

¹R. P. Buck, *Anal. Chem.*, 50, 17R (1978); 48, 23R (1976); 46, 28R (1974); 44, 270R (1972).
²G. J. Moody, R. B. Oke e J. D. R. Thomas, *Analyst*, 95, 910 (1970).
³J. E. W. Davies, G. J. Moody e J. D. R. Thomas, *Analyst*, 97, 87 (1972).
⁴J. L. F. da C. Lima e A. A. S. C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, no prelo (1978).
⁵I. U. P. A. C., Analytical Chemistry Division on Analytical Nomenclature, *Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes*, *Pure Appl. Chem.*, 48, 129 (1976).
⁶J. L. F. da C. Lima e A. A. S. C. Machado, *Nomenclatura sobre Elérodos Seletivos de Íons*, Comunicação ao Primeiro Encontro Nacional de Química, Lisboa, 1978, Relatório Técnico do Centro de Investigação em Química (U. P.), Porto, 1977.

⁷V. Oslon, *Chemistry*, 48, 29 (1975).
⁸J. L. F. da C. Lima e A. A. S. C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, aceite para publicação (1979).
⁹Idem, idem, em preparação.
¹⁰D. J. Crombie, G. J. Moody e J. R. D. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, 80, 1 (1975).
¹¹J. Ruzicka e C. G. Lamm, *Anal. Chim. Acta*, 54, 1 (1971).
¹²J. Ruzicka e C. G. Lamm e J. Chr Tjell, *Anal. Chim. Acta*, 62, 15 (1972).
¹³N. Lakshminarayanaiah, *Membrane Electrodes*, Academic Press, 1976, p. 144.
¹⁴Instructions Manual, Halide Electrodes, Orion Research Co, Cambridge, Massachusetts (1976).
¹⁵E. Pungor e K. Toth, *Anal. Chim. Acta*, 47, 291 (1969).
¹⁶E. Pungor e K. Toth, *Analyst*, 95, 625 (1970).

NOVIDADES CIENTÍFICAS

NOVOS ASPECTOS SOBRE INTENSIDADES DE TRANSIÇÕES HIPERSENSITIVAS DO Nd³⁺

Oscar L. Malta e Gilberto F. de Sá

Departamento de Química e Departamento de Física
 Universidade Federal de Pernambuco
 50.000 - Recife - PE, Brasil

(Recebido em 22/12/79)

Tem sido desenvolvido nos últimos cinco anos em nosso laboratório, estudo sistemático sobre a intensidade de transições $f \leftrightarrow f$ nos íons de terras raras, em função das diferentes simetrias locais em torno desses íons, com ênfase especial para o estudo de certas transições denominadas "hipersensitivas" por Jørgensen e Judd, muito afetadas pela circunvizinhança¹.

Com intuito de se colocar sob exame os prováveis mecanismos responsáveis pela existência das "transições hipersensitivas", foram estudados espectros de absorção em solução de novos complexos já isolados e caracterizados em nosso laboratório^{2,3}. Foram determinadas experimentalmente as forças de osciladores (P_{exp}) de transições hipersensitivas de íons de terras raras implantados em vários monocristais^{4,5}. A intensidade dessas transições foi também determinada, em alguns casos, em termos da teoria de Judd-Ofelt, onde se caracterizam parâmetros fenomenoló-

gicos⁶⁻⁸ τ_{λ} . Foram também obtidas as intensidades das bandas de absorção destes cristais em temperaturas de 298,77 e 10 K e discutidos os resultados da dependência de P_{exp} com a temperatura^{5,9}.

Existe atualmente grande interesse em nosso grupo por aspectos teóricos, com ênfase para o estudo da hipersensitividade e do campo cristalino, os dois aspectos mais interessantes da influência da circunvizinhança nos espectros das terras raras^{10,11}.

O mais importante mecanismo proposto por Jørgensen e Judd¹ para explicar a existência da "hipersensitividade", consiste na inomogeneidade do meio dielétrico, ou seja, o campo produzido por dipolos oscilantes, induzidos nos ligantes pela radiação, torna-se efetivo em induzir transições.

De uma maneira geral, a contribuição para o campo cristalino devido a dipolos localizados nos ligantes, ligeiramente modificada¹⁰, é dada por:

$$V_{dip} = -e \sum_{kq q' \mu i} (-1)^{K+q+1} \left\{ \frac{(2K+1)(K+1)}{4\pi} \right\}^{1/2} \begin{pmatrix} K & 1 & K+1 \\ q & q' & -q' \end{pmatrix} \frac{\langle r^K \rangle}{R_{\mu}^{K+2}} P_q^{(1)}(\mu) Y_q^{K+1}(\Omega_{\mu}) C_q^{(K)}(i)$$

onde:

$$\begin{pmatrix} K & 1 & K+1 \\ q & q' & -q' \end{pmatrix}$$

é um símbolo¹² 3J, $\langle r^K \rangle$ representa a integral radial

$$\int \{R_{4f}(r)\}^2 r^{K+2} dr$$

sendo R_{4f} a parte radial da função de ondas dos elétrons 4f; $P_{q\mu}^{(1)}(u)$ representam as componentes tensoriais do momento de dipolo localizado no ligante u ;

$Y_{q\mu}^{K+1}(\Omega_\mu)$ é um harmônico esférico de ordem $K+1$; e os $C_q^{(K)}$ (i) são operadores tensoriais, atuando no i -ésimo elétron 4f definidos previamente por Racah¹³.

A ideia central neste estágio é portanto substituir na expressão (I), os $P_{q\mu}^{(1)}(\mu)$ por $\alpha_\mu E_{q\mu}^{(1)}(k)$, onde α_μ é a polarizabilidade do ligante μ e E (veja ref.¹⁴ para como expressar este campo em termos tensoriais) o campo elétrico da radiação calculado em R_μ (posição do u -ésimo ligante). Levando-se em consideração a regra de "ouro" de Fermi e a relação de ortogonalidade entre os símbolos 3j, obteve-se a seguinte expressão, depois de algumas manipulações algébricas trabalhosas, para o coeficiente de emissão espontânea de Einstein:

$$S_{if} = \frac{8\pi e^2 \omega^3}{\hbar c^3 (2J+1)} \sum_{Kq'\mu\mu'} \frac{(K+1)}{(2K+3)} \frac{\langle r^K \rangle^2}{R_\mu^{K+2} R_{\mu'}^{K+2}} \\ \times \alpha_\mu \cdot \alpha_{\mu'} \cdot Y_{q'\mu}^{K+1}(\Omega_\mu) Y_{q'\mu'}^{K+1*}(\Omega_{\mu'}) \\ \times \langle \ell || C^{(K)} || \ell \rangle^2 \langle \psi J || U^{(K)} || \psi' J' \rangle^2$$

$$K = 2, 4 \text{ e } 6.$$

onde W é a frequência angular da transição e $U^{(K)}$ é um tensor irreduzível unitário¹⁴.

É importante salientar que a expressão (II) leva ainda em consideração os valores de $K=4$ e $K=6$, fato negligenciado por qualquer dos mecanismos descritos na literatura^{15,16}.

S Transição	Energia (cm ⁻¹)	P(exp)* (x 10 ⁻⁶)	P _{cal} (x 10 ⁻⁶)
4I _{9/2} → 4G _{5/2}	16950	41,64	23,7 (K=2)
2G _{7/2}			12,0 (K=4)
			35,7

*W. F. Krupke, Phys. Rev. 145, 325 (1966).

Tabela 1 - Força do Oscilador da transição hipersensitiva do Nd³⁺ em Y₂O₃.

Por conveniência, a equação (II) será expressa em termos da força do oscilador, do seguinte modo:

$$P = \frac{\chi 4\pi m \omega}{\hbar(2K+1)} \sum_{Kq'\mu\mu'} \frac{(K+1)}{(2K+3)} \frac{\langle r^K \rangle^2}{R_\mu^{K+2} R_{\mu'}^{K+2}} \\ \alpha_\mu \alpha_{\mu'} Y_{q'\mu}^{K+1}(\Omega_\mu) \cdot \langle \ell || C^{(K)} || \ell \rangle^2 \\ \times \langle \psi J || U^{(K)} || \psi' J' \rangle^2$$

onde χ é a correção de Lorentz.

Considerando-se o caso em que $K=2$ e $K=4$, pois para $K=6$ as contribuições para a força do oscilador serão desprezíveis.

Será teoricamente calculada a força do oscilador para transição de íon Nd³⁺, onde o efeito da hipersensitividade observada experimentalmente é mais acentuado. Calculou-se inicialmente esse íon implantado em um sistema bem caracterizado e previamente estudado por Krupke¹⁷. Os dados necessários utilizados no cálculo efetuado, foram obtidos da literatura^{17,18}. Vale salientar, que os resultados teóricos são surpreendentemente satisfatórios, quando comparados com os valores experimentais obtidos por Krupke¹⁷. (V. Tabela 1).

Está em andamento estudo sistemático a partir de resultados experimentais e teóricos, obtidos em nosso laboratório, no qual será levado em consideração o efeito da polarizabilidade dos ligantes (fixando-se o grupo pontual).

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

²G. F. de Sá, B. de B. Neto e R. Ferreira, Inor. Chim. Acta. 23, 249, (1977).

³C. Airolti, F. S. Dias, G. F. de Sá* e J. G. Espínola, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1537 (1978).

⁴G. F. de Sá, H. Vargas, I. de M. Xavier e W. M. de Azevedo Proc. XVIII I. C. C. C., 259 (1977).

⁵A. A. de S. da Gama, G. F. de Sá, O. L. Malta and P. Porcher, aceito na 14ª R. E. Res. Conf., 52, (1979).

⁶B. R. Judd, Phys. Rev., 127, 150 (1962).

⁷G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., 37, 511, (1962).

⁸G. F. de Sá and M. A. V. de Almeida, J. Coord. Chem, 9, (1979).

⁹A. A. de S. da Gama e G. F. de Sá, 30ª Reunião da SBPC, 30, 315 (1978).

¹⁰O. L. Malta, Mol. Phys., in press (1979).

¹¹O. L. Malta e G. F. de Sá, 14ª RE Res. Conf., 55, (1979).

¹²A. R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton, Univ. Press. (1960).

¹³G. Racah, Phys. Rev. 61, 537 (1942).

¹⁴B. L. Silver, Irreducible Tensor Methods: An Introduction for Chemists, Acad. Press, (1976).

¹⁵D. E. Henrie and G. R. Choppin, J. Chem. Phys., 49, 477 (1968).

¹⁶R. D. Peacock, Structure and Bonding, 22, 83 (1975).

¹⁷W. F. Krupke, Phys. Rev. 145, 325 (1966).

¹⁸B. R. Judd, J. Chem. Phys. 70, 4830 (1979).