

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS LANTANÍDIOS

(Lee)

Os seguintes íons lantanídeos são **diamagnéticos** (o campo magnético gerado pelos elétrons na amostra repele as linhas do campo magnético externo) por **não apresentarem elétron desemparelhado**:

La^{3+} e $\text{Ce}^{4+} \Rightarrow$ Configuração f^0

$\text{Lu}^{3+} \Rightarrow$ Configuração f^{14}

Os demais íons **apresentam elétrons desemparelhados** (Configuração f^1 a f^{13}) e portanto são **paramagnéticos** (o campo magnético dos elétrons na amostra de Ln tende a se alinhar com o campo magnético externo):

Cálculo do **momento magnético** dos elementos de **transição (1ª, 2ª e 3ª séries)**:

$$|\vec{\mu}_{(S+L)}| = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

onde:

$|\mu|$ = momento magnético em Magnétons de Bohr (MB)

S = Número Quântico de Momento Magnético de Spin Total do íon Ln

L = Número Quântico de Momento Magnético Orbital Total do íon Ln

Simplificação:

Para elementos da **1ª série de transição**, a **contribuição orbital L** é **geralmente** suprimida pela interação dos campos elétricos dos ligantes (campo cristalino)

Aproximação:

Momento magnético de "spin-only" (para a 1ª série de transição):

$$|\vec{\mu}_S| = \sqrt{4S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

onde:

$|\mu_S|$ = momento magnético de Spin em Magnétons de Bohr (MB)

S = Número Quântico de Momento Magnético de Spin Total do íon Ln = $n / 2$
com n = número de elétrons desemparelhados

Aplicando a fórmula spin-only para :

$$\text{La}^{3+} \text{ e } \text{Lu}^{3+} \Rightarrow n=0 \Rightarrow |\vec{\mu}_S| = \sqrt{0(0+2)} = 0$$

$$\text{Gd}^{3+} \Rightarrow n=7 \Rightarrow |\vec{\mu}_S| = \sqrt{7(7+2)} = \sqrt{63} = 7,9 \text{ MB}$$

Cálculo do momento magnético dos elementos de Lantanídeos:

Para os íons L_n deve-se considerar os seguintes efeitos:

- 1) A contribuição orbital L não é suprimida pelo campo cristalino dos ligantes porque os elétrons f são internos e protegidos dos efeitos dos ligantes \Rightarrow O momento magnético causado pelo movimento dos elétrons em seu orbital NÃO é cancelado (Portanto *deve-se considerar o número quântico L também*)
- 2) Nos L_n também ocorre o chamado **Acoplamento Spin-Órbita**, ou seja, ocorre acoplamento da contribuição dos spins S com a contribuição orbital L , dando origem a um novo número quântico J : $J = |L-S|, \dots, |L+S|$

Regra de Hund para se obter o estado eletrônico fundamental dos íons Lantanídeos:

O nível fundamental é aquele com:

$J = L-S$: quando o subnível está **menos que semipreenchido** ($N < 7$ para orb. f)

$J = L+S$: quando o subnível está **mais que semipreenchido** ($N > 7$ para orb. f)

O Momento Magnético μ (MB) para os lantanídeos é calculado por:

$$|\vec{\mu}| = g \sqrt{J(J+1)} \quad \text{onde} \quad g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Mostrar Fig. 01: μ calculados e medidos para os L_n^{3+}

A forma inusitada dessa curva se deve à Regra de Hund (**Fig 02**)

Se $n < 7 \Rightarrow J = L-S$, ou seja, L se opõe a S

Se $n > 7 \Rightarrow J = L+S$, ou seja, L atua no mesmo sentido de S

Figs 03a e 03b:

- Existe uma boa concordância entre os momentos magnéticos μ observados e medidos para a maioria dos L_n^{3+} com a fórmula acima, considerando o número quântico J

- Já para o Eu^{3+} , o μ calculado (0 MB) e medido (3,4 - 3,6 MB) não concordam pois neste íon o **acoplamento spin-órbita** é de aprox. $300 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow$ O estado excitado acima do fundamental pode ser **populado por meio de energia térmica** (Distribuição de Boltzmann). Portanto, *o momento magnético do Eu^{3+} no estado fundamental, deve ser obtido por medidas a baixas temperaturas, para despovoar os níveis mais excitados!*