

Propriedades luminescentes do polioxometalato $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ sob excitação de radiação ultravioleta e raios X.

Higor Henrique de Souza Oliveira^{1,2} (PG), Marco Aurélio Cebim¹ (PQ), Marian Rosaly Davolos¹ (PQ)*

¹ UNESP - Instituto de Química - Laboratório de Materiais Luminescentes, Araraquara-SP, CEP 14.800-900, Brasil.

² IFSP - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Matão-SP, CEP 15.990-040, Brasil.

* davolos@iq.unesp.br

Palavras Chave: Polioxometalatos, Európio, Luminescência, Cintiladores.

Introdução

Polioxometalatos de íons lantanídeos (LnPOM) constituem uma classe de materiais multifuncionais com propriedades elétricas, ópticas e magnéticas únicas de grande interesse tecnológico¹. Dentre as possíveis aplicações desses compostos, pode-se citar sua utilização como cintiladores, materiais capazes de converter eficientemente radiações ionizantes em luz visível. Dentre os LnPOM, o sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, decatungstoeuropato de sódio, apresenta elevados valores de eficiência quântica de luminescência sob excitação por radiação ultravioleta (UV)² e os elementos európio e tungstênio possuem elevados números atômicos e consequentemente, elevados coeficientes de atenuação de massa de raios X, indicando que este material pode ser promissor na conversão raios X \rightarrow luz visível. Nesse contexto, este trabalho tem por objetivo estudar as propriedades luminescentes do LnPOM $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sob excitação de radiação UV e raios X, avaliando sua potencialidade na aplicação como material cintilador.

Resultados e Discussão

O sólido decatungstoeuropato de sódio foi preparado pela dissolução do sal tungstato de sódio em água, seguida do ajuste de pH com ácido acético e adição gota-a-gota de solução de cloreto de európio, de acordo com procedimento descrito na literatura³. Medidas de análise térmica, difração de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho evidenciam a obtenção do sólido de interesse, $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Na espectroscopia de fotoluminescência, os espectros de excitação ($\lambda_{em} = 596$ e 622 nm) apresentam uma banda larga e intensa observada abaixo de 350 nm, atribuída à transferência de carga do ligante para os metais $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ (TCLM). Já as bandas observadas na região entre 350 e 475 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais f-f do íon Eu^{3+} . Nos espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 275$ e 394 nm), são observadas as transições características do íon Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ mais intensa que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ evidencia que o ambiente químico local ao redor dos íons Eu^{3+} é de alta simetria. A intensidade de emissão em função do tempo de exposição à radiação UV foi monitorada durante 4 horas e permanece

praticamente constante durante este intervalo, independente do mecanismo de excitação, seja via TCLM (275 nm) ou diretamente nos níveis intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} (394 nm). O perfil espectral de emissão do sólido quando excitado por raios X é o mesmo observado nas medidas de fotoluminescência. No entanto, a intensidade de emissão diminui em função do tempo de exposição aos raios X, atingindo 65% da intensidade inicial após 8 horas de exposição. A incidência de raios X no material provavelmente gera defeitos que contribuem para a supressão da luminescência. No entanto, após um período de 12 horas sem exposição, observa-se que a intensidade de emissão volta a aumentar indicando que o processo que acarreta na supressão da luminescência é reversível. Medidas de luminescência com excitação UV alternadas entre intervalos de exposição aos raios X evidenciam que a diminuição de intensidade decorrente da incidência de raios X está relacionada principalmente à menor eficiência do processo de TCLM, provavelmente devido à criação de defeitos eletrônicos nos grupos $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$.

Conclusões

O composto $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ apresenta propriedades espectroscópicas interessantes, tais como emissão intensa sobre excitação por radiação X ou UV. Particularmente sob excitação de raios X, a intensidade de emissão diminui em função do tempo de exposição, provavelmente devido à criação de defeitos eletrônicos gerados pela radiação de alta energia, possibilitando a aplicação deste material como dosímetro de raios X.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro, ao IQ-UNESP pela infraestrutura e ao IFSP pelo incentivo à capacitação docente.

¹ Fan, D. W.; Hao, J. C.; Wei, Q. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **2012**, *22*, 301-306.

² Ito, T.; Yamase, T. *Journal of Alloys and Compounds*. **2006**, *408-412*, 813-815.

³ Peacock, R. D.; Weakley, T. J. R. *Journal of the Chemical Society A*. **1971**, *1*, 1836-1839.