

CRISTINA SANTANA FRANCISCO

Complexos de lantanídeos contendo ligantes
organofosforados como matrizes para materiais
luminescentes.

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do Título de Doutor em Química

Orientadora: Elizabeth Berwerth Stucchi

Araraquara

2009


CRISTINA SANTANA FRANCISCO

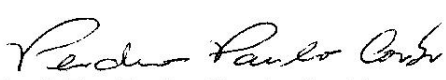
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.


Araraquara, 25 de setembro de 2009.

BANCA EXAMINADORA


Prof^a Dr^a Elizabeth Berwerth Stucchi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Pedro Paulo Corbi
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas


Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima
Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente


Prof. Dr. Robert Alan Burrow
Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria

Este trabalho é dedicado aos meus pais,

José e Madalena

e a minha irmã Carla.

Agradeço a vocês por todo carinho,

amor e incentivo. Amo vocês.

Ao meu marido Flávio.

Obrigada pelo seu amor, carinho,

compreensão, companheirismo

e por me fazer feliz. Amo Você!

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Elizabeth B. Stucchi pela orientação, confiança, incentivo e pela amizade e cumplicidade ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Sergio Roberto de Andrade Leite pelas valiosas sugestões no exame de qualificação.

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr. Robert Alan Burrow, Prof. Dr. Sergio Antonio Marques Lima, Prof. Dr. Pedro Paulo Corbi e Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

Aos professores Dr. Miguel Jafelicci Júnior e Dr. Marcelo Henrique Armoa pelo auxílio em síntese hidrotérmica.

Aos professores Dr. Osvaldo Antonio Serra e Dr. Hermi Felinto Brito por me receberem em seus laboratórios para medidas de luminescência.

Aos técnicos Ricardo (DRX), Irene (DQGI), Jeferson Sabino dos Reis (in memoriam) e Sebastião (MEV), pela atenção e amizade durante a realização deste trabalho. Agradeço igualmente aos senhores Paulo do Santos Peres e Cláudio Caetano Ramos pela construção das ampolas.

À Valéria C. M. B. Scarmato, secretária do departamento de Química Geral e Inorgânica, pela amizade e dedicação.

Às funcionárias da Biblioteca do Instituto de Química de Araraquara, em especial a Cristina, pela eficiência e dedicação a todos os serviços prestados.

Às funcionárias da Seção de Pós – Graduação, Célia, Sandra e Wennia, por todos os serviços prestados e pela dedicação.

Aos colegas do grupo de Materiais Luminescentes, em especial a dois amigos que passaram pelo grupo: Michel Lucas de Souza e Rafael di Lázaro Gaspar, agradeço pela amizade e pelo carinho.

Ao meu amigo Dr. Edson Martins de Abreu, por toda atenção ao meu trabalho, mas principalmente pela amizade sincera e tenho certeza que é pela vida inteira.

Aos meus amigos Jonh, Igor, Tiago, Marcinho, Felipe (Sabino), Otávio, Yannick, André, Andréia, Rodrigo (Palmeira) e meu cunhado Helder pela amizade e carinho, em especial as minhas amigas Karina (loira), Kathlin e Thathy, vocês são importantes na minha vida não só pelos momentos de descontração, mas por estarem sempre torcendo por mim. “Existem dias que valem por mil anos, e amizades que valem por mil amores”. Amo todos vocês.

À minha amiga Priscila (pequena), não há palavras que descrevam o quanto você é importante pra mim! Agradeço-te, minha amiga, por todos os momentos que passamos juntas, pela lealdade, carinho, cumplicidade e companheirismo. Amo-te.

À Capes pela bolsa concedida.

À todos do Instituto de Química de Araraquara.

“...Ao transferir bens materiais, o doador perde a sua posse. Há, porém, alguns atributos intrínsecos que não podem ser transferidos de um indivíduo para o outro, como a beleza e a coragem. O conhecimento, por outro lado, é algo tão importante que os deuses decidiram que o doador pode retê-lo mesmo que o tenham transmitido...”

Atribuído a Pitágoras de Samos

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados complexos de lantanídeos contendo ligantes organofosforados. Os ligantes utilizados neste trabalho foram: ácido difenilfosfínico (HDPP), ácido benzil(fenil)fosfínico (HBPP) e ácido (1,4-fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfínico) (H₂PMPP). Os compostos foram obtidos através de reação de precipitação e síntese hidrotérmica em diferentes condições.

Para os compostos obtidos através de reação de precipitação, observa-se uma tendência a formação de partículas esféricas e aglomerados. Os complexos sintetizados via síntese hidrotérmica apresentam partículas em forma de bastões e formação de aglomerados.

Os espectros de luminescência indicam a presença de dois ou mais sítios de simetria para os difenilfosfinatos de ítrio dopados com európio (Y(DPP)₃:Eu(%)). Para os benzil(fenil)fosfinatos (Y(BPP)₃:Eu(%)) e (1,4-fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfinatos) (Y(PMPP)₃:Eu(%)) de ítrio dopados com európio foi observada a presença da transição ⁵D₀→⁷F₀, indicando que o íon Eu³⁺ nestes compostos ocupa um sítio de simetria sem centro de inversão.

As curvas de decaimento de estado excitado sugerem a presença de dois ou mais sítios de simetria nos complexos Y(DPP)₃:Eu(%). Para os compostos Y(BPP)₃:Eu(%) e Y₂(PMPP)₃:Eu(%) foi observada a contribuição de apenas um sítio de simetria. Os parâmetros de intensidades Ω₂ e Ω₄ dos complexos Y(DPP)₃:Eu(%) indicam que o íon Eu³⁺ ocupa sítos de simetria semelhantes nos difenilfosfinatos, e nos compostos Y(BPP)₃:Eu(%) e Y₂(PMPP)₃:Eu(%) indicam a presença de sítios de baixa simetria.

A emissão do Eu³⁺ e Tb³⁺ nos Y(DPP)₃:CeEuTb(%) aumenta em função da concentração do íon Ce³⁺, indicando a ação do cério como íon sensibilizador nestes compostos através dos processos de transferência de energia, do íon Ce(III) para os íons ativadores Eu(III) e Tb(III).

O conjunto de resultados permite verificar a influência das estruturas dos ligantes propriedades estruturais e espectroscópicas dos compostos obtidos.

Os valores de tempo de vida de emissão e valores de rendimento quântico de emissão do íon Eu^{3+} nestes complexos são relativamente altos para compostos organofosforados, o que torna estes compostos candidatos potenciais para aplicação em materiais luminescentes.

Abstract

In this work lanthanides complexes containing organophosphorus ligands were synthesized and characterized. The following ligands were used diphenylphosphinic acid H(DPP), benzyl(phenyl)phosphinic acid (BPP) and (1,4-phenylenedimethylene)-bis-(phenylphosphinic) (PMPP).

The compounds obtained through hydrothermal route presented a greater structural organization of the system regarding the obtained complexes by precipitation. For obtained compounds through precipitation, spherical-particle and cluster formation are observed. The synthesized compounds through hydrothermal route presented particles in sticks form and cluster formation.

The luminescence spectral indicate the presence of two or more symmetry sites to europium-doped diphenylphosphinate of yttrium complexes ($Y(DPP)_3:Eu\%$). For europium-doped benzyl(phenyl)phosphinate ($Y(BPP)_3:Eu\%$) and europium doped (1-4-phenylenedimethylene)-bis-(phenylphosphinate) ($Y_2(PMPP)_3:Eu\%$) complexes the presence only a non-centrosymmetry site was observed. The presence of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ an indicative of the low symmetry in about Eu(III) ion.

The values of emission lifetime confirmed the presence of two or more symmetry sites to ($Y(DPP)_3:Eu\%$). The lifetime for ($Y(BPP)_3:Eu\%$) and ($Y_2(PMPP)_3:Eu\%$) complexes confirmed the presence a non-centrosymmetry sites contribution only.

were observed the presence only a non-centrosymmetry site, the presence of 0-0 transition is indicative that the symmetry in about Eu(III) low. The values of emission lifetime confirmed the presence a non-centrosymmetry site contribution only.

The intensity parameters Ω_2 e Ω_4 indicate that $Y(BPP)_3:Eu(\%)$ e $Y(PMPP)_3:Eu(\%)$ present non-centrosymmetric sites.

The emission of Eu^{3+} and Tb^{3+} in the $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$ is favored with the increasing of the concentration cerium indicating that energy transfer process process of Ce(III) to Eu (III) and Tb (III) is favored.

The results showed the importance of ligands structure in the structural and luminescent properties.

The emission lifetime and quantum yield emission values of Eu^{3+} ion in these complexes are relatively high for organophosphorus compounds, confirming the possible use of these compounds.

Lista de figuras

Figura 1. 1: Distribuição da função radial em função do raio para o íon Gd^{3+} (HUFNER, 1979).....	13
Figura 1. 2: Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes (configuração 4fn) (CARNALL, 1977).....	16
Figura 1. 3: Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon metálico emissor.	22
Figura 1. 4: Representação esquemática do processo luminescente em moléculas orgânicas incluindo a representação das constantes de velocidade de cada possível etapa.....	26
Figura 3. 1: Modelo de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito.	33
Figura 4. 1: Esquema ilustrativo do conjunto ampola+autoclave utilizado na síntese solvotérmica. a) antes e b) inversão do conjunto após de atingir a temperatura de síntese	37
Figura 4. 2: Foto das ampolas utilizadas nas sínteses hidrotérmicas (a) antes do preenchimento (b) após a síntese solvotérmica.	37
Figura 4. 3: Fotos tiradas da ampola e do complexo $Y(DPP)_3:Ce1\%Eu5\%Tb10\%$ após a síntese hidrotérmica.	39
Figura 5. 1: Difratoograma de raio X do $Y(DPP)_3:Eu1\%$ obtidos através de diferentes condições de síntese.....	47
Figura 5. 2: Difratoograma de raio X do $Y(OH)_3$	48
Figura 5. 3: Largura do pico a meia altura (FWHM) em função da concentração de íon Eu^{3+} . – ■ – Precipitação (40°C); – ● – Síntese hidrotérmica (220°C/24h – KDPP); – ▲ – Síntese hidrotérmica (180°C/24h – H3CCOOH)	49
Figura 5. 4: Difratoograma de raios-X do ácido benzil(fenil)fosfínico e do complexo $Y(BPP)_3:Eu1\%$	50
Figura 5. 5: Difratoograma de raios-X do ácido (1,4-fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfínico) e do complexo $Y(PMPP)_3:Eu1\%$	51
Figura 5. 6: Difratoograma dos $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$	52
Figura 5. 7: Espectro de absorção na região de infravermelho do HDPP	53
Figura 5. 8: Espectro de absorção na região do infravermelho dos compostos obtidos por (a1) precipitação, (c1) síntese hidrotérmica a 220°C/24h, a partir de KDPP com ampola em “U” e (g1) síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em H3CCOOH e ampola simples.....	54

Figura 5. 9: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido benzil(fenil)fosfínico e do complexo $Y(BPP)_3:Eu1\%$	55
Figura 5. 10: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido benzil(fenil)fosfínico e do complexo $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$	56
Figura 5. 11: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu1\%$, obtido através de reação de precipitação, $T= 40^\circ C$	57
Figura 5. 12: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu5\%$, obtido através de reação de precipitação, $T= 40^\circ C$	57
Figura 5. 13: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtido através de reação de precipitação, $T= 40^\circ C$	58
Figura 5. 14: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu1\%$ obtido via síntese hidrotérmica a partir de KDPP, ($180^\circ C/24h$) e ampola em “U”.....	58
Figura 5. 15: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtido via síntese hidrotérmica a partir de KDPP ($180^\circ C/24h$) e ampola em “U”.....	59
Figura 5. 16: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu1\%$ obtido via síntese hidrotérmica a partir de KDPP ($220^\circ C/24h$) e ampola em “U”.....	59
Figura 5. 17: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu5\%$ obtido via síntese hidrotérmica a partir de KDPP ($220^\circ C/24h$) e ampola em “U”.....	60
Figura 5. 18: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtido via síntese hidrotérmica a partir de KDPP ($220^\circ C/24h$) e ampola em “U”.....	60
Figura 5. 19: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu1\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.....	61
Figura 5. 20: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu5\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.....	61
Figura 5. 21: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.....	62
Figura 5. 22: Fotomicrografia do $Y(BPP)_3:Eu1\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.....	62
Figura 5. 23: Fotomicrografia do complexo formado no meio da ampola (Qb) durante a síntese hidrotérmica do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb10\%$ a $180^\circ C/24h$, meio acético e ampola simples.....	63
Figura 5. 24: Fotomicrografia do complexo formado da parte superior da ampola (Qa) durante a síntese hidrotérmica do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb10\%$ a $180^\circ C/24h$, meio acético e ampola simples.	64
Figura 5. 25: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Ce1\%Eu7,5\%Tb7,5\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.....	64

Figura 5. 26: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Ce1\%Eu1\%Tb5\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, 180°C/24h, ampola simples.....	65
Figura 5. 27: Espectro de excitação do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtidos através de reação de precipitação.	67
Figura 5. 28: Espectros de emissão dos compostos obtidos através de reação de precipitação, $\lambda_{exc} = 271nm$	68
Figura 5. 29: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 220°C/24h, utilizando ampola em “U”, $\lambda_{exc} = 271nm$	69
Figura 5. 30: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples, $\lambda_{exc} = 271nm$	69
Figura 5. 31: Espectros de emissão dos compostos obtidos através de reação de precipitação $\lambda_{exc} = 392nm$	70
Figura 5. 32: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 220°C/24h, utilizando ampola em “U”, $\lambda_{exc} = 392nm$	71
Figura 5. 33: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples, $\lambda_{exc} = 392nm$	71
Figura 5. 34: Espectros de emissão dos compostos obtidos através de reação de precipitação, $\lambda_{exc} = 462nm$	72
Figura 5. 35: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 220°C/24h, utilizando ampola em “U”, $\lambda_{exc} = 462nm$	72
Figura 5. 36: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples, $\lambda_{exc} = 462nm$	73
Figura 5. 37: Curvas de decaimento de estado excitado do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtido via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 271nm$ e $\lambda_{exc} = 592nm$	75
Figura 5. 38: Curvas de decaimento de estado excitado do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtido via síntese hidrotérmica a 220°C/24h, ampola em “U”. $\lambda_{exc} = 271nm$ e $\lambda_{exc} = 611nm$	76
Figura 5. 39: Espectros de excitação do $Y(BPP)_3:Eu1\%$ obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples.	79
Figura 5. 40: Espectro de emissão do $Y(BPP)_3:Eu1\%$ obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples, $\lambda_{em} = 273nm$	80
Figura 5. 41: Espectro de excitação do $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$ obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples.	82
Figura 5. 42: Espectro de excitação do $Y_2(PMPP)_3:Eu10\%$ obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples.	82

Figura 5. 43: Espectro de emissão do $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples, $\lambda_{exc} = 282nm$	83
Figura 5. 44: Curva de decaimento de emissão do $Y(BPP)_3:Eu1\%$. $\lambda_{exc} = 273nm$ e $\lambda_{em} = 592nm$	84
Figura 5. 45: Curva de decaimento de emissão do $Y_2(PMPP)_3:Eu10\%$ $\lambda_{exc} = 282nm$ e $\lambda_{em} = 592nm$	85
Figura 5. 46: Espectro de excitação do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu10\%Tb5\%$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples.	88
Figura 5. 47: Espectro de emissão do $Y(DPP)_3: CeEuTb(\%)$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 271nm$	90
Figura 5. 48: Espectro de emissão do $Y(DPP)_3: CeEuTb(\%)$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 313nm$	91
Figura 5. 49: Espectro de emissão do $Y(DPP)_3: CeEuTb(\%)$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 377nm$	91
Figura 5. 50: Espectro de emissão do $Y(DPP)_3: CeEuTb(\%)$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 392nm$	92
Figura 5. 51: Espectro de emissão do $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 464nm$	92
Figura 5. 52: Diagrama Esquemático ds níveis de energia do ligante e dos íons Ce^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} do complexo $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$. As setas pontilhadas são para destacar a transferência de energia (a), (b) e (c); (a) Transferência de energia do $Ce(III)$ para o $Tb(III)$; (b) Transferência de energia do $Ce(III)$ para o $Eu(III)$; (c) Transferência de energia do $Tb(III)$ para o $Eu(III)$ (ABREU, 2008).	93
Figura 5. 53: Curva de decaimento de emissão do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb1\%$ $\lambda_{exc} = 271nm$ e $\lambda_{em} = 592nm$	94
Figura 5. 54: Curva de decaimento de emissão do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb1\%$ $\lambda_{exc} = 312nm$ e $\lambda_{em} = 592nm$	94
Figura 5. 55: Curva de decaimento de emissão do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb1\%$ $\lambda_{exc} = 271nm$ e $\lambda_{em} = 550nm$	95
Figura 5. 56: Curva de decaimento de emissão do $Y(DPP)_3: Ce10\%Eu5\%Tb1\%$ $\lambda_{exc} = 312nm$ e $\lambda_{em} = 550nm$	95

Lista de tabelas

Tabela 1. 1: Dados gerais dos íons terras raras trivalentes (THOMPSON, 1984).....	15
Tabela 1. 2: Características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+}	19
Tabela 1. 3: Características das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ do íon Tb^{3+}	20
Tabela 2. 1: Valores da constante dielétrica (ϵ), densidade (ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)) e viscosidade (η (mPas)) da água a altas temperaturas e pressão (BYRAPPA, YOSHIMURA, 2001) ..	30
Tabela 4. 1: Composição nominal dos compostos obtidos (% em mol) e condições empregadas para as sínteses	40
Tabela 5. 1: Porcentagens calculadas e experimentais de carbono e hidrogênio presentes nos difenilfosfinatos obtidos por precipitação a 40°C em meio etanólico	44
Tabela 5. 2: Tamanho médio de cristalito dos difenilfosfinatos de ítrio e lantânio obtidos por diferentes rotas sintéticas.....	48
Tabela 5. 3: Bandas observadas no espectro de absorção na região do IV do ácido difenilfosfínico e do difenilfosfinato de ítrio	54
Tabela 5. 4: Intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dos complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{Eu}(\%)$	73
Tabela 5. 5: Valores de tempo de vida de emissão dos complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{Eu}(\%)$...	76
Tabela 5. 6: Valores máximos e mínimos de τ_1 e τ_2 dos complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{Eu}(\%)$...	77
Tabela 5. 7: Coeficiente de emissão espontânea (A_{0J}), eficiência quântica (ϕ) e tempo de vida radiativo (τ_{rad}), dos complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{Eu}(\%)$	78
Tabela 5. 8: Parâmetros de Intensidades experimentais (Ω_2) e (Ω_4) dos complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{Eu}(\%)$	78
Tabela 5. 9: Intensidade relativa das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dos complexos $\text{Y}(\text{BPP})_3:\text{Eu}(\%)$	81
Tabela 5. 10: Intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dos complexos $\text{Y}_2(\text{PMPP})_3:\text{Eu}(\%)$	83
Tabela 5. 11: Valores de tempo de vida de emissão do Eu^{3+} nos complexos $\text{Y}(\text{BPP})_3:\text{Eu}(\%)$	85
Tabela 5. 12: Valores de tempo de vida de emissão do Eu^{3+} nos complexos $\text{Y}_2(\text{PMPP})_3:\text{Eu}(\%)$	85

Tabela 5. 13: Valores de tempo de vida de emissão (τ) de alguns complexos de Eu(III) e Tb(III) com ligantes organofosforados citados na literatura.....	86
Tabela 5. 14: Coeficiente de emissão espontânea (A_{0J}), eficiência quântica (ϕ) e tempo de vida radiativo (τ_{rad}) dos complexos $Y(BPP)_3:Eu(\%)$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$	87
Tabela 5. 15: Parâmetros de Intensidades experimentais (Ω_2) e (Ω_4) dos complexos $Y(BPP)_3:Eu(\%)$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$	87
Tabela 5. 16: Porcentagens em mol dos íons ativadores nos complexos $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$	89
Tabela 5. 17: Tempo de vida de emissão do Eu^{3+} nos complexos $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$	96
Tabela 5. 18: Tempo de vida de emissão do Tb^{3+} nos complexos $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$	96

SUMÁRIO

Introdução e Justificativas	1
--	----------

CAPÍTULO 1

1.1. Os Íons Terras Raras	10
1.1.1. Propriedades Gerais	10
1.1.2. Propriedades espectroscópicas	11
1.1.3. Transições eletrônicas	17
1.2. Transferência de energia e o efeito antena.....	20
1.3. Eficiência quântica(ϕ), coeficiente de emissão espontânea(A_{0j}) e parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4)	23
1.4. Parâmetros Cinéticos de Luminescência	26

CAPÍTULO 2

2.1. Síntese hidrotérmica	27
2.1.1. Histórico da técnica hidrotérmica	27
2.1.2. Definição do termo hidrotérmico	28
2.2. Água como solvente em condições hidrotérmicas	29

CAPÍTULO 3

3.1. Tamaho de cristalito calculado por difração de raio X.....	31
---	----

CAPÍTULO 4

4.1.	Metodologia	35
4.1.1.	Preparação das soluções etanólicas de cloretos de ítrio, európio, térbio e cério.....	35
4.1.2.	Síntese de hidroxicarbonato de ítrio dopado com európio (YHC:Eu1%)	35
4.1.3.	Obtenção dos difenilfosfinatos de lantanídeos a partir de reações de precipitação	36
4.1.3.1.	Reação entre cloreto de lantanídeos e ácido difenilfosfínico.....	36
4.1.3.2.	Reação entre cloreto de lantanídeos e difenilfosfinato de potássio	36
4.1.4.	Síntese hidrotérmica	38
4.1.5.	Caracterização das amostras	41
4.1.5.1.	Análise química	41
4.1.5.2.	Difratometria de raio X.....	41
4.1.5.3.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	42
4.1.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura.....	42
4.1.5.5.	Espectroscopia de Luminescência	42
4.1.5.6.	Espectros de Excitação e Emissão	43
4.1.5.7.	Medidas cinéticas de luminescência	43

CAPÍTULO 5

5.1.	Resultados e Discussão.....	44
5.1.1.	Análise elementar	44
5.1.2.	Difratometria de raio X e tamanho de cristalito	45
5.1.2.1.	Difratometria de raio X dos complexos $Y(DPP)_3:Eu(\%)$	45

5.1.2.2. Difractometria de raio X dos complexos $Y(BPP)_3:Eu1\%$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$	50
5.1.2.3. Difractometria de raio X dos $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$	51
5.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	52
5.1.3.1. Espectros de absorção na região do infravermelhos do HDPP, do complexo $Y(DPP)_3:Eu1\%$	52
5.1.3.2. Espectros de absorção na região do infravermelhos dos ligantes HBPP e H_2PMPP e dos complexos $Y(BPP)_3:Eu1\%$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$	54
5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura	56
5.1.5. Espectroscopia de Luminescência.....	66
5.1.5.1. Espectros de excitação e emissão dos complexos $Y(DPP)_3:Eu(\%)$	66
5.1.5.2. Curvas de decaimento de estado excitado dos complexos $Y(DPP)_3:Eu(\%)$	74
5.1.5.3. Eficiência quântica (ϕ) e parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4) dos complexos $Y(DPP)_3:Eu^{3+}$	77
5.1.5.4. Espectros de excitação e emissão dos complexos $Y(BPP)_3:Eu(\%)$	78
5.1.5.5. Espectros de excitação e emissão dos complexos $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$ 81	
5.1.5.6. Curvas de decaimento de estado excitado dos complexos $Y(BPP)_3:Eu(\%)$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$	84
5.1.5.7. Eficiência quântica (ϕ) e parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4) dos complexos $Y(BPP)_3:Eu(\%)$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$	86
5.1.5.8. Espectros de excitação e emissão dos complexos $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$	88
CONSIDERAÇÕES FINAIS	97
REFERÊNCIAS	99
APÊNDICE A	106

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O interesse no estudo da coordenação de ligantes orgânicos a íons lantanídeos deve-se ao fato de que estes compostos absorvem radiação no ultravioleta e a transferem a um centro emissor com alto rendimento quântico. Essa propriedade faz com que estes compostos apresentem diversas aplicações, podendo-se destacar sua aplicação em iluminação, lasers, fibras ópticas, tubos de raios catódicos, radiologia médica, fluoroimunoensaios. (PHAM-THI, MORELL, 1991; LIU et al., 2004; ELISEEVA, et al., 2004). A variedade de aplicações dos íons terras raras como materiais luminescentes é devido à alta luminescência destes íons com bandas espectrais finas, à estrutura dos seus níveis de energia, aos tempos de vida longos e alta eficiência quântica (JUSTEL, NIKOL, RONDA, 1998).

Compostos de íons lantanídeos obtidos a partir de ligantes organofosforados têm apresentado interesse para aplicação em optoeletrônica.

Neste contexto podem-se citar alguns compostos organofosforados com íons lantanídeos que estão descritos na literatura, por exemplo: complexos com dietil-benzilfosfonato $((C_6H_5)CH_2P(O)(C_2H_5)_2)$, dietil(carboximetil)fosfonato $((C_2H_5)_2P(O)CH_2COOH)$ (LIS, PISKULA, HNATEJKO, 2008) di(2-etilexil)fosfonato (DEHP) e 2-etilexil-hidrogenio-2-etilexil-fosfonato (EHEP) (KANG, et al., 2005); ácido fenilfosfônico (PPA) (HANATEJKO, ELBANOWSKI, 2004); dietil(2-oxopropil)fosfonato $[CH_3C(O)CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]$ e dietil(2-oxo-2-feniletil)fosfonato $[C_6H_5C(O)CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]$ (HANATEJKO, PAWLICKI, MEINRATH, 2008)

A exploração da química do fósforo por Stucchi et al. teve início em 1988 com o estudo de complexos de európio com ligantes fosfinóxidos aril substituídos, do tipo $Eu(R_3PO)_4A_3$ (onde $A=Cl^-$, Br^- , ClO_4^- e $R=$ fenil e/ ou benzil) (NOVO et al., 1988). Foi observado que apesar da coordenação ser feita através do grupo fosforila, os radicais substituintes exibem um papel

fundamental nos processos de absorção e transferência de energia $R_3PO \rightarrow Eu^{3+}$ (NOVO, 1987). Entretanto, este sistema exibe uma higroscopicidade significativa, o que impede seu uso como dispositivos moleculares de conversão de luz. A partir destes resultados foram sintetizados complexos de lantânio e európio com o ligante etildifenilfosfinóxido (INNOCENTINI, 1996), no entanto durante a síntese do ligante foi isolado um composto térmica e quimicamente estável que foi identificado como sendo o ácido difenilfosfínico ($(C_6H_5)_2POOH$) (figura 1). Na tentativa de explorar as características deste tipo de ligante, mas procurando resolver o problema da labilidade, foi escolhido um sistema análogo que fosse cineticamente inerte. Devido às características interessantes apresentadas por estes compostos, deu-se início ao estudo de difenilfosfinatos de terras raras no Grupo de Materiais Luminescentes (UNESP – Araraquara).

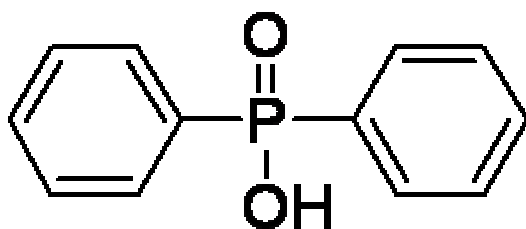


Figura 1: Estrutura do ácido difenilfosfínico (HDPP).

A síntese da série lantanídica de fórmula geral $Ln(DPP)_3 \cdot H_2O$, e a caracterização através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e da difratometria de raio X, já haviam sido relatadas inicialmente por Dustan e Vicentini (1975).

Através de uma simplificação do método proposto, Scarpari sintetizou e caracterizou alguns compostos da série lantanídica de fórmula geral $Ln(DPP)_3$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd$ e Tb). Também foram obtidos difenilfosfinatos de gadolínio dopados com európio em concentrações variáveis (SCARPARI, 2001). Estes compostos apresentaram interessantes propriedades estruturais e espectroscópicas e a partir destes estudos foi possível evidenciar a potencialidade do sistema para uso como materiais luminescentes. Os

difenilfosfinatos de lantanídeos formam pós brancos, cristalinos (Scarpari, 2001), insolúveis, química e termicamente estáveis até 450°C.

Por difratometria de raio X foi identificado o sistema cristalino triclinico e determinados os parâmetros de cela unitária (MELNIKOV, STUCCHI, SCARPARI, 2001a, 2001b, 2001c, 2001d). Através da técnica de EXAFS foram determinadas as distâncias de ligação Ln-O (R, em Å) e os números de coordenação do metal (NC) dos difenilfosfinatos de Nd³⁺ e Eu³⁺ que são respectivamente: (R/NC) 2,34/7,9 e 2,34/6,5.

Os complexos de Eu e Tb apresentaram fortes emissões características quando excitados em 273nm. Eu(DPP)₃ e Gd(DPP)₃:Eu(%) foram investigados até 100nm sob radiação de fonte Síncrotron e exibiram o mesmo comportamento. O método de Wrighton (1974) foi utilizado por Scarpari (2001) para determinar os valores de rendimento quântico de emissão dos compostos de Eu e Tb e os valores obtidos foram 23 e 37% respectivamente, enquanto que para os compostos Gd(DPP)₃:Eu(%) variaram de 19 a 34%.

Paralelamente aos estudos dos difenilfosfinatos de Gd foram investigadas as séries análogas de fórmula geral La(DPP)₃:Ln(%) em que Ln = Eu, Ce e Tb (ABREU, 2008). Nos complexos La(DPP)₃:Eu(%), os espectros de emissão do Eu³⁺ são modificados tanto em função do λ_{exc} como da concentração do íon ativador, indicando a presença de mais de um sítio de simetria (figura 2). Este comportamento é semelhante ao observado para os compostos de gadolínio (SCARPARI, STUCCHI, 2001).

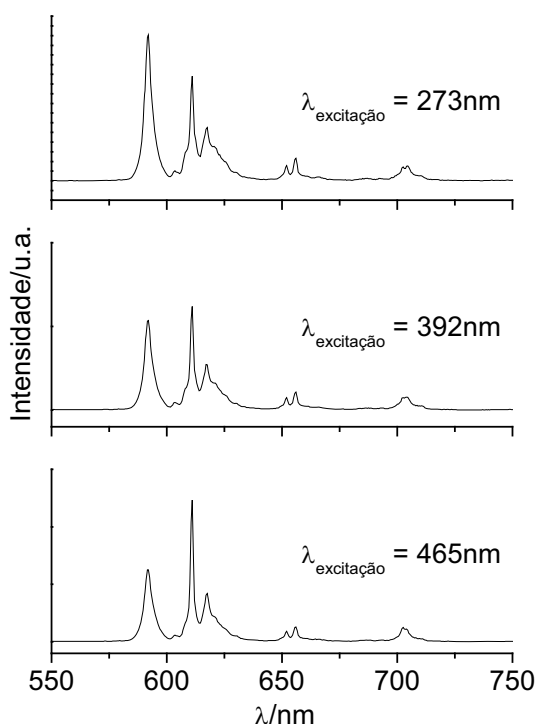


Figura 2: Espectros de emissão do complexo $\text{La}(\text{DFF})_3:\text{Eu}50\%$ (ABREU, 2008)

Compostos da série $\text{La}(\text{DPP})_3:\text{CeEuTb}(\%)$ foram estudados por Abreu (2008), e os espectros de emissão destes compostos apresentaram transições características dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} quando as amostras eram excitadas no comprimento de onda do ligante (273nm) e que as mesmas eram influenciadas pela concentração dos íons ativadores (figura 3). Quando os espectros de emissão foram obtidos fixando-se o $\lambda_{\text{exc.}}$ na transição do cério (308nm), observou-se que para os compostos com 5 e 10% de íon Tb^{3+} a transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ é mais intensa em relação as transições do íon Eu^{3+} , indicando que este comportamento pode estar relacionado a uma maior probabilidade de transferência de energia do cério para o térbio (figura 4).

Para os espectros obtidos com $\lambda_{\text{exc.}}$ fixo em 377nm, verificou-se que a transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ em 540nm característica do íon Tb^{3+} é mais intensa. Já quando a excitação é feita através do íon Eu nota-se apenas as transições

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1-4$) características do íon Eu^{3+} e que a emissão dos sítios não centrossimétricos são favorecidos.

Observou-se que a concentração dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} e as posições dos níveis energéticos do cério e do tripleto do ligante influenciam nas intensidades das transições. No trabalho desenvolvido por Abreu (2008), foram sugeridas alterações nas concentrações dos íons ativadores a fim de se obter compostos capazes de transferir energia com maior eficiência quântica para o térbio.

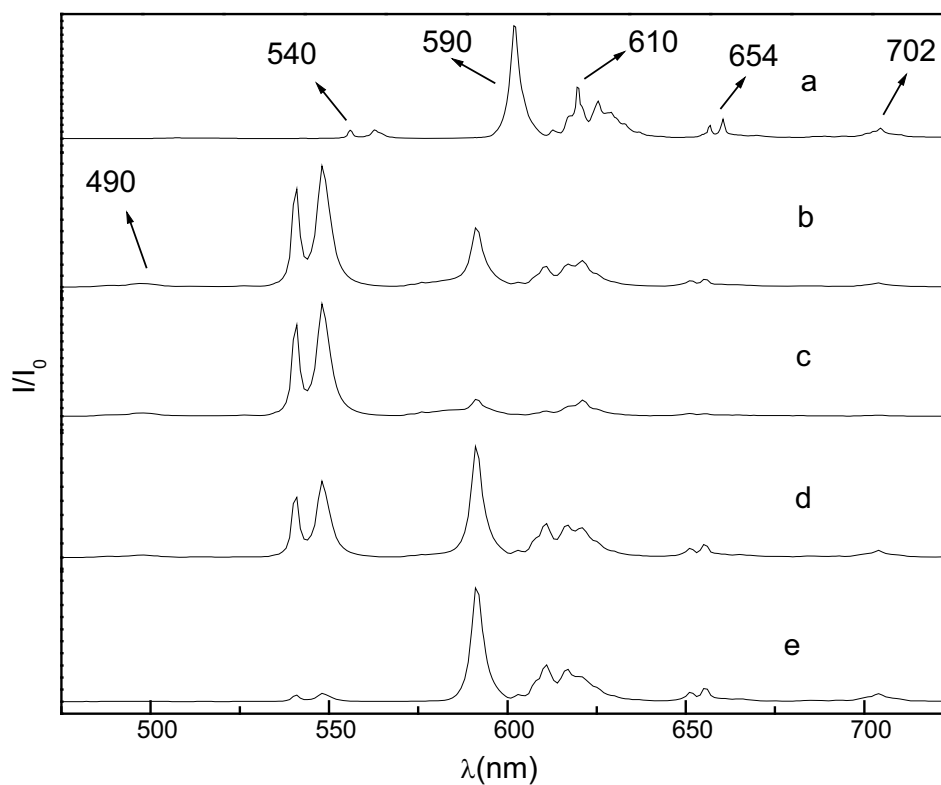


Figura 3: Espectros de emissão dos complexos $\text{La}(\text{DFF})_3:\text{CeEuTb}(\%)$ $\lambda_{\text{exc.}} = 273\text{nm}$ (ABREU, 2008).

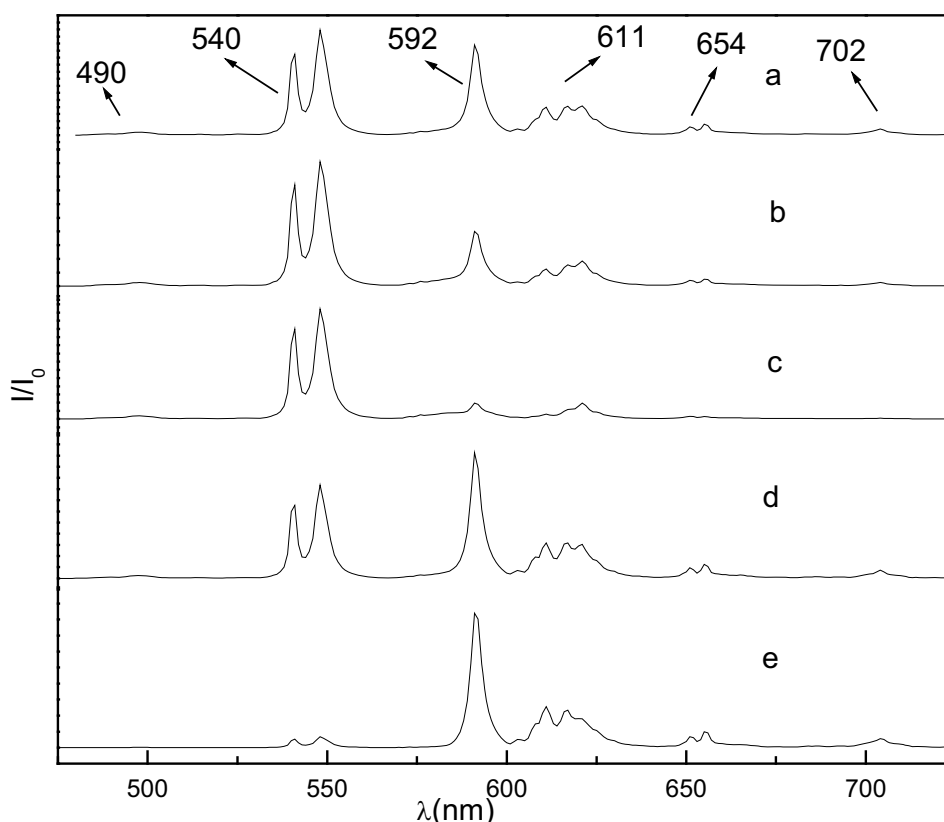


Figura 4: Espectros de emissão dos complexos $\text{La}(\text{DDF})_3:\text{CeEuTb}(\%)$ $\lambda_{\text{exc.}} = 308\text{nm}$ (ABREU, 2008).

Para estudar o efeito do tamanho dos íons lantanídeo nas propriedades estruturais e ópticas destes compostos, a luminescência dos difenilfosfinatos de ítrio ($r = 0,88\text{Å}$) dopados com európio também foi estudada. Foi realizada uma análise comparativa aos compostos análogos de Gd^{3+} ($r = 0,94\text{Å}$) e La^{3+} ($r = 1,06\text{Å}$) (FRANCISCO, STUCCHI, ABREU, 2006).

Os espectros de emissão indicaram a presença de dois ou mais sítios de simetria. Este comportamento é similar ao observado para os compostos análogos de La e Gd, porém para os compostos em matriz de ítrio, a intensidade relativa das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ / ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ aumenta, indicando que a excitação dos sítios não centro simétrico é favorecida nesta matriz. Os espectros de emissão resolvidos no tempo para os compostos estudados indicaram que pode estar ocorrendo processos de transferência de energia

entre os íons európio que ocupam sítios de simetria diferentes, e que são favorecidos pelo aumento da concentração do íon ativador.

O rendimento quântico de emissão foi determinado seguindo o método desenvolvido por Brill et al.(1976). A emissão de Eu^{3+} em matriz de ítrio possui um rendimento quântico médio de 60%, o que faz com que estes compostos sejam candidatos potenciais para aplicação em materiais luminescentes.

O conjunto de resultados obtidos mostra que os complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{Eu}(\%)$ são térmica e quimicamente estáveis até 450°C , apresentam dois ou mais sítios de simetria, altos valores de tempo de vida, que apontam para um arranjo estrutural polimérico (SIQUEIRA, et. al, 2006) e rendimento quântico elevado quando comparados à complexos de lantanídeos contendo ligantes orgânicos. Entretanto, ainda não foi possível a resolução da estrutura devido a dificuldade em se obter monocristais. Na tentativa de resolver este problema, Foi utilizada a síntese hidrotérmica para a obtenção dos complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{Eu}(\%)$.

Além do ácido difenilfosfínico, os ácidos benzil(fenil)fosfínico (SILVA, BURROW, 2007) e 1-4-(fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfínico) (SILVA, BURROW, 2008) foram utilizados para a obtenção de compostos de coordenação com íons lantanídeos. As estrutura destes ácidos estão representadas nas figuras 5 e 6.

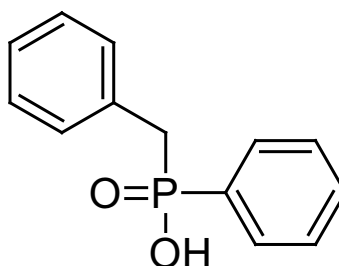


Figura 5: Estutura do ácido benzil(fenil)fosfínico (HBPP).

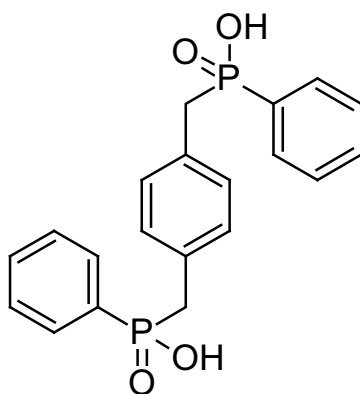


Figura 6: Estrutura do ácido (1,4-fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfínico) (H_2PMPP)

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos a síntese, a caracterização e o estudo espectroscópico de compostos de coordenação de íons lantanídeos com os ligantes organofosforados para avaliar a influencia da estrutura dos ligantes difenilfosfinatos, benzil(fenil)fosfinatos e (1,4-fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfinatos) nas propriedades estruturais e espectroscópicas dos complexos formados.

Sintetizar e caracterizar difenilfosfinatos com os íons Y, Eu, Tb e Ce, a fim de otimizar as concentrações dos íons ativadores da série Y(DPP)₃:CeEuTb(%) para o aprimoramento dos estudos dos processos de transferência de energia entre os íons ativadores e emissores neste sistema, e um estudo comparativo, aos compostos análogos de lantânio, quanto aos processos de transferência de energia.

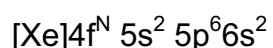
CAPÍTULO 1

1.1. Os Íons Terras Raras

1.1.1. Propriedades Gerais

Lantanídeos ou terras raras são os elementos químicos da família que compreende o escândio (Sc) de número atômico 21; o ítrio (Y) de número atômico 39 e a série de 15 elementos de números atômicos entre 57 e 71. Embora chamados terras raras, os lantanídeos na verdade, não são escassos quando considerados em termos de abundância na crosta terrestre, pois o cério, uma das terras raras, é mais abundante do que o estanho (Sn), a prata (Ag), o cádmio (Cd), o mercúrio (Hg), o antimônio (Sb), o tungstênio (W) ou a platina (Pt) (THOMPSON, 1978). O termo “terras raras” vem do fato de ocorrerem na natureza como minerais, da sua descoberta ter ocorrido apenas no final do século XVIII e da dificuldade de extração e separação dos elementos (MOELER, 1963).

Os elementos do bloco f são caracterizados pelo preenchimento progressivo das subcamadas 4f ou 5f de suas configurações eletrônicas. Na tabela periódica aparecem distribuídas em dois grupos, cada um com 15 elementos, classificados como lantanídeos e actinídeos. De um modo geral, podemos escrever a configuração eletrônica para o estado fundamental dos lantanídeos em função da configuração do gás nobre xenônio (Z = 54):



Com N variando de 0 a 14 e [Xe] sendo a distribuição eletrônica completa do xenônio. Os números de oxidação assumidos pelos lantanídeos são +2, +3, e +4. A configuração trivalente, na qual os dois elétrons da subcamada 6s e um elétron da 4f são removidos, é a mais estável e abundante (JUDD, 1962).

1.1.2. Propriedades espectroscópicas

Para o estudo da espectroscopia eletrônica de íons lantanídeos em compostos de coordenação é de fundamental importância o conhecimento dos termos espectroscópicos, níveis de energia e microestados. Para tanto, faz-se necessário introduzir novos números quânticos que descrevam a disposição eletrônica de um átomo ou íon.

Os momentos angulares de um sistema multieletrônico são dados pela somatória dos momentos angulares de seus respectivos elétrons. Nos átomos livres a interação spin-órbita de cada elétrons torna-se relevante após a combinação dos números quânticos eletrônicos l e s em seus respectivos números quânticos resultantes, L e S . Deste modo, a interação coulombica nestes sistemas é preponderante, dando origem a um acoplamento do tipo Russell-Saunders.

O momento angular orbital total é dado por $L = \sum l_i$ (onde l_i é o momento angular de cada elétron). Sabendo-se que $M_L = \sum ml_i$, então M_L assume valor igual à zero ou a um número inteiro variando de $-L$ a $+L$. O momento angular de spin total é dado por $S = \sum s_i$ (onde S_i é o momento de spin de cada elétron), e S assume valores zero, inteiro ou semi-inteiro positivo. A partir da definição de S nota-se que, analogamente, M_S pode assumir os valores de $-S$ a S .

O número quântico L é representado por letras maiúsculas do alfabeto (de modo análogo ao número quântico l_i), conforme se segue: S (0), P (1), D (2), F (3), G (4), H (5), I (6), K (7)... Para representar um termo espectroscópico, utiliza-se nomenclatura ^{2S+1}L , onde $2S+1$ é a multiplicidade de spin. Um nível (ou estado) é descrito especificando-se o momento angular orbital total J na forma $^{2S+1}L_J$, onde J assume os valores: $L + S$, $L + S - 1$, ..., $|L - S|$.

O estado fundamental de um átomo ou íon pode ser identificado com o auxílio das regras de Hund, que enunciam: i) o termo fundamental sempre apresenta máxima multiplicidade de spin, ou seja, o maior número possível de elétrons desemparelhados, ii) se dois estados apresentam a mesma multiplicidade de spin, o estado de menor energia é aquele com mais alto valor de L.

Para configurações com número de elétrons inferior ao da subcamada semipreenchida, o valor de J para o subnível de menor energia será igual a $|L - S|$; para configurações com número de elétrons superior ao da subcamada semipreenchida, o valor de J para o subnível de menor energia será igual a $|L + S|$. O número de microestados possíveis para um átomo ou íon com N elétrons equivalentes na subcamada l é dado por:

$$C = \frac{(4l + 2)!}{N!(4l + 2 - N)!} \quad \text{Equação 1. 1}$$

Já com os elementos da série dos actínídeos a subcamada $5f^n$ se encontra menos blindada do ambiente químico, portanto há menor contribuição do hamiltoniano oriundo da repulsão intereletrônica, e o acoplamento nestes elementos apresenta uma maior contribuição do tipo j-j.

Os elétrons opticamente ativos nestes íons ficam localizados nos subníveis 4f. A distribuição das funções radiais em função do raio, representada na figura 1.1, evidenciam que os elétrons 4fⁿ se encontram protegidos do ambiente químico devido ao efeito de blindagem exercido pelas subcamadas 5s² e 5p⁶. A situação apresentada nessa figura não difere muito para os demais íons terras raras trivalentes.

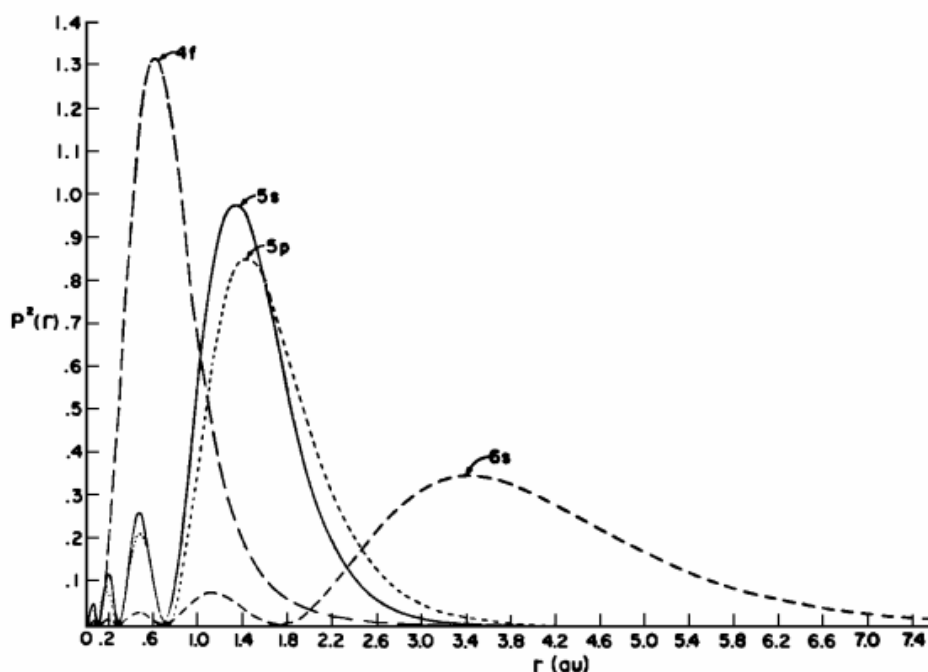


Figura 1. 1: Distribuição da função radial em função do raio para o íon Gd^{3+} (HUFNER, 1979)

Elétrons de uma mesma subcamada, por se encontrarem equidistantes do núcleo, exercem um fraco efeito de blindagem uns sobre os outros. Como ao longo de um mesmo período os orbitais vão sendo preenchidos, a carga nuclear efetiva tende a aumentar numa razão maior que a repulsão intereletrônica, como conseqüência, dentro da série, o raio iônico tende a diminuir com o aumento do número atômico. No caso dos lantanídeos este efeito é conhecido como contração lantanídica e é responsável pela diminuição do raio iônico à medida que passamos do La^{3+} ao Lu^{3+} , conforme pode ser observado na tabela 1.1.

Uma das conseqüências dessa blindagem é que os estado eletrônicos associados à subcamada 4f sofrem pouca influência da rede cristalina quando comparados a metais de transição, e dessa maneira um determinado íon terra rara acaba possuindo a propriedade de ter seu espectro de energia pouco influenciado pelo do hospedeiro, seja ele líquido ou sólido. Os tempos de vida dos níveis de energia dos Ln^{3+} são relativamente longos (ms), isto é uma conseqüência direta das pequenas forças de oscilador, da ordem de 10^{-6} ms. A base teórica utilizada para explicar as transições nas camadas 4fⁿ foi desenvolvida por Judd (1962) e Ofelt (1962).

Conhecendo os termos espectroscópicos, níveis de energia, microestados, e sabendo-se que os elétrons 4f sofrem pouca influência do ambiente químico, as funções de onda do íon livre tornam-se uma boa aproximação para a descrição dos íons em sólido. Uma vez que as transições eletrônicas ocorrem dentro da subcamada 4f, considera-se somente as interações entre os elétrons 4f, visto que há interesse nos níveis de energia desta subcamada. Isso pode ser feito, pois todas as outras subcamadas eletrônicas estão completamente preenchidas, assumindo simetria esférica e não contribuindo para determinar os níveis de energia destes elétrons. O Hamiltoniano que descreve os níveis de energia dos elétrons 4f possui a forma:

$$H = H_{cc} + H_e + H_{so} \quad \text{Equação 1.2}$$

Onde tem-se:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{I}_i \quad \text{Equação 1.3}$$

O termo H_{cc} do Hamiltoniano (equação 1.3) representa a energia cinética dos elétrons mais a atração coulombiana destes com o núcleo, que possui carga efetiva Z^*e . Uma vez que para os não metais os elétrons estão

fortemente ligados ao núcleo, este termo é muito maior que He e Hso. No entanto como Hcc é esfericamente simétrico e não levanta degenerescência dos estados eletrônicos 4f pode-se desprezar sua contribuição no tratamento a seguir que visa determinar a estrutura dos níveis de energia dos elétrons na subcamada 4f. Quanto a He e Hso tem-se respectivamente a contribuição da repulsão coulombiana entre os elétrons 4f e a interação spin-órbita, sendo essas as principais interações responsáveis pela estrutura de níveis dos elétrons 4f.

Tabela 1. 1: Dados gerais dos íons terras raras trivalentes (THOMPSON, 1984)

Elemento	Representação química	Z	Raio iônico (Å) (NC = 6)
Escândio	Sc	21	0,68
Ítrio	Y	39	0,88
Lantânio	La	57	1,06
Cério	Ce	58	1,03
Praseodímio	Pr	59	1,01
Neodímio	Nd	60	0,99
Promécio	Pm	61	0,97
Samário	Sm	62	0,96
Európio	Eu	63	0,95
Gadolínio	Gd	64	0,94
Térbio	Tb	65	0,92
Disprósio	Dy	66	0,90
Hólmio	Ho	67	0,89
Érbio	Er	68	0,88
Túlio	Tm	69	0,86
Ítérbio	Yb	70	0,85
Lutécio	Lu	71	0,84

Complementando as informações sobre os íons lantanídeos tem-se a figura 1.1 contendo os níveis de energia dos íons lantanídeos, onde é possível observar o grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível.

1.1.3. Transições eletrônicas

Os íons lantanídeos absorvem radiação eletromagnética na região espectral que se estende do ultravioleta próximo, passando pelo visível, até o infravermelho próximo. As transições que ocorrem nestas regiões espectrais como resultado das subcamadas 4f incompletas devem-se às transições internas $4f \rightarrow 4f$, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ ou de transferência de carga (THOMPSON, 1984).

A possível ocorrência de transições eletrônicas está associada à absorção ou emissão da radiação com energia semelhante àquela da diferença de energia entre dois estados eletrônicos. A intensidade de transições eletrônicas (absorção ou emissão) depende diretamente do mecanismo envolvido nessas transições.

As transições eletrônicas de um modo geral, são regidas pelas regras de seleção de spin e pelas regras de seleção de Laporte. A primeira é a regra de seleção de spin, que impõe a manutenção no número quântico de spin total S ($\Delta S = 0$), entre os estados eletrônicos fundamental e excitado. A segunda regra é conhecida como regra de seleção de Laporte. Esta regra diz que em uma molécula centrossimétrica, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade das funções, como por exemplo, a transição f-d. Lembrando que os números quânticos secundários p e f são ímpares e s e d são pares. Assim, por exemplo, quando a simetria do íon é removida com um campo externo anti simétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições podem ocorrer, como as f-f por exemplo.

As transições f-f decorrentes dos compostos de coordenação de lantanídeos são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico, mas são permitidas pelos mecanismos de dipolo magnético, quadrupolo elétrico, acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado.

Basicamente têm-se dois mecanismos que regem as transições eletrônicas: dipolo elétrico (DE) e dipolo magnético (DM). Existe ainda o mecanismo de quádruplo elétrico (QE) menos usual. Esses mecanismos podem ser entendidos como a interação da luz (radiação eletromagnética) com os átomos, moléculas ou íons, via dipolo elétrico, magnético e quádrupolo elétrico (LUMB, 1978).

O espectro de luminescência desses compostos apresenta bandas espectrais finas correspondentes às transições f-f, e estão relacionadas à blindagem dos elétrons 4f. Porém, nem todas as transições eletrônicas que ocorrem acarretarão em emissão de luz visível. Também são possíveis as transições 4f \rightarrow 5d, que originam bandas de emissão largas, pois o subnível 5d é desdobrado pelo campo ligante ao redor do íon. Estas transições aparecem geralmente nos compostos de cério, praseodímio e térbio.

Dentre os íons Ln^{3+} que apresentam as mais intensas luminescências na região do visível estão os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Devido ao fato de o principal nível emissor do íon Eu^{3+} (nível $^5\text{D}_0$) não ser degenerado, interpretações dos desdobramentos de suas bandas de emissão em função do ambiente químico são mais encontradas na literatura do que para complexos de térbio.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, por ser permitida por mecanismo de dipolo magnético, é utilizada como referência na análise de dados espectrais de complexos com Eu^{3+} , visto que sua intensidade varia pouco em função do ambiente químico. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresenta caráter hipersensível, podendo variar sua intensidade em função da simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Por outro lado, essa transição é estritamente proibida pela regra de Laporte para sistemas com centro de inversão. As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$, por serem proibidas, apresentam baixas intensidades quando observadas. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ normalmente é observada e apresenta uma considerável sensibilidade ao ambiente químico, embora menor que a apresentada pela transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Na tabela 1.2 é apresentado um resumo com algumas informações sobre o estado emissor do Eu^{3+} :

Tabela 1. 2: Características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+}

J	Região (nm)	Tipo de mecanismo	Intensidade	Observações
0	577-581	DEF – AD	Fraca	Ausente em compostos de alta simetria.
1	585-600	DM	Forte	Grande intensidade que independe do ambiente químico.
2	610-625	DEF – AD	Fraca a forte	Ausente se o íon estiver no complexo em que haja centro de inversão; hipersensível.
3	640-655	DEF – AD	Fraca	Proibida.
4	680-710	DEF – AD	Média a forte	Sensível ao ambiente.

DEF = Dipolo elétrico forçado; AD = Acoplamento Dinâmico; DM = Dipolo magnético.

Em comparação ao Eu^{3+} , o íon Tb^{3+} apresenta uma maior diferença de energia entre o nível emissor de mais baixa energia 5D_4 e os níveis fundamentais ${}^7F_{0-6}$. Isto diminui a probabilidade de transições não radiativas através de acoplamento com modos vibracionais intermediários. Como o nível emissor 5D_4 apresenta degenerescência, podendo desdobrar-se em até nove subníveis, as bandas de emissão ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0$ a 6) apresentam um maior número de picos em comparação com as bandas observadas nos espectros de Eu^{3+} . Isto dificulta a interpretação da estrutura de seus níveis de energia a partir dos desdobramentos de suas bandas de emissão. A transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, na faixa espectral de 545 a 555cm^{-1} , é frequentemente a mais intensa, sendo a responsável pela emissão de cor verde característica deste íon. As bandas ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{0-2}$ são normalmente observadas, mas apresentam baixa intensidade. Na tabela 1.3 é apresentado um resumo com algumas informações sobre o estado emissor do Tb^{3+} .

Tabela 1. 3: Características das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Tb^{3+}

J	Região (nm)	Tipo de mecanismo	Intensidade	Observações
6	480-505	DEF – AD	Média a forte	Sensível ao ambiente.
5	535-555	DM – AD	Forte	Boa sonda.
4	580-600	DEF – AD	Média a forte	Sensível ao ambiente.
3	615-625	DEF – AD	Média	-----
2	640-655	DEF – AD	fraca	Sensível ao ambiente.

DEF = Dipolo elétrico forçado; AD = Acoplamento Dinâmico; DM = Dipolo magnético.

1.2. Transferência de energia e o efeito antena

Para contornar o problema com os baixos coeficientes de absorção dos íons lantanídeos livres, os íons trivalentes são complexados com sistemas ligantes orgânicos que têm altos coeficientes de absorção. Assim, esses ligantes absorvem energia num primeiro momento e em seguida, transferem a energia para o íon central.

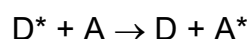
O fenômeno de transferência de energia é extremamente importante nos processos fotoluminescentes, principalmente aqueles que envolvem íons terras raras. A transferência de energia ocorre quando uma molécula, um íon, ou grupo de íons são excitados após absorverem determinada quantidade de energia, transferindo-a para um centro emissor.

No caso dos íons lantanídeos este processo foi usado para tentar explicar a forte luminescência do íon Eu^{3+} em complexos (SINHA, 1967).

É possível então excitar os íons lantanídeos indiretamente. Isto é feito inserindo no material uma molécula, outros íons ou um grupo de íons, que absorvam fortemente a radiação excitante e transfiram esta energia aos íons lantanídeos. Essa excitação indireta permite a obtenção de compostos fortemente luminescentes, o que não ocorreria se a excitação fosse feita diretamente no íon lantanídeo, visto que as transições $4f \rightarrow 4f$ desses íons não

são muito apropriadas para a absorção de radiação por serem transições proibidas.

O processo de transferência de energia pode ser representado simbolicamente através do esquema que segue:



O processo de transferência de energia pode ocorrer a partir da interação entre duas espécies diferentes numa matriz. No esquema tem-se a excitação de uma molécula, íon ou grupo de íons, o doador (D), levando-o a um estado excitado. Ao retornar para o estado fundamental, a energia liberada é transferida para o sistema ativador (A) levando este a um estado excitado com posterior emissão de luz (REISFELD, 1973).

A ocorrência deste processo está vinculada às diferenças de energia entre o nível fundamental e o excitado de D e de A, que devem ser bastante próximos, e à interação entre os dois sistemas.

A transferência de energia pode ocorrer através da transferência radiativa, que envolve a emissão de um fóton de D e a subsequente reabsorção por A, ou através da transferência não-radiativa, pela interação entre os centros emissores e receptores.

O mecanismo de transferência de energia de um ligante orgânico para o metal foi observado pela primeira vez por Weissman (1942). A figura 1.3 apresenta esquematicamente o mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon metálico emissor (ROSA, 1995).

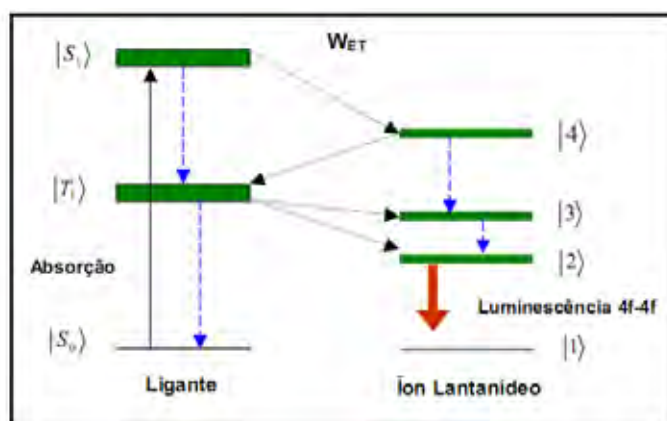


Figura 1. 3: Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon metálico emissor.

A primeira etapa envolve a absorção (Abs) de energia pelo ligante, que é levado do estado fundamental singlete $|S_0\rangle$ para um estado excitado singlete $|S_1\rangle$, três processos de transferência de energia não radiativa intramolecular podem ocorrer através do qual o estado emissor $4f|2\rangle$ pode ser populado. **(i)** O estado doador $|S_1\rangle$ transfere energia ao mais alto estado excitado $4f|4\rangle$ que então decai não radiativamente populando finalmente o estado $|2\rangle$. **(ii)** O estado $|4\rangle$ transfere energia aos estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$. **(iii)** O estado S_1 decai não radiativamente para o estado $|T_1\rangle$ que então transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$. No caso dos íons trivalentes Eu^{3+} e Tb^{3+} , há evidências experimentais e teóricas de que o processo (iii) é dominante.

Para projetar dispositivos moleculares é necessário que haja absorção na região ultravioleta por parte dos ligantes e que os mesmos transfiram com eficiência esta energia. Uma conversão de luz eficiente faz com que o nível emissor seja em geral preenchido com mais eficiência pela excitação direta de níveis 4f. Este processo de transferência de energia é denominado “efeito antena” (SABBATINI et al., 1995; SERRA et al., 1994; LEE, TSAI, 1994;

SABBATINI, GUARDIGLI, LEHN, 1993). Tal processo físico de conversão de luz ocorre em três etapas:

- absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes que atuam como “antenas”, seguida de processos não-radiativos internos, populando assim os níveis excitados destas moléculas;
- transferência de energia (ΔE) do estado do ligante para os níveis 4f do íon metálico;
- emissão da radiação característica no visível pelo íon metálico.

1.3. Eficiência quântica(ϕ), coeficiente de emissão espontânea(A_{0J}) e parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4)

Os cálculos do coeficiente de emissão espontânea e parâmetros de intensidade experimentais podem ser feitos com base no Modelo Simples de Recobrimento (MRD ou SOM) desenvolvido por Malta (MALTA, 1982).

Com os resultados das curvas de decaimento do estado emissor (5D_0), podemos determinar a taxa de emissão total, $A_{TOTAL} = \frac{1}{\tau_{EXP}} = A_{TOTAL} = A_{RAD} + A_{NRAD}$ onde A_{RAD} e A_{NRAD} são as taxas de emissão radiativa e não radiativa, respectivamente. Estes resultados nos permitem determinar a eficiência quântica(ϕ) através da equação 1.4:

$$\phi = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad \text{Equação 1.4}$$

A partir dos espectros de emissão obtidos com amostras dos compostos é possível determinar a taxa de emissão radiativa: o processo é baseado nos resultados experimentais para o coeficiente de emissão espontânea de algumas transições 4f-4f, dado na equação 1.5

$$I = -\hbar\omega AN = S \quad \text{Equação 1.5}$$

onde I é a intensidade de emissão, S é a área sob a curva do espectro de emissão, referente à transição em análise. A é o coeficiente de emissão espontânea, N é a população do nível emissor e $-\hbar\omega$ é a energia da transição. Porém, determinar a população de um estado emissor torna-se complicado, uma vez que a emissão ocorre em várias direções. Normalmente são calculadas as intensidades relativas, eliminando assim N . No entanto, isto somente é válido para transições oriundas de um mesmo estado emissor. As intensidades relativas são determinadas através da equação 1.6

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\omega_2 A_2}{\omega_1 A_1} = \frac{S_2}{S_1} \quad \text{Equação 1.6}$$

Geralmente utiliza-se a transição por dipolo magnético como referencia (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) para o íon Eu^{3+} , e as intensidades relativas são determinadas pela equação acima. O coeficiente de emissão espontânea para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é dada por:

$$A_{0,1} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 (\nu_{01})^3 \quad \text{Equação 1.7}$$

O valor estimado para $A_{0,1}$ é $\sim 50\text{s}^{-1}$, n é o índice de refração do composto, considerado por alguns autores igual a 1,5 e ν_{01} é o número de onda da transição em cm^{-1} . Conhecendo as intensidades relativas, pode-se determinar os coeficientes de emissão espontânea referente às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1$ a 4) utilizando a equação 1.8

$$\frac{S_{0J}}{S_{01}} \cdot \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \cdot A_{01} = A_{0J} \quad \text{Equação 1. 8}$$

Após determinarmos os A_{0J} podemos determinar os parâmetros de intensidade experimentais, Ω_λ (sendo $\lambda = 2, 4$ e 6) de acordo com a expressão (SÁ, NUNES, MALTA, 1992).

$$\Omega_\lambda = \frac{3\eta c^3 A_{0J}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle} \quad \text{Equação 1. 9}$$

Onde A_{0J} é o coeficiente de emissão espontânea, $\chi = n(n^2+2)^2/9$ é o fator de correção de Lorentz, com $n = 1,5$ e $\langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_J \rangle^2$, são os elementos de matriz reduzidos ao quadrado e estão estabelecidos na literatura (CARNALL, CROSSWHITE, 1977), cujos valores são: $\langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_2 \rangle^2 = 0,0032$ e $\langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_4 \rangle^2 = 0,0023$. As constantes utilizadas no cálculo de Ω estão no sistema CGS e os valores dos parâmetros de intensidade são obtidos em 10^{-20}cm^2 . Assim os valores de Ω_2 e Ω_4 são obtidos de acordo com as expressões:

$$\Omega_2 = \frac{A_{02}}{2,33 \cdot 10^8 \cdot \sigma_{02}^3 \cdot \chi} \quad \text{Equação 1. 10}$$

$$\Omega_4 = \frac{A_{04}}{7,23 \cdot 10^{10} \cdot \sigma_{04}^3 \cdot \chi \cdot 0,0023} \quad \text{Equação 1. 11}$$

1.4. Parâmetros Cinéticos de Luminescência

A intensidade da luminescência depende dos parâmetros cinéticos como: tempo de vida de estado excitado (τ), rendimento quântico de emissão (q), e eficiência quântica (ϕ). Comumente os diferentes processos de decaimento são expressos em termos de constantes cinéticas: fosforescência, fluorescência, conversão interna e cruzamento intersistema, que são esquematizados na figura 1.4.

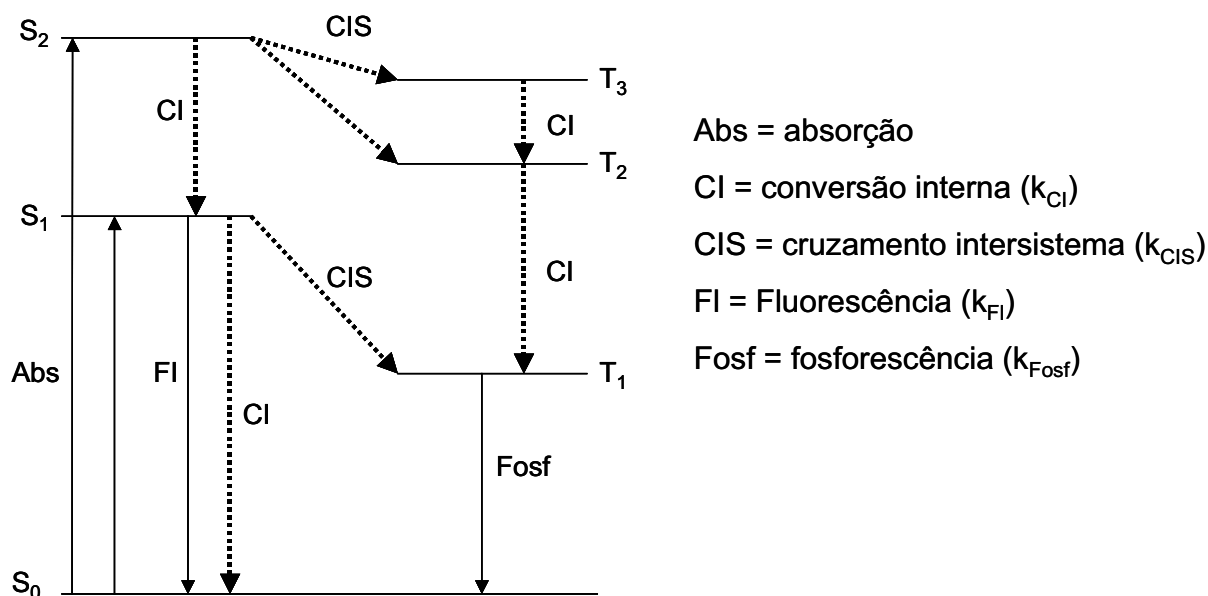


Figura 1. 4: Representação esquemática do processo luminescente em moléculas orgânicas incluindo a representação das constantes de velocidade de cada possível etapa.

CAPÍTULO 2

2.1. Síntese hidrotérmica

2.1.1. Histórico da técnica hidrotérmica

Nos últimos anos a técnica hidrotérmica tem despertado interesse entre cientistas e tecnólogos de diferentes áreas do conhecimento. O termo hidrotérmico é puramente de origem geológica, e foi usado pela primeira vez em 1849 pelo geólogo britânico Roderick Murchison (1792-1871) para descrever a formação de rochas e minerais na crosta terrestre devido à ação da água a altas temperaturas e pressão. Schafthaul em 1845 publicou o primeiro trabalho de síntese hidrotérmica onde relatava a obtenção de cristais de quartzo, mas somente por volta de 1930 Nacken (1946) sintetizou grandes monocristais de quartzo. Nesse período os monocristais de quartzo tiveram grande importância para a construção de radio-transmissores durante a Segunda Guerra Mundial. Em 1892, a síntese hidrotérmica teve sua primeira aplicação comercial para a obtenção de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e Al_2O_3 . Este processo de purificação da bauxita foi desenvolvido por Karl Josef Bayer e é conhecido como processo Bayer, atualmente é o processo mais importante para a obtenção destes compostos. Estima-se que 90 milhões de toneladas de bauxita são tratadas anualmente por este processo. Atualmente o método hidrotérmico encontra seu lugar em diversos campos da ciência e na área tecnológica, este grande interesse conduziu ao surgimento de diversas técnicas relacionadas ao método hidrotérmico. Assim, tem-se; síntese hidrotérmica, crescimento hidrotérmico, tratamento hidrotérmico, metamorfismo hidrotérmico, desidratação hidrotérmica, decomposição hidrotérmica, extração hidrotérmica, equilíbrios de fase hidrotérmica, reação eletroquímica hidrotérmica, e assim por diante (apud BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

2.1.2. Definição do termo hidrotérmico

O termo hidrotérmico refere-se geralmente a toda reação heterogênea na presença de solventes aquosos ou mineralizadores que sob condições elevadas de pressão e temperatura são dissolvidos e recristalizados, e que em condições inferiores a estas são relativamente insolúveis. Morey e Niggli (1913) definem síntese hidrotérmica como sendo reações que ocorrem em meio aquoso, a temperatura acima da temperatura crítica da água (~370°C) em recipientes fechados, e conseqüentemente seguida de aumento de pressão. Segundo Laudise (1970), o crescimento hidrotérmico significa reações químicas que ocorrem em condições de temperatura e pressão iguais ou próximas a 25°C e 1atm. Em 1985 Rabenau definiu síntese hidrotérmica como reações heterogêneas em meios aquosos acima de 100°C e 1atm. Lobachev (1973) definiu-a como um grupo de métodos em que a cristalização é realizada a partir de soluções aquosas super aquecidas e a altas pressões. De acordo com Roy (1994) a síntese hidrotérmica envolve a água como um catalisador e ocasionalmente como um componente de fases contínuas na síntese a altas temperaturas (> 100°C) e pressão (1atm). Byrappa (1992) define a síntese hidrotérmica como reações heterogêneas acima da temperatura ambiente (25°C) e 1atm de pressão. Yoshimura (1994) propõe que sínteses hidrotérmicas são reações que ocorrem a temperaturas e pressões elevadas (> 100°C, > 1 atm) em meio aquoso e recipiente fechado (apud BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001)

Embora a maioria dos autores definam a síntese hidrotérmica como reações químicas que ocorrem acima de 100°C e acima de 1atm, não há nenhum limite definido para as condições da pressão e de temperatura. Entretanto, nos últimos anos, há um grande número de publicações relatando condições de temperatura e pressão mais amenas, o que leva a propor que sínteses hidrotérmicas são reações que ocorrem na presença de solventes, aquosos ou não, acima de 25°C e 1atm, em recipiente fechado. Além destas divergências, há igualmente muita controvérsia no que diz respeito ao uso do

termo hidrotérmico. Há diversos outros termos como glicotérmico, alcootérmico, amonotérmico, e assim por diante, dependendo do tipo de solvente usado em tais reações químicas. Entretanto, a finalidade de usar estes diferentes solventes nas reações químicas são essencialmente atingir, em determinadas condições de temperatura e pressão, a solubilização e recristalização dos compostos (apud BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

2.2. Água como solvente em condições hidrotérmicas

Uma das características da síntese hidrotérmica é a utilização da água a temperatura e pressão elevadas com mudanças em algumas propriedades físico-químicas, por exemplo, densidade, viscosidade, índice de refração e constante dielétrica. Este comportamento torna muitos compostos solúveis nestas condições.

A água é um componente importante de todo sistema hidrotérmico. Ela exibe propriedades únicas em condições diferentes de 25°C e 1atm. As propriedades termodinâmicas e de transporte da água acima destas condições são notavelmente diferentes daquelas da água a 25°C e 1atm de pressão. A solubilidade de espécies não polares aumenta, visto que a de compostos iônicos e polares diminui. A tabela 2.1 apresenta os valores da constante dielétrica (ϵ), da densidade (ρ) e da viscosidade (η) da água variando com a temperatura e a pressão em comparação com os valores de 78,3, 0,997g.cm⁻³, e de 0,890 mPa, respectivamente (a 25° e 1atm) (BYRAPPA, YOSHIMURA, 2001).

Tabela 2. 1: Valores da constante dielétrica (ϵ), densidade (ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)) e viscosidade (η (mPas)) da água a altas temperaturas e pressão (BYRAPP, YOSHIMURA, 2001)

p/MPa	Parâmetro	T/°C					
		200	250	300	350	400	450
10	ϵ	35,1	27,4	20,4	1,2	1,2	1,1
	ρ	0,871	0,806	0,715	0,045	0,038	0,034
	η	0,136	0,108	0,087	0,022	0,025	0,027
20	ϵ	35,3	28,0	21,2	14,1	1,6	1,4
	ρ	0,878	0,816	0,733	0,600	0,101	0,079
	η	0,139	0,110	0,091	0,070	0,026	0,028
30	ϵ	35,9	28,4	22,0	15,7	5,9	2,1
	ρ	0,885	0,826	0,751	0,646	0,357	0,148
	η	0,141	0,113	0,094	0,076	0,044	0,031
40	ϵ	36,3	28,9	22,6	16,7	10,5	3,8
	ρ	0,891	0,835	0,765	0,672	0,523	0,271
	η	0,114	0,115	0,097	0,080	0,062	0,039
50	ϵ	36,6	29,3	23,1	17,6	12,2	6,6
	ρ	0,897	0,843	0,777	0,693	0,278	0,402
	η	0,146	0,118	0,099	0,083	0,068	0,051
60	ϵ	37,0	29,7	23,6	18,2	13,3	8,5
	ρ	0,903	0,850	0,788	0,711	0,612	0,480
	η	0,148	0,120	0,101	0,086	0,073	0,059
70	ϵ	37,3	30,0	24,0	18,8	14,2	9,9
	ρ	0,909	0,857	0,798	0,726	0,638	0,528
	η	0,150	0,122	0,104	0,089	0,077	0,065

No entanto, a solubilidade do composto nem sempre é suficiente para que ocorra a síntese, neste caso é possível utilizar compostos que sejam capazes de aumentar a velocidade do processo hidrotérmico, estes compostos são classificados como mineralizadores.

CAPÍTULO 3

3.1. Tamaho de cristalito calculado por difração de raio X

Diversos fatores podem afetar o cálculo do tamanho da partícula quando calculamos seu tamanho através da largura à meia altura dos picos de difração (FWHM – Full Width Half Maximum). Entre eles, a divergência do feixe causada pelas condições experimentais, fator instrumental dos equipamentos e a não uniformidade dos tamanhos das partículas, que afeta consideravelmente a largura dos picos de difração. Para que esse efeito não prejudique os cálculos dos tamanhos das partículas e na microdeformação, é realizada uma medida de uma amostra padrão com partículas com tamanhos grandes e homogêneos. As microdeformações nas partículas são causadas por imperfeições na superfície das partículas. Este efeito é evidenciado em pequenas alterações no alargamento dos picos de difração, que é mais intenso quando o tamanho da partícula é bem pequeno.

Diversos métodos já foram desenvolvidos para determinar o tamanho e a microdeformação das partículas. O método de Fourier de Warren e Averbach foi inicialmente desenvolvido para investigar distorções em metais com e sem a presença de pequenos cristais. Hipoteticamente, Warren e Averbach formularam que a deformação na linha de perfil da reflexão obedecia a uma distribuição Gaussiana, e quando não há contribuição da microdeformação o perfil da curva da reflexão obedecia a uma função Lorentziana. Atualmente a equação mais utilizada para calcular tamanho da partícula através da largura a meia altura do pico de difração é a equação de Scherrer. Scherrer deduziu uma forma simplificada para o cálculo do tamanho de partícula que será deduzida a seguir.

Na figura 3.1a, os raios A, D, M irão formar um ângulo θ_B com relação aos planos de difração, no entanto os raios B e C irão formar os ângulos θ_1 e

θ_2 , respectivamente. O raio D', espalhado pelos átomos do primeiro plano da rede abaixo da superfície corresponde a um comprimento de onda em fase com A', e o raio M', espalhado pelo m-ésimo plano de átomos abaixo da superfície, nesta consideração o último plano, corresponde m comprimentos de onda em fase com A'. Fazendo as condições acima mencionadas temos que tamanho do cristalito, t , será o produto do número de planos pela distância interatômica d ; md .

Na figura 3.1 é visível que os raios X incidentes que produzem ângulos diferente de θ_B , produz interferência destrutiva incompleta. O raio B', por exemplo, produz um ângulo maior do que θ_B , θ_1 , tal que o raio L' do m-ésimo plano abaixo da superfície é $(m+1)$ comprimentos de onda em fase com B', o raio da superfície plana. Isto significa que no meio do caminho no cristal existe um plano com átomos espalhando raio X que é metade do comprimento de onda da fase com raio B' dos átomos do plano da superfície, esses raios cancelam entre si, e a intensidade do feixe difratado no ângulo $2\theta_1$ é zero. Ele é também zero num ângulo $2\theta_2$, onde θ_2 é tal que o raio N' do m-ésimo plano abaixo da superfície é $(m-1)$ comprimentos de onda da fase com raio C' da superfície plana. Isto define os dois ângulos limite, $2\theta_1$ e $2\theta_2$, em que a intensidade deve ser zero nesses dois pontos, e possuindo um máximo de intensidade do feixe difratado em $2\theta_B$, conforme mostra a figura 3.1b.

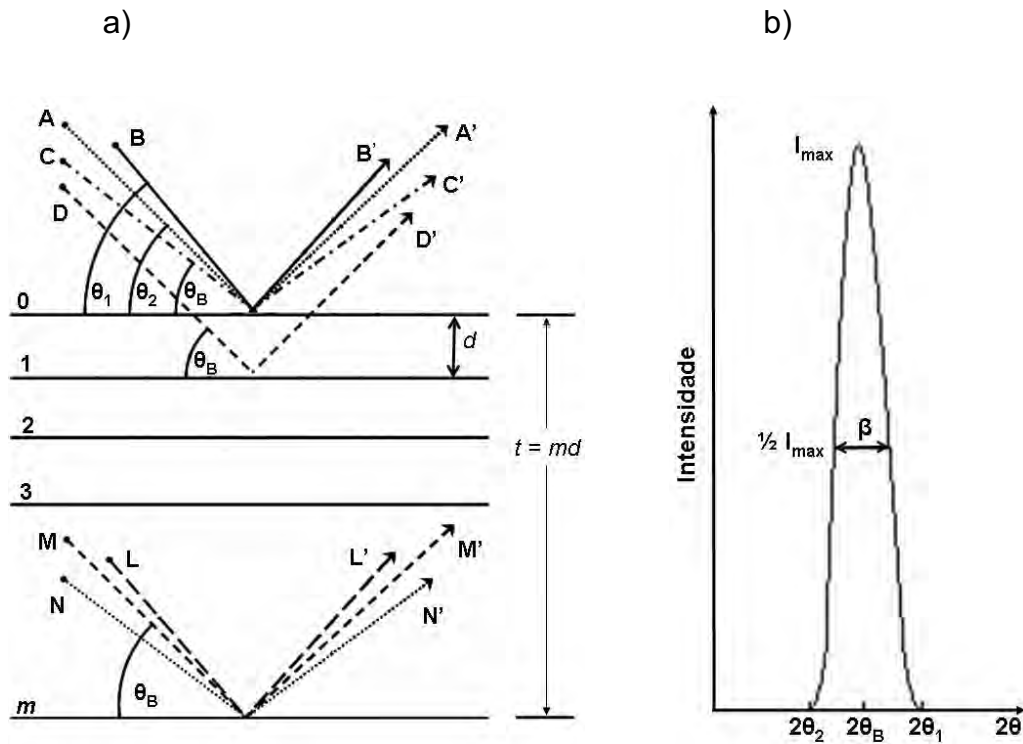


Figura 3. 1: Modelo de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito.

Da figura 4.1b, tem-se que a largura meia altura do pico de difração, β , em radianos, é a metade da diferença dos dois ângulos extremos, no qual a intensidade é zero, logo:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = (\theta_1 - \theta_2) \quad \text{Equação 3. 1}$$

Da equação de Bragg $n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$, chega-se ao seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} 2t \text{sen}\theta_1 = (m+1)\lambda \\ 2t \text{sen}\theta_2 = (m-1)\lambda \end{cases} \quad \text{Equação 3. 2}$$

$$t(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) = \lambda \quad \text{Equação 3. 3}$$

Utilizando algumas relações geométricas, tem-se:

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad \text{Equação 3.4}$$

Por aproximação, tem-se que $\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B$, e como $\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$ é bastante pequeno, podendo-se escrever:

$$\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cong \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad \text{Equação 3.5}$$

Com isso tem-se a relação:

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos\theta_B \cong \lambda \quad \text{Equação 3.6}$$

Como $\beta = \theta_1 - \theta_2$, a Equação de Scherrer se resume equação 3.7:

$$t \cong \frac{\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad \text{Equação 3.7}$$

A forma mais precisa da equação é descrita como

$$t \cong \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad \text{Equação 3.8}$$

onde K é uma constante que dependerá da forma do ponto quando o feixe toca a esfera de Ewald (referência); esta forma está relacionado com a morfologia do cristal. Um exemplo é quando o ponto é esférico; nesse caso o valor de K será igual a um. Na derivação da equação de Scherrer original, foi considerado o perfil do pico de difração como uma função Gaussiana e que os cristais eram cúbicos, pequenos e de tamanho uniforme (AZAROFF, BUERGUER 1985).

CAPÍTULO 4

4.1. Metodologia

4.1.1. Preparação das soluções etanólicas de cloretos de ítrio, európio, térbio e cério

Os óxidos de ítrio (Aldrich, 99,99%), európio (Aldrich, 99,99%), e térbio (Aldrich, 99,99%) foram dissolvidos, sob aquecimento e agitação, com um ligeiro excesso de HCl de concentração $1,0\text{mol.L}^{-1}$. Eliminou-se o excesso de HCl com pequenas adições de água deionizada, que foi substituída por etanol através de evaporação (FRANCISCO, 2005). O cloreto de cério heptaidratado (Acros Organics, 99%) foi dissolvido diretamente em etanol.

4.1.2. Síntese de hidroxicarbonato de ítrio dopado com európio (YHC:Eu1%)

Hidroxicarbonato de ítrio dopado com európio foi obtido através da precipitação homogênea via termólise da uréia na presença de cloreto de ítrio dopado com 1% de európio, utilizando-se um rotaevaporador (BUCHI B-480) como reator a fim de se obter melhor homogeneidade da solução durante o processo de precipitação. A concentração de uréia e de cloreto de ítrio dopado com európio obedeceu a relação $n_{\text{uréia}}/n_{\text{Ln}^{3+}}$ igual a 82,5. A solução foi filtrada utilizando-se membrana de nitrato de celulose (Millipore) com poros de $0,2\mu\text{m}$ de diâmetro, para retirar possíveis partículas contaminantes. A suspensão final foi resfriada à temperatura ambiente, separada por filtração, lavada várias vezes com água deionizada para a eliminação dos ânions cloreto, e finalmente mantidas em dessecador na presença de sílica gel até massa constante.

4.1.3. Obtenção dos difenilfosfinatos de lantanídeos a partir de reações de precipitação

4.1.3.1. Reação entre cloreto de lantanídeos e ácido difenilfosfínico

As reações de precipitação foram feitas em solução etanólica. Uma determinada massa de ácido difenilfosfínico (Aldrich, 99%), foi dissolvida em etanol, sob aquecimento ($40\pm 1^\circ\text{C}$) e agitação. As soluções etanólicas dos cloretos foram misturadas, a fim de se obter compostos com a composição nominal esperada (tabela 4.1), sob aquecimento ($40\pm 1^\circ\text{C}$) e agitação. As soluções etanólicas de ácido difenilfosfínico e de cloretos de lantanídeos foram misturadas. Secou-se o precipitado formado em pistola de Abderhalden carregada com cloreto de cálcio anidro (CaCl_2).

4.1.3.2. Reação entre cloreto de lantanídeos e difenilfosfinato de potássio

Uma solução diluída de cloreto de ítrio foi adicionada à solução aquosa de difenilfosfinato de potássio a temperatura ambiente, e a 40°C , ambas sob agitação. Para a obtenção do difenilfosfinato de potássio uma determinada massa de ácido difenilfosfínico foi dissolvida em solução aquosa de hidróxido de potássio ($2,0\text{mol.L}^{-1}$)

Este processo foi realizado para verificar o comportamento dos reagentes nas mesmas condições empregadas em etapas anteriores (FRANCISCO, STUCCHI, ABREU, 2006). Após os testes iniciais, observou-se que se misturando as soluções de cloreto de lantânio e difenilfosfinato de potássio, ocorreu a precipitação imediata do difenilfosfinato de lantânio, então foram projetadas as ampolas para a síntese em condições solvotérmicas de tal forma que os reagentes só se misturariam em condições solvotérmicas como ilustrado na figura 4.1.

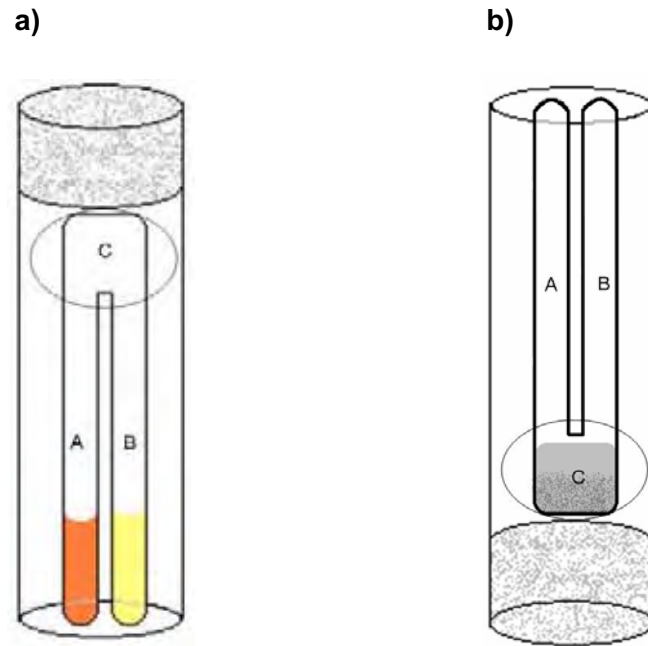


Figura 4. 1: Esquema ilustrativo do conjunto ampola+autoclave utilizado na síntese solvotérmica. a) antes e b) inversão do conjunto após de atingir a temperatura de síntese

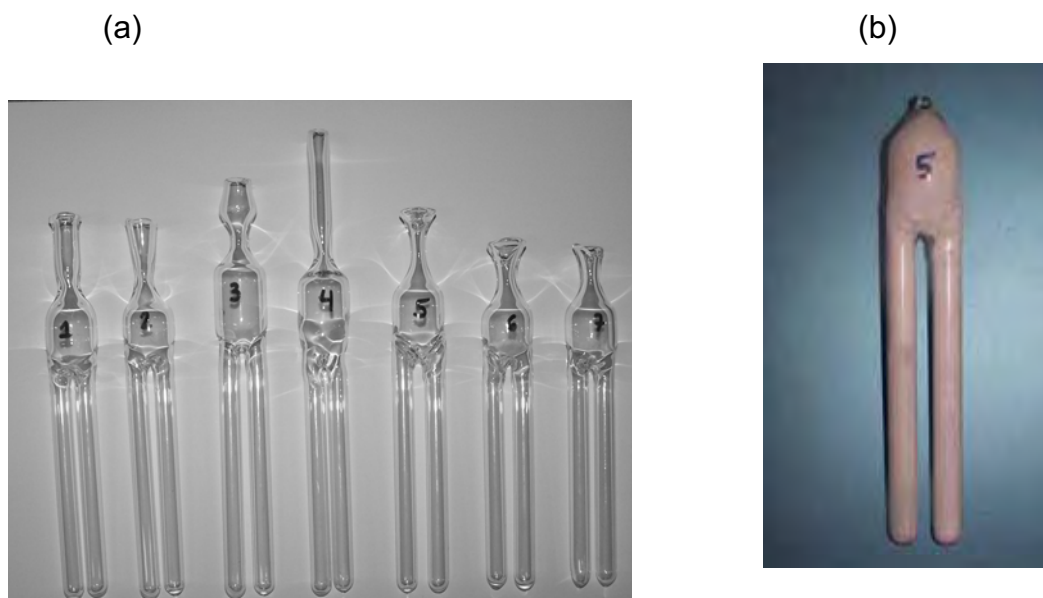


Figura 4. 2: Foto das ampolas utilizadas nas sínteses hidrotérmicas (a) antes do preenchimento (b) após a síntese solvotérmica.

4.1.4. Síntese hidrotérmica

Uma solução de difenilfosfinato de potássio foi colocada no tubo **A** e a solução de cloreto de lantanídeo foi colocada no tubo **B**. A ampola foi selada e colocada dentro de uma autoclave com controle de temperatura e pressão. Ao atingir a temperatura desejada, virou-se a autoclave e a precipitação do difenilfosfinato de lantanídeo ocorreu na região **C** do tubo.

O procedimento descrito acima foi empregado para a obtenção de todos os compostos, porém em alguns casos houve alteração de alguns parâmetros que serão apresentados na tabela 4.1.

Foram realizadas ainda, sínteses hidrotérmicas em ampolas simples, utilizando ácido acético glacial (H_3CCOOH) como mineralizador. Neste caso soluções de cloretos de lantanídeos, e os ácidos HDPP, ou HBPP, ou H_2PMPP e H_3CCOOH foram adicionados à ampola, que foi selada e colocada dentro da autoclave com controle de temperatura e pressão. Após a síntese do complexo $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{Ce}1\%\text{Eu}5\%\text{Tb}10\%$ foi observado a formação de um composto que dividia a ampola em duas regiões que foram identificadas pela simbologia Qa para identificar o complexo formado na parte superior da ampola, e Qb para identificar o composto formado no meio da ampola (figura 4.3). Os resultados de difratometria de raio X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, tratam estas duas partes separadamente.

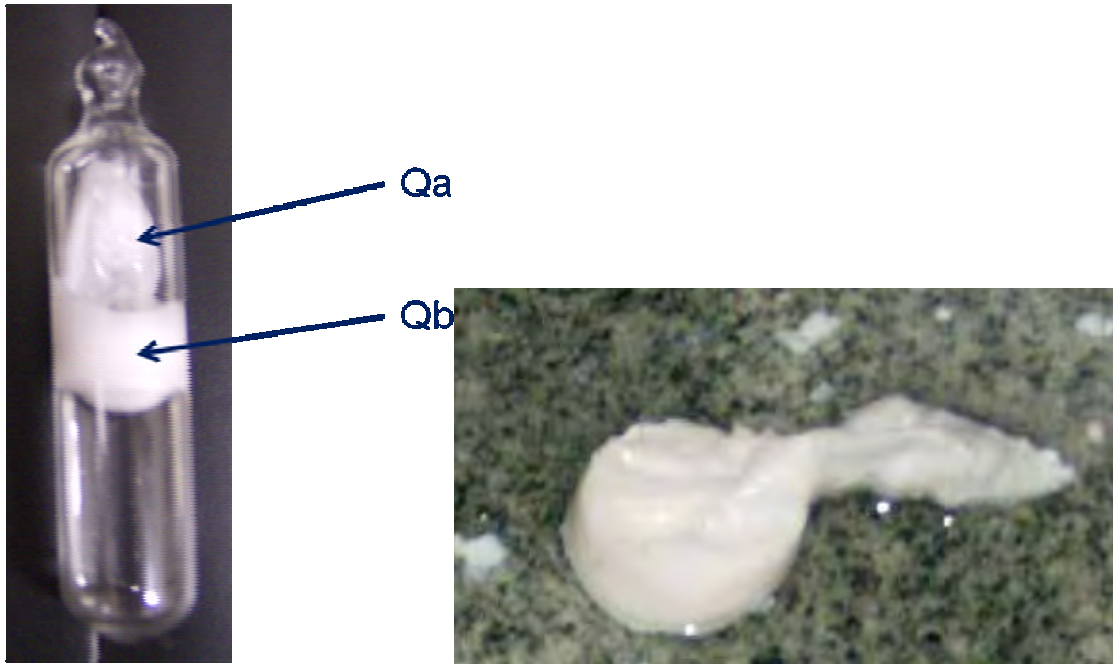


Figura 4. 3: Fotos tiradas da ampola e do complexo $Y(DPP)_3:Ce1\%Eu5\%Tb10\%$ após a síntese hidrotermica.

Tabela 4. 1: Composição nominal dos compostos obtidos (% em mol) e condições empregadas para as sínteses

amostra	Composição nominal	Reagentes	Temperatura (°C)	Tempo (h)	
A0	Y(DPP) ₃				
A1	Y(DPP) ₃ :Eu1%				
A2	Y(DPP) ₃ :Eu5%	LnCl ₃	40	-	*
A ₃	Y(DPP) ₃ :Eu10%	HDPP/EtOH			
A4	Y(DPP) ₃ :Eu20%				
A5	Y(DPP) ₃ :Eu50%				
B0	Y(DPP) ₃				
B1	Y(DPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃ KDPP em H ₂ O	180	24	
B ₃	Y(DPP) ₃ :Eu10%				
C1	Y(DPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃ KDPP em H ₂ O			
C2	Y(DPP) ₃ :Eu5%				
C ₃	Y(DPP) ₃ :Eu10%				
D1	Y(DPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃ HDPP em H ₃ CCOOH	180	24	
E1	Y(DPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃ HDPP em H ₃ CCOOH	220	24	
F1	Y(DPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃ HDPP em H ₃ CCOOH	80	2	*
G1	Y(DPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃	180	24	
G2	Y(DPP) ₃ :Eu5%	HDPP			
G ₃	Y(DPP) ₃ :Eu10%	em H ₃ CCOOH			
H1	Y(DPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃ HDPP em H ₃ CCOOH	180	48	
I1	Y(DPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃ HDPP em H ₃ CCOOH	180	72	
J1	Y(DPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃ HDPP em H ₃ CCOOH	220	24	***
R1	Y(BPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃	180	24	
R2	Y(BPP) ₃ :Eu10%	HBPP em H ₃ CCOOH			
R5	Y(PMPP) ₃ :Eu1%	LnCl ₃	180	24	
R6	Y(PMPP) ₃ :Eu10%	HPMPP em H ₃ CCOOH			
Q1	Y(DPP) ₃ :Eu5%Tb10%Ce1%		180	24	
Q2	Y(DPP) ₃ :Eu7,5%Tb7,5%Ce1%	LnCl ₃			
Q3	Y(DPP) ₃ :Eu10%Tb5%Ce1%	HDPP			
Q4	Y(DPP) ₃ :Eu5%Tb10%Ce10%	em H ₃ CCOOH			
Q5	Y(DPP) ₃ :Eu10%Tb5%Ce10%				

* precipitação **ampola em forma de “U” *** ampola simples

4.1.5. Caracterização das amostras

Os difenilfosfinatos de terras raras nominalmente puros ou dopados com Eu^{3+} , obtidos conforme descrito anteriormente, foram analisados por: difratometria de raio X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de luminescência, medidas cinéticas de luminescência, espectroscopia de emissão resolvida no tempo e medidas de rendimento quântico.

4.1.5.1. Análise química

As análises das porcentagens de carbono e hidrogênio presentes nas amostras foram feitas no Microanalisador CE Instruments EA 1110. É colocado de 2,0 a 5,0mg das amostras em capilar de estanho que é inserido numa coluna cromatográfica e levada para a combustão.

4.1.5.2. Difratometria de raio X

Esta técnica permite a identificação dos compostos com relação às suas características cristalinas. Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu, fendas 0,2/6,0mm, na faixa de 2 a 70° com passos de 0,02 graus e tempo de aquisição de 1s. O equipamento utilizado foi um Difratômetro Siemens D5000.

4.1.5.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Esta técnica é empregada para a identificação dos grupos funcionais presentes nos reagentes e nos compostos obtidos através dos modos vibracionais característicos dos reagentes e complexos. Para a obtenção dos espectros foi utilizado pastilha de KBr e o equipamento utilizado foi o espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer-2000, com varredura de 4000 a 400cm^{-1} .

4.1.5.4. Microscopia eletrônica de varredura

É utilizada para verificar a morfologia e distribuição de tamanho das partículas de difenilfosfinatos de terras raras. Foi utilizado o Microscópio Eletrônico Jeol JSM 1330.

4.1.5.5. Espectroscopia de Luminescência

O conjunto de técnicas que envolve espectroscopia de excitação, espectroscopia de emissão e medidas cinéticas de decaimento de estado excitado permitem atribuir os sítios de simetria presentes nos compostos, calcular os valores de tempo de vida de emissão, valores de rendimento quântico coeficiente de emissão espontânea e parâmetros de intensidade experimentais.

4.1.5.6. Espectros de Excitação e Emissão

Para se obter os espectros de emissão e excitação a temperatura ambiente as amostras foram colocadas em porta amostra de metal, que consiste em uma placa metálica com uma pequena cavidade (70 x 12 mm, com 2mm de profundidade) pintada em preto fosco. A detecção da radiação em ambos os casos foi feita sob ângulo de $22,5^\circ$ em relação ao feixe da radiação incidente. Para a obtenção dos espectros de emissão utilizou-se abertura de fenda de excitação e de emissão de 1,0 e 0,1mm respectivamente, incremento de 1nm, filtro de 450nm. Os espectros de excitação foram realizados utilizando-se abertura de fenda de excitação e de emissão de 0,5 e 2,0mm respectivamente, incremento de 1nm, filtro de 550nm. Os espectros foram corrigidos quanto à intensidade relativa da lâmpada e ao sistema de detecção.

Foi utilizado um Espectrofluorímetro Fluorolog Spex 212 L, empregando como fonte de radiação lâmpada de xenônio de 450 W.

4.1.5.7. Medidas cinéticas de luminescência

As medidas do decaimento de intensidade de emissão, para cálculos de tempos de vida de estados excitados foram realizadas a temperatura ambiente. Utilizou-se abertura de fenda de 4mm, atraso após o pulso de $0,001\mu\text{s}$, intervalo de medida de 14,5ms, incremento de 0,05nm.

Utilizou-se o fosforímetro SPEX modelo 1934 acoplado ao Espectrofluorímetro Fluorolog Spex 212 L, com lâmpada de xenônio de 50 W.

CAPÍTULO 5

5.1. Resultados e Discussão

5.1.1. Análise elementar

A tabela 5.1 apresenta as porcentagens calculadas e experimentais de carbono e hidrogênio presentes nas amostras. As quantidades de carbono e hidrogênio indicam que as mesmas foram preparadas na proporção metal-ligante esperada (1:3).

Tabela 5. 1: Porcentagens calculadas e experimentais de carbono e hidrogênio presentes nos difenilfosfinatos obtidos por precipitação a 40°C em meio etanólico

composto	%C _{calc.}	%C _{exp.}	%H _{calc.}	%H _{exp.}
Y(DPP) ₃	58,4	56,2	4,0	4,1
Y(DPP) ₃ :Eu1%	58,3	57,6	4,0	4,0
Y(DPP) ₃ :Eu5%	58,2	55,4	4,0	4,0
Y(DPP) ₃ :Eu10%	57,9	56,0	4,0	4,3
Y(DPP) ₃ :Eu20%	57,4	56,2	4,0	4,3
Y(DPP) ₃ :Eu50%	56,0	54,4	3,9	4,2

5.1.2. Difractometria de raio X e tamanho de cristalito

5.1.2.1. Difractometria de raio X dos complexos $Y(DPP)_3:Eu(\%)$

Os difratogramas dos difenilfosfinatos de ítrio puro e dopados com európio obtidos através de reações de precipitação, síntese hidrotérmica nas condições citadas na tabela 4.1 e síntese hidrotérmica utilizando hidroxicarbonato de ítrio dopado com 1% de Eu^{3+} estão ilustrados na figura 5.1.

Verificou-se que os difratogramas destes compostos apresentam picos de difração nas mesmas posições de 2θ e com intensidades semelhantes, mas os picos dos difratogramas dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica são mais estreitos isso pode indicar uma maior organização do sistema. Nota-se a presença de um pico de difração em $2\theta = 28^\circ$ (amostra B1) este pico pode estar relacionado a presença de hidróxido de terras-raras pois durante a síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, utilizando KDPP como reagente e ampola em forma de “U” foi adicionado excesso de KOH ao HDPP para a formação do KDPP, este excesso de KOH pode ter contribuído para a formação de hidróxido de lantanídeo ($Ln(OH_3)$) que apresenta um pico de difração nas mesma posição de $2\theta = 28^\circ$ (figura 5.2).

Alterando-se o meio reacional (amostras C1 e E1), observa-se que pode haver formação de fases distintas que são favorecidas em meio acético. Comparando-se as amostras D1 e E1, onde há somente alteração da temperatura de síntese, nota-se que fases são favorecidas com o aumento da temperatura. As amostras sintetizadas em ampolas simples (G1, H1 e I1), foram obtidas a $180^\circ C$. Nestes casos, comparou-se o efeito do tempo reacional, não foram observadas alterações nos perfis de difração com o aumento do tempo reacional. A análise comparativa dos difratogramas dos compostos obtidos através de reação de precipitação (amostras A1 e F1) e a partir de hidroxicarbonato de ítrio dopado com 1% de Eu^{3+} (amostra J1), indica que foram obtidos difenilfosfinatos de lantanídeos a partir dos respectivos hidroxicarbonatos, pois o mesmo não apresentou diferença no perfil de difração. Os difratogramas para as amostras com 1, 5 e 10% de Eu^{3+} ,

obtidas nas mesmas condições e mesmo meio reacional, apresentaram o mesmo comportamento. Os tamanhos médios dos cristalitos para os difenilfosfinatos de ítrio puro e dopados obtidos através de reação de precipitação, e síntese hidrotérmicas em diferentes condições, foram calculados utilizando a equação de Scherrer e estão listados na tabela 5.2. Comparando-se os dois métodos de síntese, verificou-se um aumento no tamanho médio de cristalito dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica. Os valores das distâncias interplanares (d_{hkl}) e intensidades relativas dos picos de difração dos complexos $Y(DPP)_3:Eu1\%$ obtidos por precipitação a $40^\circ C$, e síntese hidrotérmica a $220^\circ/24h$ e $180^\circ C/24h$ estão no apêndice A.

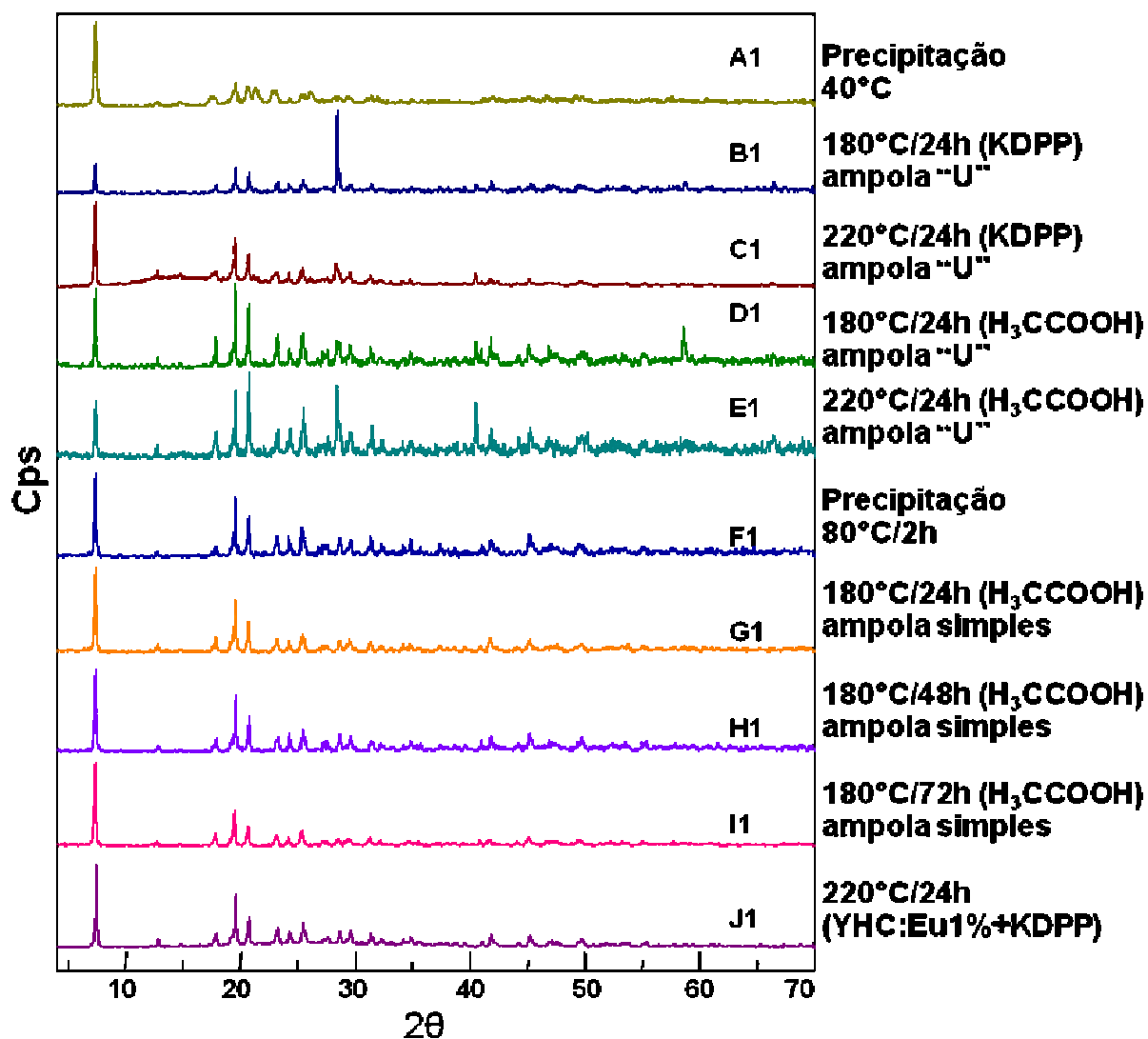


Figura 5. 1: Difratoograma de raio X do Y(DPP)₃:Eu1% obtidos através de diferentes condições de síntese.

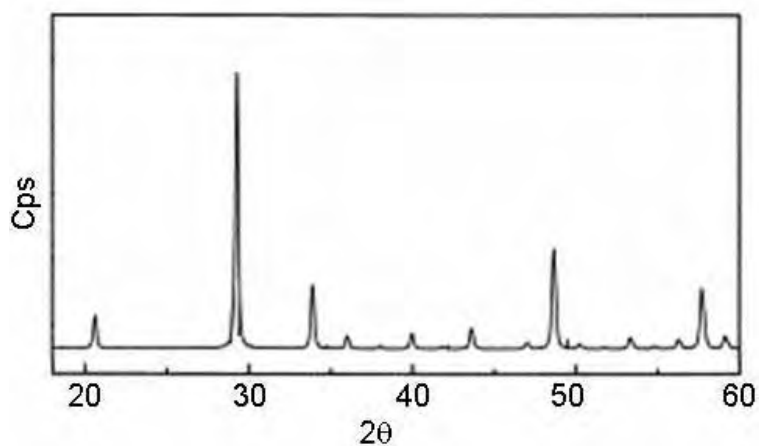


Figura 5. 2: Difratoograma de raio X do $Y(OH)_3$

Tabela 5. 2: Tamanho médio de cristalito dos difenilfosfinatos de ítrio e lantânio obtidos por diferentes rotas sintéticas

Amostra	Composição nominal	Tamanho médio de cristalito (Å)
A0	$Y(DPP)_3$	136
A1	$Y(DPP)_3:Eu1\%$	158
A2	$Y(DPP)_3:Eu5\%$	152
B0	$Y(DPP)_3$	224
B1	$Y(DPP)_3:Eu1\%$	211
B3	$Y(DPP)_3:Eu10\%$	238
C1	$Y(DPP)_3:Eu1\%$	200
C2	$Y(DPP)_3:Eu5\%$	190
C3	$Y(DPP)_3:Eu10\%$	181
D1	$Y(DPP)_3:Eu1\%$	272
F1	$Y(DPP)_3:Eu1\%$	238
G1	$Y(DPP)_3:Eu1\%$	211
G2	$Y(DPP)_3:Eu5\%$	200
G3	$Y(DPP)_3:Eu10\%$	190
H1	$Y(DPP)_3:Eu1\%$	224
I1	$Y(DPP)_3:Eu1\%$	211

A fim de melhor avaliar a organização do sistema difenilfosfinato a longo alcance, em função da concentração de Eu^{3+} e dos métodos de síntese utilizados, as larguras a meia altura foram calculadas para o pico de maior intensidade.

Na figura 5.3 observa-se, de uma maneira geral, que o aumento da concentração de Eu^{3+} provoca o aumento da largura a meia altura do pico de difração (FWHM), refletindo numa maior desorganização do sistema. Este comportamento é devido à substituição de íons Y^{3+} ($r = 0,88\text{\AA}$) por Eu^{3+} ($r = 0,95\text{\AA}$), pois o aumento do raio iônico provoca distorção da rede cristalina diminuindo a ordem a longo alcance.

Comparando a FWHM em função dos métodos de sínteses utilizados, verifica-se que para os compostos obtidos via síntese hidrotérmica há uma tendência a maior organização do sistema. Este comportamento já era esperado, visto que no processo hidrotérmico o crescimento do cristalito torna-se mais lento favorecendo a nucleação, pois a altas temperaturas pode haver competição entre os processos de formação e dissolução do cristalito seguida de rearranjo do sistema cristalino, aumentando assim a ordem a longo alcance.

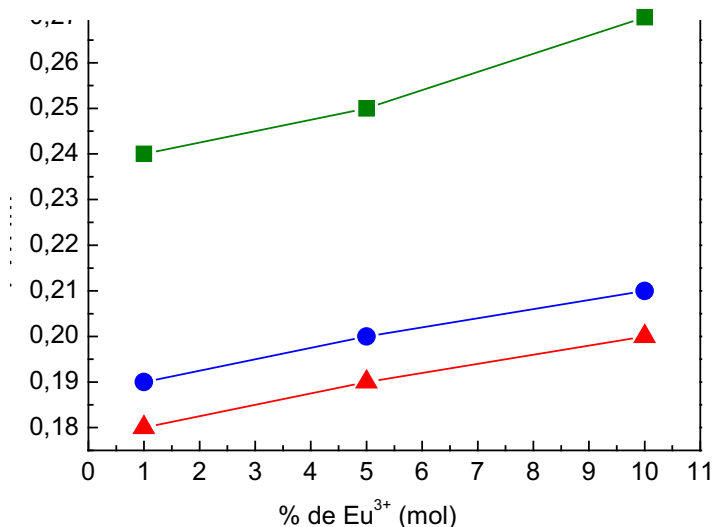


Figura 5. 3: Largura do pico a meia altura (FWHM) em função da concentração de íon Eu^{3+} .
 – ■ – Precipitação (40°C); – ● – Síntese hidrotérmica (220°C/24h – KDPP); – ▲ – Síntese hidrotérmica (180°C/24h – H3CCOOH)

5.1.2.2. Difratometria de raio X dos complexos $Y(BPP)_3:Eu1\%$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$

As figuras 5.4 e 5.5 apresentam os difratogramas de raio X dos complexos $Y(BPP)_3:Eu1\%$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$. Observa-se que o perfil de difratometria dos compostos e dos ligantes HBPP e H_2PMPP apresentam picos de difração em posições de 2θ diferentes, indicando que fases diferentes são formadas nos complexos. Comparando-se o perfil de difratometria do $Y(BPP)_3:Eu1\%$ observa-se um pico em baixo ângulo semelhante ao observado nos difenilfosfinatos. O mesmo comportamento não é observado para o $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$.

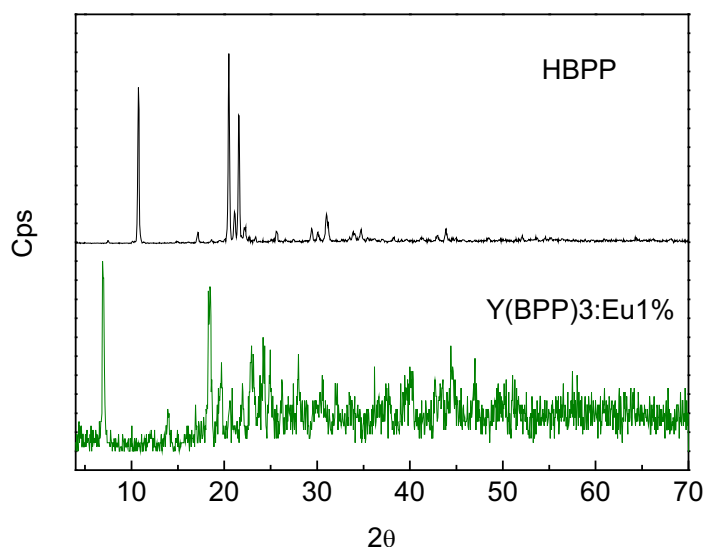


Figura 5. 4: Difrátograma de raios-X do ácido benzil(fenil)fosfínico e do complexo $Y(BPP)_3:Eu1\%$

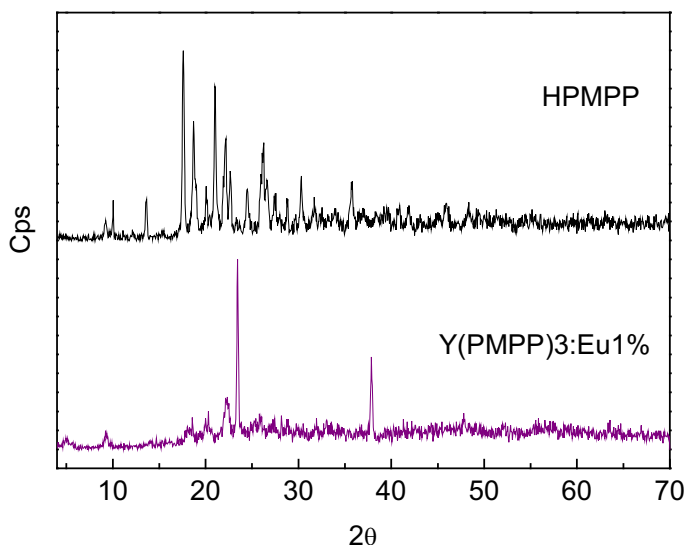


Figura 5. 5: Difratoograma de raios-X do ácido (1,4-fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfínico) e do complexo $Y(PMPP)_3:Eu1\%$

5.1.2.3. Difratometria de raio X dos $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$

A figura 5.6 apresenta o difratograma de raio X das duas regiões diferentes da ampola formadas durante a síntese hidrotérmica do complexo $Y(DPP)_3:Ce1\%Eu5\%Tb10\%$, estas regiões foram identificadas como Qa e Qb (figura 4.3 página 52), a figura 5.6 apresenta ainda o difratograma de raio X do $Y(DPP)_3:Ce1\%Eu10\%Tb5\%$ (composto Q3). Observa-se que a intensidade dos picos de difração nas mesmas posições de 2θ varia em função da concentração de dopantes. Este comportamento pode indicar que está havendo formação de fases distintas ou favorecimento de crescimento de cristais numa determinada direção. Esta variação de intensidade para os compostos com a mesma composição nominal, mas em partes diferentes da amostra, indica que pode haver formação de fases distintas. Entretanto não se pode afirmar a que se deve este comportamento, pois

durante o período em que se acompanhou a reação, não foram observadas alterações na temperatura que pudessem indicar algum tipo de alteração das condições de síntese.

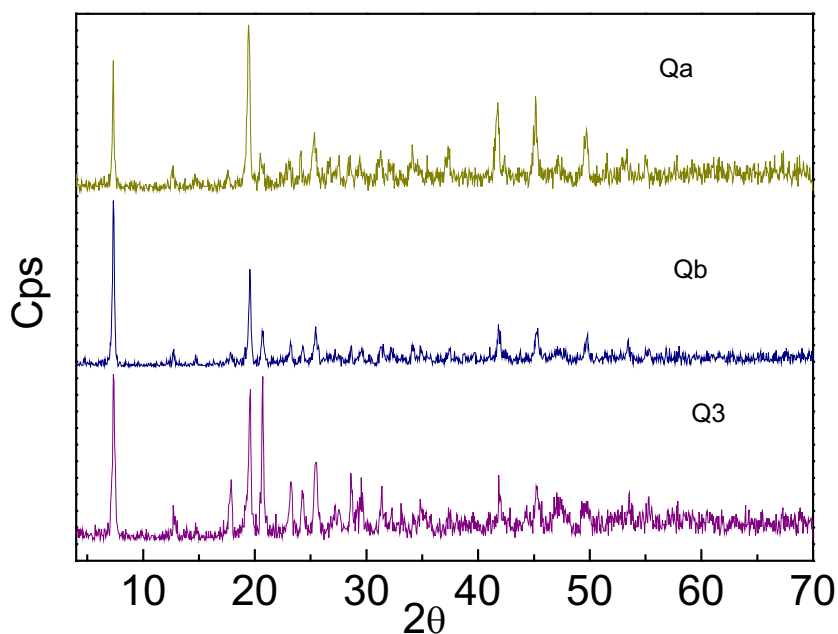


Figura 5. 6: Difratograma dos $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$

5.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

5.1.3.1. Espectros de absorção na região do infravermelhos do HDPP, do complexo $Y(DPP)_3:Eu1\%$

As figuras 5.7 e 5.8 apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico e do difenilfosfinato de ítrio obtido por reação de precipitação e síntese hidrotérmica. Os espectros de absorção na região do infravermelho complexos dopados com európio apresentam comportamento semelhante ao difenilfosfinato de ítrio sem dopante. As atribuições das bandas estão representadas na tabela 5.3.

O espectro de absorção na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico apresenta uma banda larga e intensa entre 3650 e 3100cm^{-1} que é atribuída a vibrações O-H do grupo POOH, uma banda de baixa intensidade em 3060 cm^{-1} deve-se a vibração C-H do anel aromático, entre 2900 e 1900 cm^{-1} nota-se a presença de duas bandas largas e de intensidade moderada e em 1667 cm^{-1} uma banda larga e intensa. Estas bandas são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos O-H e deformação POH do grupo POOH. Bandas finas e intensas entre $1245 - 1100\text{ cm}^{-1}$ e 954 cm^{-1} , são atribuídas respectivamente a estiramentos P=O e P-O (NAKAMOTO, 1969; YATSIMIRSKI, DAVIDENKO, 1979).

No espectro de absorção na região do infravermelho dos difenilfosfinatos de ítrio nota-se que as bandas características das vibrações O-H do ácido difenilfosfínico desaparecem. Uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 3060 cm^{-1} e bandas entre 2000 e 1300cm^{-1} devem-se respectivamente a vibração C-H e vibrações C=C de anel aromático. Verifica-se ainda que há um deslocamento das bandas em 1184 e 1130 cm^{-1} presente no ácido difenilfosfínico, referente ao estiramento P=O, para comprimentos de onda de menor energia pois a complexação com íon terra rara provoca o enfraquecimento desta ligação (NAKAMOTO, 1969).

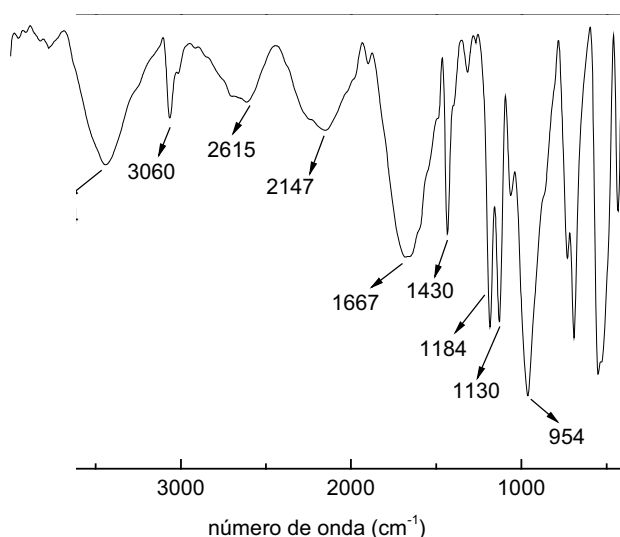


Figura 5. 7: Espectro de absorção na região de infravermelho do HDPP

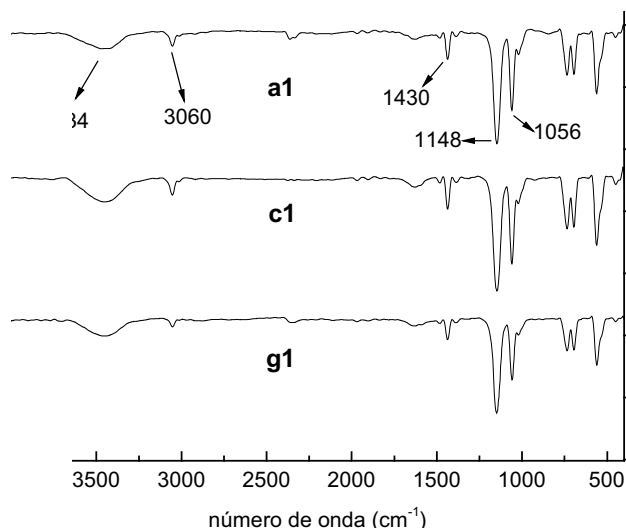


Figura 5. 8: Espectro de absorção na região do infravermelho dos compostos obtidos por (a1) precipitação, (c1) síntese hidrotérmica a 220°C/24h, a partir de KDPP com ampola em “U” e (g1) síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em H3CCOOH e ampola simples.

Tabela 5. 3: Bandas observadas no espectro de absorção na região do IV do ácido difenilfosfínico e do difenilfosfinato de ítrio

Atribuição	(C ₆ H ₅) ₂ POOH	Y(DPP) ₃ :Eu1%
	Número de onda (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹)
O-H	3434	-
C-H	3060	3060
C=C	1430	1430
νO-H	2615 e 2147	-
δP-O-H	1667	-
νP=O	1184 e 1130	1148 e 1056
νP-O	954	-

5.1.3.2. Espectros de absorção na região do infravermelhos dos ligantes HBPP e H₂PMPP e dos complexos Y(BPP)₃:Eu1% e Y₂(PMPP)₃:Eu1%

As figuras 5.9 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho do HBPP e do complexo $Y(BPP)_3:Eu1\%$, e a figura 5.10 do ligante H_2PMPP e do complexo $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$.

Na figura 5.9 é possível verificar que bandas atribuídas a modos vibracionais presentes no HBPP, não aparecem no composto $Y(BPP)_3:Eu1\%$, esse fato indica que houve a complexação do ligante com o íon terra rara.

Na figura 5.10 observa-se que bandas características das deformações POH estão presentes no complexo $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$. A presença destas bandas podem indicar que a coordenação pode estar sendo feita por apenas um dos grupos POO presente nestes ligantes, e por isso bandas características das deformações POH continuam sendo observadas.

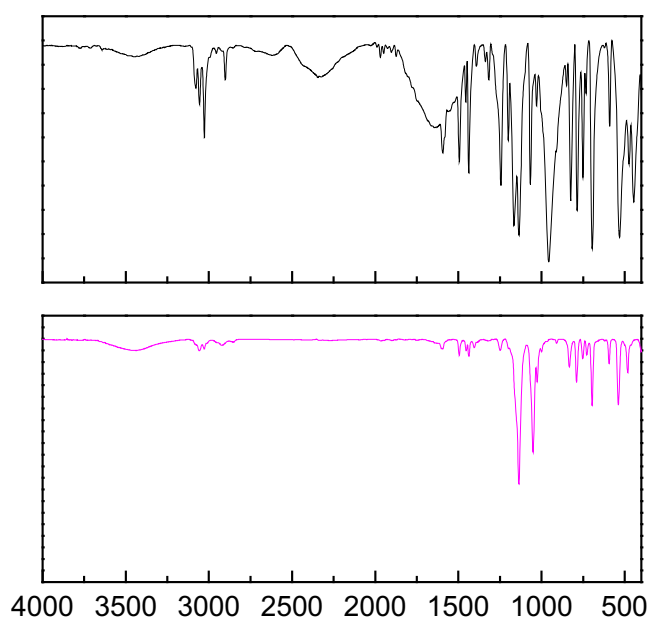


Figura 5. 9: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido benzil(fenil)fosfínico e do complexo $Y(BPP)_3:Eu1\%$

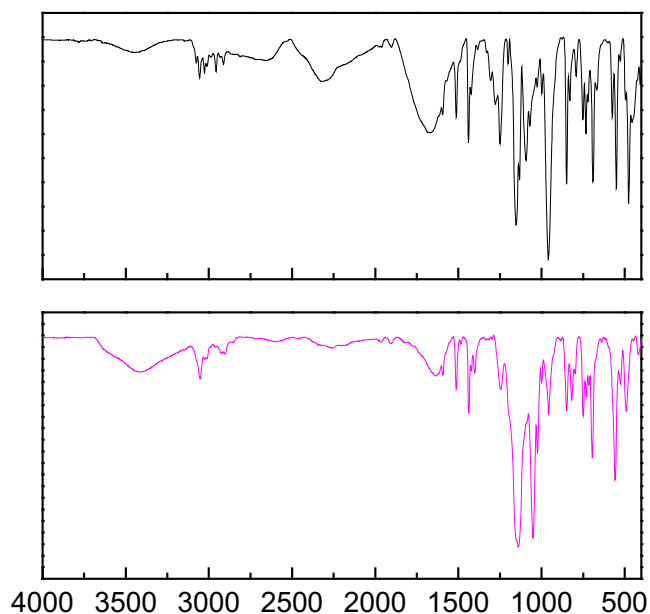


Figura 5. 10: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido benzil(fenil)fosfínico e do complexo $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

As figuras 5.11 a 5.13 apresentam a fotomicrografias dos difenilfosfinatos de ítrio dopados com európio obtidos através de reação de precipitação ($T=40^\circ$).

Verificou-se que os difenilfosfinatos de ítrio obtidos através de reação de precipitação apresentam partículas pequenas e tendência à formação de aglomerados. Não foi observada nenhuma alteração na morfologia das partículas com o aumento da concentração de íons Eu^{3+} .

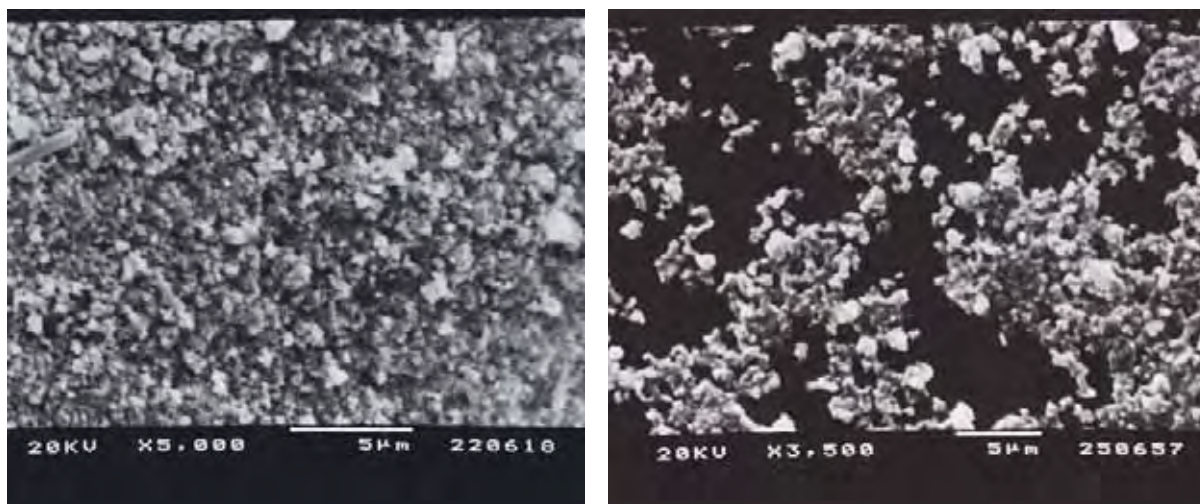


Figura 5. 11: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu1\%$, obtido através de reação de precipitação, $T= 40^\circ C$.

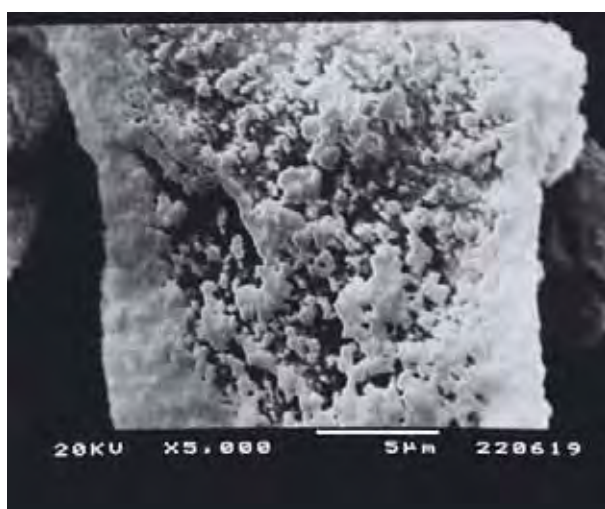


Figura 5. 12: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu5\%$, obtido através de reação de precipitação, $T= 40^\circ C$.



Figura 5. 13: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtido através de reação de precipitação, $T=40^\circ C$.

Para os compostos obtidos via síntese hidrotérmica a partir de KDPP ($180^\circ C/24h$) (figuras 5.14 e 5.15), há formação de partículas de geometria com distribuição hexagonal e formação de aglomerados.

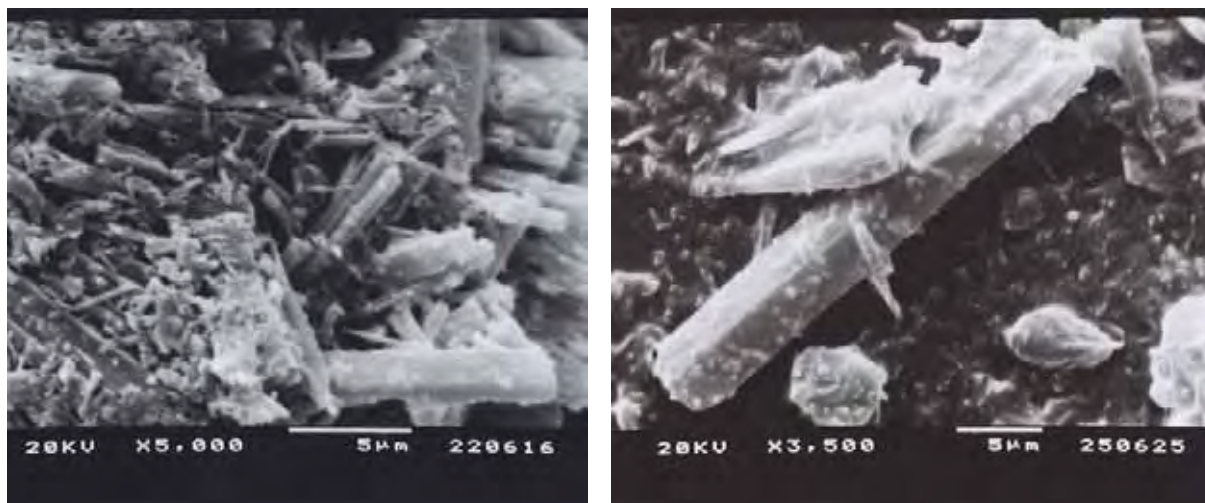


Figura 5. 14: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu1\%$ obtido via síntese hidrotérmica a partir de KDPP, ($180^\circ C/24h$) e ampola em "U".



Figura 5. 15: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtido via síntese hidrotérmica a partir de KDPP ($180^\circ C/24h$) e ampola em “U”.

As fotomicrografias dos compostos obtidos a temperaturas mais altas ($220^\circ C$) mostram a formação de aglomerados e, de maneira análoga aos compostos sintetizados através de reação de precipitação, este comportamento permanece com o aumento da concentração de dopante (figuras 5.16 a 5.18).

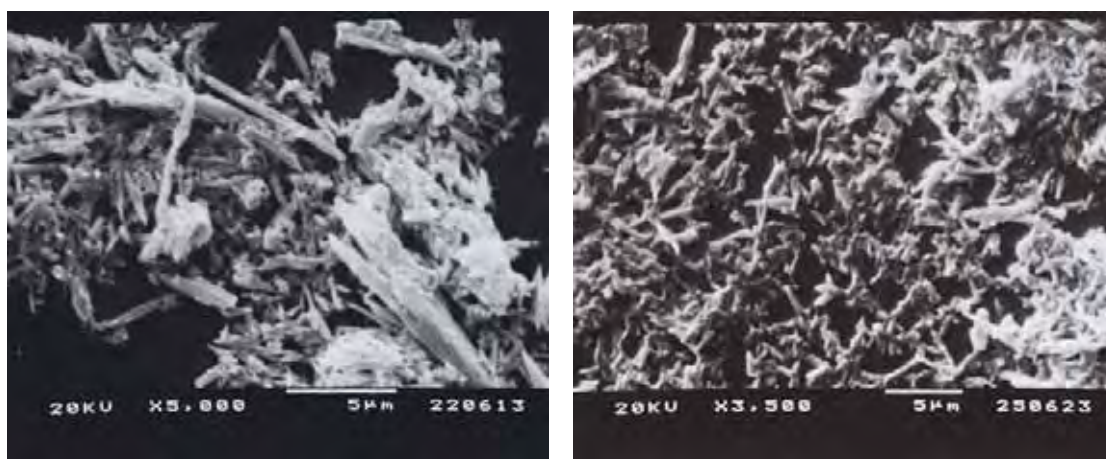


Figura 5. 16: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu1\%$ obtido via síntese hidrotérmica a partir de KDPP ($220^\circ C/24h$) e ampola em “U”.

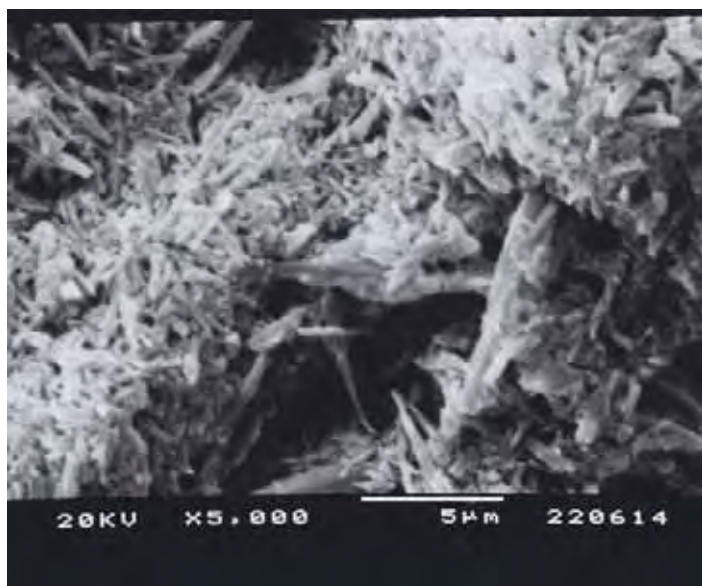


Figura 5. 17: Fotomicrografia do Y(DPP)₃:Eu5% obtido via síntese hidrotérmica a partir de KDPP (220°C/24h) e ampola em “U”.

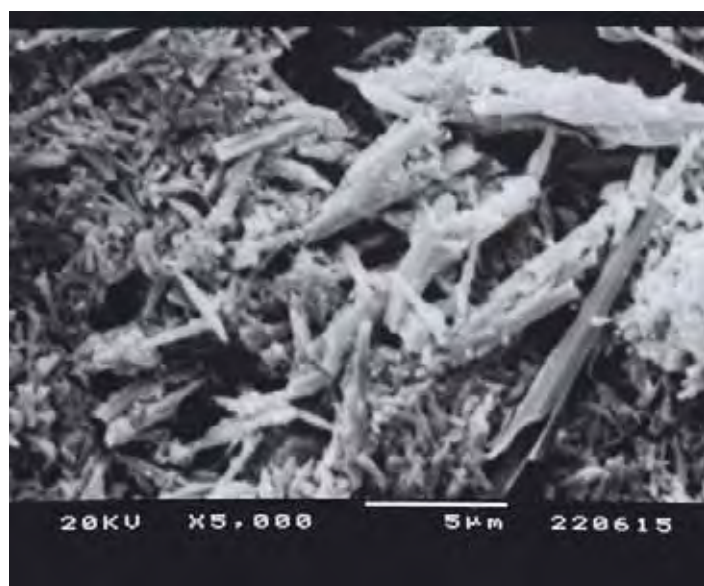


Figura 5. 18: Fotomicrografia do Y(DPP)₃:Eu10% obtido via síntese hidrotérmica a partir de KDPP (220°C/24h) e ampola em “U”.

Os complexos $Y(DPP)_3:Eu(\%)$ (figuras 5.19 a 5.21) e $Y(BPP)_3:Eu1\%$ (figura 5.22) obtidos em ampolas simples e meio acético ($180^\circ C/24h$) apresentam aglomerados e observa-se uma tendência a formação de partículas em forma de bastões



Figura 5. 19: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu1\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.

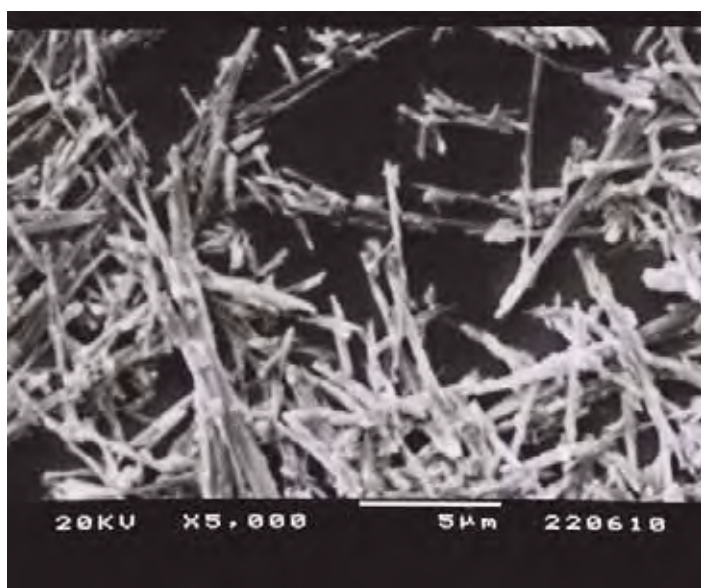


Figura 5. 20: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu5\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.

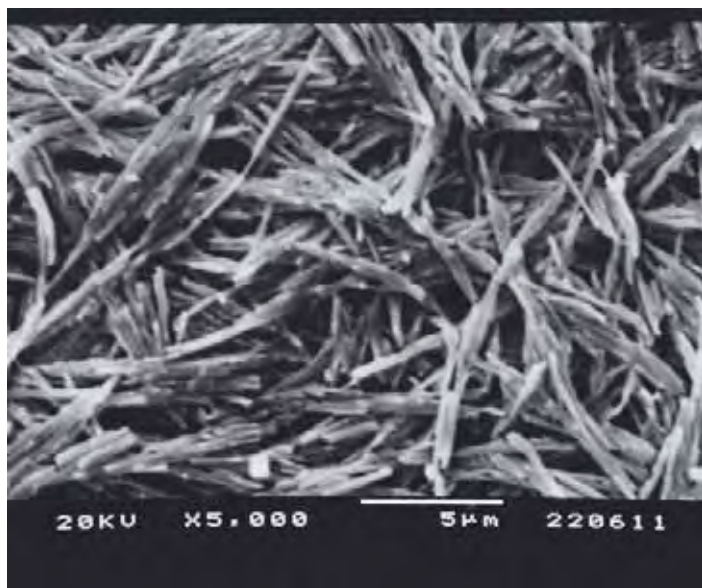


Figura 5. 21: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.

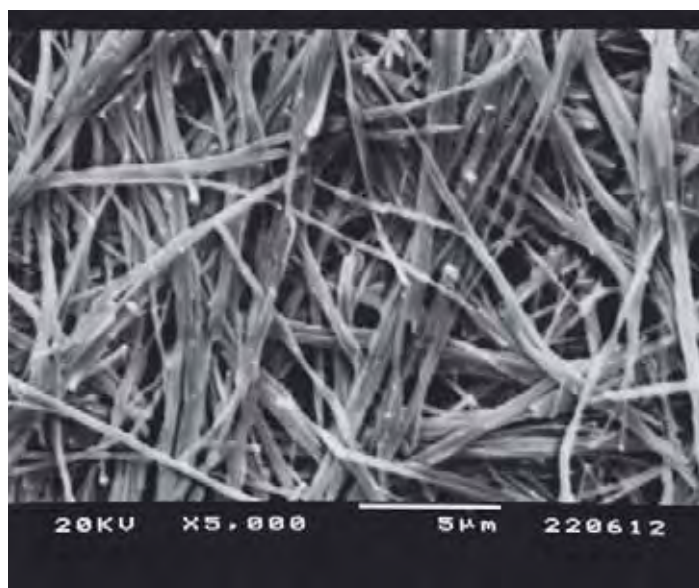


Figura 5. 22: Fotomicrografia do $Y(BPP)_3:Eu1\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.

As amostras contendo os íons Eu, Tb e Ce como dopantes apresentam partículas em forma de bastões, após a síntese do $Y(DPP)_3:Eu0,05\%Tb0,1\%Ce0,01\%$ (amostra Q1) foi observado duas regiões diferentes da ampola (figura 4.3 página 52). As fotomicrografias destas duas regiões estão representadas nas figuras 5.23 e 5.24, é possível observar a formação de partículas em forma de bastões e crescimento de partículas orientado numa determinada direção. Não foi observado o mesmo comportamento variando-se as concentrações dos íons dopantes, no entanto a formação de aglomerados e bastões é persistente nas amostras obtidas via síntese hidrotérmica (figuras 5.25 e 5.26).

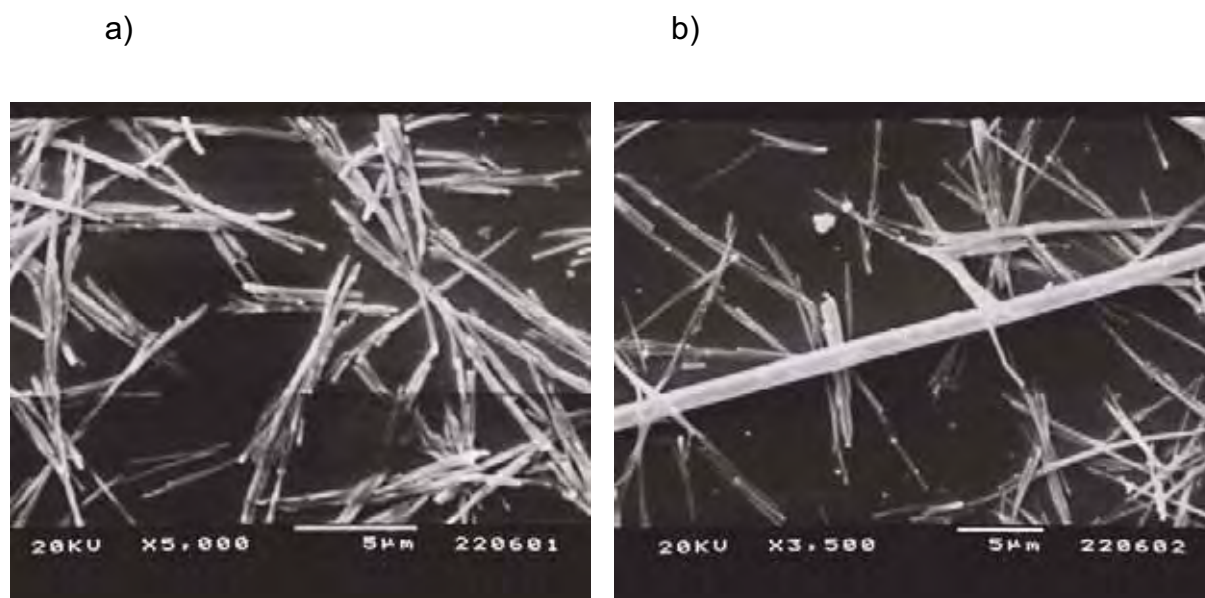


Figura 5. 23: Fotomicrografia do complexo formado no meio da ampola (Qb) durante a síntese hidrotérmica do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb10\%$ a $180^{\circ}C/24h$, meio acético e ampola simples.

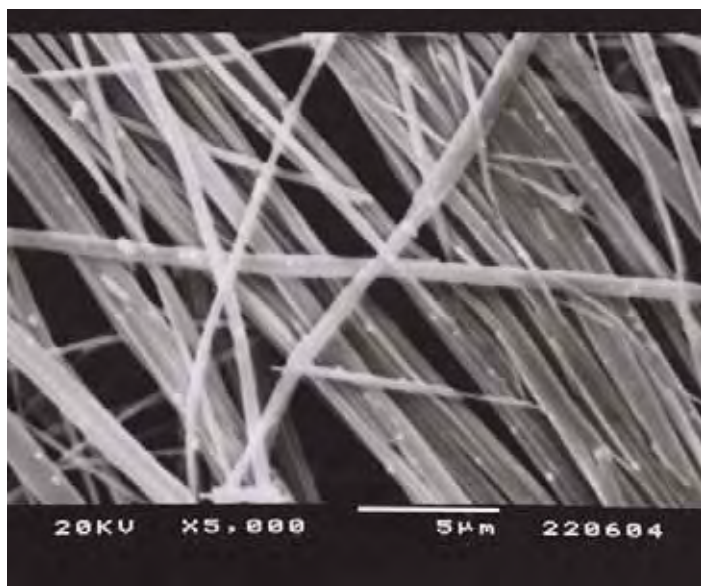


Figura 5. 24: Fotomicrografia do complexo formado da parte superior da ampola (Qa) durante a síntese hidrotérmica do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb10\%$ a $180^\circ C/24h$, meio acético e ampola simples.

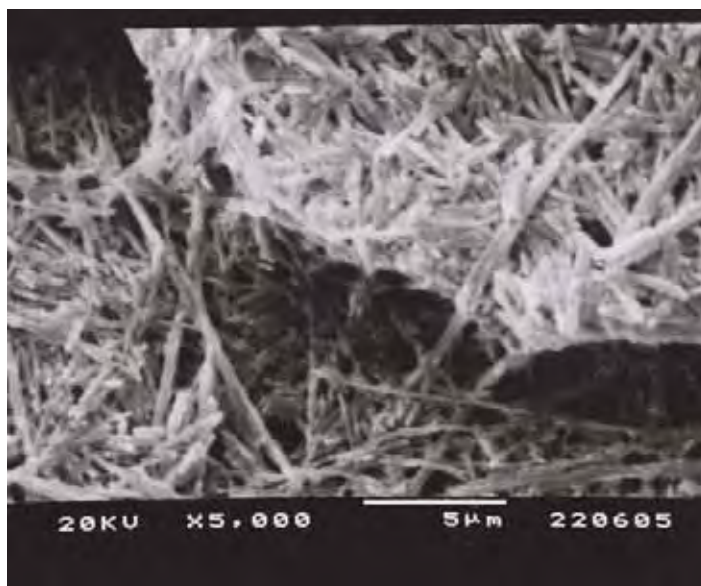


Figura 5. 25: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Ce1\%Eu7,5\%Tb7,5\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.

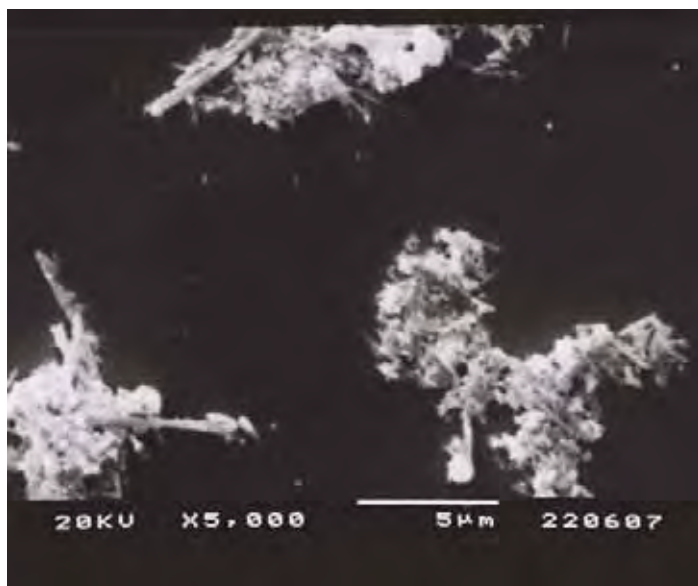


Figura 5. 26: Fotomicrografia do $Y(DPP)_3:Ce1\%Eu1\%Tb5\%$ obtido via síntese hidrotérmica em meio acético, $180^\circ C/24h$, ampola simples.

5.1.5. Espectroscopia de Luminescência

5.1.5.1. Espectros de excitação e emissão dos complexos $Y(DPP)_3:Eu(\%)$

A figura 5.27 apresenta os espectros de excitação para os difenilfosfinatos de ítrio dopados com európio obtidos via reação de precipitação. Os espectros das amostras obtidas via síntese hidrotérmica a 180°C/24h e 220°C/24h apresentam mesmo comportamento. Os espectros de excitação mostraram transições que podem ser atribuídas às transições intra configuracionais do íon európio trivalente. Quando o espectro de excitação é obtido fixando-se o comprimento de onda de emissão em 592 ou 611nm pode-se observar a presença de uma banda larga e intensa em aproximadamente 271nm, que é atribuída a absorção do ligante. Entre 350 e 500nm nota-se a presença de bandas que são atribuídas às transições ${}^7F_J \rightarrow {}^5D_J$ do íon Eu^{3+} . As bandas em 392 e 465nm correspondem respectivamente às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$.

Nos trabalhos de Abreu (2008) e Scarpari (2001) foi observado que para algumas amostras as intensidades das bandas de excitação via ligante aumentam em relação às referentes ao íon európio, tal comportamento não foi observado neste trabalho.

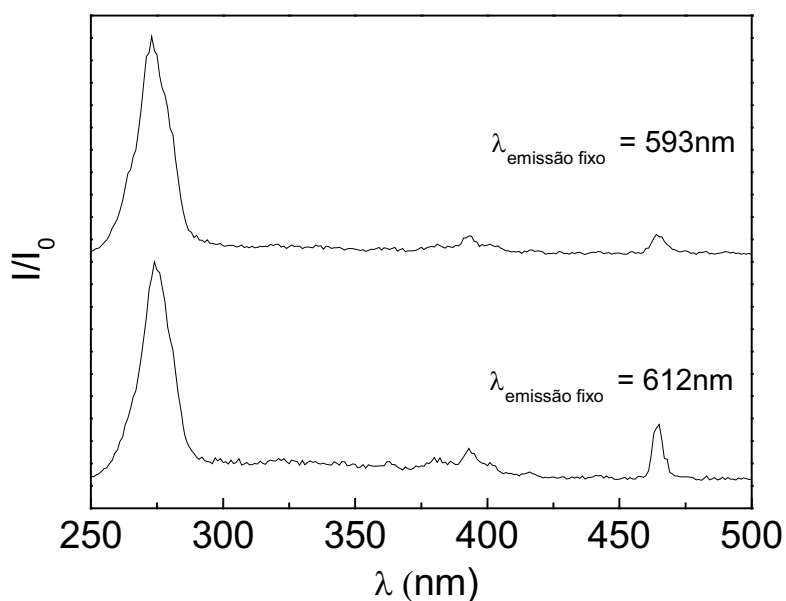


Figura 5. 27: Espectro de excitação do Y(DPP)₃:Eu10% obtidos através de reação de precipitação.

As figuras 5.28 a 5.30 apresentam os espectros de emissão normalizados para os difenilfosfinatos de ítrio dopados com 1; 5 e 10% de európio, obtidos via reação de precipitação e via síntese hidrotérmica em diferentes condições.

Nos espectros de emissão são observadas bandas finas em 592 e 611nm que são atribuídas respectivamente às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (transição 0-1) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (transição 0-2) do íon Eu^{3+} .

A influencia da simetria do campo ligante nos espectros de emissão do európio pode ser inferida pela razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

$$I_{\text{rel.}} = ^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$$

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é tomada como referencia porque é fracamente afetada pelo campo ligante, uma vez que tem caráter de dipolo magnético. Geralmente

verifica-se nos complexos de Eu^{3+} que quanto maior a razão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, menor é a simetria do complexo.

A tabela 5.4 apresenta os valores de intensidade relativa para os difenilfosfinatos de ítrio dopados com Eu^{3+} . Estes valores foram obtidos integrando as áreas referentes às transições em questão.

Para a amostra com 10% de Eu^{3+} obtida através de reação de precipitação (figura 5.28) quando a mesma é excitada no comprimento de onda de absorção do ligante (273nm) a intensidade da transição 0-2 é maior e para o composto obtido via síntese hidrotérmica (figura 5.29 e 5.30) a transição 0-1 é mais intensa pode-se dizer que para esta concentração e mesmo comprimento de onda de excitação (273nm) a emissão dos sítios centrossimétricos são favorecidos quando os compostos são obtidos por síntese hidrotérmica.

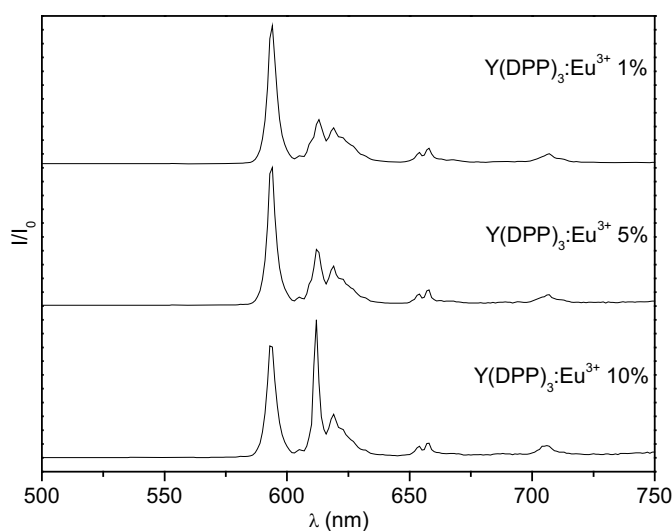


Figura 5. 28: Espectros de emissão dos compostos obtidos através de reação de precipitação, $\lambda_{\text{exc}} = 271\text{nm}$.

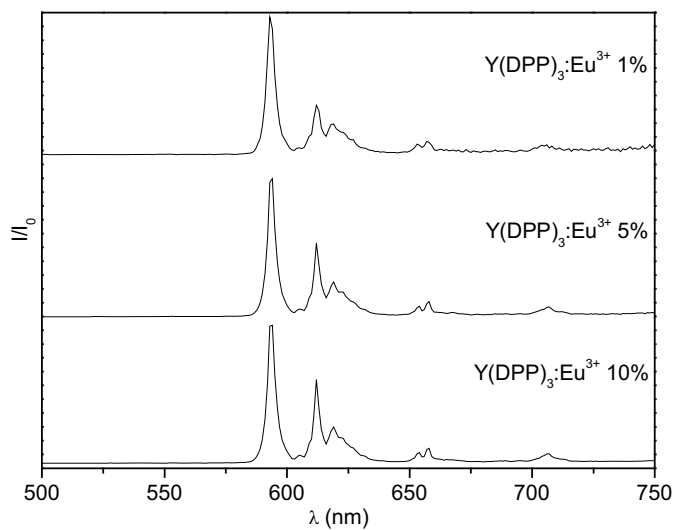


Figura 5. 29: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 220°C/24h, utilizando ampola em “U”, $\lambda_{exc} = 271\text{nm}$.

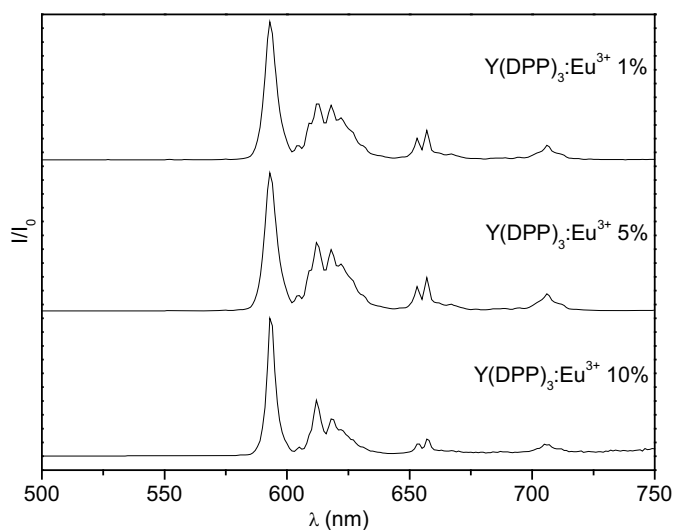


Figura 5. 30: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples, $\lambda_{exc} = 271\text{nm}$.

Para as amostras obtidas através de reação de precipitação (figura 5.31) via síntese hidrotérmica a 220°C (figura 5.31) e 180°C (figura 5.33) nota-se que a transição 0-2 é mais intensa quando o comprimento de onda de excitação é fixado em 392nm (tabela 5.4)

Para as amostras obtidas via síntese hidrotérmica a 220°C fixando o λ_{exc} em 462nm a transição 0-2 é mais intensa para todas as concentrações estudadas (figura 5.35). Verifica-se que a emissão dos sítos não centrossimétricos são favorecidos quando os compostos são obtidos por síntese hidrotérmica. O mesmo comportamento é observado para os compostos obtidos através de reação de precipitação (figura 5.34).

Através das intensidades relativas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, observa-se que, quando as amostras são excitadas nos comprimentos de onda de excitação do Eu^{3+} (392 e 465nm) os sítios de coordenação de európio que não possuem centro de simetria estão sendo favorecidos quando os compostos são obtidos através de reação de precipitação.

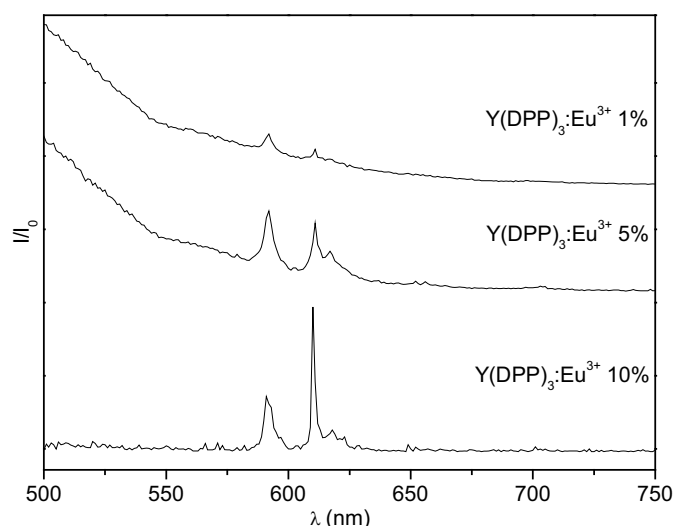


Figura 5. 31: Espectros de emissão dos compostos obtidos através de reação de precipitação $\lambda_{exc} = 392nm$.

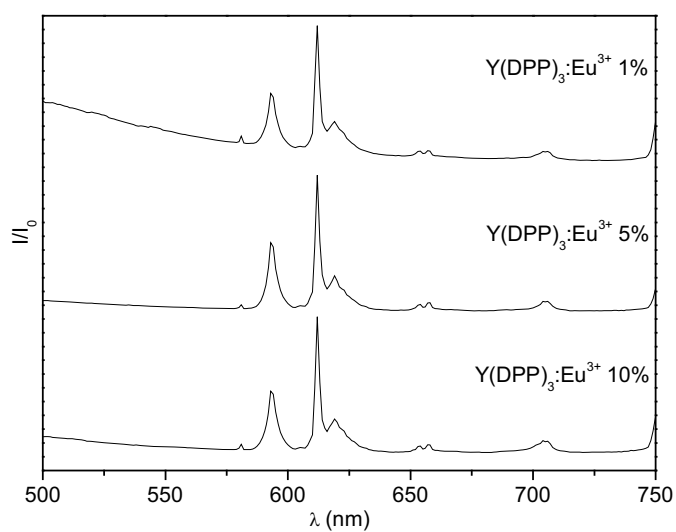


Figura 5. 32: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 220°C/24h, utilizando ampola em “U”, $\lambda_{\text{exc}} = 392\text{nm}$.

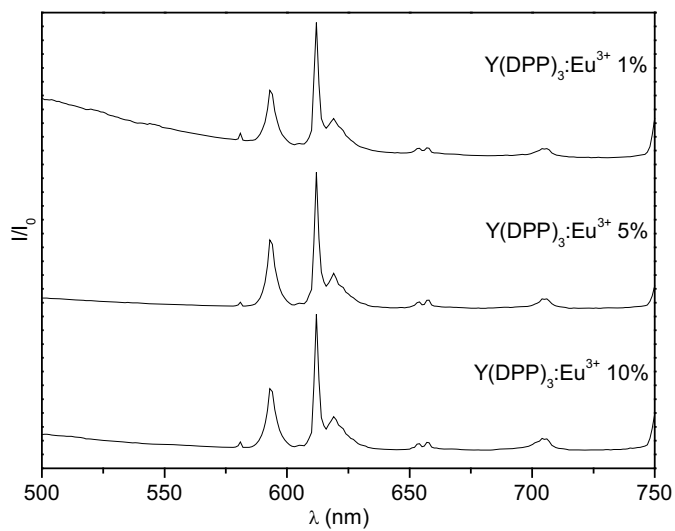


Figura 5. 33: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples, $\lambda_{\text{exc}} = 392\text{nm}$.

Para as amostras obtidas via síntese hidrotérmica a 180°C (figura 5.36) verifica-se que a transição 0-1 é favorecida quando o λ_{exc} é fixado em 462nm, enquanto que a 220°C (figura 5.34) a transição 0-2 é favorecida no mesmo λ_{exc} . Este comportamento pode indicar que a emissão de sítios sem centro de inversão é favorecida com o aumento da temperatura de síntese.

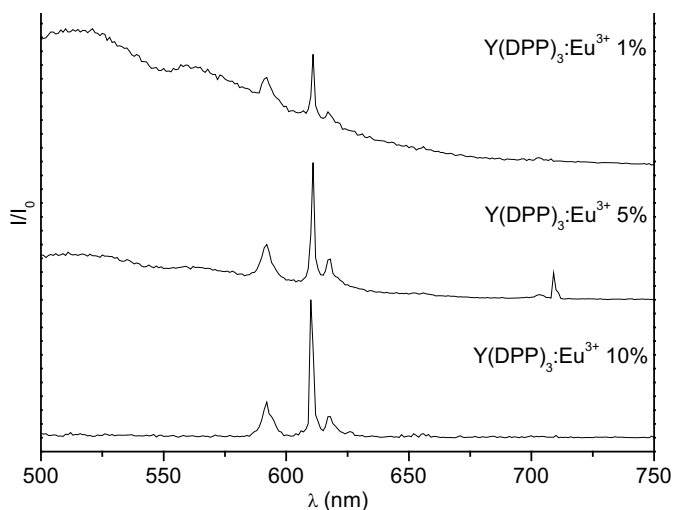


Figura 5. 34: Espectros de emissão dos compostos obtidos através de reação de precipitação, $\lambda_{exc} = 462\text{nm}$.

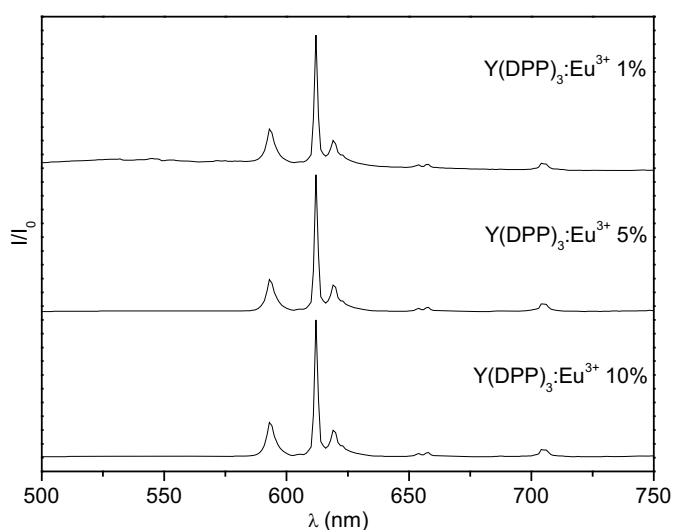


Figura 5. 35: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 220°C/24h, utilizando ampola em "U", $\lambda_{exc} = 462\text{nm}$.

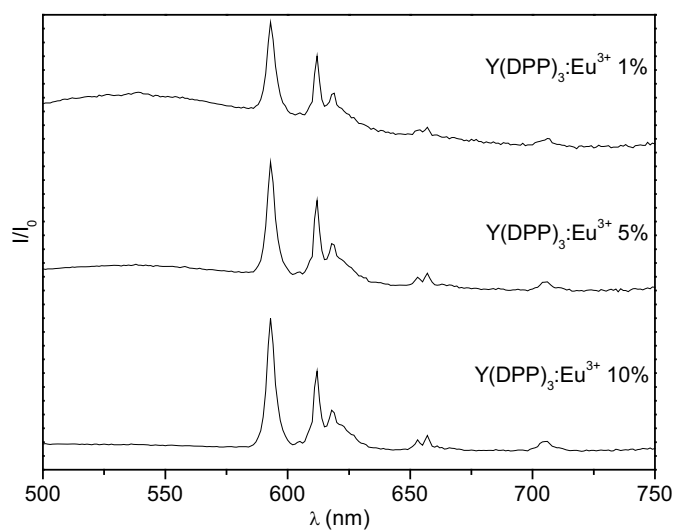


Figura 5. 36: Espectros de emissão dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples, $\lambda_{\text{exc}} = 462\text{nm}$.

Tabela 5. 4: Intensidades relativas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ dos complexos Y(DPP)₃:Eu(%)

amostra	Intensidades relativas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$		
	$\lambda_{\text{exc}}(\text{nm})$		
	271	392	464
A1	0,65	0,83	0,89
A2	0,83	0,89	1,10
A3	1,27	1,67	2,10
C1	1,18	1,45	1,27
C2	1,24	1,51	1,37
C3	0,76	1,64	2,36
G1	2,57	1,18	1,05
G2	1,18	0,99	1,07
G3	0,94	1,44	1,03

5.1.5.2. Curvas de decaimento de estado excitado dos complexos Y(DPP)₃:Eu(%)

Quando em uma rede hospedeira tem-se apenas um tipo de centro luminescente as espécies decaem exponencialmente de acordo com a equação:

$$I = I_0 e^{-kt},$$

Ou seja, a curva de decaimento de intensidade de emissão relativa a estes centros apresenta uma cinética de primeira ordem. Porém, se centros luminescentes diferentes encontram-se próximos eles podem interagir, ocorrendo o fenômeno de transferência de energia entre eles. Como algumas curvas de decaimento de emissão medidas para as amostras dopadas com Eu³⁺ apresentaram duas regiões distintas e com valores de tempo de vida de decaimento específicos (tabela 5.5) a cinética destas curvas pode ter a contribuição de dois centros luminescentes distintos. As figuras 5.37 e 5.38 apresentam curvas típicas de decaimento de estado excitado para os compostos estudados.

Os tempos de vida de decaimento de estado excitado (τ_1 e τ_2) (tabela 5.5) são relativamente altos para complexos de lantanídeos. A tabela 5.6 apresenta os valores máximos e mínimos para τ_1 e τ_2 dos compostos obtidos por precipitação, síntese hidotérmica a 220°/24h (ampola em “U” e KDPP) e 180°C/24h (ampola simples e ácido acético). Estas variações podem ser interpretadas como resultado da contribuição de dois ou mais sítios de simetria, conforme observado nos espectros de luminescência. Os valores de tempo de vida mais altos podem ser atribuídos a sítios que apresentam maior simetria, enquanto que os menores valores estão associados a sítios de simetria mais baixas.

Entretanto, os comportamentos observados não são mantidos em todas as amostras sugerindo que processo de transferência de energia que dependem da concentração de dopante são mais ou menos favorecidos entre os sítios de simetria presentes nos compostos.

Observa-se que os maiores valores de tempo de vida são dos compostos obtidos via síntese hidrotérmica nas duas condições (tabela 5.5). Estes valores indicam que o método utilizado para a obtenção de difenilfosfinatos influencia significativamente nos valores de tempo de vida. Este fato pode ser explicado como consequência da maior tendência à formação de estrutura polimérica que o método hidrotérmico tem proporcionado, pois processos de transferência de energia entre sítios de simetria podem estar retardando o processo de emissão.

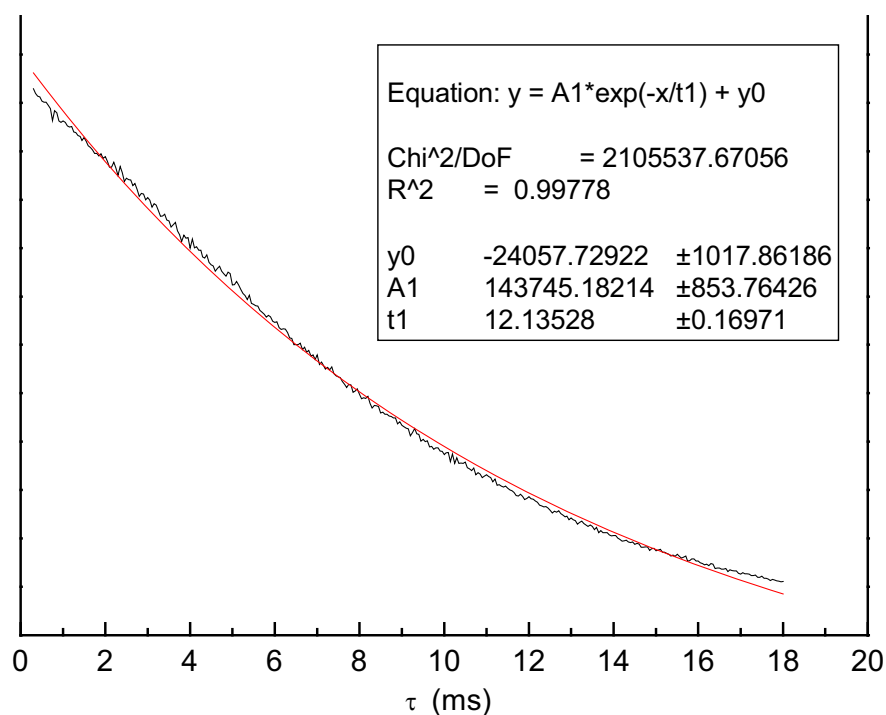


Figura 5. 37: Curvas de decaimento de estado excitado do $Y(DPP)_3:Eu10\%$ obtido via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 271nm$ e $\lambda_{exc} = 592nm$.

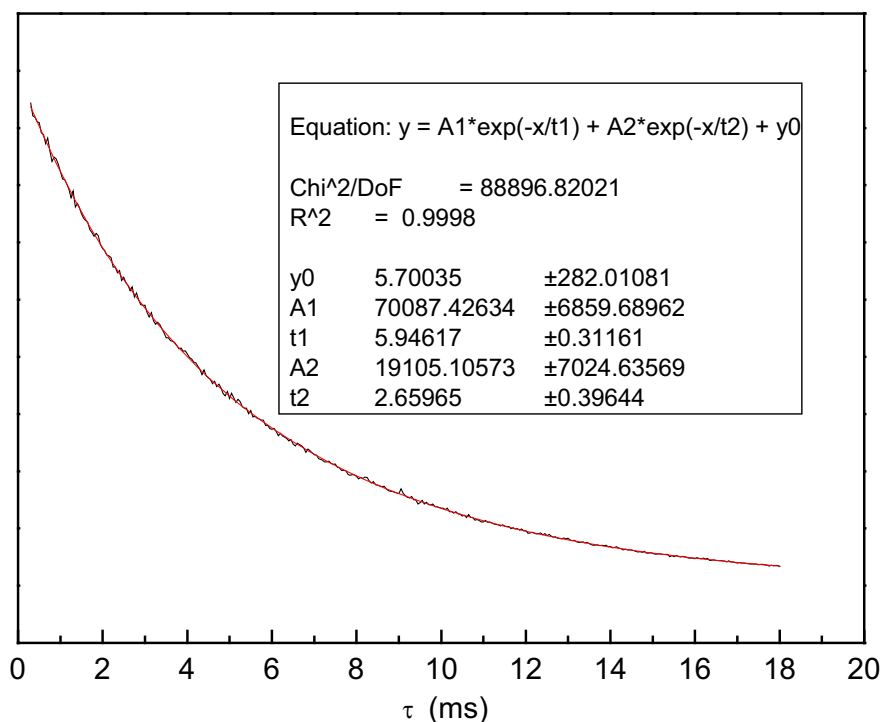


Figura 5. 38: Curvas de decaimento de estado excitado do Y(DPP)₃:Eu10% obtido via síntese hidrotérmica a 220°C/24h, ampola em “U”. $\lambda_{exc} = 271\text{nm}$ e $\lambda_{exc} = 611\text{nm}$.

Tabela 5. 5: Valores de tempo de vida de emissão dos complexos Y(DPP)₃:Eu(%)

Amostra	%Eu ³⁺	Tempo de vida (ms)					
		271		392		464	
		592	611	592	611	592	611
A1	1	7,3	6,4/4,9	6,3	6,7/4,5	6,5	6,1/2,7
A2	5	4,8	5,4	5,5	4,9/1,6	5,6	4,9/2,1
A3	10	6,7	5,4	5,1	4,3	4,8	4,0
A4	20	6,4	5,5	5,1	4,3	4,8	4,1
A5	50	5,7	7,5	4,7	4,3	5,2/4,6	4,1
C1	1	9,2	5,6	5,4	4,6	4,6	4,9/1,2
C2	5	8,6	5,5/1,9	5,7	3,4	5,2	4,2
C3	10	12,1	5,9/2,6	5,4	3,9	5,5	4,6/1,1
G1	1	8,7	5,9	6,5	3,1	6,3	6,4/1,5
G2	5	8,3	6,3	5,8	5,0	6,5	4,3
G3	10	10,4	6,2	5,9	4,2	6,8	4,3

Tabela 5. 6: Valores máximos e mínimos de τ_1 e τ_2 dos complexos $Y(DPP)_3:Eu(\%)$

Método de obtenção	τ_1 (ms)		τ_2 (ms)	
	máximo	mínimo	máximo	mínimo
precipitação	7,3	4,0	4,9	1,6
SH, 220°/24h	12,6	5,2	3,3	0,5
SH, 180°C/24h	11,9	5,5	2,5	0,5

5.1.5.3. Eficiência quântica (ϕ) e parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4) dos complexos $Y(DPP)_3:Eu^{3+}_x$

A emissão de Eu^{3+} possui um rendimento quântico médio de 59,5 para os difenilfosfinatos de ítrio obtidos através de reação de precipitação.

A partir dos espectros de emissão foram calculados os coeficientes de emissão espontânea A_{0J} ($J = 1, 2, 3$ e 4), eficiência quântica, tempo de vida radiativo (tabela 5.7) e parâmetros de intensidades experimentais, Ω_2 e Ω_4 (tabela 5.8), usando-se as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente. Os valores dos parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4) não sofreram alterações significativas em relação à concentração de dopante e mesmo método de obtenção, que possam dar informações quanto à covalência e simetria destes sistemas.

Entretanto, valores de Ω_4 são semelhantes para os compostos obtidos por reação de precipitação e síntese hidrotérmica nas duas temperaturas, portanto, pode-se inferir que os íons Eu^{3+} nestes compostos ocupam sítios de simetria semelhantes.

Tabela 5. 7: Coeficiente de emissão espontânea (A_{0j}), eficiência quântica (ϕ) e tempo de vida radiativo (τ_{rad}), dos complexos $Y(\text{DPP})_3:\text{Eu}(\%)$

Composto	$\tau_{\text{exp}}/\text{ms}$	A_{01}/s^{-1}	A_{02}/s^{-1}	A_{03}/s^{-1}	A_{04}/s^{-1}	$\phi(\%)$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
C1	4,6	50,1	42,9	7,3	6,7	49,3	9,3
C2	5,5	49,9	46,5	7,4	6,4	60,8	9,0
C3	5,9	50,4	49,4	7,5	6,5	67,6	8,8
G1	6,0	50,2	54,8	12,1	8,1	74,9	8,0
G2	6,3	50,2	54,8	12,1	8,1	78,9	8,0
G3	6,2	50,2	48,0	9,3	9,7	72,2	8,5

Tabela 5. 8: Parâmetros de Intensidades experimentais (Ω_2) e (Ω_4) dos complexos $Y(\text{DPP})_3:\text{Eu}(\%)$

amostra	$\Omega_2/10^{-20}\text{cm}^2$	$\Omega_4/10^{-20}\text{cm}^2$
A1	0,66	0,38
A2	0,77	0,43
A3	1,37	0,20
A4	1,48	0,27
A5	1,48	0,22
C1	1,40	0,47
C2	1,52	0,45
C3	1,61	0,46
G1	1,79	0,57
G2	1,79	0,57
G3	1,57	0,68

5.1.5.4. Espectros de excitação e emissão dos complexos $Y(\text{BPP})_3:\text{Eu}(\%)$

Os espectros de excitação dos compostos obtidos com o ligante benzil(fenil)fosfinato (figura 5.39) apresentam uma banda larga e intensa com máximo em 271nm, que é atribuída a absorção do ligante, e as transições características do íon Eu^{3+} que já foram atribuídas nos espectros de excitação dos difenilfosfinatos. A banda característica da absorção do ligante benzil(fenil)fosfinato assemelha-se à do difenilfosfinato, visto que estes ligantes diferem apenas em um

grupo CH₂ entre o anel e o átomo de fósforo, não há deslocamentos significativos na intensidade máxima de absorção.

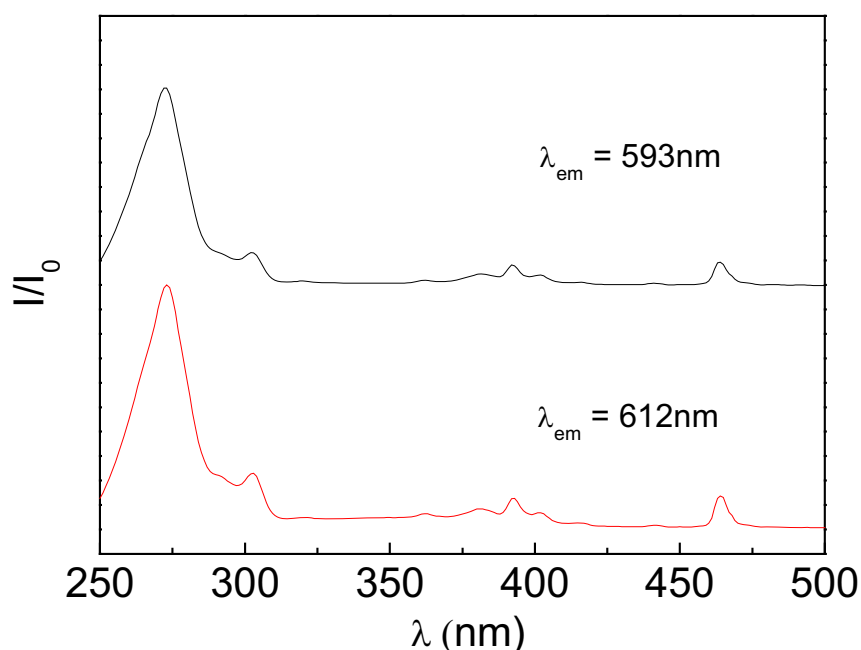


Figura 5. 39: Espectros de excitação do Y(BPP)₃:Eu1% obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples.

A figura 5.40 apresenta o espectro de emissão do Y(BPP)₃:Eu1% obtido com λ_{exc} fixo em 273nm. Observam-se bandas em 580, 592, 611, 655 e 706nm que são atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é permitida apenas nos grupos de baixa simetria, a presença da banda correspondente a esta transição nos espectros de emissão do Y(BPP)₃:Eu(%) indica a presença de sítio de simetria sem centro de inversão. A transição entre dois níveis de $J=0$, não deve apresentar nenhum desdobramento devido ao efeito do campo cristalino. Qualquer assimetria no contorno desta banda é atribuída à presença de mais de um sítio de emissão do Eu³⁺.

Quando o espectro de emissão das amostras com 1 e 10% de Eu é obtido com λ_{exc} fixo em 271nm, nota-se que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é mais intensa, esse comportamento indica que sítios sem centro de inversão são favorecidos. O mesmo comportamento é observado quando o λ_{exc} é fixado em 392 e 464nm.

As intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ estão apresentadas na tabela 5.9. Comparando estes valores aos obtidos para os difenilfosfinatos com 1 e 10% de európio, pode-se inferir que a emissão de sítios não centrossimétricos são favorecidos nos benzil(fenil)fosfinatos. Com base nestes resultados é possível afirmar que a estrutura do ligante favorece a formação de sítios não centrossimétricos nestes compostos.

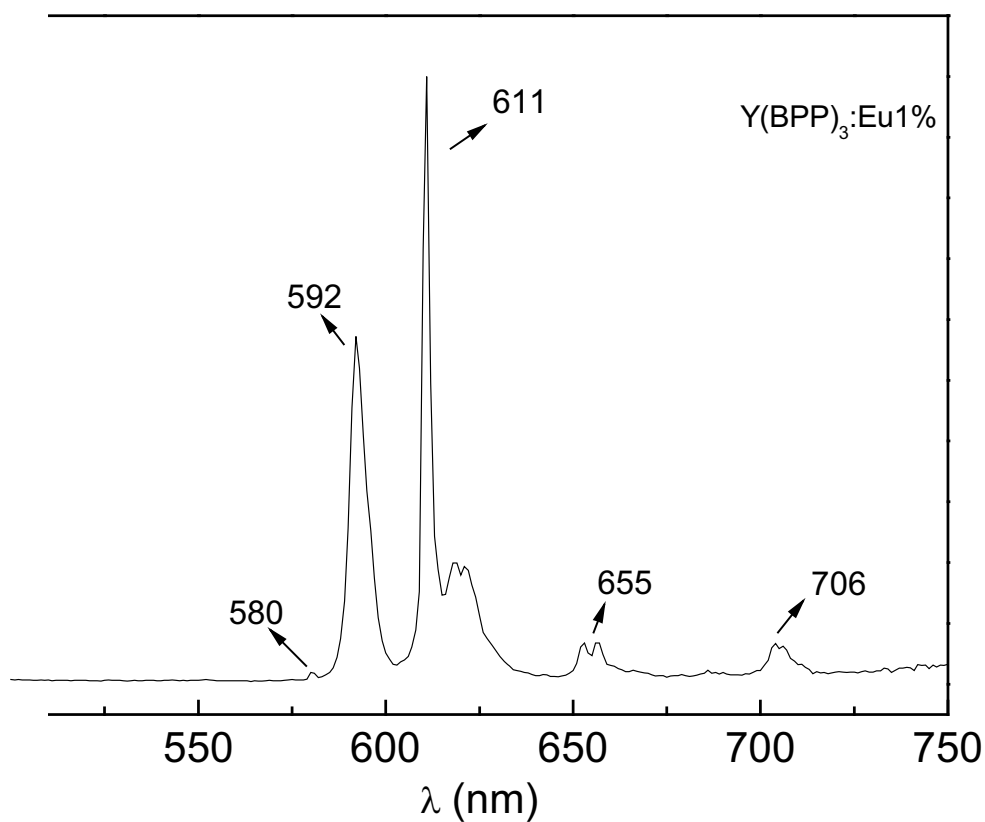


Figura 5. 40: Espectro de emissão do Y(BPP)₃:Eu1% obtidos via síntese hidrotérmica a 180°C/24h, em ampola simples, $\lambda_{em} = 273\text{nm}$.

Tabela 5. 9: Intensidade relativa das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dos complexos $Y(BPP)_3:Eu(\%)$

$\lambda_{exc}(nm)$	Intensidade relativa 0-2/0-1	
	$Y(BPP)_3:Eu1\%$	$Y(BPP)_3:Eu10\%$
271	1,50	1,63
392	1,59	1,59
464	1,15	1,48

5.1.5.5. Espectros de excitação e emissão dos complexos $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$

Os espectros de excitação dos compostos obtidos com o ligante H_2PMPP apresentam uma banda larga e intensa em 281nm, que é atribuída a absorção do ligante (figuras 5.41 e 5.42). O deslocamento do máximo de absorção destes compostos em relação aos difenilfosfinatos e aos benzil(fenil)fosfinatos deve-se a estrutura do ligante. Em 392 e 464nm observa-se a presença de bandas características das transições eletrônicas do íon Eu^{3+} que já foram atribuídas nos espectros de excitação dos difenilfosfinatos.

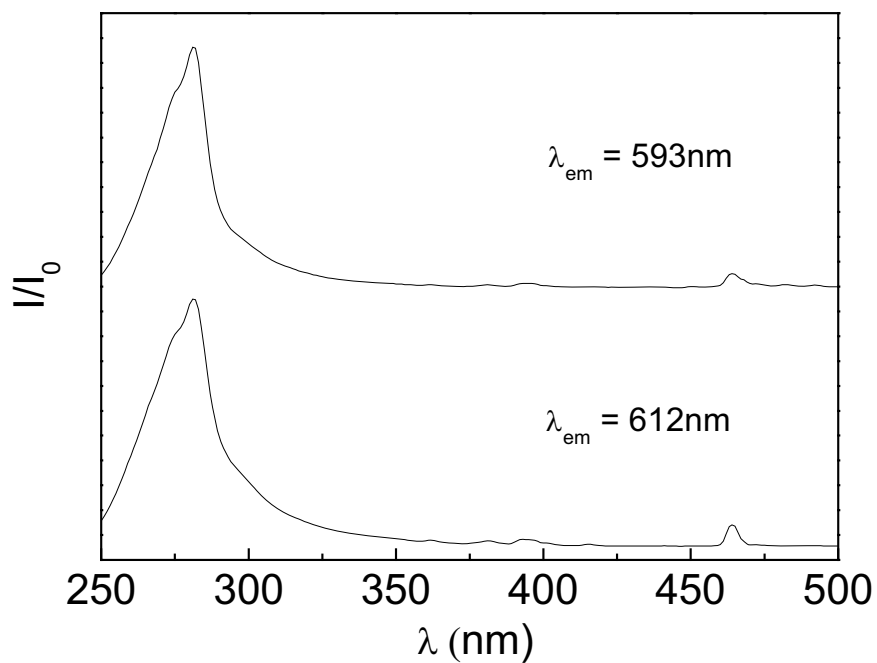


Figura 5. 41: Espectro de excitação do $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples.

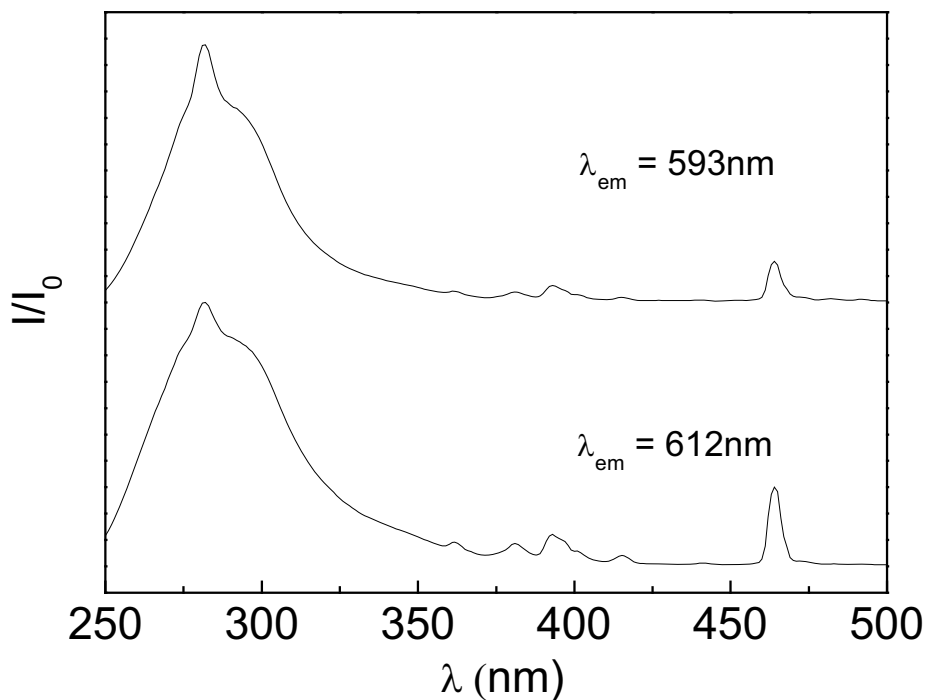


Figura 5. 42: Espectro de excitação do $Y_2(PMPP)_3:Eu10\%$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples.

O espectro de emissão do composto $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$ (figura 5.43) foi obtido fixando-se λ_{exc} em 282, 392 e 464nm. Estes assemelham-se aos dos benzil(fenil)fosfinatos de ítrio dopados com Eu^{3+} . Através das intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ verifica-se que sítios sem centro de simetria são favorecidos (tabela 5.10). Este fato é confirmado pela presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ evidenciada por um único pico em 580nm, indicando a presença de um sítio de simetria sem centro de inversão. O mesmo comportamento é observado para o complexo $Y_2(PMPP)_3:Eu10\%$.

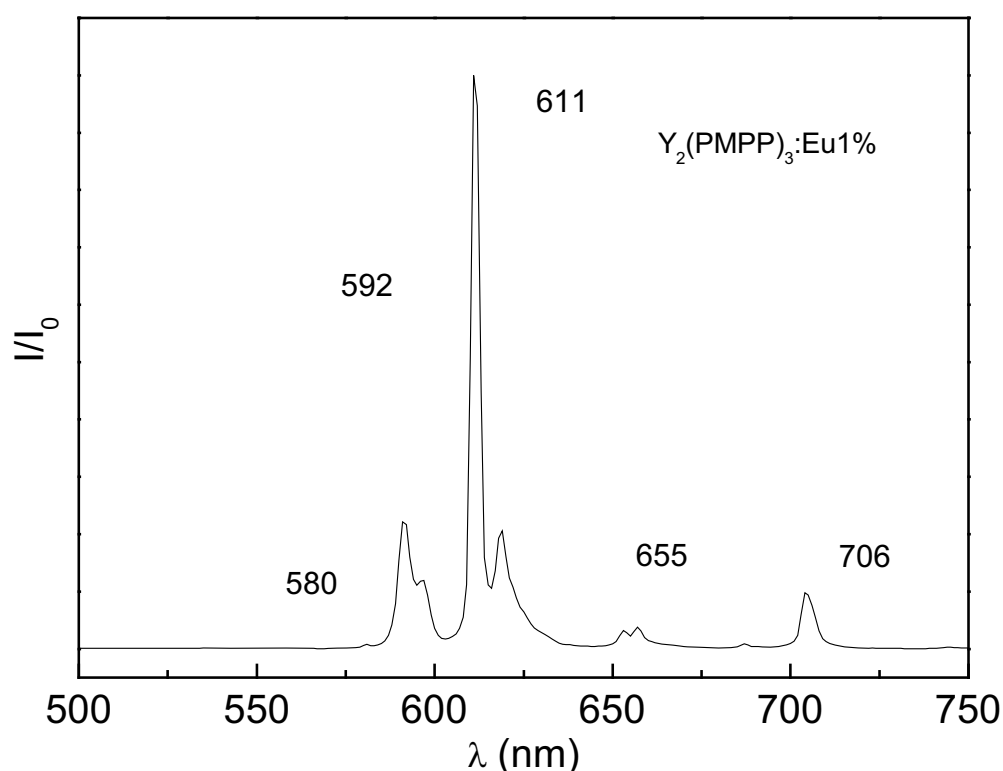


Figura 5. 43: Espectro de emissão do $Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples, $\lambda_{exc} = 282nm$.

Tabela 5. 10: Intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dos complexos $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$

$\lambda_{exc}(nm)$	Intensidade relativa 0-2/0-1	
	$Y(PMPP)_3:Eu1\%$	$Y(PMPP)_3:Eu10\%$
282	3,33	3,10
392	4,43	3,04
464	4,99	3,61

5.1.5.6. Curvas de decaimento de estado excitado dos complexos $Y(BPP)_3:Eu(\%)$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$

As curvas de decaimento de emissão medidas para os compostos $Y(BPP)_3:Eu(\%)$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$ (figuras 5.40 e 5.41) apresentam cinética de 1ª ordem. Este comportamento indica a presença de apenas um centro luminescente. Os valores de tempo de vida de emissão destes compostos são apresentados na tabela 5.11 e estão próximos aos de alguns complexos de Eu(III) com ligantes organofosforados citados na literatura (tabela 5.13) (KANG, et al., 2005). Os altos valores de tempo de vida de decaimento de emissão corroboram com a presença de estrutura polimérica presente nestes compostos.

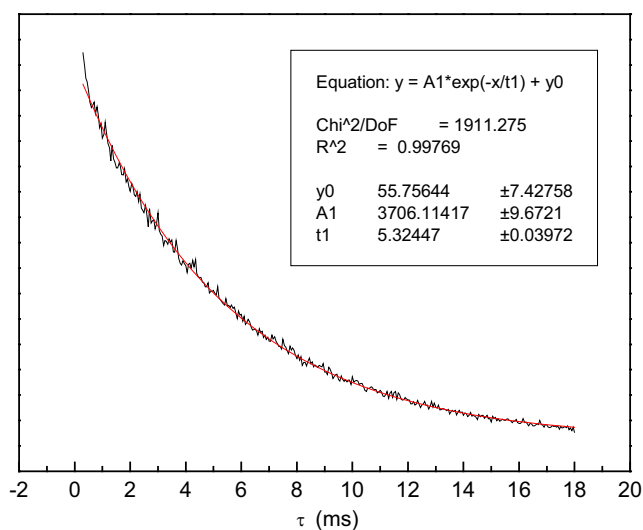


Figura 5. 44: Curva de decaimento de emissão do $Y(BPP)_3:Eu1\%$. $\lambda_{exc} = 273nm$ e $\lambda_{em} = 592nm$.

λ_{em}

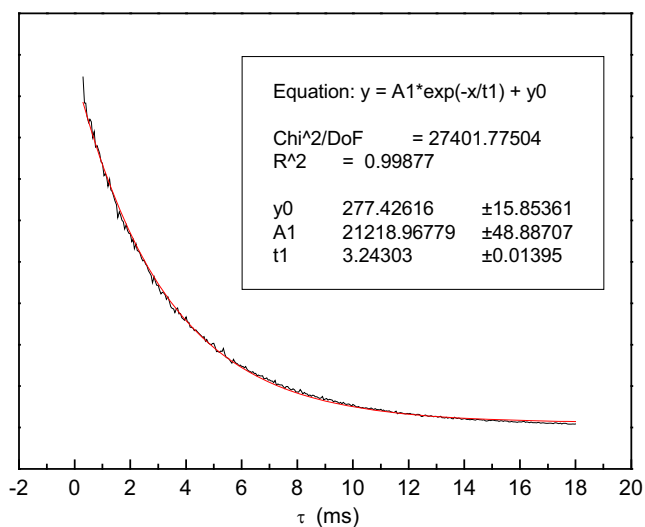


Figura 5. 45: Curva de decaimento de emissão do $Y_2(\text{PMPP})_3:\text{Eu}10\%$ $\lambda_{\text{exc}} = 282\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 592\text{nm}$.

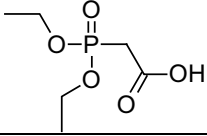
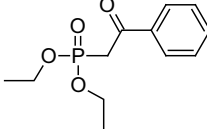
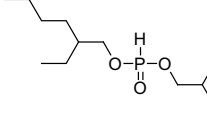
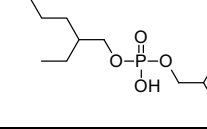
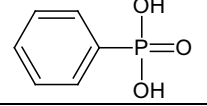
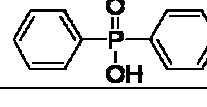
Tabela 5. 11: Valores de tempo de vida de emissão do Eu^{3+} nos complexos $Y(\text{BPP})_3:\text{Eu}(\%)$

Composto	Tempo de vida (ms)					
	273	392		464		
	592	611	592	611	592	611
$Y(\text{BPP})_3:\text{Eu}1\%$	5,3	4,0				
$Y(\text{BPP})_3:\text{Eu}10\%$	5,6	5,4	5,5	5,2		4,9

Tabela 5. 12: Valores de tempo de vida de emissão do Eu^{3+} nos complexos $Y_2(\text{PMPP})_3:\text{Eu}(\%)$

Composto	Tempo de vida (ms)					
	282	392		464		
	592	611	592	611	592	611
$Y_2(\text{PMPP})_3:\text{Eu}1\%$	3,7	3,2		2,4	3,1	3,2
$Y_2(\text{PMPP})_3:\text{Eu}10\%$	3,2	3,2	2,9	2,7	3,1	2,9

Tabela 5. 13: Valores de tempo de vida de emissão (τ) de alguns complexos de Eu(III) e Tb(III) com ligantes organofosforados citados na literatura

Estrutura do ligante	Composto	τ (ms)	Ref.
	Eu[(EtO) ₂ P(O)CH ₂ COOH] ₃	0,6	(LIS, PISKULA, HNATEJKO, 2008)
	Eu(DEPP) ₃	1,2	(HANATEJKO, PAWLICKI, MEINRATH, 2008)
	Eu(EHEP) ₃	3,9 e 3,7	KANG, et al., 2005
	Tb(EHEP) ₃	4,4 e 4,2	
	Eu(DEHP) ₃	4,9 e 5,5	
	Tb(DEHP) ₃	4,3 e 7,1	
	Eu(PPA) ₃	0,6	(HANATEJKO, ELBANOWSKI, 2004)
	Tb(PPA) ₃	1,0	
	Eu(DPP) ₃	4,8	SCARPARI, 2001
	Tb(DPP) ₃	13	

5.1.5.7. Eficiência quântica (ϕ) e parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4) dos complexos Y(BPP)₃:Eu(%) e Y₂(PMPP)₃:Eu(%)

A tabela 5.15 apresenta os valores dos parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4) calculados para os compostos Y(BPP)₃:Eu(%) e Y₂(PMPP)₃:Eu(%). Estes valores aumentam na seguinte ordem entre os sistemas estudados:



Os valores de Ω_2 e de Ω_4 indicam que há diminuição da simetria com o aumento da cadeia do ligante, estes resultados confirmam a existência de sítios de baixa simetria observados nos espectros de emissão, valores de intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e valores de tempo de vida de emissão.

Tabela 5. 14: Coeficiente de emissão espontânea (A_{0j}), eficiência quântica (ϕ) e tempo de vida radiativo (τ_{rad}) dos complexos $Y(BPP)_3:Eu(\%)$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$

Composto	τ_{exp}/ms	A_{01}/s^{-1}	A_{02}/s^{-1}	A_{03}/s^{-1}	A_{04}/s^{-1}	$\phi(\%)$	τ_{rad}/ms
$Y(BPP)_3:Eu1\%$	4,0	50,4	78,2	9,2	9,1	59	6,8
$Y(BPP)_3:Eu10\%$	5,4	50,4	85,7	10	8,4	83	6,5
$Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$	3,2	50,7	161,2	12	20	78	4,1
$Y_2(PMPP)_3:Eu10\%$	3,2	50,4	162,5	11	22	79	4,1

Tabela 5. 15: Parâmetros de Intensidades experimentais (Ω_2) e (Ω_4) dos complexos $Y(BPP)_3:Eu(\%)$ e $Y_2(PMPP)_3:Eu(\%)$

Composto	$\Omega_2/10^{-20}cm^2$	$\Omega_4/10^{-20}cm^2$
$Y(BPP)_3:Eu1\%$	2,54	0,64
$Y(BPP)_3:Eu10\%$	2,79	0,58
$Y_2(PMPP)_3:Eu1\%$	5,24	1,38
$Y_2(PMPP)_3:Eu10\%$	5,31	1,51

5.1.5.8. Espectros de excitação e emissão dos complexos $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$

Para a obtenção dos espectros de excitação dos complexos $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$ fixou-se o em 543nm que corresponde a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} e em 592 e 611nm que correspondem respectivamente as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} .

Observaram-se duas bandas largas e intensas, a de maior intensidade em 273nm é atribuída a absorção do ligante e a banda em 313nm é atribuída a transição eletrônica 4f 5d do íon Ce^{3+} . Foram observadas ainda, em menor intensidade, as transições em 377 atribuída ao íon Tb^{3+} e em 392 e 464nm referentes ao íon Eu^{3+} . Os espectros de excitação dos demais compostos da série quaternária apresentam o mesmo comportamento (figura 5.46).

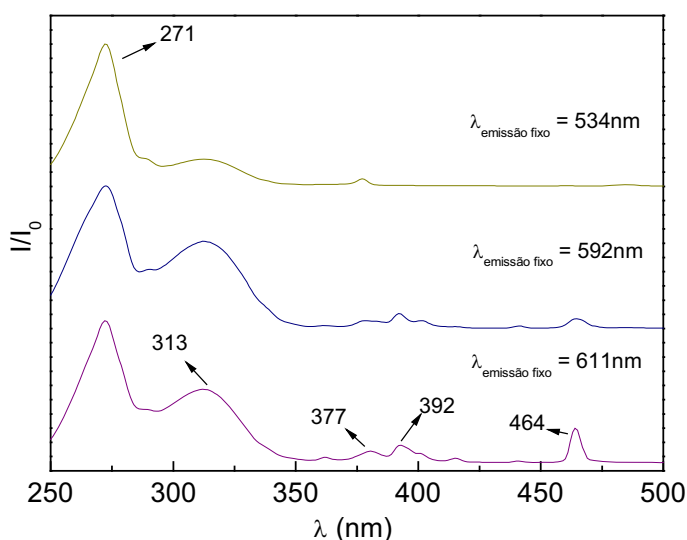


Figura 5. 46: Espectro de excitação do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu10\%Tb5\%$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ\text{C}/24\text{h}$, em ampola simples.

Os espectros de emissão da série quaternária dos compostos de ítrio apresentam emissões características do íon Tb^{3+} em 490 e 543nm que são

respectivamente referentes às transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, e emissões atribuídas ao íon Eu^{3+} em 594, 613, 655 e 706nm que correspondem às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, onde $J = 1, 2, 3$ e 4 . A tabela 5.16 apresenta as porcentagens em mol dos íons ativadores nos compostos quaternários. Analogamente aos compostos de lantânio estudados por Abreu (2008), quando os espectros de emissão são obtidos fixando-se o $\lambda_{\text{exc.}}$ em 271nm (figura 5.47), as transições características dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} variam em função da concentração dos íons ativadores Tb^{3+} e Eu^{3+} . Aumentando-se a concentração de Ce^{3+} verifica-se que tanto as transições do Tb^{3+} quanto do Eu^{3+} são favorecidas (compostos Q4 e Q5) e mais intensas do que nos compostos com 1% de Ce^{3+} (compostos Q1, Q2 e Q3). Esse comportamento pode indicar que processos de transferência de energia do Ce^{3+} para os íons ativadores Tb^{3+} e Eu^{3+} são favorecidos com o aumento da concentração de Ce^{3+} .

Tabela 5. 16: Porcentagens em mol dos íons ativadores nos complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{CeEuTb}(\%)$

Composto	% Ce^{3+}	% Eu^{3+}	% Tb^{3+}
Q1	1	5	10
Q2	1	7,5	7,5
Q3	1	10	5
Q4	10	5	10
Q5	10	10	5

Quando os espectros de emissão foram obtidos fixando-se o $\lambda_{\text{exc.}}$ em 313nm (figura 5.49), que é a banda referente a transição eletrônica do Ce^{3+} , observou-se um comportamento semelhante ao obtido quando o comprimento de onda de excitação é fixado na banda de absorção do ligante (271nm).

Para os compostos em matriz de lantânio com 5 e 10% de íon Tb^{3+} , a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ é mais intensa em relação às transições do íon Eu^{3+} . Na matriz de ítrio esse comportamento foi observado somente para as amostras

com 10% de Tb^{3+} (compostos Q1 e Q4). Esse comportamento pode indicar que com o aumento da concentração de Ce^{3+} há uma maior probabilidade de transferência de energia do Ce^{3+} para o Tb^{3+} (figura 5.52).

Para os espectros obtidos com $\lambda_{exc.}$ fixo em 377nm (figura 5.49), verificou-se que a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em 540nm característica do íon Tb^{3+} é mais intensa, exceto para a amostra com 5 e 10% de Tb^{3+} e Eu^{3+} respectivamente (composto Q3). Já quando a excitação é feita através do íon Eu^{3+} (figuras 5.50 e 5.51) nota-se apenas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1-4$) características do íon Eu^{3+} . Fixando-se $\lambda_{exc.}$ em 392nm os sítios não centrossimétricos são favorecidos, o mesmo comportamento é observado para os compostos análogos de lantânio.

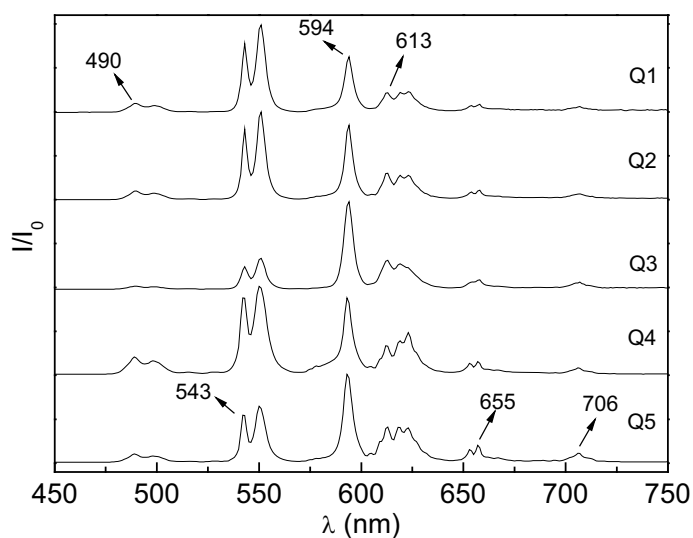


Figura 5. 47: Espectro de emissão do $Y(DPP)_3: CeEuTb(\%)$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 271nm$.

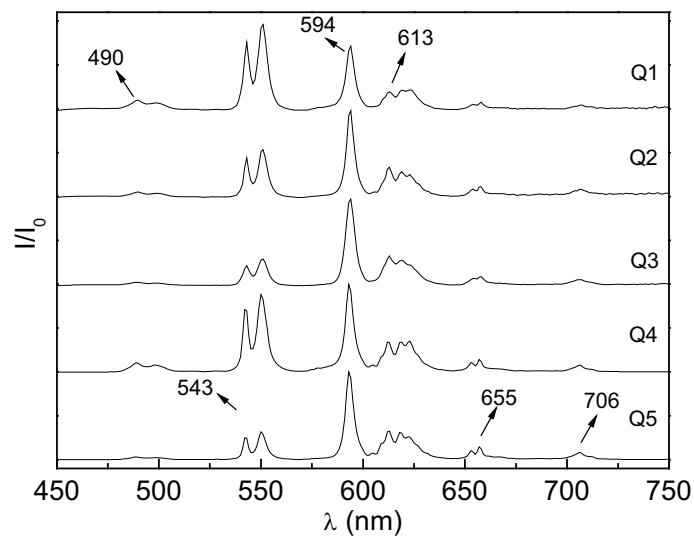


Figura 5. 48: Espectro de emissão do $Y(DPP)_3: CeEuTb(\%)$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 313nm$.

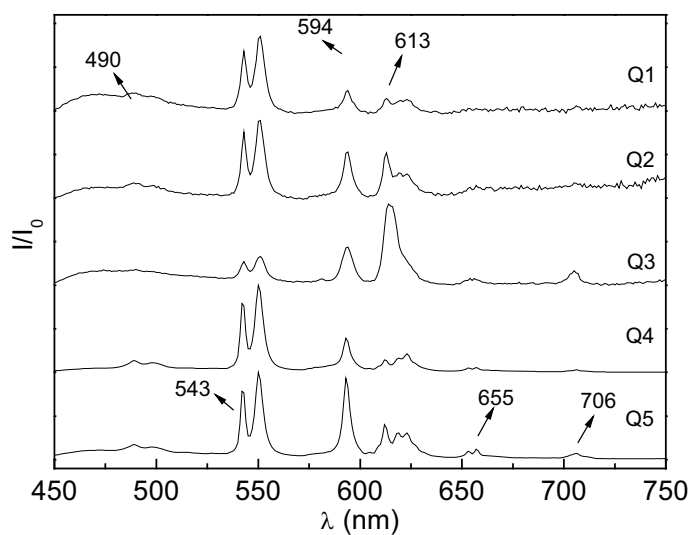


Figura 5. 49: Espectro de emissão do $Y(DPP)_3: CeEuTb(\%)$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 377nm$.

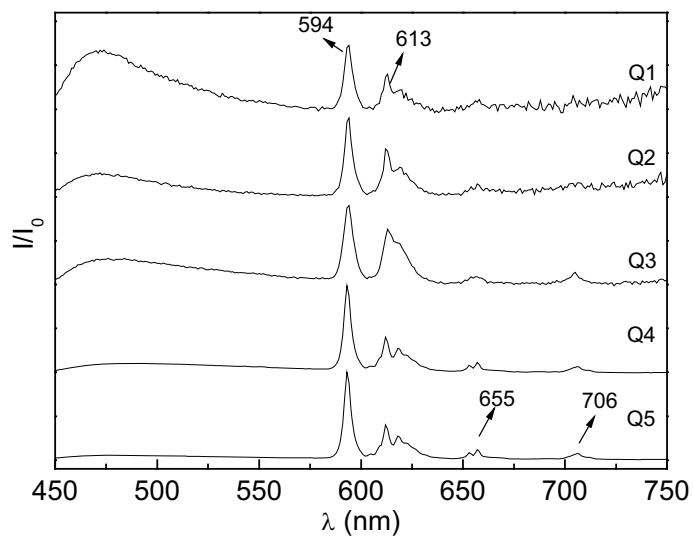


Figura 5. 50: Espectro de emissão do $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 392nm$.

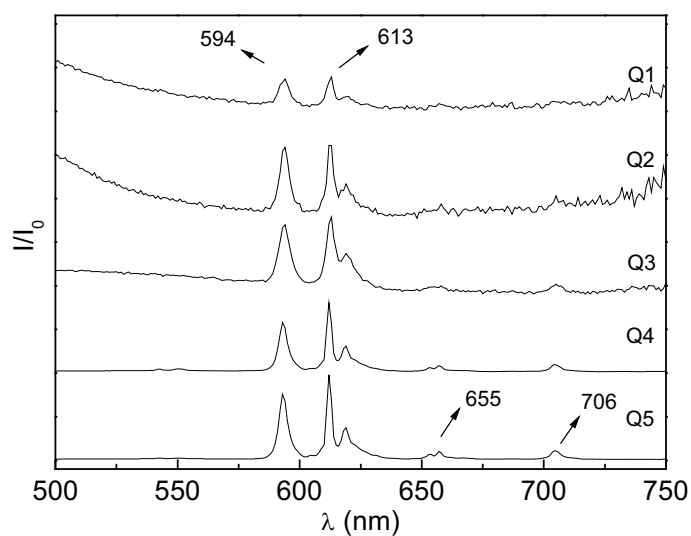


Figura 5. 51: Espectro de emissão do $Y(DPP)_3:CeEuTb(\%)$ obtidos via síntese hidrotérmica a $180^\circ C/24h$, em ampola simples. $\lambda_{exc} = 464nm$.

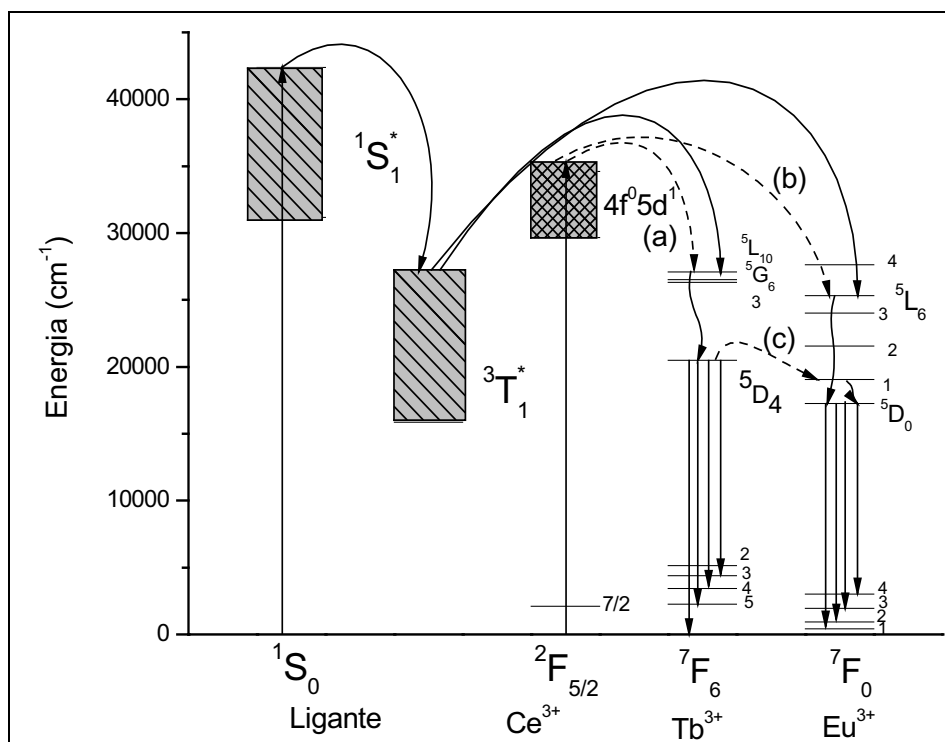


Figura 5. 52: Diagrama Esquemático dos níveis de energia do ligante e dos íons Ce^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} do complexo $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{CeEuTb}(\%)$. As setas pontilhadas são para destacar a transferência de energia (a), (b) e (c); (a) Transferência de energia do Ce(III) para o Tb(III); (b) Transferência de energia do Ce(III) para o Eu(III); (c) Transferência de energia do Tb(III) para o Eu(III) (ABREU, 2008).

5.1.5.9. Curvas de decaimento de emissão de Eu^{3+} e Tb^{3+} dos complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{CeEuTb}(\%)$

Como algumas curvas de decaimento de emissão medidas dos complexos da série $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{CeEuTb}(\%)$ apresentaram duas regiões distintas e com valores de tempo de vida de decaimento específicos (tabela 5.17 e 5.18) a cinética destas curvas pode ter a contribuição de dois centros luminescentes distintos. As figuras 5.53 a 5.56 apresentam curvas típicas de decaimento de estado excitado para a série.

Estas variações podem ser interpretadas como resultado da contribuição de dois ou mais sítios de simetria, onde valores de tempo de vida mais altos

podem ser atribuídos a sítios que apresentam maior simetria, enquanto que os menores valores estão associados a sítios de simetria mais baixas.

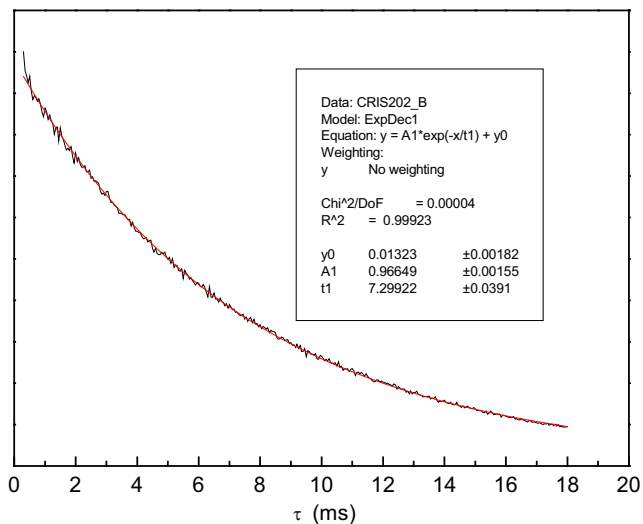


Figura 5. 53: Curva de decaimento de emissão do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb1\%$
 $\lambda_{exc} = 271nm$ e $\lambda_{em} = 592nm$.

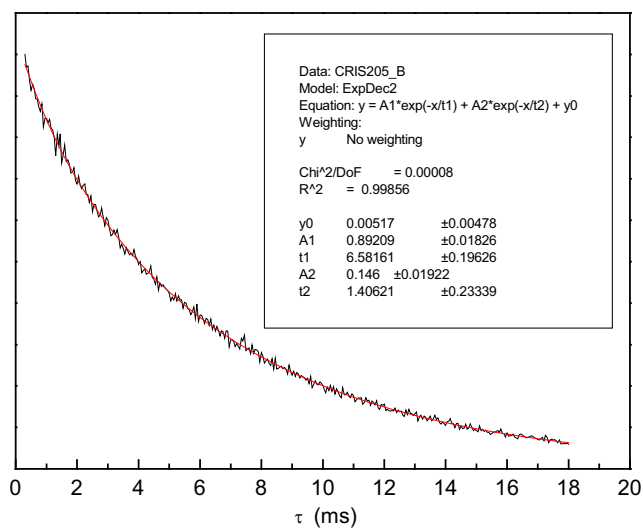


Figura 5. 54: Curva de decaimento de emissão do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb1\%$
 $\lambda_{exc} = 312nm$ e $\lambda_{em} = 592nm$.

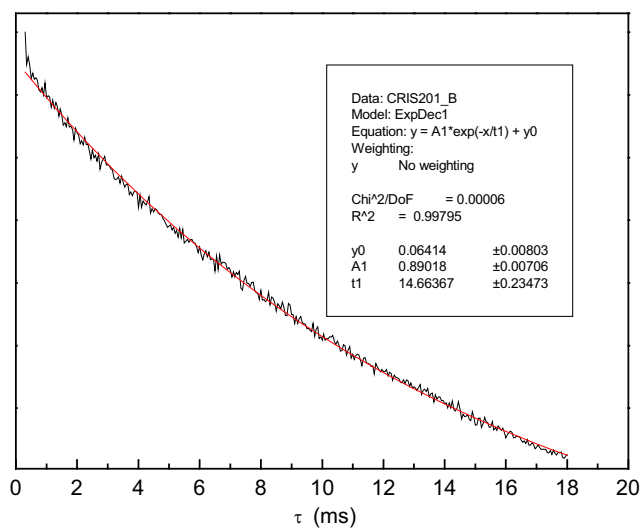


Figura 5. 55: Curva de decaimento de emissão do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb1\%$ $\lambda_{exc} = 271nm$ e $\lambda_{em} = 550nm$.

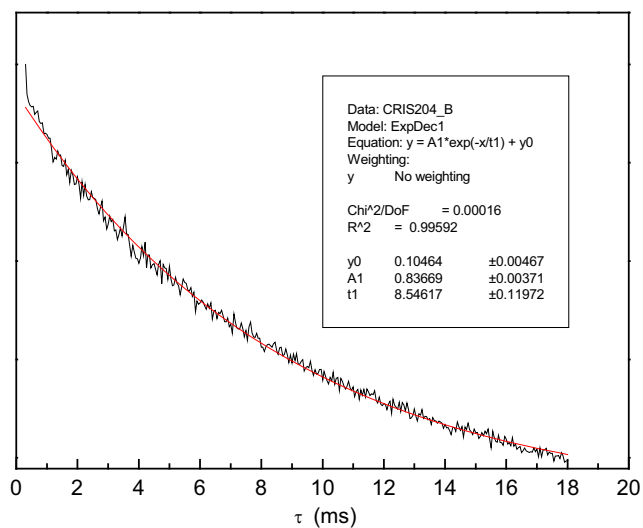


Figura 5. 56: Curva de decaimento de emissão do $Y(DPP)_3:Ce10\%Eu5\%Tb1\%$ $\lambda_{exc} = 312nm$ e $\lambda_{em} = 550nm$.

Tabela 5. 17: Tempo de vida de emissão do Eu^{3+} nos complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{CeEuTb}(\%)$

Amostra	Tempo de vida (ms)			
	$\lambda_{\text{exc}} = 271\text{nm}$		$\lambda_{\text{exc}} = 312$	
	$\lambda_{\text{em}} = 592\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 611\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 592\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 611\text{nm}$
Q1	7,3	6,3/1,1	6,6/1,4	5,7/1,2
Q2	7,6	5,9	5,8	5,3
Q3	7,2	5,4/1,0	5,6	4,8

Tabela 5. 18: Tempo de vida de emissão do Tb^{3+} nos complexos $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{CeEuTb}(\%)$

Amostra	Tempo de vida (ms)	
	$\lambda_{\text{em}} = 550\text{nm}$	
	$\lambda_{\text{exc}} = 271\text{nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 312\text{nm}$
Q1	14,6	8,5
Q2	14,8	8,6
Q3	11,1	9,8

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conjunto de resultados obtidos para os compostos organofosforados sintetizados neste trabalho através de reação de precipitação e síntese hidrotérmica em diferentes condições, permitiram concluir que o método hidrotérmico favoreceu a formação de partículas maiores e com geometria definida.

Foi possível avaliar a influência das estruturas dos ligantes organofosforados nas propriedades estruturais e espectroscópicas dos complexos de lantanídeos, como por exemplo o favorecimento de sítios de simetria sem centro de inversão nos complexos obtidos com os ligantes benzil(fenil)fosfinatos e 1-4-(fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfinato), enquanto que nos compostos obtidos com o ligante difenilfosfinato observa-se a contribuição de dois ou mais sítios de simetria e que a emissão destes sítios são favorecidas em função da concentração do dopante e do comprimento de onda de excitação.

As emissões do íon Eu^{3+} e Tb^{3+} nos compostos da série $\text{Y}(\text{DPP})_3:\text{CeEuTb}(\%)$ aumentaram em função da concentração de Ce^{3+} , sugerindo que processos de transferência de energia do íon Ce^{3+} para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são favorecidos com aumento da concentração de Ce^{3+} .

Por fim, pode-se dizer que a escolha do método hidrotérmico para a síntese de compostos mais organizados satisfaz as expectativas, pois os compostos obtidos através de síntese hidrotérmica apresentaram maior ordem a longo alcance em relação aos compostos obtidos através de reação de precipitação. Com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, foi possível verificar a importância do método na obtenção de compostos com estrutura polimérica.

Por fim, pode-se dizer que a escolha do método hidrotérmico para a síntese de compostos mais organizados satisfaz as expectativas, pois os

compostos obtidos através de síntese hidrotérmica apresentaram maior ordem a longo alcance em relação aos compostos obtidos através de reação de precipitação. Com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, foi possível verificar a importância do método na obtenção de compostos com estrutura polimérica.

Como perspectivas futuras, sugere-se:

1. Prosseguir com o método hidrotérmico para a obtenção de complexos de íons lantanídeos com os ligantes benzil(fenil)fosfinatos e (1,4-fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfinatos).
2. Realizar análises químicas para determinação das concentrações de dopantes nos complexos estudados.
3. Resolução das estruturas destes compostos.
4. Calcular as taxas de transferência de energia.
5. Calcular os índices de cores através do diagrama de cromaticidade.

REFERÊNCIAS

- ABREU, E. M. **Estudo dos difenilfosfinatos de lantânio ativados por cério, európio e térbio emissores luminescentes multicóres**. 2008. 138 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- AZAROFF, L. V. ; BUERGUER, M. J. **The powder method in x-ray crystallography**. New York: Mc Graw-Hill, 1985.
- BRILL, A.; JAGERVEENIS, A. W. D. Quantum efficiency standard for ultraviolet and visible excitation. **J. Electrochem. Soc.**, v. 123, n. 3, p. 396-398, 1976.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and material processing**. New York: Noyes Publications and William Andrew Publishing, 2001.
- CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃**. Argonne: Argonne National Laboratory, 1977.
- DEMAS, J. N.; CROSB, G. A. Measurement of photoluminescence quantum yields – review. **J. Phys. Chem.**, v. 75, n. 8, p. 991-1024, 1971.
- DUNSTAN, P. O.; VICENTINI, G. Lanthanide (III) – diphenylphosfinates. **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 47, n. 1, p. 97-100, 1975.
- ELISEEVA, S. V.; MIRZOV, O. V.; TROYANOV, S. I.; VITUKHNOVSKY, A. G.; KUZMINA, N. P. Synthesis, characterization and luminescence properties of europium

(III) and terbium(III) complexes with 2-pyrazinecarboxylic acid crystal structure of $[\text{Eu}(\text{pyca})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. **J. Alloys Compd.**, v. 374, n. 1-2, p. 293-297, 2004.

FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B.; ABREU, E. M. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. **J. Alloys Compd.**, v. 418, n. 1-2, p. 234-237, 2006.

HNATEJKO, Z.; ELBANOWSKI, M. Complexation, luminescence and energy transfer of Ln(III) ions with phenylphosphonic acid. **J. Alloys Compd.**, v. 380, n. 1-2, p. 181-185, 2004.

HNATEJKO, Z.; LIS, S.; PAWLICKI, G.; MEINRATH, G. Lanthanide complexes with diethyl(2-oxopropyl) phosphonate and diethyl(2-oxo-2-phenylethyl) phosphonate ligands. **J. Alloys Compd.**, v. 451, p. 395-399, 2008.

HUFNER, S. **Optical spectra of transparent rare earth compounds**. London: Academic Press, 1978.

INNOCENTINI, A. P.; STUCCHI, E. B.; MASSABNI, A. M. G. Estudo de difenilfosfinato de európio (III) como material luminescente. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 19., 1996, Caxambu. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 1996.

JONES, C. J. **A química dos elementos dos blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

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

JUSTEL, T.; NIKOL, H.; RONDA, C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 37, p. 3084-3103, 1998.

KANG, J-G.; CHO, H-G.; KIM, J-G.; CHOI, K-S. Thermal and luminescent properties of polymeric acidic organophosphorus complexes of Eu(III) and Tb(III) undoped and doped with 1,10-phenanthroline. **Mater. Chem. Phys.**, v. 91, p. 172-179, 2005.

LEE, L-L.; TSAI, D-S. Ion clustering and crystallization of sol-gel-derived erbium silicate glass. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 13, n. 8, p. 615-617, 1994.

LIS, S.; PISKUŁA, Z.; HNATEJKO, Z. Spectroscopic studies of lanthanides complexes with diethyl benzylphosphonate and diethylphosphonoacetic acid. **J. Alloys Compd.**, v. 451, p. 388-394, 2008.

LIU, H-G.; LEE, Y-I.; PARK, S.; JANG, K.; KIM, S. S. Photoluminescent behaviors of several kinds of europium ternary complexes doped in PMMA. **J. Lumin.**, v. 110, n. 1-2, p. 11-16, 2004.

LUMB, M. D. **Luminescence spectroscopic**. London: Academic Press, 1978.

MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal field theory. **Chem. Phys. Lett.**, v. 87, n. 1, p. 27-29, 1982.

MELNIKOV, P.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Gadolinium diphenylphosphinate C₃₆H₃₀GdO₆P₃. In: INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**. Newton Square, 2001a. 1 CD-ROM.

MELNIKOV, P.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Lanthanum diphenylphosphinate C₃₆H₃₀LaO₆P₃. In: INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**. Newton Square, 2001b. 1 CD-ROM.

MELNIKOV, P.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Neodymium tris (diphenylphosphinate) C₃₆H₃₀NdO₆P₃. In: INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**. Newton Square, 2001c. 1 CD-ROM.

MELNIKOV, P.; STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L. Terbium diphenylphosphinate C₃₆H₃₀TbO₆P₃. In: INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**. Newton Square, 2001d. 1 CD-ROM.

MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**. New York: Reinhold, 1963.

NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1969.

NOVO, J. B. M. **Luminescência de compostos de coordenação de európio (III) com fosfinóxidos**. 1987. 139 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1987.

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 Eu (III) com fosfinóxidos. **Ecl. Quím.**, v. 13, p. 111-126, 1988.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **J. Chem. Phys.**, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.

PHAM-THI, M.; MORELL, A. Process optimization and characterization of the red no-mill phosphor $Y_2O_2S:Eu$. **J. Electrochem. Soc.**, v. 138, n. 4, p. 1100-1103, 1991.

ROSA, I. L. V. **Estudo de transferência de energia $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ em zeólitas. Propriedades luminescentes dos complexos $[Eu(phen)_2]^{3+}$ e $[Eu(bpy)_2]^{3+}$ e $[Eu(bfa)_3]$ suportadas nas zeólitas NH_4Y .** 1995. 122 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

SABBATINI, N. S.; GUARDIGLI, M.; LEHN, M. J. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coord. Chem. Rev.**, v. 123, n. 1-2, p. 201-228, 1993.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; MANET, I.; UNGARO, R.; CASNATI, A.; ZIESSEL, R.; ULRICH, G.; ASFARI, Z.; LEHN, J. M. Lanthanide complexes of encapsulating ligands: luminescent devices at the molecular level. **Pure Appl. Chem.**, v. 67, n. 1, p. 135-140, 1995.

SCARPARI, S. L. **Luminescência e aspectos estruturais de difenilfosfinatos de alguns íons lantanídeos.** 2001. 90 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

SCARPARI, S. L.; STUCCHI, E. B. Effects of dispersion by Gd^{3+} upon europium diphenylphosphinate luminescence. **J. Alloys Compd.**, v. 323-324, p. 740-742, 2001.

SERRA, O. A.; NASSAR, E. J.; ZANIQUELLI, M. E. D.; ROSA, I. L. V. Organic complexes of Eu^{3+} supported in functionalized silica gel: highly luminescent material. **J. Alloys Compd.**, v. 207-208, p. 454-456, 1994.

SILVA, R. M. S.; BURROW, R. A. Análise estrutural de um polímero de coordenação de zinco com ligante benzil(fenil)fosfinato. In: REUNIAO ANNUAL DA SOCIEDADE

BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30., 2007, Águas de Lindóia. **Abstracts...** São Paulo, SBQ, 2007.

SILVA, R. M. S.; BURROW, R. A. High dimension coordination polymers containing the (1,4-phenylyl)undimethylene)is(phenylphosphinate) ligand. In: BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 14th, 2008; LATIN AMERICAN MEETING ON BIOLOGICAL INORGANIC CHEMISTRY, 1st, 2008, Foz do Iguaçu. **Abstracts...** [S. l.; s.n.], 2008.

SINHA, S. P. **Europium**. New York: Springer-Verlag, 1976.

SIQUEIRA, M. R.; TONETTO, T. C.; RIZZATTI, M. R.; LANG, S.; ELLENA, J.; BURROW, R. A. The role of solvent in coordination polymers: the structures of catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] and catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂]. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 9, p. 537-540, 2006.

STUCCHI, E. B.; SCARPARI, S. L.; SANTOS, M. A. C. dos; LEITE, S. R. A. Preparation, characterization and spectroscopy of the europium diphenylphosphinate complex. **J. Alloys Compd.**, v. 275-277, p. 89-62, 1998.

THOMPSON, L. C. Complexes. In: GSCHNEIDER, K. A. Jr.; EYRING, L. (Ed.). **Handbook of physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam: Elsevier, 1984. v. 3, p. 209.

VAVILOV, S. I. The fluorescence efficiency oh dye solutions. **Z. Physik**, v. 22, p. 266-272, 1924.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. **J. Chem. Phys.**, v. 10, p. 214-217, 1942.

WRIGHTON, M.; GINLEY, D.; MORSE, D. L. A. Technique for determination of absolute emission quantum yields of powdered samples. **J. Phys. Chem.**, v. 78, n. 22, p. 2229-2233, 1974.

YATSIMIRSKI, K. B.; DAVIDENKO, H. K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. **Coord. Chem. Rev.**, v. 27, n. 3, p. 223-273, 1979.

APÊNDICE A

Tabela: Distâncias interplanares $d(\text{Å})$ e intensidades relativas $I/I_{100\%}$ dos principais picos de difração dos complexos $Y(\text{DPP})_3:\text{Eu}1\%$ obtidos por (a1) precipitação (40°C), (c1) síntese hidrotérmica $220^\circ\text{C}/24\text{h}$ e (g1) $180^\circ/24\text{h}$.

a1			c1			g1		
2θ	$d(\text{Å})$	$I/I_{100\%}$	2θ	$d(\text{Å})$	$I/I_{100\%}$	2θ	$d(\text{Å})$	$I/I_{100\%}$
7,35	12,02	100	7,35	12,02	100	7,35	12,02	100
17,85	4,96	21	17,85	4,96	19	17,85	4,96	19
19,45	4,56	36	19,45	4,56	41	19,45	4,56	32
19,5	4,55	55	19,5	4,55	59	19,5	4,55	47
19,55	4,54	53	19,55	4,54	53	19,55	4,54	62
20,7	4,29	55	20,7	4,29	40	20,7	4,29	37
27,5	3,24	15	27,5	3,24	12	27,5	3,24	9
28,55	3,12	25	28,55	3,12	22	28,55	3,12	13
32,2	2,78	11	32,2	2,78	9	32,2	2,78	8
32,25	2,77	14	32,25	2,77	10	32,25	2,77	6
32,3	2,77	12	32,3	2,77	8	32,3	2,77	9
32,35	2,76	15	32,35	2,76	7	32,35	2,76	6
32,4	2,76	15	32,4	2,76	7	32,4	2,76	3
32,45	2,76	11	32,45	2,76	7	32,45	2,76	6
33,15	2,70	10	33,15	2,70	6	33,15	2,70	6
34,75	2,58	12	34,75	2,58	7	34,75	2,58	10
37,4	2,40	12	37,4	2,40	6	37,4	2,40	9
39,5	2,28	12	39,5	2,28	5	39,5	2,28	8
40,95	2,20	10	40,95	2,20	6	40,95	2,20	9
42,4	2,13	8	42,4	2,13	7	42,4	2,13	7
47,05	1,93	13	47,05	1,93	5	47,05	1,93	9
47,45	1,91	10	47,45	1,91	5	47,45	1,91	9
47,6	1,91	10	47,6	1,91	4	47,6	1,91	10