

Investigação do efeito da concentração do íon emissor na intensidade de luminescência de complexos heterobimetálicos de $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$

Flávia Cagnin (PG)*, Marian Rosaly Davolos (PQ)

*flaviacg@iq.unesp.br

Unesp– Univ. Estadual Paulista, Campus de Araraquara, Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Materiais Luminescentes, Araraquara – SP.

Palavras Chave: Transferência de energia, lantanídeos trivalentes, complexos, espectroscopia, XEOL

Introdução

Os processos de transferência de energia não-radiativa desempenham um papel muito importante no estudo de compostos com lantanídeos trivalentes (Ln^{3+})¹. Um dos mecanismos mais importantes envolve a excitação dos ligantes até o nível singlete mais energético (S_1), cruzamento inter-sistema para o tripleto excitado (T_1) e transferência de energia para o íon Ln^{3+} que emite de acordo com suas características². Existem vários processos de transferência de energia não-radiativa que suprimem a luminescência. Em compostos de coordenação os mais comuns são o decaimento multi-fônon, transferência de energia intramolecular quando o estado tripleto do ligante está abaixo (em energia) do nível emissor do íon Ln^{3+} ³. Existe ainda, o processo de supressão de luminescência devido a concentração do íon emissor, pela aproximação dos centros luminescentes favorecendo o processo de relaxação cruzada. Neste trabalho são investigadas propriedades luminescentes com excitação UV ou raios X de complexos mistos de Eu^{3+} e Gd^{3+} em diferentes proporções com o ligante ácido tiofeno-2-carboxílico.

Resultados e Discussão

Foram preparados complexos heterobimetálicos com o ligante ácido tiofeno-2-carboxílico na razão M/L de 1/8 variando-se a proporção em mol de Eu^{3+} e Gd^{3+} , sendo 50% Gd^{3+} /50% Eu^{3+} (1), 75% Gd^{3+} /25% Eu^{3+} (2), 90% Gd^{3+} /10% Eu^{3+} (3). Os complexos foram caracterizados pelas espectroscopias vibracional na região do infravermelho (FT-IR), fotoluminescência (PLS) à temperatura ambiente e em temperatura de nitrogênio líquido e luminescência com excitação por raios X (XEOL)⁴. Os resultados obtidos por FT-IR, indicam que os metais se coordenam ao ligante pelo mesmo ponto de coordenação, devido à grande semelhança entre os espectros e sugere que a coordenação se dá pelo grupo carboxilato. A partir da espectroscopia de fotoluminescência, tanto à temperatura ambiente como à baixa, observa-se que a proporção de 75% Gd^{3+} /25% Eu^{3+} é a de melhor eficiência, pois nas mesmas condições (considerando-se o mesmo tamanho das partículas) foram obtidos espectros de emissão com maior intensidade. A partir dos espectros de emissão dos complexos, foram calculados os parâmetros de intensidade. O maior valor do parâmetro Ω_2 do complexo (1), quando comparado com o complexo (3) indica maior covalência, o que pode ser explicado pela contração

lanthanídica, já que quanto maior a proporção de Gd^{3+} mais iônico é o ambiente no qual o íon Eu^{3+} está inserido. O parâmetro Ω_4 é maior para o complexo (3), o que indica que o centro emissor se aproxima de um centro com maior simetria que nos demais complexos⁵. O parâmetro R02 indica que no complexo (3) há maior efeito de mistura de J, ou seja, o íon emissor sofre maior efeito do campo cristalino quando comparado com os demais.

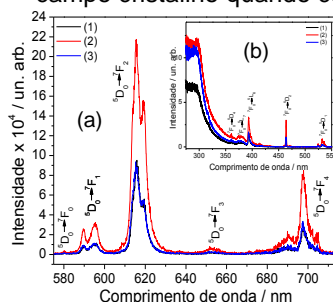
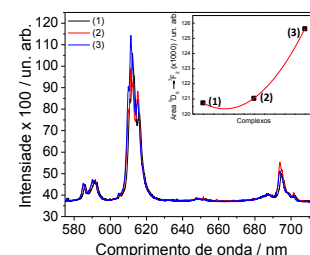


Tabela 1. Parâmetros de intensidade

	Ω_2	Ω_4	R02
(1)	11,09	6,80	06.10^{-3}
(2)	10,04	6,85	26.10^{-3}
(3)	10,64	7,12	10.10^{-2}

Figura 1. (a) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 394\text{nm}$) e (b) excitação ($\lambda_{\text{em}} = 615\text{nm}$) dos complexos

Nos espectros de XEOL observa-se que o complexo (3) apresenta a maior intensidade de cintilação. Contribuem para isto o número atômico maior do Gd^{3+} e a borda de absorção dos raios X deste íon, dentre outros fatores.

Figura 2. (a) Espectros de emissão e (b) intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ integrada

Conclusões

Os espectros vibracionais sugerem que independente da proporção $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ a coordenação do ligante ao metal se dá de modo semelhante. Os resultados de PLS e XEOL indicam maior intensidade de emissão de compostos com diferentes proporções o que sugere que o mecanismo de transferência de energia é diferente quando há a excitação utilizando radiações UV-Vis ou ionizantes.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelos auxílios concedidos e ao CNPq pela bolsa de FC.

¹ Malta, O.L. Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4770–4776.

² Xu, H., Huang, W. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 217 (2011) 213–218.

³ Faustino, W.M., Malta, O.L., de Sá, G.F. Chemical Physics Letters 429 (2006) 595–599.

⁴ Cebim, M. A. et al. Quim. Nova, Vol. 34, No. 6, 1057–1062, 2011

⁵ Ferreira, R. A. S. et al. Journal of Luminescence, 121(2006) 561–567.