

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

LUIS HENRIQUE ZACARI RODRIGUES ROSA

ESTUDO DO EFEITO DE CÉRIO COMO SENSIBILIZADOR E
ATIVADOR, EM MATRIZES DE DIFENILFOSFINATOS DE LANTÂNIO,
DOPADAS COM EURÓPIO E/OU TÉRPIO

ARARAQUARA

2011

LUIS HENRIQUE ZACARI RODRIGUES ROSA

**ESTUDO DO EFEITO DE CÉRIO COMO SENSIBILIZADOR E ATIVADOR, EM
MATRIZES DE DIFENILFOSFINATOS DE LANTÂNIO, DOPADAS COM EURÓPIO
E/OU TÉRPIO**

Monografia apresentada como requisito parcial para adquirir título de bacharel em Química na Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara.

Prof^a Dr^a Elizabeth Berwerth Stucchi

Orientadora

Araraquara

2011

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, meus heróis, por todo amor, carinho, dedicação e apoio para que fosse possível concluir mais uma etapa da minha vida. A toda minha família, que mesmo à distância, me apoiaram em todos os momentos, tanto os de alegria quanto de dificuldade.

À minha orientadora, professora Beth, pela oportunidade de trabalho, pela paciência, pelos ensinamentos e pela amizade criada ao longo desses dois anos.

A todo departamento de Química Geral e Inorgânica, principalmente ao grupo de materiais luminescentes, que me acolheu, ao Sérgio Scarpari, que dedicou grande parte do seu tempo me ajudando nesse projeto e a Valéria, secretária do departamento.

Ao professor Miguel Ruiz, pela ajuda nas análises ópticas dos cristais obtidos. Ao Ricardo pela ajuda com os difratogramas de raios X.

Aos meus irmãos de República A Rocha, Tandy, Sniffo, Bola, Lex, Maripa, Piá, Igão, Binga, Craze e Koréia, juntamente com os agregados Tueio, Et e Jacaré, e seus ex-moradores, pessoas insubstituíveis em minha vida, com as quais passei os melhores momentos de minha faculdade. Amigos que me apoiaram nos momentos de dificuldade e que sorriram comigo nos de alegria. À Gláucia, por cuidar da República com muita dedicação e aos nossos mascotes, Teka e Costelinha.

Às minhas grandes amigas da República Hellmans", por todas as risadas, danças e momentos inesquecíveis. Sem essas duas repúblicas Araraquara não teria sentido pra mim.

Por fim, gostaria de agradecer a todos do Instituto de Química, pelo apoio e pelo aprendizado.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivos a preparação, caracterização e estudo da luminescência, particularmente quanto à ação do íon cério como ativador ou sensibilizador, nos compostos de difenilfosfinatos de lantânio dopados com os íons trivalentes cério, európio e/ou térbio. Preparou-se e estudou-se os seguintes composto:

i) $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y(\text{DFF})_3$; ii) $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Tb}_y(\text{DFF})_3$; iii) $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z(\text{DFF})_3$, sendo $x = 10\%$, $y = 5\%$ e $z = 5\%$.

Os difenilfosfinatos de lantanídeos, $\text{Ln}[(\text{Ph}_2)\text{PO}_2]_3$, são complexos obtidos da mistura de cloretos de lantanídeos com ácido difenilfosfínico, em meio etanólico. Esses compostos formam pós brancos, cristalinos, insolúveis nas condições normais de temperatura e pressão, e são química e termicamente estáveis. Quando dopados com Ce^{3+} , Eu^{3+} e/ou Tb^{3+} apresentam luminescência característica. Materiais luminescentes são constituídos de uma matriz hospedeira incorporadas com pequenas quantidades de íons chamados “ativadores”, os quais são capazes de apresentar luminescência após serem excitados por luz UV ou radiação de alta energia, e íons “sensibilizadores”, que têm a função de absorver a energia excitante e transferi-la para o ativador, para que este possa emitir radiação luminescente.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho indicam que a coordenação ocorre através dos oxigênios do grupo fosforila com $\Delta\nu\text{PO}$ de aproximadamente 40 cm^{-1} em relação ao ligante livre. Os difratogramas de Raios X dos compostos dopados com Eu e/ou Tb são similares, mas apresentam perfil de difração diferentes dos observados por Stucchi e col. em trabalhos anteriores, indicando uma influência do Ce na formação da fase cristalina nessas matrizes. Nos espectros de luminescência observou-se que a excitação pode ser feita através dos níveis do ligante em 273 nm, ou do íon cério na região entre 300 e 400 nm. Nos espectros de emissão, com excitação em 273 nm, podem-se observar as emissões do Ce^{3+} em 405 nm, do Eu^{3+} em 592, 611 e 617 nm, e as emissões do Tb^{3+} em 548 e 550 nm.

Os compostos obtidos dopados com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} são isoestruturais e apresentam comportamentos luminescentes distintos. Além das diferenças, já esperadas, nas cores de emissão vermelha e verde, respectivamente, o cério co-

dopado com Eu comporta-se como ativador, enquanto que co-dopado com Tb age também como um sensibilizador.

Palavras - chave: Cério. Európio. Tébio. Fosfinatos de Lantânio. Luminescência.

ABSTRACT

This paper aims the preparation, characterization and study of luminescence, particularly as for the cerium ion action as activator or sensitizer, in diphenylphosphinate of lanthanum compounds trivalent ions cerium-, europium-, and/or terbium-doped. The following compounds were prepared and studied:

i) $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y(\text{DFF})_3$; ii) $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Ce}_x\text{Tb}_y(\text{DFF})_3$; iii) $\text{La}_{1-(x+y+z)}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Tb}_z(\text{DFF})_3$, with $x = 10\%$, $y = 5\%$ e $z = 5\%$.

The diphenylphosphinate of lanthanum, $\text{Ln}[(\text{Ph}_2\text{PO}_2)_3]$, are complexes obtained by the mixture of lanthanides chlorides with diphenylphosphinic acid, ethanol medium. These compounds make white powders, crystalline, insoluble in normal temperature and pressure, and are chemically and thermally stable. When doping with Ce^{3+} , Eu^{3+} and/or Tb^{3+} , the compounds present characteristic luminescence. Luminescent materials are made of a host matrix incorporated with few amounts of ions called “activators”, which are able to present luminescence after being excited by UV light or high energy radiation, and “sensitizer” ions, which have the role of absorbing excitation energy and transfer it to the activator, for it to emit luminescence radiation.

The infrared vibrational spectroscopy indicates that the coordination occurs by the oxygens of phosphorile group with $\Delta\nu\text{PO}$ of about 40 cm^{-1} compared to the free ligand. The X Ray diffractograms of compounds Eu- and/or Tb-doped are similar, but they present profile of diffraction different observed by Stucchi and col. In previous papers, indicated an influence of Ce in the crystalline phase formation of these matrices. In luminescence spectrums, the excitation that can be made by the levels of ligand in 273 nm, or cerium ion in area between 300 and 400 nm were observed. In the emission spectrum, with excitation in 273 nm, is possible to observe the emission of Ce^{3+} below 400 nm and the Eu^{3+} in 592, 611 and 617 nm, and the emission of Tb^{3+} in 548 and 550 nm.

The obtained compounds with Ce^{3+} -, Eu^{3+} - or Tb^{3+} -doped are isostructural and exhibit distinct luminescence behavior. Apart from differences, already expected, on the emission colors red and green, respectively, the cerium with Eu co-doped behaves as an activator, whereas Tb co-doped act as a sensitizer to.

Keywords: Cerium. Europium. Terbium. Lanthanum Phosphinates. Luminescence.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
<u>1.1 Luminescência</u>	1
<u>1.2 Elementos Terras Raras</u>	4
<u>1.3 Complexos Lantanídicos</u>	21
<u>1.4 Difenilfosfinatos de Terras Raras</u>	22
2. OBJETIVO.....	23
3. METODOLOGIA.....	23
<u>3.1 Reagentes</u>	23
<u>3.2 Metodologia de Síntese</u>	23
3.2.1 <i>Preparação das soluções de Cloreto de Lantânio(III), Cério(III), Európio(III) e Térbio(III)</i>	23
3.2.2 – <i>Titulação Complexométrica das Soluções Etanólicas dos Cloretos de Lantanídeos</i>	24
<u>3.3 Caracterização dos Difenilfosfinatos de Lantanídeos</u>	25
3.3.1 <i>Microscopia Óptica dos Cristais</i>	25
3.3.2 <i>Análise Elementar</i>	26
3.3.3 <i>Difratometria de Raios X</i>	26
3.3.4 <i>Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho</i>	26
3.3.5 <i>Espectroscopia de Luminescência</i>	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
<u>4.1 Compostos Ternários Obtidos na Proporção metal:ligante 1:4</u>	27
4.1.1 <i>Microscopia Óptica dos Cristais</i>	27
4.1.2 <i>Análise Elementar</i>	27

4.1.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região Do Infravermelho.....	28
<u>4.2 Compostos Ternários Obtidos na Proporção metal:ligante 1:3.....</u>	30
4.2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região Do Infravermelho.....	30
4.2.2 Difratometria de Raios X.....	33
4.2.3 Espectroscopia de Luminescência.....	36
4.2.3.1 Estudo Espectroscópico da Série Ternária La _{0,85} Ce _{0,10} Eu _{0,05} (DFF) ₃	36
4.2.3.2 Estudo Espectroscópico da Série Ternária La _{0,85} Ce _{0,10} Tb _{0,05} (DFF) ₃	39
4.2.3.3 – Estudo Espectroscópico da Série Quaternária La _{0,80} Ce _{0,10} Eu _{0,05} Tb _{0,05} (DFF) ₃	42
5. CONCLUSÃO.....	46
6. PERSPECTIVAS.....	47
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

1.1 Luminescência:

Luminescência é um fenômeno envolvido na emissão de luz características que certos compostos apresentam, quando absorvem fótons ou partículas carregadas, ou seja, a energia dos fótons emitidos é diferente da energia dos fótons absorvidos durante a excitação do material. (NOVO, 1982)

A excitação da substância pode ser efetuada de várias maneiras, e assim pode-se classificar a luminescência de acordo com a tabela 1. (PIRES, 1995)

Tabela 1: Classificação da luminescência de acordo com o modo de excitação.

Modo de Excitação	Tipo de Luminescência
Absorção de radiação UV – Vis	Fotoluminescência
Injeção de carga	Eletroluminescência
Partículas ou radiação de alta energia	Radioluminescência
Reação química	Quimiluminescência, bioluminescência
Combinação de íons ativados termicamente	Termoluminescência
Fricção	Triboluminescência
Ondas Sonoras	Sonoluminescência
Pressão	Piezoluminescência
Raios X	Röntgenluminescência

Os compostos luminescentes podem ser caracterizados através da cor da luz emitida (espectro de emissão), da eficiência de conversão da luz absorvida em luz emitida (eficiência quântica) e da “persistência” da luminescência, após cessada a excitação (tempo de vida do estado excitado) (NOVO, 1982). De acordo com Ana Maria Pires (1995, p.1), “relacionada a este fenômeno, existe toda uma terminologia caracterizando a emissão (fluorescência e fosforescência) ou a excitação (rádio, catodo, foto, tribo... luminescência)” que caracteriza os diversos tipos de luminescência e as suas possíveis aplicações. No caso de substâncias fluorescentes, a emissão de luz ocorre em um curto período de tempo após a excitação, ou seja, assim que cessado o estímulo da luz incidente, cessa-se a emissão. Para o caso das substâncias fosforescentes, o tempo de emissão de radiação pode durar até horas após cessado o estímulo externo. (NOVO, 1982) Esses termos são também aplicados para caracterizar o fenômeno de emissão em função dos níveis de energia envolvidos na transição eletrônica, sendo as transições permitidas ou proibidas por spin, associadas à fluorescência e à fosforescência, respectivamente.

Para estudo das propriedades luminescentes são feitos os espectros de excitação, os quais evidenciam a eficiência com que a energia incidente converte-se em energia luminosa; sendo que esta última normalmente é expressa por um rendimento de conversão, seja energético ou quântico; os espectros de emissão, cuja energia de emissão é inferior à de excitação; e as medidas cinéticas de decaimento radiativo. (PIRES, 1995).

Materiais luminescentes consistem de uma matriz hospedeira, que pode apresentar propriedades luminescentes quando dopada com pequenas quantidades de íons que possuem emissão característica. Um ativador é um íon dopante, que ao ser incorporado em uma matriz hospedeira dá origem a um centro que pode ser excitado para luminescência, pois é capaz de absorver energia excitante e convertê-la em radiação visível (Figura 1). Quando um íon ativador não possui uma absorção significativa da energia de excitação disponível, pode-se incorporar à matriz um íon chamado sensibilizador, o qual tem por função absorver a radiação excitante e transferi-la para o ativador, induzindo assim, sua luminescência (Figura 2). Este processo de transferência entre o sensibilizador e o ativador é chamado de transferência de energia não radiativa. Para que esse processo ocorra é necessário que o íon sensibilizador e o íon ativador tenham níveis excitados de energia

próximos, e que o ativador esteja próximo ao sensibilizador para que a probabilidade de transferência seja apreciável. (DeLUCA, 1980)

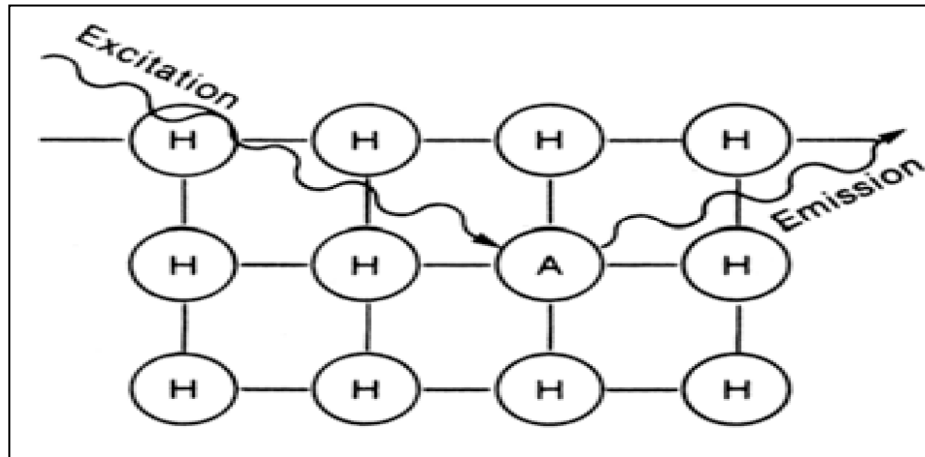


Figura 1: Diagrama da função do íon ativador no processo de luminescência. (DeLUCA, 1980)

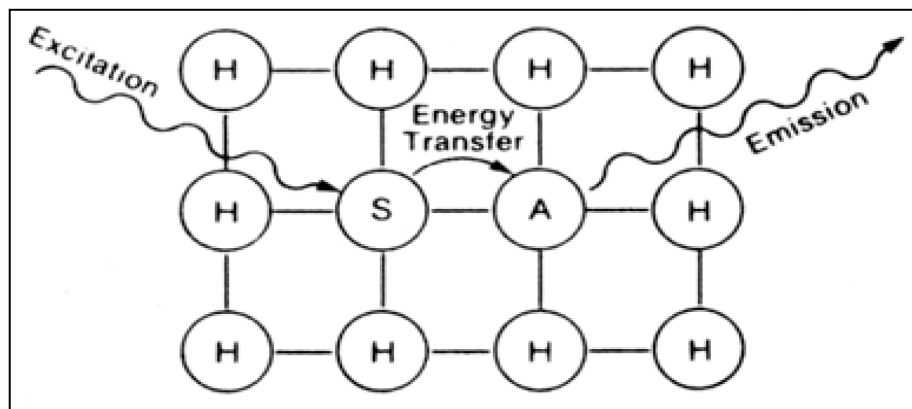


Figura 2: Diagrama da função do íon sensibilizador no processo de transferência de energia para o ativador. (DeLUCA, 1980)

Os íons ativadores devem possuir níveis de energia na região do visível, característica apresentada pelos íons dos metais de transição e de transição interna.

De acordo com Abreu (2008, p. 19) “A emissão ou absorção de radiação nas regiões espectrais do UV próximo, visível, IV próximo de íons lantanídeos está relacionada às transições eletrônicas $4f-4f$ ”. Cada íon lantanídeo opticamente ativo possui uma emissão característica na região do visível ou do infravermelho próximo. O európio emite na região do vermelho, o térbio emite na região do verde, e o cério,

quando atua como ativador, pode emitir em uma faixa de energia que varia do azul até o vermelho, dependendo do campo cristalino da matriz hospedeira.

1.2 Elementos Terras Raras:

A química lantanídica inciou-se na Escandinávia, quando em 1787, C. A. Arrhenius descobriu, acidentalmente, um mineral preto incomum na pedreira de Ytterby, uma pequena comunidade não muito longe de Stolcomo. Em 1794, o químico mineralogista Johann Gadolin conseguiu obter amostras de óxido de ítrio a partir desse mineral, o qual foi designado como gadolinita em sua honra, e o novo óxido, de *yttria*. (COTTON, 2006)

Logo em seguida, em 1803, o químico sueco Berzelius, ajudado por Klaproth e Hisinger, isolaram, a partir de outro mineral, um óxido diferente, o qual foi denominado *ceria* e o mineral de *cerita*. (MOELLER, 1963)

Estudos mostraram que tanto a *yttria* quanto a *ceria* não eram óxidos isolados e sim uma mistura de óxidos, para os quais foi necessário mais de um século de esforços para a simplificação total dessas misturas. (MOELLER, 1963)

Para provar a complexidade do isolamento dos dois minerais, somente durante o período de 1839-1841, o químico-mineralogista sueco C. G. Mosander decompôs termicamente uma amostra de nitrato da *ceria* e tratou o produto com ácido nítrico diluído. Da solução resultante ele conseguiu isolar um novo óxido, a *lanthana*, posteriormente conhecido como *didymia*. Similarmente, ele conseguiu separar três novos óxidos a partir da *yttria*: um branco denominado *yttria*, um amarelo, o qual chamou de *velha érbia* e um rosado designado *velha terbia*. (MOELLER, 1963)

As mais significantes descobertas, incluindo os nomes dos principais investigadores e a origem dos nomes dos numerosos elementos, estão sumarizados nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Simplificação da ceria. (MOELLER, 1963)

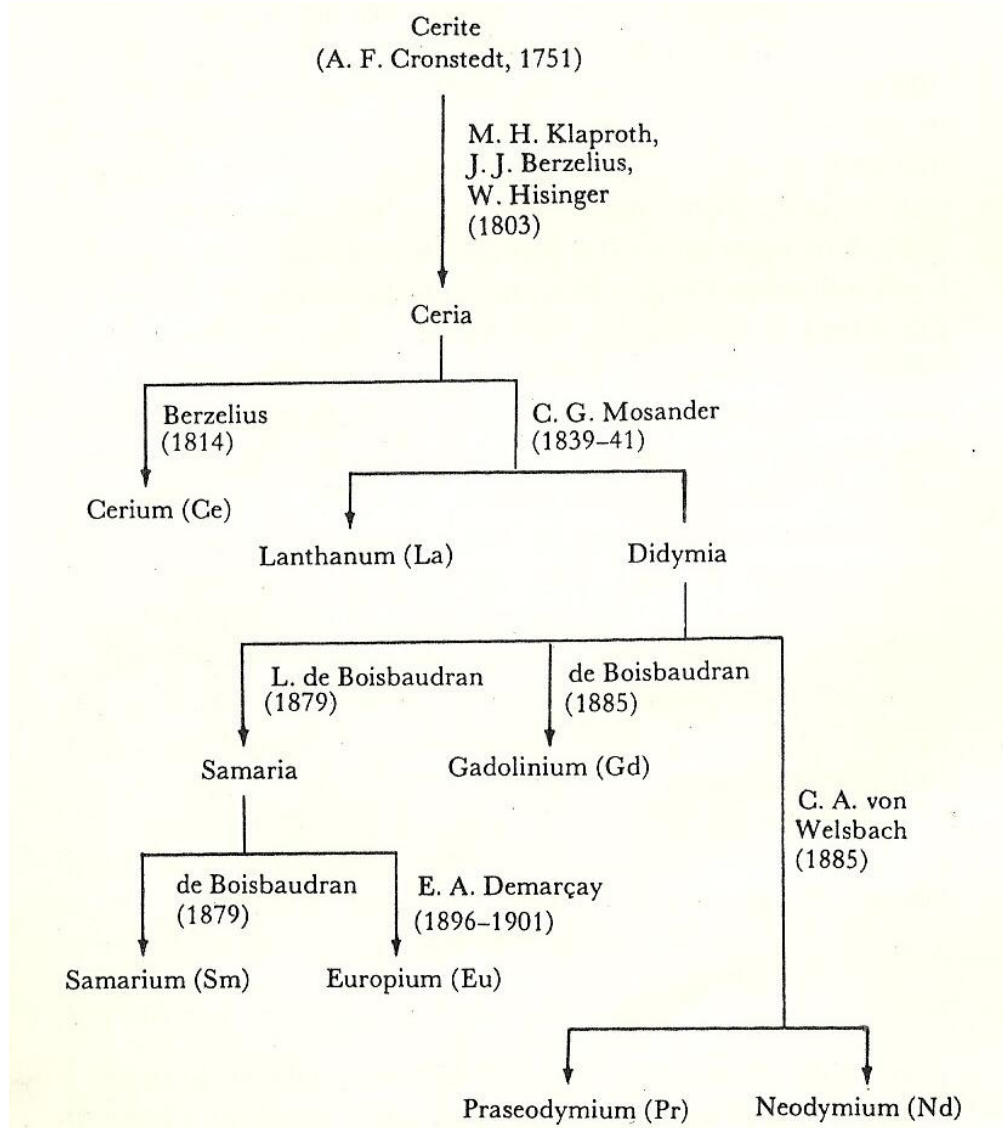
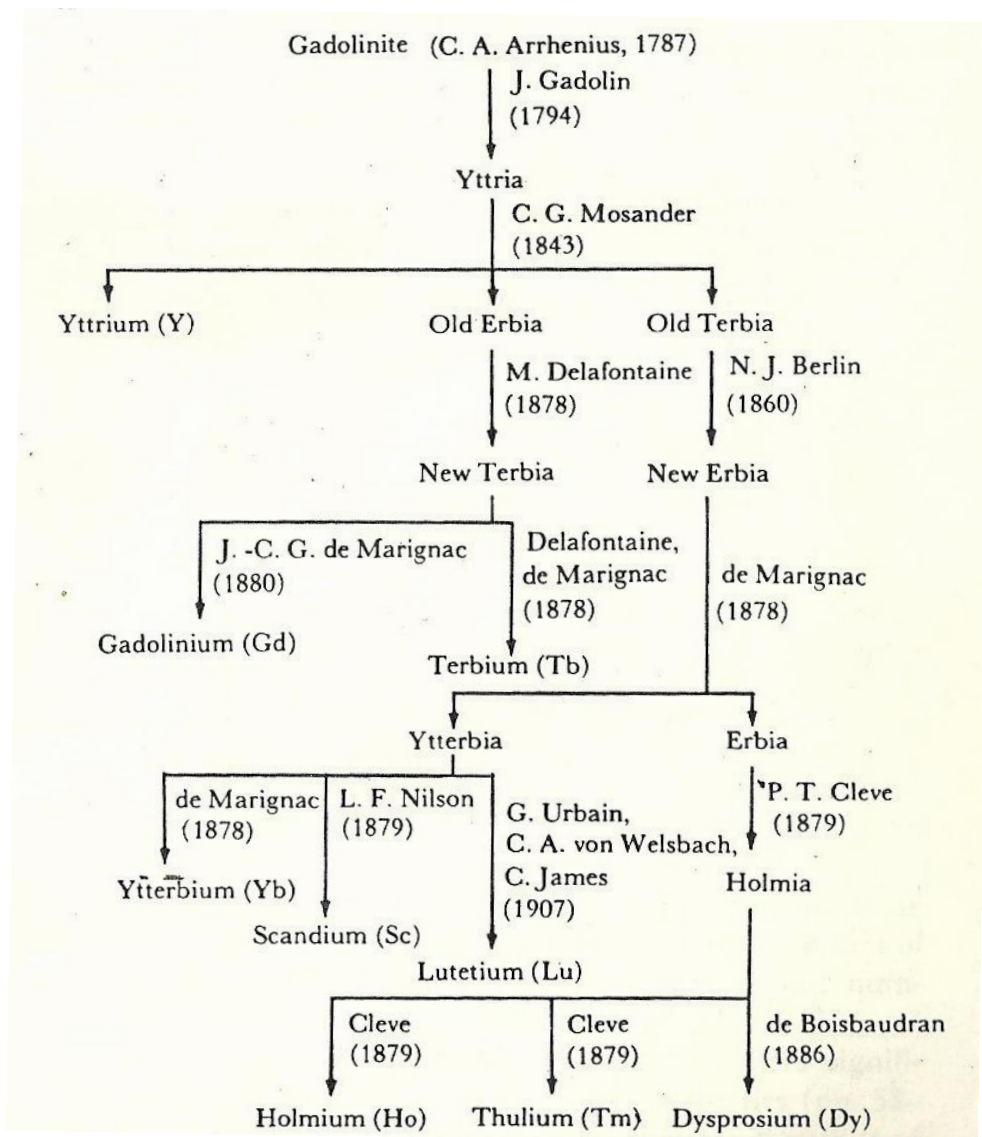
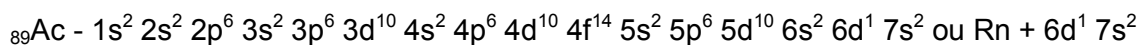
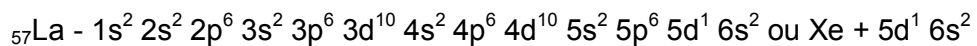
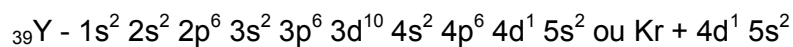
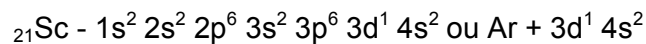


Tabela 3: Simplificação da Ytria. (MOELLER, 1963)

Como nem todas as massas atômicas dos lantanídeos eram conhecidas e alguns ainda se encontravam em forma de mistura, não havia como prever quantos elementos desse tipo havia, até que em 1913, o cientista britânico Henry Moseley descobriu uma relação entre o espectro de Raios X de um elemento químico e seu número atômico, e assim observou que o número de prótons no núcleo de um determinado átomo era sempre o mesmo. Ao analisar o espectro de Raios X e atribuir o número atômico desses elementos, ele chegou a conclusão de que havia 15 elementos do Lantânio ao Lutécio. (COTTON, 2006)

Atualmente, “Os „lantanídeos” são então os quatorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica, e nos quais os quatorze elétrons 4f são sucessivamente adicionados à configuração do La.” Utiliza-se a expressão “metais de terras-raras” para os elementos Sc, Y e La a Lu, inclusive. (ABRÃO, 1994).

As configurações eletrônicas dos estados fundamentais das terras raras são apresentadas a seguir: (MOELLER, 1963)



Após Escândio (Sc) e Ítrio (Y), o aumento do número atômico resulta em um preenchimento dos níveis eletrônicos 3d e 4d. Contudo, após o lantânio, a energia do nível 4f é menor que a do nível 5d e, conseqüentemente, os elétrons, sucessivamente adicionados, preenchem os orbitais 4f blindados. Como existem sete orbitais do tipo f, os quais podem ser ocupados por no máximo dois elétrons cada um, o resultado é um total de quatorze elementos na série dos lantanídeos, ou de transição interna, sendo que esta série vai do Cério (Z = 58) até o Lutécio (Z = 71). (MOELLER, 1963)

Embora esteja implícito que os elétrons ocupem regularmente os orbitais 4f, existe uma diferença na configuração observada de acordo com a tabela 4. O arranjo ideal seria o $4f^n 5d^1$, porém há uma tendência dos elétrons preencherem os orbitais f, devido a estabilidade eletrônica desses orbitais semi preenchidos com configuração $4f^7$, ou totalmente preenchidos com configuração $4f^{14}$, pois assim, tais estados eletrônicos são alcançados mais rapidamente. Porém, qualquer que seja a configuração fundamental ($4f^n 5d^1 6s^2$ ou $4f^{n+1} 6s^2$), não há mudança física ou química significativa, posto que a diferença energética é muito baixa para alterar as propriedades químicas desses elementos. (MOELLER, 1963)

Tabela 4: Configurações eletrônicas dos elementos de terras raras. (MOELLER, 1963)

Elemento	Número Atômico (Z)	Configuração	
		Ideal	Observado
Sc	21	$3d^1 4s^2$	$3d^1 4s^2$
Y	39	$4d^1 5s^2$	$4d^1 5s^2$
La	57	$5d^1 6s^2$	$5d^1 6s^2$
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	59	$4f^2 5d^1 6s^2$	$4f^3 6s^2$
Nd	60	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^4 6s^2$
Pm	61	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^5 6s^2$
Sm	62	$4f^5 5d^1 6s^2$	$4f^6 6s^2$
Eu	63	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^7 6s^2$
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	65	$4f^8 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$ (ou $4f^8 5d^1 6s^2$)
Dy	66	$4f^9 5d^1 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$
Ho	67	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$
Er	68	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$
Tm	69	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$
Yb	70	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

A química das terras raras é predominantemente resultante de interações iônicas e determinadas principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que as terras raras são altamente eletropositivas e seus compostos essencialmente iônicos. Alguns lantanídeos podem apresentar os estados de oxidação (+2) e (+4), mas estes íons são sempre menos estáveis que os cátions trivalentes. (Alcídio Abrão). A tabela 5 mostra a relação direta entre os estados de oxidação e a configuração eletrônica dos lantanídeos.

Tabela 5: Configuração eletrônica para os estados de oxidação observados. (MOELLER, 1963)

Elemento	Configuração		
	+2	+3	+4
La		$4f^0$ (La ³⁺)	
Ce	$4f^2$ (CeCl ₂)	$4f^1$ (Ce ³⁺)	$4f^0$ (Ce ⁴⁺)
Pr		$4f^2$ (Pr ³⁺)	$4f^1$ (PrO ₂ , Na ₂ PrF ₆)
Nd	$4f^4$ (NdI ₂)	$4f^3$ (Nd ³⁺)	$4f^2$ (Cs ₃ NdF ₇)
Pm		$4f^4$ (Pm ³⁺)	
Sm	$4f^6$ (Sm ²⁺)	$4f^5$ (Sm ³⁺)	
Eu	$4f^7$ (Eu ²⁺)	$4f^6$ (Eu ³⁺)	
Gd		$4f^7$ (Gd ³⁺)	
Tb		$4f^8$ (Tb ³⁺)	$4f^7$ (TbO ₂ , TbF ₄)
Dy		$4f^9$ (Dy ³⁺)	$4f^8$ (Cs ₃ DyF ₇)
Ho		$4f^{10}$ (Ho ³⁺)	
Er		$4f^{11}$ (Er ³⁺)	
Tm	$4f^{13}$ (TmI ₂)	$4f^{12}$ (Tm ³⁺)	
Yb	$4f^{14}$ (Yb ²⁺)	$4f^{13}$ (Yb ³⁺)	
Lu		$4f^{14}$ (Lu ³⁺)	

O estado de oxidação (+3) é característico para todas as terras raras, as quais formam óxidos do tipo R_2O_3 . Sc, Y e La, formam somente íons (+3), pois a retirada de três elétrons conduz à configuração de gás nobre. O mesmo ocorre para Gd e Lu, os quais têm estados estáveis $4f^7$ e $4f^{14}$. Os íons com estados de oxidação (+2) ou (+4) mais estáveis, são formados pelos elementos que podem apresentar as configurações f^0 e f^7 ou f^{14} , como é o caso do Ce^{4+} (configuração f^0), Tb^{4+} e Eu^{2+} (configuração f^7), enquanto que Yb^{2+} é estabilizado pela configuração f^{14} . (ABRÃO, 1994)

O tamanho dos átomos ou íons é determinado pela carga e pelo grau de ocupação dos orbitais. Sendo assim, entre os átomos Sc, Y e La ou entre os íons Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+} , conforme aumenta-se o número atômico, ocorre um aumento no tamanho do raio atômico e do raio iônico, pois o número de camadas eletrônicas aumenta conforme se desce em uma família. Já na série La-Lu ou La^{3+} - Lu^{3+} , nota-se uma diminuição no tamanho dos átomos ou íons, de acordo com o incremento do número atômico, como pode ser observado na Figura 3. (MOELLER, 1963) A causa desse fenômeno é uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital, de modo que cada novo elétron 4f adicionado à carga nuclear efetiva aumenta, causando então a redução em tamanho do volume da configuração inteira $4f^n$ (ABRÃO, 1994). Esses decréscimos são conhecidos como *Contração Lantanídica*. A queda no raio cristalino do Ln^{2+} ao Ln^{3+} e ao Ln^{4+} é consequência da carga catiônica.

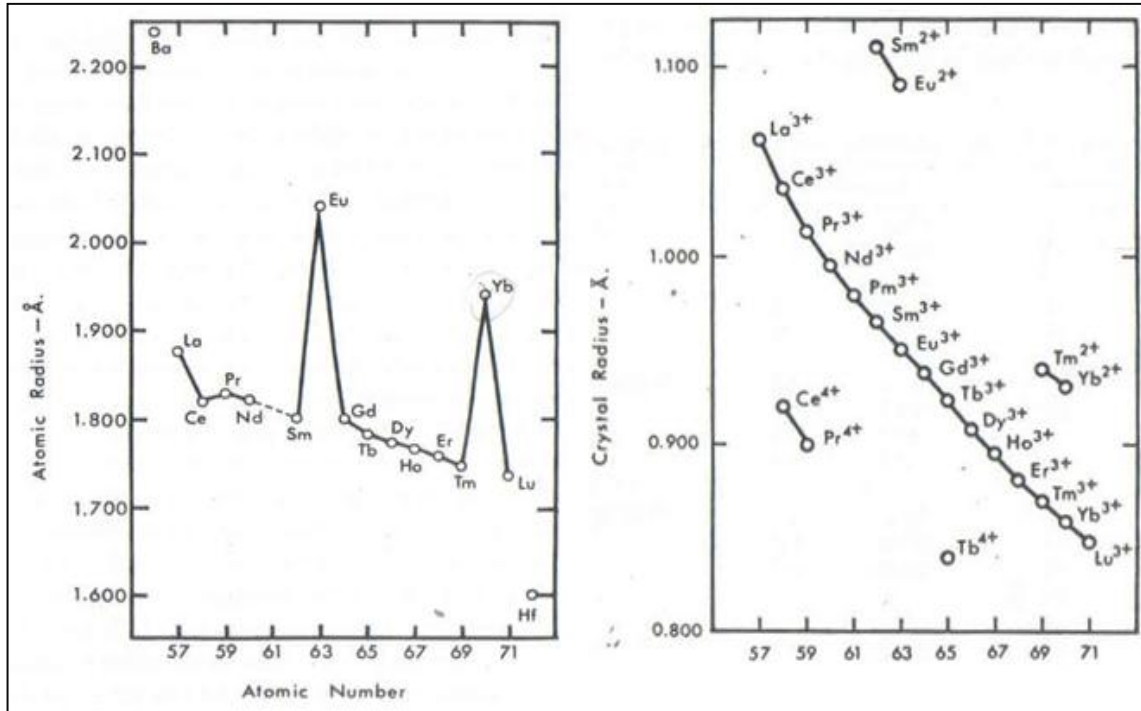


Figura 3: Raios atômicos e cristalinos dos lantanídeos. (MOELLER, 1963).

Os elementos lantanídicos possuem alto potencial de oxidação e são, portanto, poderosos agentes redutores. A oxidação dos lantanídeos para o estado tripósitivo ocorre pronta e vigorosamente. Podem-se comparar os valores dos potenciais de oxidação dos elementos de terras raras, mostrados na tabela 6, com o valor do mesmo potencial de um elemento tripósitivo, como o alumínio, mostrado a seguir: (ABRÃO, 1994)



Tabela 6: Potenciais de oxidação dos elementos de terras raras. (MOELLER, 1963)

Símbolo	$E^{\circ}_{298, \text{eV}}$	Símbolo	$E^{\circ}_{298, \text{eV}}$
$\text{Ln}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ln}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^{-}$			
Y	+ 2,37	Gd	+ 2,40
La	2,52	Tb	2,39
Ce	2,48	Dy	2,35
Pr	2,47	Ho	2,32
Nd	2,44	Er	2,30
Pm	2,42	Tm	2,28
Sm	2,41	Yb	2,27
Eu	2,41	Lu	2,25
$\text{Ln}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Ln}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^{-}$			
Sm	+ 1,55	Yb	+ 1,15
Eu	0,43		
$\text{Ln}^{3+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Ln}^{4+}_{(\text{aq})} + \text{e}^{-}$			
Ce	- 1,74	Pr	- 2,86
Tb*	- 3,3		

*(COTTON, 2006)

Vários íons lantanídeos apresentam-se como íons coloridos devido às transições f-f. O interessante é observar que a sequência das cores desses íons se repetem em duas séries, do La ao Gd e Lu ao Gd, como mostrado na tabela 7. Outro ponto importante no comportamento espectroscópico das terras raras é a existência dos fenômenos de fluorescência ou de luminescência que certos íons apresentam, principalmente Eu^{3+} e Y^{3+} quando usados como ativadores em óxidos, silicatos e outros “fósforos”. (ABRÃO, 1994)

Tabela 7: Sequência de cores dos íons trivalentes. (ABRÃO, 1994)

Íons	Cor	Íons	Cor
La	Incolor	Lu	Incolor
Ce	Incolor	Yb	Incolor
Pr	Verde	Tm	Verde
Nd	Lilás	Er	Lilás
Pm	Róseo, amarelo	Ho	Róseo, amarelo
Sm	Amarelo	Dy	Amarelo
Eu	Róseo claro	Tb	Róseo claro
Gd	incolor	Gd	Incolor

Tabela 8: Cores dos íons divalentes e tetravalentes. (ABRÃO, 1994)

Íons Divalentes	Cor	Íons Tetravalentes	Cor
Sm – II	Avermelhado	Ce – IV	Vermelhor, laranja
Eu – II	Amarelo pálido		

1.3 Complexos Lantanídicos:

A habilidade e a tendência de um íon metálico em formar complexos dependem de vários fatores. Para os íons de terras raras, esses fatores são tais que a natureza e os tipos de complexos que são formados são diferentes daqueles formados pelos elementos de transição d. O importante é que os íons TR^{3+} são essencialmente esféricos e devem apresentar um ambiente parecido com os íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos, com respeito à formação de complexos. (THOMPSON, 1979)

O tamanho do raio iônico dos íons de terras raras trivalentes está entre os maiores valores para íons trivalentes. Isso significa que a relação carga/raio (potencial iônico) é relativamente baixo, o que resulta em pequena capacidade de polarização. Isso reflete na predominância do caráter iônico na ligação metal-ligante. Outro efeito relacionado ao tamanho do raio iônico é influenciar de forma acentuada o número de coordenação nos complexos desses elementos. (THOMPSON, 1979)

A formação de um complexo lantanídico a partir da reação química de um ligante orgânico e de um sal de terra rara pode originar um complexo quelato ou em ponte. (ABREU, 2008). Segundo os conceitos de Pearson¹ (1968 apud ABREU, 2008) esses íons lantanídicos apresentam caráter de ácidos duros, e assim se coordenam-se preferencialmente a bases duras que contenham oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores (ABREU, 2008). Aplica-se o termo *duro* às espécies naturalmente pequenas, porém com elevada carga e, portanto, dificilmente polarizáveis. O termo mole é conferido às espécies químicas naturalmente grandes, que possuem estados de baixa carga e que são facilmente polarizáveis.

Os difenilfosfinatos de lantanídeos, $(Ln[(Ph_2)PO_2]_3$ ou $Ln(DFF)_3$), são sais provenientes da mistura de cloretos de lantanídeos com ácido difenilfosfínico (vide figura 4).

¹ Shriver; Atkins. **Química Inorgânica**. 4ed. Porto Alegre: Bookman, 2008, 847p.

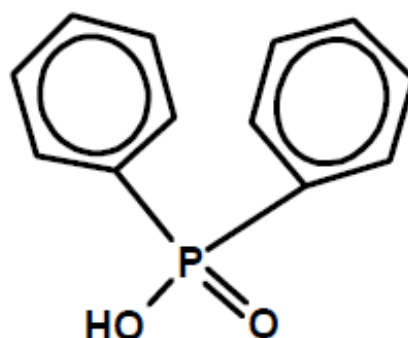


Figura 4: fórmula estrutural do ácido difenilfosfínico.

A dissociação do ácido resulta no ânion difenilfosfinato, o qual é uma base dura segundo o conceito de Pearson, e por isso coordena-se com os íons lantanídeos, através dos oxigênios, que são bons doadores de densidade de carga, formando complexos quelatos bidentados.

1.4 Difenilfosfinatos de Terras Raras

Os difenilfosfinatos de terras raras, $\text{Ln}[(\text{Ph}_2)\text{PO}_2]_3$, sendo $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$ ou Gd , estudados por Stucchi e colaboradores, formam pós brancos, ou seja, são opticamente inativos no visível; cristalinos; insolúveis nas condições normais de temperatura e pressão ($\leq 500^\circ\text{C}$); e são química e termicamente estáveis. (SCARPARI, 1998).

Os trabalhos de SCARPARI, 1998; FRANCISCO, 2006 e ABREU, 2008, dopando essas matrizes de terras raras com íons Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} , a fim de estudar a síntese, a caracterização e as propriedades luminescentes desses compostos, observaram que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, relacionadas com as intensidades das bandas I_{0-1} e I_{0-2} , do Eu^{3+} , são dependentes do comprimento de onda de excitação, tanto do ligante quanto das transições $f \rightarrow f$, da concentração de Eu^{3+} e do tamanho do raio iônico dos íons da matriz. A conclusão desses estudos foi que a estrutura desses compostos apresentam dois ou mais sítios de simetria.

ABREU, 2008, estudou os difenilfosfinatos de lantânio ativados por cério, európio e térbio, como emissores luminescentes multicores, e observou uma

importante contribuição dos íons cério trivalentes, como dopante no percentual de concentração de até 1%, atuando como íon sensibilizador.

2. OBJETIVO

Estudar o efeito da concentração do íon cério(III), em matrizes de difenilfosfinatos de lantânio ativadas por európio(III) e/ou térbio(III), nas propriedades luminescentes para uso como emissores multicores.

3. METODOLOGIA

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram os óxidos de Lantânio (La_2O_3), de Európio (Eu_2O_3) e de Térbio (Tb_4O_7), o cloreto de Cério heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e o ácido difenilfosfínico ($\text{HO}_2\text{P}(\text{Ph})_2$) como precursor do ligante.

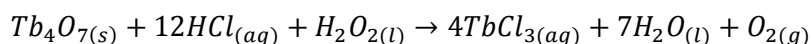
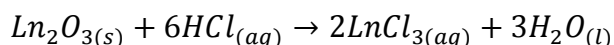
3.2 Metodologia de Síntese

O método utilizado para preparação dos complexos de difenilfosfinato de lantanídeos é semelhante ao utilizado por Abreu em seus estudos. (ABREU, 2008)

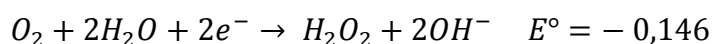
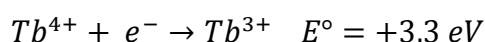
3.2.1 - Preparação das Soluções de cloreto de Lantânio(III), Cério(III), Európio(III) e Térbio(III)

Inicialmente calcinam-se, separadamente, óxido de lantânio (La_2O_3), óxido de térbio (Tb_4O_7) e óxido de európio (Eu_2O_3), à 900°C por 2,5h. Em béqueres separados dissolvem-se massas previamente calculadas desses óxidos, a quente e sob agitação magnética, em ácido clorídrico 1 mol.L^{-1} . Faz-se o arraste do ácido com sucessivas adições de água deionizada, até o pH da solução atingir a faixa de 4 a 5. No caso do térbio, foram adicionadas 15 gotas de água oxigenada 30 volumes na solução ácida, para redução do Tb^{4+} para Tb^{3+} . As equações que descrevem os

processos de dissolução são mostradas a seguir, juntamente com os potenciais de redução da água oxigenada e do térbio (+4):



Potenciais de redução, para o térbio e para a água oxigenada:



Após preparadas estas soluções, adiciona-se, em cada béquer, quantidades de etanol seguido de sucessivas evaporações, a fim de se obter soluções etanólicas de cada lantanídeo.

A solução etanólica de cério é obtida dissolvendo-se uma massa previamente calculada de cloreto de cério heptahidratado diretamente em quantidade estequiométrica de etanol.

As soluções foram colocadas em balões de 50 mL, completando-os com etanol até o menisco, obtendo soluções estoques etanólicas de cloreto de lantanídeos (III) com concentração de aproximadamente 0,5 mol. L⁻¹.

3.2.2 – Titulação Complexométrica das Soluções Etanólicas dos Cloretos de Lantanídeos

A determinação dos íons lantanídeos nos cloretos é feita por titulação complexométrica, tomando-se uma alíquota da solução estoque e adicionando-se a esta, 12 mL de solução tampão de acetato de sódio/ácido acético pH 6 e cerca de 1mg de indicador alaranjado de xilenol à 3% em KBr.

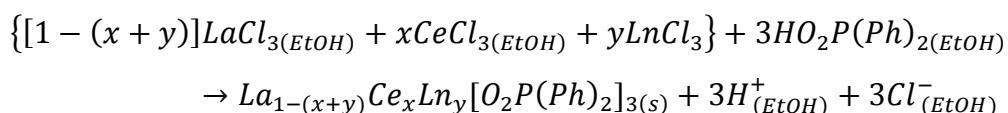
Fez-se a titulação, em triplicata, com EDTA 0,01 mol.L⁻¹, sendo que o ponto de viragem é observado pela mudança da cor violeta para o amarelo.

3.2.3 – Obtenção de Difenilfosfinatos de Lantanídeos

Obteve-se a solução do ligante dissolvendo-se ácido difenilfosfínico na menor quantidade possível de etanol anidro, sob agitação magnética.

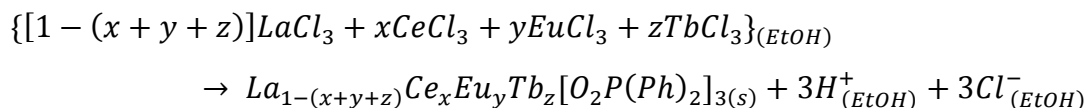
As soluções etanólicas preparadas são aquecidas à 40°C e misturadas sob agitação, na proporção ligante:metal 4:1 ou 3:1, até formação de um precipitado branco. Este precipitado é separado da água mãe por centrifugação (52 rpm) e lavado em ultra som por duas vezes em etanol. A secagem do precipitado ocorre por 24h em dessecador contendo sílica e cloreto de cálcio, enquanto que a da água mãe necessita de aproximadamente 3 semanas em dessecador com sílica e cloreto de cálcio.

Exemplo de complexação para composto ternário:



Sendo Ln = Eu ou Tb, x = 10% e y = 5%.

Exemplo de complexação para composto quaternário:



Sendo x = 10%, y = 5% e z = 5%.

3.3 – Caracterização dos Difenilfosfinatos de Lantanídeos

3.3.1 – Microscopia Óptica dos Cristais

Os cristais obtidos foram observados em Microscópio Monocular Carl Zeiss, com par de polarizadores (luz polarizada).

3.3.2 – Análise Elementar

Fez-se a análise elementar dos compostos obtidos, tanto como precipitado na forma de pó, como cristais, utilizando o aparelho Ce Instruments, modelo EA 1110 – CHNS-O.

3.3.3 – Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X, dos complexos preparados, foram obtidos através do método do pó, em porta amostra de vidro, utilizando radiação Cu-K α , no intervalo 2θ entre 4 e 70°, com tempo de contagem de 2s, passo de 0,05° realizada em Difratorômetro Siemens D5000.

3.3.4 – Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, das amostras na forma de pó em pastilhas de KBr, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, foram obtidos utilizando um Espectrômetro Perkin Elmer Spectrum FT 2000.

3.3.5 – Espectroscopia de Luminescência

Para estudo das propriedades luminescentes das amostras, foram realizados os espectros de emissão e de excitação, utilizando um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog – 3. Os espectros foram feitos na região do ultravioleta e do visível utilizando fotomultiplicadora Horiba Jobin Yvon DM302, e lâmpada de xenônio-ozone free.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Compostos ternários obtidos na proporção metal:ligante 1:4

4.1.1 - Microscopia Óptica dos Cristais

As amostras foram observadas em microscópio óptico e pôde-se notar que estas desviam a luz polarizada, evidenciando a formação de monocristais, os quais parecem apresentar arranjo hexagonal, formando ângulos de 120°.

4.1.2 - Análise Elementar

Os compostos analisados foram preparados na proporção metal:ligante 1:4, sendo o cálculo efetuado na proporção metal:ligante 1:3. Os resultados encontram-se na tabela 9.

Tabela 9: Análise elementar de carbono e hidrogênio dos complexos ternários.

Composto Análise Elementar	La(DFF) ₃ :Ce,Eu (pó)	La(DFF) ₃ :Ce,Eu (cristal)	La(DFF) ₃ :Ce,Tb (pó)	La(DFF) ₃ :Ce,Tb (cristal)
Experimental	C: 65,30 H: 4,825	C: 66,19 H: 4,900	C: 61,16 H: 5,235	C: 66,29 H: 4,875
Calculado	C: 54,44 H: 3,807	C: 54,44 H: 3,807	C: 54,67 H: 3,805	C: 54,67 H: 3,805

Dos resultados da análise elementar de carbono e hidrogênio, observa-se uma diferença significativa nos valores calculados com relação aos valores experimentais, o que pode indicar um excesso de ligante ou a formação de compostos com estequiometria diferente da proposta.

4.1.3 - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

As atribuições das bandas dos espectros vibracionais no infravermelho, para o ácido difenilfosfínico e para os complexos preparados, foram atribuídas em análise comparativa com as efetuadas por ABREU, 2008 e por MUNHOZ, 2010.

Segundo SOCRATES² (1994 apud MUNHOZ, 2010), o espectro vibracional na região do Infravermelho do ácido difenilfosfínico (Figura 5), possui bandas em 2643 e 2177 cm^{-1} devido ao estiramento da hidroxila (O–H) do ácido, banda larga em 1680 cm^{-1} gerada pela deformação angular da ligação P–O–H, uma banda intensa em 1179 e 1132 cm^{-1} devido estiramento assimétrico da fosforila (P=O), em 1062 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico da fosforila (P=O) e uma banda em 969 cm^{-1} formada pela deformação angular da ligação P–O–H.

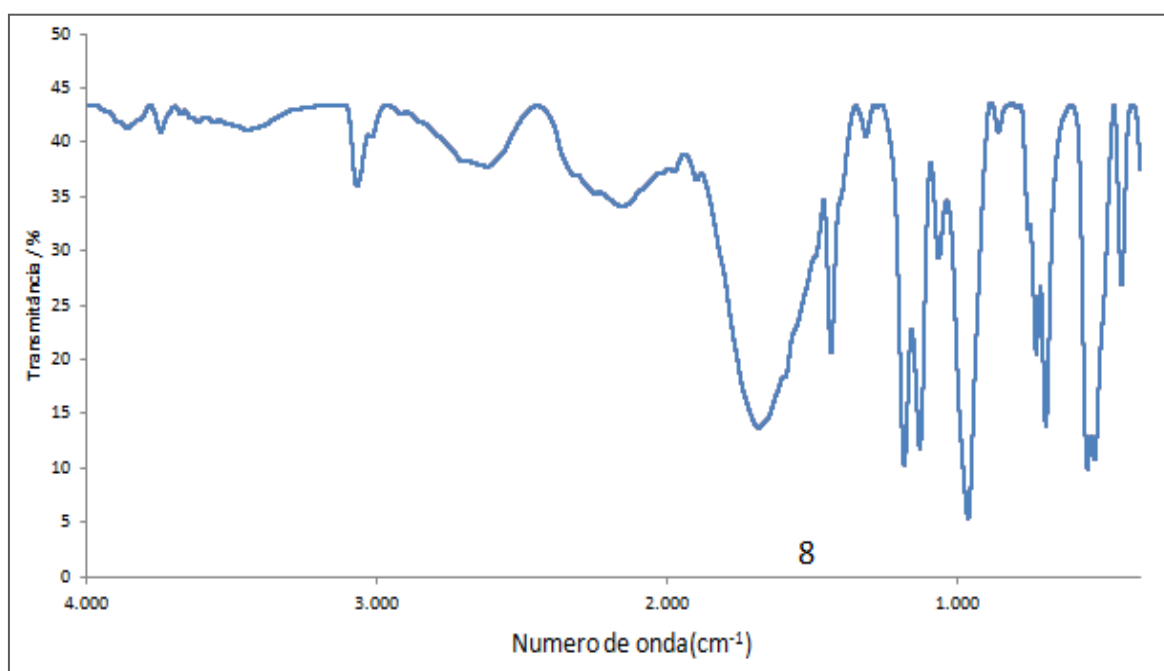


Figura 5: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico. (MUNHOZ, 2010).

Nos espectros de absorção no infravermelho dos complexos preparados na proporção metal:ligante 1:4 (Figuras 6 e 7), podem-se atribuir as bandas em 2654 e

² SOCRATES, G. Organic Phosphorus Compounds. In: **Infrared characteristic group frequencies**. 2nd ed. United Kingdom: Wiley, 1994. Cap. 17, p.177-178

2240 cm^{-1} devido ao estiramento da hidroxila (O–H) do ácido, banda em 1686 cm^{-1} gerada pela deformação angular da ligação P–O–H, banda intensa em 1181 devido estiramento assimétrico da fosforila (P=O), em 1066 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico da fosforila (P=O) e uma banda em 964 cm^{-1} formada pela deformação angular da ligação P–O–H. Todas bandas típicas do ácido difenilfosfônico, ou seja, há um excesso de ligante, o que provavelmente sobrepõem as bandas do complexo formado.

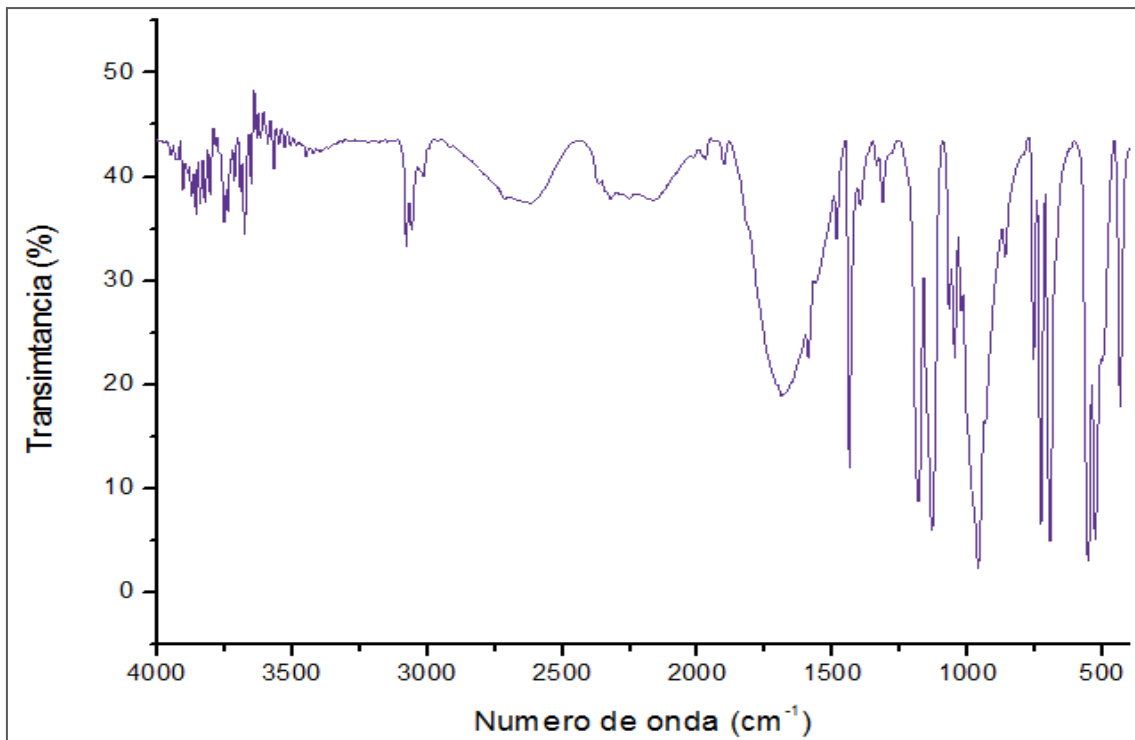


Figura 6: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{DFF})_3$.

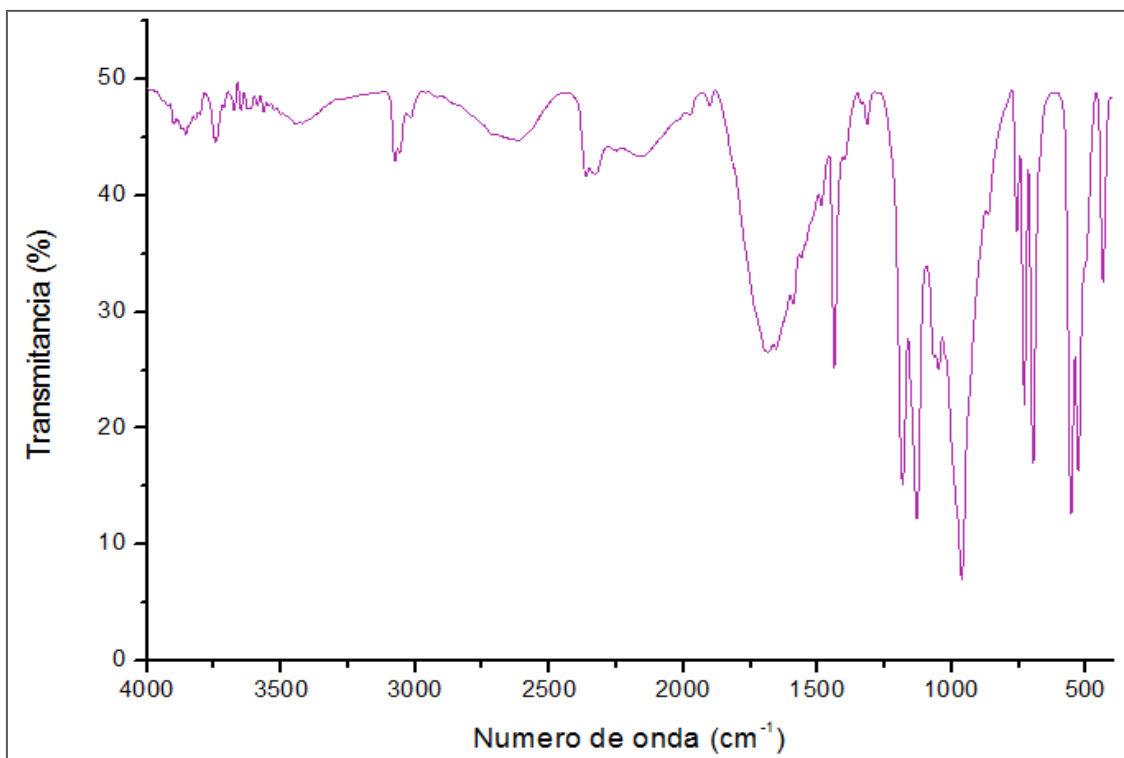


Figura 7: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$.

4.2 Compostos ternários obtidos na proporção metal:ligante 1:3

4.2.1 - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Nos espectros de absorção no infravermelho dos complexos preparados na proporção metal:ligante 1:3 podem-se atribuir as bandas de estiramento da ligação C–H do anel aromático em 3058 cm^{-1} e as bandas de deformação angular a 559 , 688 e 730 cm^{-1} . Observa-se uma banda fina em 1438 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C–C, duas bandas finas, de intensidades elevadas, em 1143 e 1047 , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação P–O respectivamente e uma banda de menor intensidade em 451 cm^{-1} , que corresponde à deformação angular da ligação O–P–O. (ABREU, 2008).

Analisando os espectros vibracionais na região do infravermelho, dos complexos sintetizados (figuras 8, 9 e 10), observa-se o deslocamento das bandas $\nu_{\text{P-O}}$ para uma região de menor energia, indicando que a coordenação ocorre através dos oxigénios do grupo fosforila com $\Delta\nu_{\text{PO}}$ de aproximadamente 40 cm^{-1} em

relação ao ácido difenilfosfínico. O desaparecimento das bandas de estiramento e deformação angular da ligação P–O–H nos espectros dos complexos indica uma total ionização do ácido difenilfosfínico. (ABREU, 2008)

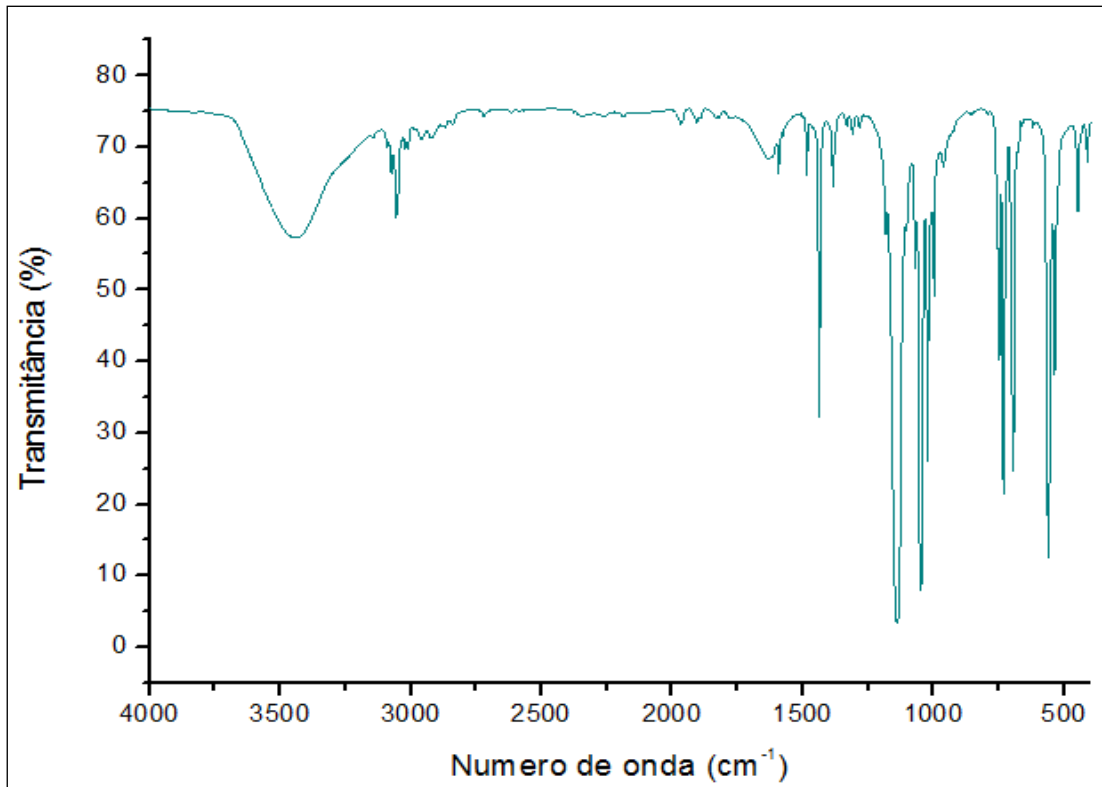


Figura 8: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{DFF})_3$.

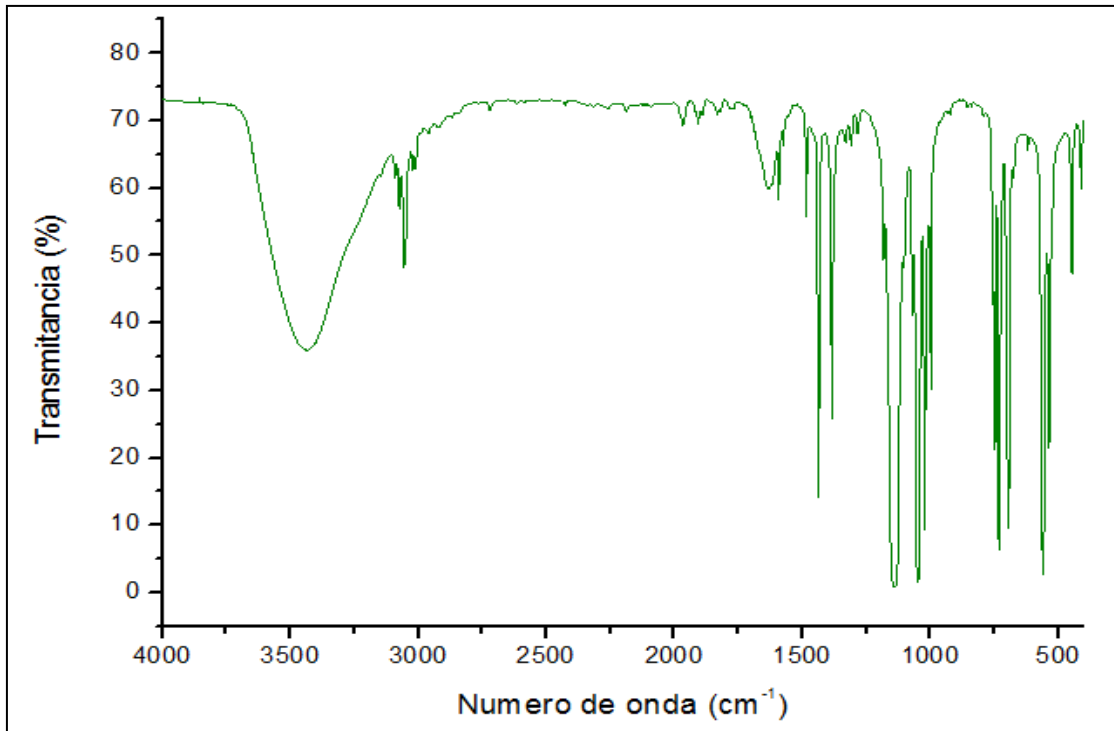


Figura 9: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$.

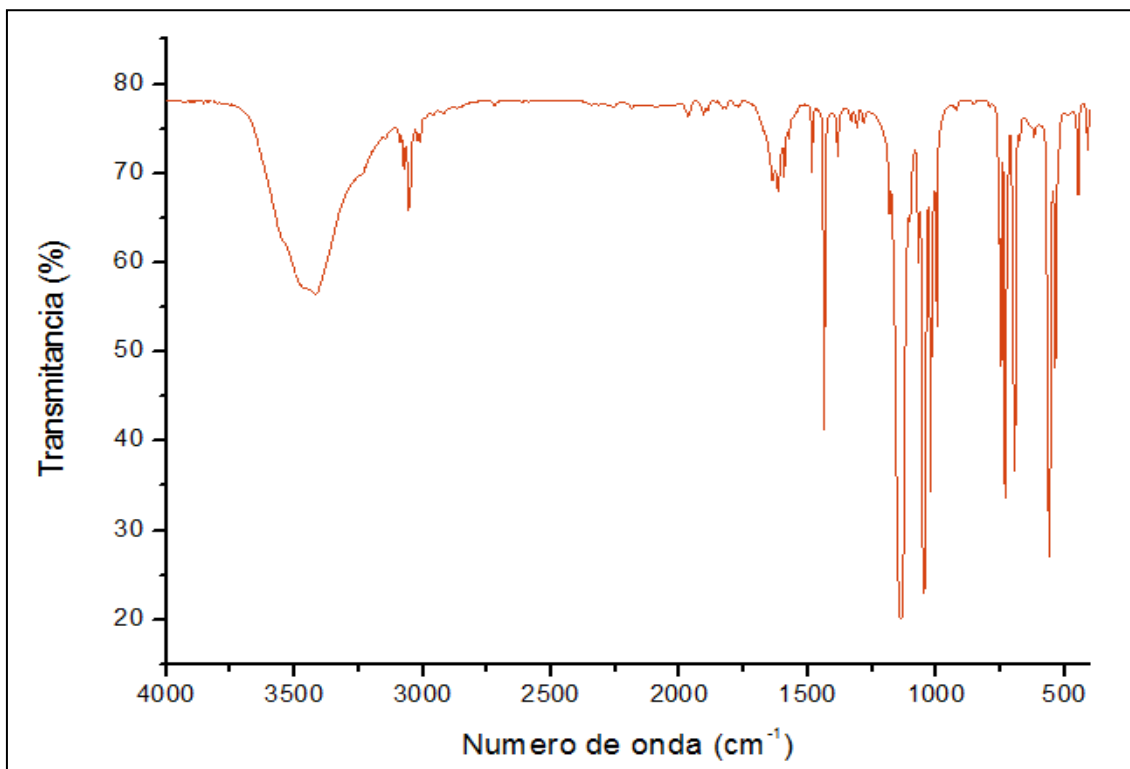


Figura 10: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto $\text{La}_{0,80}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$.

Tabela 10: Atribuição de todas as bandas, em cm^{-1} , dos espectros no infravermelho dos complexos preparados e do ácido difenilfosfínico.

Vibração	Complexos	Ácido Difenilfosfínico
$\nu\text{O-H}$	3440	3450
$\nu\text{C-H}$	3058	3066
$\delta\text{O-H}$	----	1701
$\nu\text{P-O-H}$	----	1680
$\nu_{\text{ass}}\text{P=O}$	1143	1180
$\nu_{\text{si}}\text{P=O}$	1047	1062
$\nu\text{P-O-H}$	----	969
$\delta(\text{fp})\text{C-H}$	688,730	694
$\delta\text{C-H}$	559	561
$\delta\text{O-P-O}$	451	444

4.2.2 - Difractometria de Raios X

No difratograma de Raios X do composto $\text{La}(\text{DFF})_3$ há um valor de distância interplanar (d_{hkl}) igual a 12,19; correspondente ao plano (100). O incremento de íon cério como dopante, promove o desaparecimento dessa banda, sendo formado um halo de amorfização na mesma região. Portanto, a introdução de Cério no retículo provoca o desaparecimento do plano (100) e o composto torna-se menos cristalino. (MUNHOZ, 2010)

A Tabela 11 mostra os valores de d_{hkl} dos compostos ternários preparados, comparando-os com os valores do ácido difenilfosfínico e dos compostos $\text{La}(\text{DFF})_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}(\text{DFF})_3$.

Já a Tabela 12 ressalta os valores de d_{hkl} para o complexo quartenário sintetizado, comparado-os com os valores obtidos para o ácido difenilfosfínico e para os compostos de $\text{La}(\text{DFF})_3$ e $\text{Ce}(\text{DFF})_3$. Observa-se que o incremento de Cério no retículo cristalino do complexo desloca o pico de maior intensidade para menores valores de d_{hkl} .

Tabela 11: Valores de d_{hkl} e suas respectivas intensidades.

Ácido Difenilfosfínico		La(DFF) ₃ *		La (DFF) ₃ *:Ce		La (DFF) ₃ :Ce, Eu		La (DFF) ₃ :Ce, Tb	
d_{hkl}	I/I ₀	d_{hkl}	I/I ₀	d_{hkl}	I/I ₀	d_{hkl}	I/I ₀	d_{hkl}	I/I ₀
-	-	12,19	100	-	-	-	-	-	-
-	-	4,587	38	4,585	60	4,616	71	4,602	70
4,240	7	4,374	89	4,399	100	4,409	100	4,403	90
3,940	20	3,905	65	3,911	41	3,917	63	3,905	89
3,791	100	3,690	35	3,715	20	3,737	41	-	-
3,500	6	3,542	79	3,557	71	3,562	75	3,549	100
3,162	2	3,152	47	3,168	42	3,186	58	3,171	85
2,834	32	2,872	43	2,875	40	2,888	53	2,884	67
1,886	6	-	-	1,684	29	1,687	47	1,686	73

*(MUNHOZ, 2010)

Tabela 12: Valores de d_{hkl} e suas respectivas intensidades.

Ácido Difenilfosfínico		La(DFF) ₃ *		Ce(DFF) ₃ *		La (DFF) ₃ :CeEuTb	
d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0
-	-	12,19	100	-	-	-	-
-	-	4,587	38	-	-	-	-
4,240	7	4,374	89	-	-	4,400	65
3,940	20	3,905	65	-	-	3,906	78
3,791	100	3,690	35	-	-	-	-
3,500	6	3,542	79	3,485	68	3,560	100
-	-	-	-	3,326	59	-	-
-	-	-	-	3,219	72	-	-
-	-	-	-	3,033	79	-	-
3,162	2	3,152	47	3,115	91	3,170	88
2,834	32	2,872	43	2,849	52	2,887	72
-	-	-	-	2,766	61	-	-
1,886	6	-	-	1,673	100	1,886	58

*(MUNHOZ, 2010)

Os difratogramas de Raios X dos compostos produzidos são similares entre si, porém apresentam perfil de difração diferentes dos observados por Stucchi e colaboradores em trabalhos anteriores (FRANCISCO, 2006), evidenciando uma influência do Cério(III) na formação da fase cristalina dessas matrizes, observadas por Stucchi e Munhoz. (MUNHOZ, 2010)

4.2.3 - Espectroscopia de Luminescência

4.2.3.1 – Estudo Espectroscópico da Série Ternária $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{DFF})_3$

➤ Espectro de Excitação:

Para obtenção do espectro de excitação, não corrigido, do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{DFF})_3$ (Figura 11), fixou-se o comprimento de onda em 612 nm, referente à banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de emissão do íon Európio trivalente (Eu^{3+}). É possível observar três bandas largas bem definidas, à banda do ligante em 273nm, referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, à transição eletrônica $5d \leftarrow 4f$ em 309 nm do íon Cério trivalente (Ce^{3+}), e uma banda na região de (ABREU, 2008)

370 nm, provavelmente decorrente de uma contribuição da luz espúria da lâmpada. O espectro de excitação corrigido é obtido dividindo-se o espectro da figura 11 pelo espectro da referência, como mostra a figura 12.

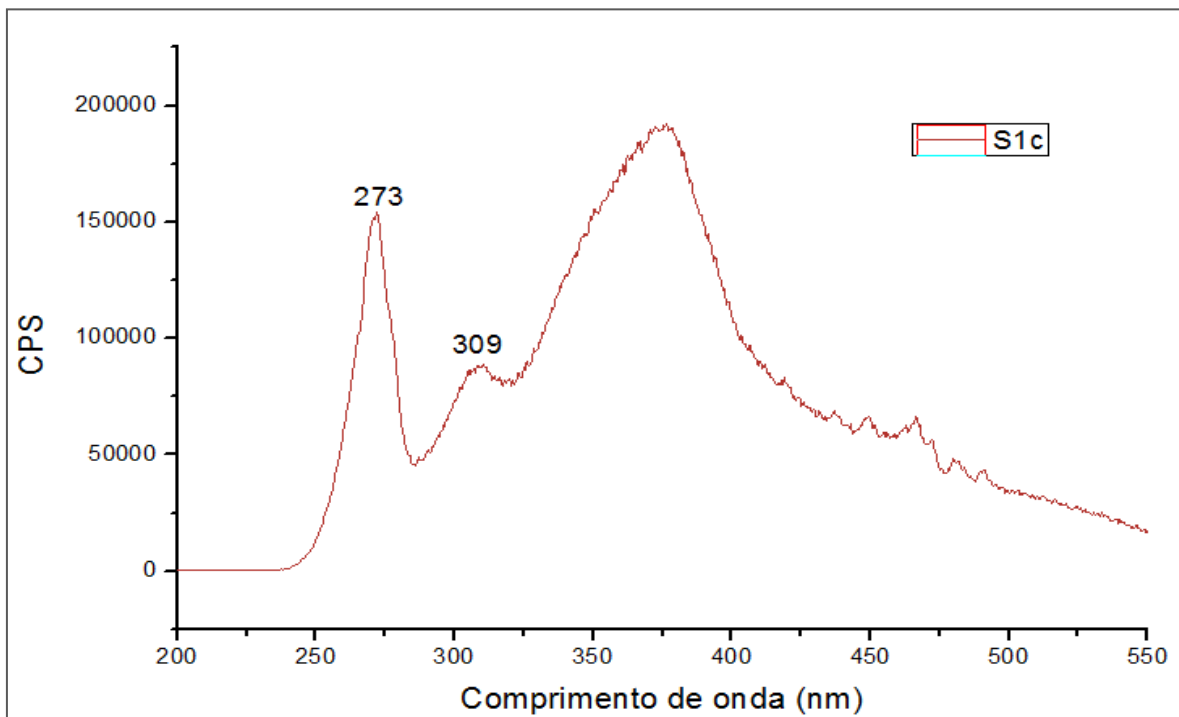


Figura 11: Espectro de excitação, não corrigido, do $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{DFF})_3$, fixando a emissão em 612 nm.

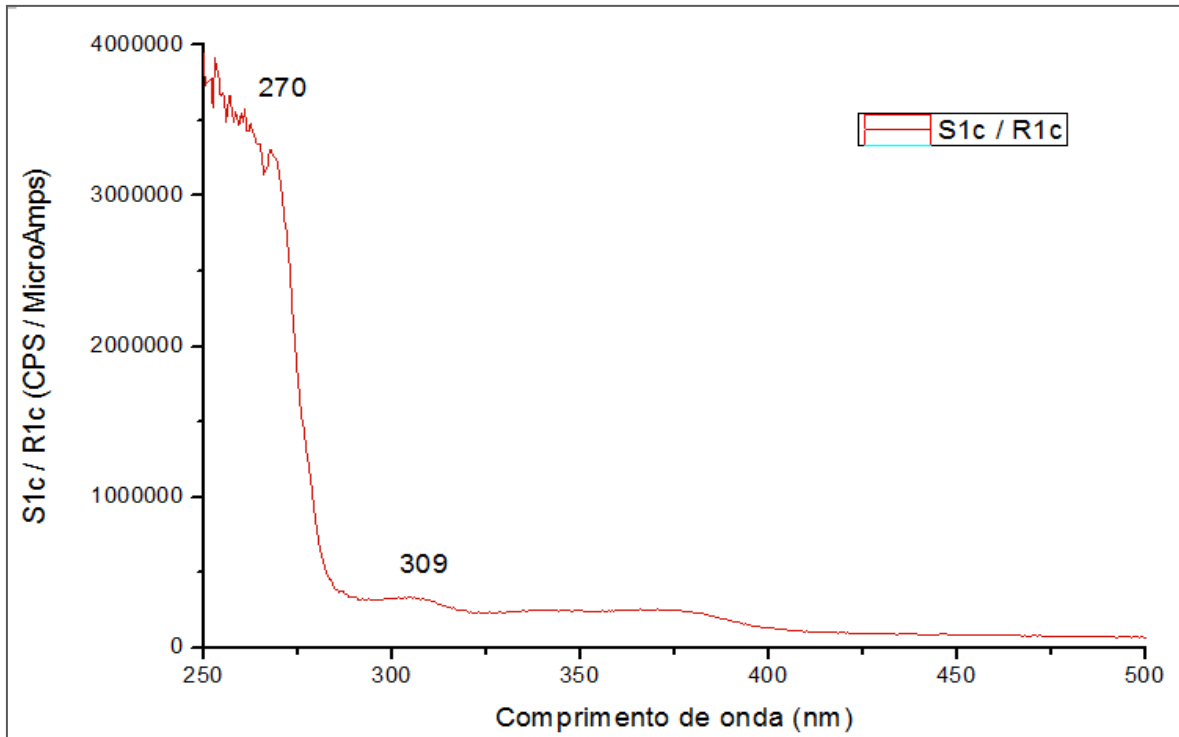


Figura 12: Espectro de excitação, corrigido, do $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.10}\text{Eu}_{0.05}(\text{DFP})_3$, fixando a emissão em 612 nm.

➤ **Espectro de Emissão:**

O espectro de emissão do complexo de difenilfosfinato de lantânio dopado com Ce^{3+} e Eu^{3+} (Figura 13) foi excitado em 273 nm, comprimento de onda (λ) referente à banda do ligante. Observam-se as emissões do Eu^{3+} em 592, 611 e 617 nm, e possivelmente a emissão do Ce^{3+} abaixo de 400nm, sendo as que transições eletrônicas associadas a cada emissão encontram-se na tabela 13:

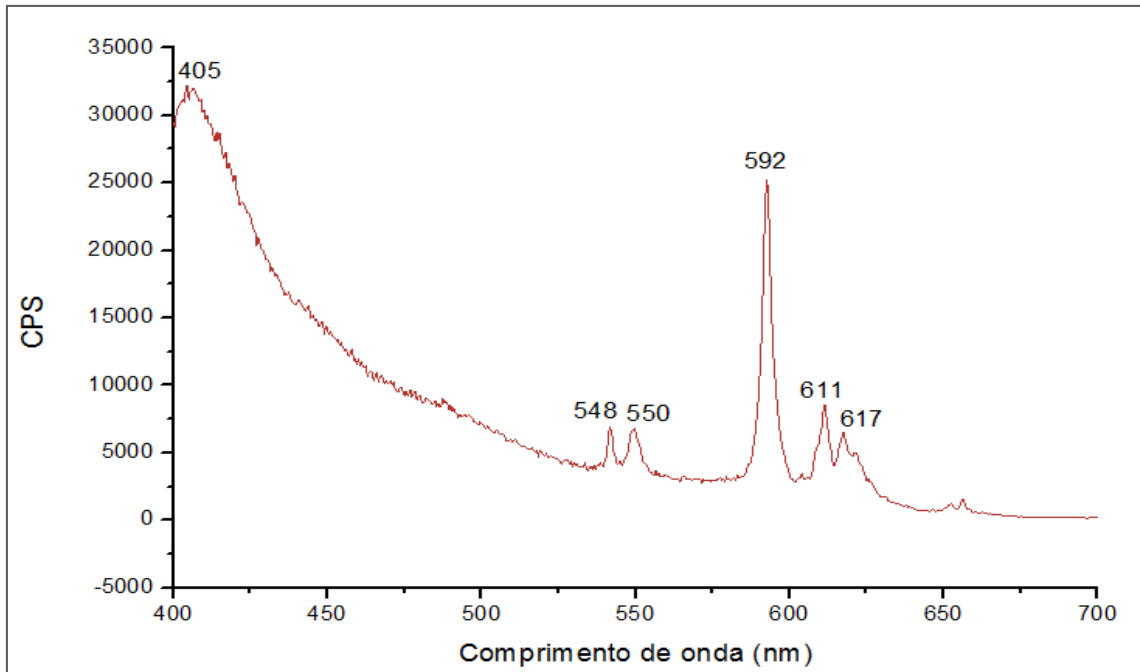


Figura 13: Espectro de emissão do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{DFF})_3$, excitando na banda do ligante em 273 nm.

Tabela 13: transições eletrônicas associadas a cada emissão da figura 13.

λ (nm)	Transição eletrônica
< 400	$4f^05d^1 \rightarrow {}^2F_J$
548/550 **	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
592	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
611/617	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
**Térbio	

4.2.3.2 – Estudo Espectroscópico da Série Ternária $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$

➤ Espectro de Excitação:

Para obtenção do espectro de excitação do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$ (Figura 14), fixou-se o comprimento de onda de emissão em 547 nm, na banda do Térbio, e pode-se observar duas bandas bem definidas, sendo uma referente à banda do ligante em 273 nm, de transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$, e a outra referente ao Ce^{3+} em 308 nm, com transição $5d \leftarrow 4f$. É possível observar também uma banda bem larga entre 350 e 500 nm, atribuída a uma contribuição da luz espúria da lâmpada. Fez-se então o espectro de excitação corrigido, dividindo-se o espectro da fig. 14 pelo espectro da referência, como mostra a figura 15.

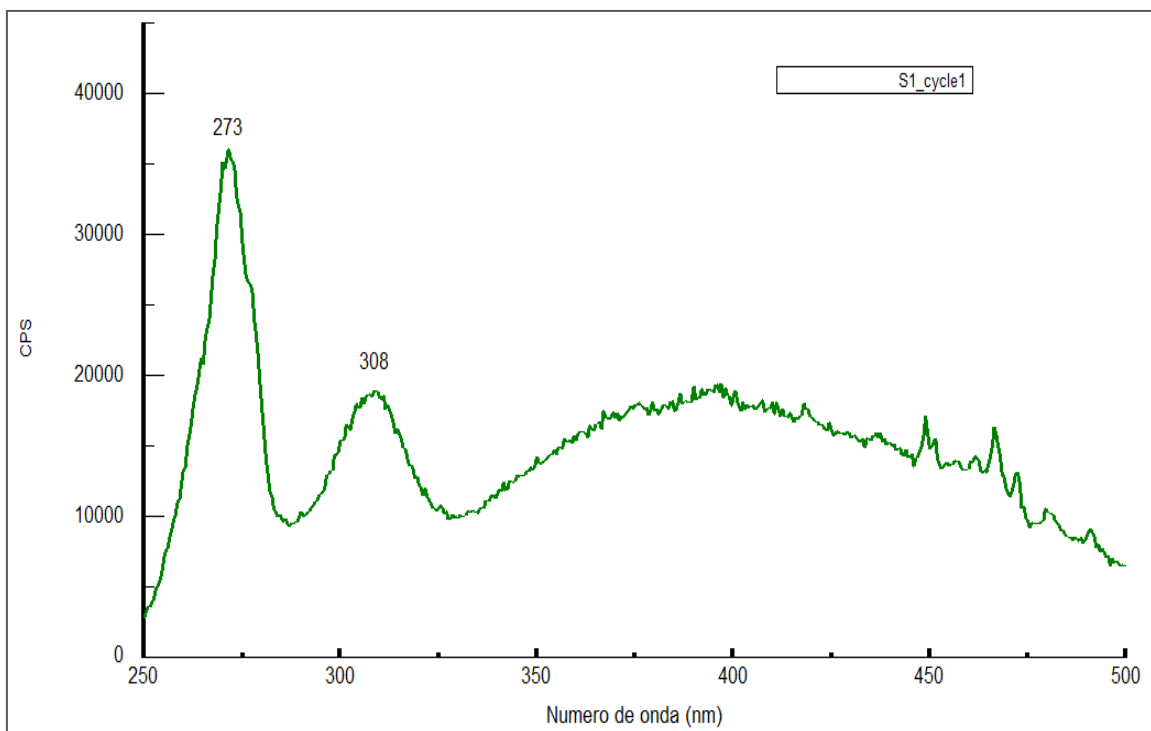


Figura 14: Espectro de excitação, não corrigido, do $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$, fixando a emissão em 547 nm.

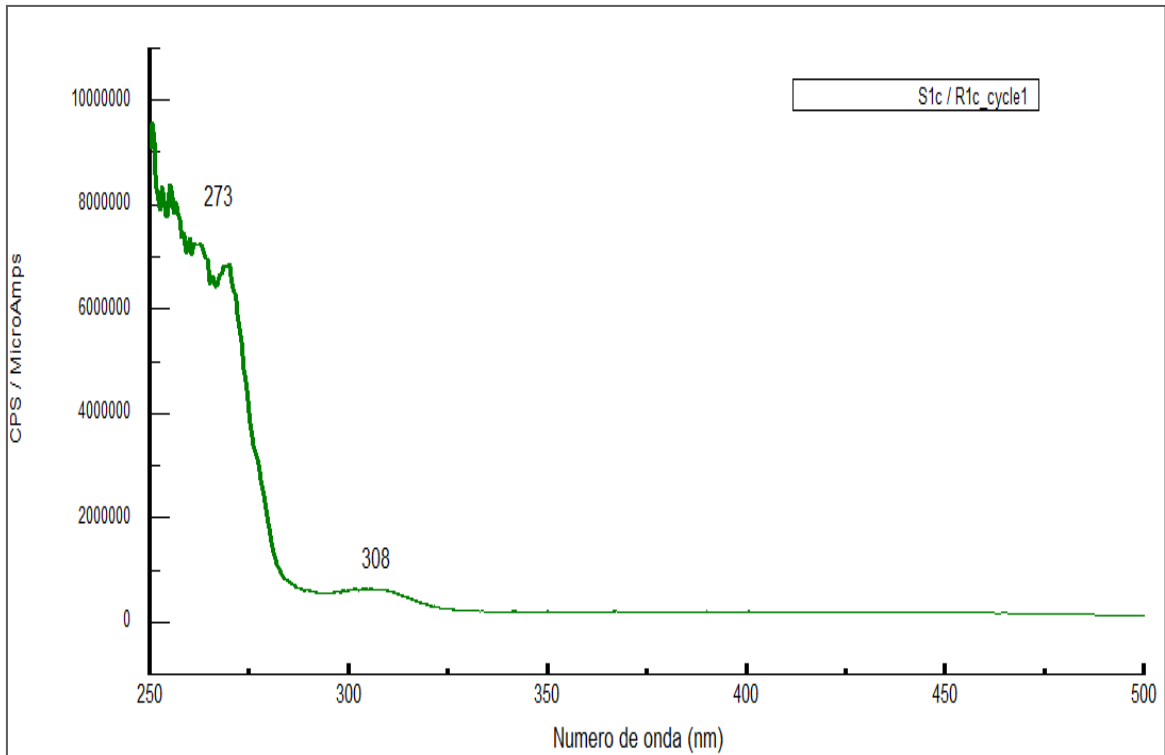


Figura 15: Espectro de excitação, corrigido, do $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.10}\text{Tb}_{0.05}(\text{DFF})_3$, fixando a emissão em 547 nm.

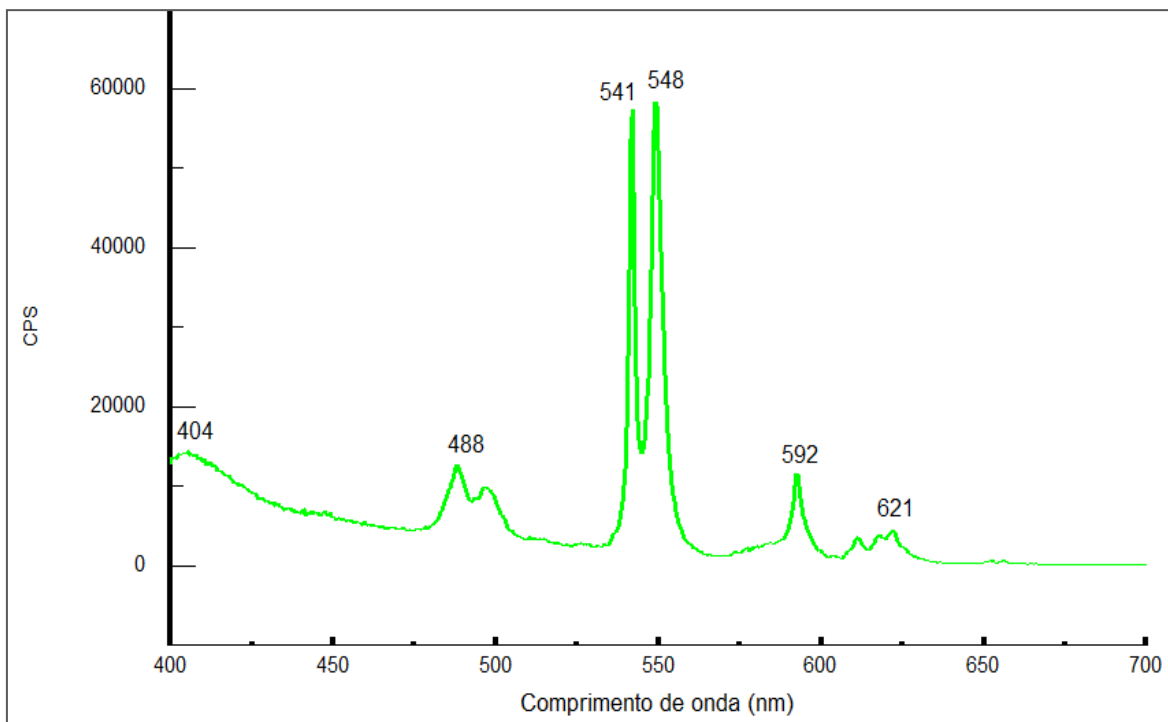
➤ **Espectro de Emissão:**

Obteve-se o espectro de emissão do complexo de difenilfosfinato de lantânio dopado com Ce^{3+} e Tb^{3+} (Figura 16) fixando-se o comprimento de onda de excitação em 273 nm, o qual se refere à banda do ligante. Observam-se nitidamente as emissões do Tb^{3+} em 541 e 548 nm e bandas menos intensas em 488 e 621 nm, e uma banda que pode ser atribuída ao íon Ce^{3+} , abaixo de 400 nm.

As transições eletrônicas associadas a cada emissão observada estão indicadas na tabela 14.

Tabela 14: transições eletrônicas associadas a cada emissão da figura 16.

λ (nm)	Transição eletrônica
404	$4f^05d^1 \rightarrow {}^2F_J$
488	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$
541/548	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
592**	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
621	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$
**Európio	

**Figura 16:** Espectro de emissão do $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFP})_3$, excitando na banda do ligante em 273 nm.

5.2.3.3 – Estudo Espectroscópico da Série Quaternária $\text{La}_{0,80}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$

➤ Espectros de Excitação:

Nos espectros de excitação do complexo de difenilfosinato de lantânio dopado com Cério, Európio e Térbio, foram fixados os comprimentos de onda de emissão em 592 nm, referente à banda do Európio (Figura 17) e em 549 nm, na banda do Térbio (Figura 18). Observam-se duas bandas largas presentes, sendo uma de grande intensidade em 272 nm, referente ao ligante e uma banda menos intensa em 308 nm, a qual pode ser atribuída à transição eletrônica $5d \leftarrow 4f$ do íon Ce^{3+} .

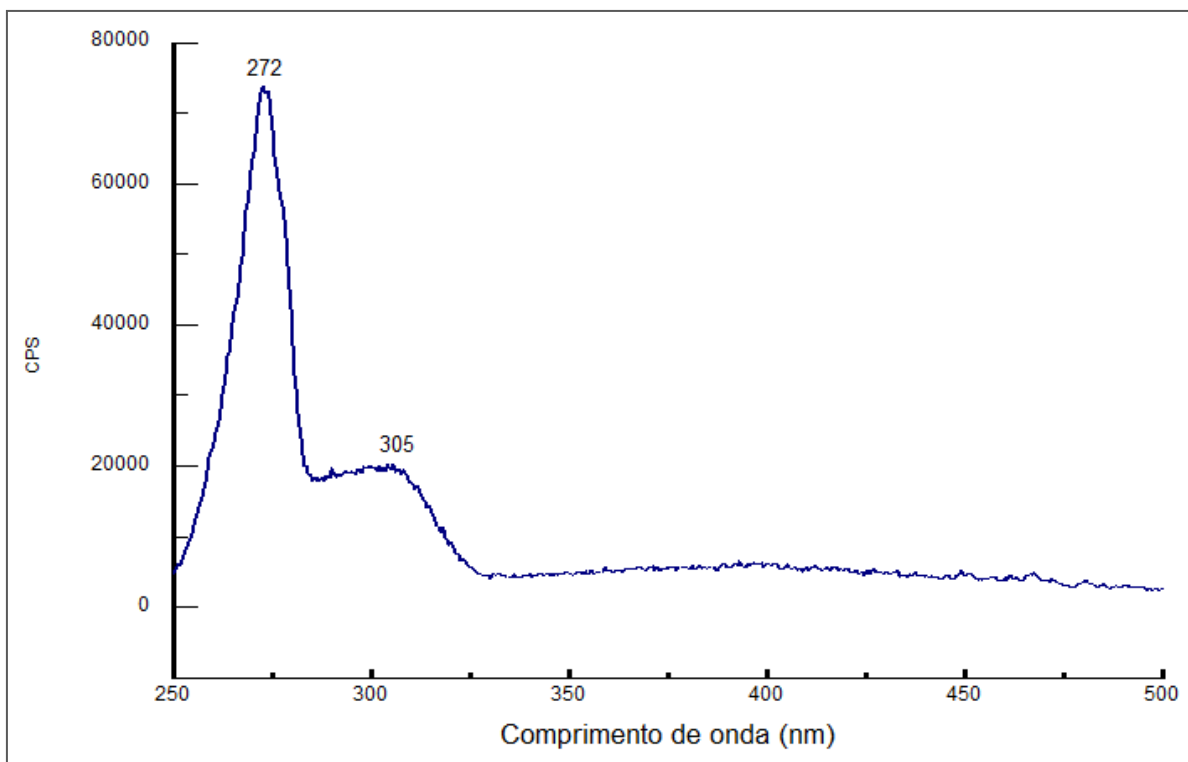


Figura 17: Espectro de excitação, corrigido, do $\text{La}_{0,80}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$, fixando a emissão em 592 nm.

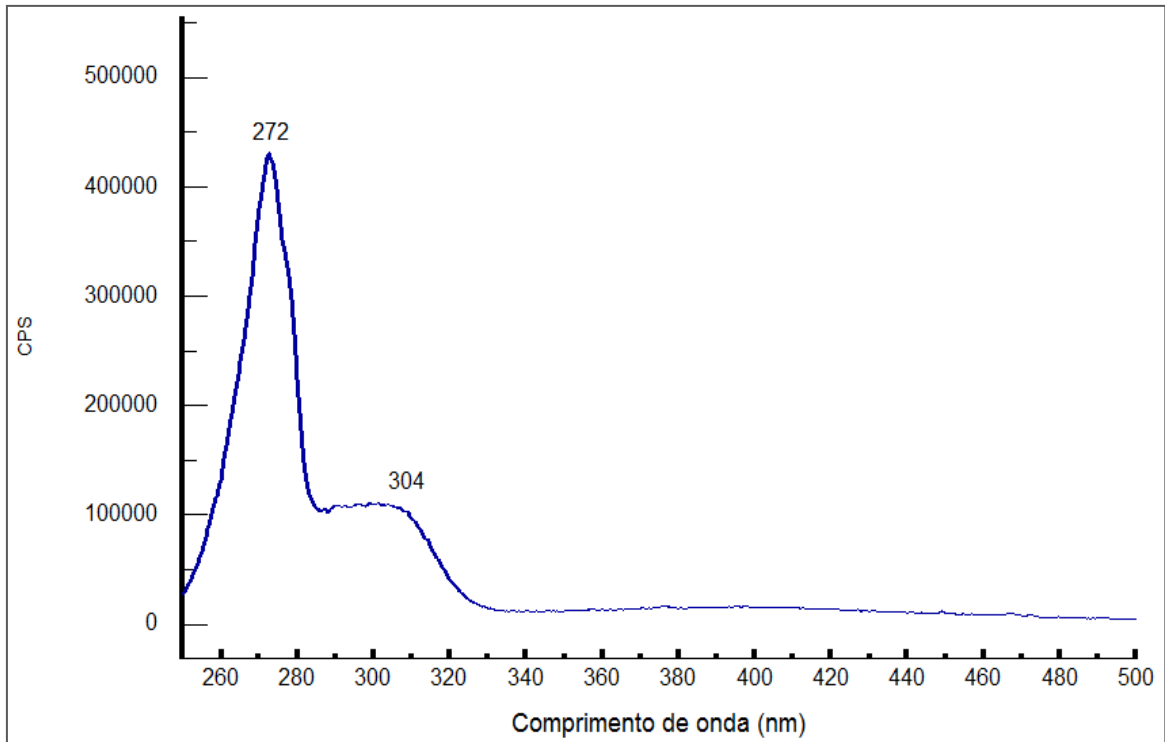


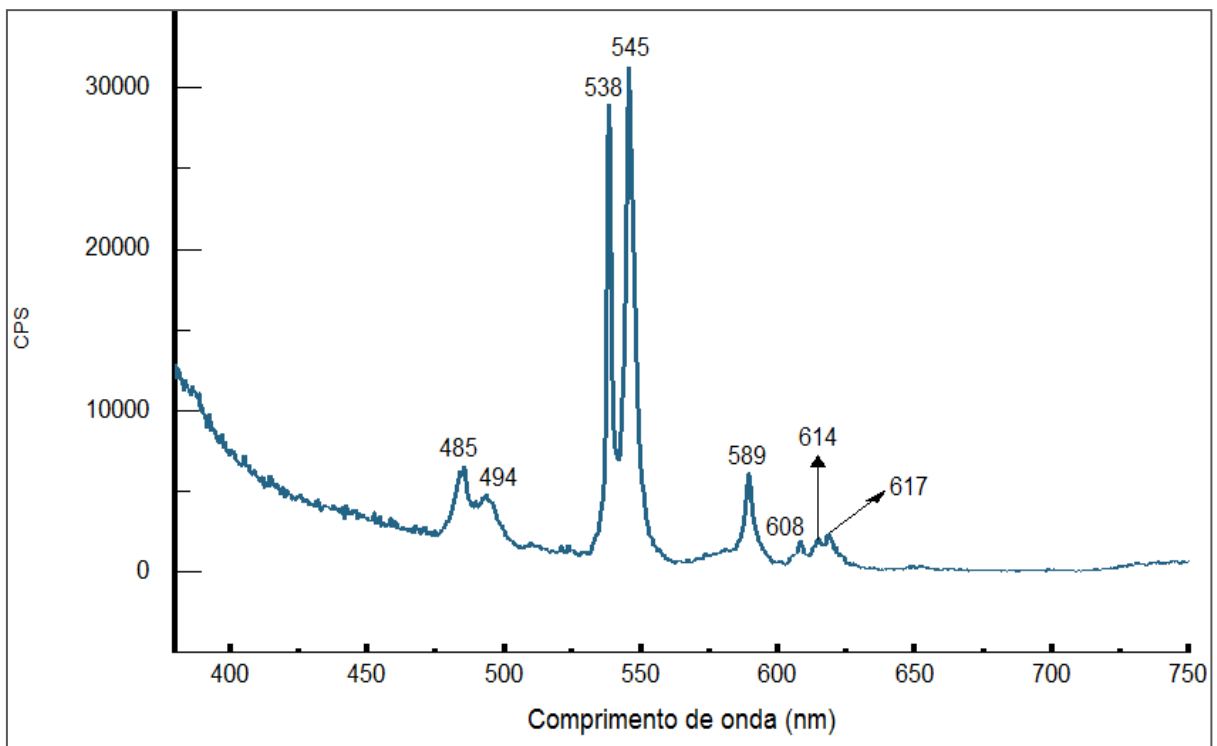
Figura 18: Espectro de excitação, corrigido, do $\text{La}_{0,80}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFF})_3$, fixando a emissão em 549 nm.

➤ **Espectros de Emissão:**

Nos espectros de emissão da série quaternária é possível observar as emissões do íon Eu^{3+} em 589, 608, 614 e 617 nm, e as emissões do íon Tb^{3+} em 485, 494, 538 e 545 nm (Figura 19) e a emissão do íon Cério em 324 nm (Figura 20). Na tabela 15 estão atribuídas as transições eletrônicas de cada emissão observada. Nota-se que as bandas do Tértio (III) possuem maior intensidade com relação às do Európio (III).

Tabela 15: transições eletrônicas associadas a cada emissão das figuras 19 e 20.

λ (nm)	Transição eletrônica
324	$4f^05d^1 \rightarrow {}^2F_J$
485/494	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$
538/545	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
589	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
608/614/617	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$

**Figura 19:** Espectro de emissão do $\text{La}_{0,80}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{DFP})_3$, excitando na banda do ligante em 273 nm.

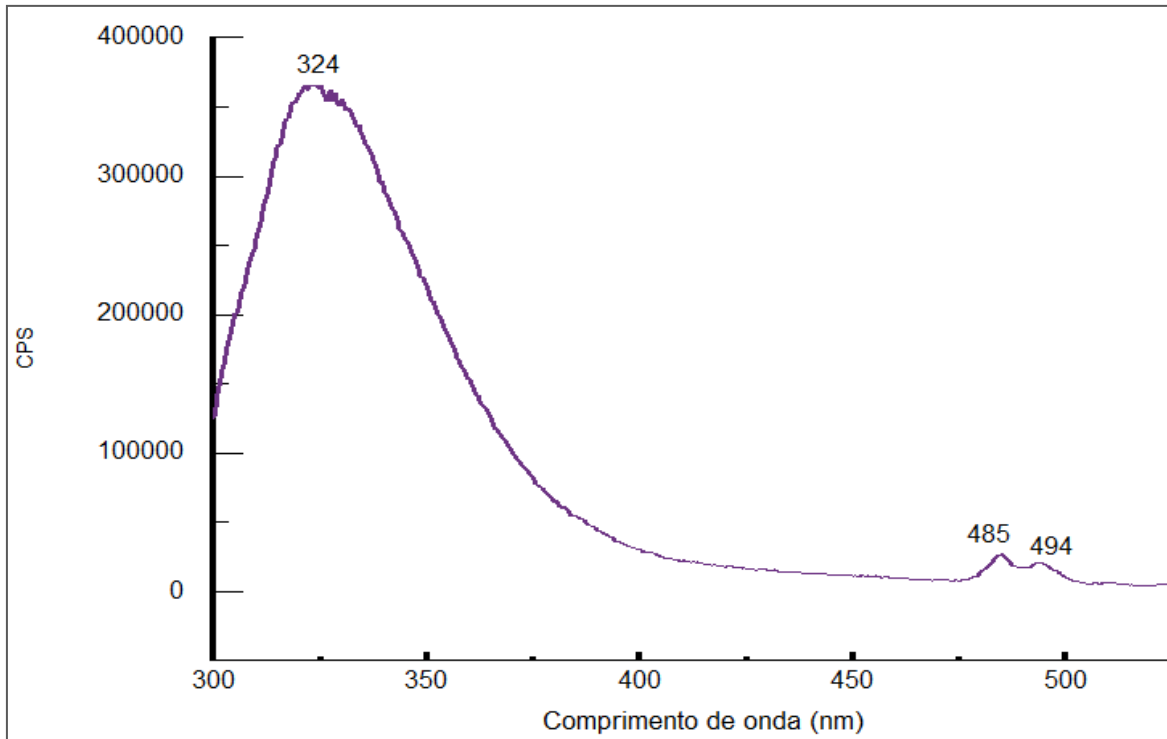


Figura 20: Espectro de emissão do $\text{La}_{0.80}\text{Ce}_{0.10}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.05}(\text{DFP})_3$, excitando na banda do ligante em 273 nm, sem utilização de filtro e amostra orientada em ângulo reto.

Na figura 21 está representado o diagrama de energia dos estados envolvidos nos processos de luminescência, no qual são propostas as transferências de energia do ligante para os íons dopantes e do Cério(III) para o Térbio(III), e todas as possíveis emissões dos íons ativadores.

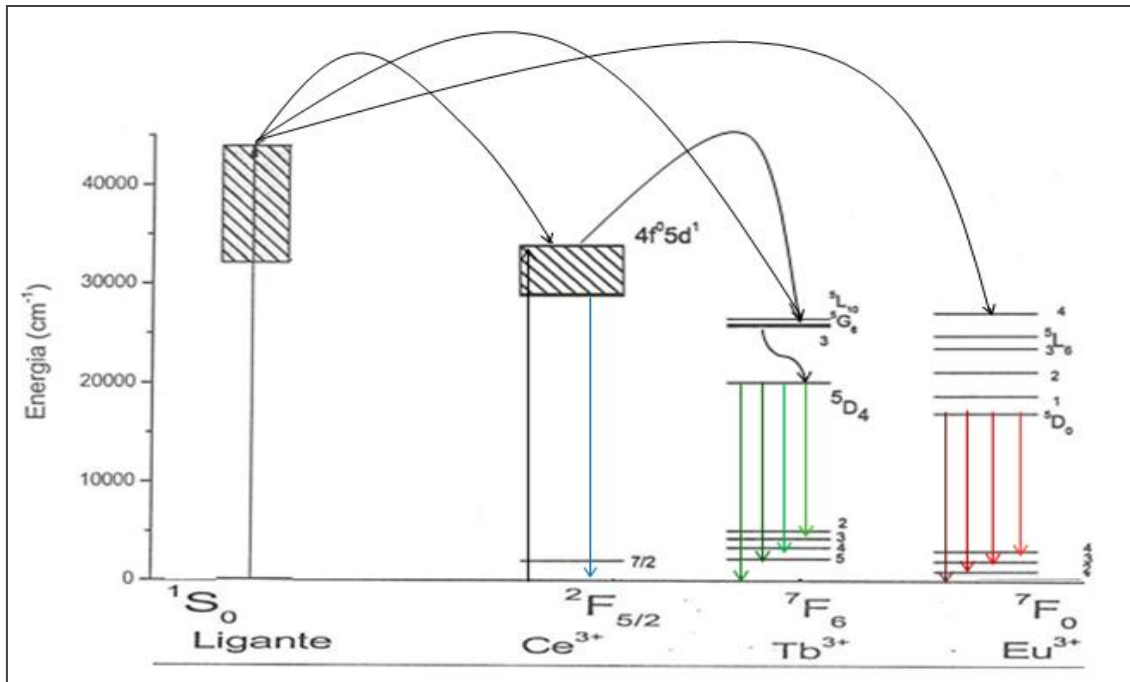


Figura 21: Diagrama de energia dos estados envolvidos nos espectros de luminescência

5. CONCLUSÃO

Os compostos obtidos dopados com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} são isoestruturais e apresentam comportamentos luminescentes distintos;

Além das diferenças, já esperadas, nas cores de emissão vermelha e verde, respectivamente, o cério co-dopado com Eu comporta-se como ativador, enquanto que co-dopado com Tb age também como um sensibilizador.

No composto quaternário, tem-se uma predominância da cor verde, já que o Cério possui uma contribuição maior como sensibilizador para o Térbio.

6. *Perspectivas*

- Realizar medidas de cinética de estado excitado e de rendimento quântico;
- Otimizar as contribuições de emissão verde e vermelha, diminuindo a $[Tb^{3+}]$ e aumentando a de $[Eu^{3+}]$;
- Explorar a possibilidade de emissão no azul utilizando o Túlio (Tm) como íon ativador;
- Estudar os mecanismos de transferência de energia.

7. *Referências Bibliográficas*

ABRÃO, Alcídio Química e Tecnologia das Terras Raras, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brasil (1994).

ABREU, E. M. **ESTUDO DOS DIFENILFOSFINATOS DE LANTÂNIO ATIVADOS POR CÉRIO, EURÓPIO E TÉRPIO – EMISSORES LUMINESCENTES MULTICORES**. 2008. 125f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

De LUCA, J. A. **AN INTRODUCTION TO LUMINESCENCE IN INORGANIC SOLIDS**. Journal of Chemistry Education, v.57, n 8, p. 541-5, 1980

Francisco, C. S. et al. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. **Journal of Alloys and Compounds**, v.418, p.234 -237. 2006

Munhoz, J. F. V. L. **ESTUDO DE DIFENILFOSFINATOS BINÁRIOS DE LANTÂNIO(III) E CÉRIO(III) PARA USO EM PROTETORES SOLARES**, 2010, 34f. (Monografia em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara

MOELLER, R. The chemistry of the lanthanides. Illinois: Reinhold Publishing Corporation, 1963.

NOVO, J. B. M. **COMPOSTOS DOPADOS: UTILIZAÇÃO DE Eu(III) E Mn(III)**, 1982, 59f. (Monografia em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

PIRES, A. M. **OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE ORTOSSILICATO DE BÁRIO E ZINCO DOPADO COM EURÓPIO E MANGANÊS**, 1995, 147f. (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SCARPARI, S. L. **LUMINESCÊNCIA E ASPECTOS ESTRUTURAIS DE DIFENILFOSFINATOS DE ALGUNS ÍONS LANTANÍDEOS**. 2001. 115f. (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

Scarpari, S. L. et al. Preparation, characterization and spectroscopy of europium diphenylphosphinate complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v.275-277, p.89-92. 1998.

Scarpari, S. L. et al. Effects of dispersion by Gd^{3+} upon europium diphenylphosphinate luminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v.323-324, p.740-742. 2001

Cotton, Simon Lanthanide and Actinide Chemistry. Rutland: John Wiley & Sons, Ltd., 2006.

THOMPSON, L. C. **Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earths**. Amsterdam: North Holland, 1979.