela elaborada por Carnall, [Carnall, 77] tem-se o valor de $\langle {}^7F_1 \| U^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2$

$$\langle \ell \| C^{(2)} \| \ell \rangle^2 = \langle 3 \| C^{(2)} \| 3 \rangle^2 \quad (4)$$

$$\langle \ell \| C^{(2)} \| \ell \rangle^2 = (-1)^\ell [(2\ell + 1)(2\ell + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ -M_j & q & M_j \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$M_j - M_j' = q$$

O valor do coeficiente de proporcionalidade a, descrito na expressão (2), é obtido de informações do espectro:

$$a = \frac{E_a - (E_\zeta + \Delta E)}{\Delta E / 2} \quad (6)$$

em que para o caso de 7F_1 :

ΔE = desdobramento máximo do nível $S^{+1}L_J$

E_a = energia do subnível entre ΔE

E_ζ = energia relativa de mais baixo subnível

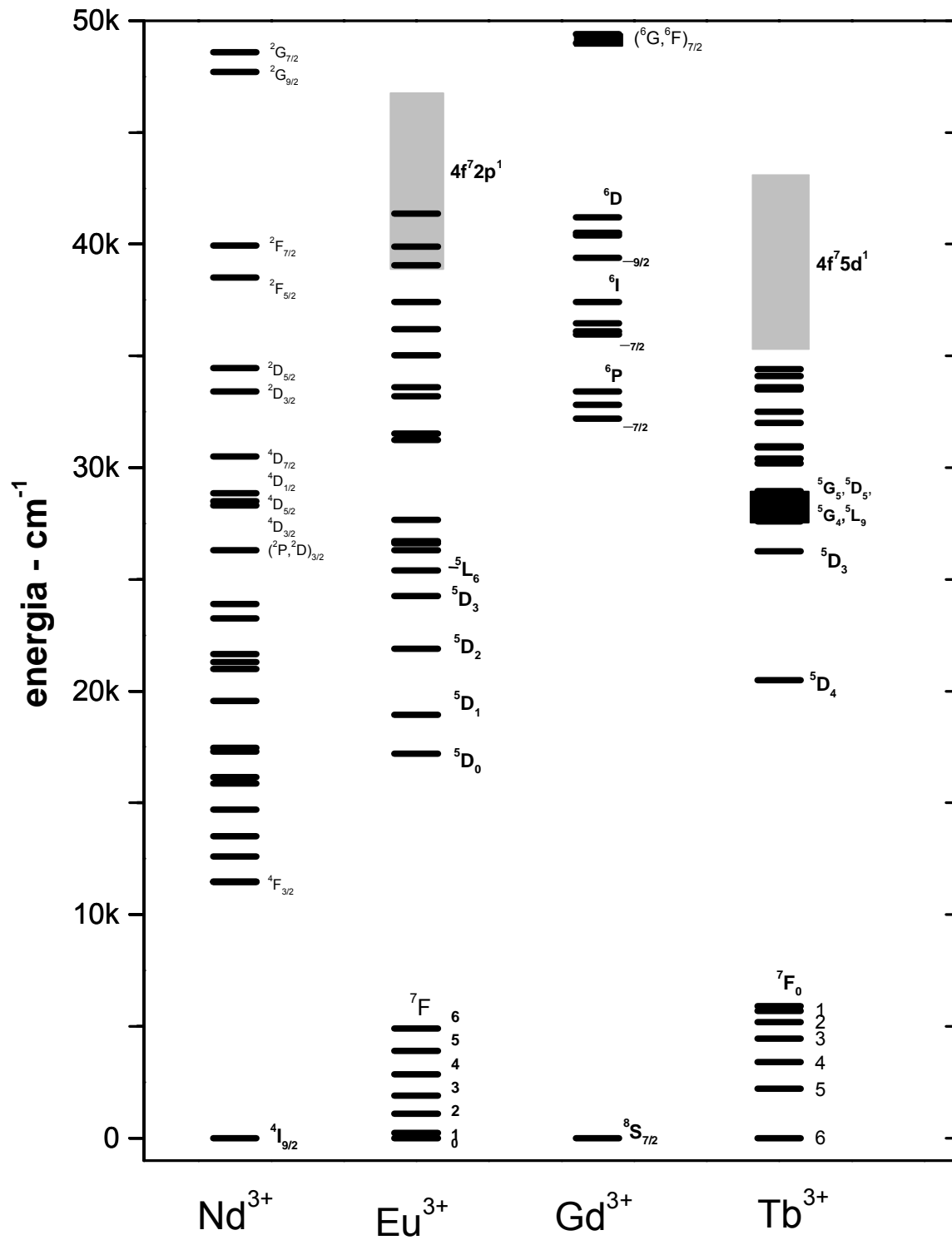


Figura AP2. Valores médios de níveis de energia dos íons lantanídeos deste trabalho, [Carnal et al., 77] e [Yatsimirski e Davidenko, 79]

6 Intensidades das transições 4f-4f

A possível ocorrência de transições eletrônicas está associada à absorção ou emissão de radiação com frequência igual a diferença de energia entre os dois estados eletrônicos.

A intensidade I de uma transição de um estado inicial A para um estado final B é dada pela expressão :

$$I = h c \nu_{AB} A n \quad (1) \text{ [Wibourne, 65]}$$

em que: h e c são respectivamente a constante de Planck e c a velocidade da luz no vácuo, ν_{AB} é o número de ondas/cm, n é número de estados iniciais e A é o coeficiente de emissão espontânea e é obtida pela relação:

$$A_{AB} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu_{AB}^2}{mc^3} f_{AB} \quad (2) \text{ [Hufner,78]}$$

em que:

e, m = carga e massa do elétron

f_{AB} = força de oscilador da transição eletrônica

A força do oscilador depende diretamente do mecanismo envolvido nesta transições. Basicamente têm-se dois mecanismos que regem as transições eletrônicas: dipolo elétrico (DE) e dipolo magnético (DM). Existe ainda um mecanismo de quadrupolo elétrico (QE) menos usual

As forças de oscilador para as transições eletrônicas de DE e DM estão relacionadas com frequências da transições - ν , índices de refração do ambiente e o momento da transição - μ . Para transição por dipolo elétrico esta relação é dada por:

$$f_{AB} = \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{8\pi^2 m\nu}{3h(2J+1)} \chi \Omega_\lambda \mu^2 \quad (3) \text{ [Hufner,78]}$$

em que Ω_λ são conhecidos como parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, [Judd, 62 e Ofelt,62] χ é a correção de Lorentz do campo local dada em função do índice de refração do meio (n) dada por :

$$\chi = [n(n^2+2)^2] / 9 \quad (4)$$

E momento de transição μ :

$$\mu = \langle A | P | B \rangle \quad (5)$$

em que P é o operador para a transição por dipolo elétrico
O coeficiente de emissão por dipolo elétrico resulta:

$$A_{AB} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3h(2J+1)c^3} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^{N_J} \| U^{(\lambda)} \| f^{N_{J'}} \rangle \right|^2 \quad (6)$$

em que $U^{(\lambda)}$ é operador tensorial de ordem λ

Para transições por dipolo magnético existem expressões similares para coeficientes de emissão e forças do oscilador, [Hufner, 78].

Mecanismo de dipolo elétrico (DE)

As transições de $f \rightarrow f$ dos íons lantanídeos (III) são transições eletrônicas entre estados de mesma paridade, sabendo-se que as componentes do operador DE se transformam como translações quando submetidas às operações de simetria, as transições entre estados de mesma paridade anulam a integral do momento de transição μ ; sendo assim, proibidas (regra de Laporte). A presença de acoplamento spin-órbita pode proporcionar uma mistura de configurações que,

somada a uma ação da parte ímpar do campo cristalino permitem a ocorrência das transições (relaxamento da regra de Laporte). A ação da parte ímpar do campo cristalino faz com que essas transições sejam permitidas por um mecanismo de dipolo elétrico forçado ou induzido. [Judd,62 e Ofelt, 62] estudaram as intensidades de transições de dipolo elétrico forçado dentro da configuração $4f^N$, considerando o modelo de campo cristalino.

A descrição de uma mistura de estados, denominada $|A\rangle$, correspondente a uma soma sobre todas as configurações possíveis é dada a seguir:

$$|A\rangle = |(4f^N)\Psi JM\rangle + \sum_m \frac{|m\rangle\langle m|H_{cc}^{impair}|(nl^N)\Psi JM\rangle}{[E_{(4f,\Psi JM)} - E_{(m)}]} \quad (1)$$

em que $|(4f^N)\Psi JM\rangle =$ configuração $4f^N$ e

$|m\rangle =$ configurações excitadas ($4f^{N-1} 5d^1$, $4f^{N-1} 5g^1$, etc.)

A utilização de técnicas tensoriais para obtenção de operadores efetivos que atuem na configuração fundamental simulando a mistura com configurações excitadas foi feita por Judd, 1963.

Assim, Judd, 1962 e Ofelt, 1962 desenvolveram independentemente uma expressão para um elemento de matriz do operador de dipolo elétrico (P_{DE}) conectando dois estados $|(4f^N)\Psi J\rangle$, em termos de símbolos 3-j e elemento de matriz do operador $C^{(k)}$ e do operador tensorial unitário $U^{(\lambda)}$,

$$\langle\Psi J|P_{DE}|\Psi J\rangle^2 = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle\Psi J|U^{(k)}|\Psi J\rangle^2 \quad (2)$$

em que Ω_{λ} dado por:

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)} \quad (3)$$

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} |A_p^t|^2 \frac{\Xi_{(t,p)}}{2t+1} \quad (4)$$

$$\Xi_{(t,p)} = \frac{2}{E_{4f} - E_{n\lambda}} \langle 4f|r|n\lambda \rangle \langle n\lambda|r^t|4f \rangle \langle \lambda \| C^{(1)} \| \lambda \rangle \cdot \langle \lambda \| C^{(t)} \| \lambda \rangle \begin{Bmatrix} \lambda & t & \lambda \\ l & \lambda & \lambda \end{Bmatrix} \quad (5)$$

Das regras de triangularidade dos símbolos 3-j e 6-j são derivadas as regras de seleção para as transições DE.

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$|\Delta L| \leq 6$$

$$|\Delta J| \leq 6. \text{ Quando } J \text{ ou } J' \text{ é zero, } |\Delta J| = 0, 2, 4, 6 \text{ (exceto } 0 \rightarrow 0).$$

As regras de seleção para S e L são relaxadas devido ao acoplamento spin-órbita, onde S e L passam a não ser mais bons números quânticos.

Mecanismo de dipolo magnético (DM)

As componentes do operador de dipolo magnético (DM) se transformam como rotações quando submetidas às operações de simetria.

O operador DM é descrito por:

$$M = -\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right) \sum_i (l_i + g_s s_i) \quad (6)$$

ou

$$M = -\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right) (L + 2S) \quad (7)$$

onde g_s é o fator giromagnético.

As propriedades de simetria do operador M fazem com que as transições sejam permitidas dentro de uma mesma configuração $4f^N$.

Aplicando o teorema de Wigner-Eckart pode-se exprimir os elementos de matriz deste operador:

$$= \langle 4f^N \alpha S L J M (L+2S) \rho | 4f^N \alpha' S' L' J' M \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & \rho & M' \end{pmatrix} \langle 4f^N \alpha S L J || L+2S || 4f^N \alpha' S' L' J \rangle \quad (8)$$

No símbolo 3-j, ρ é a polarização da transição assumindo valor 0 para polarização σ e ± 1 para polarizações π .

Assim as regras de seleção são para transições DM:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (exceto } 0 \rightarrow 0)$$

$$\Delta M = 0 \text{ para transições } \sigma$$

$$\Delta M = \pm 1 \text{ para transições } \pi$$

$$\Delta S = \Delta L = 0$$

Desse modo seriam permitidas apenas as transições entre níveis J do termo fundamental, no entanto, o acoplamento spin-órbita nos íons lantanídeos relaxam as regras de seleção sobre L e S.

Mecanismo de acoplamento dinâmico (AD)

Este mecanismo foi originariamente proposto por Jorgensen e Judd na tentativa de explicar as variações incomuns de intensidade de certas transições 4f-4f em matrizes diferente, as chamadas transições hipersensíveis, [Jorgensen e Judd,64].

O campo da radiação incidente induz dipolos oscilantes nos átomos vizinhos ao íons metálico. Como conseqüência, estes átomos passam a emitir radiação na mesma freqüência da incidente induzindo transições 4f-4f com força de oscilador na ordem de , ou mesmo maior que 10^{-6} .

Um novo termo relativo a contribuição deste mecanismo deve ser incorporado na expressão de $B_{\lambda p}$ que se torna:

$$|B_{\lambda p}| = \frac{2}{\Delta E} \underbrace{\langle r^{t+1} \rangle}_{\text{DE}} \theta_{(t,\lambda)} \gamma_p^t \underbrace{\left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle (1-\sigma_\lambda) \cdot \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1}}_{\text{Acoplamento Dinâmico}} \quad (1)$$

em que:

ΔE é a diferença de energia entre os baricentros da configuração base e a primeira configuração excitada de paridade oposta;

$\theta_{(t,\lambda)}$ é a somatória das integrais interconfiguracionais e diferenças energéticas

γ_p^t são parâmetros de campo ligante, dados pelo modelo MSR

σ_λ são os fatores de blindagem dos orbitais 4f do íon central e assumem normalmente os valores: $\sigma_2=0.6$ e $\sigma_4=0.139$ [Malta].

Γ_p^t , é dado pela expressão

$$\Gamma_p^t = \left[\frac{4\pi}{2t+1} \right]^{1/2} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \quad (2)$$

α_j é a polarizabilidade dos ligantes nas posições R_j .

7. Transferencia de energia, tempo de vida de estado excitado

Em complexos de lantanídeos pode-se considerar dois sistemas. O primeiro formado pelo grupo de níveis do lantanídeo perturbados pelos ligantes, e, o segundo formado pelo grupo de níveis do ligante perturbados pelas interações com o cátion metálico.

A energia proveniente da exposição à radiação UV pode ser absorvida pelos íons metálicos e ou absorvida pelos ligantes. Em seguida pode tomar vários caminhos:

- 1) ser dissipada por emissões radiativas dos dois sistemas,
- 2) ser dissipada não radiativamente por acoplamentos a vibrações do retículo - "emissão" de fônons
- 3) migrar entre os dois sistemas ou entre níveis de um mesmo sistema

Na figura 1 são mostrados os níveis de energia, os três possíveis caminhos de energia (ou mecanismos) que têm sido propostos, [Crosby,66 e Buono-Core, 90].

A variação do número de estados emissores (como por exemplo o estado 6) com o tempo é dado pela expressão :

$$dn_6 / dt = - K_T n_6 - K_{62} n_6 + K_{26} n_2 + K_{56} n_5 \quad (1)$$

em que: n é número de estados, K são as taxas de transições e K_T é a soma das taxas de transição radiativa (A) e não-radiativa W_{NR} . Na figura é exemplificada a transição 6-7, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, mas A se refere a soma de todas as taxas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$

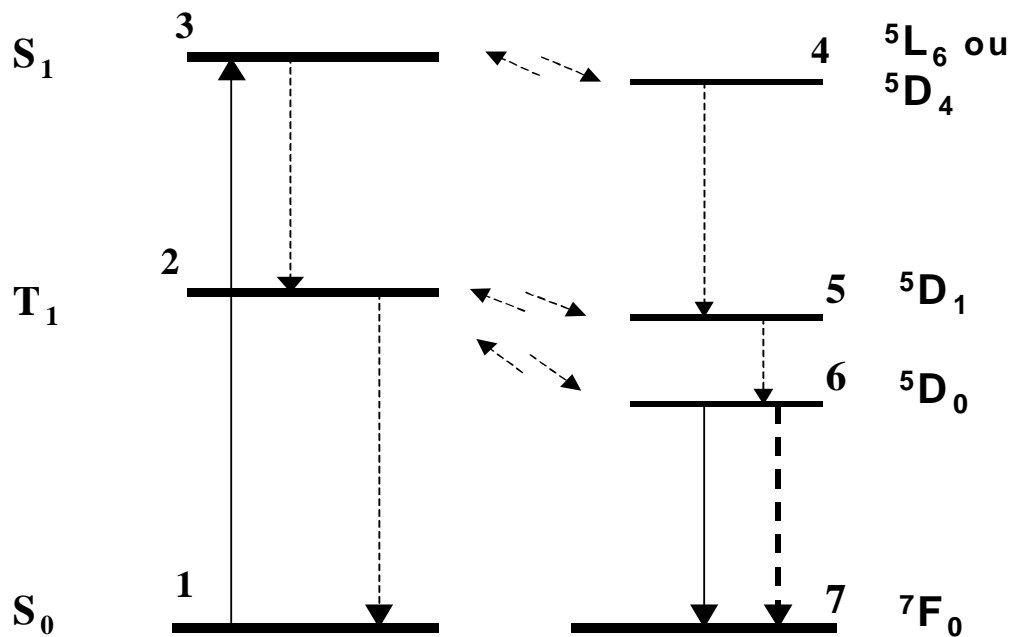


Figura 1 . Esquema de alguns possíveis caminhos de energia para o sistema ligante-Eu³⁺ Linhas tracejadas são processos não-radiativos

$$K_T = A + W_{NR} \quad (2)$$

Para os casos em os termos 2,3 e 4 se cancelem mutuamente, [Gonçalves e Silva, 99]. A integração da equação 1 (com os demais termos expurgados) resulta em:

$$n = n_0 \exp (-K_T t) \quad (3)$$

em que n e n_0 são respectivamente o número de estados emissores em um tempo t e o número de estados emissores no tempo zero.

O tempo de vida do estado emissor (τ) é convencionalmente ser o tempo em que a intensidade da emissão (que é proporcional à n) decai à $1/e$ da intensidade inicial n_0 . Pela relação 3 é fácil verificar que τ é inverso de K .

8.EXAFS [Heald e Tranquada, 86] e [Teo, 85].

EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure referem-se as oscilações na intensidade observadas no espectro de absorção de raios X do lado de energias maiores de uma borda de absorção. Estas oscilações são interpretadas como flutuações do estado final fotoelétron ejetado e são provocadas pelas interferências entre a onda do elétron emergente e as que foram retro-espalhadas pelos elétrons dos átomos vizinhos.

Próximo da borda existe a região de XANES - Extended X-ray Absorption Near Edge Structure em que as oscilações são resultantes de espalhamentos múltiplos do elétron ejetado de modo que interferências são muito complexas. Na região entre 50 e 1000 eV acima da borda ocorrem espalhamentos simples do elétron ejetado (absorvedor – espalhador – absorvedor) . Desta região é obtido o espectro de EXAFS do qual são extraídas algumas informações estruturais sobre a vizinhança de um átomo em que ocorre a absorção de raios X, a saber: número de átomos vizinhos, a distância média entre estes e o átomo em ocorreu a absorção e um parâmetro de desordem em está incluído as vibrações das ligações e dispersão dos valores das distâncias .

Na notação de Sommerfeld, as bordas são nomeadas em ordem crescente de energia por K, L_I, L_{II}, L_{III} correspondendo a excitação de um elétron dos estados

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (1)$$

²S_{1/2} (de 1s), ²S_{1/2} (de 2s), ²P_{1/2} (de 2p), ²P_{3/2} (de 2p). Usualmente são utilizadas as bordas K e L embora não exista impedimento para utilização de outras .

A parte oscilatória do espectro de absorção de raios X relativa a absorção de fundo pode ser escrita como :

Em que $\mu(E)$ são os coeficientes de absorção (ou absorbâncias) medidos e $\mu_0(E)$ o coeficiente de absorção de fundo como se átomo absorvedor estivesse livre.

A fim de que $\chi(E)$ possa ser relacionada aos parâmetros estruturais é necessário converter a energia E em vetor de onda - k - do fotoelétron através da relação :

$$k = [2m/h^2 (E-E_0)]^{1/2} \quad (2)$$

em que m é a massa do elétron, h é a constante de Planck dividida por 2π , e E_0 a energia de ligação do elétron.

Na aproximação de simples espalhamento e ondas planas as oscilações EXFAS foram

modeladas com a seguinte equação:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k, \pi) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda}\right) \text{seno}[2kR_j + \phi_j(k)] \quad (3)$$

em que: (k, π) é amplitude do retro-espalhamento de cada átomo vizinho N_j localizado a distância média R_j do átomo absorvedor, σ_j é o fator de dispersão de valores de R_j (fator de Debye-Waller), $\lambda(k)$ é o livre caminho médio do fotoelétron e $\phi_j(k)$ é diferença de fase entre o átomo absorvedor (neste caso Nd^{3+} , Eu^{3+} and Tm^{3+}) e os átomos espalhadores (neste caso átomos de oxigênio).

As funções de amplitude F_j e diferença de fase ϕ_j segundo o princípio da transferibilidade [Teo, 85] são obtidas de padrões que são compostos semelhantes (neste dos sesquióxidos correspondentes). A correção da exponencial com $\lambda(k)$ não é feita .

Passos no tratamento de dados

- 1) Obtenção do espectro de absorção de raios X na borda do elemento cuja vizinhança se quer estudar na região da borda de absorção apropriada – L_{III} no caso dos lantanídeos, obtido em modo de transmissão e transformado para absorvância - μ_x vs. E . Fez-se um espectro médio de três varreduras.
- 2) Determinação de absorções de outras bordas e de outros átomos através do ajuste de uma reta na região antes da borda de absorção e sua extrapolação para o espectro todo (linha de base - μ_1) - figura 1.
- 3) Subtração da linha de base - figura 2.
- 4) Determinação da energia de ligação E_0 . Adotou-se como o primeiro ponto de inflexão do salto da absorvância, que é determinado pela raiz da segunda derivada.
- 5) Conversão do sinal de absorvância $\mu(E)$ para $\mu(K)$ através da equação 2
- 6) Determinação de absorção atômica através de ajuste de uma curva (μ_0) após a borda de absorção - figura 3.

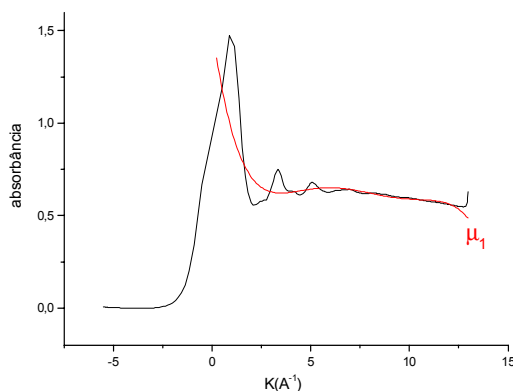


figura 3

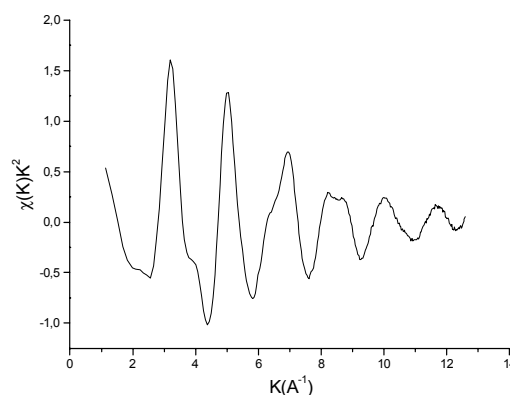


figura 4

- 7) Cálculo da quantidade χ definida pela equação 1
- 8) Obtenção do espectro EXAFS: χ versus A^{-1} - figura 4.
- 9) Multiplicação de $\chi(K)$ por K^n em que n pode assumir os valores de 1 à 4

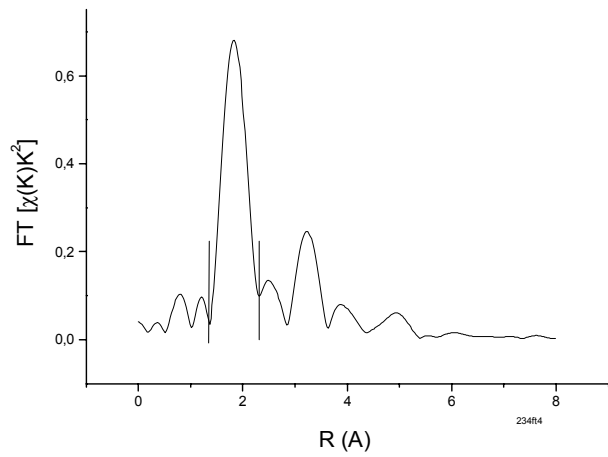


figura 5

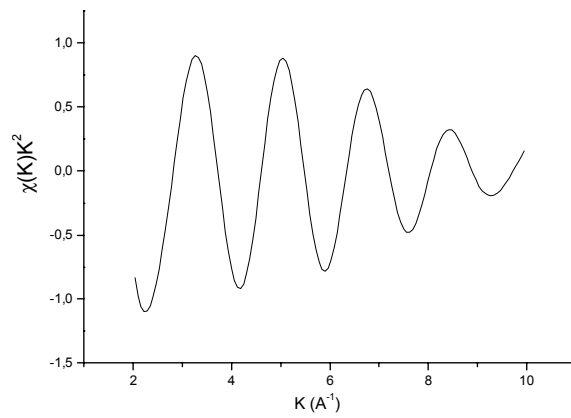


figura 6

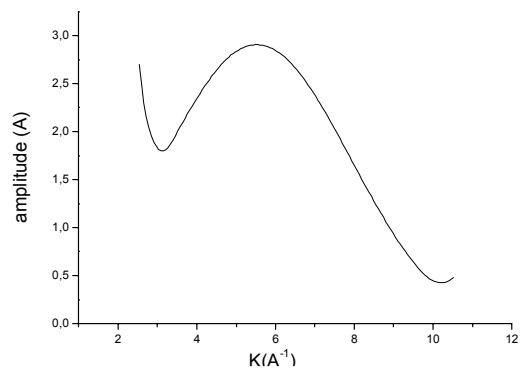


figura 7

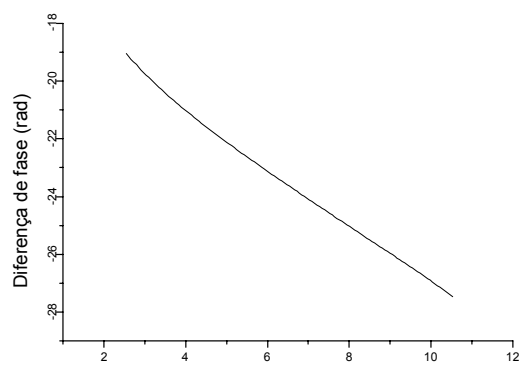


figura 8

- 10) Multiplicação de $\chi(K) K^n$ por uma função janela de apodização
- 11) Obtenção das esferas de coordenação através da transformada de Fourier - figura 5.
- 12) Determinação das oscilações devidas produzidas por cada esfera de coordenação através de transformada de Fourier inversa - figura 6 – utilizamos somente a primeira.
- 13) Obter as funções fase e amplitude do padrão para cada camada à partir da transformada Fourier inversa - figuras 7 e 8.
- 14) Repetição do mesmo procedimento para a amostras nas mesmas condições até obter as oscilações das camadas individuais com as transformadas de Fourier inversas. Simular oscilações tomando as funções fase e amplitude obtidas do padrão variando os parâmetros estruturais (número de coordenação , distância átomo central - vizinho, fator Debye-Waller,) até que a curva simulada se ajuste à curva experimental (figura 9).

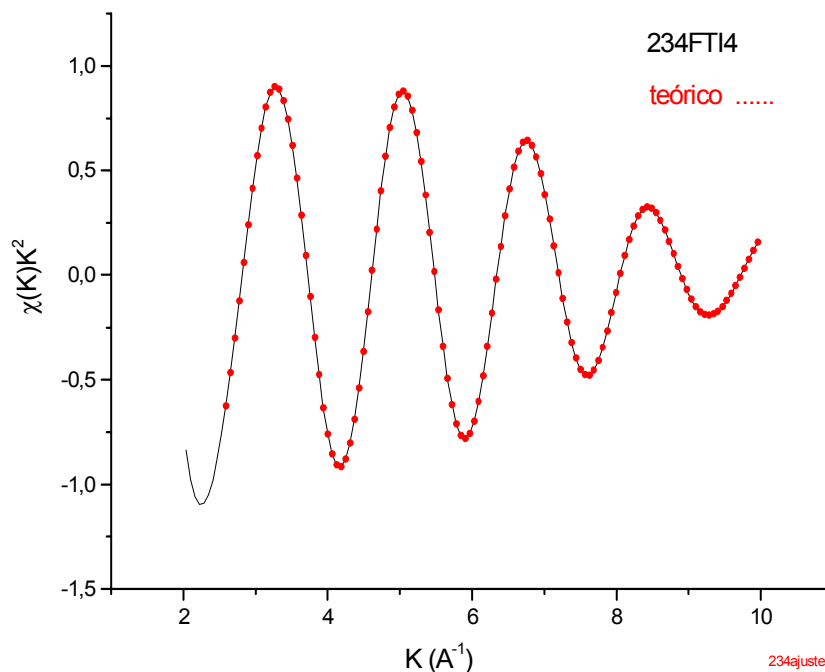


figura 9

9.Determinação estrutural pelo método de Mecânica Molecular

Mecânica molecular é um método empírico de determinação de estruturas moleculares. É baseado na aproximação de Born-Oppenheimer de modo que a energia eletrônica é função da energia de repulsão núcleo-núcleo.

A molécula é descrita como uma coleção átomos cujas interações são descritas por funções analíticas simples. O conjunto destas interações é chamada de "campo de força". Em alguns desses componentes deste campo a molécula é considerada como uma coleção de corpos conectados por molas. No que se refere as vibrações axiais por exemplo, o sistema é freqüentemente aproximado como um oscilador harmônico e a energia potencial pode ser calculada utilizando a lei de Hooke:

$$U = 1/2 K (r - r_0)^2 \quad (1)$$

K , a constante de força e r_0 a distância de equilíbrio são os parâmetros deste componente do campo de força e são específicos para cada par de átomos.

Outros componentes como potenciais para deformações angulares, torções, interações de van der Waals, pontes de hidrogênio e interações eletrostáticas têm equações próprias com seus respectivos parâmetros.

A energia total é soma dos componentes individuais e não tem significado físico, servindo apenas para comparação entre estruturas. As estruturas que geram os mínimos de energia potencial possuem maior probabilidade de serem as estruturas reais das moléculas estudadas.

Os vários campos de força podem ser formados com diferentes expressões analíticas e ou com diferentes de valores parâmetros-padrões. Foram desenvolvidos em geral para moléculas orgânicas.