

COORDENAÇÃO LOCAL DO Eu(III) EM HÍBRIDOS ORGÂNICOS/INORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ BRANCA

Luís D. Carlos*, **Rute A. Sá Ferreira**

Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal

Verónica de Zéa Bermudez

Depto. de Química, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Quinta de Prados, Apartado 202, 5001 Vila Real Codex, Portugal

Luciano A. Bueno, Celso Molina, Younes Messaddeq e Sidney J. L. Ribeiro*

Instituto de Química, UNESP, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP

Recebido em 9/2/00; aceite em 22/11/00

Eu(III) LOCAL COORDINATION IN WHITE LIGHT EMITTERS ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS. Eu³⁺ luminescence and EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) results are presented for organic-inorganic hybrid gel hosts composed of a siliceous network to which small chains of oxyethylene units are covalently grafted by means of urea bridges. Coordination numbers for Eu³⁺ ions range from 12.8 to 9.7 with increasing Eu³⁺ concentration while the Eu³⁺-first neighbours mean distance is found to be constant at 2.48-2.49 Å in the same concentration range. Emission spectra display a broad band in the green/blue spectral region superposed to narrow lines appearing in the yellow/red region in such a way that for the eyes emission appears white. The broad band is assigned to intrinsic NH groups emission and also to electron-hole recombination in the nanosized siliceous domains. The narrow lines are assigned to intra-4f⁶, ⁵D₀→⁷F₀₋₄ Eu³⁺ transitions and from the energy position of the ⁷F₀₋₄ levels a mean distance could be calculated for the Eu³⁺-first neighbours. The calculated results are in good agreement with the experimental ones obtained from EXAFS analysis.

Keywords: organic-inorganic hybrids; luminescence; EXAFS.

INTRODUÇÃO

Filmes finos condutores iônicos envolvendo polímeros de elevado peso molecular, essencialmente o poli(óxido) de etileno, POE, e o poli(óxido) de propileno, POP, e vários sais (nomeadamente sais de lítio), i. e., electrólitos poliméricos, têm sido alvo de um considerável interesse nas últimas duas décadas fundamentalmente devido às suas potenciais aplicações numa grande variedade de dispositivos electroquímicos e electrocrómicos como, por exemplo, baterias recarregáveis de alta densidade energética, membranas para células de combustível, condutores prótonicos etc¹⁻⁴.

Mais recentemente, as características luminescentes resultantes da encapsulação de sais de lantanídeos em POE e POP⁵⁻¹¹, combinadas com as vantagens associadas ao processamento de filmes poliméricos condutores luminescentes de espessura variável e de grande superfície, potenciou a possibilidade de novas aplicações tecnológicas para estes materiais¹¹. Para além deste aspecto, esta encapsulação vem na linha das novas tendências de desenvolvimento de materiais luminescentes em que se procura sintetizar estruturas protectoras ligantes supramoleculares (cineticamente inertes), e.g. ligantes macrocíclicos como os "cyclams", os éteres croa e os criptandos, como sítios de coordenação eficiente para os cátions lantanídeos^{12,13}. Esta coordenação envolve geralmente o denominado *feito antena*, e.g. absorção da luz ultravioleta incidente pelos ligandos, transferência eficiente de energia para o centro luminescente e a subsequente emissão.

Apesar das potencialidades apresentadas pelos electrólitos poliméricos incorporando lantanídeos, a sua grande tendência para cristalizar (o que reduz substancialmente a sua qualidade óptica), bem como o seu carácter fortemente higroscópico (o que favorece a diminuição da luminescência devido ao aumento das emissões não radiativas via interacção ião-osciladores

OH) têm dificultado o seu desenvolvimento tecnológico. Uma das possibilidades recentemente desenvolvida que permite reduzir a cristalinidade destes materiais, bem como o sua elevada higroscopicidade, é a síntese via sol-gel de polímeros similares baseados em materiais híbridos orgânicos/inorgânicos¹⁴⁻²¹.

A relevância da via sol-gel na síntese de uma nova classe de híbridos modificados por sais de európio e baseados num esqueleto silicioso covalentemente ligado, através de pontes de ureia, a cadeias de POE de baixo peso molecular foi recentemente mostrada pelos nossos dois grupos¹⁴⁻²¹. Estes organossilicatos (denominados di-ureasils) são obtidos como elastómeros transparentes, essencialmente amorfos e termicamente estáveis até cerca de 200 °C. Para além do decréscimo significativo na cristalinidade e no carácter higroscópico, estes sistemas apresentam vantagens importantes relativamente aos seus análogos baseados no POE. De entre estas vantagens destaca-se o facto de estes híbridos serem emissores de luz branca à temperatura ambiente combinando a luminescência típica do ião Eu³⁺ (risca estreitas nas regiões do amarelo e vermelho do espectro visível) com uma emissão de banda larga azul-esverdeada resultante de uma convolução de emissões induzidas pelos grupos NH das pontes de ureia com recombinações electrão-lacuna que ocorrem nos nanodomínios do esqueleto silicioso da matriz híbrida^{17,19-21}. Por outro lado, estas características de emissão, em particular a sua cor predominante, variam com o aumento da concentração de európio e com a energia de excitação¹⁹⁻²¹. Todos estes aspectos demonstram o carácter inovador desta nova classe de materiais híbridos numa altura em que a investigação em torno de novos materiais emissores de luz branca estáveis e tecnologicamente competitivos é, sem dúvida, um dos grandes desafios que se colocam à comunidade científica envolvida no estudo de materiais luminescentes como o comprova o número de publicações que têm surgido nos últimos anos em revistas de grande impacto²².

O presente artigo tem por objectivo mostrar como se pode determinar algumas características da coordenação local do ião Eu³⁺ em híbridos orgânicos/inorgânicos utilizando-se a

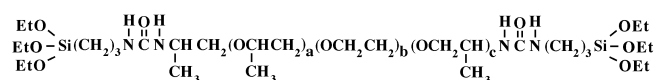
*e-mail- sidney@iq.unesp.br; e-mail- lcarlos@ideiafix.fis.ua.pt

espectroscopia de luminescência. Comparam-se os resultados calculados por luminescência com os obtidos através de medidas de absorção de raios-X, EXAFS. Por outro lado, apresenta-se em detalhe uma revisão da teoria envolvida no desenvolvimento de uma expressão que permite determinar o raio médio catião-primeiros vizinhos (válida para qualquer íon lantanídeo) com base no cálculo das energias do baricentro das linhas de emissão referentes as transições electrónicas intra-4f.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

A síntese dos geis de európio discutidos neste trabalho foi descrita em detalhe anteriormente^{14,15,17,19}. Os híbridos preparados pela via sol-gel contêm cerca de 40.5 unidades OCH_2CH_2 ligadas covalentemente a uma rede inorgânica siliciosa por meio de pontes de ureia e foram designados como di-ureasils. O segmento oxietilénico está presente na amida funcional, comercialmente designada como Jeffamine ED-2001® (Fluka Chemie AG). A ligação entre o precursor alcoxido e as cadeias poliméricas, via grupos ureia, é formada pela reacção dos grupos terminais da diamina com o grupo isocianato do precursor utilizado (3-isocianatopropiltriethoxisilano, Fluka Chemie AG) como se representa no esquema seguinte:



onde OEt representa $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $a + c = 2.5$ e $b = 40.5$.

Os di-ureasils dopados com íons Eu^{3+} , obtidos pela adição de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (Aldrich) à solução orgânica/inorgânica, são designados por $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, onde 2000 indica o peso molecular do polímero modificado - Jeffamine ED-2001® - e, portanto, também indirectamente o comprimento das cadeias poliméricas. $n=\text{O}/\text{Eu}$ representa o número de unidades monoméricas $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ por catião Eu^{3+} incorporado. Neste trabalho n varia entre 200 e 20.

Medidas espectroscópicas

EXAFS

As experiências de absorção de raios-X (EXAFS, do inglês "Extended X-ray Absorption Fine Structure") foram realizadas na estação XAFS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com o anel operando com energia de 1,37 GeV e corrente nominal de 100 mA. Os espectros foram obtidos na região da borda L_{III} do íon Eu^{3+} (6977 eV) utilizando-se dois cristais de silício, Si(111), como monocromador e câmaras de ionização contendo ar na detecção dos sinais I_0 (antes da amostra) e I (após a amostra). A espessura dos filmes monolíticos foi ajustada de forma a se obter valores razoáveis para o coeficiente de absorção μ , $\mu = \ln(I_0/I)$.

Fotoluminescência

Os espectros de luminescência foram obtidos, nos modos de excitação e de emissão, com uma resolução de 0,05 nm, no intervalo de temperaturas entre 14 K e 300K. Esta variação de temperatura foi obtida utilizando um criostato de ciclo fechado de arrefecimento a Hélio, APD Cryogenics - HC2. Como fonte de excitação utilizou-se uma lâmpada de arco de xénon de 150 W, com fonte de tensão KRATOS modelo LH151N/1S. A luminescência foi registada utilizando um monocromador 0,25 m KRATOS GM-252 e um espectrómetro 1m 1704 SPEX Czerny-Turner acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R928.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

EXAFS

A Figura 1 apresenta os espectros de absorção obtidos para as amostras com $n=200, 80, 60$ e 40 e também para o óxido de európio (Aldrich) utilizado como padrão. As oscilações observadas após o aumento abrupto no coeficiente de absorção na região da borda de absorção constituem a chamada estrutura fina dos espectros, de onde podem ser extraídas as informações estruturais para as vizinhanças do átomo que absorve. Os espectros foram normalizados para o salto no coeficiente de absorção e para a absorção atômica, obtendo-se assim as oscilações EXAFS, $\chi(k)$, onde k é o vector de onda dos fotoelectrões. A Figura 2 apresenta estes espectros. O eixo das ordenadas foi, então, transformado de energia E para vector de onda k utilizando-se a relação:

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0)} \quad (1)$$

onde m_e é a massa do electrão, h a constante de Planck, E a energia do fóton incidente e E_0 a energia de ionização do material.

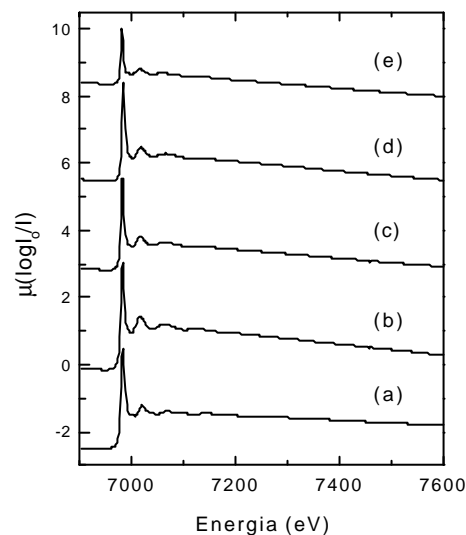


Figura 1. Espectros de absorção de raios x. (a) Eu_2O_3 , (b) $n=40$, (c) $n=60$, (d) $n=80$ e (e) $n=200$.

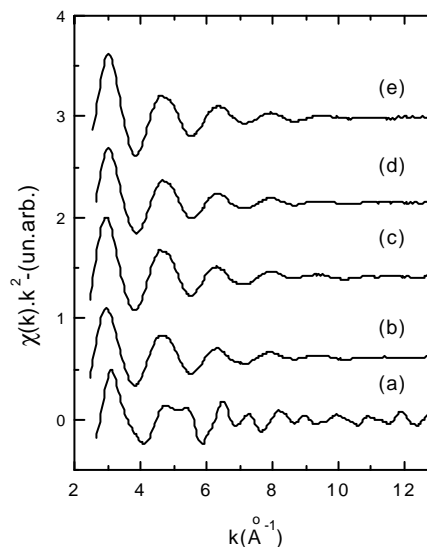


Figura 2. Espectros EXAFS [$\chi(k) \cdot k^2$]. (a) Eu_2O_3 ; (b) $n=40$; (c) $n=60$; (d) $n=80$ e (e) $n=200$.

Na aproximação de espalhamento simples e ondas planas os resultados de EXAFS podem ser descritos por²³:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} F_j(k, \pi) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda}\right) \sin[2kR_j + \phi_j(k)] \quad (2)$$

onde $F_j(k, \pi)$ é a função amplitude de espalhamento de cada um dos N_j vizinhos equivalentes localizados a uma distância média R_j do átomo que absorve, σ_j é o factor de Debye-Waller, $\lambda(k)$ o caminho livre médio dos fotoelectrões e $\phi(k)$ a função deslocamento de fase incluindo o átomo que absorve e os átomos vizinhos responsáveis pelo espalhamento dos fotoelectrões (no nosso caso európio e oxigénio, respectivamente).

A determinação dos parâmetros estruturais R , N e σ foi realizada pelo método usualmente utilizado da transformada de Fourier²³, com programas de simulação disponíveis para computadores Macintosh²⁴. Para a obtenção das transformadas de Fourier os espectros $\chi(k)$ foram multiplicados pelo factor k^2 e pela função de apodização de Kaiser no intervalo de 3 a 10 Å com $\tau=2.5$. O óxido de európio policristalino (Eu_2O_3) foi utilizado nas simulações como referência para a primeira esfera de coordenação do ião metálico (6 átomos de oxigénio a uma distância média de 2,731 Å dos átomos de európio). A Figura 3 mostra os módulos das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS. Para os híbridos estudados neste trabalho observa-se nestas chamadas pseudo curvas de distribuição radial apenas um pico relativamente intenso o que mostra que nestes sistemas só existe ordem na região dos primeiros vizinhos do ião Eu^{3+} .

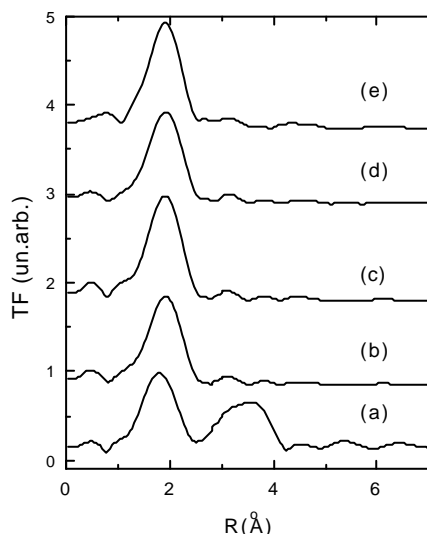


Figura 3. Módulo das Transformadas de Fourier dos espectros EXAFS. (a) Eu_2O_3 ; (b) $n=40$; (c) $n=60$; (d) $n=80$ e (e) $n=200$.

Para a obtenção de resultados quantitativos a primeira esfera de coordenação foi caracterizada pelo ajuste do espectros EXAFS filtrados (obtidos da transformada de Fourier Inversa das pseudo curvas de distribuição radial, na região do primeiro pico) com a Eq. (2). As funções de fase e amplitude necessárias para o ajuste foram obtidas a partir do espectro obtido para o composto referência (Eu_2O_3). A Figura 4 mostra os espectros filtrados e os ajustes correspondentes. A Tabela 1 indica os resultados obtidos para os parâmetros estruturais N , R e σ .

Observa-se uma diminuição no número de coordenação N com o aumento na concentração relativa de Eu^{3+} . As distâncias R (Eu-O) permanecem constantes no intervalo de concentrações estudado. Entretanto, a diminuição no factor de Debye-Waller com o aumento na concentração de Eu^{3+} reflecte a diminuição na dispersão de distâncias Eu-O.

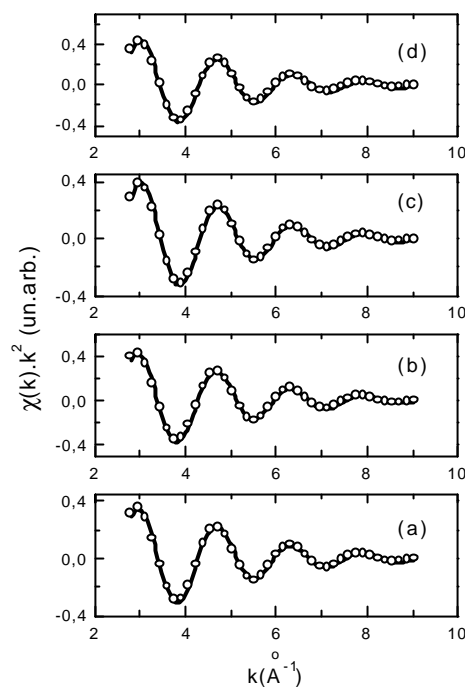


Figura 4. Espectros EXAFS filtrados (-o-) e resultados dos ajustes (--). (a) $n=40$; (b) $n=60$; (c) $n=80$ e (d) $n=200$.

Tabela 1. Valores dos parâmetros F_2 , ζ_{4f} , Δ (cm^{-1}) e \bar{R} (Å) correspondentes aos híbridos $\text{U}(2000)_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ($n=40, 60, 80, 200$). Na tabela estão também representados os resultados da simulação do espectro de EXAFS (borda L_{III} do Eu^{3+}) para alguns destes sistemas. N é o número de coordenação, R (Å) a distância média Eu-O e $\Delta\sigma^2$ (Å^2) o factor de Debye Waller.

	F_2	ζ_{4f}	R	Δ	N	R	$\Delta\sigma^2$
$n=200$	320	1285	2.4	6.3	12.8	2.48	0.0072
$n=80$	335	1300	2.4	5.3	11.2	2.48	0.0068
$n=60$	325	1289	2.4	8.6	11.8	2.48	0.0055
$n=40$	313	1282	2.4	7.0	9.7	2.49	0.0050

Fotoluminescência

A Figura 5 mostra a título de exemplo os espectros de emissão obtidos a 298K sob diferentes comprimentos de onda de excitação para o di-ureasil $\text{U}(2000)_{85}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. As linhas estreitas correspondem às transições intra- $4f^6$ entre o primeiro estado excitado, 5D_0 , e os níveis $^7F_{0-4}$ do septeto fundamental. Não se observa luminescência de estados excitados de maior energia (por exemplo 5D_1) o que indica uma relaxação não radiactiva bastante eficiente para o nível 5D_0 . A banda larga e intensa verde-azulada que se observa na Figura 5, característica dos espectros de emissão da amostra não dopada^{14,16,17,20}, é descrita como resultado de uma sobreposição singular e poucas vezes observada de emissões induzidas pelos grupos NH das pontes de ureia com recombinações electrão-lacuna que ocorrem nos nanodomínios do esqueleto silicioso da matriz híbrida^{17,19-21}. A intensidade relativa e a energia desta banda são fortemente dependentes da quantidade de triflato incorporado na matriz híbrida¹⁹ e por outro lado, quando o comprimento de onda de excitação aumenta, a intensidade desta banda aumenta relativamente às riscas do ião Eu^{3+} , observando-se simultaneamente um desvio na sua posição em direcção às regiões de menor energia do espectro.

Cálculo dos integrais radiais de Slater e do parâmetro de acoplamento spin-órbita

Como para os iões lantanídeos a interacção spin-órbita é da mesma ordem de grandeza que a interacção electrostática, os

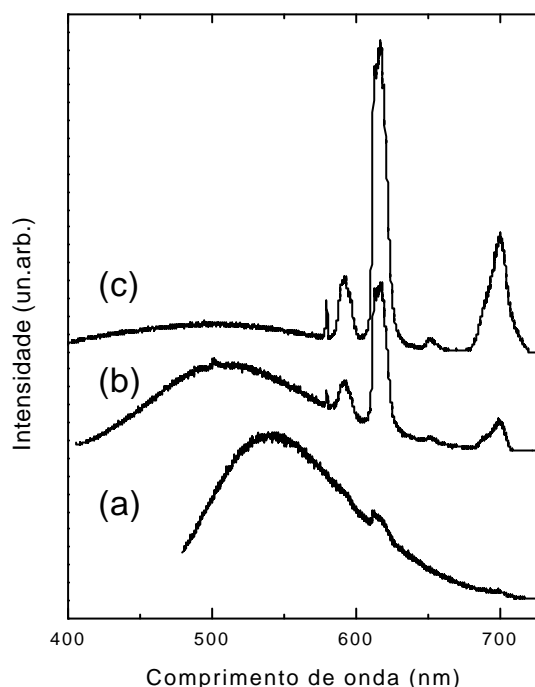


Figura 5. Espectros de emissão do di-ureasil $U(2000)_{85}Eu(CF_3SO_3)_3$ obtidos para diferentes comprimentos de onda de excitação: (a) 468nm (b) 375nm e (c) 350 nm.

níveis de energia do íon Eu^{3+} livre são calculados construindo, para cada nível J , as correspondentes matrizes de energia envolvendo essencialmente os Hamiltonianos Coulombiano, H_c , e spin-órbita, H_{s-o} ²⁵⁻³⁰. Cada um destes elementos de matriz é, respectivamente, proporcional aos integrais radiais de Slater, F_k ($k=2,4,6$ para orbitais f) e ao integral radial de acoplamento spin-órbita ζ_{4f} , parâmetros estes que são determinados empiricamente por um método de ajuste de desvios quadráticos mínimos²⁵⁻³⁰. Para cada nível J observado, a matriz de energia correspondente às interações H_c e H_{s-o} é diagonalizada numericamente para diferentes valores de F_k e ζ_{4f} , sendo os seus valores próprios ajustados, minimizando o desvio quadrático

$$\text{médio } \Delta, \Delta = \left(\sum_i \Delta_i^2 / (n - m) \right)^{1/2}, \text{ entre eles e os valores de energia}$$

observados experimentalmente para o centro de gravidade de cada um destes níveis J do íon európio²⁵⁻³⁰. Na expressão anterior os Δ_i são as diferenças entre os valores calculados e observados para a energia de cada nível J , n é o número de níveis identificados e m o número de parâmetros a ajustar. Note-se que, ao considerarmos que o centro de gravidade de cada um dos níveis do septeto fundamental corresponde à energia do nível na situação de íon livre, estamos a desprezar os efeitos da mistura de valores de J entre os vários níveis da configuração $4f^6$ (cuja contribuição é pequena para este multipletto).

No caso da emissão do Eu^{3+} nos di-ureasils, as transições observadas permitem apenas calcular o centro de gravidade dos níveis ${}^7F_{0-4}$ e 5D_0 do íon (Figura 5). Neste caso, devido ao pequeno número de estados identificados, não é possível calcular empiricamente os valores dos quatro parâmetros fenomenológicos envolvidos. Por outro lado, a determinação simultânea destes quatro valores também exige um conhecimento dos níveis J de diferentes multipletos, os quais não são observados. Uma aproximação frequentemente utilizada quando se observam apenas níveis do estado fundamental e de alguns poucos multipletos excitados de um dado íon lantanídeo é admitir que a função de onda radial da orbital $4f$ é do tipo hidrogenóide. Esta aproximação, como é referido por Wybourne²⁷, não implica que as orbitais f sejam de facto

hidrogenóides, estabelecendo apenas que o quociente entre os três integrais radiais de Slater F_4/F_2 e F_6/F_2 é pouco sensível à forma e ao tipo da função de onda própria de cada configuração, podendo, portanto, ser considerado, como aproximação razoável, que o seu valor para a configuração $4f^6$ pode ser dado pelo valor obtido para o átomo de hidrogénio, isto é:

$$\frac{F_4}{F_2} = \frac{41}{297} \text{ e } \frac{F_6}{F_2} = \frac{175}{11583} \quad (3)$$

Esta aproximação permite, assim, escrever as matrizes de energia do Hamiltoniano de íon livre ($H_c + H_{s-o}$) apenas em termos de F_2 e ζ_{4f} , parâmetros estes que podem ser empiricamente calculados, conhecendo-se apenas uma pequena parte dos níveis de energia do íon. No caso particular do Eu^{3+} , a aproximação hidrogenóide fornece resultados que concordam bastante bem com a estrutura energética observada para o multipletto fundamental e para os primeiros níveis do primeiro multipletto excitado^{27,31}. Para energias superiores às destes estados (25.000 cm^{-1}), a mistura de diferentes termos ou multipletos, via interação spin-órbita, assume maior importância e, consequentemente, a caracterização electrostática através apenas do parâmetro F_2 torna-se muito menos razoável. Enquanto que o estado fundamental é relativamente insensível a modificações nos parâmetros electrostáticos, os estados excitados de maior energia comportam-se de forma complexa, quando ocorrem variações nestes parâmetros.

Um programa de diagonalização formulado com base numa subrotina típica de diagonalização, determina os valores dos integrais F_2 e ζ_{4f} , ajustando os valores de energia observados para os cinco primeiros níveis do multipletto fundamental ${}^7F_{0-4}$ do íon Eu^{3+} aos valores teoricamente previstos. Na Tabela 1 apresentamos, para todas as concentrações dos di-ureasils indicadas anteriormente, os valores do desvio quadrático médio e os correspondentes valores dos parâmetros F_2 e ζ_{4f} que minimizam este desvio.

Coordenação local. Um raio médio para a primeira esfera de coordenação de complexos modificados por íons lantanídeos triplamente ionizados.

Desde as primeiras décadas deste século que se verifica que os centros de gravidade dos níveis de energia observados para os íons $4f^N$ e $3d^N$, quando incorporados em sólidos, variam com o tipo de rede, apresentando um desvio para o vermelho, quando comparados com os correspondentes níveis observados em solução aquosa. Estes desvios estão relacionados com o decréscimo correspondente observado nos integrais de Slater e no parâmetro de acoplamento spin-órbita desses íons. Este decréscimo, conhecido por *efeito nefelauxético* (que significa expansão da nuvem, em grego), foi descrito por Jörgensen, em 1958³², como resultado de contribuições covalentes envolvendo a expansão das funções de onda das orbitais exteriores f e d , devido à penetração da distribuição de cargas vizinhas. Esta distorção diminui o potencial atractivo dos íons, provocando, relativamente aos valores observados para o íon livre, uma redução no valor dos parâmetros F_k e ζ ^{32,33}. Várias outras descrições alternativas para explicar este decréscimo foram, entretanto, sugeridas³⁴.

Com base nos valores fenomenológicos calculados anteriormente para F_k (ou F^k , onde $F^2=225 F_2$; $F^4=1089 F_4$ e $F^6=25 F_6/184041$) e para ζ , Carlos e Videira⁷, definiram um raio médio \bar{R} para a primeira esfera de coordenação dos íons lantanídeos quando incorporados numa dada rede. Este raio médio é definido em termos do modelo da polarizabilidade local de Morrison^{35,36}, substituindo os desvios previstos nos integrais radiais de Slater e no parâmetro de acoplamento spin-órbita, escritos como:

$$\Delta F^k = F_s^k - F_l^k \text{ e } \Delta \zeta = \zeta_s - \zeta_l \quad (4)$$

onde F_s^k e ζ_s representam os valores dos parâmetros num dado sólido e F_l^k e ζ_l correspondem aos seus valores em solução aquosa, pelos seus valores empiricamente calculados. Os resultados obtidos para uma série de redes envolvendo diversos íons terras raras, estão de acordo, dentro de um intervalo de 10%, com as medidas determinadas, nessas redes, para as distâncias íão-primeiros vizinhos. Assim, usaremos esta definição para calcular uma distância média característica das ligações Eu³⁺-primeiros vizinhos, no caso dos híbridos U(2000)_nEu(CF₃SO₃)₃, comparando os valores obtidos com os calculados por EXAFS neste trabalho.

O modelo multipolar da polarizabilidade de dois electrões de Morrison

Com base numa sugestão apresentada por Judd³⁷, Morrison^{35,36} apresentou um modelo microscópico que expressa os desvios dos integrais radiais de Slater e do parâmetro de acoplamento spin-órbita, ΔF^k e $\Delta \zeta$, em relação à situação de íão livre, tomando explicitamente em conta os efeitos locais da coordenação dos íons 4f^N. A ideia principal deste modelo é que, se um dos electrões da configuração 4f^N polarizar um dos ligantes mais próximos, os desvios ΔF^k e $\Delta \zeta$ podem ser relacionados com a interacção entre os restantes N-1 electrões e os momentos multipolares induzidos. No modelo de Morrison, estes desvios, para cada ordem p da polarizabilidade multipolar, são dados por:

$$\Delta F_p^k = -\frac{e^2 \rho_k^2 (2k+2p)!}{2k+1 (2k)! (2p)!} \sum_i \frac{\alpha_p(i) Z_i}{R_i^{2k+2p+2}} \quad (5)$$

$$\Delta \zeta_p = -\frac{1}{6} \left(\frac{e\hbar}{mc} \right) (2p+1)(p+1) \sum_i \frac{\alpha_p(i) Z_i}{R_i^{2p+4}} \quad (6)$$

onde $\alpha_p(i)$ representa a polarizabilidade multipolar de cada um dos Z_i ligantes, situados a uma distância R_i do íão lantanídeo e ρ_k são quantidades dependentes do íão e independentes da rede, que corrigem os valores espectáveis das potências pares das distâncias radiais dos electrões 4f, obtidas pelo método de Hartree-Fock³⁶⁻³⁸.

Um raio médio para a primeira esfera de coordenação de complexos modificados por íons lantanídeos triplamente ionizados

Não obstante o facto da blindagem local da interacção Coulombiana parecer ser a contribuição predominante para ΔF^k e $\Delta \zeta$, estes desvios, calculados pelas Eqs. (5) e (6) - mesmo levando em consideração as contribuições quadrupolares e octopolares, que, de qualquer modo, são pequenas correcções ao termo dipolar - são, para o caso dos íons 4f^N onde se conhecem dados de íão livre, muito inferiores aos valores experimentais, como foi explicitamente mencionado pelo próprio Morrison para a contribuição dipolar de $\Delta \zeta$ ³⁹. Neste sentido, em vez de tentar calcular ΔF^k e $\Delta \zeta$ através das Eqs. (9) e (10), estas equações foram usadas para tentar obter informação mais detalhada acerca da coordenação local destes íons, particularmente, para calcular uma distância média íão-primeiros vizinhos característica da primeira esfera de coordenação⁷. Com este objectivo em mente, Carlos e Videira⁷ substituíram, nas expressões correspondentes à contribuição dipolar de Morrison (p=1), ΔF^k e $\Delta \zeta$ pelos seus valores fenomenológicos, ΔF_{obs}^k e $\Delta \zeta_{obs}$, e as diferentes distâncias íão-vizinho mais próximo, R_i , por uma distância média \bar{R} , vindo, em lugar das expressões dipolares originais de Morrison:

$$\Delta F_{obs}^k = -\frac{e_2(k+1)\rho k^2}{R^{2k+1}} \sum_i \alpha(i) Z_i \quad (7)$$

$$\Delta \zeta_{obs} = -\left(\frac{e\hbar}{mc} \right) \frac{1}{R^6} \sum_i \alpha(i) Z_i \quad (8)$$

de onde se obtém, para a distância média íão-primeiros vizinhos⁷:

$$R_{(k)} = \left[\frac{(k+1)\rho k^2}{(\hbar/mc)^2} \frac{\Delta \zeta_{obs}}{\Delta F_{obs}^k} \right]^{1/2k-2} \quad (9)$$

onde, como é usual, utilizamos os valores de F^k e ζ de íão aquoso como dados de referência para os valores de íão livre.

A Eq. (9) permite a definição de um raio médio, \bar{R}' , característico das vizinhanças imediatas do íão, como:

$$\bar{R}' = \frac{1}{3} (R_{(2)} + R_{(4)} + R_{(6)}) \quad (10)$$

$$= \frac{1}{3} \left\{ \left[\frac{3\rho_2^2}{(\hbar/mc)^2} \frac{\Delta \zeta_{obs}}{\Delta F_{obs}^2} \right]^{1/2} + \left[\frac{5\rho_4^2}{(\hbar/mc)^2} \frac{\Delta \zeta_{obs}}{\Delta F_{obs}^4} \right]^{1/6} + \left[\frac{7\rho_6^2}{(\hbar/mc)^2} \frac{\Delta \zeta_{obs}}{\Delta F_{obs}^6} \right]^{1/10} \right\}$$

Como $R_{(2)}$ é controlado pelo expoente 1/2, este raio é muito mais sensível aos valores de ρ_2 e ΔF_{obs}^2 , do que o são as correspondentes distâncias $R_{(4)}$ e $R_{(6)}$, controladas, respectivamente, pelos expoentes 1/6 e 1/10, relativamente aos valores de ρ_4 , ΔF_{obs}^4 e ρ_6 , ΔF_{obs}^6 . Isto significa que os erros em ρ_k e na determinação empírica dos valores dos desvios ΔF_{obs}^k , vão-se reflectir de uma forma muito mais significativa em $R_{(2)}$. Isto apesar dos desvios para k=2 serem, usualmente, determinados com uma precisão superior do que os associados a k=4 e k=6. Sendo assim, foi definido um novo raio médio \bar{R} que incorpora apenas as contribuições para k=4 e k=6⁷:

$$\bar{R} = \frac{1}{2} (R_{(4)} + R_{(6)}) \quad (11)$$

(Estas considerações lembram o facto de, no modelo de superposição de Newman⁴⁰, a contribuição com k=2 também não ser considerada.) Estes dois raios médios \bar{R}' e \bar{R} podem, então, ser calculados para íons lantanídeos em diferentes matrizes. A Tabela 1 em⁷ compara os resultados destes cálculos com os valores observados para a distância média íão-primeiros vizinhos, \bar{R}_{obs} , numa série de compostos de terras raras. Estes resultados confirmam as considerações efectuadas acima, que conferem ao raio médio, definido apenas em termos de $R_{(4)}$ e $R_{(6)}$, um papel preponderante relativamente a \bar{R}' . O desvio relativo entre \bar{R} e os raios observados, excepto para dois casos envolvendo o íão Nd³⁺, não excede, para os vinte exemplos referidos, aproximadamente 10%, enquanto que para \bar{R}' , excepto em quatro casos, este mesmo desvio é consideravelmente superior. A boa concordância obtida entre \bar{R} e os resultados conhecidos de raios-X para estas redes, sugeriu a possibilidade de caracterizar, pelo mesmo método, a coordenação local de compostos baseados em terras raras para os quais ainda não tenha sido determinada a distância média lantanídeo-primeiros vizinhos. Carlos e Videira⁷ utilizaram, pois, este modelo para electrólitos poliméricos de POE e POP, incorporando EuBr₃⁷. Os resultados obtidos estão em perfeito acordo com as transformações drásticas observadas na estrutura destes electrólitos, para valores elevados da concentração de brometo

de európio ($n < 5$), em consequência da formação de um complexo estequiométrico POE-Eu³⁺ ⁷.

Para os xerógeis U(2000)_nEu(CF₃SO₃)₃, n entre 200 e 40, os resultados obtidos, $\bar{R} = 2,4$ Å, são bastante similares, Tabela 1. No entanto, para concentrações elevadas de sal $n = 20$ and 30, \bar{R} aumenta para 2,6 Å, $n = 30$, decrescendo, depois, para 2,5 Å para $n = 20$. Esta variação está com certeza relacionada com o facto de para esta concentrações de triflato de európio começarem a ocorrer variações nas vizinhanças do ião devido à sua coordenação a oxigénios das cadeias poliméricas. É, ainda, de realçar o excelente acordo entre estes resultados e a determinação por EXAFS da distância média Eu³⁺-primeiros vizinhos (menor que 5 %).

CONCLUSÃO

A via sol-gel foi usada na síntese de híbridos organicamente modificados constituídos por cadeias oxietilénicas ligadas a grupos silicatos por meio de pontes de ureia e incorporando diferentes concentrações de triflato de európio. A coordenação local dos iões Eu³⁺ foi estudada através de medidas de absorção de raios-X (EXAFS). O tratamento dos dados de EXAFS mostra que nestes materiais existe apenas uma ordem local que se restringe à região dos primeiros vizinhos do ião metálico. Para um aumento na concentração de Eu(CF₃SO₃)₃ observou-se a diminuição no número de coordenação N enquanto a distância média Eu³⁺- primeiros vizinhos permanece constante, com a diminuição no factor de Debye-Waller.

Os espectro de emissão dos híbridos orgânicos/inorgânicos incorporando Eu(CF₃SO₃)₃ apresentam um conjunto de riscas estereis e bem definidas correspondentes às transições intra- $4f^6$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ sobreposto a uma banda larga (na região espectral do azul-verde) associada a mecanismos de recombinação intrínsecos à própria estrutura híbrida dos xerógeis. O mecanismo subjacente a esta luminescência, bem como as espécies químicas que estão na sua origem são, presentemente, alvo de alguma controvérsia, necessitando, portanto, de subseqüente investigação. No entanto, os resultados por nós obtidos indicam que a fotoluminescência de luz branca observada resulta de uma convolução singular de emissões induzidas pelos grupos NH das pontes de ureia com recombinações electrão-lacuna que ocorrem nos nanodomínios do esqueleto silicioso da matriz híbrida. Uma das características destes híbridos que potencia a sua utilização como materiais avançados multifuncionais é a possibilidade de, aproveitando a sinergia resultante de combinar à escala nanométrica e num único material as componentes orgânicas e inorgânicas, se sintetizar novos sistemas à medida das propriedades pretendidas. A intensa emissão de luz branca descrita neste trabalho é, indubitavelmente, um exemplo singular que ilustra elegantemente o resultado dessa sinergia no campo das propriedades ópticas.

Os centros de gravidade dos níveis $^7F_{0-4}$ determinados experimentalmente foram modelados através de um Hamiltoniano efectivo que leva em conta os efeitos das interacções electrostática e spin-órbita, permitindo o cálculo dos parâmetros fenomenológicos F^2 e ζ que as caracterizam. Uma expressão teórica baseada num modelo microscópico que expressa os desvios em F^2 e ζ relativamente à situação de ião livre, foi desenvolvida para o cálculo da distância média Eu³⁺- primeiro vizinhos. O acordo entre os valores calculados por esta equação para os híbridos U(2000)_nEu(CF₃SO₃)₃ e os obtidos pela análise dos espectros de absorção de raios-X é excelente.

AGRADECIMENTOS

L. D. Carlos realça a contribuição decisiva da colaboração com A. L. L. Videira (Departamento de Física, Universidade de Évora) para toda a análise teórica subjacente à definição e cálculo de uma distância média para complexos envolvendo iões lantanídeos. Agradece, ainda, o auxílio concedido pela

Fapesp e ICCTI (Processo 98/6814-8). Os autores agradecem às agências Fapesp, CNPq e Pronex (Brasil) e FCT (PRAXIS/P/CTM/13175/98, BD/18404/98) (Portugal), pelo auxílio financeiro concedido e também ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP pela disponibilidade de tempo de feixe e auxílio técnico nas medidas EXAFS.

NOTA DOS AUTORES

A revista Química Nova é uma revista da Sociedade Brasileira de Química e como tal tem seus artigos publicados obedecendo as normas de ortografia e gramática vigentes no Brasil. Este artigo foi escrito com ortografia e gramática vigentes em Portugal numa homenagem dos autores aos 500 anos de descobrimento do Brasil e às ligações profundas entre nossos dois países.

REFERÊNCIAS

1. *Polymer Electrolyte Reviews - 1 and 2*, editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, London, 1987 and 1989.
2. Gray, F. M.; *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*, VCH, New York, 1991.
3. *Solid State Electrochemistry*, editado por P. G. Bruce, Cambridge University Press, 1995
4. Armand, M.; *Solid State Ion.* **1994**, 69, 309; Baril, D.; Michot, C.; Armand, M.; *ibid.* **1997**, 94, 35.
5. Carlos, L. D.; Assunção, M.; Abrantes, T. M.; Alcácer, L.; em *Materials Research Soc. Proc.* Vol. 293, *Solid State Ionics III*, editado por Nazri, G. -A.; Tarrascon, J. -M.; Armand, M.; MRS, Pittsburgh, 1993, p. 117.
6. Carlos, L. D.; Videira, A. L. L.; *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 11721; Carlos, L. D.; Assunção, M.; Alcácer, L.; *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 202
7. Carlos, L. D.; Videira, A. L. L.; *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 8827.
8. Brodin, A.; Mattsson, B.; Torell, L. M.; *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 4621.
9. Videira, A. L. L.; Carlos, L. D.; *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 8878; Carlos, L. D.; Videira, A. L. L.; *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 57, 264.
10. Ferry, A.; Furlani, M.; Franke, A.; Jacobsson, P.; Mellander, B. E.; *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 2921.
11. Ohno, H.; Yoshihara, H.; *Solid State Ion.* **1995**, 80, 251; Makaigawa, M.; Ohno, H.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 452, 141.
12. Bredol, M.; Kynast, U.; Ronda, C.; *Adv. Mater.* **1991**, 3, 361.
13. Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J. M.; *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 201; Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Manet, I.; Ungaro, R.; Casnati, A.; Ziessel, R.; Ulrich, Z.; Asfari, Z.; Lehn, J. M.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 135.
14. Carlos, L. D.; Zea Bermudez, V.; Silva, M. M.; Duarte, M. C.; Silva, C. J. R.; Smith, M. J.; Assunção, M.; Alcácer, L.; em *Physics and Chemistry of Luminescent Materials VI*, editado por Ronda, C; e Welker, T.; The Electrochemical Society, Proceedings Series, San Francisco, 1998, Vol. 97-29, p.352.
15. Zea Bermudez, V.; Carlos, L. D.; Duarte, M. C.; Silva, M. M.; Silva, C. J. R.; Smith, M. J.; Assunção, M.; Alcácer, L.; *J. Alloys Compd.* **1998**, 21, 275.
16. Ribeiro, S. J. L.; Dahmouche, K.; Ribeiro, C. A.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1998**, 13, 427.
17. Carlos, L. D.; Zea Bermudez, V.; Sá Ferreira, R. A.; Marques, L.; Assunção, M.; *Chem. Mater.* **1999**, 11, 581; Zea Bermudez V., Carlos L.D., Alcácer L., *ibid.*, p. 569.
18. Carlos, L. D.; Zea Bermudez, V.; Sá Ferreira, R. A.; *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 247, 203.

19. Carlos, L. D.; Sá Ferreira, R. A.; Zea Bermudez, V.; Molina, C.; Bueno, L. A.; Ribeiro, S. J. L.; *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 10042.
20. Carlos, L. D.; Sá Ferreira, R. A.; Orion, I.; Zea Bermudez, V.; Rocha, J.; *J. Lumin.* **2000**, *87-9*, 702.
21. Carlos, L. D.; Messaddeq, Y.; Brito, H. F.; Sá Ferreira, R. A.; Zea Bermudez, V.; Ribeiro, S. J. L.; *Adv. Materials* **2000**, *12*, 594.
22. Green, W. K.; Le, K. P.; Grey, J.; Au, T. T.; Sailor, M. J.; *Science* **1997**, *276*, 1826; Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K.; *ibid.* **1995**, *267*, 1332.
23. Teo, K.; *Exafs: Basic Principles and Data Analysis*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
24. Michalowicz, A.; em *EXAFS pour le Mac, Logiciels pour la Chimie*, Societé Française de Chimie, Paris, 1991.
25. Racah, G.; *Phys. Rev.* **1941**, *61*, 186; *ibid.* **1942**, *62*, 438; *ibid.* **1943**, *63*, 367; *ibid.* **1949**, *76*, 1352.
26. Judd, B. R.; *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.
27. Wybourne, B. G.; *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley-Intersciences, New York, 1965.
28. Dieke, G. H.; *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Wiley-Intersciences, New York, 1968.
29. Hübner, S.; *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, 1978.
30. Cowan, R. D.; *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley, 1981.
31. Ofelt, G. S.; *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2171.
32. Jörgensen C.K.; *J. Inor. Nucl. Chem.* **1958**, *8*, 143.
33. Reisfeld, R.; Jörgensen, C. K.; *Lasers and Excited States of Rare-Earths*, Springer-Verlag, Berlin, 1988, cap. 3.
34. Morrison, C. A.; Mason, D. R.; Kikuchi, C.; *Phys. Lett.* **1967**, *A24*, 607; Newman, D. J.; *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, *34*, 541; Caro, P.; Beaury, O.; Antic, E.; *J. Phys. (Paris)* **1976**, *37*, 671.
35. Morrison, C. A.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 1001.
36. Morrison, C. A.; *Angular Momentum Theory Applied to Interactions in Solids*, Lectures Notes in Chemistry, Vol. 47, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
37. Judd, B. R.; *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 242.
38. Morrison, A.; Leavitt, R. P.; *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2366.
39. Morrison, C. A.; *Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials* Springer-Verlag, New York, 1992, p. 6.
40. Newman, D. J.; *Adv. Phys.* **1971**, *20*, 197.