

LUMINESCÊNCIA DE COMPOSTOS DE Eu(III) E HEXAMETILFOSFORAMIDA COMO LIGANTE

Sidney José Lima RIBEIRO*
Ana Maria Galindo MASSABNI*
Gerson Antonio SANTARINI**

RESUMO: Neste trabalho são obtidos experimentalmente os tempos de vida (τ) do estado excitado 5D_0 do Európio (III), bem como as intensidades relativas $\eta_{2,1}$ das transições radiativas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2, {}^7F_1$ em vários compostos de coordenação contendo hexametilfosforamida (hmpa) como ligante (L) de fórmulas gerais EuL_3X_3 ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NCS}^-$), $\text{EuL}_2\text{X}'_3$ ($\text{X}' = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-$) e $\text{EuL}_6\text{X}''_3$ ($\text{X}'' = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-$). Verifica-se que ânions com estrutura vibracional mais complexa, mesmo não estando coordenados, favorecem a redução de τ que é da ordem de milissegundos. Por outro lado, a presença de ânions mais polarizáveis favorecem a redução em τ e um aumento em $\eta_{2,1}$, entretanto nenhuma correlação boa foi encontrada entre esses dois parâmetros.

UNITERMOS: Európio; espectroscopia; luminescência; hexametilfosforamida.

INTRODUÇÃO

A síntese e caracterização de compostos de coordenação de elementos lantanídeos (Ln) tendo principalmente fosfinóxidos como ligantes têm-se configurado numa das linhas de pesquisa mais antigas do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química de Araraquara. Atualmente estão sendo realizados estudos mais detalhados, no tocante à espectroscopia eletrônica, que possam contribuir para o entendimento da interação metal-ligante em tais compostos.

* Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química-UNESP — 14800 — Araraquara-SP.

** Departamento de Física e Ciência dos Materiais — Instituto de Física e Química-USP — 13560 — São Carlos-SP.

A luminescência, fenômeno bem conhecido em complexos de Eu(III), tem sido investigada principalmente quanto à intensidade de emissão (a) e propriedades de relaxação de estados excitados (b).

(a) O cálculo das intensidades absolutas para transições luminescentes em compostos sólidos não é um problema fácil de se resolver, mas apesar disso, pode-se trabalhar com medidas relativas.

Embora as transições eletrônicas entre níveis de energia de uma configuração de um dado íon Ln(III) apresentem caráter multipolar (dipolo magnético + dipolo elétrico), as probabilidades de transição de dipolo magnético são menores que aquelas de dipolo elétrico. No Eu(III), cuja configuração eletrônica é $[Xe]4f^6$, as transições luminescentes ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($J=0,1,2$) ocorrem na região de 586-620nm. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ apresenta caráter puramente de dipolo magnético e as demais, caráter de dipolo elétrico. Em particular, a transição ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$, que obedece também às regras de seleção para transições quadrupolares, apresenta maior sensibilidade ao tipo de interação Ln-ligante sendo conhecida como hipersensitiva.

Como as intensidades das transições via dipolo magnético, em princípio, não devem sofrer influência do campo cristalino¹, pode-se utilizar a transição ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência e avaliar a intensidade da transição hipersensitiva através da razão entre as intensidades, tomadas como as áreas sob as curvas obtidas das bandas referentes às transições ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

(b) O processo de relaxação de estados excitados pode ser considerado como um processo cinético de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem já que a probabilidade de decaimento deve depender somente da população do estado que está sendo desativado².

Desta forma a taxa de diminuição de concentração de espécies no estado excitado por unidade de tempo pode ser escrita como:

$$-\frac{dn}{dt} = kn \quad (1)$$

onde n se refere ao número de espécies no estado excitado e k, a constante de velocidade que inclui todos os processos que devem contribuir para a relaxação, como processos radiativos (k_{RAD}), não radiativos (k_{NRAD}) e de transferência de energia (k_F). Assim $k = k_{RAD} + k_{NRAD} + k_F$.

A integração da expressão (1) fornece

$$n = n_0 e^{-kt} \quad (2)$$

onde n_0 é o número de espécies no estado excitado em $t = 0$.

A equação (2) evidencia que o decaimento evolui exponencialmente com o tempo e é válida quando o estado excitado não está sendo populado durante

o decaimento, ou seja, o número de espécies excitadas não aumenta durante a observação.

Um sistema deste tipo pode ser ilustrado utilizando-se uma amostra excitada por um pulso de radiação cuja largura temporal seja muito menor do que o tempo de vida do estado excitado. Desta maneira, pode-se com boa aproximação, admitir que a formação de espécies excitadas é completada antes que possa ocorrer um decaimento apreciável.

Um método padrão para a análise de dados cinéticos constitui-se na construção de um gráfico de $\ln n$ em função de t, que deve então ser linear com inclinação -k e coeficiente linear $\ln n_0$.

Na monitoração de sinais luminescentes, o sinal da emissão é, em geral, diretamente proporcional a n. Uma vez que a resposta do detector é diretamente proporcional à taxa de fótons que o atinge, a intensidade do sinal da emissão pode ser tomada em termos de n.

Por definição, o inverso do somatório das constantes de velocidade, que podem ser tomadas como as probabilidades de ocorrências dos processos de desativação por tempo, é definido como tempo de vida médio (τ):

$$\tau = \frac{1}{k}$$

τ representa o tempo para a população de um estado excitado decair a 1/e da população original e, não deve ser confundido com τ_0 , o tempo de vida natural ou intrínseco, que se relaciona somente com emissões radiativas. τ_0 é definido como o recíproco da probabilidade de transição definida pelo coeficiente de Einstein para emissão espontânea.

Em se tratando de compostos de coordenação luminescentes e considerando-se que o tempo de vida médio depende das probabilidades de transição, torna-se possível a correlação entre os valores τ determinados experimentalmente e os efeitos de ligantes sobre tais probabilidades, relativas ao íon emissor.

PARTE EXPERIMENTAL

Como sistema de estudo foram utilizados os complexos de Eu(III) caracterizados no estado sólido, tendo como ligante (L) a hexametilfosforamida (hmpa), de fórmulas gerais EuL_3X_3 ($X = Cl^-, NCS^-$), $EuL_4X'_3$ ($X' = ClO_4^-, NO_3^-, Br^-, NCS^-$) e $EuL_6X''_3$ ($X'' = ClO_4^-, PF_6^-$). Através de medidas de condutância dos compostos em solução de nitrometano e dados de espectroscopia no infravermelho pode-se sugerir a coordenação do ânion nas duas primeiras séries de compostos³.

Com a finalidade de se determinar os tempos de relaxação de estados fotoexcitados, utilizou-se o espectrômetro⁴ esquematizado na Fig. 1.

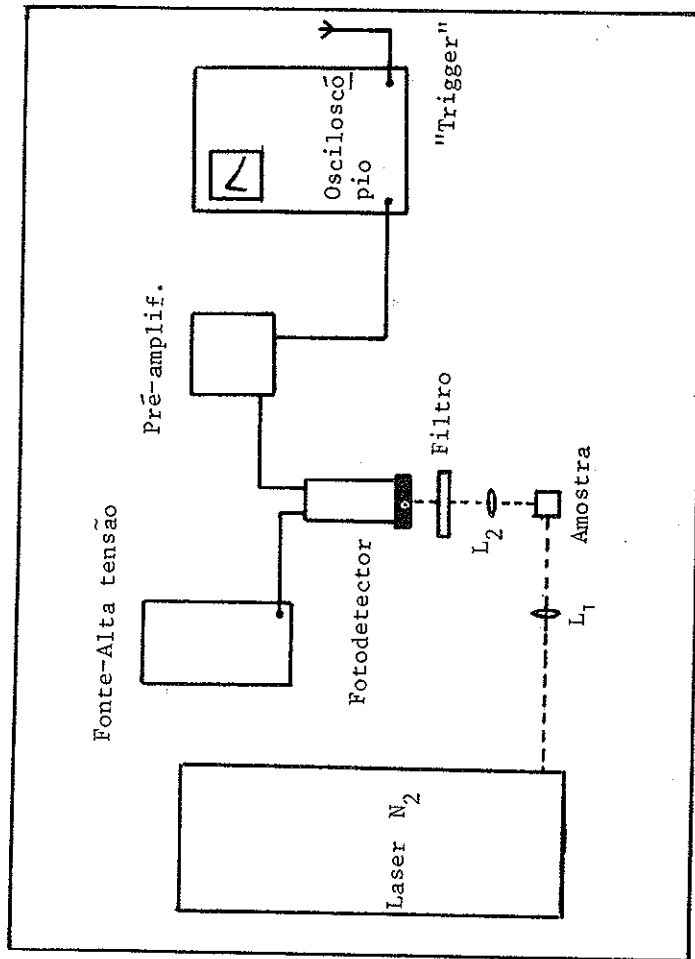


FIG. 1 — Esquema do espectrômetro para determinação de tempos de vida de estados fotoexcitados.

Como fonte de excitação utilizou-se um laser pulsado de nitrogênio ($\lambda_{exc} = 337\text{nm}$) de largura temporal de $\approx 5\text{ns}$ e energia de $0,5\text{mJ/pulso}$. No sistema de detecção, utilizou-se uma fotomultiplicadora RCA150AVP acoplada a um osciloscópio TEKTRONIX mod. 7409. Com o auxílio de câmera fotográfica ASAHI-PENTAX Spotmatic F, acoplada a uma objetiva macro TAKUMAN 1:4/50, os sinais relativos aos decaimentos de luminescência puderam ser fotografados da tela do osciloscópio e, os tempos de vida correspondentes determinados utilizando-se as equações descritas na introdução.

Os espectros de emissão foram obtidos das amostras no estado sólido, em espectrofluorímetro Perkin-Elmer MPF-44B, utilizando-se para excitação $\lambda = 393\text{nm}$ de lâmpada de xenônio de 150W .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 2 ilustra uma fotografia típica de um sinal de decaimento de luminescência.

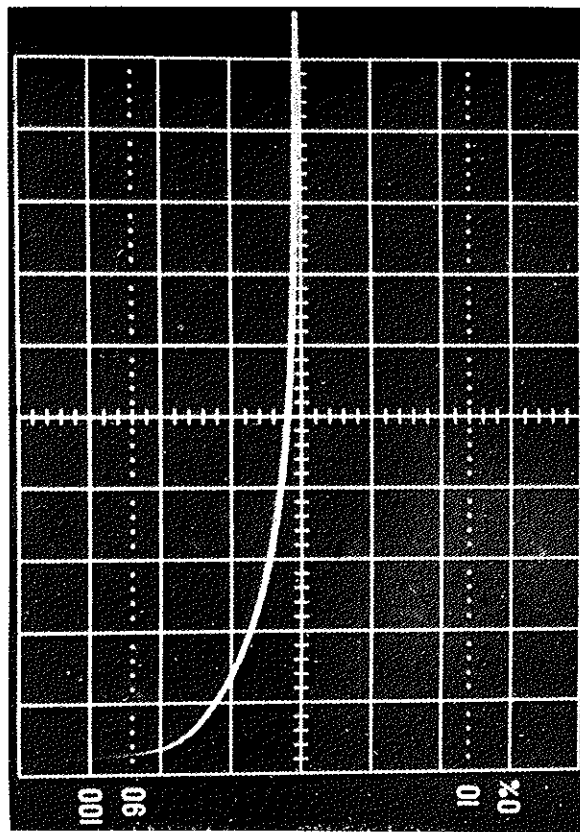


FIG. 2 — Fotografia de um sinal de luminescência
abscissa — $0,2\text{ms/divisão}$
ordenada — 5mV/divisão

Das fotos foram construídos gráficos de $\log(\text{intensidade})$ em função do tempo. Os resultados de τ foram obtidos como o negativo do recíproco da inclinação das retas. Tais resultados representam para cada composto, a média de três fotografias ressaltando-se que os pontos para os gráficos de $\log(I)$ em função de t foram obtidos das porções médias das fotos, uma vez que, somadas ao sinal de emissão dos compostos, existem no início das medidas, contribuições instrumentais⁴.

Para as medidas de intensidades relativas foram obtidos os parâmetros η_{21} definidos como a relação entre as áreas das bandas referentes às transições ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dos espectros de emissão.

As áreas foram obtidas por planimetria e os valores como a média de dez medidas efetuadas.

A Tabela 1 contém os resultados de τ e η_{21} .

TABELA 1 — Resultados para tempo de vida de estado excitado, τ , obtidos das fotos dos sinais de decaimento, e para o parâmetro de intensidade, η_{21} [Área ($^3D_0 \rightarrow ^1F_2$)/Área ($^3D_0 \rightarrow ^1F_1$)] obtidos dos espectros de emissão.

Complexos	(ms)*	η_{21}
$\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{hmpa}$	$1,60 \pm 0,10$	1,66
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{hmpa}$	$0,72 \pm 0,05$	1,67
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{hmpa}$	$1,55 \pm 0,01$	3,51
$\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{hmpa}$	$2,15 \pm 0,09$	4,81
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{hmpa}$	$0,67 \pm 0,02$	5,73
$\text{EuBr}_3 \cdot 4\text{hmpa}$	$2,53 \pm 0,20$	6,44
$\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{hmpa}$	$1,54 \pm 0,03$	4,78
$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{hmpa}$	$0,71 \pm 0,04$	2,54

* média de 3 determinações

Observa-se dos resultados de η_{21} uma variação pronunciada no grau de hipersensitividade. A razão principal para o fenômeno, além é claro de efeitos de simetria, tem sido atribuída a um aumento da densidade eletrônica ou da polarizabilidade do átomo coordenante do ligante, podendo-se em geral correlacionar intensidades de transições hipersensitivas com efeito nefelauxético, basicidade e número de ligantes coordenados³. Da Tabela 1 pode-se estabelecer uma ordem decrescente do efeito de ânions nas intensidades de transições como segue: para os compostos com relação metal:ligante igual a 1:3, $\text{NCS}^- > \text{Cl}^-$; para aqueles com relação 1:6, $\text{ClO}_4^- \approx \text{PF}_6^-$ e para aqueles com relação 1:4, $\text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{NCS}^- > \text{ClO}_4^-$.

A correlação entre os valores de τ e η_{21} parece difícil de ser obtida, uma vez que a relaxação de estados excitados possui contribuições radiativas e não radiativas.

Considerando-se somente transições radiativas, em geral se obtêm maiores probabilidades de transição, e assim menores tempos de vida através de algum

mecanismo que torne menos proibidas tais transições, como o aumento de mistura de configurações de paridade oposta provocado por efeitos de simetria ou aumento de covalência nas interações Ln(III)-ligante.

Entretanto, em se tratando de transições proibidas por Laporte em sistemas centro-simétricos e muitas vezes também proibidas por spin, tais transições radiativas possuem constantes de velocidade aproximadamente três ordens de grandeza menores que aquelas para transições não radiativas e então estas últimas devem ser predominantes nestes compostos onde o íon lantanídeo está cercado por moléculas do ligante e dos ânions, o que configura um espectro vibracional muito rico.

O fato, por exemplo, dos compostos $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{hmpa}$ e $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{hmpa}$ apresentarem praticamente os mesmos resultados em τ , não pode ser razoavelmente explicado quando não se considera uma espécie de compensação entre as velocidades dos processos de desativação, porque embora o $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{hmpa}$ possua emissão radiativa mais intensa, os decaimentos não radiativos devem ser mais importantes para o $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{hmpa}$, com maior número de moléculas do ligante e um ânion com estrutura vibracional.

Esta estrutura vibracional dos ânions deve ser também importante, por exemplo, na comparação de resultados entre $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{hmpa}$, $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{hmpa}$ e $\text{EuBr}_3 \cdot 4\text{hmpa}$ onde os tempos de vida e as intensidades de emissão radiativa aumentam nesta ordem.

O que se observa é que mesmo introduzindo essas considerações é difícil a interpretação segura dos resultados. O composto $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{hmpa}$ apresenta maior valor em τ que o $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{hmpa}$ embora apresente maior intensidade de emissão radiativa e, em princípio também maior possibilidade de dissipação de energia via processos não radiativos.

Para a maioria dos compostos deste trabalho parece haver, como mostra a Fig. 3, maiores intensidades de emissão associadas a maiores tempos de vida. Tais resultados não podem ser tomados como regra já que em outros sistemas $\text{Eu}(\text{III})$ -fosfinóxidos estudados em nosso laboratório, os resultados obtidos, onde maiores tempos de vida são associados a menores intensidades de emissão⁶, correspondem ao contrário dos resultados aqui expostos.

Este fato, a princípio contraditório, pode ser compreendido uma vez que se considere a influência dos processos não radiativos. A avaliação quantitativa de processos não radiativos, pode ser obtida somente através do estudo dos efeitos da variação de temperatura nos tempos de vida observados.

Como o processo de relaxação deve estar sendo comandado por decaimentos não radiativos, a variação nas intensidades (probabilidades) de transições hipersensitivas parece não contribuir significativamente para a constante de velocidade do processo geral de decaimento observado. Além disso, observa-se também

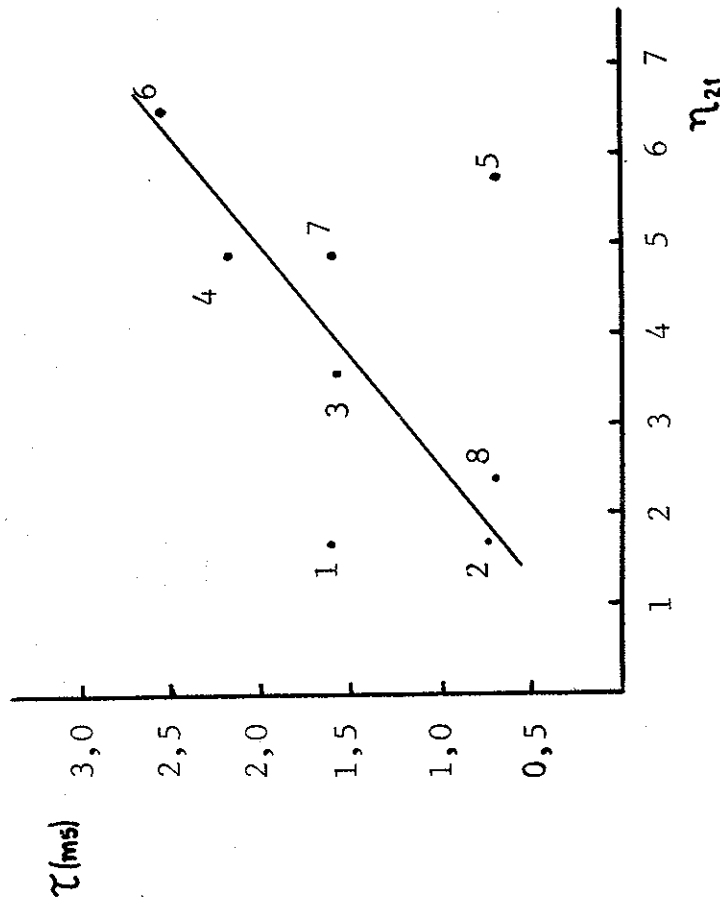


FIG. 3 — Gráfico de tempo de vida de estado excitado, τ , em função da intensidade relativa de emissão, η_{21} [$\text{Área}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/\text{Área}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$].
 compostos: 1. Eu(PF₆)₃. 6hmpa; 2. Eu(ClO₄)₃. 6hmpa; 3. Eu(ClO₄)₃. 4hmpa;
 4. Eu(NCS)₃. 4hmpa; 5. Eu(NO₃)₃. 4hmpa; 6. EuBr₃. 4hmpa;
 7. Eu(NCS)₃. 3hmpa; 8. EuCl₃. 3hmpa.

qualitativamente uma variação nos decaimentos não radiativos mesmo em sistemas com ânions não coordenados. Tanto o comportamento aqui exposto como em outro trabalho⁶ torna-se compreensível já que em sistemas complexos como os estudados é difícil isolar o principal efeito que atua sobre a hipersensitividade.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem ao Laboratório de Bioquímica do Instituto de Química da UNICAMP, pela permissão na utilização de seu espectrofotômetro e ao Laboratório de Laser do Departamento de Física — USP — S. Carlos, pela permissão na utilização do espectrômetro utilizado para a determinação dos tempos de relaxação.

S. J. L. R. agradece à FAPESP e à CAPES pelas bolsas concedidas.

RIBEIRO, S.J.L. *et alii* — Luminescence of Eu (III) compounds with Hexamethylphosphoramide as ligand. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 11/12:25-33, 1986/87.

ABSTRACT: The 5D_0 excited state lifetime (τ) and the relative intensities (η_{21}) from the radiative transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 7F_1 of europium in Eu(hmpa)_nX₃ (hmpa = hexamethylphosphoramide; n = 3,4,5, X = monovalent anion) were obtained. The τ values were of the order of ms, and they were smaller for the complexes containing anions with complex vibrational structures, even when such anions were not coordinated to the metal. The presence of polarisable anions in the above complexes also favoured τ reductions, but in this case, the relative intensities η_{21} increased. A correlation between the parameters τ and η_{21} was attempted.

KEY-WORDS: Europium; spectroscopy; luminescence; hexamethylphosphoramide.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PORCHER, P. & CARO, P. — *J. Chem. Phys.*, 68, 4176 (1978).
2. DEMAS, J.N. — *Excited State Lifetime Measurements*, Academic Press, New York, 1983.
3. RIBEIRO, S.J.L. — *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química — UNESP — Araraquara, 1987 e referências contidas.
4. SANTARINE, G.A. — *Tese de Doutorado*, Instituto de Física e Química — São Carlos, 1987.
5. SEMINARA, A. & MUSUNMECL, A. — *Inorg. Chim. Acta*, 95, 291 (1984).
6. NOVO, J.B.M. — *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química — UNESP — Araraquara, 1987.

Recebido para publicação em 10.06.87.