

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS ÍONS LANTANÍDIOS

A) Níveis de Energia,

Efeitos de Repulsão Eletrônica (RE), Acoplamento Spin-Órbita (SO) e Campo Cristalino (CC) e

Diagrama de Níveis de Energia dos Íons Lantanídeos

A Configuração Eletrônica dos íons lantanídeos pode ser prevista por meio dos Diagramas de Aufbau e de Rich-Suter; (Mostrar Figs. 01, 02 e 03)

Mas átomos e íons polieletrônicos exibem **desdobramentos adicionais** dos níveis de energia, devido aos **diferentes arranjos** dos elétrons nos orbitais f. (Mostrar Fig 04)
Estes desdobramentos dos níveis são devidos aos efeitos:

- Repulsão Eletrônica (RE) => origina os termos espectroscópicos ^{2S+1}L
- Acoplamento Spin-Órbita (SO) => origina os níveis com número quântico J
- Campo Cristalino (CC) => origina os **subníveis Stark**

O efeito de desdobramento de níveis eletrônicos nos íons Ln^{3+} segue a seguinte ordem: **RE > SO > CC** =>

=> ou seja, os maiores desdobramentos são causados pelo efeito de RE; já os efeitos de desdobramento de CC podem ser considerados como uma perturbação sobre os efeitos de RE e SO

Mostrar Figuras 05, 06 e 07 com a magnitude relativa dos efeitos de desdobramento dos níveis de energia

Por que ocorrem tais desdobramentos nos níveis de energia?

Exemplo:

Na configuração eletrônica do Nd^{3+} , $[Xe]f^3$, existem centenas de arranjos possíveis para 3 elétrons num orbital f, *que não violam o Princípio de Exclusão de Pauli*: **Mostrar exemplos na lousa**

Cada um destes arranjos representa um estado eletrônico distinto do íon Nd^{3+} ;

Tais estados podem apresentar energias diferentes entre si, originando dezenas, centenas ou milhares de níveis eletrônicos nos íons Ln^{3+}

Mostrar Figuras 08 e 09 com os níveis de energia dos íons Ln^{3+}

Descrevendo os efeitos RE, SO e CC com mais detalhes:

Repulsão Eletrônica (RE):

Os Termos Espectroscópicos ^{2S+1}L dos íons Ln^{3+} podem ser obtidos por meio do Acoplamento Russell-Saunders (ou Acoplamento L-S), onde:

L = número quântico de momento angular total = $|\sum m_l|$, ou seja, é o somatório dos momentos magnéticos orbitais dos elétrons f . Cada valor de L tem seu símbolo dado pela tabela abaixo:

L	0	1	2	3	4	5	6	...
Símbolo	S	P	D	F	G	H	I	...

S = número quântico de Spin total = $|\sum m_s|$, ou seja, é o somatório dos momentos magnéticos de spin dos elétrons f

$2S + 1$ = multiplicidade de spin do termo espectroscópico

Resumindo: O efeito da RE entre os elétrons f resulta no acoplamento entre os momentos magnéticos m_l e m_s destes elétrons, originando novos números quânticos L e S .

Exemplo: Obtenção dos termos espectroscópicos de estado fundamental para os íons Ln^{3+} com configuração f^1 a f^{14} : **Mostrar Figura 10**

Para Eu^{3+} , temos configuração $[Xe]4f^6$. O estado fundamental tem $L=3$ e $S=3$, resultando no termo 7F

Para Ho^{3+} , temos configuração $[Xe]4f^{10}$. O estado fundamental tem $L=6$ e $S=2$, resultando no termo 5I

Acoplamento Spin-Órbita (SO):

Para os íons Lantanídeos, L e S não são bons números quânticos, ou seja, ainda não conseguem explicar os espectros eletrônicos adequadamente.

É necessário definir um novo número quântico J que vem do acoplamento dos momentos de spin (S) e "orbitais" (L), descrito abaixo:

$$J = |L+S|, |L+S-1|, \dots, |L-S+1|, |L-S|$$

Dentre estes vários estados com diferentes números quânticos J , o estado fundamental é definido pela **Regra de Hund**:

$J = |L-S|$ para orbitais f^n menos que semi-preenchido ($n < 7$ elétrons)

$J = |L+S|$ para orbitais f^n mais que semi-preenchido ($n > 7$ elétrons)

Exemplos:

Para Eu^{3+} , temos $L=3$ e $S=3$ e então os valores possíveis de J seriam:

$$J = |L+S|, \dots, |L-S| = |3+3|, \dots, |3-3| = 6, \dots, 0$$

ou seja temos estados com os seguintes valores para J :

$$J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.$$

De acordo com a Regra de Hund, o estado fundamental seria

aquele com $J=|L-S|=0$ pois Eu^{3+} tem menos que 7 elétrons no orbital f \Rightarrow Estado fundamental é o 7F_0 (Mostrar Fig 10 e 11)

Para Ho^{3+} , temos $L=6$ e $S=2$ e então os valores possíveis de J seriam:

$$J = |L+S|, \dots, |L-S| = |6+2|, \dots, |6-2| = 8, \dots, 4$$

ou seja temos estados com os seguintes valores de J :

$$J = 8, 7, 6, 5, 4$$

De acordo com a Regra de Hund, o estado fundamental seria

aquele com $J=|L+S|=8$ pois Ho^{3+} tem mais que 7 elétrons no orbital f \Rightarrow Estado fundamental é o 5I_8 (Mostrar Fig 10)

Campo Cristalino (CC):

Dependendo da simetria (ou geometria) de coordenação dos ligantes sobre o íon Ln^{3+} , pode ocorrer um desdobramento adicional dos níveis J , resultando num máximo de $2J+1$ subníveis Stark. (Mostrar Figs 12a e 12b)

Quanto mais baixa for a simetria sobre o íon Ln^{3+} , maior é o desdobramento dos níveis. Sendo assim, pode-se utilizar a espectroscopia de luminescência de íons lantanídeos, p.ex., como sonda espectroscópica para se investigar a estrutura de materiais e biomoléculas (o número de componentes Stark nos espectros de luminescência indicaria a simetria do ambiente ao redor do íon-sonda Ln^{3+}).

Mostrar Figs 09 e 13 com os Diagramas de Níveis de Energia dos Íons Lantanídeos

Mostrar Figs 05 e 14 com os Diag. Níveis de Energia dos Ln e de Tanabe-Sugano de metal de transição: comparação da magnitude relativa do Efeito de Campo Cristalino em Ln e em metais de transição:

Ln: $\text{RE} > \text{SO} \gg \text{CC}$

Metais de transição: $\text{RE} \approx \text{CC} > \text{SO}$