

**Força de Osciladores de Íons de Lantanídeos Trivalentes
em Solução e em Monocristais Dopados**

Gilberto F. de Sá, Maria Ângela V. de Almeida e A. Arnóbio de S. da Gama

Departamento de Física, U.F.Pe., Cidade Universitária
50.000 – Recife, Pernambuco
(Recebido em 22/06/78)

Nos últimos três anos estamos estudando no nosso laboratório problemas sobre a intensidade de transições $f \rightarrow f$ nos íons lantanídeos trivalentes em função das diferentes simetrias locais em torno desses íons. As transições $f \rightarrow f$ nos íons Ln (III) gasosos são proibidas por paridade (Regra de Laporte) mas nos seus compostos tornam-se permitidas por mecanismo vibrônico ou mistura de funções de onda de paridade oposta pelos termos ímpares do potencial do campo cristalino. Em especial, certas transições, denominadas “hipersensitivas” por Judd e Jorgensen¹, são muito afetadas pela circunvizinhança.

Com intuito de examinar alguns dos mecanismos responsáveis pela existência das “transições hipersensitivas”, iniciamos estudo de espectros de absorção em solução, de complexos de Lantanídeos sintetizados e caracterizados em nosso laboratório²⁻⁶. Na Tabela 1, por exemplo, apresentamos os valores de força de oscilador calculadas dos espectros do [Nd (pya₃ · 3H₂O)]. É evidente que na presença do ligante a força de oscilador (P_{exp}) da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ é aproximadamente duas vezes maior do que a correspondente no íon aquoso, enquanto as outras transições praticamente não são afetadas.

Estudos da dependência da força de oscilador com a temperatura são importantes para testar a influência de alguns mecanismos. Um $\frac{dP_{exp}}{dT}$ positivo, por exemplo, é

considerado indicativo da contribuição do mecanismo vibrônico. No caso da Tabela 1, observa-se um ligeiro decréscimo de P_{exp} com o aumento da temperatura entre 298K e 363K. Esta variação é compatível com a mudança na concentração, devido ao coeficiente de expansão da solução, e está dentro do erro experimental. O resultado deve ser considerado com cautela, pois o intervalo é limitado e em temperaturas suficientemente altas onde a distribuição de população dos estados é pouco sensível.

Algumas das nossas amostras são cristais de CaWO₄, CaF₂ e LiYF₄, dopados com Pr(III) e Nd(III). Admite-se que os íons implantados não alteram consideravelmente a estrutura do cristal. Entretanto quando mecanismos de compensação de carga são envolvidos (CaWO₄, CaF₂), de acordo com as condições de crescimento do cristal, alterações da estrutura devem ser consideradas.

As intensidades das bandas de absorção de transições eletrônicas desses cristais (conhecendo-se as percentagens de dopagem) foram calculadas dos espectros em temperaturas de 298K, 77K e 10K e apresentados recentemente⁷⁻⁸. A distribuição de população entre os níveis Stark do estado fundamental é bastante sensível neste intervalo de temperatura, entretanto a baixa simetria destas amostras (S₄, C_{3v}) dificulta a interpretação dos resultados porque praticamente todas as transições são permitidas. Na Tabela 2, por exemplo, apresentamos os resultados para Nd(III) dopado em monocristal de SrF₂.

Transições Atribuições ⁹	Energia (cm ⁻¹)	[Nd(pya ₃ · 3H ₂ O)]				Íon
		298K	323K	348K	363K	aquoso ¹⁰ 298K
$^4I_{9/2} \rightarrow$	$^4S_{3/2}$ 13.000					
	$^4F_{7/2}$ 14.100	11,4	11,1	10,8	10,6	8,78
$^4I_{9/2} \rightarrow$	$^4G_{5/2}$ 16.600					
	$^2G_{7/2}$ 18.200	18,2	18,0	17,9	17,6	9,34
$^4I_{9/2} \rightarrow$	$^2K_{13/2}$ 18.600					
	$^4G_{7/2}$ 20.200	9,8	9,6	9,5	9,3	6,82
	$^4G_{9/2}$					

Tabela 1 – Força de oscilador para Nd (III) em solução aquosa ($P_{exp} \times 10^6$)

Transições Atribuições ⁹	Energia (KK)	Íon		
		373K	298K	077K
$^4I_{9/2} \rightarrow$	$^4S_{3/2}$ 13.0			
	$^4F_{7/2}$ 14.1	4.4	4.3	5.5
$^4I_{9/2} \rightarrow$	$^4G_{5/2}$ 16.6			
	$^2G_{7/2}$ 18.2	6.2	6.2	7.0
$^4I_{9/2} \rightarrow$	$^2K_{13/2}$ 18.6			
	$^4G_{7/2}$ 20.2	4.2	4.0	4.0

Tabela 2 – Força de Oscilador para Nd(III) dopado em monocristais de SrF₂ ($P_{exp} \times 10^6$)

Nosso objetivo é correlacionar um maior número de dados experimentais, obtidos a partir de compostos de diferentes simetrias, de maneira a permitir uma interpretação teórica dos espectros em solução ou no estado sólido, dando ênfase a hipersensitividade e ao efeito nefelauxético, os dois aspectos mais interessantes da influência da circunvizinhança nos espectros dos Lantanídeos.

¹ C. K. Jørgensen e B. R. Judd, *Mol Phys.* 8, 281 (1964)

² A. C. M. de Andrade, M. A. de Brito, A. L. Coelho e G. F. de Sá, *Inorg. Chim. Act.* 19, 20 (1976)

³ G. F. de Sá, A. A. da Gama, M. A. de F. Gomes e R. Ferreira, *Proc. da XVIII ICCS*, 254 (1977)

⁴ G. F. de Sá e B. de B. Neto, *Proc. 12th Rare Earth Research Conference*, 1, 186 (1976)

⁵ G. F. de Sá, B. de B. Neto e R. Ferreira, *Inorg. Chim. Act.* 23, 249 (1977)

⁶ C. Airoldi, F. S. Dias, G. F. de Sá e J. G. Espinola; aceito para publicação no *J. Inorg. Nucl. Chem.*

⁷ G. F. de Sá, H. Vargas, I. de M. Xavier, W. M. de Azevedo, C. A. Onofre e Silva, *Proc. XVIII ICCS*, 259 (1977)

⁸ G. F. de Sá e A. A. de S. da Gama, *Proc. 13th Rare Earth Research Conference* (aceito para publicação)

⁹ W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49, 4424 (1968)

¹⁰ W. T. Carnall, P. R. Fields and G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* 42, 3797 (1965)

NOVIDADES CIENTÍFICAS

Observações sobre Teoria de Perturbação Orbital em Catálise Homogênea

M. A. F. Gomes e R. Ferreira

Departamento de Física, U.F.Pe., Cidade Universitária

50.000 - Recife, Pernambuco, Brasil

(Recebido em 04/07/78)

Existe um grande interesse em nosso grupo pelos processos químico-físicos envolvendo catálise. Originalmente estávamos voltados para o problema da ação enzimática¹. Neste campo, as estruturas complexas das enzimas e do meio onde atuam, dificultam drasticamente um estudo mais quantitativo dos processos nos quais as mesmas aparecem. Uma consequência disso é o grande número de trabalhos especulativos na área¹⁻³. Em sistemas biológicos, num futuro próximo, parece que a crioenzimologia ajudará a lançar alguma luz no problema fundamental da caracterização dos intermediários de estados de transição.

Recentemente, apresentamos algumas considerações⁴ a respeito da questão mais geral da catálise homogênea, incluindo o caso enzimático covalente. Nosso modelo da

ação catalítica assume a aproximação dos orbitais moleculares de fronteira (AOMF) e deixa claro o papel importante da covalência entre os orbitais das espécies reagentes e do catalisador.

Na AOMF, uma reação química consiste, essencialmente, da passagem de elétrons entre dois orbitais de fronteira (OF): de um orbital ligante ocupado B_n^0 , da espécie B, para um orbital antiligante não ocupado A_n^0 , da espécie A (Fig. 1). Assim, caso a diferença de energia entre B_n^0 e A_n^0 seja grande, ou se existem restrições de simetria à transição, a energia de ativação grande implicará em constantes de reação pequenas. O fluxo de elétrons entre os OF requer que B_n^0 transforme como A_n^0 .

Nos processos em que a condição acima não é satisfeita, a inclusão de um terceiro corpo — o catalisador — pode fazer perturbacionalmente com que A_n^0 se modifique num OF A_n^1 tal que A_n^1 se transforme como B_n^0 :

$$A_n^1 = A_n^0 + \sum_{i \neq n} \frac{(\hat{H}')_{ni}}{E_n^0 - E_i^0} A_i^0 \quad (1)$$

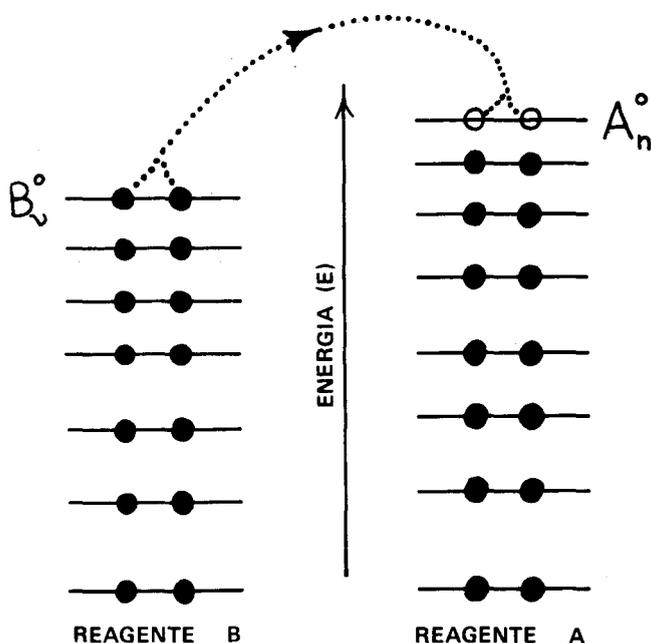


Fig. 1 - Fluxo de elétrons entre orbitais de fronteira (OF) no estado de transição do processo.

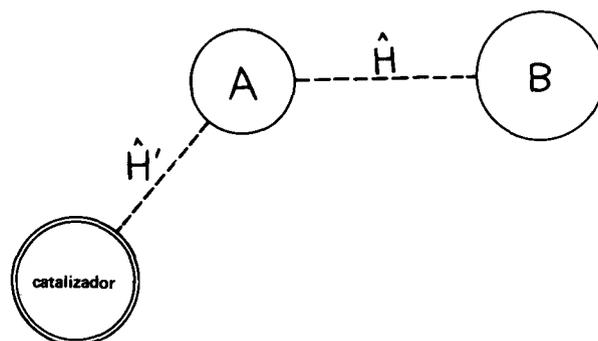


Fig. 2a - Diagrama mostrando as interações no processo bimolecular (reagentes A, B) mais simples possível: \hat{H} é o hamiltoniano de interação entre A e B. \hat{H}' é o hamiltoniano de perturbação devido ao catalisador C.