

INFLUÊNCIA DOS ESTADOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA NA LUMINESCÊNCIA DO ÍON Eu(III) EM COMPLEXOS CONTENDO ÂNIONS NCS⁻ COORDENADOS: UMA ABORDAGEM TEÓRICO-EXPERIMENTAL

Wagner M. Faustino(PG)^{1*}, Oscar L. Malta(PQ)¹, Ercules E. S. Teotonio(PQ)², Hermi F. de Brito(PQ)², Alfredo M. Simas(PQ)¹ e Gilberto F. de Sá(PQ)¹

1. Dep. de Química Fundamental CCEN – UFPE, Recife-PE; 2. Departamento de Química Fundamental, IQ-USP-SP

Palavras Chave: Lantanídeos, Tiocianato, Estados de Transferência de Carga

Introdução

Dentre os íons lantanídeos trivalentes, o Eu(III) tem sido o mais estudado, graças às suas propriedades fotoluminescentes muito especiais. Entretanto, a configuração 4f⁶ confere a este íon a propriedade de ser, dentre os íons Ln(III), o que apresenta maior afinidade eletrônica e, como consequência, o que apresenta estados de transferência de carga LMCT de mais baixa energia. Em muitos casos, esses estados encontram-se na região do UV-visível, podendo atuar como canais eficientes de supressão da fotoluminescência. Isso ocorre, geralmente, em ligantes que apresentam baixas energias de ionização, como no caso do NCS⁻.

No presente trabalho, os complexos Ln(NCS)₃phen₃ monohidratados (LnNCSF), e Ln(NCS)₃bipy₂ bihidratados (LnNCSB), Ln = Eu, Gd e Tb, foram estudados com ênfase no papel dos estados LMCT sobre as propriedades fotoluminescentes do íon Eu(III), investigado experimentalmente e via abordagem teórica desenvolvida recentemente.¹⁻²

Resultados e Discussão

É bem conhecido que os ligantes phen e bipy atuam como “antenas” eficientes para íons Ln(III), intensificando a fotoluminescência dos mesmos. Entretanto, os complexos EuNCSF e EuNCSB apresentaram luminescência muito fraca quando irradiados no UV (390 ou 254 nm), apesar de os estados tripleto doadores dos ligantes phen e bipy coordenados estarem em boa condição de ressonância com os estados receptores ⁵D₁ e ⁵D₀ (emissor) do íon Eu(III), verificado a partir dos complexos de Gd(III), que não apresenta emissão no visível. Ao contrário daqueles, os complexos TbNCSF e TbNCSB apresentaram luminescência bastante intensa nas mesmas condições. Este resultado sugere, no caso do Eu(III), a presença de um canal supressor da luminescência, podendo ser um estado de transferência de carga SCN⁻→Eu(III). Essa hipótese pôde ser comprovada com base na comparação entre a eficiência quântica de luminescência (η) dos complexos contendo os íons

NCS⁻ com outros similares contendo, ao invés deste último, o NO₃⁻, em função de temperatura (figura 1).

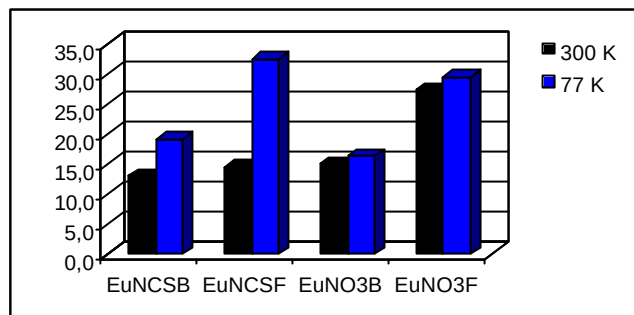


Figura 1. Dependência da eficiência quântica (%) dos complexos EuNCSF e EuNCSB com a temperatura em comparação com os complexos [Eu(bipy)₂(NO₃)₃] e [Eu(phen)₂(NO₃)₃].

Dado que a supressão via estados LMCT é termicamente induzida, fica caracterizada a supressão via os estados de transferência de carga SCN⁻→Eu(III). Esse processo de supressão também pôde ser caracterizado mediante tratamento teórico.² Os resultados são mostrados na tabela 1.

Tabela 1: taxas de transferência de energia envolvendo estados LMCT e eficiência quântica para os complexos do íon Eu(III) com ligantes tiocianatos.

		EuNCSF		EuNCSB	
Temperatura (K)		300	77	300	77
Taxa s (s ⁻¹)	S ₀ → LMCT	0	0	0	0
	T → LMCT	1.11 x10 ⁵	3.00 x10 ¹	3.36 x10 ⁴	2.28
	⁵ D ₁ → LMCT	1.30 x10 ⁵	7.91 x10 ⁻⁹	4.03 x10 ⁴	0
	⁵ D ₀ → LMCT	866.2	0	301.8	0
η _{calc} (%)		18.2	32.5	12.7	14.5
η _{exp} (%)		19.2	32.4	13.0	14.6

Conclusões

Processos de supressão da luminescência mediados por estados de transferência de carga SCN⁻→Eu(III) foram, experimentalmente e teoricamente, caracterizados em complexos do íon Eu(III) contendo NCS⁻ coordenados.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, IMMC E RENAMI

¹ W. M. Faustino, O. L. Malta and G. F. de Sá, J. Chem. Phys. 2005, 122, 054109.

² Wagner M. Faustino, “ Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos”, Tese de Doutorado, UFPE, 2005.