UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE COMPLEXOS DE TERRAS
RARAS COM A N,N,N',N' — TETRAMETILURÉIA (TMU)

HERMI FELINTO DE BRITO

Tese de Doutorado

Profa. Dra. LÉA BARBIERI ZINNER

Orientadora

SÃO PAULO
1988

*Aos meus pais,
pelo exemplo e esforço empenhado
para conceder a educação a seus filhos;*

*ã minha esposa CLAUDIA, por tudo,
e ã minha filha CAROLINA,*

dedico carinhosamente este trabalho.

À Profa. Dra. LÉA BARBIERI ZINNER,
pela orientação , sugestões ,
amizade e dedicação com que
acompanhou esta tese.

Ao Prof. Dr. ARIVALDO BEZERRA DO NASCIMENTO,
pela co-orientação, valiosas su-
gestões, amizade e apoio no desen-
volvimento deste trabalho.

*Ao Prof. Dr. GERALDO VICENTINI,
o meu sincero agradecimento pe-
los conhecimentos transmitidos,
apoio e exemplo de humanidade.*

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
(FAPESP);

ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e
Tecnológico (CNPq)

aos Professores Doutores JOSÉ CARLOS PRADO, RENATO
NAJJAR, WANDA DE OLIVEIRA E LILIAN R. FRANCO DE CARVALHO;

aos professores, bolsistas e funcionários do IQUSP, em
especial os do bloco 8 inferior;

aos amigos JIVALDO, CARLOS, ELIANA, DANILO e LIN;

à JOELICE LEAL DE ANDRADE, do Instituto de Pesquisas
Tecnológicas (IPT);

aos colegas cruspianos do bloco E,

meus agradecimentos.

Í N D I C E

	Pág.
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	2
2. CONSIDERAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS SOBRE A CONFIGURAÇÃO $4f^n$	3
2.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	6
3. PARTE EXPERIMENTAL	7
3.1. MATÉRIAS PRIMAS	7
3.1.1. Óxidos dos Elementos Neodímio e Európio	7
3.1.2. N,N,N',N'-tetrametiluréia (TMU)	7
3.1.3. Ácidos	7
3.1.4. Meio de Interação	7
3.1.5. Solventes	8
3.2. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	8
3.2.1. Preparação dos Carbonatos Básicos dos Lantanídeos	8
3.2.2. Preparação dos Sais Hidratados	9
3.2.3. Preparação dos Compostos de Adição	9
3.3. PROCEDIMENTO ANALÍTICO	10
3.3.1. Determinação Quantitativa dos Ions Lantanídeos	10
3.3.2. Determinação Quantitativa de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio	
3.3.3. Testes de Solubilidade	11

3.3.5.	Medidas de Condutância Eletrolítica	11
3.3.6.	Difratogramas de Raios-X pelo Método do Pó	12
3.3.7.	Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do Visível	12
3.3.8.	Medidas do Índice de Refração	13
3.3.9.	Espectros Eletrônicos de Emissão	13
3.4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13
4.	RESULTADOS, DISCUSSÃO E ALGUMAS CONCLUSÕES	14
4.1.	ASPECTOS GERAIS	14
4.1.1.	Características Gerais dos Compostos	14
4.1.2.	Dados Analíticos e Estequiometrias Sugeridas	14
4.2.	CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA	14
4.3.	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X - MÉTODO DO PÓ	17
4.4.	ALGUMAS CARACTERÍSTICAS VIBRACIONAIS SOBRE A TMU E DOS ÂNIONS EM ESTUDO	30
4.4.1.	A Tetrametiluréia (TMU)	30
4.4.2.	Ânion Perclorato	33
4.4.3.	Ânion Tiocianato	37
4.4.4.	Ânion Nitrato	39
4.4.5.	Trihaletos de Lantanídeos	43
4.5.	ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO EM ESTUDO	45
4.6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
5.	ALGUNS COMENTÁRIOS SOBRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DAS TERRAS Raras	62
5.1.	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ESPECTROS DO ÍON NEODÍMIO	71

5.2.	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS PROPRIEDADES FLUO- RESCENTES DO ÍON EURÓPIO TRIPOSITIVO	71
5.3.	MODELO APROXIMADO DO CAMPO CRISTALINO	73
5.3.1.	O Campo Eletrostático	76
5.3.1.1.	Notação de Prather	76
5.3.1.2.	Método dos Operadores Tensoriais	80
5.3.1.3.	Método dos Operadores Equivalentes	82
5.3.1.4.	Método dos Coeficientes de Wigner	86
5.4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
6.	ESPECTROS DOS COMPLEXOS DE NEODÍMIO NO ESTADO SÓLIDO E EM SOLUÇÃO	90
6.1.	ESPECTROS NO ESTADO SÓLIDO	90
6.1.1.	Análise dos Espectros de Absorção dos Complexos $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ e $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$ (simetria cúbica)	90
6.1.2.	Parâmetros de Campo Cristalino	100
6.1.3.	Análise dos Espectros de Absorção dos Complexos $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ e $\text{NdBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (simetria não cúbica)	106
6.1.4.	Análise dos Parâmetros $\bar{\beta}$, $b^{1/2}$ e δ para os Com- postos de Nd^{3+} em Questão no Estado Sólido (Si- metria Não Cúbica e Cúbica)	107
6.1.4.1.	Análise de $\bar{\beta}$ para os Compostos de Nd^{3+} (Simetria Cúbica), usando o Diagrama Grotiano	111

6.2.	ESPECTROS DOS COMPLEXOS DE NEODÍMIO, À TEMPERATURA AMBIENTE	112
6.3.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
7.	PARÂMETROS DE CAMPO CRISTALINO PARA OS COMPOSTOS DE EURÓPIO	119
7.1	SIMETRIA CÚBICA	119
7.1.1.	Método dos Operadores Equivalentes	119
7.1.2.	Método dos Operadores Tensoriais	125
7.2.	SIMETRIA NÃO CÚBICA	133
7.2.1.	Análise dos Compostos $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ e $\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Simetria D_{3h}) - Método dos Operadores Equivalentes	133
7.2.2.	Análise do Compostos $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$ (Simetria C_{3v}) - Método dos Operadores Equivalentes	147
7.2.3.	Análise do Composto $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ (Simetria D_3) - Método dos Operadores Tensoriais	151
7.4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
8.	RESUMO E SUMMARY	159
8.1.	RESUMO	159
8.2.	SUMMARY	161
	APÊNDICE	161

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Atualmente, existe um grande número de trabalhos publicados sobre amidas e derivados substituídos, com elementos das primeira e segunda séries de transição e íons lantanídeos. O nosso trabalho se enquadra dentro da linha de pesquisa de Vicentini e colaboradores [1, 2, 3, 4].

Com o intuito de dar continuidade a estes trabalhos e ao se verificar a inexistência de estudos espectroscópicos com os ânions cloretos, percloratos, brometos, isotiocianatos e nitratos de lantanídeos e a tetrametiluréia como ligante, foram preparados os compostos:

Os espectros aqui estudados foram registrados com o objetivo de determinar as simetrias [6] dos complexos citados acima e calcular os parâmetros ópticos B_{q}^{k} pelo método dos operadores tensoriais [7] e os parâmetros B_{k}^{q} que são calculados pelo método dos operadores equivalentes [8, 9]. Os parâmetros espectroscópicos β , $b^{1/2}$ e δ foram determinados para os compostos de neodímio nas regiões $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ (hipersensitiva) e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$.

1.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) VICENTINI, G. & NAJJAR, R., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 571 (1970).
- (2) PERRIER, M.; NAJJAR, R. & VICENTINI, G., An. Acad. brasil. Ciênc., 42(3), 439 (1970).
- (3) VICENTINI, G. & MATOS, J.E.X., An. Acad. brasil. Ciênc., 48(4), 701 (1976).
- (4) PERRIER, M. & VICENTINI, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 555 (1973).
- (5) GIESBRECHT, E. & KAWASHITA, M., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2461 (1970).
- (6) FORSBERG, J.H., Coord. Chem. Rev., 10, 195 (1973).
- (7) RACAH, G., Phys. Rev., 61, 186 (1942); 62, 438 (1942), 63, 364 (1943); 76, 1352 (1949).
- (8) KASSMAN, A.J., J. Chem. Phys., 53, 118 (1970).
- (9) STEVENS, K.W.H., Proc. Phys. Soc. (London), A 65, 209 (1952).

2. CONSIDERAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS SOBRE A CONFIGURAÇÃO $4f^n$

Os lantanídeos são diferenciados dos outros elementos metálicos pelo fato de que parte de seus elétrons de valência estão nos orbitais $4f$. Cálculos sobre as configurações $[Xe]4f^n$ indicam que os orbitais $4f$ não têm extensão radial significativa além dos orbitais $5s^2 5p^6$ do "core" do gás nobre precedente. Nesta consideração, os lantanídeos são semelhantes aos íons alcalinos, alcalinos terrosos e a sua química é tradicionalmente de natureza iônica. Fatores eletrostáticos e considerações estéricas parecem ser mais importantes na determinação da estabilidade, estrutura e química dos complexos lantanídicos que as interações entre os orbitais do metal e do ligante [1].

Uma das características mais importantes das terras raras é que a energia e extensão dos orbitais decrescem rapidamente com o número atômico (além do 57), evidenciando o fato de que os elétrons $4f^n$ ($1 \leq n \leq 14$) são extensivamente blindados pelas camadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$ [2].

Os elétrons $4f^n$ interagem fracamente com os elétrons dos átomos circundantes e, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas são só ligeiramente afetadas pela vizinhança química. Em particular os orbitais $4f$ das espécies no estado sólido mantêm, em grande parte, seu caráter atômico, facilitando a interpretação dos seus níveis, através de seus espectros [3].

A interação com o campo cristalino remove a degenerescência dos estados J do íon livre em um número de níveis M_J dependendo da simetria do meio na qual pertence o íon Ln^{3+} .

O conhecimento da simetria do campo cristalino é muito útil na interpretação dos espectros ópticos. Através dos conceitos da teoria de grupo e baseados nas propriedades de si-

metria, os níveis de campo cristalino são associados às representações irredutíveis (Γ_n) pertencentes ao grupo de simetria em consideração [3]. Além disso, o número e a degenerescência dos níveis de campo cristalino são originados de cada nível J do íon livre. Os métodos de teoria de grupo permitem estabelecer as regras de seleção que governam as transições entre estes níveis.

Não é possível calcular com precisão a importância das interações com o campo cristalino em sistemas pluri-eletrônicos, sobretudo no caso das terras raras, onde os dados experimentais provêm de bandas extremamente finas. Um número reduzido de parâmetros, coeficientes numéricos, etc, foi introduzido por Racah para a interpretação do espectro. A Tabela 2.1 contém uma lista de parâmetros utilizados pelos estudos sobre repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita, campo cristalino, etc. [4].

Tabela 2.1 - Parâmetros fenomenológicos para o cálculo dos espectros dos íons de metais de transição f^n [5-9]

	PARÂMETROS
Repulsão eletrostática	E_0, E_1, E_2, E_3 ou F_0, F_2, F_4, F_6
Acoplamento spin-órbita	ξ
Interação de configuração de duas partículas	α, β, γ
Interação de configuração de três partículas	T^k ($k = 2, 3, 4, 6, 7, 8$)
Interação de configuração devido ao efeito magnético	P^k ($K = 2, 4, 6$)
Interação spin-spin e spin-outra órbita	M^k ($K = 2, 4, 6$)
Interação do campo cristalino	B_q^k ($k = 2, 4, 6$) k e q dependem do sítio de simetria

2.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) EVANS, W.J. - Adv. Orgmet. Chem., 24, 131 (1985).
- (2) MARKS, J.T. - Prog. Inorg. Chem., 24, 51 (1978).
- (3) KRUPA, J.C. - Inorg. Chim. Acta, 139, 223 (1987).
- (4) PORCHER, P. - An. Assoc. Brasil. Quím., 36/37, 93 (1985-1986).
- (5) RAJNAK, K. & WYBOURNE, G., Phys. Rev., 132, 280 (1963).
- (6) JUDD, B.R., Phys. Rev., 141, 4 (1966).
- (7) CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H.M. & JUDD, B.R., Phys. Rev., 174, 89 (1968).
- (8) JUDD, B.R.; CROSSWHITE, H.M. & CROSSWHITE, H., Phys. Rev., 169, 130 (1968).
- (9) WYBOURNE, B.G., Spectroscopic Properties of Rare Earths, Interscience, New York (1965).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATÉRIAS PRIMAS

3.1.1. Óxidos dos Elementos Neodímio e Európio

Os óxidos utilizados na preparação dos carbonatos básicos de lantanídeos foram de 99,9% de pureza e de procedência da Sigma Chemical Company, apresentando a seguinte composição: M_2O_3 .

3.1.2. N,N,N',N'-Tetrametiluréia (TMU)

O ligante utilizado para obtenção dos compostos de adição (Nd e Eu) foi a TMU, procedente de K & K Laboratories, Inc., New York; foi purificado por destilação a 61°C, sob pressão reduzida de ~10 mm de Hg.

3.1.3. Ácidos

Os ácidos bromídrico, clorídrico, nítrico e perclórico (todos de procedência Merck) foram usados nas reações com os carbonatos básicos de lantanídeos para obtenção dos sais correspondentes.

O ácido tiociânico foi obtido da solução de tiocianato de amônio (Reagen) passando por uma coluna de vidro contendo resina de troca iônica (Amberlite IR 120 H^+).

3.1.4. Meio de Interação

O éter de petróleo, usado na síntese dos compostos de adição (brometo), foi de procedência da Merck.

3.1.5. Solventes

Os solventes utilizados para os testes de solubilidade foram de várias procedências e encontram-se relacionados a seguir:

Solventes	Procedência
Acetona Clorofórmio Etanol Metanol Dimetilformamida	Merck
Acetonitrila Nitrometano Trietilortoformiato	Aldrich

3.2. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.2.1. Preparação dos Carbonatos Básicos dos Lantanídeos

Os carbonatos básicos dos lantanídeos foram preparados adicionando-se uma solução aquosa de ácido clorídrico 6 M, gota a gota, sobre o óxido de lantanídeo, até dissolução total do óxido. A solução foi diluída a 500 ml com água destilada. À solução sob fervura foi adicionada uréia, pouco a pouco, até que o pH da solução fosse aproximadamente neutro. Depois de manter o aquecimento por mais ou menos vinte minutos, a solução foi filtrada e o precipitado lavado com água até teste negativo para íons cloreto, usando-se íons Ag^+ .

3.2.2. Preparação dos Sais Hidratados

Os cloretos, brometos, nitratos, percloratos e tiocianatos hidratados foram preparados por reação entre o carbonato básico correspondente e ácido respectivo usando ligeiro excesso de carbonatos. As soluções obtidas foram filtradas para remover o excesso do carbonato e o filtrado evaporado até a secura em banho-maria. Os sais hidratados foram mantidos em dessecador à vácuo sobre CaCl_2 .

3.2.3. Preparação dos Compostos de Adição

a) Nitratos

Os nitratos hidratados de lantanídeos foram dissolvidos em um pequeno excesso de tetrametiluréia, com aquecimento moderado, além da agitação com o bastão de vidro.

b) Brometos

Os brometos hidratados de lantanídeos foram dissolvidos, sob aquecimento brando, em excesso de TMU. Em alguns casos foi necessário filtrar a solução ao abrigo da umidade e da luz; obteve-se produtos cristalinos. Os cristais foram lavados com éter de petróleo.

c) Cloretos

Os cloretos hidratados de lantanídeos foram tratados, sob ligeiro aquecimento, com excesso de tetrametiluréia. Na maioria dos casos houve dissolução dos produtos formados, seguido de cristalização após resfriamento das soluções.

d) Percloratos

Os percloratos hidratados de lantanídeos foram dissolvidos em etanol absoluto seguido de adição de uma solução de TMU em eta-

nol absoluto. Os complexos precipitaram imediatamente. Os precipitados foram separados e lavados com etanol.

e) Isotiocianatos

Os tiocianatos de lantanídeos hidratados foram tratados com pequeno excesso de tetrametilurêia, com aquecimento moderado, e agitação com bastão de vidro.

OBS.: Todos estes produtos foram mantidos em dessecador, sob pressão reduzida para a eliminação do excesso de TMU, na presença de cloreto de cálcio anidro, até peso constante.

3.3. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

3.3.1. Determinação Quantitativa dos Íons Lantanídeos

Numa solução aquosa, contendo aproximadamente 30 mg do composto, tamponada com ácido acético-acetato (pH ~5,8), o lantanídeo (III) foi titulado com EDTA 0,01 M. Colocou-se na solução uma gota de piridina e usou-se alaranjado de orto-xilenol, como indicador [1].

3.3.2. Determinação Quantitativa de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio

O teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio foi determinado no Laboratório de Microanálises do Instituto de Química da USP, empregando um analisador de CHN da Perkin-Elmer, modelo 240.

Os resultados analíticos dos compostos estudados são concordantes com as estequiometrias propostas para os mesmos, isto é, compostos com fórmulas gerais:

- 1) $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$
- 2) $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$
- 3) $\text{LnBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$
- 5) $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$ e $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$

3.3.3. Testes de Solubilidade

As solubilidades de todos os compostos nos diversos solventes anteriormente relacionados foram testadas qualitativamente em pequenos tubos de ensaio.

3.3.4. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 180, na região de 4000 a 200 cm^{-1} , usando-se emulsões em Nujol e Fluorolube para os compostos de adição e um filme do ligante, entre placas de CsI.

3.3.5. Medida de Condutância Eletrolítica

Para as medidas das resistências das soluções dos compostos preparados utilizou-se equipamento da Leeds & Northrup Co., constituído de uma caixa de resistência acoplada a um galvanômetro de ponteiro e uma cela de condutividade de constante $K_c = 0,10708\text{ cm}^{-1}$.

As medidas foram feitas em soluções aproximadamente milimolares empregando-se como solvente acetonitrila. A tempera-

tura foi mantida constante a $25,00 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ por meio de um banho termostático da Precision Scientific.

3.3.6. Difrátogramas de Raios-X pelo Método do Pó

Os difratogramas de raios-X (método do pó) dos compostos foram obtidos por meio de um difratômetro de raios-X RIGAKU modelo Geigerflex usando-se a radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Os ângulos medidos foram convertidos a distâncias interplanares utilizando-se uma tabela apropriada [2].

3.3.7. Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do Visível

- No estado sólido

Os espectros eletrônicos de absorção dos compostos de Nd foram registrados no espectrofotômetro Cary 17, nas faixas de comprimento de onda entre 550 e 620 nm e 435-425nm, utilizando-se dispersões em Fluorolube e fazendo-se uso de janelas de 0,5 mm de caminho ótico, à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

- Em solução

Os espectros em solução de acetonitrila foram também obtidos por meio do espectrofotômetro Cary 17, trabalhando-se com cubas de vidro de 2,001 cm de caminho ótico. As concentrações das soluções foram em torno de 0,02 M. Todos os registros de espectros foram realizados à temperatura de 25°C .

3.3.8. Medidas do Índice de Refração

Foram feitas medidas dos índices de refração das várias soluções do composto de neodímio, empregando-se o refratômetro tipo Abbe, da Bausch and Lomb, à 25°C.

3.3.9. Espectros Eletrônicos de Emissão

Os espectros de fluorescência dos compostos de európio foram obtidos no espectrofluorômetro da Zeiss, modelo ZFM-4, o qual é constituído de dois monocromadores e tem uma capacidade de resolução $\pm 3\text{Å}^\circ$. A radiação empregada de 394 nm era proveniente de uma lâmpada de xenônio de 150 w. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente e à do nitrogênio líquido (77 K).

3.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) LYLE, S.J. & RAHAMAN, M.M. Talanta 10 : 1177 (1963).

(2) US NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, Tables for Conversion of X-Ray Diffraction Angles in Interplanar Spacing " , Applied Mathematics, Serie 10 (1950).

4. RESULTADOS, DISCUSSÃO E ALGUMAS CONCLUSÕES

4.1. ASPECTOS GERAIS

4.1.1. Características Gerais dos Compostos

Os compostos de adição obtidos dos cloretos, brometos, percloratos, isotiocianatos e nitratos de neodímio e európio com a tetrametiluréia são todos cristalinos, inodoros, higroscópicos e apresentam cores um pouco menos pronunciadas do que as dos correspondentes sais hidratados dos lantanídeos tri-valentes.

Observou-se que os compostos $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ apresentam fluorescência intensa em relação aos NCS^- , Br^- e ClO_4^- e também que todos os compostos de európio exibem coloração rósea-avermelhada quando excitados.

Os testes qualitativos de solubilidade mostraram que estes em geral são solúveis em água, acetonitrila, etanol, metanol, acetona, dimetilformamida, pouco solúveis em nitrometano e insolúveis em trietilortoformiato.

4.1.2. Dados Analíticos e Estequiometrias Sugeridas

A Tabela 4.1 apresenta os dados analíticos e as estequiometrias sugeridas para os diversos compostos de neodímio e európio. Como se pode observar, há uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais.

4.2. CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA

As medidas de condutância em solventes orgânicos e inorgânicos permitem investigar o comportamento eletrolítico ou

Tabela 4.1 - Dados analíticos para os compostos de adição com a TMU.

COMPOSTO	ANÁLISES (%)							
	Ln		N		C		H	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$	21,08	21,25	18,57	18,48	26,25	26,55	5,34	5,39
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$	21,15	21,13	18,36	18,43	26,24	26,26	5,28	5,29
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	12,64	12,65	14,75	14,85	31,62	31,55	6,36	6,32
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	13,42	13,24	14,64	14,58	31,39	31,43	6,32	6,19
$\text{NdBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17,16	17,22	10,00	10,02	21,43	21,56	5,75	5,68
$\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17,95	17,91	9,90	10,13	21,23	21,28	5,70	5,57
$\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$	18,40	18,41	19,67	19,50	35,27	35,15	6,17	6,20
$\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$	20,55	20,73	19,11	19,13	33,60	33,69	5,78	5,93
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$	21,08	21,25	18,57	18,48	26,54	26,55	5,34	5,39
$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$	22,15	22,13	18,36	18,43	26,24	26,06	5,28	5,28

não e auxiliam na determinação da estrutura dos complexos de coordenação. De fato, complementam as informações obtidas dos espectros de absorção na região do infravermelho.

A escolha do solvente para as determinações condutométricas é de grande importância para as medidas a serem realizadas. Alguns critérios devem ser observados, tais como: constante dielétrica elevada, baixa condutividade, facilidade de purificação e baixa capacidade de doação em relação aos íons metálicos.

Os dados da capacidade de coordenação de alguns solventes orgânicos mais comuns em relação aos íons metálicos, baseados no número de doação (donation number) fornece a seguinte sequência: piridina > dimetilsulfóxido > dimetilformamida > metanol ~ etanol > acetona > acetonitrila > nitrometano. O nitrometano e a acetonitrila têm uma capacidade doadora menor que a água.

Para sugerir o comportamento eletrolítico das espécies presentes em solução, os valores obtidos nas medidas de condutância são comparados com os dados sugeridos por Geary [1], que elaborou uma tabela contendo intervalos de valores capazes de identificar o caráter eletrolítico da solução, baseando-se em trabalhos já publicados envolvendo tais medidas, para compostos de coordenação. Assim, para a acetonitrila, de acordo com a tabela seguinte, os intervalos aceitáveis são:

INTERVALO DE ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	TIPO DE ELETRÓLITO
abaixo de 120	não eletrólito
120-160	1:1
220-300	1:2
340-420	1:3
500	1:4

Os resultados das medidas de condutância, de soluções milimolares para os compostos obtidos estão relacionados na tabela 4.2. Estes valores foram calculados a partir da expressão:

$$\Lambda_M = \frac{1}{R_{AB}} - \frac{1}{R_{A^o}} \cdot \frac{1000 \cdot K_C}{C_M} \quad (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$$

onde:

- R_{AB} = resistência da solução
- R_{A^o} = resistência do solvente
- K_C = constante da célula = 0,10708 cm⁻¹
- C_M = concentração molar

Ao se comparar os dados obtidos (Tabela 4.2) com os fornecidos por Geary, vê-se que os valores de condutância molar, em acetonitrila, estão nos limites das faixas estabelecidas para este solvente e sugerem comportamento de eletrólitos do tipo 1:3 para os complexos obtidos a partir dos percloratos, o que significa que os íons de ClO_4^- não estão coordenados, como já foi observado [2, 3]. Para os complexos envolvendo ânions Cl^- , Br^- , NO_3^- , SCN^- os valores de condutância sugerem comportamento de não eletrólitos, o que significa que estes ânions devem estar coordenados ao íon lantanídeo [4, 5, 6, 7].

4.3. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X - MÉTODO DO PÓ

Os difratogramas de raios-X utilizados neste trabalho foram obtidos empregando-se o método do pó. O uso deste método permite caracterizar os compostos no estado sólido, assim como a verificação de relações de isomorfismo entre os compostos de adição estudados, fato frequentemente observado entre os lantanídeos, dada a semelhança dos raios iônicos.

Tabela 4.2 - Dados numéricos de condutância eletrolítica.

FÓRMULA DO COMPOSTO	F. G.	MASSA TEÓRICA P/M= 0,001 (g)	MASSA EXPERIMENTAL ($\bar{g}$)	MOLARIDADE REAL ($\times 10^{-3}$)	Λ_m^*	ELETROLITO
Nd(ClO ₄) ₃ ·6TMU	1139,576	0,0569	0,0548	0,961	329,3	1:3
Eu(ClO ₄) ₃ ·6TMU	1147,296	0,0573	0,0557	0,970	350,8	1:3
Nd(NO ₃) ₃ ·3TMU	678,746	0,0339	0,0386	1,137	10,5	**
Eu(NO ₃) ₃ ·3TMU	686,466	0,0343	0,0353	1,029	6,1	**
NdCl ₃ ·3TMU	599,091	0,0299	0,0297	0,991	15,5	**
EuCl ₃ ·3TMU	606,811	0,0303	0,0349	1,150	12,1	**
NdBr ₃ ·3TMU·6H ₂ O	840,551	0,0420	0,0423	1,006	38,2	**
EuBr ₃ ·3TMU·6H ₂ O	848,271	0,0424	0,0458	1,079	40,3	**
Nd(NCS) ₃ ·4TMU	783,141	0,0391	0,0433	1,105	21,4	**
Eu(NCS) ₃ ·3,5TMU	732,778	0,0366	0,0363	0,990	22,7	**

*: $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

**: não eletrólito

No método do pó a amostra cristalina, previamente pulverizada, é submetida a um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido, segundo ângulos (θ) variados. Os raios-X são difratados em direções determinadas pelos planos de retículo cristalino, com intensidades que dependem:

- a) da estrutura atômica e cristalina;
- b) da organização e granulometria.

As Tabelas 4.3 a 4.7 apresentam os valores das distâncias interplanares (d) e das respectivas intensidades relativas (I/I_0) dos compostos estudados. Estas intensidades relativas foram obtidas atribuindo-se à linha mais intensa de cada difratograma o valor numérico 10. As conversões dos ângulos medidos (2θ) em distâncias interplanares (d) foram feitas pelo emprego da Tabela indicada na referência [8], a qual foi contruída a partir da equação de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ [9] e que geralmente é mais conhecida como Lei de Bragg. A radiação empregada foi a do $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

Os difratogramas obtidos (Figuras 4.1 a 4.5) e os valores de d indicam que nos percloratos, nitratos e brometos os compostos de neodímio e európio são isomorfos. Os complexos contendo cloretos e os de $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$ e $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$ apresentam estruturas cristalinas diferentes.

Certas diferenças encontradas nos valores das distâncias interplanares e as correspondentes intensidades relativas em uma série isomorfa podem ser atribuídas à granulação não uniforme das amostras e/ou devido ao fato de os mesmos serem menos cristalinos e higroscópicos.

Tabela 4.3 - Valores obtidos dos difratogramas de raios-X
dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$

$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$		$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	
I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
0,7	10,96	1,5	10,69
6,7	9,52	7,4	9,60
2,9	8,60	3,4	8,55
7,5	6,28	7,9	6,32
9,0	5,85	7,0	5,87
1,6	5,47	1,2	5,50
6,7	5,16	7,8	5,17
4,3	4,33	7,2	4,35
1,2	4,00	2,3	4,00
3,5	3,85	5,1	3,85
3,7	3,79	4,2	3,80
10,0	3,50	10,0	3,50
2,1	3,42	3,1	3,42
3,2	3,34	2,8	3,33
0,9	3,10	2,2	3,10
1,4	3,00	1,5	2,97
2,2	2,81	3,1	2,82
1,2	2,69	0,4	2,70
0,9	2,61	1,7	2,60
0,7	2,56	0,4	2,56
1,2	2,49	0,8	2,50
1,6	2,27	0,2	2,26
1,1	2,05	0,6	2,04
0,8	2,01	1,1	2,00
0,9	1,92	1,0	1,91

Tabela 4.4 - Valores obtidos dos difratogramas de raios-X
dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$		$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$	
I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
9,8	9,20	8,7	9,19
10,0	8,00	10,0	8,00
0,6	6,91	0,5	6,91
1,3	6,41	1,1	6,37
2,7	6,06	3,5	6,02
3,1	5,82	3,6	5,82
2,2	5,26	1,8	5,24
4,3	4,66	2,2	4,61
1,7	4,60	1,0	4,54
2,7	4,50	1,9	4,48
5,5	4,22	4,0	4,20
2,6	4,02	2,1	4,00
2,1	3,89	1,4	3,88
3,9	3,83	1,9	3,81
3,2	3,51	2,4	3,56
1,8	3,38	2,7	3,40
1,3	3,27	0,9	3,29
2,3	3,03	1,9	3,02
2,2	2,95	1,5	2,94
2,3	2,82	1,6	2,83
2,7	2,70	2,1	2,69
1,6	2,63	1,9	2,63
1,1	2,58	0,5	2,58
1,3	2,53	0,2	2,53
3,6	2,32	1,8	2,31
2,5	2,24	1,3	2,24
1,5	2,13	1,6	2,15

Tabela 4.5 - Valores obtidos dos difratogramas de raios-X
dos compostos de fórmula geral $\text{LnBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{NdBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
10,0	9,71	10,0	9,82
6,0	8,63	10,0	8,66
1,6	6,99	0,8	7,00
1,8	5,96	1,5	5,97
3,8	5,75	6,9	5,75
2,9	5,59	2,3	5,60
1,2	5,46	0,4	5,47
1,7	4,86	0,5	4,84
1,8	4,57	1,1	4,57
0,7	4,34	1,7	4,35
3,4	3,86	2,2	3,86
8,6	3,76	3,9	3,75
4,4	3,50	5,7	3,50
3,4	3,42	2,0	3,42
1,8	3,35	1,1	3,35
1,1	3,22	0,5	3,22
2,5	3,15	1,1	3,16
1,1	3,05	0,7	3,04
1,7	2,95	0,8	2,94
3,8	2,87	1,2	2,87
1,1	2,79	1,4	2,81
1,2	2,71	0,7	2,71
3,8	2,59	2,5	2,60
1,8	2,42	1,0	2,42
1,6	2,35	0,8	2,35
2,2	2,28	1,4	2,29

Tabela 4.6 - Valores obtidos dos difratogramas de raios-X
dos compostos de fórmula geral $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$

$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$		$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$	
I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
10,0	7,78	10,0	7,88
2,8	7,49	2,1	7,52
1,8	7,36	3,1	7,36
2,2	4,32	0,7	5,43
2,8	4,45	0,8	4,48
6,3	4,25	4,1	4,19
2,9	4,11	1,2	4,11
8,1	3,90	2,5	3,87
2,7	3,83	1,2	3,80
6,8	3,67	1,0	3,70
2,7	3,23	0,6	3,23
5,3	3,16	1,2	3,18
4,1	2,99	1,5	2,99
2,1	2,78	1,4	2,77

Tabela 4.7 - Valores obtidos dos difratogramas de raios-X dos compostos de $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$ e $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$

$\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$		$\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$	
I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
10,0	9,04	10,0	8,93
5,3	8,66	9,3	8,35
6,1	8,47	4,2	8,12
3,1	8,25	4,7	7,54
2,8	7,64	2,3	5,65
1,6	5,70	7,4	4,94
4,3	5,07	2,8	4,44
2,9	4,87	5,1	4,34
2,7	4,66	8,8	4,13
4,3	4,39	7,7	3,77
5,0	4,18	5,1	3,63
3,0	4,07	4,2	3,53
3,2	3,97	8,4	3,44
3,7	3,80	5,4	3,38
3,3	3,59	7,4	3,28
2,6	3,56	7,9	3,12
4,8	3,48	3,0	2,89
2,9	3,42	3,0	2,68
2,7	3,30	2,6	2,56
2,5	3,19	2,8	2,24
4,8	3,16	—	—
1,9	2,90	—	—
2,9	2,71	—	—
1,4	2,44	—	—
1,1	2,40	—	—
2,0	2,36	—	—

Figura 41 - Difratoqramas de raio-X dos compostos: a) $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$;

b) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$.

Figura 42 - Difratoogramas de raios-X dos compostos: a) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$;
 b) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$.

Figura 4.3. - Difratoogramas de raio-X dos compostos: a) $\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
b) $\text{NdBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Figura 44 - Difratoogramas de raio-X dos compostos: a) $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$;

b) $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$.

Figura 45.- Difractogramas de raios-X dos compostos: a) $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$;
 b) $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$.

4.4.. ALGUMAS CARACTERÍSTICAS VIBRACIONAIS SOBRE A TMU E DOS ÂNIONS EM ESTUDO

4.4.1. A Tetrametiluréia (TMU)

A molécula de uréia $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ apresenta 24 graus de liberdade, devido aos seus oito átomos. Levando em consideração os movimentos de translação e rotação, somente dezoito modos de vibração são considerados. A uréia tem grupo pontual C_{2v} se os quatro átomos de hidrogênio estão no mesmo plano da molécula, distribuindo-se de acordo com a seguinte análise de simetria [10]:

$$\text{Total} \quad : \quad 8A_1 + 3A_2 + 5B_1 + 8B_2 = 24$$

$$\text{Rotacional:} \quad 0 + A_2 + B_1 + B_2 = 3$$

$$\text{Translação:} \quad A_1 + 0 + B_1 + B_2 = 3$$

$$\text{Vibracional:} \quad 7A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 6B_2 = 18$$

Admitindo-se o modelo do grupo pontual C_{2v} , para a molécula da TMU considerando os grupos metilas como pontos de massa, somente dezesseis modos vibracionais foram atribuídos, levando em consideração os "esqueletais" [11, 12, 13].

$$6A_1 + 2A_2 + 5B_1 + 3B_2$$

Na Tabela 4.8 estão listados os valores numéricos para as frequências esqueletais da TMU [13].

Rao e col. [11] mostraram que as vibrações da TMU na região do infravermelho não são puras, existindo uma mistura das mesmas. Por exemplo, a posição da banda em aproximadamente 1685 cm^{-1} equivale à atribuição de $56\% \nu_{(\text{CO})} + 25\% \nu_{(\text{CN})} + 19\% \delta_{(\text{NCN})}$.

Tabela 4.8 - Frequências esqueléticas observadas e calculadas para a TMU [13]

ESPÉCIES	Nº FREQ.*	OBS. (cm ⁻¹)	CALC. (cm ⁻¹)	DESCRIÇÃO APROXIMADA PARA A VIBRAÇÃO
A ₁	1	1653	1654	Estiramento CO
	2	1140	1066	Estiramento sim. NC ₁ N
	3	738	836	Estiramento sim. CN no plano
	4	557	527	Angular CNC, no plano
	5	374	300	Angular NC ₁ N
	6	286	222	Angular CNC ₁ no plano
A ₂	7	-	1180	Estiramento antissimétrico CN, no plano
	8	-	348	Angular CNC ₁ , no plano
B ₁	9	1503	1463	Estiramento antissimétrico NC ₁ N
	10	914	903	Estiramento sim. CN, fora do plano
	11	581	540	Oscilação no plano CO
	12	416	432	Angular CNC, fora do plano
	13	286	225	Angular CNC ₁ , fora do plano
B ₂	14	1373	1241	Estiramento antissimétrico CN, fora do plano
	15	786	876	Oscilação CO fora do plano
	16	286	246	Angular CNC ₁ fora do plano

C₁ : carbono carbonila; C: outros carbonos

* corresponde somente a modos esqueléticos

Tal como a uréia, a TMU pode ser considerada um híbrido de ressonância das estruturas canônicas [10]:

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

As estruturas propostas concordam qualitativamente com a energia de ressonância (73 Kcal mol^{-1}) calculada. As duas formas equivalentes com a separação de carga (II e III) conduzem a uma estabilidade da uréia. As estruturas I, II e III podem ser resumidas pela estrutura IV [10].

A coordenação entre íons metálicos e uréia e seus derivados pode ser feita através do oxigênio ou do nitrogênio. Quando a coordenação ocorre através do oxigênio da carbonila, a contribuição da estrutura I irá diminuir, o que resultará num decréscimo da frequência de estiramento C-O, mas não afetará apreciavelmente a frequência do N-H. Quando a coordenação se dá através do nitrogênio a contribuição das estruturas II e III para o híbrido irá diminuir e resultará num aumento da frequência de estiramento da vibração C-O, um decréscimo de frequência C-N e, além do mais, a frequência de estiramento N-H será deslocada para valores mais baixos [14].

4.4.2. Ânion Perclorato

O íon perclorato, altamente simétrico, é uma "base dura" e pertence à categoria de ânions não polarizáveis e pouco coordenantes, tais como BF_4^- e PF_6^- , sendo, portanto, limitada sua capacidade de coordenar-se aos íons metálicos do tipo "mole". Quando ocorre coordenação, o grupo perclorato pode estar ligado, através do oxigênio, de forma monodentada e/ou bidentada; na ligação bidentada o ClO_4^- pode atuar como quelante ou ligando-se a dois íons metálicos (tipo ponte) conforme a Figura 4.6 [15].

Figura 4.6 - Tipos de ligação metal-perclorato:

- a) monodentado; b) bidentado quelante;
- c) bidentado tipo ponte.

Foram estabelecidos os tipos de coordenação para vários complexos de percloratos, através das análises da estrutura cristalina por raios-X. O comprimento de ligação Cl-O coordenado é geralmente maior do que a do não coordenado. A ligação metal-perclorato é também comprovada através do ângulo M-O-Cl, o qual é esperado ser em torno de 120° , admitindo que o átomo de oxigênio coordenado use orbitais híbridos sp^2 na ligação. A magnitude dos ângulos daria uma idéia do comprimento da ligação M-O [15].

O íon perclorato apresenta estrutura tetraédrica regular com simetria pertencente ao grupo pontual T_d [14]. Os nove graus de liberdade vibracional estão distribuídos entre quatro modos normais de vibração, apresentados na Figura 4.7. Desses quatro, apenas ν_3 e ν_4 são ativos no infravermelho.

Figura 4.7 - Modos normais de vibração do íon perclorato (simetria T_d)

A frequência ν_1 , não degenerada, que é teoricamente proibida na região do infravermelho, pode ocorrer como uma banda muito fraca a 930 cm^{-1} . Esta absorção torna-se fracamente permitida devido à distorção do íon no campo do cristal que baixa a sua simetria.

Quando houver quebra de equivalência de um dos átomos de oxigênio do íon perclorato, a simetria T_d é abaixada para C_{3v} (monodentado). Isto ocorre quando, por exemplo, um desses átomos se une através de ligação a um cátion.

Se este íon ocupa uma posição na rede cristalina de tal maneira que dois de seus átomos de oxigênio estão envolvidos em ligação covalente parcial a um cátion ou mais, provavelmente a dois cátions independentes, a simetria do grupo perclorato é abaixada para C_{2v} (bidentado). Este abaixamento de simetria desdobra as vibrações degeneradas e ativa as vibrações inativas no infravermelho. A Tabela 4.9 mostra o efeito do abaixamento de simetria sobre a degenerescência e atividades das vibrações [16].

Para se certificar quando o íon perclorato está coordenado ou não ao íon metálico, geralmente se verifica a presença ou não de desdobramentos ν_3 e ν_4 (ambos T_2) em dubletes ou tripletes e ainda se houve ou não a ativação de ν_1 . Mesmo sendo observados os desdobramentos de ν_3 e ν_4 e a ativação de ν_1 , ainda é difícil concluir se o abaixamento foi para C_{3v} ou C_{2v} , pois nem sempre os espectros são bem definidos [16].

Quando não temos percloratos coordenados, a sua simetria é T_d , e nos espectros na região do infravermelho aparecem a banda ν_3 (T_2), larga e intensa, com máximo pouco definido em torno de $1080-1100\text{ cm}^{-1}$ e a banda ν_4 (T_2), estreita, em torno de 630 cm^{-1} .

4.4.3. O Ânion Tiocianato (SCN^-)

Em compostos de coordenação existem três caminhos em que o íon tiocianato pode se ligar ao cátion metálico:

- a) através do nitrogênio (o complexo é chamado isotiocianato);
- b) através do enxofre (o complexo é chamado tiocianato);
- c) através de ambos, nitrogênio e enxofre, quando o grupo SCN forma uma ligação tipo ponte.

De acordo com o conceito de Pearson [17], a extremidade do íon que possui o átomo de nitrogênio é uma base dura, enquanto que a extremidade do átomo de enxofre é uma base mole. Portanto, podemos dizer que a formação M-NCS é feita com ácido duro (classe a) e a formação M-SCN com ácido mole (classe b).

A espectroscopia no infravermelho tem sido largamente utilizada na determinação do tipo de coordenação e vários critérios foram estabelecidos, especialmente no caso do tiocianato. Na Figura 4.8 veremos que o íon tiocianato, sendo linear e triatômico, possui três modos fundamentais de vibração:

Figura 4.8 - Modos normais de vibração do íon tiocianato NCS^- [18]

Vários critérios empíricos foram desenvolvidos para determinar o tipo de ligação do grupo NCS^- em um complexo metálico [14]:

- 1) A coordenação através do nitrogênio conduz a um pequeno deslocamento para região próxima ou abaixo de 2050 cm^{-1} em relação ao íon livre (2053 cm^{-1}). Quando a coordenação é feita através do enxofre, há um deslocamento para as proximidades de 2100 cm^{-1} . Quando há a formação do tipo ponte, os valores de ν_{CN} estão acima de 2100 cm^{-1} [18, 19];
- 2) A posição do estiramento C-S é característica do modo de coordenação do tiocianato. Frequências próximas a 700 cm^{-1} indicam que a coordenação se dá através do átomo de enxofre, enquanto que próximo a $800\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ indica que a coordenação é através do átomo de nitrogênio. Esta banda em geral é muito difícil de ser observada devido à sua fraca intensidade [20, 21, 22];
- 3) A deformação angular δNCS apresenta-se geralmente como uma banda aguda ao redor de 480 cm^{-1} , indicando que há coordenação pelo átomo de nitrogênio, enquanto que várias bandas intensas na região de 420 cm^{-1} indicam que a ligação é feita pelo átomo de enxofre [21, 22];
- 4) Um outro critério é o que considera a intensidade da banda de estiramento ν_{CN} . As intensidades integradas, isto é, a área sobre o pico de absorção está geralmente acima de $9 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ por CNS^- para a ligação através do nitrogênio e próxima ou abaixo de $2 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ para ligação através do átomo de enxofre. O aparecimento de muitos picos deve ser considerado e em muitos casos isto é devido à fal-

ta de simetria regular. As medidas em solução apresentam um aspecto que deve ser levado em conta, que é o da dissociação parcial ou reação com o solvente que pode ocorrer e alterar a intensidade integrada [23, 24, 25, 26];

- 5) A região do infravermelho distante ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) tem sido usada como critério para caracterizar o tipo de ligação entre o cátion e o tiocianato, onde geralmente $\nu_{\text{M-N}}$ é maior do que $\nu_{\text{M-S}}$. Entretanto, estas frequências de estiramento são muito sensíveis à estrutura do complexo e à natureza do íon metálico central [27, 28].

4.4.4. Ânion Nitrato

O íon nitrato (estrutura planar) apresenta a simetria pertencente ao grupo de ponto D_{3h} , tendo, portanto, quatro modos normais de vibração, um dos quais é proibido na região do infravermelho (ν_1) e outra no Raman (ν_2) (Figura 4.9).

Figura 4.9 - Modos normais de vibração do íon nitrato livre (grupo D_{3h}) [14]

Quando o íon nitrato se apresenta coordenado a um átomo metálico, a sua simetria (D_{3h}) é abaixada para C_{2v} ou C_s , sendo, no entanto, observada a planaridade da espécie. Sendo o mesmo um ligante versátil, ele apresenta diversas maneiras de se coordenar, tais como: monodentado, simetricamente bidentado, assimetricamente bidentado, tridentado e do tipo ponte[29].

Através da análise dos espectros de infravermelho ou Raman, pode-se de imediato estabelecer se o íon nitrato encontra-se ou não coordenado ao íon metálico. As diferenças espectroscópicas entre o íon nitrato e grupo coordenado estão apresentados na Tabela 4.10 [30].

O grupo nitrato existente nos solvatos de alguns lantanídeos e de outros íons metálicos em TBP não é puramente iônico, pois a diferença $\nu_1 - \nu_4$ está situada entre $193-266\text{ cm}^{-1}$, apresentando inclusive um caráter mais covalente do que os hidratos respectivos, onde a diferença $\nu_1 - \nu_4$ varia entre $110-204\text{ cm}^{-1}$ [31].

Encontramos na literatura uma quantidade considerável de trabalhos que têm se preocupado com a possibilidade de distinguir entre os vários tipos de coordenação do grupo nitrato e como resultado vários critérios de identificação do modo de coordenação desse grupo têm sido propostos. As bandas vibracionais devido ao grupo nitrato foram identificadas por comparação com os espectros dos correspondentes nitratos de terras raras anidros (Tabela 4.11). Os resultados são consistentes com uma vizinhança envolvendo nitratos bidentados coordenados ao redor do metal lantanídeo [32-40].

Tabela 4.10 - Modos normais de vibração e frequências (cm^{-1}) do grupo NO_3^-

ESTADO DO NO_3^- (SIMETRIA)	TIPO DE VIBRAÇÃO E ATIVIDADE NO INFRAVERMELHO (IR) E RAMAN (R)			
	ν_1 A_1' (R) Estir. sim. (1050)	ν_2 A_1'' (IV) def. fora do plano (830-815)	ν_3 E' (IV, R) estir. assim. NO_2 (1390-1350)	ν_4 E' (IV, R) def. ang. NO_2 (720)
Iônico (D_{3h})				
Coordenado (C_{2v} , C_s)	ν_2 A_1 (IV, R) Estir. sim. NO (1034-970)	ν_6 B_2 (IV, R) "rocking" fora do plano (820-781)	ν_1 A_1 (IV, R) Estir.sim. NO_2 (1531-1481)	ν_3 A_1 (IV, R) "bending" sim. (739-713)
			ν_4 B_1 (IV, R) Estir.assim. NO_2 (1290-1253)	ν_5 B_1 (IV, R) "bending" assim. (725-710)

Tabela 4.11 - Modos vibracionais para nitratos bidentados

MODOS VIBRACIONAIS	FREQUÊNCIAS PARA COMPLEXOS DE NITRATOS DE LANTANÍDEOS [32-40] (cm ⁻¹)
ν_1	1450 - 1510
ν_2	1030 - 1050
ν_3	730 - 755
ν_4	1280 - 1300
ν_5	700 - 725
ν_6	810 - 840
$\nu_1 - \nu_4$	170 - 210

As razões de depolarização das três frequências de estiramento N-O, mais altas, no espectro Raman, levaram alguns autores a estabelecer uma distinção entre nitratos mono e simetricamente bidentados [41,42]. No caso dos nitratos monodentados, deve ocorrer um desdobramento do modo vibracional E' em A₁ e B₁, sendo que B₁ aparece em frequências mais altas. No ligante bidentado pode-se prever um desdobramento do modo vibracional E', sendo, contudo, a frequência atribuída ao modo vibracional A₁ mais alta que a atribuída ao modo vibracional B₁ [29].

Um critério adicional observado diz respeito à sequência das intensidades relativas para as três frequências Raman, mais elevadas e deslocadas, atribuídas ao nitrato fundamental. As sequências das intensidades relativas para as duas espécies (monodentada e simetricamente bidentada) são diferentes [29].

4.4.5. Trihaletos de Lantanídeos

Recentemente, os trihaletos de terras raras anidros têm sido considerados com maior interesse. Foram feitos cálculos de química quântica para estimar se pode haver covalência na ligação química dos trihaletos de lantanídeos e qual geometria estas moléculas possuem: planar (simetria D_{3h}) ou piramidal (simetria C_{3v}) [43-46]. Os resultados de alguns cálculos mostraram que os trihaletos de terras raras têm geometria piramidal (C_{3v}) e que há alguma covalência na ligação química [47].

Cálculos por análise de coordenadas normais para os espectros de infravermelho dos trihaletos de lantanídeos mostraram resultados discordantes. Wesley e De Kock [48] concluíram que a geometria seria planar (D_{3h}), enquanto que Hastie et al. [49, 50], com dados semelhantes, supuseram uma geometria piramidal (C_{3v}).

Ohwada [51-53] propôs o modelo de carga nuclear efetiva para calcular as constantes de força e as frequências fundamentais para moléculas poliatômicas. Para os trihaletos de lantanídeos são esperadas 4 frequências vibracionais fundamentais: estiramento simétrico ν_1 (a_1), deformação simétrica ν_2 (a_2), estiramento assimétrico ν_3 (e) e deformação assimétrica ν_4 (e). A partir dos dados espectrais no infravermelho obtêm-se as seguintes constantes de força: de estiramento da ligação (F_r), de interação ligação-ligação (F_{rr}), de deformação angular (F_α) e de interação ângulo-ângulo ($F_{\alpha\alpha}$).

A Tabela 4.12 mostra que $Fr(NdF_3) > Fr(NdCl_3) > Fr(NdBr_3) > Fr(NdI_3)$, indicando que a covalência na ligação química dos trihaletos de lantanídeos diminui, embora aumente na série lantanídica. A partir dos valores numéricos da Tabela 4.12 verificou-se que a configuração mais provável para os trihaletos de lantanídeos é a geometria piramidal (C_{3v}) [47].

Tabela 4.12 - Constante de força e frequências fundamentais das moléculas de trihaletos de lantanídeos calculados pelo uso do modelo de carga nuclear efetiva.O ângulo de ligação X-Ln-X = 100°

(X = Cl, Br, I)* [47]

TRIIHALETOS DE LANTANÍDEOS	FREQUÊNCIAS (cm^{-1})				CONSTANTE DE FORÇA ($\text{mdyn}/\text{\AA}$)			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	F_r	F_{rr}	F_{α}	$F_{\alpha\alpha}$
NdF ₃ * EuF ₃ *	554,7	87,3	536,9	147,8	2,94	0,232	0,110	0,037
	565,8	89,4	544,0	151,9	3,05	0,246	0,117	0,039
NdCl ₃ EuCl ₃	347,4	170,9	314,9	110,9	1,79	0,188	0,147	0,049
	351,7	173,7	316,9	113,4	1,85	0,198	0,155	0,052
NdBr ₃ EuBr ₃	237,8	132,2	224,0	77,9	1,606	0,175	0,137	0,046
	239,7	134,0	224,2	79,2	1,647	0,184	0,144	0,048
NdI ₃ EuI ₃	181,7	108,6	176,7	59,9	1,29	0,140	0,109	0,036
	182,3	109,3	176,0	60,7	1,32	0,147	0,115	0,038

* O ângulo de ligação (F-Ln-F) é igual a 117° .

4.5. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO EM ESTUDO

Os espectros na região do infravermelho dos compostos em questão são apresentados nas Figuras 4.10 a 4.14. A análise dos espectros destes compostos permitiu as atribuições registradas na Tabela 4.13, onde estão apresentados os valores numéricos de algumas frequências para o ligante livre e para os compostos de adição preparados. Observou-se um deslocamento da frequência de estiramento C=O para regiões de energias mais baixas e o estiramento assimétrico NCN para regiões mais altas, evidenciando a coordenação da TMU pelo átomo de oxigênio.

Os deslocamentos da frequência de estiramento C=O, observados na literatura [5, 6, 7, 54-58] e neste trabalho, são relativamente grandes, com provável evidência de que a ligação metal-ligante é forte. Este fato pode ser atribuído ao efeito indutivo dos grupos metila que aumenta a densidade eletrônica do oxigênio da carbonila e consequentemente sua atividade doadora.

A banda em 779 cm^{-1} , atribuída à vibração de deformação C=O, encontra-se deslocada para regiões de frequências menores.

Pode-se observar que os compostos de adição contendo os ânions nitrato, isotiocianato, cloreto e perclorato não apresentam bandas de água, evidenciando que os mesmos são anidros, apesar de terem sido obtidos a partir de seus respectivos sais hidratados. Já no caso dos compostos de adição contendo o ânion brometo, apresentam bandas características de água (em geral, nos intervalos de frequências de $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ e $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, segundo Nakamoto [14]).

Figura 4.10 - Espectro na região do infravermelho dos compostos (cm^{-1}):
a) TMU ; b) $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$

Figura 4.11 - Espectro na região do infravermelho dos compostos (cm^{-1}) :
a) TMU ; b) $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$

Figura 4.12 - Espectro na região do infravermelho dos compostos (cm⁻¹):

a) TMU ; b) Eu(NO₃)₃·6H₂O ; c) Eu(NO₃)₃·3TMU.

Figura 4.13 - Espectro na região do infravermelho dos compostos (cm^{-1}):
a) TMU ; b) $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$

Figura 4.14 - Espectros na região do infravermelho dos compostos (cm^{-1}):
a) TMU ; b) $\text{NdBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{NdBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabela 4.13 - Algumas frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros na região do infravermelho da TMU e dos compostos obtidos

	$\gamma\text{C=O}$	νNCN	$\delta\text{C=O}$
TMU	1640	1463s	779
$\text{NdBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1580vs	1520s	759m
$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$	1582vs	1466s	751s
$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$	1665s	1468s	755s
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$	1563vs	1470s	761-756m
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$	1560vs	1475s	761-756m
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	1568vs	1485s	765-759s
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	1560vs	1484s	766-760s
$\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$	1572-1538vs	*	762-748s
$\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$	1570-1532vs	*	760-745s

vs: muito forte; s: forte; m: média

A Figura 4.10 apresenta os espectros na região do infravermelho do composto $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$, da TMU e do seu respectivo sal hidratado. Os dados obtidos (Tabela 4.14) dos espectros na região do infravermelho dos complexos $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ e Eu) sugerem que a simetria (T_d) do íon perclorato livre é mantida e que as perturbações que ocorrem são devidas principalmente ao efeito do estado sólido. Esta conclusão é justificada tendo em vista a presença de uma banda larga em torno de 1080, com ombros em 1110 e 1060 cm^{-1} respectivamente e de um pico bem definido em cerca de 620 cm^{-1} (ν_4).

Tabela 4.14 - Frequências (cm^{-1}) do íon ClO_4^- observadas nos espectros na região do infravermelho dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$)

COMPOSTO	ν_3	ν_1^*	ν_4
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	1108 - 1090	910	625
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	1109 - 1091	910	626

* Normalmente proibida, aparece no IV dos compostos

Na Figura 4.11 pode-se observar o espectro na região do infravermelho do composto $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$.

O estiramento ν_{CN} do ânion foi observado como um dublete na faixa de 2065-2040 cm^{-1} (Tabela 4.15), portanto abaixo de 2100 cm^{-1} , estando de acordo com os valores para isotiocianato.

Observou-se, também, as frequências de estiramento ν_{CS} de baixa intensidade ao redor de $800-790\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 4.15), evidenciando a coordenação do lantanídeo ao íon tiocianato pelo átomo de nitrogênio.

A banda simples a cerca de 480 cm^{-1} atribuída à deformação do grupo NCS^- evidencia ainda mais a coordenação do íon Ln^{3+} através do átomo de nitrogênio do grupo tiocianato.

Tabela 4.15 - Algumas frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros na região do infravermelho para os compostos derivados do ânion isotiocianato

COMPOSTO	$\nu_{C\equiv N}$	ν_{C-S}	δ_{NCS}
$Nd(NCS)_3 \cdot 4TMU$	2060-2040s	800-790vw	480m
$Eu(NCS)_3 \cdot 3,5TMU$	2065-2040s	801-792vw	480m

s: forte ; vw: muito fraca ; m : média

Foi constatada a existência de seis bandas no espectro de infravermelho (Figura 4.12) atribuídas ao íon nitrato coordenado [14, 29, 30], evidenciando assim que este se encontra na esfera de coordenação dos compostos $Ln(NO_3)_3 \cdot 3TMU$ ($Ln = Nd$ e Eu). Por outro lado, as bandas em $\sim 1038\text{ cm}^{-1}$, correspondentes ao modo vibracional $A'_1(\nu_1)$, não permitida no espectro na região do infravermelho para nitratos iônicos, aparecem segundo sua correlata $A_1(\nu_2)$ em $\sim 1033\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 4.16).

As diferenças apreciáveis encontradas para os complexos de nitratos em questão são de aproximadamente 156 e 183 cm^{-1} , revelando caráter covalente, a exemplo de observações se

melhantes nos complexos de nitratos de terras raras, onde $\nu_1-\nu_4$ variam de 170 a 210 [32-41]. Para os compostos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$, a diferença $\nu_1-\nu_4$ é de 120-160 cm^{-1} [44]. Em todos os trabalhos referidos anteriormente os três íons nitratos funcionam como ligantes simetricamente bidentados. Considerando-se que o valor numérico da diferença entre as frequências ν_1 e ν_4 seja indicativo de maior grau de caráter covalente, é coerente supor que nos compostos $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) todos os grupos nitratos apresentam-se como ligantes bi coordenados.

Os espectros Raman do composto $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ e da TMU (Figura 4.15) foram registrados na região de 200-1700 cm^{-1} . Na Tabela 4.17 encontram-se os valores numéricos das frequências nesta região. Observamos a presença de 5 bandas ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ e ν_5) que podem ser atribuídas ao grupo nitrato coordenado, apesar das bandas ν_1, ν_2 e ν_4 coincidirem com bandas da TMU.

A partir dos dados espectrais infravermelho e Raman, comparados com os do composto $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4(\text{DMSO})$ [40], cuja estrutura é conhecida, podemos supor que o ânion nitrato em questão esteja também atuando como bicoordenado. No entanto, nenhuma afirmação definitiva pode ser feita, a menos que se estabeleça a estrutura dos compostos por técnicas de difração de raios-X.

Pelos dados experimentais (Figuras 4.13 e 4.14) notamos apenas um deslocamento da frequência de estiramento $\text{C}=\text{O}$ para regiões de energias mais baixas e o estiramento assimétrico NCN para regiões mais altas. Não foi possível observar as bandas características dos trihaletos de lantanídeos (cloretos e brometos) devido à limitação da região espectral. Na região abaixo de 350 cm^{-1} o mascaramento das bandas não nos permitiu tirar conclusões a respeito destas bandas.

Tabela 4.16 - Frequências (cm^{-1}) do grupo O-NO_2^- observadas nos espectros infravermelho dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{Nd e Eu}$)

COMPOSTO	ν_1^*	ν_4^*	ν_2	ν_6	ν_3^*	ν_5	$\nu_1-\nu_4$
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$	1471	1312-1289vs	1038sh-1033m	820m	748-740s 735m	715 sh	159-182
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$	1471	1315-1288vs	1040w- 1034m	819m	748-740 735m	715 sh	156-183

* coincide com banda da TMU

vs: muito forte; s: forte; m: média; w: fraca ; sh: ombro

Figura 4.15 - Espectro Raman do composto $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ e do ligante TMU (— · — · —),
na região $1700 - 250 \text{ cm}^{-1}$

Tabela 4.17 - Frequências (cm^{-1}) do grupo O-NO_2^- observadas nos espectros Raman do composto $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ e da TMU

TMU	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$
284 w	288 w
377 vw	382 m
412 vw	412 w
555 w	-
575 vw	575 m
-	707 m ν_5
736 vs	740 s
-	754 vs ν_3
910 w	910 m
1030 vw	1030 vs TMU + ν_2
1062 vw	1063 vw
1142 vw	1142 vw
1318 w	1333 m TMU + ν_4
1408 w	1399 w
1426 sh, w	1414 m TMU
-	1446 sh TMU
1460 s,	1462 vs TMU + ν_1
	1486 sh
	1560 vw
	1590 vw
1637 s	1635 vw

w: fraca; s: forte; vs: muito forte; sh: ombro

4.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GEARY, W.J., Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971).
- (2) RAMALINGAM, S.K. & SOUNDARARAJAN, S., Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 106 (1968).
- (3) DONOGHUE, J.T.; FERNANDES, E.; MacMILLAN, J.A. & PETERS, D.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1431 (1969).
- (4) VICENTINI, G. & NAJJAR, R., J. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6, 571 (1970).
- (5) PERRIER, M.; NAJJAR, R. & VICENTINI, G., An. Acad. brasil. Ciênc., 42, 439 (1970).
- (6) PERRIER, M. & VICENTINI, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 555 (1973).
- (7) VICENTINI, G. & MATOS, J.E.X., An. Acad. brasil. Ciênc., 48, 701 (1976).
- (8) US NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, Tables for conversion of X-ray diffraction angles in interplanar spacing, Applied mathematics, series 10 (1950).
- (9) PARRISH, W & MACK, M., Data for X-ray analysis: charts for solution of Bragg's equation, Irvington-on-Hudson, New York, Philips Laboratories (1963).
- (10) THEOPHANIDES, T. & HARVEY, P.D., Coord. Chem. Rev. 76, 237 (1987).
- (11) RAO, C.N.R., CHATURVEDI, C. & GOSAVI, R.K., J. Mol. Spectr., 28, 526 (1968).
- (12) RAMIAH, K.V. & MURTHY, M.R.K., Curr. Sci, 41 (18), 672 (1972).
- (13) SPELL, H.L. & LAANE, J., Spectrochim. Acta. 28A, 295 (1972).

- (14) NAKAMOTO, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons., Ind., New York, 4th. ed., 268 (1986).
- (15) GOWDA, N.M.N., NAIKA, S.B. & REDDY, G.K.N., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 28, 255 (1984).
- (16) HATHAWAY, B.J. & UNDERHILL; A.E., J. Chem. Soc., 3091 (1961).
- (17) PEARSON, R.G., J. Chem. Educ., 45, 581 (1968).
- (18) BAILEY, A.R.; KOZAK, S.L.; MICHELSEN, T.W. & MILLS, W.N., Coord. Chem. Rev., 6, 407 (1971).
- (19) MITCHELL, P.C.H. & WILLIAMS, R.J.P., J. Chem. Soc., 1912 (1960).
- (20) TURCO, A. & PECILE, C., Nature, 191, 66 (1961).
- (21) LEWIS, J.; NYHOLM, R.S. & SMITH, P.W., J. Chem. Soc., 4590 (1961).
- (22) SABATINI, A. & BERTINI, I., Inorg. Chem., 4, 959 (1965).
- (23) PECILE, C., Inorg. Chem., 5, 210 (1966).
- (24) FRONAEUS, S. & LARSSON, R., Acta Chem. Scand., 16, 1447 (1962).
- (25) BAILEY, R.A.; MICHELSEN, T.W. & MILLS, W.N. J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3206 (1971).
- (26) LARSSON, R. & MEEZIS, A., Acta. Chem. Scand., 23, 37 (1969).
- (27) CLARK, J.H. & WILLIAMS, C.S., Spectrochim. Acta, 22, 1081 (1966).
- (28) FORSTER, D. & GOODGAME, D.M.L., Inorg. Chem., 4, 715 (1965).
- (29) ADDISON, C.C.; LOGAN, N; WALLWORK, S.C. & GARNER, C.D., Quart. Rev., 25, 289 (1971).

- (30) GATEHOUSE, B.M.; LIVINGSTONE, S.E. & NYHOHN, R.S., J. Chem. Soc., 4222 (1957).
- (31) FERRARO, J.R., J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 319 (1959).
- (32) HENDRICKER, D.G. & FOSTER; R.J., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1949 (1972).
- (33) DIECK, R.L. & MOELLER, T., J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 2283 (1974).
- (34) FERRARO, J.R. & WALKER, A., J. Chem. Phys., 42, 1273 (1965).
- (35) FERRARO, J.R. & WALKER, A., J. Chem. Phys., 43, 2689 (1965).
- (36) CASOTTO, G.; ZARLI, B.; FARAGLIA, G. & SINDELLARI, L., Inorg. Chim. Acta, 95, 247 (1984).
- (37) BULLOK, J.I., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2257 (1967).
- (38) TOPPING; G., Spectrochim. Acta., 21, 1743 (1965).
- (39) GRAZIANI, R.; BOMBIERI, G.; FORSELLINI, E.; DEGETTO, S. & MARANGONI, G., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 451 (1973).
- (40) HANUZA, J., HERMANOWICZ, K. & MAZURAK, E., Spectrochim. Acta, 42A, 1089 (1986).
- (41) FERRARO, J.R.; WALKER, A. & CRISTALLINS, C., Inorg. Chem. Lett., 1, 25 (1965).
- (42) ADDISON, C.C.; AMOS, D.W.; SUTTON, D. & HOYLE; W.H.H., J. Chem. Soc., A, 808 (1967).
- (43) MYERS, C.E.; NORMAN, L.J. & LOEW, L.M., Inorg. Chem., 17, 1581 (1978).
- (44) WEBER, J.; BERTHOU, H. & JORGENSEN, C.K., Chem. Phys. Lett., 45, 1 (1977).
- (45) LI, L.M.; REN, J.Q.; XU, G.X.; HSU, K.H. & WANG, X.Z., Int. J. Quant. Chem., 23, 1305 (1983).
- (46) LOHR, L.L. & JIA, Y.Q., Inorg. Chim. Acta, 119, 99 (1986).

- (47) JIA, Y.Q. & ZHANG, S.G., *Inorg. Chim. Acta*, 143, 137(1988).
- (48) WESLEY, R.D. & DE KOCK, C.W., *J. Chem. Phys.*, 55, 3866 (1971).
- (49) HASTIE, J.W.; HAUGE, R.H. & MARGRAVE, J.L., *J. Less-Common Met.*, 23, 359 (1971).
- (50) HAUGE, R.H.; HASTIE, J.W. & MARGRAVE, J.L., *J. Less-Common Met.*, 39, 309 (1975).
- (51) OHWADA, K., *J. Chem. Phys.*, 72, 1 (1980).
- (52) OHWADA, K., *J. Chem. Phys.*, 72, 3663 (1980).
- (53) OHWADA, K., *J. Chem. Phys.*, 73, 5459 (1980).
- (54) GIESBRECHT, E. & KAWASHITA, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2461 (1970).
- (55) PERRIER, M. & VICENTINI, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 2497 (1970).
- (56) MATOS, J.E.X., *Compostos de adição entre brometos de ítrio e a 1,1,3,3-tetrametiluréia (TMU)*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (1975).
- (57) KUYA, M.K., MELO, S.M. & SERRA, O.A., *An. Acad. brasil. Ciênc.*, 51, 239 (1979).
- (58) KUYA, M.K. & SERRA, O.A., *J. Coord. Chem.* 10, 13 (1980).

5. ALGUNS COMENTÁRIOS SOBRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DAS TERRAS RARAS

Para um sólido cristalino, os espectros de absorção registrados por um espectrofotômetro de alta resolução são constituídos de raias finas, se o sítio pontual cristalino onde se encontra o átomo $4f^n$ for bem definido. O abaixamento da temperatura diminui fortemente o alargamento das raias devido à agitação térmica e também simplifica os espectros pelo fato do desaparecimento das transições dos componentes Stark superiores do nível $2S+1L_J$ de base. Na temperatura do hélio líquido só o componente Stark inferior do nível de base é populado [1] e o espectro de absorção permite determinar sem ambigüidade os componentes Stark inferiores dos níveis excitados.

Tem sido observado que a maioria das transições $f-f$ não são sensíveis ao ambiente químico do íon lantanídeo. Algumas delas, porém, sofrem intensificações da ordem de 10 a 100 vezes, dependendo da natureza do ligante [2, 3]. Estas transições são chamadas **hipersensitivas**. As bandas correspondentes às transições hipersensitivas são muito úteis porque são influenciadas pela natureza dos ligantes e pelo ambiente de simetria ao redor do íon lantanídeo.

Independentemente, Judd[4] e Ofelt [5] desenvolveram uma teoria que permitiu o cálculo de intensidade de absorção. Peacock [6] fez uma revisão sobre o problema da intensidade e constatou que o mecanismo estático (que é o grupo

pontual do íon em questão, ou molécula, que não possui centro de simetria) parece contribuir mais para a intensidade destas bandas que o mecanismo vibrônico. Neste último mecanismo, o íon ocuparia o centro de simetria da molécula ou íon, mas, mediante as vibrações moleculares, pode ocorrer que, num dado instante, ocorra a remoção desse centro de simetria [7]. Entretanto, o mecanismo e a origem da hipersensitividade ainda não foram esclarecidos. Certas bases teóricas têm sido propostas para explicá-las, como:

- a) heterogeneidade do dielétrico [8]: este mecanismo supõe que há uma distribuição assimétrica dos dipolos induzidos pelo campo eletromagnético no meio que circunda o íon;
- b) inclusão de caráter covalente nas ligações metal-ligante;
- c) ausência do centro de inversão no complexo;
- d) um mecanismo de acoplamento dinâmico [7], no qual se considera que as funções de onda do ligante são perturbadas pelo íon metálico e vice-versa, de modo que os estados fundamental e excitado do íon contêm, em certo grau, mistura de funções de onda.

As transições envolvendo as bandas hipersensitivas ocorrem geralmente quando $\Delta J = \pm 2$ [6]. Entretanto, esta regra não é rigorosamente obedecida. Por exemplo, a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ no Nd^{3+} apresenta apenas a diferença

de uma unidade em valores de J . Estas transições eletrônicas obedecem ainda as seguintes regras de seleção [9]:

$$\Delta L \leq 2$$

$$\Delta S \leq 0$$

As transições mais importantes observadas nos espectros dos sólidos ou das soluções são de caráter dipolo elétrico (DE), podendo ser também de caráter de dipolo magnético (DM), que ocorrem com alguma intensidade, enquanto que as de quadrupolo elétrico (QE) são muito fracas e não contribuem para as intensidades das linhas do espectro (Tabela 5.4).

Tabela 5.4. Regras de seleção para as transições eletrônicas

MECANISMOS	REGRAS
Para Dipolo Elétrico e se o acoplamento L-S contém	$\Delta J = 0, \pm 1$ (exceto $0 \rightarrow 0$) $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0, \pm 1$ (exceto $0 \rightarrow 0$)
Quadrupolo Elétrico	$\Delta J \leq 2$ (exceto $0 \rightarrow 0, 1$) $\Delta L \leq 2$ (exceto $0 \rightarrow 0, 1$)
Dipolo Magnético	$\Delta J \leq 1$ (exceto $0 \rightarrow 0$) $\Delta L \leq 1$ (exceto $0 \rightarrow 0$)

As intensidades das absorções podem ser determinadas pela força do oscilador. Experimentalmente, as intensidades são determinadas medindo-se a área sob a curva de absorção e a força do oscilador (**P**) é calculada pela expressão (5.1) [10] :

$$P = 4,319 \times 10^{-9} \frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (5.1)$$

onde:

η = índice de refração da solução, medido à mesma temperatura em que foi obtido o espectro;

$\bar{\nu}$ = energia de transição em número de onda (cm^{-1});

ϵ = coeficiente de absortividade molar, e a integral $\int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = A$;

A = área sob a curva de absorção; deve ser representada como o produto da absortividade pela espessura e concentração da substância, logo:

$$\int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{\text{absorb.} \cdot \Delta \nu}{b \cdot c} \cdot (\text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L})$$

onde: **b** é a espessura da substância ou caminho ótico
e

c é a concentração molar da substância.

A força do oscilador de uma transição hipersensitiva sofre uma variação muito maior com a mudança do ambiente do íon do que a de uma transição não hipersensitiva. Há evidências que mostram que a intensidade de uma banda depende da

da basicidade do ânion e dos ligantes [11].

Para os íons de metal de transição do bloco **d**, em determinado ambiente químico, o deslocamento das bandas espectrais para frequências mais baixas, em relação ao íon livre, está relacionado com a covalência das ligações metal-ligante [12]. A diminuição da energia de transição implica num decréscimo da distância entre os termos $2S+1L_J$ do íon central, distância esta determinada pelos parâmetros de Racah(**B**). Esta diminuição dos parâmetros de repulsão é resultante da expansão dos orbitais devido à sua participação direta nas ligações. Este efeito foi denominado por Jorgensen [13] de **efeito nefelauxético** (β), que é dado por:

$$\beta = \frac{B}{B_0} \quad (5.2)$$

onde **B** e **B₀** são os parâmetros de repulsão intereletrônica no complexo e no íon livre, respectivamente.

Para os íons lantanídeos, não se pode usar a expressão acima porque a separação de energia dos níveis $2S+1L_J$ é dependente não só dos parâmetros de repulsão intereletrônica, mas também do acoplamento spin-órbita. Outra dificuldade é que não se conhecem os dados para o íon livre, com exceção do **praseodímio** [14, 15].

No caso dos íons lantanídeos, o parâmetro nefelauxético pode ser calculado experimentalmente pela expressão:

$$\beta = \frac{\bar{\nu}_{\text{complexo}}}{\bar{\nu}_{\text{íon aquoso}}} \quad (5.3)$$

onde:

$\bar{\nu}_{\text{complexo}}$ e $\bar{\nu}_{\text{íon aquoso}}$ são os números de onda das transição em cm^{-1} .

Caro e Derouet [1] afirmam que a medida a posição de $^2P_{1/2}$ com relação ao baricentro de $^4I_{9/2}$ é limitada a um certo número de compostos caracterizados por uma forte intensidade das transições, isto é, precisamente aqueles que mostram o efeito nefelauxético máximo. Entretanto, o cálculo da posição dos níveis de energia permite evitar o inconveniente e obter o efeito nefelauxético real. Este deve ser definido em relação a uma base empírica, uma vez que são desconhecidos dados para os íons livres, exceção feita ao Pr^{3+} . Foi utilizado o composto $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ devido ao fato do fluoreto possuir estrutura bem conhecida e bandas de absorção muito finas que permitem medidas precisas, além de pequeno deslocamento nefelauxético [16].

Caro e Derouet [1] determinaram experimentalmente o valor de β através da seguinte equação:

$$\beta = \frac{G^{2S+1}L_J(\text{complexo})}{G^{2S+1}L_J(\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3)} \quad (5.4)$$

onde G é a posição do baricentro de um nível energético, em cm^{-1} .

Cuidados especiais devem ser observados com relação a aplicação da equação acima mencionada, porque, dependendo da maneira de se calcular o baricentro da banda, poderemos obter valores diferentes para β . Por exemplo, para o cálculo do baricentro dos níveis, Caro e Derouet sugerem a seguinte fórmula:

$$E_{(\text{baricentro})} = E(^{2S+1}L_{J(1)}) + \sum_{n=1}^{n=J+1/2} \frac{|(E^{2S+1}L_{J(n)}) - (E^{2S+1}L_{J(1)})|}{J + 1/2} \quad (5.5)$$

Na realidade, a fórmula (5.5) corresponde a uma média aritmética para se calcular a diferença de energia entre subníveis, sem levar em consideração o peso das representações. Somos de opinião que isto não corresponde a uma situação real porque quando um determinado nível se desdobra em uma dada simetria, assim o faz, com os respectivos pesos da representação. Assim, de posse das energias dos subníveis é que procuramos estabelecer correlação entre as mesmas e as respectivas representações Γ_i . Levando-se em consideração os pesos das representações irreduzíveis, o baricentro pode ser calculado pela seguinte relação: [16]:

$$E_{\text{baricentro}} = \frac{\sum_i E(\Gamma_i) \times \chi_I(\Gamma_i)}{\sum_i \chi_I(\Gamma_i)} \quad (5.6)$$

onde:

$E(\Gamma_i)$ = energia do subnível i cuja representação no grupo teórico é Γ_i ;

$\chi_I(\Gamma_i)$ = caráter da operação identidade na representação Γ_i ; corresponde à multiplicidade do sub-

nível i ;

A soma se estende para todos os subníveis.

O baricentro das bandas pode ainda ser calculado, fazendo-se a integração numérica da curva, com o uso da regra de Simpson [17], levando-se em consideração a correção da linha de base do espectro. Vicentini e colaboradores mostram estes problemas no cálculo de β para o composto Nd_2O_3 [18].

Os valores de β calculados por Caro e Derouet [1], basearam-se no composto padrão $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$, analisado espectroscopicamente por Casper e colaboradores [19].

Nesse estudo [19] a estabilização do campo cristalino do nível $^4\text{I}_{9/2}$ foi determinado como sendo $-195,4 \text{ cm}^{-1} \left(\frac{-977 \text{ cm}^{-1}}{5} \right)^{1/2}$. O cálculo do baricentro não foi feito de uma maneira muito satisfatória. Recentemente, o padrão $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ foi bastante estudado espectroscopicamente [20, 21, 22]. Como resultado desse estudo a maioria dos baricentros dos níveis calculados por esses autores divergem dos baricentros calculados por Caspers. Por exemplo, o centro de gravidade do nível $^4\text{I}_{9/2}$ foi encontrado como sendo igual a -235 cm^{-1} . A conclusão que se chega é que o valor de β deve ser calculado tomando como referência os últimos estudos [20, 21, 22].

O efeito nefelauxético real é dado normalmente pela expressão (5.7):

$$\bar{\beta} = \frac{\sum \beta_i}{n} \quad (5.7)$$

onde :

$\bar{\beta}$ = valor médio do coeficiente nefelauxético;

n = número de níveis;

i = índice de um nível particular.

Resta salientar que o efeito nefelauxético depende também do ligante [23].

O fator de covalência ($b^{1/2}$) pode ser relacionado ao parâmetro nefelauxético médio pela equação [24]:

$$b^{1/2} = \left[\frac{1}{2} (1 - \bar{\beta}) \right]^{1/2} \quad (5.8)$$

O $b^{1/2}$ dá a grandeza da covalência, ou seja, exprime a quantidade da mistura dos orbitais do ligante com os orbitais 4f do metal.

Quanto maior o valor de $b^{1/2}$, maior será a covalência da ligação metal-ligante. Em complexos com lantanídeos, $b^{1/2}$ é geralmente muito baixo, evidenciando uma contribuição muito pequena.

Uma outra medida do caráter covalente pode ser dado pelo parâmetro covalente de Sinha (δ) [25]. Este parâmetro (em porcentagem) é expresso como:

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \cdot 100 \quad (5.9)$$

Segundo Sinha, complexos com δ até 1,5 apresentam fraco caráter covalente e com maior que 1,5 possuem forte caráter covalente.

5.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ESPECTROS DO ÍON NEODÍMIO

Geralmente, os estudos espectroscópicos na região do visível são feitos em complexos de neodímio com base nas transições hipersensitivas que são ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$ na região de $\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$. A transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ é muito conveniente, sob vários aspectos, porque ${}^2P_{1/2}$ não sofre desdobramento, independentemente do ambiente de simetria em que se encontra o íon ($J + 1/2 = 1$). Então, neste caso, podemos observar no máximo cinco transições ($J + 1/2 = 5$) dos componentes do estado fundamental para esse nível excitado, sendo que a transição do componente de base é a mais intensa e ocorre em energia mais alta.

5.2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS PROPRIEDADES FLUORESCENTES DO ÍON Eu^{3+}

Um dos fenômenos mais conhecidos e estudados a respeito dos compostos de lantanídeos é a fluorescência. O estudo dos espectros de fluorescência dá valiosas informações em relação ao número de coordenação, natureza da ligação e simetria dos complexos de terras raras, possibilitando também sugerir a estrutura provável do composto em estudo [26].

A fluorescência depende da vizinhança, ou melhor, do ambiente químico criado em torno do cátion trivalente envolvido na estrutura, pois nem todas as transições possíveis resultam em fluorescência. As transições eletrônicas **4f** do íon metálico, que resultam em surgimento de fluorescência ocorre quando o complexo sofre irradiação ultravioleta ; vários mecanismos de fluorescência foram propostos para os íons lantanídeos, sendo o mais aceito o de **WHAN & CROSBY** [27]

Geralmente os espectros de fluorescência estudados são os do íons Eu^{3+} , pelo fato de as transições $^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_J$, ocorrerem entre níveis que têm pequenos valores de J , onde $J = 0, 1$ e $J' = 0, 1, 2, 3, 4$. São importantes sobretudo as transições provenientes do nível excitado $^5\text{D}_0$, pois esse nível não é desdobrado pelo efeito do campo cristalino [26, 28].

O estado fundamental do íon Eu^{3+} é o $^7\text{F}_0$ que também não sofre desdobramento pelo campo cristalino. Por isso as transições dos estados de origem da fluorescência, $^5\text{D}_J$ para o estado fundamental, $^7\text{F}_J$ são importantes para a definição da energia dos níveis de ressonância $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$.

Considerando a emissão partindo do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} (nível inicial $J = 0$) e, aplicando as regras de seleção acima definidas, serão esperadas as seguintes transições:

$$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_4 \text{ e } ^7\text{F}_6 \quad (\text{DE})$$

$$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 \quad (\text{DM}).$$

Então as transições 7F_0 , 7F_3 e 7F_5 serão de baixas intensidades, fato este observado em inúmeros espectros [16].

O número de bandas que aparecem em um espectro de emissão do íon Eu^{3+} nos fornece informações a respeito do sítio de simetria do íon [26].

5.3 - MODELO APROXIMADO DO CAMPO CRISTALINO

A maneira mais geral para representar a sequência de níveis de energia de íons lantanídeos, em um envolvimento cristalino, é considerar um hamiltoniano modificado que some os hamiltonianos elementares característicos de diferentes interações.

Quando o íon livre (Ln^{3+}) interage com a vizinhança, as energias são calculadas pelo uso do hamiltoniano total. Esse hamiltoniano consiste de dois termos:

$$H_{\text{total}} = H_{\text{íon livre}} + H_{\text{campo cristalino}} \quad (5.10)$$

$$H_{\text{total}} = \underbrace{\frac{-h^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2}_{\text{Energia cinética}} - \underbrace{\sum \frac{Z_i e^2}{r_i}}_{\text{Energia potencial}} + \underbrace{\sum \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{Repulsão intereletrônica}} + \underbrace{\sum \xi(r_i) l_i s_i}_{\text{Acoplamento spin-órbita}} + \underbrace{H_{\text{cc}}}_{\text{Campo cristalino}} \quad (5.11)$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_{H_{\text{íon livre}}}$

$$H_{\text{ion livre}} = H_{\text{configuração}} + H_{\text{repulsão}} + H_{\text{spin-órbita}} \quad (5.12)$$

$$H_{\text{configuração}} = \sum (E_c + E_p) \quad (5.13)$$

Então, temos:

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{conf}} + H_{\text{re}} + H_{\text{so}} + H_{\text{cc}} \quad (5.14)$$

Nos íons lantanídicos Ln^{3+} ,

$$H_{\text{conf}} > H_{\text{re}} > H_{\text{so}} > H_{\text{cc}}.$$

Por exemplo, para o íon Eu^{3+} , configuração $4f^6$, o termo fundamental é 7F e $L - S \leq J \leq L + S$, portanto, $0 \leq J \leq 6$. A Figura 5.1 ilustra as diversas energias para este íon.

De uma maneira geral, podemos distinguir diferentes casos limites como os seguintes:

- a) $H_{\text{cc}} < H_{\text{so}}$ complexos de terras-raras.
- b) $H_{\text{re}} > H_{\text{cc}} > H_{\text{so}}$ complexos da 1ª série de transição.
- c) $H_{\text{cc}} > H_{\text{re}}$ complexos "covalentes".

Os casos de **b** e **c** estão relacionados a campo fraco e forte, respectivamente.

Figura 5.1 - Valores aproximados das energias associadas aos diferentes hamiltonianos (H) que atuam na configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+}

5.3.1- O campo eletrostático

5.3.1.1- Notação de PRATHER

A energia potencial de interação eletrostática entre dois sistemas de cargas pode ser assim descrita (Figuras 5.2):

Figura 5.2- Os ângulos θ e ϕ envolvidos na expansão $1/R_j - r_i$.

- os elétrons de um íon central M^{n+} em $(r_i \ \theta_i \ \phi_i)$ de um lado.
- as cargas Ze circundando o íon central situadas em $R_j \ \theta_j \ \phi_j$ ($R_j \gg r_i$) de outro lado, as quais criam um potencial em $r_i \ \theta_i \ \phi_i$;
- $R_j > r_i$ e $\frac{1}{R_j - r_i}$ é a recíproca da distância do elétron no i -ésimo íon.

O potencial $V_{(r_i \ \theta_i \ \phi_i)}$ em um ponto $(r_i \ \theta_i \ \phi_i)$ devido a uma carga Ze em R_j é dado por:

$$V = \sum_{k=0}^{\infty} r^k \sum_{q=0}^k \left(c_k^q c_{k(\Theta_i \phi_i)}^q + s_k^q s_{k(\Theta_i \phi_i)}^q \right) \quad (5.15)$$

onde os coeficientes c_k^q e s_k^q vem dados por:

$$c_k^q = \frac{4\pi}{2k+1} \sum \frac{ze}{R^{k+1}} c_{k(\Theta_j \phi_j)}^q \quad (5.16)$$

$$s_k^q = \frac{4\pi}{2k+1} \sum ze s_{k(\Theta_j \phi_j)}^q \quad (5.17)$$

e...

$$\left. \begin{aligned} s_{k(\Theta_j \phi_j)}^q &= \Theta_k^q \cdot \frac{\text{sen } q\phi}{\sqrt{q!}} ; \quad s_k^0 = 0 \\ c_{k(\Theta_j \phi_j)}^q &= \Theta_k^q \frac{\cos q\phi}{\sqrt{q!}} ; \quad c_{k(\Theta_j \phi_j)}^0 = \frac{1}{\sqrt{2^{q!}}} \Theta_k^0 \end{aligned} \right\} \quad (5.18)$$

$$\left. \begin{aligned} Y_{k(\Theta_i \phi_i)}^q &= \frac{(-1)^q}{\sqrt{2^q}} \left(c_{k(\Theta_i \phi_i)}^q + i s_{k(\Theta_i \phi_i)}^q \right) \\ Y_{k(\Theta_i \phi_i)}^{-q} &= \frac{1}{\sqrt{2^q}} \left(c_{k(\Theta_i \phi_i)}^q - i s_{k(\Theta_i \phi_i)}^q \right) \\ Y_{k(\Theta_i \phi_i)}^0 &= c_{k(\Theta_i \phi_i)}^0 \end{aligned} \right\} \quad (5.19)$$

Os coeficientes c_k^q e s_k^q da equação (5.15) inerentes a determinado grupo pontual são relacionados aos potenciais derivados dos elementos de simetria apresentados pelas harmônicas tesserais. Este estudo foi desenvolvido por Prather [29].

A **Tabela 5-1** reúne os resultados obtidos por este autor [29] e que nos possibilitam obter os termos do Hamiltoniano, do campo cristalino a partir destes potenciais nos diversos grupos pontuais não cúbicos. Da análise da **Tabela 5-1**, pode-se verificar que em alguns grupos aparecem os potenciais s_k^q significando que, nestes casos, os coeficientes não são reais.

Os valores de $s_{k(\theta_j \phi_j)}^q$ e $C_{k(\theta_j \phi_j)}^q$ podem ser facilmente calculados, pois os valores das funções θ_k^q encontram-se na **Tabela 1** do artigo de Prather [29] e, na **Tabela 21-2** do livro de Pauling [30]. Por exemplo:

$$\theta_2^0 = (\sqrt{10/4}) (3 \cos^2 \theta - 1), \quad C_2^0(\theta_j \phi_j) = (1/\sqrt{2\pi}) \theta_2^0$$

Portanto:

$$C_2^0 = \frac{\sqrt{10}}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Podemos exemplificar o uso da **Tabela 5-1** e equação (5.15) para o íon lantanídeo Ln^{3+} ($\ell = 3$) na simetria C_{3v} .

Para a configuração $4f^n$, $k \leq 2\ell$ é par. Taremos, portanto: (Ver **Tabela 5.1**)

$q = 0 \rightarrow k = 2, 4, 6$; $q = 3 \rightarrow k = 4, 6$; $q = 6 \rightarrow k = 6$. Os coeficientes c_k^q serão: $c_2^0 \quad c_4^0 \quad c_6^0 \quad c_4^3 \quad c_6^3 \quad c_6^6$.

(Observe na **Tabela 5.1** que os coeficientes s_k^0 são iguais a zero).

q	k	D _{6h}	C _{6v}	D _{6h}	D ₆	C _{6h}	C _{6v}	D _{3h}	D _{3d}	D _{4h}	D _{2h}	C _{4h}	D ₄	C _{4v}	C ₆	S ₆	C _{3h}	D ₃	C _{3v}	C ₄	C _{2h}	S ₄	D ₂	C _{2v}	C ₃	C ₂	C _s = σ _h	S ₂ = I	
0	1	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	2	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	3	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	4	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	5	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	6	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
1	1																											C(S)	C(S)
	2																											C S	C S
	3																											C S	C S
	4																											C S	C S
	5																											C S	C S
	6																											C S	C S
2	2																											C(S)	C S
	3																											C S	C S
	4																											C S	C S
	5																											C S	C S
	6																											C S	C S
	3																											C(S)	C S
3	3																											C S	C S
	4																											C S	C S
	5																											C S	C S
	6																											C S	C S
	4																											C S	C S
	5																											C S	C S
4	4																											C S	C S
	5																											C S	C S
	6																											C S	C S
	5																											C S	C S
	6																											C S	C S
	5																											C S	C S
5	5																											C S	C S
	6																											C S	C S
	6																											C S	C S
	6																											C S	C S
	6																											C S	C S
	6																											C S	C S

Tabela 5.1 - Coeficientes c_k^q e s_k^q para várias simetrias

5.3.1.2 - Método dos operadores tensoriais

Qualquer que seja a distribuição de cargas em torno de um íon situado na origem, o potencial eletrostático a uma distância $\bar{r}$ deste pode ser expandido em [31]:

$$V(\bar{r}) = \sum_{q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (5.20)$$

onde: o somatório em i é feito sobre todos os elétrons da camada $4f^n$ do íon:

B_q^k são parâmetros de campo cristalino que dependem do ambiente do íon em estudo e que se ajustam aos dados experimentais;

C_q^k são operadores tensoriais mono eletrônicos que se transformam como harmônicas esféricas.

Os elementos de matriz da configuração $4f^n$ podem ser determinados pela aplicação dos métodos de Racah [23] partindo-se da expressão:

$$H_{ij} = \sum_{q,k} B_q^k \left[(-1)^{J-M_j} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_j & q & M_j' \end{pmatrix} D_j^k \right] \quad (5.21)$$

Onde:

$$D_j^k = (-1)^{S+L'+J+K} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & J' & K \\ L' & L & S \end{pmatrix} \cdot (WUL || U^k || W'U'L') <\ell || C^k || \ell'> \quad (5.22)$$

W, W', U, U' são outros números quânticos diferentes dos já conhecidos. Nascimento e Vicentini [32] publicaram um trabalho sobre o uso desses números quânticos na espec-

troscopia atômica.

$$\begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} \quad \text{é um símbolo } 3J.$$

$$\begin{pmatrix} J & J' & K \\ L' & L & S \end{pmatrix} \quad \text{representa o símbolo } 6J.$$

$$\langle \ell \parallel C^k \parallel \ell' \rangle = (-1)^\ell [(2\ell + 1)(2\ell' + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

é um elemento de matriz reduzida que contém a dependência do elemento de matriz com a natureza dos elétrons.

$$\begin{pmatrix} \ell & K & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{é um símbolo } 3J \text{ de Wigner.}$$

O número de parâmetros e conseqüentemente, o número de componentes em que um nível J é desdobrado, cresce com a diminuição da simetria em torno do íon. Este desdobramento dos níveis pode ser acompanhado a partir do decaimento da simetria, desde as representações irredutíveis D_J de R_3 , até as representações do grupo pontual do íon no cristal.

Os coeficientes B_q^k são empregados para determinar as energias do desdobramento produzido pelo campo cristalino sobre os níveis 7F_J do íon Eu^{3+} , para a simetria mais provável.

5.3.1.3 - Método dos Operadores Equivalentes

Usando os métodos desenvolvidos por Stevens[33], podemos escrever a energia potencial (H_{cc}) em termos dos operadores equivalentes:

$$H_{cc} = \sum_k B_k^q(1,2) \theta_j^k O_k^q(1,2) \quad (5.24)$$

$$H_{ij} = \sum_k \sum_q \theta_j^k [B_k^q(1,2) \langle M_j | O_k^q(1,2) | M_j' \rangle] \quad (5.25)$$

onde as quantidades $B_k^q(1,2) = A_k^q(1,2) \langle r^k \rangle$ são "parâmetros óticos" e os fatores θ_j^k são as constantes dos operadores equivalentes α_j , β_j e γ_j para $k = 2, 4$ e 6 , respectivamente. Os números 1 e 2 entre parêntesis na equação (5.24) referem-se aos termos "coseno e seno". Frequentemente, o "índice 2" é omitido porque na maioria dos casos não existe o termo seno. Portanto, o termo S_k^q é igual a zero (ver Prather, [29]). A_k^q depende somente das coordenadas dos íons; $\langle r^k \rangle$ são os valores médios das funções radiais.

A equação (5.24) pode ser reescrita do seguinte modo:

$$H_{cc} = \sum_k \sum_q [A_k^q(i) f_k^q(i)] = \sum \sum [A_k^q(1) f_k^q(1) + A_k^q(2) f_k^q(2)] \quad (5.26)$$

onde:

$$\theta_j^k = \alpha_j \quad (k = 2), \quad \beta_j \quad (k = 4), \quad \gamma_j \quad (k = 6)$$

$$\mathbf{f}_k^q(1) = \theta_j^k < r^k > o_k^q(1) \quad (5.27)$$

$$\mathbf{f}_k^q(2) = \theta_j^k < r^k > o_k^q(2) \quad (5.28)$$

$$C_{k(\theta_j \phi_j)}^q = \frac{\text{cte } \mathbf{f}_k^q(1)}{r^k} \quad (5.29)$$

$$S_{k(\theta_j \phi_j)}^q = \frac{\text{cte } \mathbf{f}_k^q(2)}{r^k} \quad (5.30)$$

$$\left. \begin{aligned} A_k^q(1) &= c_k^q \cdot (-|e|) \cdot (\text{cte ocorrendo em } C_{k(\theta_j \phi_j)}^q) \\ A_k^q(2) &= s_k^q \cdot (-|e|) \cdot (\text{cte ocorrendo em } S_{k(\theta_j \phi_j)}^q) \end{aligned} \right\} \quad (5.31)$$

Substituindo-se as equações (5.27) e (5.28) na equação (5.26), temos:

$$H_{cc} = \sum \sum \left[A_k^q(1) \theta_j^k < r^k > o_k^q(1) + A_k^q(2) \theta_j^k < r^k > o_k^q(2) \right] \quad (5.32)$$

A equação (5.32) pode ser escrita como:

$$H_{cc} = \sum \sum \theta_j^k [A_k^q(1) < r^k > o_k^q(1) + A_k^q(2) < r^k > o_k^q(2)] \quad (5.33)$$

$$\text{Chamando-se } \left\{ \begin{aligned} B_k^q(1) &= A_k^q(1) < r^k > \\ B_k^q(2) &= A_k^q(2) < r^k > \end{aligned} \right. \quad (5.34)$$

$$(5.35)$$

(onde $B_k^q(1,2)$ são os parâmetros óticos), temos:

$$H_{cc} = \sum \sum \theta_j^k (B_k^q(1) o_k^q(1) + B_k^q(2) o_k^q(2)) \quad (5.36)$$

A expressão (5.36) ficará simplificada se chamarmos:

$$\left\{ \begin{array}{l} M_k^q(1) = A_k^q(1) \langle r^k \rangle \theta_j^k = B_k^q(1) \theta_k^q \\ M_k^q(2) = A_k^q(2) \langle r^k \rangle \theta_j^k = B_k^q(2) \theta_k^q \end{array} \right. \quad (5.37)$$

$$(5.38)$$

Substituindo-se as equações (5.37) e (5.38) na equação (5.33) e (5.36), encontramos:

$$H_{cc} = \sum \sum M_k^q(1) \theta_k^q(1) + M_k^q(2) \theta_k^q(2) \quad (5.39)$$

Podemos fazer uma ilustração das equações (5.26) a (5.39) com o grupo pontual D_3 . Pelo uso da Tabela 5-1, constatamos que para $q = 0, k = 2, 4, 6$; $q = 3, k = 4, 6$; $q = 6, k = 6$. $S_k^q = 0$. Portanto, $f_k^q(2) = 0$ (veja equação 5.30). Consequentemente, o segundo membro das equações (5.32), (5.36), (5.39), (5.26), bem como os membros das equações (5.30) e (5.38) são todos iguais a zero.

$$\theta_k^q : \underbrace{0_2^0}_{k=2}, \underbrace{0_4^0, 0_4^3}_{k=4}, \underbrace{0_6^0, 0_6^3, 0_6^6}_{k=6}$$

Usando-se a equação (5.26), temos:

$$H_{cc} = \sum \sum A_k^q(1) f_k^q(1) = A_2^0 f_2^0(1) + A_4^0 f_4^0(1) + A_4^3 f_4^3(1) + \dots \\ + A_6^0 f_6^0(1) + A_6^3 f_6^3(1) + A_6^6 f_6^6(1) \quad (5.40)$$

Usando-se a equação (5.27), encontramos:

$$\begin{aligned}
H_{cc} = & \alpha_j [A_2^0(1) \langle r^2 \rangle O_2^0(1)] + \beta_j [A_4^0(1) \langle r^4 \rangle O_4^0 + \\
& + A_4^3(1) \langle r^4 \rangle O_4^3] + \gamma_j [A_6^0(1) \langle r^6 \rangle O_6^0(1) + \\
& + A_6^3(1) \langle r^6 \rangle O_6^3 + A_6^6(1) \langle r^6 \rangle O_6^6(1)] \quad (5.41)
\end{aligned}$$

Pela equação(5.32), obtemos:

$$\begin{aligned}
H_{cc} = & A_2^0(1) \alpha_j \langle r^2 \rangle O_2^0(1) + A_4^0(1) \beta_j \langle r^4 \rangle O_4^0 + \\
& + A_4^3(1) \beta_j \langle r^4 \rangle O_4^3 + A_6^0(1) \gamma_j \langle r^6 \rangle O_6^0(1) + \\
& + A_6^3(1) \gamma_j \langle r^6 \rangle O_6^3(1) + A_6^6(1) \gamma_j \langle r^6 \rangle O_6^6(1) \quad (5.42)
\end{aligned}$$

Pelo uso da equação(5.36), encontramos:

$$\begin{aligned}
H_{cc} = & \alpha_j [B_2^0(1) O_2^0(1)] + \beta_j [B_4^0(1) O_4^0 + B_4^3(1) O_4^3(1)] + \\
& + \gamma_j [B_6^0(1) O_6^0(1) + B_6^3(1) O_6^3(1) + B_6^6(1) O_6^6(1)] \quad (5.43)
\end{aligned}$$

Fazendo-se o uso da equação(5.37), encontramos:

$$\begin{aligned}
M_2^0 &= \alpha_j A_2^0 \langle r^2 \rangle = B_2^0 \theta_2^0 \\
M_4^0 &= \beta_j A_4^0 \langle r^4 \rangle = B_4^0 \theta_4^0 \\
M_4^3 &= \beta_j A_4^3 \langle r^4 \rangle = B_4^3 \theta_4^3 \\
M_6^0 &= \gamma_j A_6^0 \langle r^6 \rangle = B_6^0 \theta_6^0
\end{aligned} \quad (5.44)$$

5.3.1.4. Método dos Coeficientes de Wigner

De posse dos valores de k e q em uma dada simetria, os elementos matriciais são calculados pela seguinte relação [29]:

$$H_{ij} = \langle A^{2S+1}L_j || U^k || A^{2S+1}L_j \rangle C_{M_j q}^{J K J} Y_k^q \langle r^k \rangle$$

onde $\langle A^{2S+1}L_j || U^k || A^{2S+1}L_j \rangle$ são elementos de matriz reduzida de U^k , os quais diferem dos elementos de matriz calculados pelo método dos operadores tensoriais. A tabela 5.2 é uma reprodução extraída da monografia de Prather [29] desses elementos para o íon Eu^{3+} .

$2S+1 \begin{smallmatrix} L_j \\ F_j \end{smallmatrix} \backslash K$	2	4	6
7F_1	-0,199469	0	0
7F_2	-0,12363	-0,150786	0
7F_3	-0,054289	0,060143	-0,081844

Tabela 5.2 - Alguns elementos de matriz reduzida

$\langle A^{2S+1}L_j || U^k || A^{2S+1}L_j \rangle$ para o termo mais baixo do íon Eu^{3+} [29].

Os coeficientes $C_{M_j q}^{J K J}$ encontram-se tabelados no Apêndice 1, com base na referência de Prather.

5.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CARO, P. & DEROUET, J., Bull Soc. Chim. Fr., 1, 46 (1972).
- (2) KARRAKER, D.G., J. Chem. Educ., 47, 424 (1970).
- (3) SINHA, S.P., Complexes of Rare Earths, New York, Pergamon Press (1966).
- (4) JUDD, B.R., Phys. Rev., 127, 750 (1962).
- (5) OFELT, G.S., J. Chem. Phys., 37, 511 (1962).
- (6) PEACOCK, R.D., Struct. Bonding, 22, 83 (1975).
- (7) MASON, S.F.; PEACOCK, R.D. & STEWART, B., Chem. Phys. Lett., 29, 149 (1975).
- (8) JORGENSEN, K.C. & JUDD, B.R., Mol. Phys., 8, 281 (1964).
- (9) GRUEN, D.M.; DEKOCK, C.W. & MCBETH, R.L., Advance in Chemistry Series, 71, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. (1967).
- (10) KARRAKER, D.G., Inorg. Chem., 6, 1863 (1967).
- (11) HENRIE, D.E.; FELLOWS, R.L. & CHOPPIN, G.R., Coord. Chem. Rev., 18, 199 (1976).
- (12) LEVER, A.B.P., Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1968).
- (13) JORGENSEN, K.C., Prog. Inorg. Chem., 4, 73 (1962).
- (14) SUGAR, J., J. Opt. Soc. Am., 55, 1058 (1965).
- (15) SUGAR, J., Phys. Rev. Lett., 14, 731 (1965).
- (16) NASCIMENTO, A.B., Compostos de Adição entre os Percloratos de Lantanídeos e a Isoniazida (INH), Tese de Doutorado, Instituto de Química-USP, São Paulo (1977).

- (17) McCRAKEN, D.D. & DORN, W.S., Numerical Methods and Fortran Programming, New York, Wiley, Int. Ed. (1966).
- (18) VICENTINI, G. & NASCIMENTO, A. B. , Algumas Considerações Espectroscópicas sobre o Composto Nd_2O_3 (a ser publicado) (1988).
- (19) CASPERS, H.H.; RAST, H.E. & BUCHANAN, R.A., J. Chem. Phys., 42, 3214 (1965).
- (20) CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H. & CROSSWHITE, H.M., Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 , Report, Argonne National Laboratory, Argonne, III (1977).
- (21) CARO, P.; DEROUER, J.; BEAURY, L.; TESTE DE SAGEY, G. ; CHAMINADE, J.P.; ARIDE, J.; POUCHARD, M. & LEAVITT, R.P., J. Chem. Phys., 74(5), 2698 (1981).
- (22) MORRISON, C.A. & LEAVITT, R.P., J. Chem. Phys., 71(6), 2366 (1979).
- (23) CARO, P., Structure Electronique des Éléments de Transition (L'atome dans le Cristal), Press Universitaires de France (1976).
- (24) HENRIE, D.E. & CHOPPIN, G.R., J. Chem. Phys., 49, 477 (1968).
- (25) SINHA, S.P., Spectrochim. Acta, 22, 57 (1966).
- (26) FORSBERG, J.H., Coord. Chem. Rev., 10, 195 (1973).
- (27) WHAN, R.E. & CROSBY, G.A., J. Mol. Spectrosc., 8, 315 (1962).
- (28) THOMPSON, L.C., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, vol. 2, Amsterdam, North-Holland Publishing Company (1979).
- (29) PRATHER, J.L., Atomic Energy Levels in Crystals, Monograph 19, National Bureau of Standards, Washington (1961).

- (30) PAULING, L. & WILSON, E.B., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New Delhi (1935).
- (31) WYBOURNE, B.G., Spectroscopic Properties of Rare Earth, Ed. Interscience, New York, London (1965).
- (32) NASCIMENTO, A.B. & VICENTINI, G., Anais do VIII Simpósio Anual da ACIESP, 1, 185, São Paulo (1984).
- (33) STEVENS, K.W.H., Proc. Phys. Soc., (London), 465, 209 (1952).
- (34) NASCIMENTO, A.B.; FRANÇA DA CUNHA, M.C. & VICENTINI, G., ZINNER, L.B., XVIII Congresso Brasileiro de Química, Rio Grande do Sul (1988).

6. ESPECTROS DOS COMPLEXOS DE NEODÍMIO NO ESTADO SÓLIDO E EM SOLUÇÃO

Os espectros obtidos em dispersão de fluorolube, à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido (77 K) foram estudados, particularmente quanto às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ (hipersensitiva) e $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. A primeira é útil porque é muito influenciada pela natureza dos ligantes e pela simetria pontual no íon lantanídeo e a segunda não se desdobra.

As Figuras 6.1 a 6.11 registram os espectros de absorção dos compostos com composição $Nd(NCS)_3 \cdot 4TMU$, $Nd(ClO_4)_3 \cdot 6TMU$, $NdBr_3 \cdot 3TMU \cdot 6H_2O$, $NdCl_3 \cdot 3TMU$, $Nd(NO_3)_3 \cdot 3TMU$ e $Nd(F_3C-SO_3)_3 \cdot 5TMU$ e dos seus respectivos sais no estado sólido e em solução.

6.1. ESPECTROS NO ESTADO SÓLIDO

6.1.1. Análise dos Espectros de Absorção dos Complexos $Nd(ClO_4)_3 \cdot 6TMU$ e $Nd(F_3C-SO_3)_3 \cdot 5TMU$ (simetria cúbica)

Com relação ao composto $Nd(ClO_4)_3 \cdot 6TMU$, os espectros de absorção são semelhantes nas temperaturas de 77 K e na ambiente, indicando com isto que não houve mudança significativa nos níveis $^2G_{7/2}$ e $^4G_{5/2}$ com o abaixamento de temperatura. Não conseguimos registrar satisfatoriamente a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. Os diagramas das Figuras 6.12 e 6.13 mostram as transições eletrônicas com base nos espectros das Figuras 6.4 e 6.11.

Com base na simetria cúbica, temos os seguintes desdobramentos para os diversos valores de J:

J	Γ_J	J	Γ_J
1/2	Γ_6^-	9/2	$\Gamma_6^- + 2 \Gamma_8^-$
3/2	Γ_8^-	11/2	$\Gamma_6^- + \Gamma_7^- + 2 \Gamma_8^-$
5/2	$\Gamma_7^- + \Gamma_8^-$	13/2	$\Gamma_6^- + 2 \Gamma_7^- + 2 \Gamma_8^-$
7/2	$\Gamma_6^- + \Gamma_7^- + \Gamma_8^-$	15/2	$\Gamma_6^- + \Gamma_7^- + 3 \Gamma_8^-$

(O sinal negativo corresponde às representações de caráter u, devido ao número ímpar de elétrons)

Quando os valores de J são fracionários, é necessário usar grupos duplos para o cálculo dos desdobramentos dos níveis [1]. Para cada tipo de simetria, obtém-se um grupo definido de degenerescência (multiplicidade) dos estados eletrônicos, sendo que esta multiplicidade não excede a 4 [2]. Os níveis Γ_i dos íons Ln^{3+} podem apresentar valores para i iguais a 1, 2 e 4 para configuração com número ímpar de elétrons, e 1, 2 e 3 para configuração com número par de elétrons.

Para o nível ${}^4G_{5/2}$, a sequência em energia crescente pode ser ${}^2\Gamma_7^- + {}^4\Gamma_8^-$ ou ${}^4\Gamma_8^- + {}^2\Gamma_7^-$. Pela regra de Simpson [3], a energia do baricentro é igual a 594 nm (16835 cm^{-1}). Portanto, com este valor obtido, facilmente se observa que a ordem deve ser ${}^2\Gamma_7^- + {}^4\Gamma_8^-$ ($(16694 \times 2 + 16906 \times 4)/6 = 16835 \text{ cm}^{-1}$). Se a sequência fosse ${}^4\Gamma_8^- + {}^2\Gamma_7^-$, a energia do baricentro seria $(16694 \times 2 + 16906 \times 4)/6 = 16765 \text{ cm}^{-1}$, o que não concorda com os dados experimentais. Pela regra de Simpson, o baricentro de ${}^2G_{7/2}$ é igual a 576,5 nm (17.345 cm^{-1}). Portanto, a ordem das representações em energia crescente será: ${}^2\Gamma_6^- + {}^2\Gamma_7^- + {}^4\Gamma_8^-$ ou ${}^2\Gamma_7^- + {}^2\Gamma_6^- + {}^4\Gamma_8^-$ (pesos 2, 2 e 4) e o cálculo do baricentro vem dado por: $(17137 \times 2 + 17316 \times 2 + 17467 \times 4)/8 = 17346 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 6.1 - Espectro de absorção na região do visível dos compostos:

- a) $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$ em solução de acetonitrila (—);
 b) $\text{Nd}(\text{SCN})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa (-.-.-.-.)

Figura 6.2 - Espectro de absorção na região do visível no estado sólido dos compostos:

- a) $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$ às temperaturas: ambiente (---) e do N_2 líquido (—)
 b) $\text{Nd}(\text{SCN})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente (-.-.-.-.)

Figura 6.3 - Espectro de absorção na região do visível dos compostos:

- a) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ em solução de acetonitrila (—);
 b) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa (-.-.-.-)

Figura 6.4 - Espectro de absorção na região do visível no estado sólido dos compostos:

- a) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ às temperaturas: ambiente (- - - - -) e do N_2 líquido (—)
 b) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente (-.-.-.-)

Figura 6.5 - Espectro de absorção na região do visível dos compostos:

- a) $\text{NdBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução de acetonitrila (—);
 b) $\text{NdBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa (-.-.-.-.)

Figura 6.6 - Espectro de absorção na região do visível no estado sólido dos compostos:

- a) $\text{NdBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ às temperaturas: ambiente (-.-.-) e do N_2 líquido(—)
 b) $\text{NdBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente (-.-.-.-.)

Figura 6.7 - Espectro de absorção na região do visível dos compostos:

- a) $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ em solução de acetonitrila (—);
 b) $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa (-.-.-.-.-)

Figura 6.8 - Espectro de absorção na região do visível no estado sólido dos compostos:

- a) $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ às temperaturas: ambiente (---) e do N_2 líquido (—)
 b) $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente (-.-.-.-.-)

Figura 6.9 - Espectro de absorção na região do visível dos compostos:

- a) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ em solução de acetonitrila (—);
 b) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa (-.-.-.-.-.)

Figura 6.10 - Espectro de absorção na região do visível no estado sólido dos compostos:

- a) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ às temperaturas: ambiente (- - - - -) e do N_2 líquido (—)
 b) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente (-.-.-.-.-.)

Figura 6.11 - Espectro de absorção na região do visível no estado sólido do composto $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$ à temperatura do N_2 líquido

Figura 6.12 - Diagrama de energia (cm^{-1}) para o composto $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ (298 K)

Figura 6.13 - Diagrama de energia (cm^{-1}) para o composto
 $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$ à temperatura do N_2 líquido

A Figura 6.13 ilustra as transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ para o composto $Nd(F_3C\equiv SO_3)_3 \cdot 5TMU$ a 77 K. Com relação à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ observa-se duas transições. Isto faz supor que a energia mais alta corresponde à transição do componente de base e a energia mais baixa, ao segundo componente Stark. A diferença de energia entre elas é cerca de 47 cm^{-1} . Com relação às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ (hipersensitivas), observa-se que cada um destes grupos contém pares de linhas também espaçadas a cerca de 47 cm^{-1} e, em cada par, a linha de energia mais alta é a mais intensa e, supondo que as mais intensas correspondem às transições do componente fundamental e as outras mais fracas às transições do segundo subnível Stark, temos basicamente que as transições para $^4G_{5/2}$ contém dois pares de linhas e a transição $^2G_{7/2}$ três pares de linhas. Assim teríamos um desdobramento de $^4G_{5/2}$ em dois subníveis e $^2G_{7/2}$ em três subníveis, onde a diferença de energia em cada par é de 47 cm^{-1} . Isto parece evidenciar que a simetria ao redor do íon Nd^{3+} é cúbica.

6.1.2. Parâmetros de Campo Cristalino

Na simetria cúbica, quando $J = 5/2$, $k = 4$ e $q = 0,4$ e no caso em que $J = 7/2$, $k=4,6$ e $q = 0,4$, a expressão do Hamiltoniano do campo cristalino (método dos operadores equivalentes) vem dado por [4]:

$$H_{CC} = \beta_j B_4^0 [O_4^0 + 5O_4^4] + \gamma_j B_6^0 [O_6^0 - 21O_6^4]$$

As Figuras 6.14 e 6.15 ilustram os elementos matriciais para os níveis $^4G_{5/2}$ e $^2G_{7/2}$ para Nd^{3+} .

$J_z' \backslash J_z$	7/2	-7/2	-1/2	1/2	-3/2	3/2	5/2	-5/2
7/2	$a_{11}-E$	0	a_{15}	0				
-7/2	0	$a_{11}-E$	0	a_{15}				
-1/2	a_{15}	0	$a_{44}-E$	0				
1/2	0	a_{15}	0	$a_{44}-E$				= 0
-3/2					$a_{33}-E$	0	a_{26}	0
3/2					0	$a_{33}-E$	0	a_{26}
5/2					a_{26}	0	$a_{22}-E$	0
-5/2					0	a_{26}	0	$a_{22}-E$

Figura 6.14 - Determinante secular para o nível ${}^2G_{7/2}$
(simetria cúbica)

$J_z' \backslash J_z$	5/2	-5/2	3/2	-3/2	1/2	-1/2
5/2	$a_{11}-E$	0	0	a_{15}		
-5/2	0	$a_{11}-E$	a_{15}	0		
3/2	0	a_{15}	$a_{22}-E$	0		
-3/2	a_{15}	0	0	$a_{22}-E$		
1/2					$a_{33}-E$	0
-1/2					0	$a_{33}-E$

Figura 6.15 - Determinante secular para o nível ${}^4G_{5/2}$
(simetria cúbica)

Fazendo-se o uso das tabelas de Stevens [5] (Apêndice 2) e tendo-se em conta as relações $B_4^4 = 5B_4^0$ e $B_6^4 = -21B_6^0$, encontramos os seguintes autovalores:

1) Para $J = 5/2$ (Figura 6.15):

$$E(\pm 5/2, \pm 3/2) = \frac{(a_{11} + a_{22}) \pm \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{15}^2}}{2}$$

$$\text{ou: } E(\pm 5/2, \pm 3/2) = -60\beta_j B_4^0 \pm 180\beta_j B_4^0 \begin{cases} E_1 = 120\beta_j B_4^0 \\ E_2 = -240\beta_j B_4^0 \end{cases}$$

$$E(\pm 1/2) = a_{33} = 120\beta_j B_4^0$$

Substituindo-se β_j por 0,0040197 [6], obtemos:

$$\begin{aligned} E_1 &= 0,4823747B_4^0 \\ E_2 &= -0,9647495B_4^0 \end{aligned} \quad \therefore B_4^0 = \frac{\Delta E \text{ (espectro)}}{360\beta_j}$$

Calculando-se o parâmetro para os compostos de :

a) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$:

$$B_4^0 = \frac{212 \text{ cm}^{-1}}{1,447092} = 147 \text{ cm}^{-1}$$

b) $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$:

$$B_4^0 = \frac{152 \text{ cm}^{-1}}{1,447092} = 105 \text{ cm}^{-1}$$

2) Para $J = 7/2$ (Figura 6.14):

$$E_1 = 120\beta_j B_4^0 + 20160\gamma_j B_6^0$$

$$E_2 = 840\beta_j B_4^0 - 25200\gamma_j B_6^0$$

$$E_3 = -1080\beta_j B_4^0 - 15120\gamma_j B_6^0$$

Somando-se $E_1 + E_2 + E_3$ e explicitando-se B_6^0 , obtemos:

$$B_6^0 = \frac{(E_1 + E_2 + E_3) - 0,148116B_4^0}{0,9041457}$$

onde:

$$\begin{cases} \beta_j = -0,0012343 \\ \gamma_j = -0,00448485 \times 10^{-3} \end{cases} \quad [7]$$

Cálculando-se os parâmetros para os compostos de:

a) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$:

$$B_6^0 = \frac{-115 - 0,148116 (147 \text{ cm}^{-1})}{0,9041457} = -151 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_4^4 = 5B_4^0 = 5(147 \text{ cm}^{-1}) = 735 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_4^6 = -21B_6^0 = -21(-151 \text{ cm}^{-1}) = 3171 \text{ cm}^{-1}$$

b) $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$:

$$B_6^0 = \frac{(-90) - 0,148116 (105 \text{ cm}^{-1})}{0,9041457} = -117 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_4^4 = 5B_4^0 = 5(105 \text{ cm}^{-1}) = 525 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_4^6 = -21B_6^0 = -21(-117 \text{ cm}^{-1}) = 2457 \text{ cm}^{-1}$$

O parâmetro B_4^0 com o perclorato (147 cm^{-1}) é maior do que para o trifluorometanossulfonato (105 cm^{-1}), isto porque a diferença de energia entre as duas componentes de $^4G_{5/2}$ é maior para o primeiro.

O parâmetro B_6^0 para perclorato (-151 cm^{-1}) é menor do que o parâmetro B_6^0 do trifluorometanossulfonato, porque a soma $E_1 + E_2 + E_3$ para $^2G_{7/2}$ é menor para o primeiro. Isto é, quanto menor a soma $E_1 + E_2 + E_3$ (mais negativa), menor o parâmetro B_6^0 . Com base nos diagramas das Figuras 6.12 e 6.13, observamos que o ânion perclorato tem menor efeito sobre o campo cristalino que o ânion trifluorometanossulfonato, pois para ClO_4^- as diferenças de energias entre os níveis são maiores. Estes fatos estão sumarizados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Valores de B_k^q obtidos dos dados experimentais (operadores equivalentes) (cm^{-1})

COMPOSTO	B_4^0	B_6^0	B_4^4	B_4^6
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	147	-151	735	3171
$\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$	105	-117	525	2457

Kassman [8] encontrou uma correlação entre os parâmetros $B_k^q = A_k^q (r^k)$ (método dos operadores equivalentes) e B_q^k (método dos operadores tensoriais). Esta equivalência encontra-se reproduzida na tabela 6.2

Tabela 6.2 - Relação entre os parâmetros B_q^k com os parâmetros B_k^q segundo Kassman[8]

$$B_0^2 = 2 B_2^0$$

$$B_2^2 = -\frac{1}{3} (6)^{1/2} B_2^2$$

$$B_0^4 = 8 B_4^0$$

$$B_2^4 = \left(\frac{2}{5}\right) (10)^{1/2} B_4^2$$

$$B_3^4 = -\left(\frac{2}{35}\right) (35)^{1/2} B_4^3$$

$$B_4^4 = \left(\frac{4}{35}\right) (70)^{1/2} B_4^4$$

$$B_0^6 = 16 B_6^0$$

$$B_2^6 = \left(\frac{16}{105}\right) (105)^{1/2} B_6^2$$

$$B_3^6 = -\left(\frac{8}{105}\right) (105)^{1/2} B_6^3$$

$$B_4^6 = \left(\frac{8}{21}\right) (14)^{1/2} B_6^4$$

$$B_6^6 = \left(\frac{16}{231}\right) (231)^{1/2} B_6^6$$

Com base nos dados da Tabela 5.2 os parâmetros B_q^k (operador tensorial) foram calculados e encontram-se na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Valores de B_q^k obtidos dos dados experimentais (operadores tensoriais - cm^{-1})

COMPOSTO	B_0^4	B_0^6	B_4^4	B_4^6
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	1176	-2416	703	4520
$\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$	840	-1872	502	3502

6.1.3. Análise dos Espectros de Absorção dos Complexos $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ e $\text{NdBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Simetria Não Cúbica)

Para um átomo de configuração $4f^n$, sendo n ímpar (como é o caso de Nd^{3+}), praticamente todas as transições são permitidas, exceto no caso muito raro de simetria cúbica [9]. Portanto, podemos concluir (com base no espectro de absorção) apenas que um determinado complexo de neodímio possui simetria cúbica ou não cúbica, sendo muito difícil uma escolha entre os 32 grupos pontuais sem uma análise prévia por difração de raios-X.

Por exemplo, só foi possível calcular os parâmetros B_q^k para os compostos de neodímio (Tabela 6.3), porque os mesmos são isomorfos com os compostos de $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ e

$\text{Eu}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 6\text{TMU}$ (simetria cúbica). Além disso, os espectros de Nd^{3+} apresentam alta simetria (poucas bandas na região das hipersensitivas).

Examinando-se os espectros das Figuras 6.2, 6.6, 6.8 e 6.10, concluímos que a simetria em torno do íon Nd^{3+} não é cúbica. Além disso, observa-se a interpenetração das componentes $^4\text{G}_{5/2}$ e $^2\text{G}_{7/2}$. Não construímos o diagrama grotriano porque em todos estes espectros a transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ não foi bem resolvida e, como sabemos, é a partir desta transição na temperatura ambiente que se calcula os cinco componentes de $^4\text{I}_{9/2}$ e, conseqüentemente, os desdobramentos das outras componentes de $^2\text{G}_{7/2}$ e $^2\text{G}_{7/2}$ (hipersensitivas).

6.1.4. Análise dos Parâmetros β , $b^{1/2}$ e δ para os Compostos de Nd^{3+} em Questão, no Estado Sólido (Simetria Não Cúbica e Cúbica)

Para os compostos citados, as transições observadas no espectro são: $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ entre 565-605 nm e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ entre 428-435 nm.

Nos espectros de simetria não cúbica à temperatura ambiente e baixa temperatura as duas transições hipersensitivas $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ não são separadas, e, portanto, a transição considerada foi $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ por causa da interpenetração dos componentes $^4\text{G}_{5/2}$ e $^2\text{G}_{7/2}$ (hipersensitivas). Neste caso, seguimos o mesmo procedimento feito por Nascimento e Vicentini [10] para o cálculo do baricentro de $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$, levando-se em consideração a média da posição dos baricentros das duas transições $^4\text{G}_{5/2}$ e $^2\text{G}_{7/2}$ do $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ em relação ao nível fundamental, mais a energia de

de estabilização no campo cristalino (centro de gravidade do nível $^4I_{9/2}$). Com relação a $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$, levamos em consideração os trabalhos das referências 20, 21 e 22 do Capítulo 5. A Figura 6.16, extraída da referência [20] (Capítulo 5), mostra as transições das hipersensitivas para $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$.

Figura 6.16 - Transições hipersensitivas de $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$
(hélio líquido)

Portanto, para o caso da interpenetração das componentes $^4G_{5/2}$ e $^2G_{7/2}$, temos:

$$\begin{aligned}
 E_B(^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}) &= \frac{17.193 \text{ cm}^{-1} + 17234 \text{ cm}^{-1}}{2} + 235 \text{ cm}^{-1} \\
 &= 17448 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\text{ou ainda: } E_B(^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}) = \frac{17428 \text{ cm}^{-1} + 17469 \text{ cm}^{-1}}{2} =$$

$$= 17448 \text{ cm}^{-1}$$

Para a banda $^2P_{1/2}$, a qual não se desdobra $(J+1/2)=1$, $E_B = 23.458 \text{ cm}^{-1}$. Podemos notar que $23458 \text{ cm}^{-1} - 235 \text{ cm}^{-1} = 23223 \text{ cm}^{-1}$. Pelo trabalho de Caspers e colaboradores [11], $23468 \text{ cm}^{-1} - 195 \text{ cm}^{-1} = 23273 \text{ cm}^{-1}$. Estes fatos mostram que a normalização do centro de gravidade de $^4I_{9/2} = 0$ conduz a valores diferentes.

Para os compostos de simetria não cúbica, considerando que os mesmos possuam a mesma estabilização do campo cristalino, o valor de β relativo à transição $^4I_{9/2} - ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ foi calculado pela expressão:

$$\beta_{^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}} = \frac{E_{\text{baricentro do complexos em questão}}}{17448 \text{ cm}^{-1} \text{ (composto padrão)}} \quad \text{(Regra de Simpson)}$$

Na região correspondente à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ temos:

$$\beta_{^2P_{1/2}} = \frac{E_{\text{Banda}} \text{ (maior energia no complexo em questão)}}{23458 \text{ (maior energia no composto padrão)}}$$

Os dados sobre β para os compostos de adição em questão e seus respectivos sais encontram-se na Tabela 6.4.

Os parâmetros $b^{1/2}$ e δ calculados através de $\bar{\beta}$ e usando-se as expressões (5.7), (5.8) e (5.9) (Capítulo 5) estão listados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Parâmetros espectroscópicos para os compostos obtidos no estado sólido e dos seus respectivos sais

COMPOSTOS	BARICENTRO*	β_1 ($4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}, 2G_{7/2}$)	TRANSIÇÃO * $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$	β_2 $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$	$\bar{\beta}$	$b^{1/2}$	δ
NdBr ₃ ·3TMU·6H ₂ O	17234	0,988	23357	0,992	0,992	0,063	0,806
NdBr ₃ ·6H ₂ O	17185	0,985	23282	0,992	0,989	0,074	1,112
Nd(ClO ₄) ₃ ·6TMU	17232	0,988	23439	0,999	0,994	0,055	0,603
Nd(F ₃ C-SO ₃) ₃ ·5TMU	17241	0,988	23256	0,991	0,989	0,074	1,112
Nd(ClO ₄) ₃ ·9H ₂ O	17339	0,994	23419	0,998	0,996	0,044	0,401
Nd(NO ₃) ₃ ·3TMU	17151	0,983	23310	0,994	0,989	0,074	1,112
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	17256	0,989	23397	0,997	0,993	0,059	0,704
Nd(NCS) ₃ ·4TMU	17102	0,980	23169	0,988	0,984	0,089	1,626
Nd(SCN) ₃ ·7H ₂ O	17227	0,987	23348	0,995	0,991	0,067	0,908
NdCl ₃ ·3TMU	17109	0,980	**	**	-	0,100	2,040
NdCl ₃ ·6H ₂ O	17199	0,986	**	**	-	0,044	1,419

*: cm⁻¹; **: sem clareza

6.1.4.1. Análise de $\bar{\beta}$ para os Compostos de Nd^{3+} (Simetria Cúbica) usando o Diagrama Grotiano

Para os compostos $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ e $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$ (Figuras 6.4 e 6.11) foi possível construir os seus diagramas grotianos (Figuras 6.12 e 6.13), com os respectivos baricentros dos níveis $^4\text{G}_{5/2}$ e $^2\text{G}_{7/2}$. O valor de β pode então ser calculado usando a relação baricentro do composto em questão dividido pelo baricentro do padrão em relação a um determinado nível. Teremos, portanto:

A) $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$

$$\beta_{^2\text{G}_{7/2}} = \frac{17361}{17469} = 0,993$$

$$\beta_{^4\text{G}_{5/2}} = \frac{17079}{17428} = 0,980$$

$$\beta_{^2\text{P}_{1/2}} = \frac{23239}{23458} = 0,990$$

$$\bar{\beta} = 0,988$$

B) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$

$$\beta_{^2\text{G}_{7/2}} = \frac{17345}{17469} = 0,992$$

$$\beta_{^4\text{G}_{5/2}} = \frac{16835}{17428} = 0,970$$

O valor de $\bar{\beta} = 0,984 \pm 0,004$ para o composto $\text{Nd}(\text{DMSO})_8(\text{AsF}_6)_3$ foi calculado segundo o padrão $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ ([20,

21, 22], Capítulo 5) com base em dez transições do tipo $^4I_{9/2} \rightarrow ^2S+1L_J$; este valor é comparável ao calculado para o composto $Nd(NCS)_3 \cdot 4TMU$.

6.2. ESPECTROS DOS COMPLEXOS DE NEODÍMIO EM SOLUÇÃO, À TEMPERATURA AMBIENTE

Foram obtidos em solução de acetonitrila os espectros dos compostos de neodímio em estudo e dos seus respectivos sais em solução aquosa, na região correspondente às transições hipersensitivas ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$) e na região de $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (Figuras 6.1, 6.3, 6.5, 6.7, 6.9).

Os espectros dos compostos $Nd(NCS)_3 \cdot 4TMU$, $NdBr_3 \cdot 3TMU \cdot 6H_2O$ e $Nd(ClO_4)_3 \cdot 6TMU$ em solução de acetonitrila na região hipersensitiva (Figuras 6.1, 6.3, 6.5) e os seus espectros no estado sólido, a 300 K (Figuras 6.2, 6.4, 6.6) evidenciam que houve modificação na esfera de coordenação do cátion metálico. Por outro lado, os espectros dos complexos $Nd(NO_3)_3 \cdot 3TMU$ e $NdCl_3 \cdot 3TMU$ em solução de acetonitrila (Figuras 6.7, 6.9) são semelhantes aos seus respectivos espectros no estado sólido a 300 K (Figuras 6.8, 6.10), indicando que não houve modificação na esfera de coordenação do cátion Nd^{3+} .

Ao se comparar os espectros de adição em solução de acetonitrila com os seus respectivos sais de neodímio em solução aquosa (região hipersensitiva), nota-se uma diferença quanto ao número, forma e deslocamento das bandas em direção a menor número de onda ($\bar{\nu}$).

Nota-se, também, que os espectros dos sais de neodímio em estudo (solução aquosa) são semelhantes ao do sal

$\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa obtida por Karraker [13]. Pode-se dizer que em solução aquosa a espécie envolvida em ambos os casos é a mesma e é atribuída a $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, tanto na região hipersensitiva como na região $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$.

A força do oscilador (P), para os espectros dos compostos de adição e dos seus sais hidratados, na região hipersensitiva (Figuras 6.1, 6.3, 6.5, 6.7, 6.9) foi calculada através da expressão (5.1) (Capítulo 5). O valor de P, assim como os valores das grandezas necessárias para o seu cálculo, se encontram na Tabela 6.5.

As áreas sob as curvas de absorção foram calculadas fazendo-se a integração numérica, utilizando-se a regra de Simpson [3].

Ao observarmos a Tabela 6.5, notamos um decréscimo da intensidade das bandas dos compostos de adição estudados em função da força do oscilador. Isto está consistente com o trabalho de Henrie et al [14], o qual mostra que P decresce na seguinte ordem de basicidade: $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$ (pKa para os respectivos ânions -10, -7, -1,4). A basicidade do ânion NCS^- está localizada entre os ânions Cl^- e NO_3^- [15], confirmando ainda mais o valor intermediário da força do oscilador do composto $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$ (Tabela 6.5).

Comparando os valores de P de alguns compostos de fórmula geral $\text{NdX}_3 \cdot 4\text{TMMA}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-, \text{I}^-$), $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TMAA}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$ e $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 4\text{TMU}$ fornecem a seguinte ordem qualitativa relativa ao aumento da intensidade das transições hipersensitivas [16, 17]:

Em nosso trabalho encontramos a seguinte ordem para os compostos de neodímio em solução de acetonitrila:

A intensidade das transições cresce na ordem $\text{U} < \text{DMU} < \text{DEU} < \text{EU} \sim \text{PU} < \text{TMU}$, dependendo do poder de doação de elétrons destes ligantes [18].

A força do oscilador (P) para os compostos de adição (Tabela 6.5) é cerca de duas a três vezes maior que a do sal de neodímio, revelando que há um aumento na intensidade das bandas referentes às transições hipersensitivas para o neodímio no composto de adição em relação ao íon aquoso.

Para os compostos de adição em solução foi possível determinar o parâmetro nefelauxético (β) através da expressão (5.3), a partir deste valor, com o auxílio das expressões (5.8) e (5.9) determinou-se os valores do fator de covalência ($b^{1/2}$) e do parâmetro de Sinha [19], os quais estão registrados na Tabela 6.6. Verifica-se que houve um deslocamento da banda relativa à transição hipersensitiva para os compostos de adição em solução para região de baixa energia quando comparados com o espectro do íon aquoso respectivo.

Outro fato que merece ser comentado é a variação dos valores do efeito nefelauxético (β) para os sais em solução aquosa, que provavelmente pode ser atribuído à influência da basicidade dos ânions sobre o íon Nd^{3+} seguindo a sequência $\text{NO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- \sim \text{Cl}^-$.

Tabela 6.5 Força do oscilador para os compostos em solução na região hipersensitiva $4_{I9/2} \rightarrow 4_{G5/2}, 2_{G7/2}$.

COMPOSTO	SOLVENTE	ÍNDICE DE REFRAÇÃO(n)	CONCENTRAÇÃO MOLAR	ÁREA DA BANDA	A.R.	P x 10 ⁶
$Nd(NO_3)_3 \cdot 3TMU$	acetonitrila	1,3526	0,0207	329,55	1,0	27,3
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	água	1,3433	0,0206	193,13	0,5	8,4
$Nd(NCS)_3 \cdot 4TMU$	acetonitrila	1,3513	0,0220	279,52	1,0	22,8
$Nd(SCN)_3 \cdot 7H_2O$	água	1,3463	0,0208	185,61	0,5	8,0
$NdBr_3 \cdot 3TMU \cdot 6H_2O$	acetonitrila	1,3542	0,0200	443,14	0,5	19,8
$NdBr_3 \cdot 6H_2O$	água	1,3395	0,0204	171,13	0,5	7,6
$NdCl_3 \cdot 3TMU$	acetonitrila	1,3516	0,0194	352,79	0,5	16,3
$NdCl_3 \cdot 6H_2O$	água	1,3420	0,0203	165,61	0,5	7,3
$Nd(ClO_4)_3 \cdot 6TMU$	acetonitrila	1,3556	0,0201	325,05	0,5	14,5
$Nd(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$	água	1,3454	0,0202	173,69	0,5	7,7
$Nd(F_3C SO_3)_3 \cdot 5TMU$	acetonitrila	1,3494	0,0250	-	-	14,7
$Nd(F_3C SO_3)_3 \cdot 9H_2O$	água	1,3335	0,0230	-	-	7,9

caminho óptico 2,001

Tabela 6.6 Parâmetros espectroscópicos para os compostos de neodímio e seus respectivos sais hidratados, em solução, na região das transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$.

COMPOSTO	SOLVENTE	BARICENTRO		β	δ	$b^{1/2}$
		nm	cm ⁻¹			
$Nd(NO_3)_3 \cdot 3TMU$	acetonitrila	582,56	17165	0,989	1,11	0,074
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	água	576,51	17345			
$Nd(NCS)_3 \cdot 4TMU$	acetonitrila	584,07	17121	0,987	1,31	0,080
$Nd(SCN)_3 \cdot 7H_2O$	água	576,89	17334			
$NdBr_3 \cdot 3TMU \cdot 6H_2O$	acetonitrila	585,26	17086			
$NdBr_3 \cdot 6H_2O$	água	576,34	17350	0,985	1,52	0,086
$NdCl_3 \cdot 3TMU$	acetonitrila	585,67	17074			
$NdCl_3 \cdot 6H_2O$	água	576,37	17350	0,984	1,63	0,089
$Nd(ClO_4)_3 \cdot 6TMU$	acetonitrila	582,43	17169			
$Nd(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$	água	576,36	17350	0,989	1,11	0,074

6.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BETHE, H.A., Ann. Phys., 3, 133 (1929).
- (2) EL'YASHEVICH, M.A., Spectra of the rare earths, US Atomic Energy Commission Translation, AEC-Tr 4403 Office of Technical Information, Department of Commerce, Washington, D.C..
- (3) McCRAKEN, D.D. & DORN, W.S., Numerical Methods and Fortran Programming, New York, Wiley, Int. Ed. (1966).
- (4) NASCIMENTO, A.B. & VICENTINI, G., enviado para publicação.
- (5) STEVENS, K.W.H., Proc. Phys. Soc. (London), A65, 209 (1952).
- (6) JUDD, B.R., Proc. Roy. Soc. London, A227, 552 (1955).
- (7) NASCIMENTO, A.B., Problemas Seleccionados de Química Inorgânica Avançada, Ed. Universitária, João Pessoa (1987).
- (8) KASSMAN, A.J., J. Chem. Phys., 53, 118 (1970).
- (9) CARO, P. & DEROUET, J., Bull. Soc. Chim. Fr., 1, 46 (1972).
- (10) NASCIMENTO, A.B., Compostos de Adição entre os Percloratos de Lantanídeos e a Isoniazida (INH), Tese de Doutorado, Instituto de Química-USP, São Paulo (1977).
- (11) CASPERS, H.H.; RAST, H.E. & BUCHANAN, R.A., J. Chem. Phys., 42, 3214 (1965).
- (12) NASCIMENTO, A.B.; MELO, S.M. & COSTA, E.A., III Encontro de Química do Nordeste, Livro de Resumos, 55 (1987).
- (13) KARRAKER, D.G., Inorg. Chem., 7, 473 (1968).
- (14) HENRIE, D.E.; FELLOWS, R.L. & CHOPPIN, G.R., Coord. Chem. Rev., 18, 199 (1976).

- (15) CHOPPIN, G.R.; HENRIE, D.E. & BUIJS, K., Inorg. Chem., 5 , 1743 (1966).
- (16) VICENTINI, G. & CARVALHO, L.R.F., An. Acad. brasil. Ciênc., 51, 435 (1979).
- (17) VICENTINI, G. & DE BELLIS, V.M., J. Less-Common Met., 94, 285 (1983).
- (18) SEMINARA, A. & MUSUMECI, A. , Inorg. Chim. Acta, 95, 291 (1984).
- (19) SINHA, S.P., Complexes of the Rare Earths, New York, Pergamon Press (1966).

7. PARÂMETROS DE CAMPO CRISTALINO PARA OS COMPOSTOS DE EURÓPIO

7.1. SIMETRIA CÚBICA

A Figura 7.1 ilustra o espectro de emissão do composto de $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ e os diagramas de energia dos compostos $\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{TMU}$ [10], $\text{Eu}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 6\text{TMU}$ e $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ são mostrados nas Figuras 7.2, 7.3, e 7.4 para os quais foram sugeridos simetria cúbica.

7.1.1. Método dos Operadores Equivalentes

O Hamiltoniano do campo cristalino para simetria O_h [1] vem dado por:

$$H_{cc} = \beta_j B_4^0 [O_4^0 + 5\delta O_4^4] + \gamma_j B_6^0 [O_6^0 + 21\xi O_6^4] ,$$

$$\text{onde: } \delta = \frac{B_4^4}{5B_4^0} = 1 \quad (\text{simetria cúbica})$$

$$\xi = \frac{B_6^4}{21B_6^0} = -1 \quad (\text{simetria cúbica})$$

Os elementos matriciais do potencial cristalino vem dado por:

$$\begin{aligned} H_{J_z J_z'} &= \langle J_z | H_{cc} | J_z' \rangle = \\ &= \sum_k \sum_q \theta_j^k [B_k^q(1) \langle J_z | O_k^q(1) | J_z' \rangle + B_k^q(2) \langle J_z | O_k^q(2) | J_z' \rangle] \end{aligned}$$

Figura 7.1 - Espectros de emissão do composto $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ no estado sólido (cm^{-1}):
 a) baixa temperatura (77 K) ; b) temperatura ambiente

Figura 7.2 - Diagrama de energia (cm^{-1}) para o composto [10]
 $\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{TMU}$ à temperatura do N_2 líquido

Figura 7.3 - Diagrama de energia (cm^{-1}) para o composto [16]
 $\text{Eu}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 6\text{TMU}$ à temperatura do N_2 líquido

Figura 7.4 - Diagrama de energia (cm^{-1}) para o composto $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ à temperatura do N_2 líquido

A matriz diagonalizada para o nível 7F_2 acha-se esquematizada na Figura 7.5

$J'_Z \backslash J_Z$	2	-2	1	-1	0
2	$H_{22} - E$	H_{-22}			
-2	H_{2-2}	$H_{22} - E$			
1			$H_{11} - E$	0	
-1			0	$H_{11} - E$	
0					$H_{00} - E$

= 0

Figura 7.5 - Determinante secular para no nível 7F_2 na simetria O_h

Os elementos matriciais para $J = 2$ serão portanto:

$$H_{22} = \beta_j B_4^0 O_4^0$$

$$H_{22} = H_{-2-2} = \beta_j B_4^0 (1) (12)$$

$$\text{ou...} \quad H_{22} = 12\beta_j B_4^0 \quad \beta_j = -\frac{2}{189} \quad [2]$$

$$H_{11} = \beta_j B_4^0 O_4^0$$

$$H_{11} = H_{-1-1} = \beta_j (-4) (12)$$

$$\text{ou...} \quad H_{11} = -48\beta_j B_4^0$$

$$H_{00} = \beta_j B_4^0 O_4^0$$

$$H_{00} = \beta_j B_4^0 (6) (12)$$

$$H_{00} = 72\beta_j B_4^0$$

Elementos não diagonais ($J = 2$):

$$H_{cc} = 5\beta_j B_4^0 O_4^4$$

$$H_{cc} = \beta_j B_4^4 O_4^4$$

$$H_{2-2} = \beta_j B_4^4 O_4^4$$

$$H_{2-2} = \beta_j (1) (12) B_4^4$$

$$H_{2-2} = 12\beta_j B_4^4$$

Resolvendo-se a matriz 5x5 temos:

$$E(\begin{smallmatrix} + \\ -2 \end{smallmatrix}) = H_{22} \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} H_{2-2}.$$

$$\text{ou...} \quad E(\begin{smallmatrix} + \\ -2 \end{smallmatrix}) = 12\beta_j B_4^0 \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 12\beta_j B_4^4 \quad (B_4^4 = 5B_4^0)$$

$$E(\begin{smallmatrix} + \\ -2 \end{smallmatrix}) = 12\beta_j B_4^0 \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 60\beta_j B_4^0$$

$$E_1(\begin{smallmatrix} + \\ -2 \end{smallmatrix}) = 72\beta_j B_4^0$$

$$E_2(\begin{smallmatrix} + \\ -2 \end{smallmatrix}) = -48\beta_j B_4^0$$

$$E(\begin{smallmatrix} + \\ -1 \end{smallmatrix}) = H_{11}$$

$$\text{ou...} \quad E(\begin{smallmatrix} + \\ -1 \end{smallmatrix}) = -48\beta_j B_4^0$$

$$E(0) = H_{00}$$

$$\text{ou} \quad E(0) = 72\beta_j B_4^0$$

Depois das substituições adequadas temos:

PARÂMETRO	Eu(ClO ₄) ₃ .6TMU	Eu(F ₃ C-SO ₃) ₃ .6TMU	Eu(PF ₆) ₃ .6TMU
B ₄ ⁰	147 cm ⁻¹	155 cm ⁻¹	167 cm ⁻¹
B ₄ ⁴	736 cm ⁻¹	775 cm ⁻¹	835 cm ⁻¹

7.12. MÉTODO DOS OPERADORES TENSORIAIS

Segundo Wybourne [3], o Hamiltoniano do campo cristalino para simetria cúbica é dado por:

$$H_{cc} = B_0^4 C_0^4 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + B_0^6 C_0^6 + (C_{-4}^6 + C_4^6) B_4^6 \quad (7.1)$$

Os elementos matriciais H_{ij} são calculados pela aplicação dos métodos de RACAH [4] partindo-se da seguinte expressão:

$$H_{ij} = \sum_q B_q^k [(-1)^{J-M_j} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_j & q & M_j' \end{pmatrix} D_j^k] \quad (7.2)$$

onde:

$$D_j^k = (-1)^{S+L'+J+K} [(2J+1)(2J+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J' & K \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \times \\ \times (WUL || U^k || W'U'L') (-1)^L [(2L+1)(2L+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} L & K & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

$\begin{Bmatrix} J & J' & K \\ L' & L & S \end{Bmatrix}$ é o símbolo $6J$, que se encontra tabulado [5, 6];

$(WUL || U^k || W'U'L')$ é o elemento de matriz duplamente barrado ou duplamente dependente de S e L encontrados nas tabelas de Nielson & Koster [7].

Expressando o símbolo $3J$ de uma forma mais geral como: $\begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M_j & q & M_j' \end{pmatrix}$, o mesmo é nulo, salvo se: $M_j - M_j' = q$, e as condições de triangularidade:

$$\begin{cases} J + K - J' \geq 0 \\ J - K + J' \geq 0 \\ -J + K + J' \geq 0 \end{cases}$$

Os símbolos 3J e 6J determinam, para a configuração $4f^6$, as seguintes condições para os valores de k e q:

$$k \leq 2\ell$$

$$k \leq 6$$

$$k \text{ é par}$$

$$\text{assume os valores } k = 0, 2, 4 \text{ e } 6.$$

$$q \text{ limita-se entre } -k < q < +k$$

O íon Eu^{3+} apresenta configuração $4f^6$; logo, temos:

$$L = 3, \quad L - S \leq J \leq L + S$$

$$S = 3 \quad 0 \leq J \leq 6$$

$$\ell = 3$$

Os coeficientes B_q^k são empregados para determinar as energias do desdobramento produzido pelo campo cristalino sobre os níveis 7F_J do íon Eu^{3+} , para a simetria mais provável.

No nosso caso, em que o nível 7F_3 não é observado, só é possível determinar os parâmetros B_0^4 e B_4^4 , para $J = 2$, que provém do estado 7F_2 .

Esses parâmetros estão contidos no Hamiltoniano da matriz de campo cristalino para $J' = 2$.

Para determinarmos estes parâmetros, é necessário conhecer os valores dos níveis de energia para a simetria em questão; esses valores são determinados em função dos B_q^k obtidos adicionando-se $(-E)$ aos elementos na diagonal e igualando o determinante a zero.

Para o nível 7F_2 , temos:

$$2 + K - 2 \geq 0 \quad \dots \quad K \geq 0$$

$$2 - K + 2 \geq 0 \quad \dots \quad K \leq 4$$

$$-2 + K + 2 \geq 0 \quad \dots \quad K \geq 0$$

Tendo em vista a equação (7.1) e as condições acima citadas, podemos então calcular apenas os parâmetros B_0^4 e B_4^4 . Devemos diagonalizar uma matriz 5 por 5 ($2J + 1$ por $2J + 1$).

Os elementos matriciais para $q = 0$ e $k = 4$ vêm dados por:

$$H_{ij} = \sum B_0^4 [(-1)^{2-M_j} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -M_j & 0 & M_j \end{pmatrix} D_2^4]$$

Calculando-se D_2^4 obtemos:

$$\begin{aligned} D_2^4 &= (-1)^{3+3+2+4} [(2J+1)(2J+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} 2 & 2 & 4 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} \times \\ &\times [100(10)^7 F || U^k || 100(10)^7 F] (-1)^3 [(2 \times 3 + 1)(2 \times 3 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ D_2^4 &= (-1)^{12} \cdot 5 \begin{Bmatrix} 2 & 2 & 4 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} [(100)(10)^7 F || U^4 || (100)(10)^7 F] (-7) \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ D_2^4 &= 5(0,070630) (-1) (-7) (-0,161165) \\ D_2^4 &= -0,398405 \end{aligned}$$

Escrevendo-se o determinante onde $k = 4$ e $q = 0$ e substituindo D_2^4 na equação (7.3) obtemos:

$M_j \backslash M_j$	2	-2	1	-1	0
2	$H_{22}-E$				
-2		$H_{22}-E$			
1			$H_{11}-E$		
-1				$H_{11}-E$	
0					$H_{00}-E$

Diagram illustrating the matrix elements of the 7F_2 level. The matrix is shown with rows and columns indexed by M_j values: 2, -2, 1, -1, 0. The diagonal elements are $H_{22}-E$, $H_{22}-E$, $H_{11}-E$, $H_{11}-E$, and $H_{00}-E$. The off-diagonal elements are indicated by arrows: $q=-4$ (from $M_j=2$ to $M_j=-2$), $q=+4$ (from $M_j=-2$ to $M_j=1$), and $q=0$ (from $M_j=0$ to $M_j=0$). The matrix is symmetric, and the elements are labeled as $H_{22}-E$, $H_{11}-E$, and $H_{00}-E$.

Figura 7.6 - Elementos matriciais do nível 7F_2 , onde:

$k = 4$, $q = 0$ e $k = 4$, $q = 4$, na simetria O_h .

$$H_{22} = \Sigma B_0^4 [(-1)^{2-2} \begin{pmatrix} 2 & 4 & -2 \\ -2 & 0 & 2 \end{pmatrix} \cdot (-0,398405)]$$

$$H_{22} = -0,015873 B_0^4 = H_{-2-2}$$

$$H_{11} = \Sigma B_0^4 [(-1)^{2-1} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot (-0,398405)]$$

$$H_{11} = 0,063491 B_0^4 = H_{-1-1}$$

$$H_{00} = \Sigma B_0^4 [(-1)^{2-0} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (-0,398405)]$$

$$H_{00} = -0,095237 B_0^4$$

Para o caso de $k = 4$ e $q = 4$ obtemos:

$$H_{2-2} = H_{-22} = \Sigma B_4^4 [(-1)^{2-Mj} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -Mj & 4 & Mj \end{pmatrix} (-0,398405)]$$

$$H_{2-2} = \Sigma B_4^4 [(-1)^{2-2} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -2 & 4 & -2 \end{pmatrix} (-0,398405)]$$

$$H_{2-2} = -0,132802 B_4^4$$

Utilizando-se o determinante da Figura 7.5, podemos calcular os autovalores da seguinte maneira:

$$E(\pm 2) = (H_{22} - E)^2 - (H_{-22})^2 = 0$$

$$E(\pm 2) = \frac{2H_{22} \pm \sqrt{4H_{22}^2 - 4(H_{22}^2 - H_{-22}^2)}}{2}$$

$$E(\pm 2) = \frac{2H_{22} \pm \sqrt{4H_{22}^2 - 4H_{22}^2 + 4H_{-22}^2}}{2}$$

$$E(\pm 2) = \frac{2H_{22} \pm \sqrt{4H_{-22}^2}}{2}$$

$$E(\pm 2) = \frac{2H_{22} \pm 2H_{-22}}{2}$$

$$E(\pm 2) = H_{22} \pm H_{-22}$$

$$E(\pm 1) = ?$$

$$(H_{11} - E)^2 - 0^2 = 0$$

$$E^2 - 2H_{11}E + H_{11}^2 = 0$$

$$E = \frac{2H_{11} \pm \sqrt{4H_{11}^2 - 4H_{11}^2}}{2}$$

$$E(\pm 1) = H_{11}$$

$$E(0) = ? \quad \therefore \quad E(0) = H_{00}$$

Substituindo-se os valores H_{22} , H_{11} , H_{00} em função dos B_q^k encontramos:

$$E(\pm 2) = -0,015873B_0^4 \pm 0,132802B_4^4$$

$$E(\pm 1) = 0,063491B_0^4$$

$$E(0) = -0,095237B_0^4$$

Tendo-se em conta que na simetria O_h : $\frac{B_0^4}{B_4^4} = 1,67$
[8], as equações acima podem ser escritas como:

$$E(^+2) = -0,1590474B_4^4$$

$$E(^+1) = 0,106031B_4^4$$

$$E(0) = -0,1590474B_4^4$$

O desdobramento do nível 7F_2 para o composto $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ é:

Podemos agora calcular o valor de B_0^4 e B_4^4 :

$$B_4^4 = \frac{E_1}{-0,1590474} = \frac{E_2}{0,106031} \quad \text{ou...}$$

$$B_4^4 = \frac{-112}{-0,1590474} = \frac{74,7}{0,106031} = 704 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_0^4 = \frac{E_2}{0,052392} = \frac{74,7}{0,063492} = \frac{E_1}{-0,095238} = \frac{-112}{-0,095238}$$

$$B_4^4 = 1176 \text{ cm}^{-1}$$

Para o composto $\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{TMU}$:

$$B_4^4 = \frac{-127,2}{-0,1590474} = \frac{84,9}{0,106031} = 800 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_0^4 = \frac{84,9}{0,063492} = \frac{-127,2}{-0,095238} = 1336 \text{ cm}^{-1}$$

Para o composto $\text{Eu}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 6\text{TMU}$

$$B_4^4 = \frac{78,8}{0,106031} = \frac{-118,2}{-0,1590474} = 743 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_0^4 = 1,67 B_4^4 = 1241 \text{ cm}^{-1}$$

A Tabela 7.1 mostra os valores numéricos dos parâmetros B_0^4 e B_4^4 dos compostos em estudo (Eu^{3+}) e dos compostos $\text{Eu}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 6\text{TMU}$ e $\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{TMU}$ com simetria O_h .

Tabela 7.1 - Valores de B_q^k (cm^{-1}) de alguns complexos (simetria cúbica) obtidos a partir dos dados experimentais

COMPOSTO	B_0^4	B_4^4	ΔE	REFERÊNCIA
$\text{Eu}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 6\text{TMU}$	996	596	158	9
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	1176	704	187	*
$\text{Eu}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 6\text{TMU}$	1241	743	197	*
$\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{TMU}$	1336	800	212	**

*:este trabalho; **: dados espectrais da referência [10]

Como sabemos, $E(^{\pm}2) = E(0) = -0,1590474B_4^4$ e,
 $E(^{\pm}1) = 0,106031B_4^4$, onde $B_0^4 = 1,67B_4^4$; portanto,
 $B_4^4 = \frac{E(^{\pm}1) - E(^{\pm}2)}{0,26250784} = \frac{\Delta E}{0,2650784}$. Consequentemente, quan-
to maior ΔE , maior será B_4^4 e B_0^4 e maior o efeito do campo
cristalino. Entre os compostos citados na Tabela 7.1, o que
apresenta maior efeito de campo cristalino é $\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{TMU}$, por-
que produziu maior diferença de energia no nível $^7\text{F}_2$.

7.2. SIMETRIA NÃO CÚBICA

As Figuras de números 7.7, 7.8, 7.9 e 7.10 ilustram
os espectros de emissão dos compostos $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ (D_{3h}),
 $\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D_{3h}), $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$ (C_{3v}) e $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$
(D_3). As Figuras de números 7.11, 7.12, 7.13 e 7.14 apresentam
os respectivos diagramas grotianos.

Na tentativa de atribuição da simetria tomamos como
base a tabela do trabalho de Forsberg [11].

7.2.1. Análise dos Compostos de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ e $\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (simetria D_{3h}). Método dos Ope- radores Equivalentes

Pela regra de Simpson [12] as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
são 16224 cm^{-1} para o $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ e 16280 cm^{-1} para
 $\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Usando-se os dados da Tabela 5.1 e a equação (5.17),
podemos escrever o potencial da seguinte maneira:

Figura 7.7 - Espectros de emissão do composto $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ no estado sólido (cm^{-1}):
 a) baixa temperatura (77 K) ; b) temperatura ambiente

Figura 7.8 - Espectros de emissão do composto $\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido (cm^{-1}):
 a) baixa temperatura (77 K) ;
 b) temperatura ambiente

Figura 7.9 - Espectros de emissão do composto $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3.5\text{TMU}$ no estado sólido (cm^{-1}):
 a) baixa temperatura (77 K) ; b) temperatura ambiente

Figura 7.10 - Espectros de emissão do composto $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ no estado sólido (cm^{-1}):

a) baixa temperatura (77 K) ; b) temperatura ambiente

$$\begin{aligned}
 a &= 17250 \text{ cm}^{-1} \\
 b &= 16960 \text{ cm}^{-1} \\
 c &= 16755 \text{ cm}^{-1} \\
 d &= 16340 \text{ cm}^{-1} \\
 e &= 16230 \text{ cm}^{-1} \\
 f &= 16160 \text{ cm}^{-1} \\
 Eb &= 16224 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

Figura 7.11 - Diagrama de energia (cm^{-1}) para o composto de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ à temperatura do N_2 líquido

$$\begin{aligned}
 a &= 17210 \text{ cm}^{-1} \\
 b &= 17030 \text{ cm}^{-1} \\
 c &= 16880 \text{ cm}^{-1} \\
 d &= 16400 \text{ cm}^{-1} \\
 e &= 16290 \text{ cm}^{-1} \\
 f &= 16210 \text{ cm}^{-1} \\
 E_b &= 16280 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

Figura 7.12 - Diagrama de energia (cm^{-1}) para o composto de $\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à temperatura do N_2 líquido

Figura 7.13 - Diagrama de energia (cm⁻¹) para o composto Eu(NCS)₃.3,5TMU à temperatura do N₂ líquido

$$\begin{array}{lcl}
 a = 17271 & \longrightarrow & \left. \begin{array}{l} 0 - 0 \\ 0 - 1 \end{array} \right\} \\
 b = 17271 - 271 = 17000 & & \\
 c = 17271 - 341 = 16830 & & \\
 d = 17271 - 1004 = 16267 & & \left. \begin{array}{l} 0 - 2 \end{array} \right\} \\
 e = 17271 - 1049 = 16222 & & \\
 f = 17271 - 1114 = 16157 & & \\
 E_B = & = 16205 &
 \end{array}$$

Figura 7.14 - Diagrama de energia (cm⁻¹) para o composto
EuCl₃.3TMU à temperatura do N₂ líquido

$$H_{CC} = \sum_j \theta_j^k B_k^q O_k^q$$

$$\text{ou...} \quad H_{CC} = \sum_j \theta_j^k [A_k^q \langle r^k \rangle O_k^q]$$

$$\text{onde:} \quad B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle$$

Pelo fato de $f_k^q = \theta_j^k \langle r^k \rangle O_k^q$, temos:

$$\begin{aligned} H_{CC} &= A_k^q \sum f_k^q = A_2^0 f_2^0 + A_4^0 f_4^0 + A_6^0 f_6^0 + A_6^6 f_6^6 \\ &= A_2^0 \Sigma (3z^2 - r^2) + A_4^0 \Sigma (35z^4 - 30z^2 r^2 + 3r^4) \\ &\quad + A_6^0 \Sigma (231z^6 - 315z^4 r^2 + 105z^2 r^4 - 5r^6) \\ &\quad + A_6^6 \Sigma (x^6 - 15x^4 y^2 + 15x^2 y^4 - y^6) \end{aligned}$$

$$\text{ou..} \quad H_{CC} = \alpha_j B_2^0 O_2^0 + \beta_j B_4^0 O_4^0 + \gamma_j (B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6)$$

Dos quatro parâmetros B_k^q , só foi possível calcular B_2^0 e B_4^0 porque na varredura dos espectros de Eu^{3+} não conseguimos obter as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_J \rightarrow ^7F_J$, ($J = 1, 2$; $J' = 0, 1, 2, 3, 4$).

O nível 7F_1 produz dois desdobramentos na simetria D_{3h} e as condições triangulares impõem $k = 2$, $q = 0$. Portanto:

$$H_{CC} = \alpha_j B_2^0 O_2^0$$

$$H_{11} = H_{-1-1} = \alpha_j B_2^0$$

$$H_{00} = -2\alpha_j B_2^0$$

O determinante secular de 7F_1 vem dado por:

$$\begin{array}{c|ccc}
 J_z \backslash J'_z & 1 & -1 & 0 \\
 \hline
 1 & H_{11} - E & 0 & 0 \\
 \hline
 -1 & 0 & H_{11} - E & 0 \\
 \hline
 0 & 0 & 0 & H_{00} - E
 \end{array} = 0$$

O valor de $\alpha_j = -\frac{1}{5} = -0,2$ [2]

$$E(\pm 1) = H_{11} = \alpha_j B_2^0$$

$$E(0) = H_{00} = -2\alpha_j B_2^0$$

$$\left. \begin{array}{l}
 \therefore E(\pm 1) = H_{11} = -0,2 B_2^0 = E_2 \\
 E(0) = H_{00} = 0,4 B_2^0 = E_1
 \end{array} \right\} \Delta E = E_2 - E_1 = -0,6 B_2^0$$

Teremos, portanto:

$$\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad B_2^0 = -364 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU} \quad B_2^0 = -341 \text{ cm}^{-1}$$

Para o nível 7F_2 as condições triangulares impõem $0 \leq k \leq 4$ (k é par) e $q = 0$. Portanto,

$$H_{cc} = \alpha_j B_{20}^{00} + \beta_j B_{40}^{00}$$

A matriz de interação $J_z \rightleftharpoons J'_z$ para este nível vem dada por:

$J'_z \backslash J_z$	2	-2	1	1	0
2	$a - E$	0	0	0	0
-2	0	$a - E$	0	0	0
1	0	0	$b - E$	0	0
-1	0	0	0	$b - E$	0
0	0	0	0	0	$c - E$

= 0

$$E_3 = a = 6\alpha_j B_2^0 + 12\beta_j B_4^0 = -0,2095238B_2^0 - 0,1269841 B_4^0$$

$$E_2 = b = -3\alpha_j B_2^0 - 48\beta_j B_4^0 = 0,10476190B_2^0 + 0,5079365B_4^0$$

$$E_1 = c = -6\alpha_j B_2^0 + 72\beta_j B_4^0 = 0,2095238B_2^0 - 0,76190476B_4^0$$

onde: $\alpha_j = \frac{-11}{315}$

$$\beta_j = -\frac{2}{189} \cdot [2]$$

Somando-se membro a membro as 3 energias e explicitando-se o valor de B_4^0 , obtemos:

$$B_4^0 = \frac{E_1 + E_2 + E_3 + 3\alpha_j B_2^0}{36\beta_j} = \frac{E_1 + E_2 + E_3 - 0,1047619B_2^0}{-0,38095236}$$

Substituindo-se os valores de $E_1 + E_2 + E_3$ e B_2^0 para os dois compostos de Eu^{3+} obtemos:

$$\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad , \quad B_4^0 = +57 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU} \quad , \quad B_4^0 = +58 \text{ cm}^{-1}$$

O sinal de B_2^0 (positivo ou negativo) vai depender da posição do baricentro de ${}^7\text{F}_1$ em relação às representações irredutíveis de A_2' e E'' . Se a energia mais baixa corresponder à espécie E'' e a segunda corresponder a A_2' , temos:

$$E_2 = 0,4B_2^0 \quad \Delta E = E_2 - E_1 = 0,6B_2^0$$

$$E_1 = -0,2B_2^0$$

portanto, B_2^0 é positivo e quanto maior a diferença entre os dois componentes (A_2' e E'') maior o valor de B_2^0 .

Se a primeira energia corresponder à representação irredutível A_2' e a segunda a E'' , obtemos:

$$E_2 = -0,2B_2^0$$

$$\Delta E = -0,6B_2^0$$

$$E_1 = 0,4B_2^0$$

Neste caso, B_2^0 é negativo e quanto maior a diferença de energia entre os dois componentes (E'' e A_2') menor o valor de B_2^0 (mais negativo).

A nossa atribuição aos níveis de energia dos dois compostos de Eu^{3+} é semelhante à atribuição aos níveis dos compostos $(\text{LnO})_2\text{SO}_4:\text{Eu}^{3+}$, onde $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ e Y (simetria D_{3h}) [13]. Nos dois compostos de Eu^{3+} por nós preparados, a diferença de energia para o nível 7F_1 está em torno de 150 cm^{-1} ($B_2^0 = -364 \text{ cm}^{-1}$ e -341 cm^{-1}).

Nos compostos do tipo $(\text{LnO})_2\text{SO}_4:\text{Eu}^{3+}$ a diferença é de aproximadamente de 260 cm^{-1} ($B_2^0 = -415 \pm 23 \text{ cm}^{-1}$ para La , $-439 \pm 24 \text{ cm}^{-1}$ para Gd e $-440,5 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ para Y) produzindo portanto valores menores para B_2^0 .

Para o nível 7F_2 , o valor de $E_1 + E_2 + E_3$ é negativo (60 cm^{-1}). Como B_2^0 é negativo, depois de substituir na relação entre B_4^0 e B_2^0 , encontramos um valor positivo para B_4^0 , nos compostos por nós obtidos. Dependendo das posições das representações irredutíveis no nível, o valor de B_4^0 pode ser negativo. Por exemplo, o composto $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [14] apresenta os seguintes valores para os parâmetros B_k^q :

$$B_2^0 = +80 \text{ cm}^{-1} \quad \text{e} \quad B_4^0 = -63,1 \text{ cm}^{-1}$$

Para o nível 7F_1 a sequência é E'' (356 cm^{-1}) e A_2' (398 cm^{-1}) com baricentro em 370 cm^{-1} . Estes fatos estão coerentes com o que acabamos de discutir. No caso do nível 7F_2 a sequência de energia é a seguinte:

$$E'' (1015 \text{ cm}^{-1}), \quad E' (1031 \text{ cm}^{-1}) \quad \text{e} \quad A_1' (1106 \text{ cm}^{-1})$$

Como B_2^0 é positivo e $E_1 + E_2 + E_3 = +33,2 \text{ cm}^{-1}$, os autores [14] encontraram um valor negativo para $B_4^0 =$

$$= \frac{32,41 - 8,380952}{-0,38095236} = -63,1$$

7.2.2. Análise do Composto $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$ (simetria C_{3v}). Método dos Operadores Equivalentes

A Figura 7.9 ilustra o espectro de fluorescência do composto acima citado.

Com base na tabela do trabalho de Forsberg [11], o composto $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$ apresenta simetria C_{3v} . A figura 7.13 contém o diagrama de energia do composto em questão, obtido a partir do respectivo espectro de emissão.

O Hamiltoniano do campo cristalino, método dos operadores equivalentes, é escrito como [1]:

$$H_{cc} = \sum_j \theta_j^k B_j^q O_k^q$$

ou...

$$H_{cc} = \alpha_j [B_2^0 O_2^0] + \beta_j [B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3] + \gamma_j [B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6]$$

Dos seis parâmetros B_k^q , só foi possível calcular B_2^0 , B_4^0 e B_4^3 porque na varredura do espectro de Eu^{3+} não conseguimos as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^7D_J \rightarrow ^7F_J$, ($J = 1, 2$; $J' = 0, 1, 2, 3, 4$).

O nível 7F_1 produz dois desdobramentos na simetria C_{3v} e as condições triangulares impõem $k = 2$, $q = 0$. Portanto,

$$H_{cc} = \alpha_j B_2^0 O_2^0$$

$$H_{11} = H_{-1-1} = \alpha_j B_2^0$$

$$H_{00} = -2\alpha_j B_2^0$$

O determinante secular de 7F_1 vem dado por:

$$\begin{array}{c|ccc}
 J_z \backslash J'_z & 1 & -1 & 0 \\
 \hline
 1 & H_{11} - E & 0 & 0 \\
 \hline
 -1 & 0 & H_{11} - E & 0 \\
 \hline
 0 & 0 & 0 & H_{00} - E
 \end{array} = 0$$

O valor de $\alpha_j = -\frac{1}{5} = -0,2$.

$$E(^+1) = H_{11} = \alpha_j B_2^0 = -0,2 B_2^0 = E_1$$

$$E(0) = H_{00} = -2\alpha_j B_2^0 = +0,4 B_4^0 = E_2$$

$$E = E_2 - E_1 = 0,6 B_2^0$$

$$B_2^0 = 167 \text{ cm}^{-1}$$

Para o nível 7F_2 as condições triangulares impõem $0 \leq k \leq 4$ (k é par) e $q = 0$. Portanto:

$$H_{CC} = \beta_j [B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3]$$

A matriz de transformação vem dada por:

$J'_z \backslash J_z$	2	-1	-2	0	1
2	$a - E$	$-d$			
-1	$-d$	$b - E$			
-2			$a - E$	0	d
0			0	$c - E$	0
1			d	0	$b - E$

= 0

$$a = 6\alpha_j B_2^0 + 12\beta_j B_4^0$$

$$b = -3\alpha_j B_2^0 - 48\beta_j B_4^0$$

$$c = -6\alpha_j B_2^0 + 72\beta_j B_4^0$$

$$d = -3\alpha_j B_4^3$$

Da matriz 5x5 acima encontramos:

$$E(2, -1) : E^2 - (a+b)E + ab - d^2 = 0$$

$$E(-2, 0, 1) : E^3 + \underbrace{-(a+b+c)}_p E^2 + \underbrace{(ab+bc+ac-d^2)}_q E + \underbrace{d^2c-abc}_r = 0$$

ou:

$$E^3 + pE^2 + qE + r = 0$$

$$a + b + c = -3\alpha_j B_2^0 + 36\beta_j B_4^0$$

Substituindo os valores de α_j e β_j em a, b e c

temos:

$$\alpha_j = -\frac{11}{315} = 0,034920633$$

[2]

$$\beta_j = -\frac{2}{189} = 0,01058201$$

$$a = -0,2095238B_2^0 - 0,12698412B_4^0$$

$$b = 0,10476190B_2^0 + 0,5079365B_4^0$$

$$c = 0,2095238B_2^0 - 0,76190476B_4^0$$

$$d = 0,03174603B_4^3$$

Somando-se membro a membro as 3 energias e explicitando-se o valor B_4^0 , temos:

$$B_4^0 = \frac{E_1 + E_2 + E_2 - 0,1047619B_2^0}{-0,38095236}$$

Substituindo-se os valores de $E_1 + E_2 + E_3$ e B_2^0 para o composto de Eu^{3+} , obtemos:

$$B_4^0 = -145,7 \text{ cm}^{-1}$$

Substituindo-se os valores de B_2^0 e B_4^0 , encontramos que:

$$c = 145,999998$$

$$b = -56,5111107$$

$$d = 16,4888883$$

onde : $a.b.c = 136043,5872$

e $E_1 \cdot E_2 \cdot E_3 = -1210545,0$

$$p = [-(a + b + c)]$$

$$q = (ab + bc + ac - d^2)$$

$$r = d^2c - abc = -(E_1 \cdot E_2 \cdot E_3)$$

$$d = \sqrt{\frac{abc - (E_1 \cdot E_2 \cdot E_3)}{c}} = 0,031746031B_4^3$$

$$d = 96,03754215$$

Portanto, $B_4^3 = 3025 \text{ cm}^{-1}$

7.2.3. Análise do Composto $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ (Simetria D_3).

Método dos Operadores Tensoriais

Com base nos apêndices da tese de doutoramento de Nascimento [15], os desdobramentos de J na simetria D_3 vêm dados por:

$$\begin{aligned} J &= 0 \rightarrow A_1 \\ J &= 1 \rightarrow A_2 + E \\ J &= 2 \rightarrow A_1 + 2E \end{aligned}$$

Ou, de maneira mais sistemática temos o seguinte:

J_D	J_A	Rep D	Rep A	Nº DE LINHAS (DE OU DM)
0	0	A_1	A_2	0
0	1	A_1	A_2 E	1 1
0	2	A_1	A_1 E E	0 1 1

A Figura 7.14 apresenta as transições eletrônicas obtidas no espectro de fluorescência em N_2 líquido (Figura 7.10).

Tentamos registrar os espectros de fluorescência para os níveis 7F_J ; porém, não conseguimos observar essas transições, talvez por causa das limitações técnicas do aparelho. Os níveis para $J=0$ não se desdobram porque para J inteiro o desdobramento máximo será de $2J+1$. A diferença entre A_1 de 7F_0 e A_2 de 7F_1 é igual a $17271 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1} = 271 \text{ cm}^{-1}$ e a diferença entre A_1 de 7F_0 e E de 7F_1 é igual a $17271 \text{ cm}^{-1} - 16930 \text{ cm}^{-1} = 341 \text{ cm}^{-1}$.

Com base nesses dados, a Figura 7.14 ilustra o diagrama de energia para os níveis 7F_0 , 7F_1 e 5D_0 , respectivamente. Convém salientar que as energias da Figura 7.14 não estão em escala.

Levando-se em consideração o peso das representações irredutíveis onde A_1 , $A_2 = 1$ e $E = 2$, a energia do baricentro vem dada por:

$$E_{(\text{baricentro})} = \frac{\sum E(\Gamma_i) \times X_I(\Gamma_i)}{\sum_i X_I(\Gamma_i)}$$

onde: $E(\Gamma_i)$ = energia do subnível e cuja representação no grupo teórico é Γ_i ;

$X_I(\Gamma_i)$ = caráter da operação identidade na representação Γ_i , corresponde à multiplicidade do subnível i .

$$\begin{aligned} \text{No nosso caso, } E_{\text{bar.}} &= \frac{341 \times 2 + 271 \times 1}{3} = \\ &= 317,7 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Examinando-se a Figura 7.14, notamos que $E_1 = 341 - 318 = 23 \text{ cm}^{-1}$; $E_2 = 318 - 271 = 47 \text{ cm}^{-1}$

A matriz representando os autovalores do nível 7F_1 em D_3 está indicada na Figura 7.15.

$M_j' \backslash M_j$	1	-1	0	
1	$H_{11} - E$	0	0	
-1	0	$H_{11} - E$	0	
0	0	0	$H_{00} - E$	$= 0$

Figura 7.15 - Determinante secular para o nível 7F_1 na simetria D_3

Os autovalores vêm dados por:

$$\begin{aligned} E(^1_1) &= H_{11} = -0,100000B_0^2 \\ E(0) &= H_{00} = 0,200000B_0^2 \end{aligned} \quad \therefore B_0^2 = -233 \text{ cm}^{-1}$$

O determinante secular para o nível 7F_2 em D_3 está indicado na Figura 7.16.

$M_j \backslash M_j$	2	-1	-2	0	1
2	a - E	-d			
-1	-d	b - E			
-2			a - E	0	d
0			0	c - E	0
1			d	0	b - E

= 0

Figura 7.16 - Determinante secular para o nível 7F_2 na simetria D_3

Resolvendo-se a matriz cujos $M_j, M'_j = 2, -1$, temos:

$$(a - E)(b - E) - d^2 = 0$$

ou... $E^2 - (a + b)E + ab - d^2 = 0$

com os auto-valores: $E(2, -1) = \frac{(a + b) \pm \sqrt{(a - b)^2 + 4d^2}}{2}$

ou... $E_1(2, -1) = \frac{(a + b) + \sqrt{(a - b)^2 + 4d^2}}{2}$

$$E_2(2, -1) = \frac{(a + b) - \sqrt{(a - b)^2 + 4d^2}}{2}$$

Resolução da matriz cujos $M_J = -2, 0, 1$:

$$(a - E)(c - E)(b - E) - d^2(c - E) = 0$$

$$(b - E)(ac - aE - cE + E^2) - d^2c + d^2E = 0$$

$$abc - abE - bcE + bE^2 - acE + aE^2 + cE^2 - E^3 - d^2c + d^2E = 0$$

$$-E^3 + (b + a + c)E^2 - (ab + bc + ac - d^2)E + abc - d^2c = 0$$

$$E^3 + \underbrace{[-(a + b + c)]}_{p}E^2 + \underbrace{(ab + bc + ac - d^2)}_{q}E + \underbrace{d^2c - abc}_{r} = 0$$

ou... $E^3 + pE^2 + qE + r = 0$

onde: $E_1E_2 + E_2E_3 + E_1E_3 = (ab + bc + ac - d^2) = q$

$$p = -(E_1 + E_2 + E_3) = [-(a + b + c)]$$

$$r = d^2c - abc = -E_1E_2E_3$$

E_1, E_2 e E_3 são obtidos do espectro.

Os elementos matriciais da interação $M_J \Rightarrow M_J'$ São dados por ($J = 2$):

$$a = -0,104761B_0^2 - 0,015873B_0^4$$

$$b = +0,052380B_0^2 + 0,063491B_0^4$$

$$c = +0,104761B_0^2 - 0,095237B_0^4$$

$$d = -0,0939048B_3^4$$

O baricentro foi calculado da seguinte maneira:

$$E_B = \frac{(1114 \times 2) + (1049 \times 2) + (1004 \times 1)}{5}$$

$$E_B = \frac{2228 + 2090 + 1004}{5}$$

$$E_B = 1066 \text{ cm}^{-1}$$

Foi possível fazer uma grande ampliação do espectro na região $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e, com isso, calcular o centro de gravidade das transições pela regra de Simpson [16], encontrando-se um valor de 16205 cm^{-1} .

Pelo diagrama da Figura 7.14 ($J = 2$), temos:

$$E_1 = 48 \text{ cm}^{-1}; \quad E_2 = -17 \text{ cm}^{-1} \quad \text{e} \quad E_3 = -62 \text{ cm}^{-1}.$$

$$p = -(E_1 + E_2 + E_3) = 31$$

$$q = E_1 E_2 + E_2 E_3 + E_1 E_3 = -2738$$

$$r = -(E_1 E_2 E_3) = -50592$$

$$E^3 + 31E^2 - 2738E - 50592 = 0$$

$$a + b + c = E_1 + E_2 + E_3$$

Substituindo-se os valores de $a + b + c$ em função de B_0^2 e B_0^4 na equação acima, temos:

$$B_0^4 = \frac{0,05238B_0^2 - (E_1 + E_2 + E_3)}{0,047619}$$

ou: $B_0^4 = 394,7 \text{ cm}^{-1}$

$$a = -0,104761(-233) - 0,015873(394,7) = 18,144057$$

$$b = +0,0523803(-233) + 0,063491(394,7) = 12,855288$$

$$c = +0,104761(-233) - 0,095237(394,7) = -61,999357$$

$$\therefore a + b + c = -31,000012$$

$$d = -0,0939048B_3^4 = \sqrt{\frac{abc - (E_1 E_2 E_3)}{c}}$$

$$= \sqrt{1049,2555} = 32,392214$$

$$\therefore B_3^4 = -345 \text{ cm}^{-1}$$

$$ab - d^2 = -816$$

$$a + b = 31$$

A equação do 2º grau ficará com o seguinte aspecto:

$$E^2 - 31E - 816 = 0$$

cujas raízes vêm dadas por:

$$E = \frac{31 \pm 65}{2}$$

$$E_1 = 48 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2 = -17 \text{ cm}^{-1}$$

(Ver diagrama da Figura 7.14).

7.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) NASCIMENTO, A.B., Algumas Considerações sobre Orbitais Atômicos e Teoria do Campo Cristalino, João Pessoa (1985).
- (2) LEMPICKI, A.; SAMELSON, H. & BRECHER, C., J. Mol. Spect., 27, 375 (1968).
- (3) WYBOURNE, B.G., Spectroscopic Properties of Rare Earths, Interscience, New York (1965).
- (4) RACAH, G., Phys. Rev., 61, 186 (1942); 62, 438 (1942); 63, 364 (1943); 76, 1352 (1949).
- (5) ROTTEMBERG, M.B.R.; METROPOLIS, M. & WOOTON, I.J.K, The 3-j and 6-j Symbols, M.I.T. Press, Cambridge, Mass (1959).
- (6) LANDOLDT-BORSTEIN, Numerical Tables for 3j, 6j, 9j Symbols F and Coefficients, Springer-Verlag, Berlin (1968).
- (7) NIELSON, C.W. & KOSTER, G.F., Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations, M.I.T. Press, Cambridge, Mass (1964).

- (8) CARO, P., Structure Eletronique des Éléments de Transition-L'atome dans le Cristal, Press Universitaires de France (1976).
- (9) JATAHY, L.M.C., Compostos de Alta Simetria. Uma Análise Espectroscópica (dissertação) (1982).
- (10) SERRA, O.A., Algumas informações estruturais de compostos de Eu^{3+} através do estudo de espectros de fluorescência, Tese de Livre-docência, Instituto de Química-USP, São Paulo (1976).
- (11) FORSBERG, J.H., Coord. Chem. Rev., 10, 195 (1973).
- (12) MCCRAKEN, D.D. & DORN, W.S., Numerical Methods and Fortran Programming, Wiley Int. Ed., New York (1966).
- (13) PORCHER, P.; SVORONOS, D.R.; LESKELA, M. & HÖLSÄ, J., J. Solid State Chem., 46, 101 (1983).
- (14) SAYRE, E.V. & FREED, S., J. Chem. Phys., 24, 1213 (1956).
- (15) NASCIMENTO, A.B., Compostos de Adição entre Percloratos dos Lantanídeos e Isoniazida (INH), Tese de Doutorado, Instituto de Química-USP, São Paulo (1977).

8. RESUMO E SUMMARY

8.1. RESUMO

As reações entre o ligante N,N,N',N'-tetrametiluréia (TMU) e sais de isotiocianatos, nitratos, percloratos, brometos e cloretos de lantanídeos ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ e Eu^{3+}) conduziram a compostos de fórmulas gerais: $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$; $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$, $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$, $\text{LnBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ e Eu).

As estequiometrias desses complexos foram propostas com base nos resultados dos teores de lantanídeos, obtidos através de análises complexométricas com EDTA, enquanto que os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram determinados por microanálise.

As medidas de condutância eletrolítica em solução de acetonitrila mostram que os compostos se comportam como não eletrólitos, exceto os derivados do ânion perclorato (eletrólito 1:3).

Os difratogramas de raios-X permitiram identificar que os compostos de neodímio e európio são isomorfos entre si para os ânions perclorato, brometo e nitrato. Os compostos derivados dos ânions cloreto e isotiocianato não apresentam isomorfismo.

Os espectros de absorção na região do infravermelho mostram deslocamentos das bandas $\nu_{\text{C=O}}$ para regiões de frequências mais baixas e $\nu_{\text{C-N}}$ para regiões de frequências mais altas, o que evidencia a coordenação pelo átomo de oxigênio da carbonila. A ausência de bandas fortes indicativas da presença de água mostra que os compostos de nitratos, cloretos e perclo

ratos obtidos são todos anidros. A presença da banda na região 3560-3520 cm^{-1} e 1630-1600 cm^{-1} para os complexos de brometos obtidos evidencia os modos de estiramentos característicos da água.

Os espectros eletrônicos de fluorescência na região do visível dos compostos de európio, obtidos à temperatura ambiente e a 77 K, permitiram sugerir as seguintes simetrias:

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$	-	D_{3h}
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	-	O_h
$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$	-	D_3
$\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	D_{3h}
$\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$	-	C_{3v}
$\text{Eu}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 6\text{TMU}$	-	O_h

A partir destas simetrias, foram calculados os parâmetros de campo cristalino B_0^2 , B_0^4 , B_4^4 , B_3^4 (método dos operadores tensoriais) e também os parâmetros B_2^0 , B_4^0 , B_4^4 , B_4^3 (método dos operadores equivalentes).

Os espectros eletrônicos de absorção na região do visível dos compostos de neodímio à temperatura ambiente e a 77 K foram registrados. Os parâmetros espectroscópicos β , $b^{1/2}$ e δ indicam que nas ligações de todos os compostos predomina o caráter eletrostático. A partir dos espectros dos compostos $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ e $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$ com simetria cúbica, foram calculados os parâmetros B_4^0 , B_6^0 , B_4^4 e B_4^6 (B_k^q) e por correlação encontramos os parâmetros B_0^4 , B_0^6 , B_4^4 e B_6^4 (B_q^k).

Através dos espectros de absorção em solução dos compostos de neodímio foram calculadas as forças do oscilador (P) e a seguinte ordem relativa ao aumento de intensidade das transições hipersensitivas foi observada:

8.2. SUMMARY

Compounds of general formula: $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$, $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$, $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$, $\text{LnBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) were prepared by the reaction of the corresponding hydrated salts and N,N,N',N' -tetramethylurea (TMU).

The lanthanide ions were determined by complexometric titration with EDTA; carbon, hydrogen and nitrogen were determined by microanalytical procedures.

Electrolytic conductance measurements in acetonitrile indicate a behaviour of non-electrolytes, except for the perchlorates that behave as 1:3 electrolytes.

X-ray powder patterns show that the neodymium and europium perchlorates, bromides and nitrates are isomorphous. The chlorides and isothiocyanates do not show isomorphism.

The $\nu\text{C=O}$ shifts to lower frequencies and $\nu\text{C-N}$ to higher frequencies give evidences of coordination of the ligand through the carbonyl oxygen. Water bands were not observed in the nitrates, chlorides and perchlorates. The bands at $3560\text{--}3520\text{ cm}^{-1}$ and $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ in the bromides are indicative of the presence of water.

The fluorescence spectra, in the visible region at room temperature and at 77 K were interpreted in terms of the following symmetries for the compounds investigated:

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$	-	D_{3h}
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$	-	O_h
$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$	-	D_3
$\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	D_{3h}
$\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3, 5\text{TMU}$	-	C_{3v}
$\text{Eu}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 6\text{TMU}$	-	O_h

The crystal field parameters B_0^2 , B_0^4 , B_4^4 , B_3^3 were calculated by the tensorial operator and B_2^0 , B_4^0 , B_4^4 , B_4^3 by the equivalent operator methods.

Electronic absorption spectra of neodymium compounds are registered in the visible region at room temperature and 77 K. The spectroscopic parameters (β , $b^{1/2}$ and δ) show that the interaction between Ln:L is essentially electrostatic. From the spectra of the cubic $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ and $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$ compounds the parameters B_4^0 , B_6^0 , B_4^4 and B_4^6 (B_k^q) were calculated and by correlation the parameters B_0^4 , B_0^6 , B_4^4 and B_6^4 (B_q^k).

The oscillator strengths from the hypersensitive transitions in the neodymium absorption spectrum in acetonitrile solution were determined and related to the basicity of the anions following the order:

A P E N D I C E I

COEFICIENTES DE WIGNER

C_{JM}^{JJ}

$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-0.632456	0.316228							
2	-.534522	-.267261	0.534522						
3	-.516398	-.387298	0	0.645497					
4	-.509647	-.433200	-.203859	.178376	0.713506				
5	-.506369	-.455732	-.303822	-.050637	.303822	0.759554			
6	-.504525	-.468488	-.360375	-.180188	.072075	.396412	0.792825		
7	-.503382	-.476415	-.395515	-.260680	-.071912	.170790	.467426	0.817996	
8	-.502625	-.481682	-.418854	-.314140	-.167542	.020943	.251312	.523568	0.837708
$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	
3/2	-0.447214	0.447214							
5/2	-.478091	-.119523	0.597614						
7/2	-.487950	-.292770	.097590	0.683130					
9/2	-.492366	-.369274	-.123092	.246183	0.738549				
11/2	-.494728	-.409917	-.240296	.014135	.353377	0.777429			
13/2	-.496139	-.434122	-.310087	-.124035	.124035	.434122	0.806228		
15/2	-.497050	-.449712	-.355036	-.213022	-.023669	.213022	.497050	0.828417	

$k = 2$

$q = 0$

APÊNDICE 1 (continuação)

$$C^{J4J} \quad k = 4$$

$$MO \quad q = 0$$

$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
2	0.534523	-0.556548	0.089087	0.213201	0.312893				
3	.426402	.071067	-.497469	-.469340					
4	.402291	.201146	-.245844						
5	.392232	.261488	-.065372	-.392232	-.392232	0.392232			
6	.386953	.294821	.050672	-.248756	-.442232	-.304035	0.456052		
7	.383807	.515270	.127428	-.126413	-.357408	-.441175	-.217795	0.508189	
8	.381771	.528747	.180281	-.031814	-.254514	-.413585	-.413585	-.137862	0.551447
$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	
5/2	0.308606	-0.462909	0.154305	0.265908	0.354787				
7/2	.341882	-.113961	-.493829	-.433629					
9/2	.354787	.059131	-.535077						
11/2	.361298	.154842	-.167745	-.425815	-.348394	0.425815			
13/2	.365073	.212959	-.043944	-.310988	-.446201	-.260284	0.483384		
15/2	.367467	.250811	.044718	-.196371	-.390798	-.429684	-.176929	0.530786	

$$C_{MO}^{J6J}$$

$$k = 6$$

$$q = 0$$

$\begin{smallmatrix} M \\ J \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
3	-0.482804	0.562103	-0.144841	0.024140 _s	0.074705 _s	0.130263			
4	-.555979	.018699	.411377	-.317882	-.416842				
5	-.51568	.104210	.312631	.251842					
6	-.555531	-.167765	.184542	.360696	.067106	-.461355	0.184542		
7	-.529015	-.205635	.082254	.324080	.289534	-.090479	-.470492	0.235246	
8	-.524985	-.230198	.005416	.251864	.346651	.176034	-.211240	-.457688	0.281654
$\begin{smallmatrix} M \\ J \end{smallmatrix}$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	
7/2	-0.241402	0.434524	-0.241402	0.048280 _s	0.102418	0.157756			
9/2	-.273115	.204836	.341393	-.375533	-.444585				
11/2	-.286829	.057366	.358536	.157756		0.157756			
13/2	-.294280	.036785	.272209	.334007	-.016185	-.469376	0.210410		
15/2	-.298843	-.099614	.179306	.346658	.235090	-.155398	-.466195	0.258997	

APÊNDICE 1 (continuação)

 $C_{M2}^{J2J} \quad k = 2$
 $q = 2$

$\begin{smallmatrix} M \\ J \end{smallmatrix}$	-1	0	1	2	3	4	5	6
1	0.774597							
2	.654653	0.534522						
3	.632455	.577550	0.408248					
4	.624188	.592156	.495434	0.530289				
5	.620173	.599144	.535891	.429669	0.277350			
6	.617915	.603023	.558291	.483494	.377965	0.239046		
7	.616515	.605405	.572054	.516377	.438160	.336817	0.210042	
8	.615587	.606977	.581136	.538028	.477567	.399561	.303489	0.187317
$\begin{smallmatrix} M \\ J \end{smallmatrix}$	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	
3/2	0.632456							
5/2	.621059	0.462910						
7/2	.617213	.534522	0.365148					
9/2	.615457	.564075	.460566	0.501511				
11/2	.614509	.579365	.508862	.402291	0.256776			
13/2	.613941	.588349	.537087	.459933	.356263	0.223607		
15/2	.613572	.594088	.555088	.496486	.418079	.319313	0.198030	

APÊNDICE I (continuação)

 C_{M2}^{J4J}
 $k = 4$
 $q = 2$

$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	-1	0	1	2	3	4	5	6
2	-0.563456	0.345033	0.522233	0.560968	0.554700			
3	-.449467	-.123091	.186989		.449089	0.532554		
4	-.424052	-.245844		0.560968	.308827	.495260	0.505389	
5	-.413449	-.299572	0	.358057	0.554700			
6	-.407884	-.328395	-.110558	.183513	.449089	0.532554		
7	-.404568	-.345779	-.180745	.056476	.308827	.495260	0.505389	
8	-.402422	-.357114	-.227940	-.035172	.187317	.391802	.515831	0.477567
$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	
5/2	-0.345055	0.462910	0.550482	0.560968				
7/2	-.372194	.053722	.285631					
9/2	-.381690	-.116608		0.560968				
11/2	-.386244	-.204837	.099950	.410891	0.544705			
13/2	-.388809	-.256681	-.022676	.252439	.476312	0.519238		
15/2	-.390406	-.289807	-.105958	.126363	.354689	.507935	.491412	

APÊNDICE 1 (continuação)

 C_{M2}^{J6J}
 $k = 6$
 $q = 2$

$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	-1	0	1	2	3	4	5	6
3	0.494727	-0.361298	0.127738					
4	.383214	0	-.434524	0.289683				
5	.355945	.122813	-.302079	-.308257	0.397959			
6	.543817	.184542	-.163087	-.376632	-.147214	0.465530		
7	.337140	.220710	-.058394	-.316265	-.335450	0	0.505389	
8	.333010	.243919	.017964	-.232843	-.361685	-.247027	.121960	0.526926
$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	
7/2	.255476	-.442498	.215917					
9/2	.285631	-.186989	-.381691	.349825				
11/2	.298081	-.035129	-.359967	-.227663	.435942			
13/2	.304672	.058394	-.255871	-.365192	-.070719	.488252		
15/2	.308643	.119537	-.156366	-.349645	-.294427	.064249	.517994	

APÊNDICE 1 (continuação)

C_{M3}^{J4J} $k = 4$
 $q = 3$

$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	-1	0	1	2	3	4	5
2	-0.527046						
3	-.265908	-0.564076					
4	-.186989	-.469339	-0.494727				
5	-.146176	-.392232	-.506369	-0.423659			
6	-.120654	-.555111	-.472034	-.490098	-0.363803		
7	-.102998	-.291972	-.431342	-.493065	-.457141	-0.315165	
8	-.089984	-.258460	-.393234	-.474495	-.486664	-.420595	-0.275723
$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	
5/2	-0.577350						
7/2	-.402015	-0.551816					
9/2	-.311649	-.498639	-0.458029				
11/2	-.255476	-.442497	-.501745	-0.392232			
13/2	-.216867	-.591883	-.487398	-.474594	-0.338200		
15/2	-.188584	-.349644	-.457792	-.492112	-.438906	-0.294427	

APÊNDICE 1 (continuação)

C_{J6J}^{M3} $k = 6$ $q = 3$

$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	-1	0	1	2	3	4	5
3	0.469340	-0.221249	-0.409673				
4	.270973	.523875	.058255	-0.487398			
5	.201802	.376036					
6	.163087	.360696	.248129	-.147214	-0.509963		
7	.137637	.532940	.322787	.079066	-.258078	-0.505389	
8	.119407	.504863	.347875	.209882	-.071755	-.372080	-0.487838
$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	
7/2	0.442498	-0.334497					
9/2	.373979	.186990	-0.458029				
11/2	.316163	.324509	-.053661	-0.503382			
13/2	.272507	.357008	.163319	-.223634	-0.509962		
15/2	.239074	.354605	.270834	0	-.333849	-0.497673	

APÊNDICE 1 (continuação)

C_{M4}^{J4J} $k = 4$
 $q = 4$

$\begin{array}{c} M \\ J \end{array}$	-2	-1	0	1	2	3	4
2	0.745356						
3	.594588	0.460566					
4	.560968	.494727	0.312893				
5	.546941	.506369	.392232	0.226455			
6	.539583	.511894	.432629	.313114	0.171499		
7	.535193	.514990	.456490	.366006	.253968	0.134387	
8	.532354	.516920	.471881	.401022	.310630	.209427	0.108148
$\begin{array}{c} M \\ J \end{array}$	-3/2	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	
5/2	0.577350						
7/2	.550482	0.376051					
9/2	.539792	.440738	0.264443				
11/2	.534366	.469339	.349825	0.196116			
13/2	.531214	.484930	.397958	.281399	0.151247 ^s		
15/2	.529213	.494472	.428225	.336926	.230164	0.120199	

APÊNDICE 1 (continuação)

$J_6 J$
 C_{M4} $k = 6$
 $q = 4$

$\begin{array}{c} M \\ J \end{array}$	-2	-1	0	1	2	3	4
3	-0.541947	0.349825	0.501745	0.504505			
4	-.419790	-.079333	.233021				
5	-.589919	-.195539					
6	-.576632	-.248128	.067106	.382472	0.465530		
7	-.569318	-.277194	-.037801	.247517	.441640	0.417311	
8	-.564795	-.295182	-.107785	.137400	.354765	.454447	0.370540
$\begin{array}{c} M \\ J \end{array}$	-3/2	-1/2	1/2	3/2	5/2	7/2	
7/2	-0.312893	0.458029	0.512092	0.487398			
9/2	-.554497	.102418	.322921				
11/2	-.541495	-.055544					
13/2	-.344698	-.141599	.167849	.419971	0.441641		
15/2	-.346452	-.194225	.056068	.308798	.452034	0.393445	

APÊNDICE 1 (continuação)

 $k = 6$
 $q = 6$

$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	-3	-2	-1	0	1	2
3	0.733799					
4	.568399	0.429669				
5	.527952	.457220	0.273241			
6	.509963	.465530	.345246	0.184542		
7	.500060	.469098	.383017	.260982	0.130491	
8	.493934	.470948	.405906	.310016	.200114	0.095673
$\begin{matrix} M \\ J \end{matrix}$	-5/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	
7/2	0.554700					
9/2	.518874	0.339683				
11/2	.503381	.397958	0.223100			
13/2	.495034	.423922	.299758	0.154399		
15/2	.489956	.438230	.344798	.228062	0.111283	

Deve-se notar que são dados apenas valores positivos para q e valores de M_j para os quais $M_j \geq -q/2$. Para obter os outros valores, devemos usar as relações: (Diagonal em J e K par)

$$C_{JK}^{M_j} = C_{M_j q}^{-M_j - q}$$

$$C_{JK}^{M_j} (-1)^q = C_{M_j q}^{-(M_j + q) - q}$$

$$C_{JK}^{M_j} (-1)^q = C_{M_j q}^{-(M_j + q) - q}$$

	Ce^{3+} $4f^1 3F_{5/2}$	Pr^{3+} $4f^2 3H_4$	Nd^{3+} $4f^3 4I_{5/2}$	Pm^{3+} $4f^4 4I_6$	Sm^{3+} $4f^5 6H_{5/2}$	Tb^{3+} $4f^6 7F_6$
$g_J = \langle J \Lambda J \rangle$	$\frac{6}{7}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{8}{11}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{2}{7}$	$\frac{3}{2}$
$\alpha_J = \langle J \alpha J \rangle$	$\frac{-2}{5 \cdot 7}$	$\frac{-2 \cdot 13}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 11}$	$\frac{-7}{3^2 \cdot 11^2}$	$\frac{2 \cdot 7}{3^2 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{13}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-1}{3^2 \cdot 11}$
$\beta_J = \langle J \beta J \rangle$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-2^2}{3^2 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{-2^3 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2^3 \cdot 7 \cdot 17}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2 \cdot 13}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	$\frac{2}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^2}$
$\gamma_J = \langle J \gamma J \rangle$	0	$\frac{2^4 \cdot 17}{3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{-5 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{2^3 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	0	$\frac{-1}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$
	Dy^{3+} $4f^9 6H_{13/2}$	Ho^{3+} $4f^{10} 6I_8$	Er^{3+} $4f^{11} 4I_{15/2}$	Tm^{3+} $4f^{12} 3H_6$	Yb^{3+} $4f^{13} 2F_{7/2}$	
$g_J = \langle J \Lambda J \rangle$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{8}{7}$	
$\alpha_J = \langle J \alpha J \rangle$	$\frac{-2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{2^2}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$	$\frac{1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 7}$	
$\beta_J = \langle J \beta J \rangle$	$\frac{-2^3}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{-1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^3}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{-2}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	
$\gamma_J = \langle J \gamma J \rangle$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{-5}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{2^3}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{-5}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	

Tabela 1- Fatores multiplicativos de Stevens para os íons de Terras Raras

(Elliott, R.J. & Stevens, K.W.H., Proc. Roy. Soc. A218, 553, 1955)

$\alpha = -\frac{2}{21},$	$\beta = \frac{2}{63}$	para $\begin{cases} 3d^1 3D \\ 3d^3 3D \end{cases}$	$\alpha = \frac{2}{21},$	$\beta = -\frac{2}{63}$	para $\begin{cases} 3d^1 3D \\ 3d^3 3D \end{cases}$
$\alpha = -\frac{2}{105},$	$\beta = -\frac{2}{315}$	para $\begin{cases} 3d^1 3F \\ 3d^3 3F \end{cases}$	$\alpha = \frac{2}{105},$	$\beta = \frac{2}{315}$	para $\begin{cases} 3d^1 3F \\ 3d^3 3F \end{cases}$
<p>Em geral, $\alpha = \mp \frac{2(2l+1-4S)}{(2l-1)(2l+3)(2L-1)}$</p> <p>$\beta = \mp \frac{3(2l+1-4S)[-7(l-2S)(l-2S+1)+3(l-1)(l+2)]}{(2l-3)(2l-1)(2l+3)(2l+5)(L-1)(2L-1)(2L-3)}$</p> <p>onde um sinal - é usado na primeira metade da camada e + na segunda</p>					

Bleaney, B. & Stevens, K.W.H., Rept. Progr. Phys. 16, 108, (1953)

Tabela 2. Fatores multiplicativos de Stevens para íons do grupo 3d, e
Fórmulas Gerais

$\sum f_k^q$	Operador equivalente de Stevens	Notação padrão
$\Sigma(3z^2 - r^2)$	$\equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)]$	$= \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$
$\Sigma(x^2 - y^2)$	$\equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle \frac{1}{2} [J_+^2 + J_-^2]$	$= \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^2$
$\Sigma(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$	$\equiv \beta_J \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0$
$\Sigma(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$	$\equiv \beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} [(7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)(7J_z^2 - J(J+1) - 5)]$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^2$
$\Sigma_2(x^3 - 3xy^2)$	$\equiv \beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} [J_+(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z]$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^3$
$\Sigma_2(3x^2y - y^3)$	$\equiv -i\beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} [J_z(J_+^3 - J_-^3) + (J_+^3 - J_-^3)J_z]$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^3(s)^b$
$\Sigma(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\equiv \beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} [J_+^4 + J_-^4]$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4$
$\Sigma_4(x^3y - xy^3)$	$\equiv -i\beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^4 - J_-^4]$	$= \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4(s)^b$
$\Sigma(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)$	$\equiv \gamma_J \langle r^6 \rangle [231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)]$	$= \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^0$
$\Sigma\{16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2\}(x^2 - y^2)$	$\equiv \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} \{ [33J_z^4 - (18J(J+1) + 123)J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102](J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)[33J_z^4 - \text{etc.}] \}$	$= \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^2$
$\Sigma(11z^3 - 3zr^2)(x^3 - 3xy^2)$	$\equiv \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} [(11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z) \times (J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)(11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z)]$	$= \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^3$
$\Sigma(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\equiv \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} [(11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38)]$	$= \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^4$
$\Sigma(r^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6)$	$\equiv \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} [J_+^6 + J_-^6]$	$= \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^6$

Tabela 3. Listagem de operadores equivalentes para algumas funções comuns para um dado J. O somatório é sobre todas as coordenadas dos elétrons magnéticos.

$O_2^0 = [3J^2 - J(J+1)]$											
$J_s =$	J	F^0	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$	
	1/2	0	0	—	—	—	—	—	—	—	
	3/2	3	-1	1	—	—	—	—	—	—	
	5/2	2	-4	-1	5	—	—	—	—	—	
	7/2	3	-5	-3	1	7	—	—	—	—	
	9/2	6	-4	-3	-1	2	6	—	—	—	
	11/2	1	-35	-29	-17	1	25	55 ^e	—	—	
	13/2	6	-8	-7	-5	-2	2	7	13	—	
	15/2	3	-21	-19	-15	-9	-1	9	21	35	
			0	± 1	± 2	± 3	± 4	± 5	± 6	± 7	± 8
	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
$J_s =$	1	1	-2	1	—	—	—	—	—	—	—
	2	3	-2	-1	2	—	—	—	—	—	—
	3	3	-4	-3	0	5	—	—	—	—	—
	4	1	-20	-17	-8	7	28	—	—	—	—
	5	3	-10	-9	-6	-1	6	15	—	—	—
	6	3	-14	-13	-10	-5	2	11	22	—	—
	7	1	-56	-53	-44	-29	-8	19	52	91	—
	8	3	-24	-23	-20	-15	-8	1	12	25	40

Tabela 4. Elementos matriciais de O_2^0 , O_4^0 e O_6^0 em estados de J constante.

Continuação da Tabela 4

$O_4^0 = [35J_z^4 - 30J(J + 1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J + 1) + 3J^2(J + 1)^2]$												
$J_z =$	J	F	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$		
	1/2	0	0	—	—	—	—	—	—	—		
	3/2	0	0	0	—	—	—	—	—	—		
	5/2	60	2	-3	1	—	—	—	—	—		
	7/2	60	9	-3	-13	7	—	—	—	—		
	9/2	84	18	3	-17	-22	18	—	—	—		
	11/2	120	28	12	-13	-33	-27	33	—	—		
	13/2	60	108	63	-13	-92	-132	-77	143	—		
	15/2	60	189	129	23	-101	-201	-221	-91	273		
$J_z =$			0	1	2	3	4	5	6	7	8	
	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	1	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	
	2	12	6	-4	1	—	—	—	—	—	—	
	3	60	6	1	-7	3	—	—	—	—	—	
	4	60	18	9	-11	-21	14	—	—	—	—	
	5	420	6	4	-1	-6	-6	6	—	—	—	
	6	60	84	64	11	-54	-96	-66	99	—	—	
	7	12	756	621	251	-249	-704	-869	-429	1001	—	
	8	420	36	31	17	-3	-24	-39	-39	-13	52	

Continuação da Tabela 4

$O_6^0 = [231J_1^4 - 315J(J+1)J_1^4 + 735J_1^4 + 105J^2(J+1)^2J_1^2 - 525J(J+1)J_1^2 + 294J_1^2 - 5J^2(J+1)^2 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)]$											
$J_1 =$	J	F	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$	
	1/2	0	0	—	—	—	—	—	—	—	
	3/2	0	0	0	—	—	—	—	—	—	
	5/2	0	0	0	0	—	—	—	—	—	
	7/2	1260	-5	9	-5	1	—	—	—	—	
	9/2	5040	-8	6	10	-11	3	—	—	—	
	11/2	7560	-20	4	25	11	-31	11	—	—	
	13/2	2160	-200	-25	185	227	-11	-319	143	—	
$J_1 =$	15/2	13860	-75	-25	45	87	59	-39	-117	65	
	0	0	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	1	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—
	3	180	-20	15	-6	1	—	—	—	—	—
	4	1260	-20	1	22	-17	4	—	—	—	—
	5	2520	-40	-12	36	29	-48	15	—	—	—
	6	7560	-40	-20	22	43	8	-55	22	—	—
	7	3780	-200	-125	50	197	176	-55	-286	143	—
	8	13860	-120	-85	2	93	128	65	-78	-169	104

a- Stevens, K.W.H., Proc. Phys. Soc. (London) A65, 209, (1952)

b- Os números na coluna F são fatores multiplicativos comuns a todos os elementos na fila.

c- valor corrigido

$O_2^2 = \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$										
J	$\langle \pm 1 \mp 1 \rangle$	$\langle \pm 2 0 \rangle$	$\langle \pm 3 \pm 1 \rangle$	$\langle \pm 4 \pm 2 \rangle$	$\langle \pm 5 \pm 3 \rangle$	$\langle \pm 6 \pm 4 \rangle$	$\langle \pm 7 \pm 5 \rangle$	$\langle \pm 8 \pm 6 \rangle$		
1	—	—	—	—	—	—	—	—		
2	3	$\sqrt{6}$	—	—	—	—	—	—		
3	6	$\sqrt{30}$	$\sqrt{15}$	—	—	—	—	—		
4	10	$3\sqrt{10}$	$3\sqrt{7}$	$2\sqrt{7}$	—	—	—	—		
5	15	$\sqrt{210}$	$2\sqrt{42}$	$6\sqrt{3}$	$3\sqrt{5}$	—	—	—		
6	21	$2\sqrt{105}$	$6\sqrt{10}$	$3\sqrt{30}$	$\sqrt{165}$	$\sqrt{66}$	—	—		
7	28	$6\sqrt{21}$	$15\sqrt{3}$	$5\sqrt{22}$	$6\sqrt{11}$	$3\sqrt{26}$	$\sqrt{91}$	—		
8	36	$6\sqrt{35}$	$\sqrt{1155}$	$3\sqrt{110}$	$2\sqrt{195}$	$\sqrt{546}$	$3\sqrt{35}$	$2\sqrt{30}$		
J	$\langle \pm 3/2 \mp 1/2 \rangle$	$\langle \pm 5/2 \pm 1/2 \rangle$	$\langle \pm 7/2 \pm 3/2 \rangle$	$\langle \pm 9/2 \pm 5/2 \rangle$	$\langle \pm 11/2 \pm 7/2 \rangle$	$\langle \pm 13/2 \pm 9/2 \rangle$	$\langle \pm 15/2 \pm 11/2 \rangle$			
3/2	$\sqrt{3}$	—	—	—	—	—	—	—		
5/2	$3\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$	—	—	—	—	—	—		
7/2	$2\sqrt{15}$	$3\sqrt{5}$	$\sqrt{21}$	—	—	—	—	—		
9/2	$5\sqrt{6}$	$3\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$	6	—	—	—	—		
11/2	$3\sqrt{35}$	$2\sqrt{70}$	$6\sqrt{6}$	$3\sqrt{15}$	$\sqrt{55}$	—	—	—		
13/2	$14\sqrt{3}$	$6\sqrt{15}$	$15\sqrt{2}$	$\sqrt{330}$	$3\sqrt{22}$	$\sqrt{78}$	—	—		
15/2	$12\sqrt{7}$	$3\sqrt{105}$	$5\sqrt{33}$	$2\sqrt{165}$	$6\sqrt{13}$	$\sqrt{273}$	$\sqrt{105}$	—		

Tabela 5. Elementos matriciais O_2^2 , O_4^2 e O_6^2 em estados de J constante.

Continuação da Tabela 5.

$O_2^2 = \frac{1}{2} [7J_z^2 - J(J+1) - 5](J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)[7J_z^2 - J(J+1) - 5]$										
J	F^b	$\langle \pm 1 \mp 1 \rangle$	$\langle \pm 2 0 \rangle$	$\langle \pm 3 \pm 1 \rangle$	$\langle \pm 4 \pm 2 \rangle$	$\langle \pm 5 \pm 3 \rangle$	$\langle \pm 6 \pm 4 \rangle$	$\langle \pm 7 \pm 5 \rangle$	$\langle \pm 8 \pm 6 \rangle$	
2	3	-4	$\sqrt{6}$	—	—	—	—	—	—	
3	3	-20	$-\sqrt{30}$	$6\sqrt{15}$	—	—	—	—	—	
4	3	-60	$-11\sqrt{10}$	$10\sqrt{7}$	$30\sqrt{7}$	—	—	—	—	
5	21	-20	$-\sqrt{210}$	0	$10\sqrt{3}$	$12\sqrt{5}$	—	—	—	
6	3	-280	$-22\sqrt{105}$	$-24\sqrt{10}$	$23\sqrt{30}$	$24\sqrt{165}$	$45\sqrt{66}$	—	—	
7	3	-504	$-94\sqrt{21}$	$-130\sqrt{3}$	$15\sqrt{22}$	$116\sqrt{11}$	$121\sqrt{26}$	$66\sqrt{91}$	—	
8	7	-360	$-54\sqrt{35}$	$-6\sqrt{1155}$	$-3\sqrt{110}$	$12\sqrt{195}$	$15\sqrt{546}$	$78\sqrt{35}$	$78\sqrt{30}$	
J	F	$\langle \pm 3/2 \mp 1/2 \rangle$	$\langle \pm 5/2 \pm 1/2 \rangle$	$\langle \pm 7/2 \pm 3/2 \rangle$	$\langle \pm 9/2 \pm 5/2 \rangle$	$\langle \pm 11/2 \pm 7/2 \rangle$	$\langle \pm 13/2 \pm 9/2 \rangle$	$\langle \pm 15/2 \pm 11/2 \rangle$		
5/2	3	$-5\sqrt{2}$	$3\sqrt{10}$	—	—	—	—	—	—	
7/2	6	$-4\sqrt{15}$	$\sqrt{5}$	$5\sqrt{21}$	—	—	—	—	—	
9/2	21	$-5\sqrt{6}$	$-\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$	18	—	—	—	—	
11/2	12	$-8\sqrt{35}$	$-3\sqrt{70}$	$5\sqrt{6}$	$13\sqrt{15}$	$9\sqrt{55}$	—	—	—	
13/2	3	$-210\sqrt{3}$	$-62\sqrt{15}$	$-15\sqrt{2}$	$13\sqrt{330}$	$95\sqrt{22}$	$55\sqrt{78}$	—	—	
15/2	6	$-120\sqrt{7}$	$-23\sqrt{105}$	$-15\sqrt{33}$	$8\sqrt{165}$	$80\sqrt{13}$	$25\sqrt{273}$	$39\sqrt{105^*}$	—	

Continuação da Tabela 5

$O_2^2 = \frac{1}{2} \{ [33J_1^4 - 18J_1^2J(J+1) - 123J_1^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102](J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)[33J_1^4 - 18J_1^2J(J+1) - 123J_1^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102] \}$										
J	F	$\langle \pm 1 \mp 1 \rangle$	$\langle \pm 2 0 \rangle$	$\langle \pm 3 \pm 1 \rangle$	$\langle \pm 4 \pm 2 \rangle$	$\langle \pm 5 \pm 3 \rangle$	$\langle \pm 6 \pm 4 \rangle$	$\langle \pm 7 \pm 5 \rangle$	$\langle \pm 8 \pm 6 \rangle$	
3	24	15	$-2\sqrt{30}$	$\sqrt{15}$	—	—	—	—	—	
4	30	84°	0	$-36\sqrt{7}$	$24\sqrt{7}$	—	—	—	—	
5	120°	84°	$2\sqrt{210}^\circ$	$-11\sqrt{42}^\circ$	$-42\sqrt{3}^\circ$	$-42\sqrt{5}^\circ$	—	—	—	
6	72	420	$22\sqrt{105}$	$-63\sqrt{10}$	$-84\sqrt{30}$	$-14\sqrt{165}$	$70\sqrt{66}$	—	—	
7	1080	70	$10\sqrt{21}$	$-7\sqrt{3}$	$-14\sqrt{22}$	$-21\sqrt{11}$	0	$11\sqrt{91}$	—	
8	264	630°	$78\sqrt{35}$	$\sqrt{1155}$	$-42\sqrt{110}$	$-49\sqrt{195}$	$-20\sqrt{546}$	$39\sqrt{35}$	$182\sqrt{30}$	
J	F	$\langle \pm 3/2 \mp 1/2 \rangle$	$\langle \pm 5/2 \pm 1/2 \rangle$	$\langle \pm 7/2 \pm 3/2 \rangle$	$\langle \pm 9/2 \pm 5/2 \rangle$	$\langle \pm 11/2 \pm 7/2 \rangle$	$\langle \pm 13/2 \pm 9/2 \rangle$	$\langle \pm 15/2 \pm 11/2 \rangle$		
7/2	24	$7\sqrt{15}$	$-21\sqrt{5}$	$5\sqrt{21}$	—	—	—	—	—	
9/2	240	$7\sqrt{6}$	$-3\sqrt{14}$	$-5\sqrt{21}$	21	—	—	—	—	
11/2	216	$12\sqrt{35}$	$-\sqrt{70}$	$-35\sqrt{6}$	$-14\sqrt{15}$	$14\sqrt{55}$	—	—	—	
13/2	720	$35\sqrt{3}$	$3\sqrt{15}^\circ$	$-36\sqrt{2}$	$-4\sqrt{330}$	$-3\sqrt{22}$	$11\sqrt{78}$	—	—	
15/2	1320	$30\sqrt{7}$	$3\sqrt{105}$	$-7\sqrt{33}$	$-7\sqrt{165}$	$-21\sqrt{13}$	$\sqrt{273}$	$13\sqrt{105}$		

a- Jones, D.A., Baker, J.M. & Pope, D.F.D., Proc. Phys. Soc. (London) 74, 249, (1959)

b- Os números na coluna F são fatores multiplicativos comuns a todos os elementos na fila.

c- Valores corrigidos

$O_4^3 = \frac{1}{2}[J_z(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^3 + J_-^3)J_z]$									
J	F^c	$\langle 2 -1 \rangle$	$\langle 3 0 \rangle$	$\langle 4 1 \rangle$	$\langle 5 2 \rangle$	$\langle 6 3 \rangle$	$\langle 7 4 \rangle$	$\langle 8 5 \rangle$	
2	3	1	—	—	—	—	—	—	
3	3	$\sqrt{10}$	$3\sqrt{5}$	—	—	—	—	—	
4	3	$5\sqrt{2}$	$3\sqrt{35}$	$5\sqrt{14}$	—	—	—	—	
5	3	$5\sqrt{7}$	$6\sqrt{35}$	$10\sqrt{21}$	$7\sqrt{30}$	—	—	—	
6	3	$7\sqrt{10}$	$6\sqrt{105}$	$50\sqrt{3}$	$7\sqrt{165}$	$9\sqrt{55}$	—	—	
7	3	$14\sqrt{6}$	$15\sqrt{42}$	$25\sqrt{33}$	$35\sqrt{22}$	$9\sqrt{286}$	$11\sqrt{91}$	—	
8	3	$6\sqrt{70}$	$3\sqrt{2310}$	$25\sqrt{77}$	$7\sqrt{1430}$	$9\sqrt{910}$	$11\sqrt{455}$	$26\sqrt{35}$	
J	F	$\langle 5/2 -1/2 \rangle$	$\langle 7/2 1/2 \rangle$	$\langle 9/2 3/2 \rangle$	$\langle 11/2 5/2 \rangle$	$\langle 13/2 7/2 \rangle$	$\langle 15/2 9/2 \rangle$		
5/2	3	$\sqrt{10}$	—	—	—	—	—	—	
7/2	3	$4\sqrt{5}$	$2\sqrt{35}$	—	—	—	—	—	
9/2	3	$5\sqrt{14}$	$8\sqrt{14}$	$6\sqrt{21}$	—	—	—	—	
11/2	$12\sqrt{5}$	$\sqrt{14}$	$\sqrt{42}$	$3\sqrt{6}$	$\sqrt{33}$	—	—	—	
13/2	3	$14\sqrt{15}$	$40\sqrt{6}$	$15\sqrt{66}$	$16\sqrt{55}$	$5\sqrt{286}$	—	—	
15/2	6	$4\sqrt{105}$	$5\sqrt{231}$	$30\sqrt{11}$	$4\sqrt{715}$	$10\sqrt{91}$	$3\sqrt{455}$	—	

Tabela 6. Elementos matriciais O_4^3 e O_6^3 em estados de J constante^{a,b}

Continuação da Tabela 6

$O_4^3 = i[(11J_z^2 - 3JJ(J+1) - 59J_0)(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)(11J_z^2 - 3JJ(J+1) - 59J_0)]$									
J	F	$\langle 2 -1 \rangle$	$\langle 3 0 \rangle$	$\langle 4 1 \rangle$	$\langle 5 2 \rangle$	$\langle 6 3 \rangle$	$\langle 7 4 \rangle$	$\langle 8 5 \rangle$	
2	0	0	—	—	—	—	—	—	
3	18	$-3\sqrt{10}$	$2\sqrt{5}$	—	—	—	—	—	
4	90	$-7\sqrt{2}$	$-2\sqrt{35}$	$4\sqrt{14}$	—	—	—	—	
5	180	$-6\sqrt{7}$	$-5\sqrt{35}$	$-\sqrt{21}$	$7\sqrt{30}$	—	—	—	
6	36	$-63\sqrt{10}$	$-43\sqrt{105}$	$-175\sqrt{3}$	$14\sqrt{165}$	$84\sqrt{55}$	—	—	
7	90	$-70\sqrt{6}$	$-64\sqrt{42}$	$-70\sqrt{33}$	$-21\sqrt{22}$	$21\sqrt{286}$	$66\sqrt{91}$	—	
8	198	$-18\sqrt{70}$	$-8\sqrt{2310}$	$-50\sqrt{77}$	$-7\sqrt{1430}$	$3\sqrt{910}$	$22\sqrt{455}$	$104\sqrt{35}$	
J	F	$\langle 5/2 -1/2 \rangle$	$\langle 7/2 1/2 \rangle$	$\langle 9/2 3/2 \rangle$	$\langle 11/2 5/2 \rangle$	$\langle 13/2 7/2 \rangle$	$\langle 15/2 9/2 \rangle$		
5/2	0	0	—	—	—	—	—	—	
7/2	36	$-7\sqrt{5}$	$2\sqrt{35}$	—	—	—	—	—	
9/2	360	$-2\sqrt{14}$	$-\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$	—	—	—	—	
11/2	$36\sqrt{5}$	$-27\sqrt{14}$	$-16\sqrt{42}$	$7\sqrt{6}$	$28\sqrt{33}$	—	—	—	
13/2	360	$-14\sqrt{15}$	$-29\sqrt{6}$	$-4\sqrt{66}$	$6\sqrt{55}$	$6\sqrt{286}$	—	—	
15/2	1980	$-2\sqrt{105}$	$-2\sqrt{231}$	$-7\sqrt{11}$	0	$3\sqrt{91}$	$2\sqrt{455}$	—	

a- Judd, B.R., Proc. Roy. Soc. A227, 552, (1955)

b- Os elementos de matriz $\langle -m | O_n^3 | -m' \rangle = -\langle m | O_n^3 | m' \rangle$, $n = 4, 6$.

c- Os números na coluna F são fatores multiplicativos comuns a todos os elementos na fila.

$O_4^4 = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$										
J	F^b	$\langle 2 -2 \rangle$	$\langle 3 -1 \rangle$	$\langle 4 0 \rangle$	$\langle 5 1 \rangle$	$\langle 6 2 \rangle$	$\langle 7 3 \rangle$	$\langle 8 4 \rangle$		
2	12	1	—	—	—	—	—	—		
3	12	5	$\sqrt{15}$	—	—	—	—	—		
4	12	15	$5\sqrt{7}$	$\sqrt{70}$	—	—	—	—		
5	12	35	$5\sqrt{42}$	$3\sqrt{70}$	$\sqrt{210}$	—	—	—		
6	12	70	$21\sqrt{10}$	$15\sqrt{14}$	$5\sqrt{66}$	$3\sqrt{55}$	—	—		
7	12	126	$70\sqrt{3}$	$5\sqrt{462}$	$15\sqrt{33}$	$5\sqrt{143}$	$\sqrt{1001}$	—		
8	12	210	$6\sqrt{1155}$	$15\sqrt{154}$	$5\sqrt{1001}$	$\sqrt{15015}$	$5\sqrt{273}$	$2\sqrt{455}$		
J	F	$\langle 5/2 -3/2 \rangle$	$\langle 7/2 -1/2 \rangle$	$\langle 9/2 1/2 \rangle$	$\langle 11/2 3/2 \rangle$	$\langle 13/2 5/2 \rangle$	$\langle 15/2 7/2 \rangle$			
5/2	12	$\sqrt{5}$	—	—	—	—	—	—		
7/2	12	$5\sqrt{3}$	$\sqrt{35}$	—	—	—	—	—		
9/2	12 $\sqrt{7}$	$5\sqrt{3}$	$5\sqrt{2}$	$3\sqrt{2}$	—	—	—	—		
11/2	12 $\sqrt{2}$	35	$3\sqrt{105}$	$5\sqrt{21}$	$\sqrt{165}$	—	—	—		
13/2	12	$42\sqrt{5}$	$35\sqrt{6}$	$15\sqrt{22}$	$15\sqrt{11}$	$\sqrt{715}$	—	—		
15/2	12	$42\sqrt{15}$	$10\sqrt{231}$	$15\sqrt{77}$	$5\sqrt{429}$	$\sqrt{5005}$	$\sqrt{1365}$	—		

Tabela 7. Elementos matriciais O_4^4 e O_6^4 em estados de J constante^a

Continuação da Tabela 7

$O_4^4 = i[(11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38)]$									
J	F	$\langle 2 -2 \rangle$	$\langle 3 -1 \rangle$	$\langle 4 0 \rangle$	$\langle 5 1 \rangle$	$\langle 6 2 \rangle$	$\langle 7 3 \rangle$	$\langle 8 4 \rangle$	
2	0	0	—	—	—	—	—	—	
3	60	-6	$\sqrt{15}$	—	—	—	—	—	
4	180	-14	$-\sqrt{7}$	$2\sqrt{70}$	—	—	—	—	
5	60	-168	$-13\sqrt{42}$	$12\sqrt{70}$	$15\sqrt{210}$	—	—	—	
6	180	-168	$-35\sqrt{10}$	$8\sqrt{14}$	$21\sqrt{66}$	$28\sqrt{55}$	—	—	
7	60	-1260	$-546\sqrt{3}$	$-6\sqrt{462}$	$147\sqrt{33}$	$126\sqrt{143}$	$45\sqrt{1001}$	—	
8	660	-252	$-6\sqrt{1155}$	$-6\sqrt{154}$	$3\sqrt{1001}$	$2\sqrt{15015}$	$19\sqrt{273}$	$12\sqrt{455}$	
J	F	$\langle 5/2 -3/2 \rangle$	$\langle 7/2 -1/2 \rangle$	$\langle 9/2 1/2 \rangle$	$\langle 11/2 3/2 \rangle$	$\langle 13/2 5/2 \rangle$	$\langle 15/2 7/2 \rangle$		
5/2	0	0	—	—	—	—	—	—	
7/2	60	$-7\sqrt{3}$	$3\sqrt{35}$	—	—	—	—	—	
9/2	$60\sqrt{7}$	$-16\sqrt{3}$	$6\sqrt{2}$	$30\sqrt{2}$	—	—	—	—	
11/2	$180\sqrt{2}$	-63	$-\sqrt{105}$	$13\sqrt{21}$	$7\sqrt{165}$	—	—	—	
13/2	360	$-56\sqrt{3}$	$-21\sqrt{6}$	$13\sqrt{22}$	$46\sqrt{11}$	$6\sqrt{715}$	—	—	
15/2	660	$-42\sqrt{15}$	$-6\sqrt{231}$	$3\sqrt{77}$	$7\sqrt{429}$	$3\sqrt{5005}$	$5\sqrt{1365}$	—	

a- Baker, J.M., Bleaney, B. & Haves, W., Proc. Roy. Soc. A247, 141,(1958)

b- Os números na coluna F são fatores multiplicativos comuns a todos os elementos na fila

$O_6^6 = \frac{1}{2}[(J_z + iJ_y)^6 + (J_z - iJ_y)^6]$								
J	F^b	$\langle 3 -3 \rangle$	$\langle 4 -2 \rangle$	$\langle 5 -1 \rangle$	$\langle 6 0 \rangle$	$\langle 7 1 \rangle$	$\langle 8 2 \rangle$	
3	360	1	—	—	—	—	—	—
4	360	7	$2\sqrt{7}$	—	—	—	—	—
5	360	28	$14\sqrt{3}$	$\sqrt{210}$	—	—	—	—
6	360	84	$14\sqrt{30}$	$7\sqrt{66}$	$2\sqrt{231}$	—	—	—
7	360	210	$42\sqrt{22}$	$28\sqrt{33}^c$	$2\sqrt{(21 \cdot 143)}^c$	$\sqrt{(21 \cdot 143)}^c$	—	—
8	360	462	$42\sqrt{110}$	$12\sqrt{(13 \cdot 77)}$	$14\sqrt{(3 \cdot 143)}$	$7\sqrt{(13 \cdot 55)}$	$2\sqrt{(14 \cdot 143)}$	—
J	F	$\langle 7/2 -5/2 \rangle$	$\langle 9/2 -3/2 \rangle$	$\langle 11/2 -1/2 \rangle$	$\langle 13/2 1/2 \rangle$	$\langle 15/2 3/2 \rangle$		
7/2	360	$\sqrt{7}$	—	—	—	—	—	—
9/2	360	14	$2\sqrt{21}$	—	—	—	—	—
11/2	360	$28\sqrt{3}$	$7\sqrt{30}$	$\sqrt{462}$	—	—	—	—
13/2	720	$21\sqrt{10}$	$7\sqrt{66}$	$7\sqrt{33}$	$\sqrt{429}$	—	—	—
15/2	$360\sqrt{11}$	$42\sqrt{5}$	84	$4\sqrt{273}$	$7\sqrt{39}$	$\sqrt{(35 \cdot 13)}$	—	—

a- Elliott, R.J. & Stevens, K.W.H., Proc. Roy. Soc. A219, 387, (1956)

b- Os números na coluna F são fatores multiplicativos comuns a todos os elementos na fila

c- Valores corrigidos

Tabela 8. Elementos matriciais O_6^6 em estados de J constante.