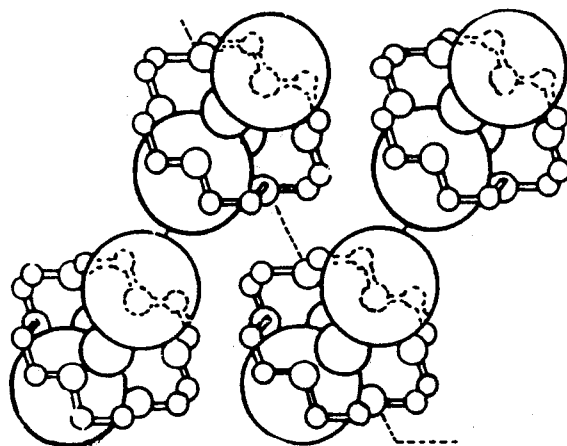


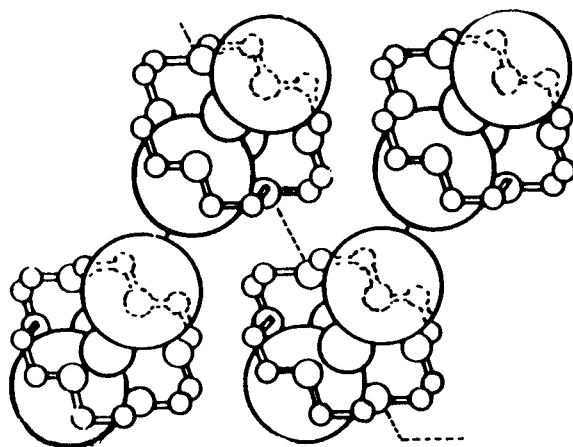
**"PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE ELECTRÓLITOS
POLIMÉRICOS CONTENDO CATIONES TERRAS RARAS"**



Luiz António Ferreira Martins Dias Carlos

ÉVORA - 1995

**"PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE ELECTRÓLITOS
POLIMÉRICOS CONTENDO CATIONES TERRAS RARAS"**



164 797

Luiz António Ferreira Martins Dias Carlos

ÉVORA - 1995

Luiz António Ferreira Martins Dias Carlos

**"PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE ELECTRÓLITOS
POLIMÉRICOS CONTENDO IÕES LANTANÍDEOS"**

Dissertação apresentada à Universidade de
Évora para obtenção do grau de Doutor em
Física especialidade Estado Sólido.

ÉVORA - 1995

À COCAS,

À MATILDE E

A MEUS PAIS

"Por mim, escrevo a prosa dos meus versos
E fico contente,
Porque sei que compreendo a Natureza por fora;
E não a compreendo por dentro
Porque a Natureza não tem dentro;
Senão não era a Natureza."

Fernando Pessoa

PALAVRAS PRÉVIAS

Se parar e, de relance, olhar as recordações, emerge, naturalmente, num contexto muito mais alargado que o limitado por este trabalho, a influência decisiva na minha formação que teve a interacção que mantive, nos últimos cinco anos, com o Professor António Luciano Leite Videira do qual tive o privilégio de ser assistente. Das inúmeras coisas que tentei interiorizar neste contacto, teria, no entanto, muita pena se, por incapacidade, não conseguisse guardar duas: a força, quase mágica, que advém da estruturação de uma cadeia de raciocínios lógicos e a verticalidade necessária para, ensinando, contribuir para a formação de um indivíduo. Quero, assim, expressar, publicamente, a minha mais sentida gratidão às circunstâncias da vida, por me terem facultado esta aprendizagem e ao Professor Videira por tudo aquilo que, generosamente, me procurou transmitir.

No contexto mais restrito deste trabalho, queria agradecer aos meus orientadores científicos, Professor Luís Joaquim Alcácer, do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico e Professor Manuel António Cotão de Assunção, do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, terem, durante estes três anos, criado condições para que pudesse realizar este projecto. A definição das linhas principais do projecto, a disponibilização dos laboratórios onde realizei a parte experimental deste trabalho, a candidatura conjunta a contratos de investigação e a confiança que em mim depositaram, constituíram, para além de tudo o mais, o estímulo necessário para tentar não os desiludir.

Quero também aproveitar para, publicamente, expressar o minha mais sincera gratidão ao Professor José Manuel Pereira Carmelo, da Universidade de Évora, por todo o apoio (e tem sido muito) que, desde 1987, me tem transmitido. Bem haja.

Ao colega e amigo Dr. Nuno Peres da Universidade de Évora, agradeço as inúmeras discussões que tivemos, fazendo votos que, no futuro, possamos trabalhar em projectos comuns.

Muitos dos assuntos abordados nesta tese são fruto de importantes discussões com um conjunto de pessoas, para além das que já referi, a quem quero expressar o meu apreço. De entre estas, destaco o Professor Michel Armand, do CNRS de Grenoble, a Professora Maria Helena Nazaré, da Universidade de Aveiro, o Professor G. Vicentini, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, o Dr. José Carlos Lopes, o Dr. Claude Boemare e o Dr. Luís Pereira, da Universidade de Aveiro.

Na preparação das amostras utilizadas neste trabalho, os meus mais sinceros agradecimentos à Eng^a. Teresa Abrantes, do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico, pela disponibilidade, companheirismo e paciência que demonstrou na transmissão dos "segredos" do processo de síntese. Ainda nesta área, quero agradecer também as contribuições da Eng^a. Antonieta Ribeiro.

Reconhecido estou também à Doutora Margarida Puga da Universidade da Flórida que, generosa e pacientemente, manifestou sempre disponibilidade para responder aos meus inúmeros e insistentes pedidos para conseguir obter a maioria da bibliografia básica necessária à realização deste trabalho (que, por remontar às décadas de cinquenta e sessenta, não se encontrava disponível em Portugal). Agradeço-lhe também a sua importante colaboração na caracterização da morfologia e estabilidade térmica dos electrólitos poliméricos investigados neste trabalho.

Na parte experimental associada à luminescência, a ajuda sempre pronta do Dr. Jorge Soares e do Sr. Januário, da Universidade de Aveiro, foi-me indispensável.

Os resultados de difracção de raios-X foram realizados pelo Doutor Jie Shi no «Centre for Materials & Electrochemical Sciences» da Universidade de St. Andrews, Escócia, a quem manifesto o meu apreço.

Na programação contei com os apoios do Professor Augusto José Santos Fitas (Programa *Diag*) e do colega e amigo Dr. Carlos Ribeiro (Programa *Camporede*) aos quais manifesto os meus mais sinceros agradecimentos.

Alguns do grafismo deste trabalho teve a "marca" do colega e amigo Dr. José Manuel Carrilho Lopes a quem agradeço também a paciência com que compartilhou alguns dos bons e dos maus momentos destes últimos anos.

Os trabalhos realizados foram parcialmente financiados pelo FEDER e pela JNICT, programa Stride, contrato STRDB/C/CTM/628/92, e, em menor escala, pela Universidade de Évora.

A minha deslocação aos E.U.A. para apresentar parte dos resultados desta tese foi parcialmente coberta pela Fundação Calustre Gulbenkian.

Por fim, uma palavra de ternura para com a COCAS que, pacientemente, acompanhou este processo solitário de "navegação" interior compartilhando comigo as calmarias e as nortadas, os ventos fortes e as noites estreladas, o desânimo de vogar sem destino aparente e a excitação de sentir a aragem, doce, da descoberta.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Um pouco de história sobre os electrólitos poliméricos	2
1.2 Objectivos do presente trabalho	4

CAPÍTULO 2 - OS ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS

2.1 Polímeros de base: poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno)	9
2.2 Mecanismos de solvatação	11
2.3 Os complexos polímero-sal	13
2.4 Morfologia	15
2.5 Estrutura	19
2.6 Transporte iónico	25

CAPÍTULO 3 - SÍNTESE, MORFOLOGIA, ESTABILIDADE TÉRMICA E TRANSPORTE IÓNICO

3.1 Introdução	28
3.2 Síntese	29
3.3 Morfologia, estabilidade térmica e transporte iónico	31
3.3.1 Procedimento experimental	31
3.3.2 Os sistemas POE-Eu ³⁺ e POP-Eu ³⁺	34
3.3.3 O sistema POE-Nd ³⁺	57
3.4 Conclusões	65

CAPÍTULO 4 - LUMINESCÊNCIA

4.1	Introdução	69
4.1.1	Estrutura electrónica e níveis de energia dos lantanídeos	70
4.1.2	As transições intra- $4f^N$	75
4.2	Procedimento experimental	77
4.3	Electrólitos baseados em Eu^{3+}	80
4.3.1	Espectros de excitação	80
4.3.2	Espectros de emissão	86
4.4	Excitação e emissão de electrólitos baseados em Nd^{3+}	103
4.5	Conclusões	109

CAPÍTULO 5 - ESPECTROSCOPIA RESOLVIDA NO TEMPO

5.1	Introdução	112
5.2	Procedimento experimental	113
5.3	Leis de decaimento, tempos de vida, transições radiativas e não radiativas	115
5.4	Determinação de tempos de vida e da sua variação com a temperatura	118
5.4.1	Electrólitos baseados em Eu^{3+}	118
5.4.2	Electrólitos baseados em Nd^{3+}	130
5.5	Conclusões	132

CAPÍTULO 6 - COORDENAÇÃO LOCAL - UM RAIÓ MÉDIO PARA A PRIMEIRA ESFERA DE COORDENAÇÃO DO IÃO Eu^{3+}

6.1	Introdução	135
6.2	O Hamiltoniano de ião livre	136
6.2.1	Interacção electrostática	141
6.2.2	Interacção spin-órbita	144
6.2.3	Cálculo dos níveis de energia do Eu^{3+} nas matrizes de POE e POP	148
6.3	Coordenação local - um raio médio para a primeira esfera de coordenação	154
6.3.1	Os desvios observados nos integrais radiais de Slater e no parâmetro de acoplamento spin-órbita	154
6.3.2	O modelo multipolar da polarizabilidade de dois electrões de Morrison	156
6.3.3	Um raio médio para a primeira esfera de coordenação dos lantanídeos	157
6.4	Conclusões	165

CAPÍTULO 7 - COORDENAÇÃO LOCAL - O GRUPO PONTUAL DE SIMETRIA DO IÃO Eu^{3+}

7.1	Introdução	168
7.2	O Hamiltoniano de campo-local	169
7.3	Os espectros de emissão e as simetrias locais	176
7.4	Experiências de polarização	180
7.5	O grupo local de simetria do Eu^{3+}	182
7.5.1	Cálculo dos parâmetros dinâmicos B_q^k para os grupos pontuais C_2 e C_{2v}	185
7.6	Conclusões	192

CAPÍTULO 8 - DISCUSSÃO FINAL

8.1 Conclusões finais	195
8.2 Futuros desenvolvimentos	202
Apêndice I - Interação electrostática	206
Apêndice II - Interação spin-órbita	217
Apêndice III - Programa <i>DIAG</i>	221
Apêndice IV - Programa <i>CAMPOREDE</i>	229
Referências	235

CAPÍTULO 1

"INTRODUÇÃO"

1.1 Um pouco de história sobre os electrólitos poliméricos

1.2 Objectivos do presente trabalho

1.1 Um pouco de história sobre os electrólitos poliméricos

Os polímeros condutores iónicos, também conhecidos por electrólitos poliméricos, são complexos resultantes da combinação de polímeros de peso molecular elevado, contendo heteroátomos dadores de electrões - por exemplo, poliéteres como o poli(óxido de etileno), POE, e o poli(óxido de propileno), POP - com sais metálicos. Apresentam, em geral, uma condutividade iónica apreciável (usualmente para catiões monovalentes da ordem dos 10^{-3} - 10^{-4} S cm^{-1} a 373 K, caíndo para 10^{-6} - 10^{-8} S cm^{-1} à temperatura ambiente [1]) e valores de condutividade electrónica desprezáveis. Embora fosse conhecida, desde 1966 [2,3], a formação de complexos entre o POE e o POP e sais de potássio, só na década de setenta foram verificadas as propriedades condutoras destes sistemas por Wright *et al.* [4,5], tendo Armand *et al.* [6] realçado a importância tecnológica de se utilizar um poliéter - particularmente o POE - como matriz capaz de dissolver sais inorgânicos. Este facto deu origem a uma nova classe de condutores iónicos, em configuração de filmes finos, com aplicações tecnológicas promissoras em baterias de estado sólido de alta densidade energética (> 150 Wh/kg), dispositivos electrocrómicos, sensores químicos e outras aplicações microiónicas [7-22].

Desde então, o interesse nestes materiais cresceu de um modo acentuado com a síntese de um grande número de novos electrólitos poliméricos e com o desenvolvimento de grande quantidade de novas técnicas experimentais associadas ao seu estudo. Este crescimento motivou a realização de conferências total ou parcialmente dedicadas a estes novos materiais (como as quatro edições do "International Symposium on Polymer Electrolytes", as conferências da "Solid State Ionics Society" ou simpósios da "Materials Research Society"), bem como a publicação, nos últimos anos, de inúmeros trabalhos de revisão (ver, por exemplo, [8,9,15,16,23-27]).

A primeira fase de investigação nesta nova classe de condutores iónicos

concentrou-se, sobretudo, no estudo de sistemas contendo cátions monovalentes alcalinos. De entre estes, os sais de lítio (tipicamente o perclorato de lítio, LiClO_4 , e o triflato de lítio, LiCF_3SO_3), devido à sua baixa densidade e ao seu elevado potencial de redução (factores determinantes para o desenvolvimento de baterias de estado sólido com grande densidade energética), ocuparam um lugar de relevo, sendo mesmo o lítio o elemento que mais investigação originou nestas duas últimas décadas [28-30].

Numa segunda fase, os estudos concentraram-se em electrólitos poliméricos baseados em cátions multivalentes, nomeadamente divalentes, como o magnésio, o zinco, o cobre, o ferro, etc. [25,31-37]. A investigação destes novos electrólitos poliméricos, cujas propriedades não estão, em geral, ainda bem entendidas, surgiu com a convicção de que as suas características químicas de ligação e a diversidade das suas propriedades poderiam fornecer uma melhor compreensão dos mecanismos associados ao transporte iónico, bem como contribuir para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas.

No que diz respeito à dissolução de cátions trivalentes em matrizes poliméricas de POE e POP, apenas nos finais da década de oitenta apareceram as primeiras publicações sobre o assunto, relacionadas, sobretudo, com a condutividade iónica destes sistemas e com as suas propriedades morfológicas [38-42]. A luminescência de matrizes poliméricas incorporando cátions terras raras tinha sido, à data de início do presente trabalho (1991), alvo de pouquíssima atenção, como o atesta o facto de existir então apenas um único artigo, no qual se abordou, de forma preliminar, a luminescência de electrólitos poliméricos contendo sais de európio ($\text{POE}_{16,32}\text{EuX}_3$ com $\text{X} = \text{Br}^-$ e Cl^- [43]).

A emissão característica dos iões lantanídeos em diversas matrizes tem constituído um tema de investigação de grande importância nas últimas décadas, fundamentalmente devido ao conjunto de aplicações destes elementos em tecnologia de ponta, como, por exemplo, na electrónica, optoelectrónica e, mesmo, na indústria farmacêutica [44-48]. A este aspecto junta-se o facto das características próprias da sua emissão permitirem

extrair informação relevante sobre a coordenação local do ião na matriz, relacionando, desta forma, aspectos ópticos intrínsecos ao ião com a sua estrutura local na rede. A possibilidade de combinar as características de emissão dos lantanídeos com as propriedades de filmes plásticos (facilmente sintetisáveis com espessuras variáveis e áreas de grandes dimensões) abre, seguramente, novas expectativas relativamente ao potencial tecnológico destes electrólitos poliméricos luminescentes. Por outro lado, e dum ponto de vista mais fundamental, a ligação entre a informação empírica, disponibilizada pela espectroscopia de luminescência, e as características da interacção catião-oxigénios do polímero, permite caracterizar localmente estes materiais, caracterização essa que, devido à grande complexidade do material, é extremamente difícil de obter pelos métodos estruturais convencionais.

Em estreita ligação com o trabalho apresentado nesta tese surgiram, nos últimos três anos, diversas publicações relacionadas com a morfologia, luminescência e coordenação local de electrólitos poliméricos baseados em európio e neodímio [49-56]. Para além destas, apenas temos conhecimento de uma comunicação referente à luminescência de sais de érbio em POE [57].

1.2 Objectivos do presente trabalho

O estudo que se apresenta em seguida teve por objectivo a preparação e a correspondente caracterização da morfologia, da estrutura e da luminescência de um conjunto de electrólitos poliméricos contendo catiões lantanídeos. Pretendeu-se, ainda, relacionar a informação extraída dos espectros de luminescência com aspectos associados à coordenação local desses catiões nas matrizes poliméricas, bem como com a estrutura global destes electrólitos.

Fez-se recair o estudo em electrólitos modificados por európio e neodímio por

duas ordens de razões. Por um lado, os sais de európio e neodímio foram os que apresentaram melhor capacidade de dissolução nas matrizes poliméricas de POE e POP, simplificando, portanto, o processo de preparação, o que possibilitou a obtenção de filmes com maior homogeneidade. Por outro lado, estes dois elementos são, provavelmente, os lantanídeos sobre os quais recaiu maior volume de investigação em virtude das potencialidades tecnológicas que apresentam. É ainda de referir que, no caso do európio, em virtude da sua estrutura energética ser caracterizada por um hiato de energia elevado entre o último nível do septeto fundamental e o primeiro nível do primeiro quinteto excitado, os seus espectros possibilitam a obtenção de informação relevante sobre as vizinhanças do ião na rede.

Os electrólitos poliméricos estudados neste trabalho foram sintetizados pela técnica usual de vazamento de soluções polímero-sal, tendo-se preparado uma série de amostras contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} e Nd^{3+} . No capítulo 2 é realizada uma descrição genérica de algumas propriedades dos polímeros condutores iónicos em geral, enquanto que os métodos de preparação utilizados são descritos em pormenor no capítulo 3. Ainda neste capítulo é abordada a estrutura global destes electrólitos poliméricos por meio de técnicas como a calorimetria diferencial de varrimento, as microscopias óptica e electrónica, a difracção de raios-X e a espectroscopia de impedância complexa, caracterizando-se, assim, a morfologia, a estabilidade térmica e o transporte iónico destes materiais.

Os espectros de emissão e de excitação de compostos baseados em lantanídeos triplamente ionizados são, em geral, constituídos por uma série de riscas estreitas e bem definidas que resultam do desdobramento dos níveis de energia da configuração $4f^N$ devido à acção do campo electrostático da rede envolvente. A natureza quase-atómica destes espectros permite correlacionar cada um destes grupos de riscas com as riscas

características do ião livre triplamente ionizado, e, conseqüentemente, tratar a interacção ião-primeiros vizinhos como uma perturbação aos níveis de energia atômicos da orbital $4f$. Os espectros de fotoluminescência (nos modos de emissão e excitação) dos iões Eu^{3+} e Nd^{3+} nestas matrizes poliméricas são apresentados em pormenor no capítulo 4. Ainda neste capítulo, relaciona-se, para os electrólitos de európio, alguma da informação extraída dos espectros de fotoluminescência com aspectos da estrutura global destes materiais identificados no capítulo 3.

No capítulo 5 são determinados, com base nos resultados obtidos por técnicas de espectroscopia resolvida no tempo, os tempos de vida de alguns dos estados excitados dos catiões Eu^{3+} e Nd^{3+} e é efectuada uma caracterização, a diferentes temperaturas, dos processos radiativos e não radiativos presentes nestes electrólitos. Como complemento, procurámos averiguar qual a influência das modificações estruturais abruptas que ocorrem nos electrólitos de Eu^{3+} para concentrações elevadas de sal nestes tempos de vida.

Nos capítulos 6 e 7 abordamos, formalmente, a ligação entre os valores determinados para a energia das transições observadas nestas matrizes poliméricas e aspectos relacionados com a coordenação local do ião nas redes. No caso particular dos electrólitos de neodímio, não é possível realizar esta abordagem formal, dado que a estrutura energética complexa dos espectros (com a observação de transições sobrepostas) torna difícil a identificação dos (poucos) níveis de energia envolvidos. Por outro lado, como a configuração $4f^3$ do Nd^{3+} possui um número ímpar de electrões, ocorre uma degenerescência residual (teorema de Kramers) em cada um dos seus estados, o que, como se mostra na Tabela 4.3, permite apenas afirmar que a simetria local do ião, ou é cúbica (o que, certamente, não é o caso), ou, então, é não-cúbica.

As energias de transição observadas para os electrólitos de európio são, então,

modeladas em termos da sobreposição do Hamiltoniano de ião livre com uma perturbação de campo-local que representa o potencial de interacção entre o ião e os ligantes vizinhos mais próximos. O Hamiltoniano de ião livre inclui as contribuições electrostática e spin-órbita, que são caracterizadas por um conjunto de parâmetros dinâmicos fenomenológicos que simulam os centros de gravidade das transições observadas. O termo perturbativo de campo-local relaciona a energia das componentes de Stark com a simetria local do ião na rede e é escrito em termos de certos parâmetros fenomenológicos que englobam toda a dinâmica do ião nestas matrizes poliméricas.

Este conjunto de parâmetros fenomenológicos é, então, empregue para estabelecer uma ligação entre as vizinhanças imediatas do ião com as energias de transição observadas. Os parâmetros associados ao Hamiltoniano de ião livre são usados para especificar uma distância média ião-primeiros vizinhos característica da primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} (capítulo 6) [51,53]. Os parâmetros correspondentes ao Hamiltoniano de campo-local, embora estejam directamente relacionados com o grupo pontual de simetria do ião, não permitem, contudo, essa determinação inequívoca. Carlos e Videira [50] e Carlos, Videira, Assunção e Alcácer [53] desenvolveram, então, um outro método de ligação explícita entre as energias das componentes de Stark observadas e os parâmetros dinâmicos de simetria e que, aplicado conjuntamente com o Hamiltoniano de campo-local e com uma série de informações empíricas disponibilizadas pelos espectros de emissão, permite determinar o grupo pontual de simetria do Eu^{3+} nas matrizes poliméricas de PEO e POP (capítulo 7).

No capítulo 8 são resumidas as conclusões globais julgadas mais pertinentes e são abordados aspectos relacionados com desenvolvimentos possíveis da investigação neste domínio.

CAPÍTULO 2

"OS ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS"

2.1 Polímeros de base: poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno)

2.2 Mecanismos de solvatação

2.3 Os complexos polímero-sal

2.4 Morfologia

2.5 Estrutura

2.6 Transporte iónico

2.1 Polímeros de base: poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno)

O poli(óxido de etileno), POE, de fórmula química $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$, obtém-se a partir da polimerização do óxido de etileno (abertura do ciclo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). É um homopolímero linear, regular e com um grau elevado de cristalinidade, da ordem dos 70 a 85%. [1,58,59]. A temperatura de fusão da fase cristalina, T_f , é de aproximadamente 338 K e a temperatura de transição vítrea, T_g , é aproximadamente igual a 213 K.

A estrutura da fase cristalina foi determinada por Tadokoro e colaboradores [59] e por Arlie *et al.* [60], sendo, a exemplo da grande maioria dos polímeros cristalinos, basicamente constituída por estruturas lamelares esfericamente simétricas, denominadas esferulites, que irradiam dum ponto de nucleação central. Cada lamela ou fibrila é cristalina, embora a sua superfície e as zonas internas de cada lamela (regiões intralamelares) sejam essencialmente amorfas [27,61-63]. As cadeias poliméricas dispõem-se ao longo de cada lamela apresentando uma estrutura helicoidal¹ constituída por sete unidades estruturais elementares $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ (denominadas monómeros ou unidades monoméricas), que se repetem ao fim de um passo de hélice (medido ao longo do eixo da cadeia) de 19,3 Å, segundo uma sequência de conformações *quasi-trans* (CC-OC), *trans* (CO-CC) e *gauche* (OC-CO), geralmente indicada por $(\text{TTG})_7\text{-}(7)_2$ ²

¹ Esta conformação helicoidal resulta do enrolamento da conformação em ziguezague planar e, devido à diminuição da tensão electrostática entre grupos CH_2 vizinhos, é mais estável do que a conformação em ziguezague comum a alguns polímeros cristalinos [64,65].

² A conformação de uma dada cadeia molecular refere-se a um arranjo relativo de átomos (ou grupo de átomos) que pode ser alterado por rotações internas em torno de uma dada ligação simples e expressa-se, relativamente ao eixo central da cadeia, segundo os valores dos ângulos dessas mesmas rotações internas [65]. No caso da conformação do POE os símbolos T (*trans*) e G (*gauche*) correspondem, respectivamente, a rotações internas aproximadamente iguais a 180 e 60°, o sete refere-se ao número de unidades monoméricas existentes em cada período e a outra notação auxiliar $(u)_1$ representa uma conformação onde o período da fibra compreende u unidades monoméricas estruturais em t voltas de hélice, $(7)_2$ no caso do POE.

[1,59,66]. Esta conformação corresponde a dois enrolamentos helicoidais consecutivos das sete unidades monoméricas com os grupos CH_2 situados no exterior da hélice e os átomos de oxigénio delimitando uma cavidade interna (figura 2.1). Nas regiões amorfas, esta estrutura helicoidal ordenada é destruída sendo substituída por uma distribuição aleatória das cadeias helicoidais poliméricas.

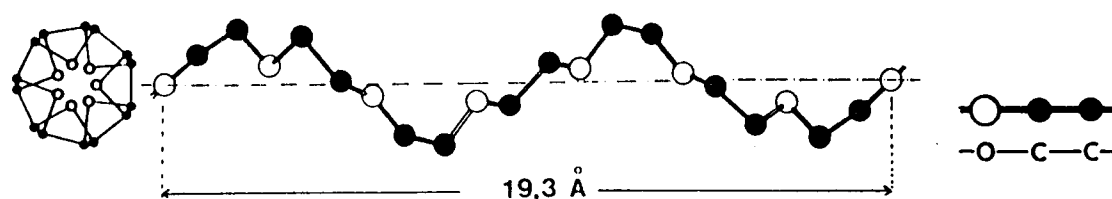


Figura 2.1 A estrutura helicoidal do POE.

O poli(óxido de propileno), POP, de fórmula química $(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O})_n$, é também um homopolímero linear e regular possuindo uma unidade estrutural elementar que difere da do POE pela presença do grupo metilo CH_3 . O POP mais utilizado é obtido por polimerização racémica do óxido de propileno [67], apresentando-se, consoante o grau de polimerização do processo de síntese (definido como o número médio de monómeros existentes em cada cadeia), ou como um líquido de baixa viscosidade [68], para pesos moleculares da ordem dos $10^2\text{-}10^3$, ou como um elastómero atáctico (como o POP utilizado neste trabalho) para pesos moleculares superiores a 10^5 [69,70]. Em ambos os casos, os grupos metilo estão aleatoriamente orientados em relação ao eixo da cadeia, o que implica uma assimetria nas suas ligações aos átomos de carbono [68,69], dando origem a que o POP sintetizado desta forma seja essencialmente amorfo. A sua temperatura de transição vítrea é aproximadamente igual à do POE ($T_g = 208\text{ K}$) e, embora também apresente uma conformação helicoidal, a tensão electrostática associada ao grupo metilo faz com que a cavidade de átomos de oxigénios das suas

cadeias possua um diâmetro superior ao observado no POE. Embora pouco utilizado, é possível também sintetizar, por um processo catalítico (e.g. dietilzinco), cadeias cristalinas de POP com uma conformação helicoidal contendo dois monómeros por hélice [71].

2.2 Mecanismos de solvatação

A formação de complexos de uma dado sal por parte do POE e do POP é essencialmente governado pelas interações entre os cátions do sal e os oxigénios das cadeias poliméricas. As interações anião-cátion, responsáveis pela energia reticular do sal e as interações anião-cadeia polimérica têm, em geral, pouca importância nos mecanismos de solvatação. Em geral, a formação de complexos é determinada, ou por interações electróstáticas entre os dipólos do polímero e os cátions do sal, ou por partilha de pares de electrões isolados dos átomos de oxigénio das cadeias por parte dos cátions. O primeiro mecanismo de solvatação sugerido parece ser pouco importante [72], e, portanto, a ligação cátion-oxigénio é essencialmente governada por interações do tipo ácido-base de Lewis entre os cátions dissolvidos e os oxigénios do polímero, com o anião a permanecer a pouca distância, de forma a preservar a neutralidade local [73]. Este mecanismo de solvatação é semelhante ao que ocorre no caso dos éteres-coroa e dos criptatos, compostos estes que também possuem uma cavidade interior de oxigénios ou azotos, o que possibilita a solvatação de cátions de raio iónico próximo do raio da cavidade [7].

Energeticamente, o processo de dissolução do sal no polímero é determinado pelo balanço entre a energia de solvatação e as energias reticulares do sal, do polímero e do complexo polímero-sal [1,74,75]. No que diz respeito ao polímero de base, este balanço energético é fortemente dependente da sua densidade de grupos polares (como o

oxigénio), da distribuição espacial dos seus monómeros envolvidos nas interacções com os catiões do sal, nomeadamente do espaçamento entre locais de coordenação sequenciais (átomos de oxigénios) e da flexibilidade conformacional das suas cadeias requerida para optimisar as posições dos monómeros coordenantes em torno do catião [1,26,67,72, 74,75] (determinada pelo valor da sua temperatura de transição vítrea). No que se refere ao sal, sais com uma energia reticular pequena são, obviamente, mais facilmente dissolvidos no polímero, tendo-se determinado que a formação de complexos só ocorre, no caso do POE, para energias reticulares abaixo de um valor entre os 720 e os 850 kJ/mol [1,76-78].

A alta densidade de átomos dadores de electrões das cadeias de POE, a grande flexibilidade das suas cadeias (baixa temperatura de transição vítrea) e a sua conformação helicoidal, cuja cavidade interna de átomos de oxigénio apresenta uma distribuição espacial extremamente favorável às interacções oxigénio-catião [6,25,26, 67,70], fazem do POE um dos polímeros com melhores capacidades para a dissolução de sais iónicos (comparáveis às da água [67]), permitindo mesmo que as suas cadeias possam envolver pares, tríades ou mesmo associações mais complexas de catiões [7].

A estrutura helicoidal mais aberta do POP, com a conseqüente alteração do espaçamento entre locais de coordenação sequenciais, diminui as interacções oxigénio-catião, originando, portanto, que a dissolução de sais neste polímero não seja tão eficiente como a do POE [6,67,68,74].

2.3 Os complexos polímero-sal

Como vimos o POE e o POP (mais o primeiro do que o segundo) apresentam uma boa capacidade para dissolver um grande número de sais como os dos metais alcalinos, das terras raras, dos metais de transição (especialmente no seu estado de valência +2), etc., com a conseqüente formação de complexos polímero-sal cristalinos ou amorfos³.

A nomenclatura usualmente adoptada para descrever cada composição estequiométrica polímero-sal considera o electrólito como sendo constituído por n unidades monoméricas de polímero por cada catião do sal, representando cada composição pela fórmula genérica PAB_nMX , onde AB denota a subunidade polimérica -CH₂-CH₂-O e CH₂-CH(CH₃)-O, no caso, respectivamente, do óxido de etileno, OE, e do óxido de propileno, OP -, M refere-se ao catião, X ao anião e n ao número de átomos de oxigénio existentes nas cadeias do polímero por cada catião do sal (razão O:M).

A dissolução de cátions monovalentes no POE conduz geralmente à formação de um complexo cristalino com uma temperatura de fusão na ordem dos 423-473 K e de estequiometria 3:1, no caso da grande maioria dos sais de lítio e de sódio (que constituem os sistemas polímero-sal mais estudados) e 4:1 no caso de sais de potássio e de amónia [1,26,27,72,78,80]. Alguns sais de lítio como o LiClO₄, o LiAsF₆, o LiC₆F₁₃SO₃ e o LiC₈F₁₇SO₃ apresentam, para além do complexo 3:1, uma outra fase cristalina de estequiometria 6:1 e de temperatura de fusão aproximadamente igual a 333-338 K [28,81]. No entanto, sais como os iodetos de potássio e amónia, sais de lítio de maior energia reticular como o LiSCN e sais de iões alcalinos de maior raio atómico

³ Ver, por exemplo, a Tabela 2 da Ref. [1] e a Tabela 1 das Referências [6], [31] e [67] para o POE e, para o POP, a Tabela 1 das Referências [68] e [79] e a Tabela 2 da Referência [6].

como o Rb^+ e o Cs^+ , formam complexos amorfos com o POE [77,78,82].

A solubilidade de sais de catiões divalentes em poliéteres foi pela primeira vez observada por Blumber *et al.* [83], para o caso do Hg^{2+} e do Cd^{2+} em POE, e por James *et al.* [84] para os catiões Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} em POP e em outros poliéteres. Em geral, podemos afirmar que a dissolução destes sais no POE traduz-se também na formação de um complexo cristalino (associado a valores elevados da concentração do sal), caracterizado por uma temperatura de fusão elevada (>423 K) [25,31-35]. No entanto, foram também observados complexos amorfos, por exemplo com o Ca^{2+} [33], com o Ni^{2+} [36] e com o Hg^{2+} [37].

No caso de electrólitos baseados em POE e em sais de catiões trivalentes, o volume de investigação realizado nestas últimas duas décadas é muito pequeno. Para além dos trabalhos publicados no âmbito deste estudo nos sistemas POE- Eu^{3+} , POP- Eu^{3+} e POE- Nd^{3+} [49-56], estão referenciados, tanto quanto é do nosso conhecimento, apenas cerca de nove sistemas POE-sais de terras raras [38-43,57]. Destes, a excepção dos electrólitos POE- $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, que forma um complexo cristalino para $4 \leq n \leq 8$ com uma temperatura de fusão de $T_f \approx 448$ K [38], e POE- $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, que, aparentemente, forma um complexo cristalino para $n=36$ e $T_f \approx 307$ K [39], todos os outros sistemas não apresentam quaisquer traços de uma fase cristalina estequiométrica POE-sal [40-43,57].

Contrariamente ao observado com o POE, devido à estrutura maioritariamente amorfa do POP, os complexos formados por dissociação de sais no seu seio são totalmente não cristalinos. Apesar de, em geral, este polímero dissolver mais facilmente sais de baixa energia reticular, como os associados aos aniões $(\text{ClO}_4)^-$, $(\text{BF}_4)^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ ou SCN^- [67,68,85-89], outros complexos estáveis de POP foram também observados [83] (tanto quanto é do nosso conhecimento, não existe nenhum estudo de dissociação de catiões trivalente no POP). O facto da solvatação não ser tão eficiente como no POE,

faz com que nalguns casos se observe a existência de uma concentração de saturação, acima da qual ocorre a precipitação do sal no electrólito [67,85]. Esta cristalização do sal (conhecida pelo termo inglês «salting-out») ocorre também em alguns electrólitos, quer de POP [86,90], quer de POE [31,35], para valores de temperatura entre os 433 e os 523 K, dependendo do tipo de sal e da sua concentração, sendo interpretada em termos da existência de um número mínimo de oxigénios por catião necessário para a formação de complexos estáveis [74].

2.4 Morfologia

Os electrólitos baseados em POE e em catiões monovalentes onde a concentração de sal é grande, ($n \leq 4$), apresentam uma morfologia maioritariamente cristalina (possibilitando, como veremos na secção seguinte, a sua caracterização estrutural por meio de técnicas de difracção de raios-X), reflexo da estrutura ordenada dos complexos estequiométricos cristalinos POE-sal. Esta estrutura cristalina constitui grande parte do electrólito e é intra e interpenetrada por soluções amorfas do sal no polímero, isto é, a estrutura cristalina contém no seu interior estas soluções amorfas estando, igualmente, embebida nestas mesmas soluções. No entanto, a maioria dos electrólitos poliméricos baseados em POE (incluindo os $\text{POE}_{n>4}\text{MX}$, onde MX representa um sal alcalino) conserva o carácter semi-cristalino do polímero puro, apresentando, à temperatura ambiente, uma morfologia que consiste numa mistura complexa de regiões cristalinas esferulíticas intra e interpenetradas por regiões amorfas. As zonas cristalinas estão associadas ao polímero puro e a complexos cristalinos POE-sal (quando estes existirem) e as regiões amorfas, correspondentes às zonas interiores de cada esferulite (denominadas regiões intra-esferulites) e às regiões entre esferulites (ditas regiões interesferulites), a soluções do sal no polímero.

Nas fases cristalinas, caracterizadas por uma baixa condutividade iónica (especialmente no domínio $3 \leq n \leq 4$ [29,30,81]), distinguem-se geralmente dois a três tipos de esferulites, consoante o seu ponto de fusão (que depende do tipo de sal usado e da sua concentração). As esferulites baseadas no polímero puro (cujas temperaturas de fusão é, como vimos, cerca de 338 K) são irregulares e contêm algum sal nas suas regiões intralamelares associado, possivelmente, a impurezas ou defeitos [61], e, à medida que vão cristalizando, vão expelindo o sal do interior da sua estrutura típica do POE puro para as regiões amorfas, aumentando, assim, a concentração de sal nestas fases e a sua temperatura de transição vítrea. Este aumento de sal nas regiões inter e intra-esferulíticas retarda, e pode mesmo impedir, a continuação do crescimento deste tipo de esferulites (muito comum em electrólitos com baixas concentrações de sal, o que reduz consideravelmente a sua condutividade iónica [29,30,79]). À medida que a concentração de sal aumenta e impede o crescimento das esferulites tipo POE, surge, associado a um processo de cristalização mais lento, um outro tipo de esferulites maiores que as anteriores, regulares mas não tão bem definidas. Embora possuindo mais sal do que as primeiras, a sua baixa velocidade de cristalização e o seu aspecto esferulítico menos bem definido, sugerem que estas grandes estruturas sejam caracterizadas por uma baixa cristalização contendo, portanto, grandes proporções de material amorfo. A condutividade iónica destas zonas é superior à observada no caso das zonas tipo POE [29,30,79]. Um terceiro tipo de esferulites, de ponto de fusão elevado, é observado nos casos em que a concentração de sal no electrólito está próxima da correspondente ao complexo cristalino POE-sal (quando este existe). A exemplo das esferulites do tipo POE, estas últimas estão também associadas a baixos valores de condutividade iónica [29,30,79]. A forma e as dimensões destes três tipos de estruturas esferulíticas dependem fortemente do processo de síntese, em particular de factores determinantes na densidade de nucleação por unidade de área, como a pureza das soluções, a espessura dos filmes,

o tipo e polaridade do(s) solvente(s) utilizado(s), a velocidade e uniformização de remoção deste(s), a percentagem de água de cada amostra, a sua história térmica etc. [26,27,69,78].

As regiões intra-esferulites, isto é, as suas zonas internas, formam-se durante a cristalização do POE puro e dos complexos polímero sal, surgindo como microdomínios embebidos nas fronteiras cristalinas do polímero, e resultam do enredamento das cadeias poliméricas e/ou de heterogeneidades na concentração do sal [81]. Como a difusão iónica e a cinética de cristalização são, nestas regiões, processos lentos, esta fase não está em equilíbrio termodinâmico com a fase cristalina, o que implica que a proporção e a concentração de sal no seu seio varie significativamente com o mecanismo de cristalização e com a sua cinética. A condutividade iónica a baixas temperaturas (abaixo da temperatura eutética⁴) deve estar relacionada com a mobilidade dos iões nesta região amorfa [1,29,30,76,79].

A fase interesferulites, isto é, a região entre as diferentes esferulites, está presente nos electrólitos em proporções significativas apenas a temperaturas superiores ou à temperatura de fusão do POE ou à temperatura eutética e, em geral, encontra-se próxima de uma situação de equilíbrio termodinâmico com os complexos cristalinos POE-sal. A sua proporção e a sua concentração de sal variam em função da temperatura, de acordo com os mecanismos de equilíbrio termodinâmico. A condutividade iónica do electrólito aumenta concomitantemente com o aparecimento desta fase intercrystalites, na medida em que, na grande proporção de material amorfo que lhe está associada, aumenta significativamente a mobilidade iónica e a concentração de portadores de carga.

A determinação da proporcionalidade entre estas fases e o estudo do seu

⁴ Ponto de fusão da mistura do PEO puro com o complexo PEO-sal. Esta temperatura é menor do que a temperatura de fusão de qualquer um dos componentes puros e é independente da composição do electrólito.

comportamento em função da temperatura e da composição do electrólito têm sido exhaustivamente investigados, recorrendo a técnicas experimentais que envolvem métodos morfológicos, térmicos, espectroscópicos e electroquímicos. Dos métodos morfológicos mais cumummente usados, destacam-se a microscopia óptica com luz polarizada e a microscopia electrónica de varrimento, acoplada a um sistema de microanálise da energia dispersiva de raios-X, para uma análise morfológica e macroestrutural, SEM/EDX («Scanning Electron Microscopy», e «Energy Dispersive Analysis of X-rays»), e a difracção de raios-X e a estrutura fina de absorção de raios-X, EXAFS («Extended X-ray Absorption Fine Structure») para uma caracterização estrutural à escala atómica. Nos métodos de análise térmica, a colorimetria diferencial de varrimento, DSC («Differential Scanning Calorimetry»), e a análise termo-diferencial, DTA («Differential Thermal Analysis») têm constituído os métodos mais utilizados na caracterização da estabilidade térmica das diversas fases constituintes do electrólito, particularmente na determinação da temperatura de fusão do polímero e dos complexos polímero-sal e da temperatura de transição vítrea do sistema. A termogravimetria, TGA («Thermogravimetric Analysis») é também outro dos métodos bastante aplicado na caracterização morfológica das amostras, nomeadamente na avaliação do seu conteúdo de humidade ou de traços de solventes. A espectroscopia óptica nas regiões do visível e do infravermelho tem sido empregue para detectar a presença de aquo-íões e de água livre nos electrólitos. Nos sais monovalentes também tem sido usada a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, RMN, para determinar o envolvente atómico dos catiões, a concentração e a fracção de volume de cada fase e, sobretudo, para investigar os mecanismos de relaxação de segmentos das cadeias poliméricas. Estudos de condutividade a.c. e d.c. para quantificar os mecanismos de transporte iónico e a voltometria cíclica a fim de obter informação acerca do domínio de estabilidade electroquímica dos electrólitos, constituem os métodos electroquímicos mais difundidos.

Toda esta informação permite caracterizar extensivamente estes materiais e conduziu à elaboração de diagramas de fase para as inúmeras misturas POE-sal, idênticos aos elaborados em outros sistemas binários (ver, por exemplo, as referências [1,26,27,67,74,76,81]).

2.5 Estrutura

A estrutura dos complexos cristalinos formados por solvatação de um sal no POE tem sido estudada - nomeadamente no caso de electrólitos contendo elevadas concentrações de sais alcalinos - recorrendo a técnicas de difracção de raios-X em fibras orientadas dos complexos POE-sal⁵ [75,80,87,88]. Estas técnicas permitem obter as dimensões da célula unitária, embora seja extremamente difícil determinar completamente a estrutura cristalina do complexo devido ao facto do sistema ser pouco ordenado. Tanto quanto é do nosso conhecimento, a única determinação cristalográfica completa da estrutura de um complexo cristalino POE-sal deve-se a Chatani e Okamura [92], que determinaram, por difracção de raios-X, a estrutura tridimensional do complexo 3:1 do sistema POE-NaI. Nesta estrutura, os iões de sódio posicionam-se no interior das hélices do polímero, estando cada um deles coordenado a três oxigénios, cujas distâncias variam entre 2,24 a 2,61 Å, e a dois átomos de iodo, distanciados de, respectivamente, 2,95 e 3,16 Å. Os iões de sódio e iodo formam, assim, uma cadeia em ziguezague ao longo da eixo das hélices do POE, com dois pares NaI por período de cadeia polimérica. As cadeias helicoidais do POE de período igual a 7,98 Å e contendo seis unidades

⁵ Note-se que as técnicas de difracção de raios-X em fibras poliméricas não fornecem o mesmo grau de precisão estrutural normalmente obtido na difracção de cristais simples [91].

monoméricas OE na conformação (T_2GT_2G') ⁶, figura 2.2, rodeiam o ziguezague das ligações Na-I numa hélice 2_1 , onde três segmentos OE são as suas unidades monoméricas estruturais.

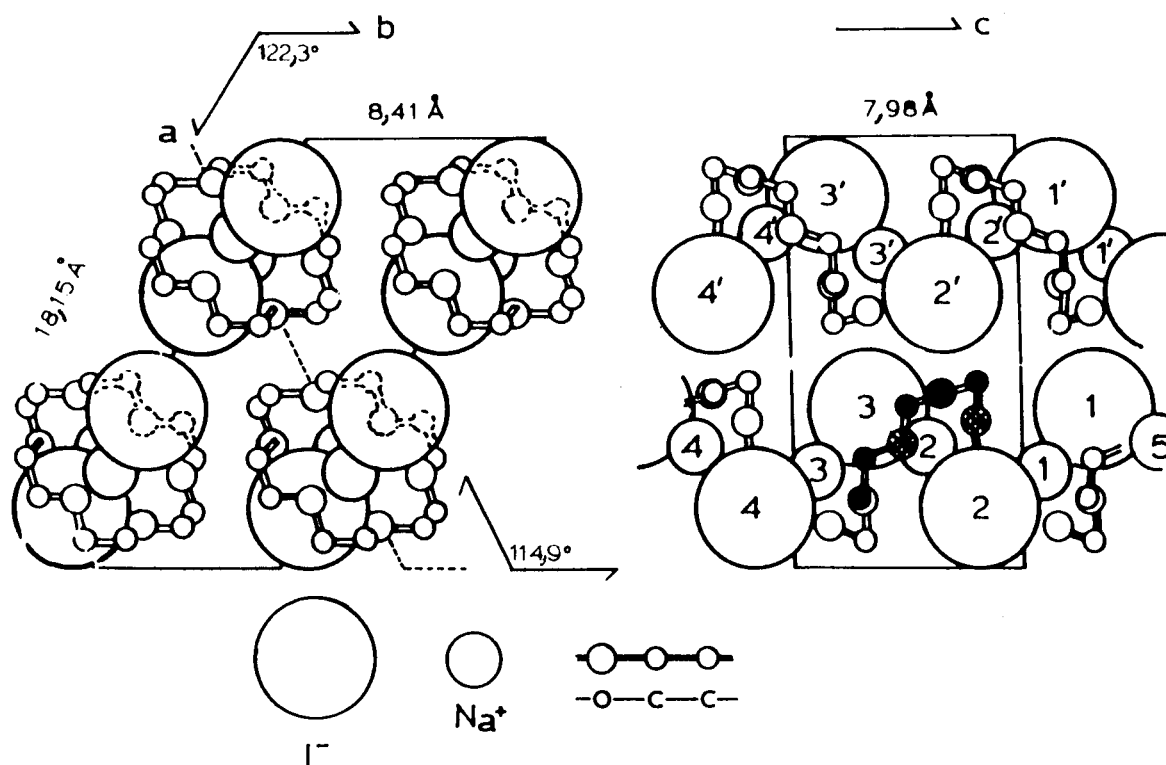


Figura 2.2 - Estrutura do complexo cristalino POE_3NaI .

No caso de outros complexos de cátions alcalinos têm sido avançados diversos modelos para a descrição da sua estrutura. Armand *et al.* [6], postularam um modelo em que as cadeias de POE assumem uma conformação helicoidal rodeando os cátions e criando, assim, uma via específica para o transporte iónico, enquanto que os aniões estariam separados dos cátions por essas mesmas cadeias. Papke e colaboradores [66,77], propuseram um modelo estrutural mais detalhado, com base em resultados de

⁶ A conformação *gauche linha*, G' , corresponde a uma rotação interna da cadeia, relativamente ao seu eixo central, de aproximadamente 300° .

espectroscopia de Raman e de infra-vermelho para complexos de sódio e potássio. As cadeias de POE assumem uma conformação helicoidal compreendendo ligações C-O *trans* alternando com ligações C-C *gauche* e *gauche linha* (T_2GT_2G'), e os cátions estão coordenados no interior das hélices (de diâmetro 2,6 Å) a quatro oxigénios. Parker *et al.* [75], sugeriram para os complexos de KSCN e NaSCN uma conformação helicoidal em dupla hélice com duas cadeias por célula unitária e com os cátions colocadas no interior da cavidade de oxigénios. Contudo, como é afirmado por Gray [27], estes dados podem também ser interpretados em termos de um modelo estrutural mais simples, onde os cátions estão equitativamente coordenados por duas cadeias poliméricas. Por outro lado, Hibma [80] e Chatani *et al.* [93] descrevem o complexo de POE-NaSCN, considerando que os átomos de sódio estão situados no interior das hélices poliméricas ao longo do seu eixo, separados de 3,60 Å (metade do período das cadeias) e coordenados a quatro oxigénios e a dois azotos. Para o complexo 4:1 do sistema POE-KSCN, Hibma [80] propôs um modelo estrutural alternativo (considerado também para complexos de Rb^+ [94]), sugerindo que os cátions em lugar de se encontrarem coordenados aos oxigénios intramoleculares, ou seja, situados no interior da cavidade de oxigénios das hélices poliméricas, são estabilizados por átomos de oxigénio de diferentes cadeias, adoptando o polímero uma conformação em hélice irregular. Embora a confirmação deste modelo exija ainda um estudo cristalográfico pormenorizado, tanto mais que outras hipóteses foram igualmente sugeridas [93], os resultados disponíveis parecem indicar que, no caso de cátions de maior raio iónico, como o Rb^+ ou o Cs^+ , a cavidade de oxigénios das hélices do POE na conformação (T_2GT_2G') não possui um diâmetro suficiente para envolver cátions de maior raio iónico [76,77].

Uma característica comum a todas estas estruturas onde o cátion está coordenado no interior das hélices poliméricas é a contracção, em cerca de duas a três vezes (tabela 4.2 da referência [27] e tabela 1 da referência [78]), do raio da sua cavidade de oxigénios

relativamente ao caso do POE puro.

No caso de complexos POE-sal baseados em catiões multivalentes pouco se sabe acerca dos pormenores da sua estrutura e coordenação local [95]. O carácter semi-cristalino desses electrólitos com uma coexistência complexa de diversas fases com diferentes graus de cristalinidade - onde, portanto, a ordem estrutural é uma ordem de pequeno alcance - torna extremamente difícil extrair informação detalhada sobre a sua estrutura local, com base em técnicas de difracção de raios-X (nomeadamente em relação à configuração e conformação das cadeias poliméricas, à coordenação local dos catiões, ao número de vizinhos, etc.). Como vimos, nestes materiais, contrariamente ao observado nos electrólitos poliméricos baseados em catiões monovalentes, mesmo as composições com um elevado teor de sal ($n \leq 4$), às quais, geralmente, está associado um complexo cristalino, são soluções maioritariamente amorfas, entrecruzadas, por fases cristalinas (POE puro ou complexos polímero-sal) [31]. Não obstante estas dificuldades inerentes à resolução de problemas de difracção de estruturas cristalinas em meios semi-cristalinos, Iwanoto *et al.* [96], com base nestas técnicas, sugeriram para o complexo 4:1 do sistema POE-HgCl₂ uma conformação helicoidal para as cadeias poliméricas, do tipo (T₅GT₅G'), onde o catião, embora coordenado a dois oxigénios (e a dois átomos de cloro) não se encontrava no seu interior. Um modelo semelhante foi adoptado para os complexos POE_nZnX₂, com X=Cl, Br e I [97]. Estes modelos parecem concordar com os resultados conhecidos para sistemas cristalinos que contêm a mesma subunidade polimérica do POE, nomeadamente alguns éteres-coroa e alguns criptatos, nos quais os catiões estão coordenados simultaneamente aos oxigénios e aos aniões com números de coordenação (número de primeiros vizinhos do catião) que variam entre 8-10 para o Pb²⁺ e 6-7 para iões divalentes de raio iónico similar ao Ni²⁺ e ao Zn²⁺ [95]. Um método que pode ser utilizado na investigação da estrutura local dos catiões ou dos

aniões independentemente do grau de ordenação do meio em que se encontram (vítreo, amorfo, líquido, ou cristalino) é a estrutura fina de absorção de raios-X, EXAFS. Uma das objecções levantadas à aplicação desta técnica em materiais com diversas fases foi a de que, como os seus resultados fornecem uma média da estrutura local de todas as regiões analisadas, independentemente do seu grau de cristalinidade, eles, corresponderiam também a uma média das diferentes coordenações locais existentes [26,27,31,91,98]. No entanto, esta objecção parece irrelevante na medida em que determinações rigorosas da estrutura local nas fases amorfas e cristalinas de electrólitos poliméricos por EXAFS demonstraram que esta estrutura é aproximadamente a mesma em ambas as fases [99]. Apesar da fase cristalina conter muito menos quantidade de material amorfo, não se verificou qualquer indicação de sobreposição de espectros. Esta similitude na organização local entre as diversas fases destes sistemas foi também sugerida por Wright em 1989 [100] e por Bruce em 1994 [101] e será discutida em pormenor no capítulo 7.

Até à data, quase toda a informação disponível acerca da coordenação local de electrólitos baseados em catiões divalentes, nomeadamente informação relacionada com o número médio de coordenação e com as distâncias médias catião-oxigénio e catião-anião, foi obtida para os casos do Ca^{2+} [102,103], Zn^{2+} [103-110], Ni^{2+} [110,111] e misturas de Zn^{2+} e Ca^{2+} [108,109], por EXAFS. Igualmente, a coordenação local da fase amorfa de electrólitos contendo catiões monovalentes foi investigada por esta técnica para o Rb^+ [94], e misturas de $\text{Li}^+/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Li}^+/\text{Co}^{2+}$, $\text{K}^+/\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cs}^+/\text{Co}^{2+}$ [109].

Para os complexos amorfos de POE e POP, o estabelecimento de um modelo conformacional é, obviamente, muito mais difícil. No entanto, o facto do espectro de infra-vermelhos dos complexos amorfos baseados em POE mostrar bandas vibracionais similares, embora mais largas, às do polímero puro [66], sugere que a conformação nas

zonas amorfas destes complexos é semelhante à do POE puro. A exemplo do observado nos complexos cristalinos, parece que nas regiões amorfas as ligações C-C estão essencialmente numa conformação *gauche* e as C-O numa conformação *trans*, sendo a desordem devida maioritariamente a rotações em torno das ligações C-O [77]. Para os complexos amorfos baseados em POP, um dos casos onde se postulou um modelo estrutural é o sistema POP-ZnCl₂ [84]. Neste modelo, os electrólitos são considerados como copolímeros com unidades monoméricas complexadas e não complexadas ao sal aleatoriamente dispostas, estando o sal coordenado a dois oxigénios adjacentes formando anéis similares aos característicos dos quelatos. (É interessante notar a analogia entre este modelo e a descrição estrutural efectuada por Iwanoto *et al.* para o complexo amorfo POE-HgCl₂ [96].) A estrutura completamente amorfa dos electrólitos com base em POP faz com que os factores associados à cristalização que ocorre nos electrólitos de POE, como o tipo e concentração de sal, temperatura e história térmica dos filmes e métodos de preparação, sejam aqui irrelevantes, trazendo com isso vantagens, especialmente na compreensão dos mecanismos de transporte iónico que são essencialmente baseados, como vimos, na condução iónica da fase amorfa.

Como síntese, é importante referir que a descrição estrutural envolvendo a mobilidade iónica no seio dos electrólitos poliméricos, embora tenha sido alvo, nos últimos anos, de investigações exaustivas, devido à sua extrema importância na compreensão dos mecanismos de transporte, está ainda mal compreendida no caso dos catiões monovalentes e é praticamente desconhecida no caso dos multivalentes. De qualquer forma, seguramente que um modelo que considere que os electrólitos com base no POE e no POP são simplesmente constituídos por catiões ligados às cadeias poliméricas e aniões livres ou quase-livres peca por uma simplicidade excessiva. Considera-se como quadro mais próximo da realidade, uma descrição dinâmica que

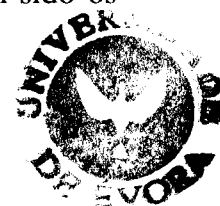
envolva uma competição entre os aniões e os oxigénios das cadeias para se associarem aos catiões. Nesta perspectiva, poderão coexistir nos electrólitos várias espécies iónicas complexas como catiões associados aos oxigénios, catiões ligados simultaneamente aos oxigénios e aos aniões, e catiões associados aos aniões, formando iões complexos que não se encontram ligados ao polímero.

2.6 Transporte iónico

O interesse pelas propriedades de condução iónica em electrólitos poliméricos nasce, na década de setenta, quando Wright e colaboradores [4,5], observam para os sistemas POE-MSCN ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) valores de condutividade iónica da ordem dos 10^{-5} S/cm, a cerca de 320 K, e, principalmente, quando, pela primeira vez, Armand *et al.* [6], destacam as potencialidades tecnológicas destes materiais como electrólitos sólidos. Estes trabalhos deram origem a uma nova classe de condutores iónicos com aplicações tecnológicas promissoras, nomeadamente em baterias de estado sólido de alta densidade energética [7-15] (das quais existem já protótipos em fase de produção com vantagens relativamente às baterias de electrólitos líquidos tradicionais [14]), dispositivos electrocrómicos, sensores químicos e outras aplicações microiónicas [15-22].

Apesar de nos últimos anos a investigação em torno dos mecanismos de transporte iónico nos electrólitos poliméricos ter sido uma das áreas mais exaustivamente investigadas, estes mecanismos estão ainda longe de estarem compreendidos em detalhe [26,74,112,113]. O facto da condutividade iónica depender da mobilidade dos iões dissolvidos na matriz polimérica, e essa mobilidade estar relacionada com a estrutura destes electrólitos, que, por sua vez, como vimos, está ainda mal compreendida, é a razão principal para este desconhecimento.

Electrólitos de POE com sais monovalentes, especialmente o lítio, têm sido os



sistemas mais investigados [28-30,81], apresentando geralmente valores de condutividade iónica da ordem dos 10^{-3} - 10^{-4} S/cm, a cerca de 373 K e bastante menores, 10^{-6} - 10^{-8} S/cm, à temperatura ambiente [1]. Os electrólitos de POP com sais monovalentes apresentam valores da ordem dos 10^{-4} - 10^{-5} S/cm, entre os 318 e os 423 K [6,68]. No caso de electrólitos baseados em POE e em catiões divalentes, as condutividades observadas variam geralmente entre os 10^{-4} - 10^{-5} S/cm para temperaturas em torno dos 423 K. O magnésio apresenta (por exemplo no $\text{POE}_{16}\text{MgCl}_2$) condutividades da ordem dos 10^{-5} S/cm acima dos 353 K [32,114] (valores semelhantes aos registados para o sistema $\text{POE}_9\text{LiCF}_3\text{SO}_3$); para o zinco, temos valores da ordem dos 10^{-4} S/cm para o $\text{POE}_{16}\text{ZnI}_2$ a 413 K [31], e para o $\text{POE}_{14}\text{ZnCl}_2$ a 373 K [115]; o Ni^{2+} no electrólito $\text{POE}_8\text{NiBr}_2$ com água regista valores da ordem dos 10^{-3} a 423 K [35], etc. Para os catiões trivalentes, os poucos valores de condutividade iónica registados apontam para que composições com grandes concentrações de sal ($n < 10$) apresentem valores da ordem dos 10^{-10} S/cm à temperatura ambiente, e valores da ordem dos 10^{-8} S/cm, para temperaturas próximas dos 373 K [38-40,43]. À medida que diminui a concentração de sal, registam-se valores mais elevados, da ordem dos 10^{-4} - 10^{-5} S/cm, para temperaturas da ordem dos 353-373 K e composições com $n=50-60$ [38,40], $n=23$ [39] e $n=16$ [43].

CAPÍTULO 3

"SÍNTESE, MORFOLOGIA, ESTABILIDADE TÉRMICA E TRANSPORTE IÓNICO"

3.1 Introdução

3.2 Síntese

3.3 Morfologia, estabilidade térmica e transporte iónico

3.3.1 Procedimento experimental

3.3.2 Os sistemas POE-Eu³⁺ e POP-Eu³⁺

3.3.3 O sistema POE-Nd³⁺

3.4 Conclusões

3.1 Introdução

Iniciaremos este capítulo pela descrição da metodologia usada na síntese de electrólitos poliméricos de POE e POP contendo sais de lantanídeos (nomeadamente brometo de európio e cloreto de neodímio). Com base em resultados de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), microscopia óptica de luz polarizada, microscopia electrónica de varrimento, acoplada a um sistema de microanálise da energia dispersiva de raios-X (SEM/EDX), e difracção de raios-X, caracterizaremos a morfologia, a estabilidade térmica e a microestrutura das diversas composições dos electrólitos poliméricos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$, $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$ e $\text{POE}_n\text{NdCl}_3$ preparados anteriormente. Esta análise será essencialmente centrada nos electrólitos baseados em POE na medida em que, o facto dos sistemas de POP serem opacos e maioritariamente amorfos, reduz, drasticamente, a quantidade de informação que podemos retirar das várias técnicas referidas acima. A caracterização de alguns aspectos das propriedades de transporte destes materiais visa principalmente a obtenção de informação estrutural complementar à conseguida pelas restantes técnicas anteriormente referidas. A pouca profundidade com que abordámos estas propriedades justifica-se pelo facto deste trabalho se centralizar nas propriedades ópticas destes sistemas (que são as propriedades tecnologicamente mais promissoras) e na sua relação com as características estruturais. Por outro lado, os baixos valores de condutividade iónica apresentados por estes sistemas, quando comparados aos electrólitos baseados em sais monovalentes, contribuíram também para o carácter superficial desta abordagem.

3.2 Síntese

Os electrólitos poliméricos estudados neste trabalho foram sintetizados pela técnica usual de vazamento de soluções polímero-sal («solvent casting») que consiste na dissolução de quantidades pré-definidas do polímero de base e do sal em solventes adequados, na subsequente mistura destas duas soluções e posterior evaporação e secagem da solução resultante, dando origem a filmes homogéneos polímero-sal com espessura variável, tipicamente entre 10^{-1} - 10^{-5} mm (ver, por exemplo, Gray [27], Linford [73] e Farrington e Linford [31]). Todas as fases da preparação foram efectuadas ao ar livre tendo depois sido removidos os traços de solventes e de humidade por aquecimento em vácuo dos filmes.

Os polímeros utilizados foram fornecidos pela *Aldrich Chemical Company Ltd.* no caso do POE e pela *Zeon Chemicals*, no caso do POP. O seu peso molecular médio é, respectivamente, igual a 5×10^6 e a 5×10^7 . O brometo de európio e o cloreto de neodímio foram adquiridos à *Rare Earth Products* como sais ultras puros (99,99%) e anídricos. Utilizou-se, também, principalmente em amostras com concentrações elevadas de sal, brometo de európio coordenado a seis moléculas de água igualmente fornecido, com o mesmo grau de pureza, pela *Rare Earth Products*. Os solventes utilizados na preparação, acetonitrilo, isopropanol e etanol, são, respectivamente, productos comercializados pela *Aldrich Chemical Company Ltd.* e pela *Aga*.

O poli(óxido de etileno) e o poli(óxido de propileno) foram dissolvidos em acetonitrilo e isopropanol e as correspondentes soluções agitadas, lentamente, durante cerca de 24 h.

Os sais de európio e neodímio foram dissolvidos em etanol, apresentando as suas soluções um tom amarelo-esverdeado, no caso do EuBr_3 , e rosa-claro, no caso do cloreto de neodímio. Nos casos em que as soluções apresentavam partículas em suspensão

procedeu-se à sua filtração. O aparecimento de partículas em suspensão também é referenciado na preparação de soluções de POE com brometo e cloreto de európio [43], estando estas provavelmente associadas a óxidos de Eu e Nd [38,40].

As soluções dos polímeros em acetonitrilo e dos sais em etanol foram depois misturadas à temperatura ambiente e deixadas a agitar durante cerca de 24 h/48 h, a fim de assegurar a homogeneidade das soluções resultantes. Seguidamente, estas soluções polímero-sal foram vertidas para anéis de vidro assentes numa placa revestida de Teflon, onde permaneceram durante 48 h à temperatura ambiente para permitir uma primeira remoção dos solventes utilizados. Os filmes resultantes, com espessuras da ordem dos décimos de milímetro, foram então transferidos para um forno "Buchi" onde se procedeu, em vácuo, à sua secagem durante 48 h à temperatura ambiente, 24 h a cerca de 343 K e, finalmente, durante cinco dias novamente à temperatura ambiente, a fim de eliminar a presença de humidade e de traços de solventes residuais. Com o objectivo de avaliar em que medida a temperatura máxima de secagem dos filmes permitia a remoção total da humidade e de traços de solventes, prepararam-se, também, algumas amostras onde a temperatura de secagem foi de aproximadamente 393 K. Por fim, os filmes foram armazenados no interior de uma caixa-de-luvas com atmosfera de Argon, onde se procurou manter os níveis de humidade abaixo das 40 ppm. Todas as manipulações subsequentes dos filmes respeitaram um período mínimo de armazenamento de cerca de um mês e foram efectuadas no interior da caixa-de-luvas.

Com base neste procedimento, preparou-se o seguinte conjunto de electrólitos poliméricos:

$\text{POE}_n\text{EuBr}_3$, com $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 40, 80$;

$\text{POP}_n\text{EuBr}_3$, com $n = 8, 16, 20, 32, 80$;

$\text{POE}_n\text{NdCl}_3$, com $n = 3, 16, 20, 32, 40$;

3.3 Morfologia, estabilidade térmica e transporte iónico

3.3.1 Procedimento experimental

As medidas de colorimetria diferencial de varrimento (termogramas) foram efectuadas num aparelho Mettler FP800 equipado com uma célula porta-amostras Mettler FP84TA e acoplado a um microscópio óptico de luz polarizada Labophot 2-POL Nikon PFX e a uma câmara fotográfica Nikon FX-35W. De modo a minimizar os efeitos da humidade atmosférica nos filmes, o porta-amostras está associado a um sistema de fluxo contínuo de Argon. As amostras foram seladas no interior da caixa de luvas em cadinhos de safira, previamente limpos numa mistura de ácido sulfúrico, água oxigenada e acetona, tendo um outro cadinho de safira, com as mesmas dimensões mas vazio, sido utilizado como referência. O aquecimento das amostras foi, em geral, realizado a uma taxa de 10 graus por minuto, embora certas medidas tivessem sido obtidas, com maior pormenor, usando uma taxa de 5 graus por minuto. Em média, efectuaram-se dois ciclos de aquecimento por amostra. O primeiro ciclo entre a temperatura ambiente e cerca de 473 K, e, logo após o arrefecimento (cerca de 45 min depois), um segundo ciclo até cerca de 543-573 K.

O princípio desta técnica consiste basicamente na análise das diferenças de entalpia observadas entre uma dada amostra e uma referência termicamente inerte, quando estas são submetidas a ciclos de aquecimento ou arrefecimento. A energia absorvida ou libertada pela amostra nestes ciclos, relativamente à referência, é registada em função da temperatura, o que fornece informação directa sobre as transições de fase que ocorrem no seu seio. No caso dos polímeros condutores iónicos, os termogramas mostram tipicamente transições de fase de primeira ordem, associadas ou à fusão, ou à cristalização de uma certa região, e transições de fase de ordem superior, que correspondem normalmente à transição vítrea do electrólito. As transições de fase de primeira ordem correspondem a um pico endotérmico no diagrama de DSC num ciclo

de aquecimento, no caso de uma fusão, e a um pico exotérmico no diagrama de DSC num ciclo de arrefecimento, no caso de uma cristalização. A transição vítrea está associada ao aparecimento, relativamente à linha de base, de um degrau, de uma modificação no declive do diagrama de DSC num ciclo de aquecimento [31,65,73]. A área de cada pico permite, em princípio, calcular o grau de cristalinidade e/ou a quantidade absoluta de cada uma das fases cristalinas presentes no electrólito. Contudo, como a calibração para este tipo de análise exige amostras 100% cristalinas de cada uma das fases, este cálculo não é normalmente exequível para estes sistemas poliméricos [31].

Os estudos de SEM/EDX foram realizados num microscópio electrónico de varrimento Sem Jeol JSM 6400 acoplado a um sistema de microanálise Tracor Northern Series II X-Ray Microanalysis System. De forma a que todos os elementos presentes nos electrólitos fossem excitados sem provocar alterações na matriz polimérica, a energia do feixe primário de electrões manteve-se a 2-10 KeV e a microanálise de raios-X foi realizada a uma energia de 10-15 KeV. A semi-quantificação da microanálise foi efectuada pelo método ZAF convencional [116,117]. As amostras foram previamente montadas em suportes de carbono e, para estabelecer uma zona de condução electrónica e prevenir estragos causados pelo feixe de raios-X, evaporou-se sobre a superfície dos filmes um revestimento de carbono, com uma espessura da ordem de algumas dezenas de nanómetros. A existência desta película condutora permite o escoamento das cargas eléctricas acumuladas pelo feixe incidente e, conseqüentemente, eliminar distorções de imagem e danos térmicos nas amostras. Para além de uma análise à topografia e à morfologia dos filmes com uma ampliação e uma profundidade de campo muito superiores à obtida com microscopia óptica, esta técnica permite também efectuar mapas composicionais das amostras, os quais permitem, essencialmente, verificar a distribuição do sal pelas diferentes regiões do electrólito [73,117].

A difracção de raios-X foi efectuada para alguns dos electrólitos POE-Eu³⁺ no

«Centre for Materials & Electrochemical Sciences» da Universidade de St. Andrews, Escócia, num difratómetro Philips PW-1010, usando radiação Cu K α . Previamente à realização destas análises, os filmes foram moídos durante cerca de vinte minutos em azoto líquido, e o pó resultante selado em tubos Lindaman e aquecido, durante quatro dias, a 393-403 K. O processo de preparação das amostras para as análises de difracção, incluiu ainda um outro aquecimento durante mais oito dias, quatro dos quais a 333 K e os restantes à temperatura ambiente. Embora seja extremamente difícil extrair informação precisa e rigorosa destes resultados no que se refere à estrutura local dos electrólitos, eles permitem caracterizar qualitativamente a morfologia das diversas fases, bem como as modificações provocadas por um aumento de concentração do sal.

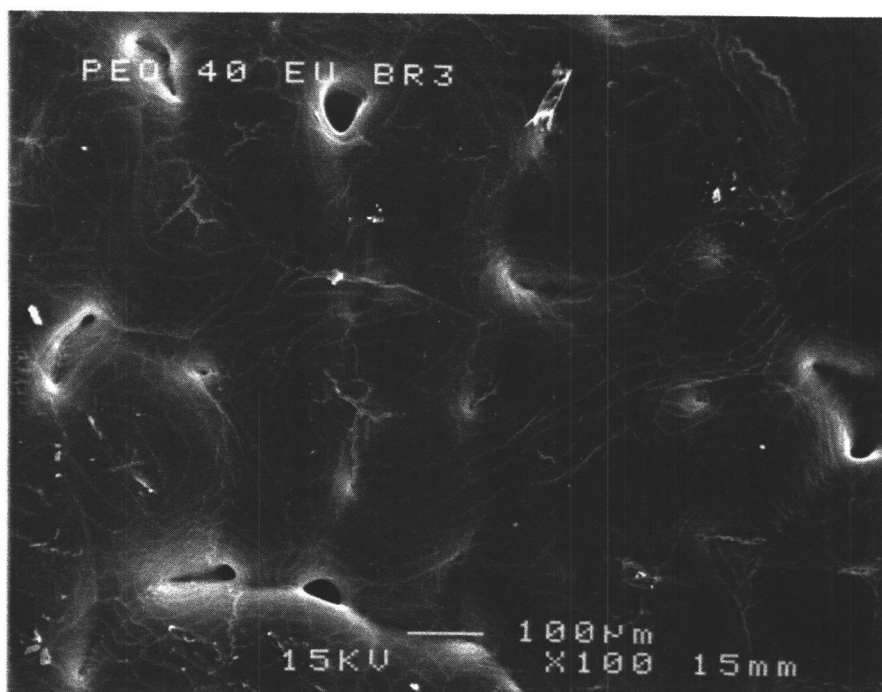
As medidas de condutividade iónica foram efectuadas pela técnica usual de análise de impedância complexa. Utilizou-se um analisador de impedâncias Hewlett Packard HP 4192A, controlado por um microcomputador HP85B na gama de frequências entre 5 Hz e 13 MHz. Os filmes foram cortados em pequenos discos com cerca de $1,3 \times 10^{-4}$ m² de diâmetro e $0,1 \times 10^{-3}$ m de espessura, ensanduichados entre dois eléctrodos de ouro e montados numa célula co-axial acoplada a um controlador de temperatura. Algumas das medidas foram efectuadas num analisador de impedâncias e ganhos de fase Schlumberger 1260A. Como nenhuma das espécies móveis do electrólito participa em qualquer reacção nos eléctrodos, esta célula é um sistema de eléctrodos bloqueantes. Os espectros de impedância complexa foram realizados a várias temperaturas entre os 293 e os 353 K, ao longo de dois ciclos de aquecimento/arrefecimento. Entre cada medida, o período de estabilização da amostra foi de cerca de 2-3 horas, a fim de nos aproximarmos de uma situação de equilíbrio térmico. De uma forma sumária, o funcionamento desta técnica corresponde à aplicação de uma tensão sinusoidal à célula porta-amostras e ao registo, em função da frequência do sinal aplicado, da impedância do sistema eléctrodos-electrólito polimérico. A impedância do sistema corresponde a

uma soma da resistência do electrólito com a sua reactância (associada à diferença de fase entre a tensão e a intensidade). A representação no plano de Nyquist do termo capacitivo da reactância¹, em função da resistência ao fluxo de carga na célula, permite determinar a resistência do electrólito polimérico e, imediatamente, o valor da sua condutividade iónica. No regime de altas frequências, a influência dos eléctrodos é desprezável, e a informação que se obtém refere-se fundamentalmente ao electrólito. Pelo contrário, questões relacionadas com as interacções nas superfícies eléctrodos-electrólito são avaliadas no regime de baixas frequências. (Para uma descrição pormenorizada desta técnica ver, por exemplo, [65,73,118,119]).

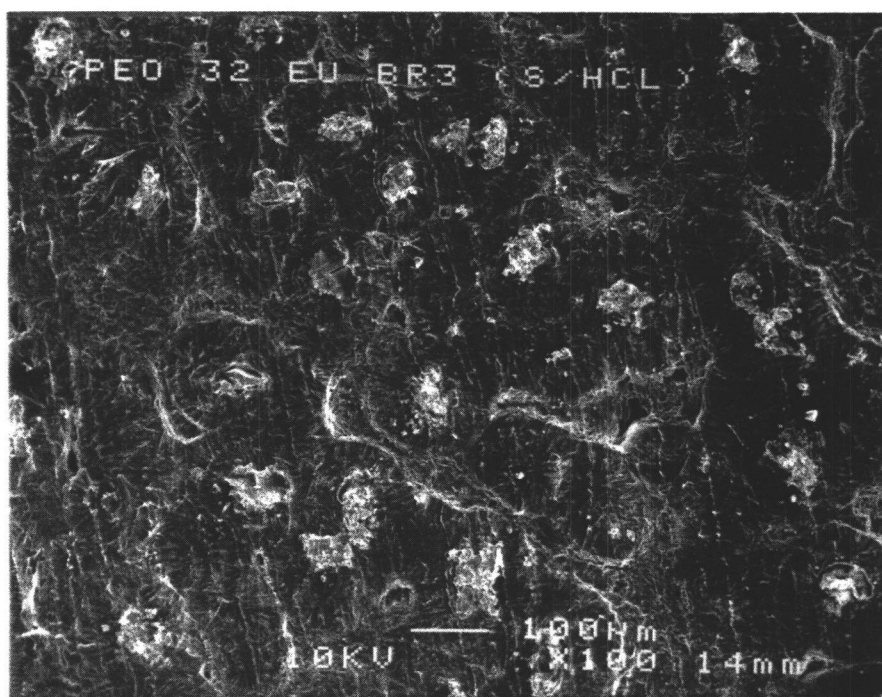
3.3.2 Os sistemas POE-Eu³⁺ e POP-Eu³⁺

As figuras 3.1 a 3.3 mostram a morfologia típica de uma série de composições POE_nEuBr₃ (n=40,32,28,24,20,16) observada, à temperatura ambiente, em microscopia electrónica. Podemos verificar que a composição POE₄₀EuBr₃, figura 3.1 (a), apresenta uma morfologia esferulítica bastante bem definida que é típica de electrólitos de POE com baixas concentrações de sal [61,62,73,78]. Esta morfologia é muito semelhante à observada para as amostras POE₈₀EuBr₃ e POE₆₀EuBr₃. A amostra n=32, figura 3.1 (b), embora também seja caracterizada por este mosaico esferulítico, apresenta, no entanto, esferulites mais pequenas e com fronteiras de grão menos bem definidas. Esta morfologia é similar à observada para os filmes POE₂₈EuBr₃, POE₂₄EuBr₃ e POE₂₀EuBr₃ (figuras 3.2 (a), 3.2 (b) e 3.3 (a), respectivamente). Podemos verificar claramente que o tamanho das esferulites e a sua definição diminui com o aumento da concentração de brometo de európio nos electrólitos.

¹ O termo indutivo da reactância não é geralmente considerado neste tipo de medidas [18].

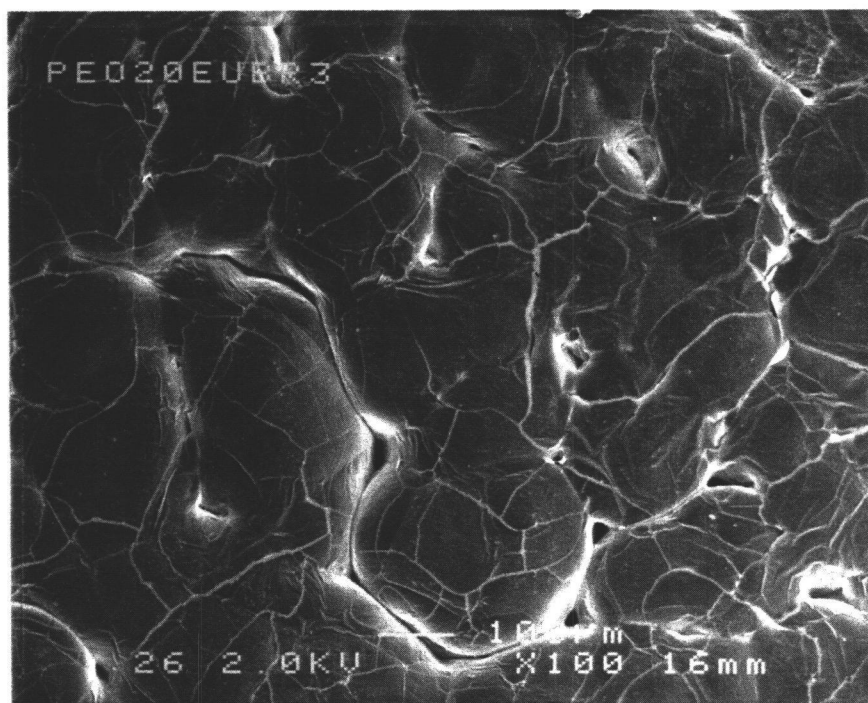


a

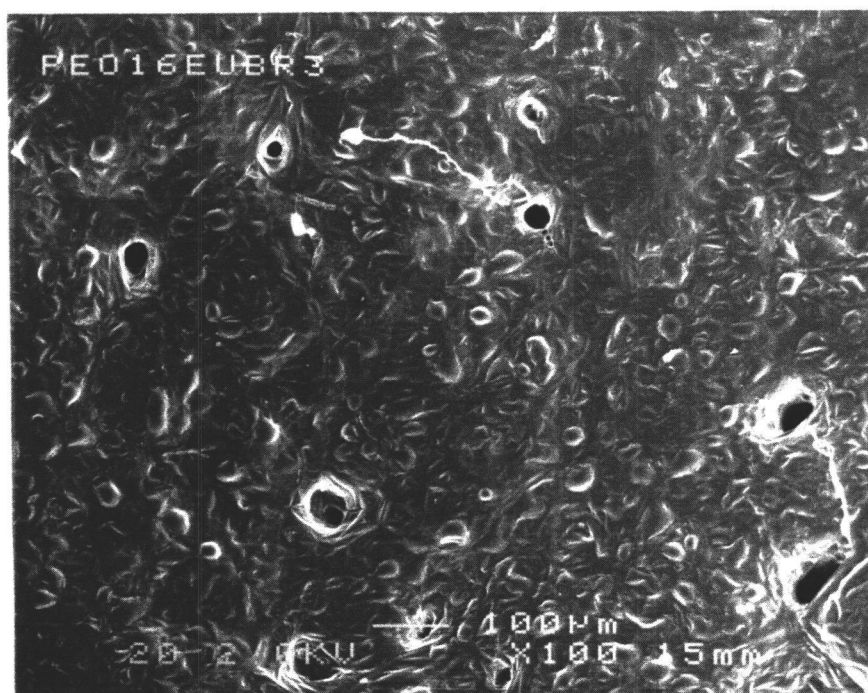


b

Figura 3.1 - Morfologia das composições $\text{POE}_{40}\text{EuBr}_3$ (a) e $\text{POE}_{32}\text{EuBr}_3$ (b) obtida, à temperatura ambiente, por microscopia electrónica.

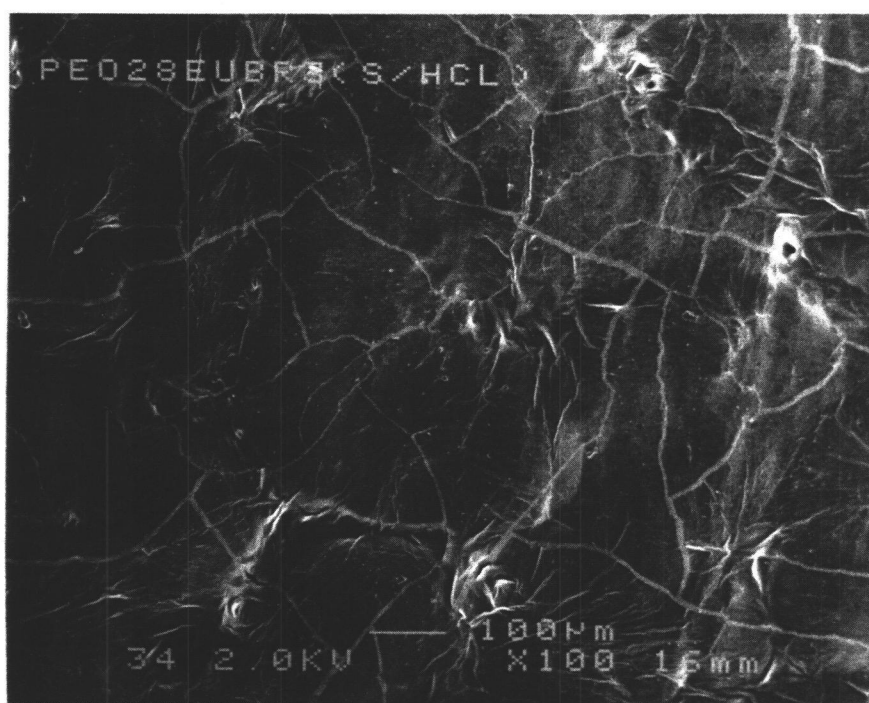


a

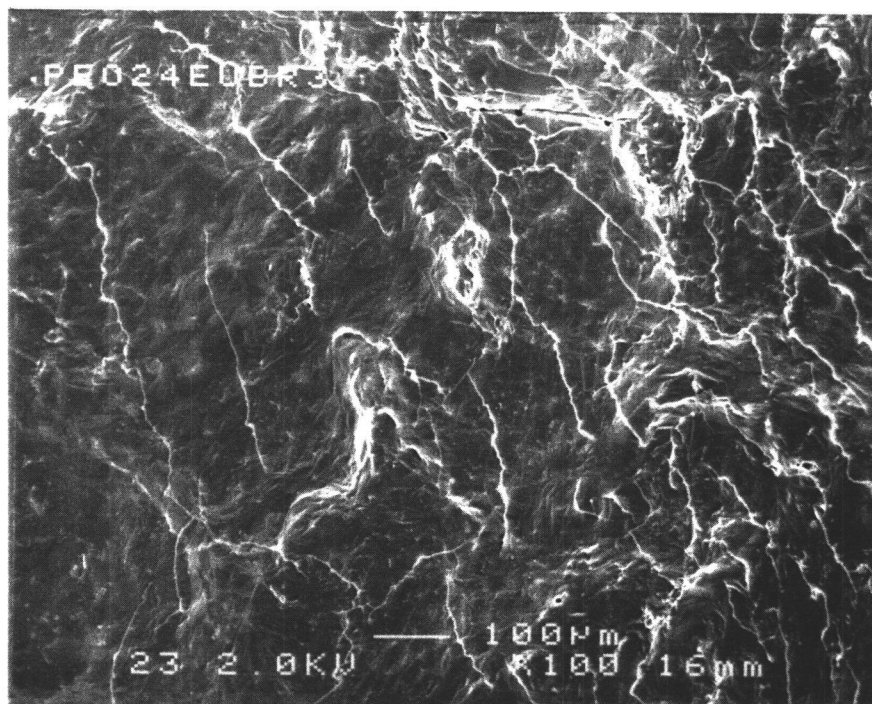


b

Figura 3.3 - Morfologia das composições $\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$ (a) e $\text{POE}_{16}\text{EuBr}_3$ (b) obtida, à temperatura ambiente, por microscopia electrónica.



a



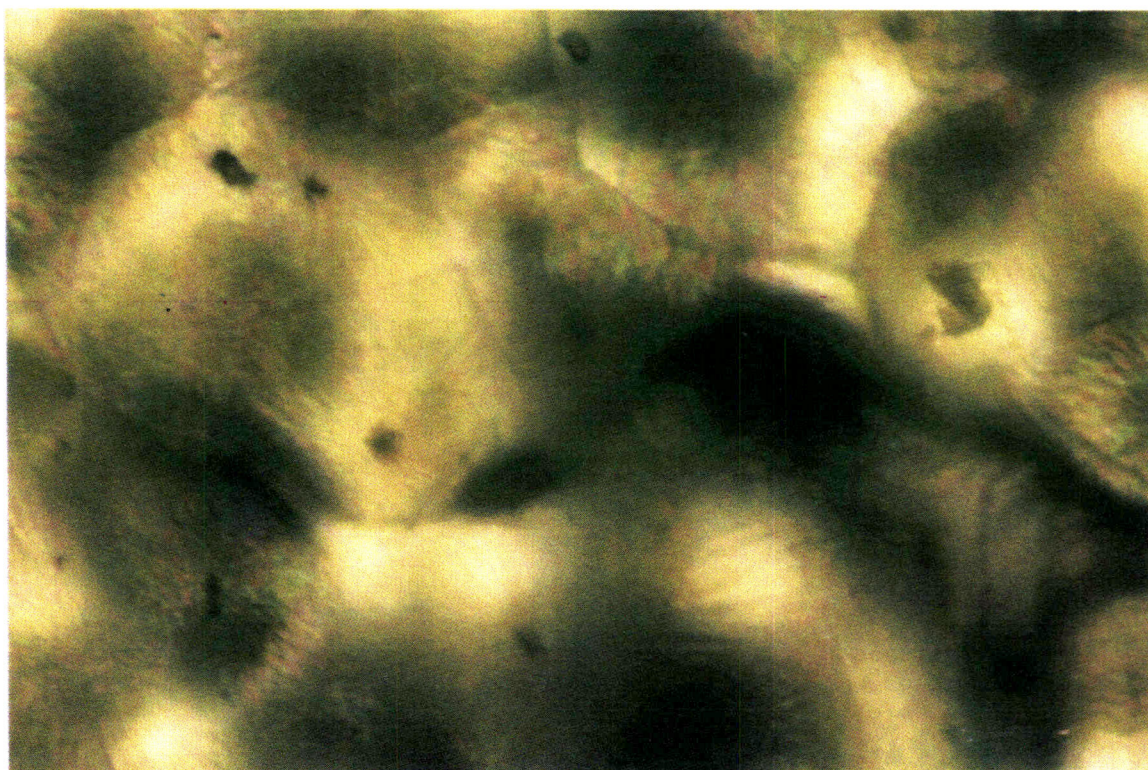
b

Figura 3.2 - Morfologia das composições $\text{POE}_{28}\text{EuBr}_3$ (a) e $\text{POE}_{24}\text{EuBr}_3$ (b) obtida, à temperatura ambiente, por microscopia electrónica.

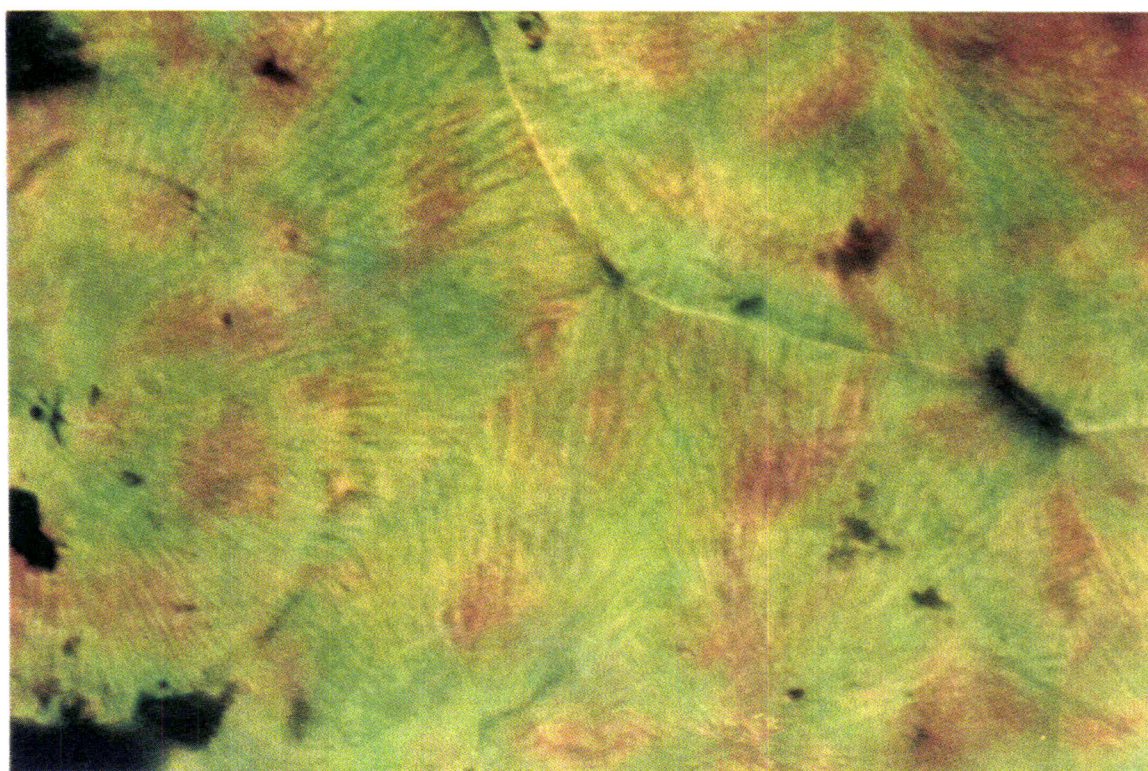
A morfologia da composição $n=16$, figura 3.3 (b), apresenta diferenças relativamente à morfologia das composições com menor concentração de EuBr_3 , consistindo em estruturas esferulíticas pouco definidas, associadas à matriz de fundo, combinadas com áreas de pequenas dimensões também esferulíticas e bastante brilhantes. A observação de dois tipos de esferulites nesta amostra é uma indicação de que coexistem no electrólito duas fases cristalinas à temperatura ambiente [120]. Como vimos na secção 2.4 do capítulo anterior, a morfologia desta composição corresponde à situação em que um aumento da concentração de sal provoca a paragem do crescimento das esferulites tipo POE (observadas claramente para $n > 16$) e, simultaneamente, induz a formação de um novo tipo de esferulites, ditas intermédias, de maiores dimensões que as anteriores, menos bem definidas e com um grau de cristalinidade inferior (o que é confirmado pela cor menos intensa que apresentam quando observadas em microscopia óptica de luz polarizada). Esta coexistência, à temperatura ambiente, de duas fases cristalinas é também observada, embora não tão distintamente, para as composições $\text{POE}_{12}\text{EuBr}_3$ e $\text{POE}_8\text{EuBr}_3$. Nos electrólitos com maior concentração de sal, $7 \leq n \leq 3$, não se observa qualquer tipo de estruturas esferulíticas à temperatura ambiente.

Na figura 3.4 mostra-se, como exemplo, a morfologia esferulítica observada em microscopia óptica de luz polarizada para o electrólito $\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$ que forma, no seu conjunto, um mosaico de cruces de Malta² de diferentes matizes característico de electrólitos de POE com baixas concentrações de sal. A birrefringência das regiões cristalinas faz com que estas sejam observadas em microscopia óptica de luz polarizada como zonas brilhantes, distinguindo-se, assim, por contraste, das regiões amorfas isotrópicas e não birrefringentes, que se apresentam bastante mais escuras [31,61,73].

²Esta terminologia é devida à semelhança destas estruturas esferulíticas com a cruz de Malta, símbolo dos Cavaleiros Hospitalários.



a



b

Figura 3.4 - Morfologia da composição $\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$ obtida em microscopia óptica de luz polarizada (ampliação 100 X), à temperatura ambiente (a) e a 338 K (b).

Durante o primeiro ciclo de aquecimento, e conforme a temperatura vai aumentando até cerca de 333-338 K, a matriz esferulítica característica dos filmes com $n > 16$ vai ganhando uma cor mais intensa, como é ilustrado na figura 3.4 (b) para a composição $n = 20$, dando-se a fusão destas esferulites entre os 334 e os 341 K. Esta fusão corresponde ao primeiro pico endotérmico observado nas curvas de DSC dos electrólitos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$, com n entre 3 e 80, representadas na figura 3.5 (todas as curvas representadas foram obtidas com a mesma sensibilidade). A temperatura em que ocorre esta fusão, indicada nesta figura e na tabela 3.1, é próxima da temperatura de fusão do POE puro (338 K), em particular nos filmes com $n > 20$, o que sugere que estas esferulites sejam essencialmente compostas pela fase cristalina do polímero. As linhas de concentração e os mapas composicionais de SEM/EDX mostram que o EuBr_3 se distribui pelas várias fases dos electrólitos, indicando portanto, como se esperava, que estas esferulites são constituídas por POE e por sal dissolvido nas suas regiões intra e interlamelares. Com um aumento da concentração de sal, e em virtude de aumentar a quantidade de sal dissolvida nesta fase cristalina, observa-se que a temperatura de fusão destas regiões diminui. Como vimos no capítulo anterior, à medida que as esferulites tipo POE vão cristalizando, vão expelindo o sal do interior da sua estrutura cristalina para as regiões amorfas circundantes. Este aumento da concentração de sal nestas regiões, retarda e pode mesmo impedir a continuação do crescimento destas esferulites e, portanto, a acomodação do sal excedente no seu seio faz com que a sua fusão ocorra a temperaturas inferiores [36,120,121].

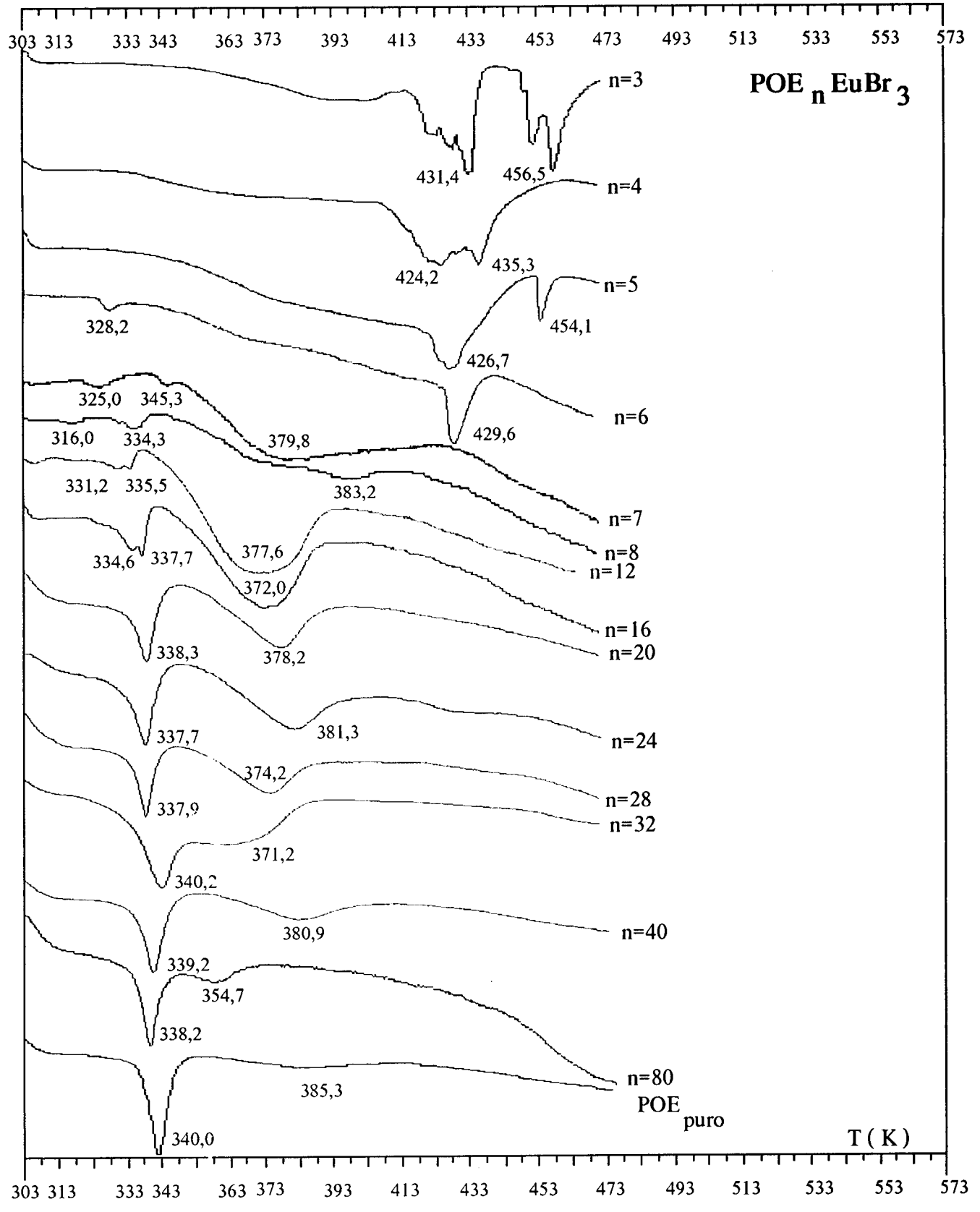


Figura 3.5 - Termogramas do sistema POE_nEuBr₃.

Tabela 3.1 - Resultados de DSC (em K) para o sistema $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$, $n=3,4,5,6,7,8,12,16,20,24,28,32,80$.

	T_g	$T_{\text{eut.}}$	T_f	T_{ombro}	T_c
$\text{POE}_3\text{EuBr}_3$	317,8	-	-	-	431,4 - 456,5
$\text{POE}_4\text{EuBr}_3$	316,7	-	-	-	424,2 - 435,3
$\text{POE}_5\text{EuBr}_3$	-	-	-	-	426,7 - 454,1
$\text{POE}_6\text{EuBr}_3$	-	328,2	-	-	429,6
$\text{POE}_7\text{EuBr}_3$	-	325,0	345,3	379,8	-
$\text{POE}_8\text{EuBr}_3$	-	316,0	334,3	383,2	-
$\text{POE}_{12}\text{EuBr}_3$	-	331,2	335,5	377,6	-
$\text{POE}_{16}\text{EuBr}_3$	-	334,6	337,7	372,0	-
$\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$	-	-	338,3	378,2	-
$\text{POE}_{24}\text{EuBr}_3$	-	-	337,7	381,3	-
$\text{POE}_{28}\text{EuBr}_3$	-	-	337,9	374,2	-
$\text{POE}_{32}\text{EuBr}_3$	-	-	340,2	371,2	-
$\text{POE}_{40}\text{EuBr}_3$	-	-	339,2	380,9	-
$\text{POE}_{80}\text{EuBr}_3$	-	-	338,2	354,7	-

T_g : temperatura de transição vítrea;

$T_{\text{eut.}}$: temperatura de fusão do eutético POE/POE-EuBr₃;

T_f : temperatura de fusão da fase cristalina do polímero;

T_{ombro} : temperatura de desidratação;

T_c : temperatura de fusão do complexo cristalino POE-EuBr₃.

O facto da intensidade do pico associado à fusão da fase cristalina do POE (intensidade esta que cresce com o grau de cristalinidade) diminuir com n , indica que

esta fase cristalina vai-se tornando amorfa em consequência do aumento da concentração do sal. (Esta conclusão também é suportada pelos resultados da difracção de raios-X.) A figura 3.6 mostra o resultado das análises de difracção de raios-X para o POE puro e para três composições do sistema POE-Eu³⁺ (n=4,16,32). Como se pode verificar, os picos de Bragg bem definidos, correspondentes ao POE puro, vão diminuindo de intensidade consoante a composição de EuBr₃ aumenta no electrólito. Os resultados da difracção para a composição n=32 (baixa concentração de sal) são basicamente idênticos aos do POE puro. Contudo, com um aumento da concentração de brometo de európio, este pico vai diminuindo de intensidade chegando mesmo a desaparecer para a composição n=4. Estes resultados estão em completa concordância com os termogramas da figura 3.5, que mostram que, para n ≤ 5, não existem quaisquer traços desta fase cristalina associada ao poli(óxido de etileno). Do mesmo modo, a morfologia não esferulítica observada em microscopia para estas composições apontava já neste sentido.

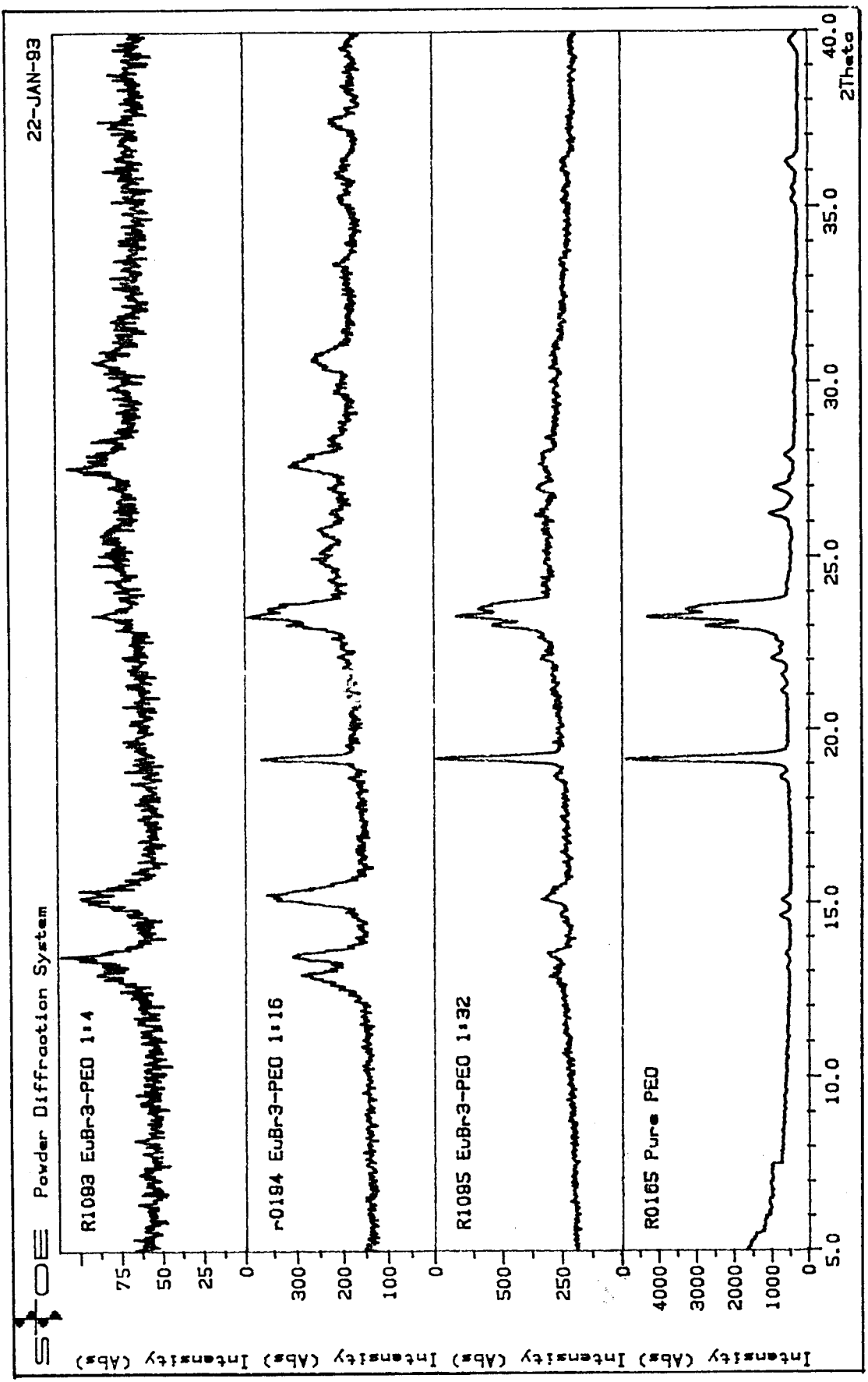


Figura 3.6 - Resultados da difracção de raios-X para as amostras POE_nEuBr₃ (n=4,16,32) e para o POE puro obtidos a 293 K.

Nos electrólitos cuja composição varia entre $n=7$ e $n=16$ observa-se, para temperaturas entre os 316-335 K (tabela 3.1), um outro pico endotérmico. Esta observação é consistente com os resultados de microscopia que, como vimos, caracterizavam a morfologia destas composições, à temperatura ambiente, por dois tipos de fases cristalinas. As esferulites mais pequenas e mais bem definidas são associadas maioritariamente à fase cristalina do POE, e as outras, maiores, regulares e menos bem definidas, possuem uma maior concentração de sal e correspondem provavelmente a uma fase eutética POE-POE/complexo cristalino [61,121]. Como a composição eutética corresponde, por definição, à composição de menor ponto de fusão, neste sistema ela corresponderá a uma composição entre $n=8$ e $n=11$ (figura 3.5, tabela 3.1). Quando comparado com outros sistemas POE-lantanídeos, onde a presença de um eutético também é referenciada [38-40,43], a composição eutética ocorre para valores semelhantes de n . Huq e Farrington [43], num trabalho preliminar com $\text{POE}_{16}\text{EuBr}_3$ sugeriram a presença de um eutético; Smith *et al.* [40], consideraram a composição eutética como $n \approx 15$, no caso do triflato de európio; Bruce *et al.* [38], como $n \approx 12$ no caso do perclorato de lantânio.

Após a fusão da matriz esferulítica, observa-se um escurecimento gradual das amostras entre os 355 e os 383 K (figura 3.7), representado pelo ombro, presente nos termogramas da figura 3.5, entre estas temperaturas. Este fenómeno, também observado em outros sistemas POE-catiões trivalentes [38-40,43], resulta provavelmente da evaporação da água existente nas amostras, o que é consistente com a elevado carácter higroscópico do európio, em particular, e dos lantanídeos, em geral (ver, por exemplo, [122]). A presença de moléculas de água nestes electrólitos foi confirmada por resultados de espectroscopia de infravermelho.

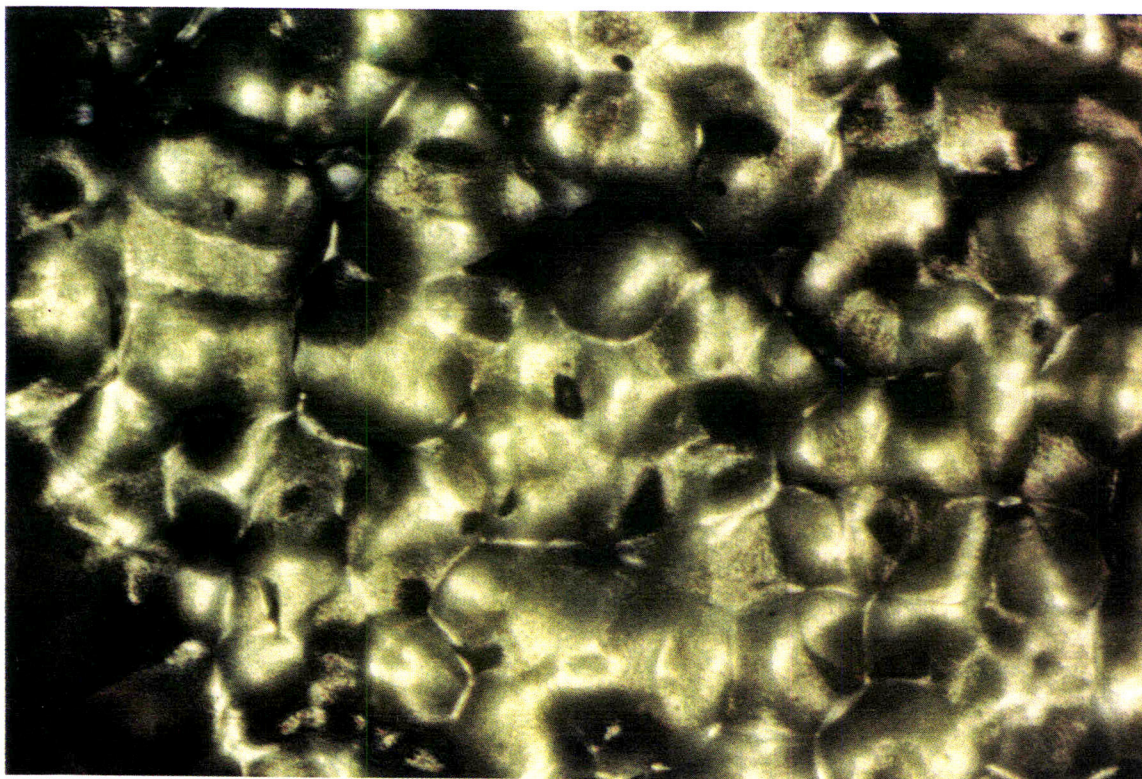


Figura 3.7 - Escurecimento característico da morfologia dos electrólitos POE_nEuBr₃ observado, em microscopia óptica de luz polarizada, para a composição POE₂₈EuBr₃ à temperatura de 390 K. (40 X).

Entre os 433 e os 463 K observa-se que, nos filmes cuja composição varia entre 7 e 80, ocorre a transição para um estado quase-líquido. Esta transição corresponde à banda larga endotérmica observada nos termogramas da figura 3.5 e está geralmente associada à existência de um complexo POE-sal [36,97]. O facto de se observar esta banda larga endotérmica sugere que, ou o complexo possui uma baixa cristalinidade, ou, alternativamente, esta banda resulta de uma dissociação gradual do complexo estequiométrico de POE-Eu³⁺ na fase amorfa do electrólito [97]. Nas composições entre 80 e 20, os filmes ficam homogéneos depois desta transição, mas, para composições entre 16 e 7, observa-se uma fusão incompleta, subsistindo regiões granulares acastanhadas (tipo "bagos-de-uva") cuja temperatura de fusão é superior aos 453 K como se mostra na

figura 3.8 para a amostra $\text{POE}_{16}\text{EuBr}_3$.

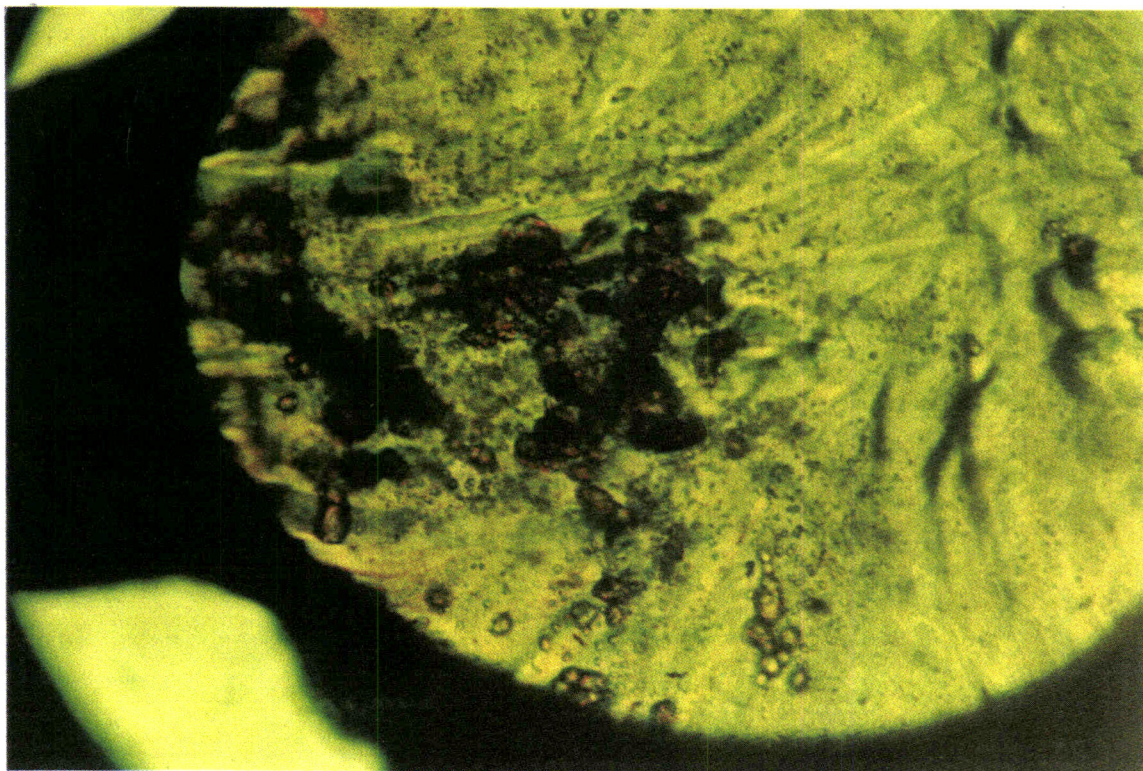


Figura 3.8 - Estruturas granulares observadas, em microscopia óptica de luz polarizada, para a composição $\text{POE}_{16}\text{EuBr}_3$ à temperatura de 478 K. (100 X).

As figuras de difracção obtidas para a amostra $n=16$ a diferentes temperaturas, entre 333 e 453 K (figura 3.9), mostram claramente a existência de picos cuja intensidade permanece quase inalterada nesta gama de temperaturas e que, provavelmente, estão associados a este complexo cristalino POE-Eu^{3+} .

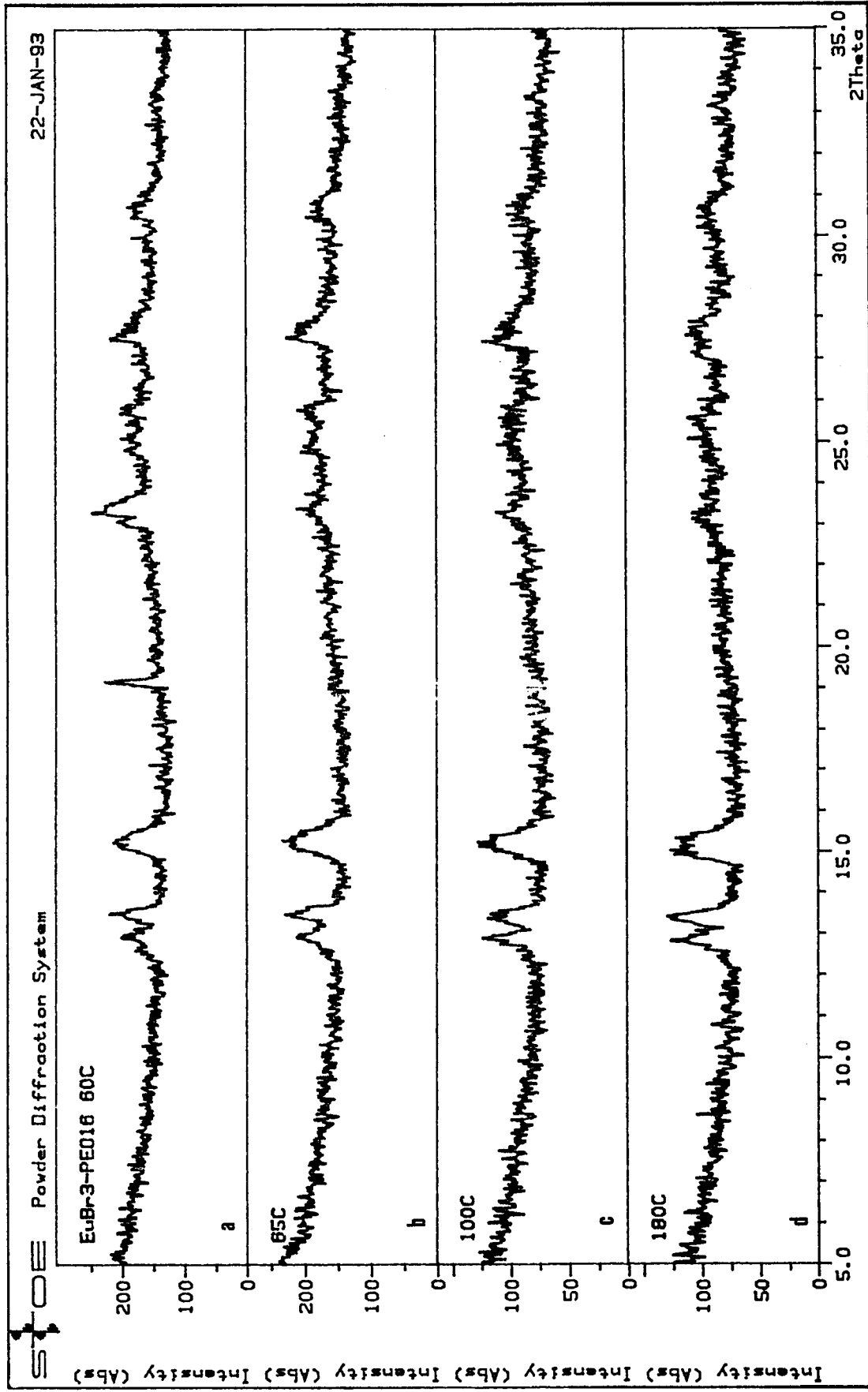


Figura 3.9 - Resultados de difracção de raios-X para a amostra POE₁₆EuBr₃ obtidos a 333 (a), 338 (b), 373 (c) e 453 K (d).

Os termogramas das composições com maiores concentrações de brometo de európio, $n \leq 6$, apresentam distintamente a fusão deste complexo estequiométrico cristalino POE-Eu³⁺ para temperaturas entre os 423-453 K (figura 3.5, tabela 3.1). A difracção de raios-X para a composição $n=4$ (figura 3.6) não mostra qualquer pico associado ao POE puro e mostra picos cristalinos associados a este complexo cristalino (concordante, portanto, com os resultados de DSC). Este complexo cristalino não foi referenciado para nenhum dos sistemas de POE-Eu³⁺ anteriormente investigados [40,43] e a sua estequiometria corresponde provavelmente a $n=3$ - três moles de unidades monoméricas do polímero por cada mole de EuBr₃. Embora a existência de um fase cristalina com esta estequiometria 3:1 não tivesse sido ainda observada para electrólitos poliméricos baseados em catiões trivalentes, é interessante notar que Armand e Gauthier [67] já anteriormente tinham sugerido que, a exemplo do caso dos catiões monovalentes, era provável que esta fase também ocorresse com os catiões multivalentes. Na figura 3.10 (cuja escala é igual à indicada nas figuras 3.1 a 3.3), mostra-se a morfologia obtida em microscopia electrónica do electrólito POE₃EuBr₃.

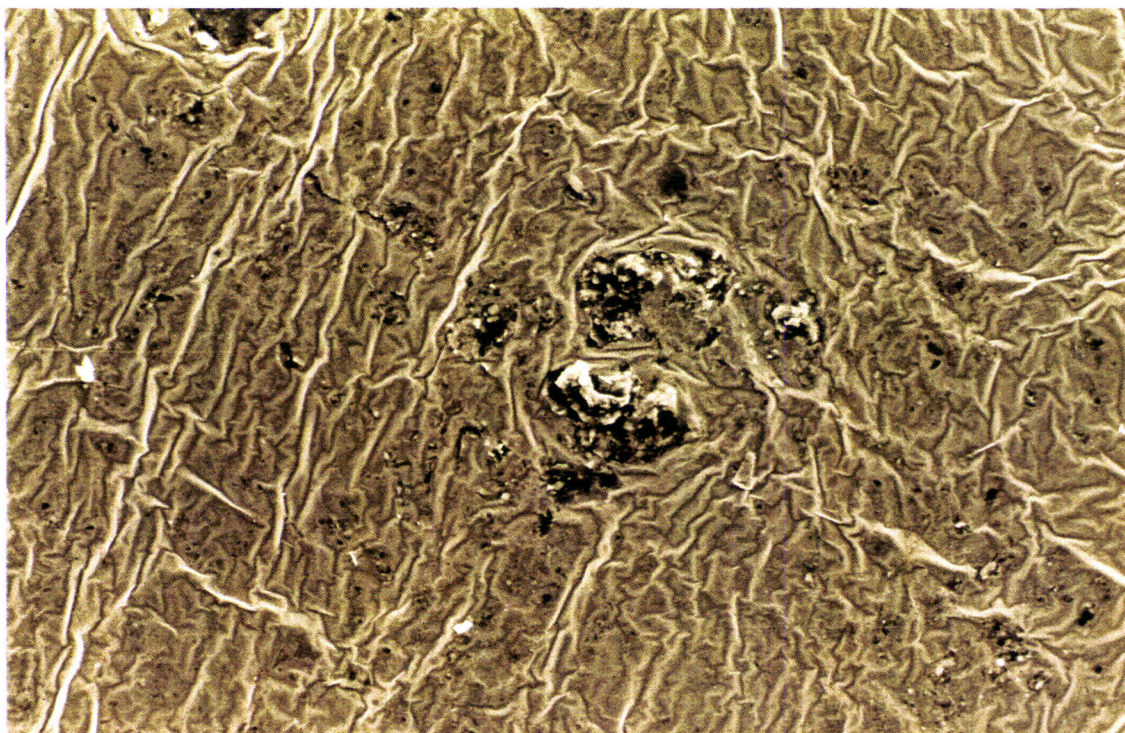


Figura 3.10 - Morfologia da composição $\text{POE}_3\text{EuBr}_3$ obtida à temperatura ambiente por microscopia electrónica. As estruturas presentes no centro da imagem correspondem a uma agregação de diversas impurezas, conforme o indicado pelo mapa composicional SEM/EDX.

À temperatura ambiente, esta composição apresenta um conjunto de propriedades pouco usuais nos electrólitos poliméricos: ela é vítrea, frágil, transparente e não apresenta quaisquer traços de água coordenada. Como é destacado por Wetton, James e colaboradores, para complexos de POP-ZnCl_2 , cujas propriedades são semelhantes às do $\text{POE}_3\text{EuBr}_3$, a transparência óptica é uma indicação que o electrólito possui uma única fase ou, caso exista mais do que uma fase, as heterogeneidades ocorrem para distâncias inferiores a 20 \AA [84]. Como vimos, a temperatura de transição vítrea é aproximadamente igual a 213 K para o POE, sendo para o $\text{POE}_{3,4}\text{EuBr}_3$ da ordem dos $315\text{-}320 \text{ K}$ (figura 3.5, tabela 3.1). Este aumento abrupto da temperatura de transição vítrea (observado também, por exemplo, em complexos $\text{POE}_4\text{ZnCl}_2$ [97]) está normalmente associado a fortes interações catião-oxigénios que provocam uma diminuição acentuada no movimento, na flexibilidade das cadeias poliméricas e na

condutividade iónica dos electrólitos [29,30,76,97,105,123,124]. Esta diminuição na flexibilidade das cadeias e, por consequência, este aumento da temperatura de transição vítrea, pode explicar-se se os catiões interactuarem simultaneamente com oxigénios de mais do que uma cadeia, o que origina a formação de inter e intra-sobreposições moleculares de cadeias [74,84,125,126]. Estas sobreposições têm como efeito de primeira ordem no movimento segmental do polímero uma subida acentuada da temperatura de transição vítrea do electrólito. A existência destas inter e intra-sobreposições moleculares é também sugerida pelo facto da coordenação catião-polímero, ao provocar modificações na conformação deste (de forma a diminuir a sua entropia configuracional), deva obrigar, no caso de catiões de maior raio iónico, ao envolvimento de mais do que uma cadeia, tornando, obviamente, a dinâmica destes materiais muito mais complicada do que a dos electrólitos baseados em catiões monovalentes.

A decomposição dos electrólitos baseados em Eu^{3+} é observada para uma temperatura em torno dos 523-533 K, o que é bastante inferior à temperatura de decomposição do POE, cerca de 653 K numa atmosfera inerte. Esta diminuição da estabilidade térmica é seguramente resultado da coordenação dos iões de európio aos oxigénios das cadeias poliméricas, originando uma diminuição nas interacções carbono-oxigénio [97].

Durante o processo de arrefecimento até à temperatura ambiente (figura 3.11) aumenta o número de esferulites que se formam do fundo amorfo e observa-se, como é característico de um processo de recristalização, muito menos material amorfo, bem como fronteiras de grão mais bem definidas.

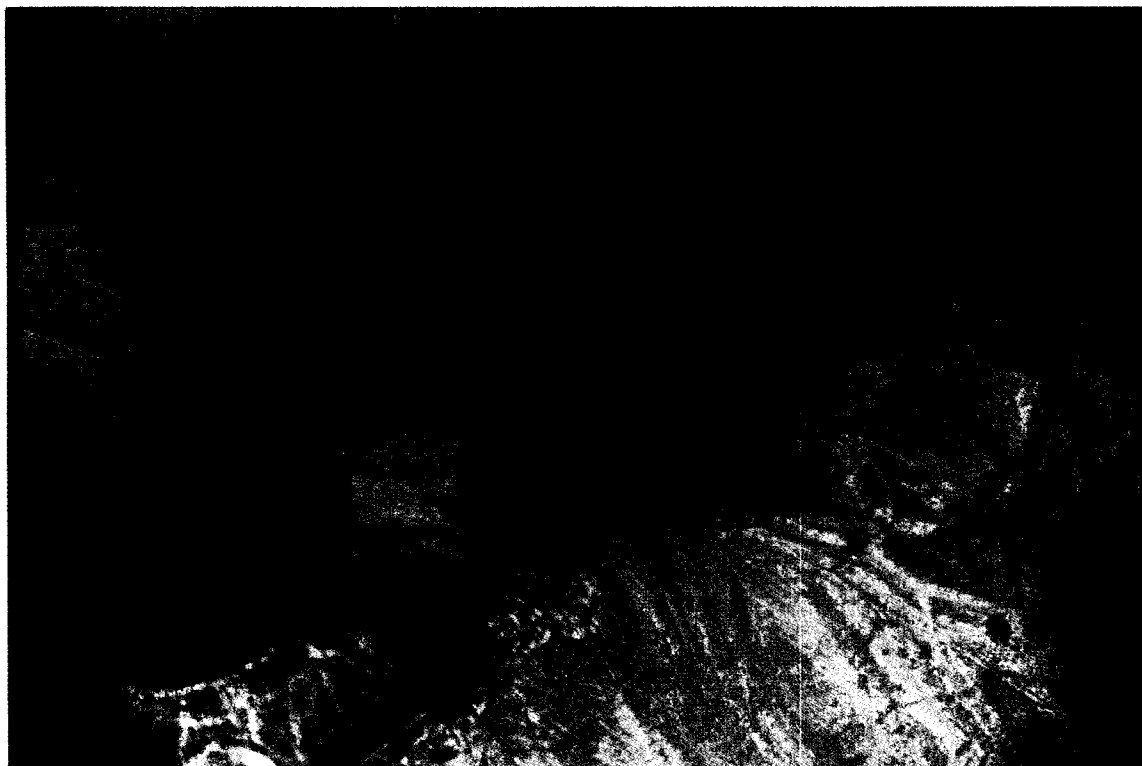


Figura 3.11 - Morfologia da amostra $\text{POE}_{40}\text{EuBr}_3$ obtida, em microscopia óptica de luz polarizada, no início do segundo ciclo de aquecimento (303 K). (100X).

O segundo ciclo de aquecimento não regista grandes diferenças relativamente ao primeiro. O primeiro pico endotérmico ocorre a temperaturas ligeiramente inferiores, 328-334 K, às registadas no primeiro ciclo, o que é típico de sistemas onde o POE forma um eutético com um complexo cristalino POE-sal, na medida em que a presença de um eutético faz diminuir a temperatura de fusão da fase cristalina do POE [35,43,97]. Além disso, este pico é mais intenso, o que se prende provavelmente, a um aumento da cristalinidade das esferulites tipo POE. Para temperaturas entre os 363 e os 373 K, observa-se também um ombro endotérmico, embora com menor intensidade do que a registada no primeiro ciclo. Esta diminuição concorda com a sugestão efectuada anteriormente que a amplitude desta banda está relacionada com a água existente nos electrólitos. Também como no primeiro ciclo, ocorre uma transição nos electrólitos, por

volta dos 413-453 K, para um estado muito viscoso e homogêneo, embora, para concentrações maiores de sal, se registre também o aparecimento de estruturas granulares tipo "bagos-de-uva", que permanecem nos electrólitos acima desta temperatura. Estas estruturas estão associadas seguramente a um complexo cristalino POE-EuBr₃.

Com o objectivo de avaliar em que medida a temperatura máxima de secagem permitia a remoção total da humidade e/ou de traços de solventes nos filmes, prepararam-se, como referimos no capítulo anterior, algumas amostras onde a temperatura de secagem foi de aproximadamente 393 K. Na figura 3.12, compara-se os termogramas de dois filmes POE₂₈EuBr₃, cuja temperatura máxima de secagem foi, respectivamente, de 343 K (a) e de 393 K (b).

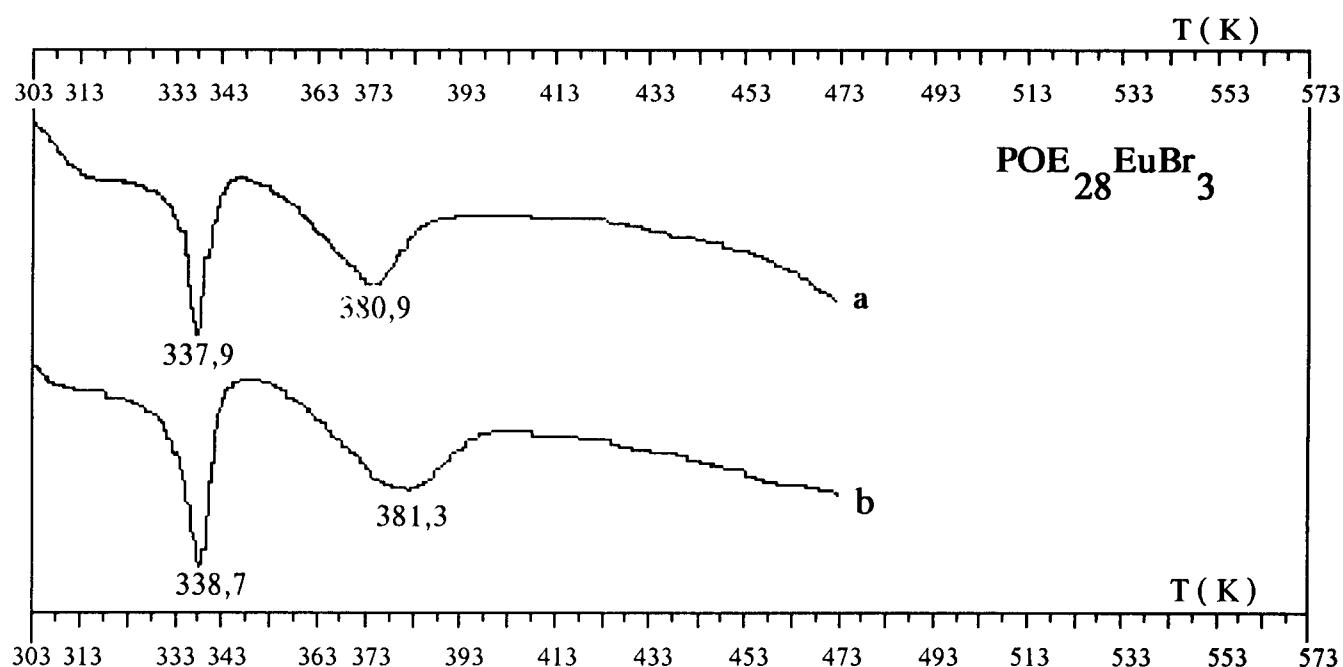


Figura 3.12 - Curvas de DSC correspondentes a duas amostras POE₂₈EuBr₃ preparadas a temperaturas de secagem diferentes, T=343 K (a) e T=393 K (b).

Podemos verificar que, no caso do filme preparado a 393 K, a intensidade e a temperatura de fusão do pico endotérmico associado à fase cristalina do POE são

superiores, relativamente ao caso do filme seco a 343 K. Este facto deve-se à maior percentagem de material cristalino contido nesta fase no caso do filme assinalado por (b), o que é confirmado pelas observações de microscopia. Na verdade, a morfologia da amostra preparada a temperatura superior, figura 3.13, apresenta uma maior quantidade de esferulites bem definidas tipo POE do que o outro caso, o que está perfeitamente de acordo com um aumento da cristalinidade para temperaturas de secagem superiores [105].

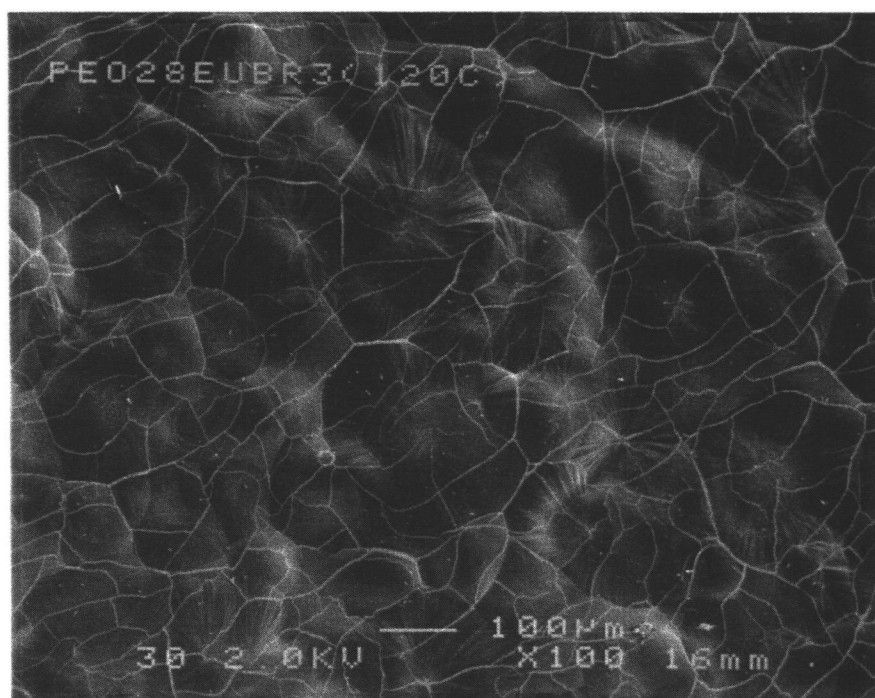


Figura 3.13 - Morfologia, obtida por microscopia electrónica, da amostra POE₂₈EuBr₃ preparada a uma temperatura de secagem de 393 K.

A evolução desta morfologia com um aumento da temperatura é semelhante ao observado no caso (a). A menor intensidade do ombro endotérmico observado entre os 363 e os 383 K, sugere que uma maior temperatura de secagem consegue fazer diminuir

a quantidade de água existente no electrólito. Como forma de confirmar a associação deste ombro endotérmico à presença de água nos filmes, realizaram-se alguns termogramas em amostras previamente expostas ao ar durante cerca de 1-2 h. Estes termogramas mostram claramente, para composições tais que $8 \leq n \leq 80$, um aumento significativo da intensidade deste ombro endotérmico. Em conclusão, o carácter higroscópico do európio faz com que os filmes de $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ apresentem água coordenada à sua estrutura mesmo para temperaturas de secagem elevadas. Como veremos no capítulo seguinte, apesar desta coordenação com moléculas de água, a luminescência do Eu^{3+} nestes electrólitos não é grandemente afectada.

O sistema POP-Eu³⁺

Na medida em que os electrólitos baseados em POP são opacos e essencialmente amorfos, temos que a quantidade de informação disponibilizada pelas técnicas referidas na secção 3.3.1 é reduzida o que, conseqüentemente, impede uma caracterização mais pormenorizada da sua morfologia e da sua estabilidade térmica. De qualquer modo, os resultados obtidos por DSC e por microscopia electrónica parecem sugerir, a exemplo do observado no sistema POE-Eu^{3+} , a formação, para concentrações elevadas de sal, de um complexo cristalino POP-Eu^{3+} . Como se pode observar na figura 3.14, onde se mostram os termogramas das composições $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$ ($n=8,20,32$), com o aumento da concentração de sal surge, para temperaturas da ordem dos 410-430 K, um ombro endotérmico que, provavelmente, estará relacionado com a dissociação gradual de um complexo POP-Eu^{3+} na fase amorfa do electrólito [97]. O aparecimento de estruturas granulares na morfologia da amostra $\text{POP}_8\text{EuBr}_3$, como se ilustra na figura 3.15 (cuja escala é igual à indicada nas figuras 3.1 a 3.3), estruturas essas quase inexistentes para as composições $\text{POP}_{40,32}\text{EuBr}_3$, concorda com a eventual presença desta fase cristalina.

T (K)

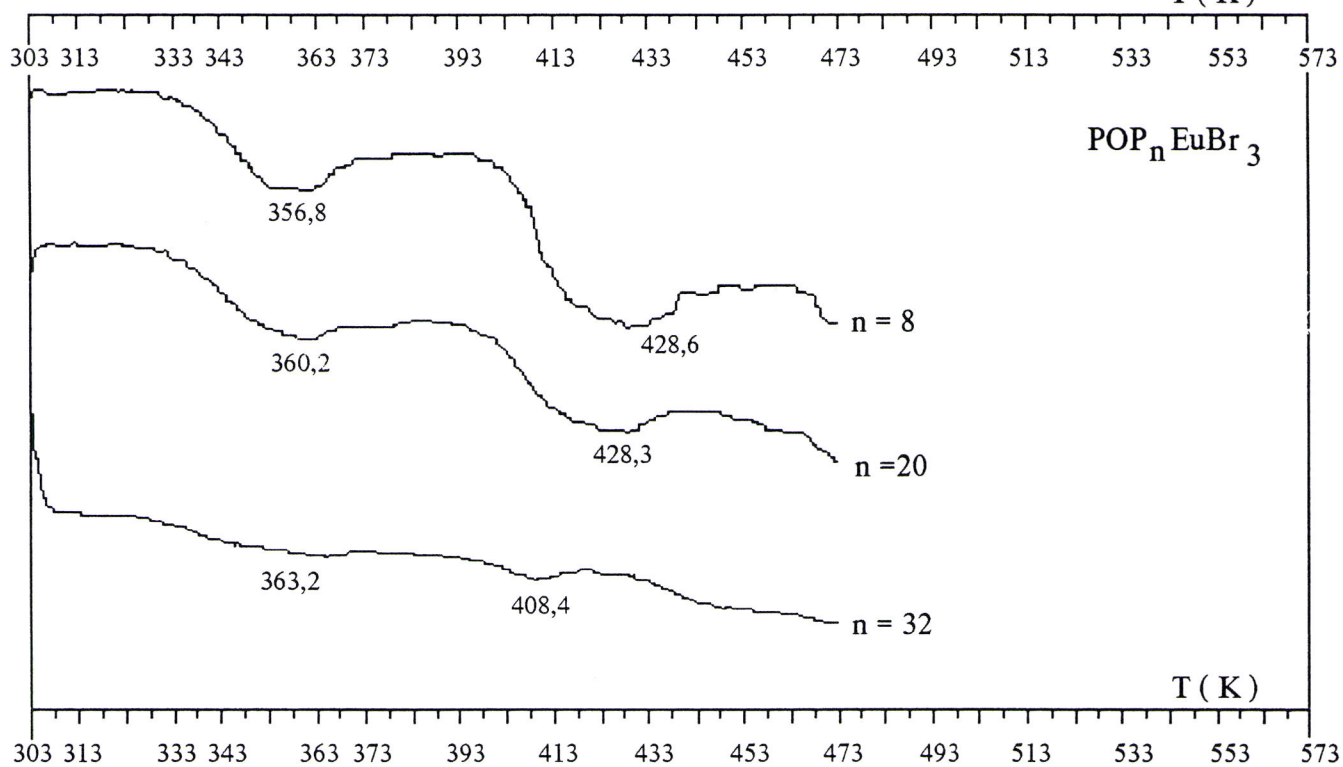


Figura 3.14 - Termogramas das composições POP_nEuBr₃ (n=8,20,32).

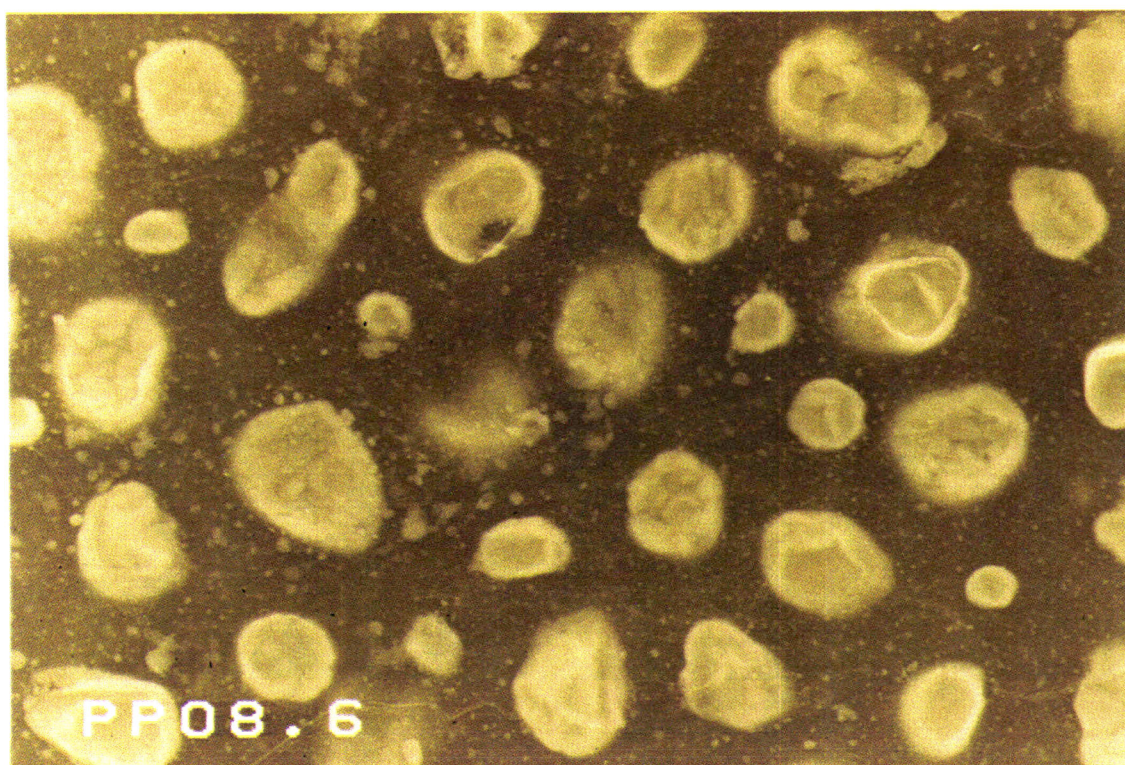
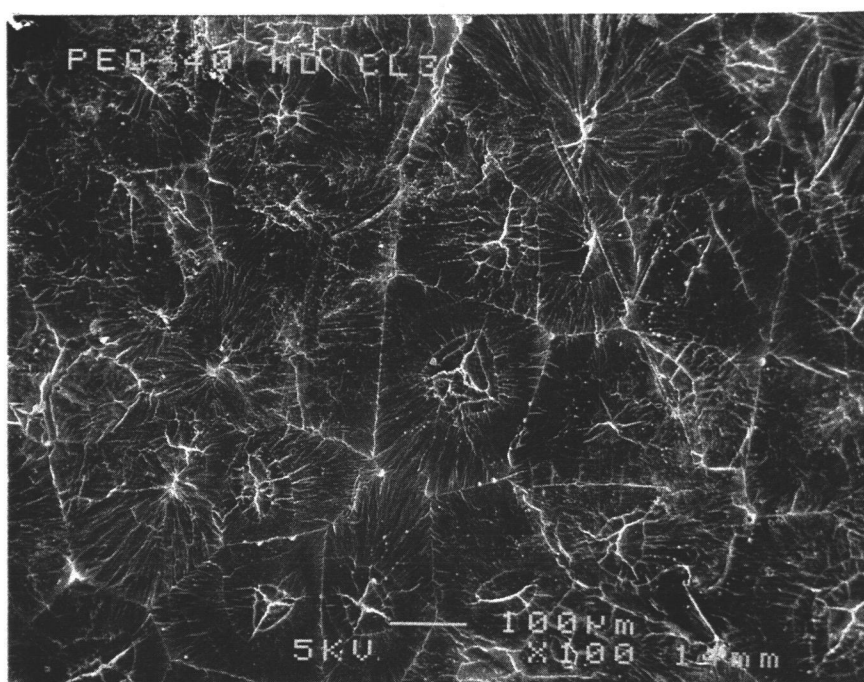


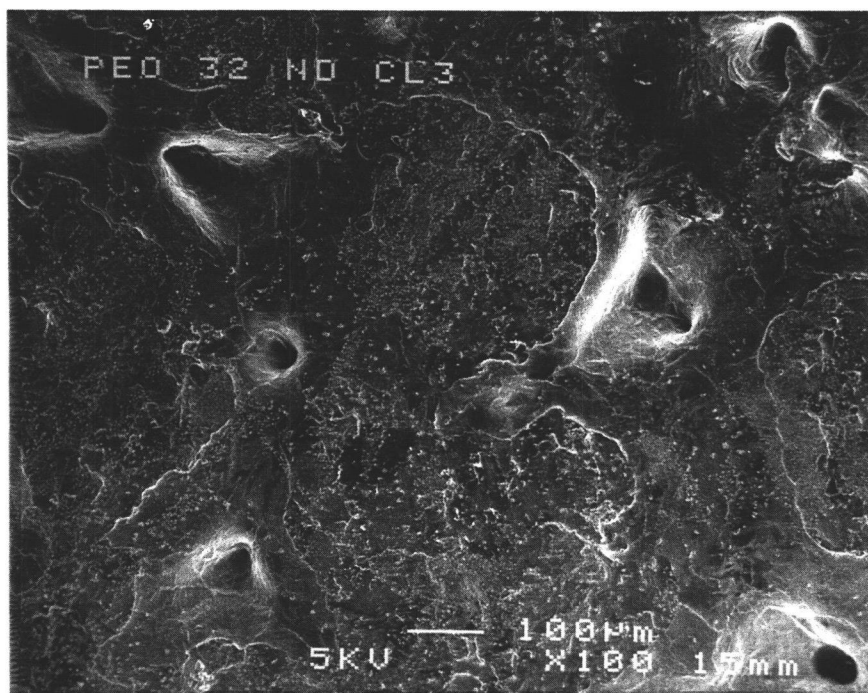
Figura 3.15 - Morfologia da composição POP₈EuBr₃ obtida, à temperatura ambiente, em microscopia electrónica.

3.3.3 O sistema POE-Nd³⁺

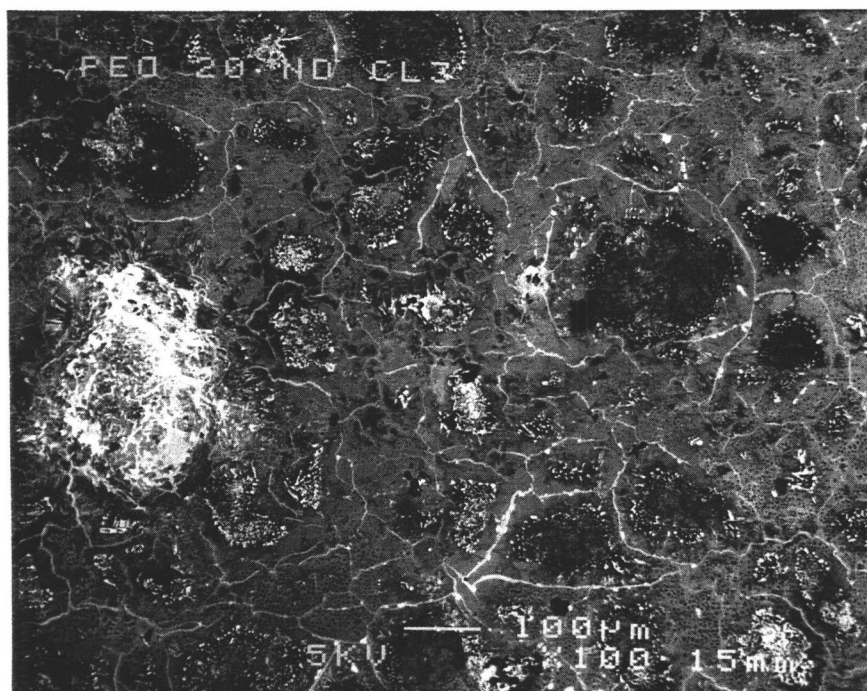
As figuras 3.16 mostram a morfologia típica dos filmes POE₄₀NdCl₃, POE₃₂NdCl₃ e POE₂₀NdCl₃, observada, à temperatura ambiente, em microscopia electrónica. A exemplo do observado no sistema POE_nEuBr₃, a morfologia da composição com menor concentração de sal (n=40) apresenta um conjunto de esferulites bem definidas e com regiões bastante brilhantes, formando o mosaico de cruces de Malta característico de electrólitos de POE com baixas concentrações de sal, figura 3.16 (a). A amostra n=32 apresenta estruturas esferulíticas mais pequenas, de matriz esbranquiçada e rodeadas de zonas mais escuras (amorfas) ao longo das suas fronteiras de grão, figura 3.16 (b). No caso das amostras n=20, figura 3.16 (c), n=16 e n=3, observa-se que as esferulites são menores do que nos dois casos anteriores, sendo entremeadas por regiões mais escuras regularmente distribuídas na matriz amorfa. Na composição com maior quantidade de sal (n=3), estas regiões granulares são de maiores dimensões, distinguindo-se inequivocamente no seio da matriz cristalina.



a



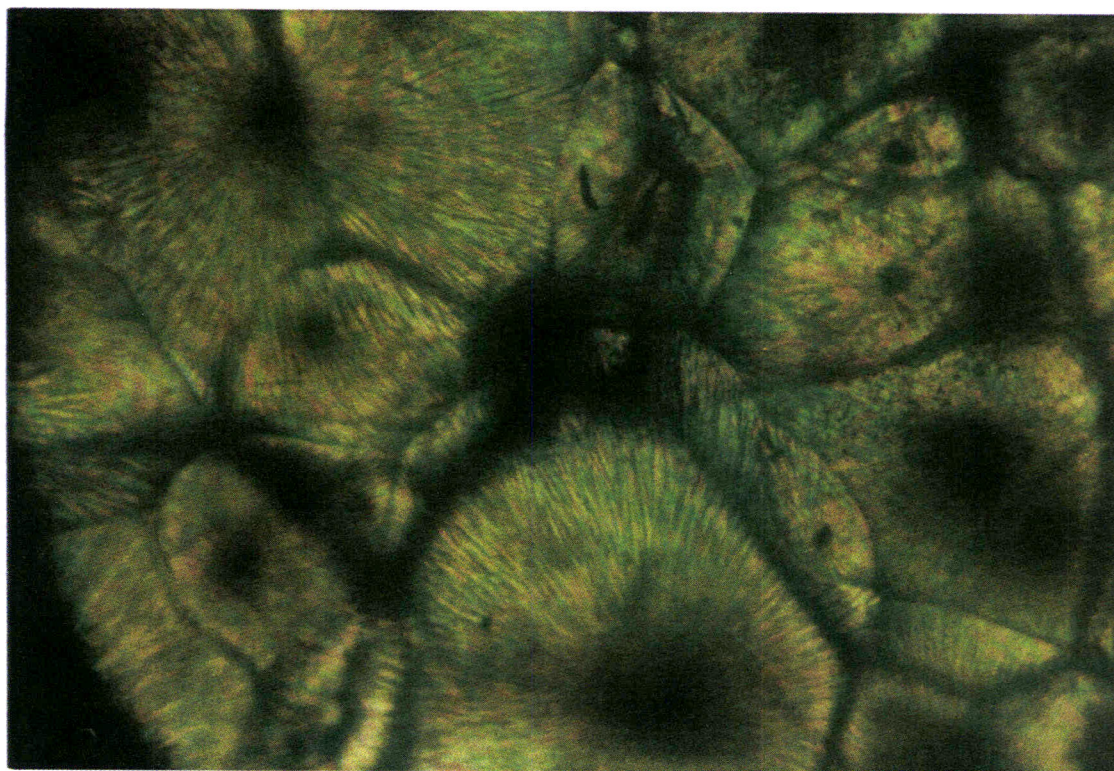
b



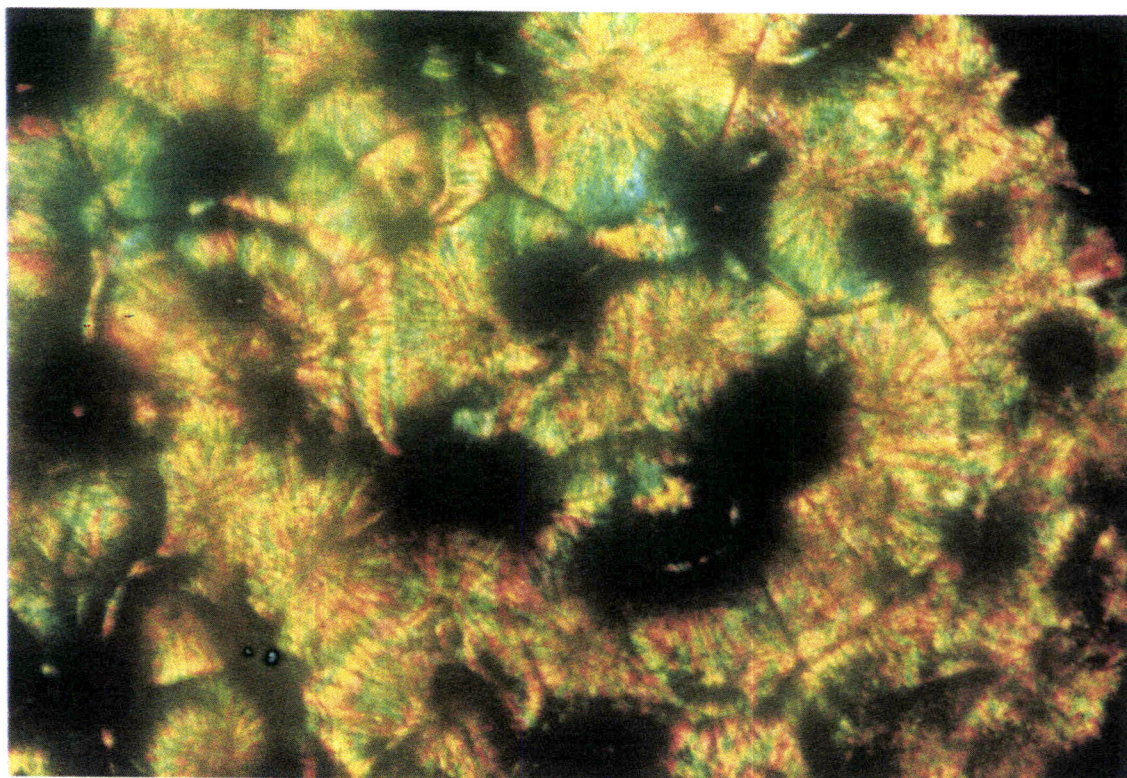
c

Figura 3.16 - Morfologia observada, à temperatura ambiente, em microscopia electrónica para os electrólitos $\text{POE}_{40}\text{NdCl}_3$ (a), $\text{POE}_{32}\text{NdCl}_3$ (b) e $\text{POE}_{20}\text{NdCl}_3$ (c).

Na figura 3.17 mostra-se, como exemplo, a morfologia observada em microscopia óptica de luz polarizada para a composição $\text{POE}_{40}\text{NdCl}_3$ à temperatura ambiente. A exemplo do observado para os electrólitos de európio, esta morfologia é caracterizada pelo mosaico de cruces de Malta de diferentes matizes característico de electrólitos de POE com baixas concentrações de sal. À medida que se eleva a temperatura, observa-se, na região dos 323-343 K, uma mudança intensa no brilho da matriz esferulítica, figura 3.17 (b) que, conforme indicado nos termogramas destas amostras (figura 3.18), está associada à sua fusão. A temperatura a que corresponde este pico endotérmico é apresentada na tabela 3.2.



a



b

Figura 3.17 - Morfologia da amostra $\text{POE}_{40}\text{NdCl}_3$ obtida por microscopia óptica de luz polarizada (100 X) à temperatura ambiente (a) e a 394 K (b).

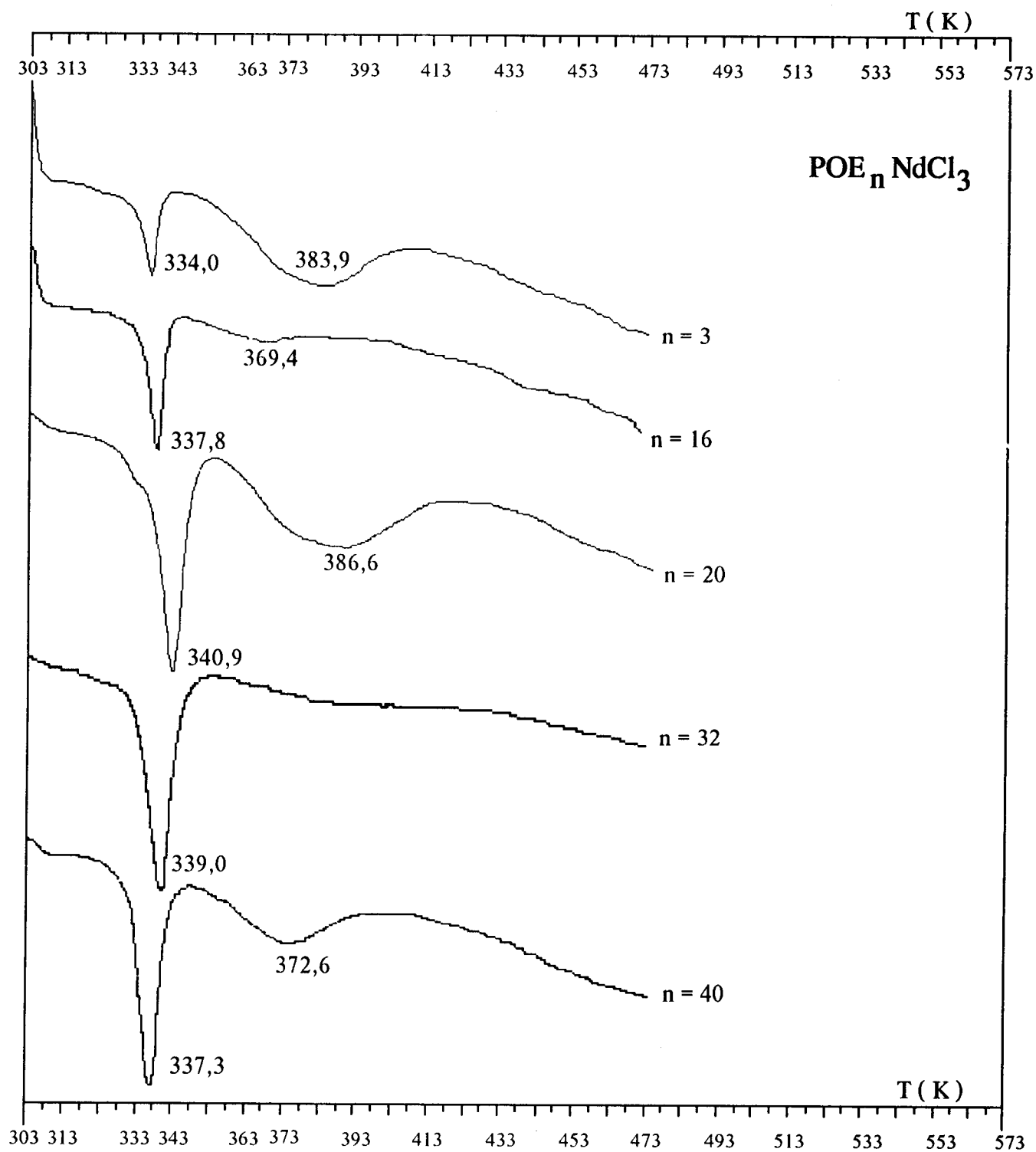


Figura 3.18 - Curvas de DSC dos eletrólitos POE_nNdCl₃ (n=3,16,20,32,40).

Tabela 3.2 - Resultados de DSC (em K) para o sistema $\text{POE}_n\text{NdCl}_3$, $n=3,16,20,32,40$.

	T_f	T_{ombro}
$\text{POE}_3\text{NdCl}_3$	334,0	383,9
$\text{POE}_{16}\text{NdCl}_3$	337,8	369,4
$\text{POE}_{20}\text{NdCl}_3$	340,9	386,6
$\text{POE}_{32}\text{NdCl}_3$	339,0	-
$\text{POE}_{40}\text{NdCl}_3$	337,3	372,6

O facto destes valores serem muito próximos da temperatura de fusão do POE indica que estas esferulites são constituídas maioritariamente por poli(óxido de etileno), o que concorda inteiramente com as observações da microscopia. A exemplo do observado no sistema POE-Eu^{3+} , verificamos que nestes electrólitos a intensidade deste pico endotérmico decresce com o aumento da concentração de cloreto de neodímio para valores de n tais que $n \leq 16$. Esta diminuição é interpretada como resultado do NdCl_3 amorfizar as esferulites cristalinas do POE. Para temperaturas em torno dos 373 K, observa-se o aparecimento de um ombro endotérmico provavelmente associado, como já referimos, à desidratação dos electrólitos. A amostra com menor quantidade de sal ($n=40$), é, acima dos 373 K, uma solução homogénea, registando-se, para temperaturas da ordem dos 443-453 K, a transição para um estado quase-líquido. No caso das composições com maior concentração de sal ($n=3,16$), observa-se distintamente uma fusão gradual de material amorfo com a subida da temperatura. A morfologia destes electrólitos apresenta regiões granulares escuras dispersas na matriz que fundem gradualmente entre 423 e 463 K. Estas observações são consistentes com o ombro

endotérmico que surge nos termogramas da figura 3.18 e correspondem, possivelmente, a um processo de dissolução gradual na fase amorfa dos electrólitos de complexos POE-sal ricos em cloreto de neodímio que, no entanto, e contrariamente ao observado para os electrólitos de Eu^{3+} , não possuem uma estequiometria definida.

No ciclo de arrefecimento dos filmes, observou-se, como no caso dos electrólitos de európio, um aumento do número de esferulites e da sua cristalinidade, sendo, no segundo ciclo de aquecimento, a temperatura de fusão desta fase esferulítica aproximadamente igual à observada no primeiro ciclo o que é consistente com o facto de, para estes electrólitos, não se observar qualquer fase eutética POE/POE- NdCl_3 .

Comparando os resultados observados para este sistema com os obtidos para os electrólitos baseados em európio, verificamos que, para composições entre $20 \leq n \leq 40$, existe uma grande similaridade na sua morfologia, estabilidade térmica e microestrutura. No entanto, para concentrações elevadas de sal $3 \leq n \leq 16$, enquanto que os electrólitos baseados em európio apresentam um complexo POE- Eu^{3+} vítreo, transparente e com uma estequiometria definida, a morfologia dos electrólitos de Nd^{3+} não difere muito da observada para amostras com menor concentrações de sal, não apresentando, portanto, quaisquer traços de uma fase cristalina polímero-sal de estequiometria definida. Os electrólitos baseados em Nd^{3+} apresentam, assim, uma estrutura global que é praticamente independente da concentração de NdCl_3 , não variando significativamente com o aumento desta concentração em cerca de uma ordem de grandeza. Por outro lado, observa-se que os filmes com neodímio possuem uma maior cristalinidade, como o atesta o facto do pico endotérmico correspondente à fusão das esferulites tipo POE ser mais intenso e ocorrer a uma temperatura mais próxima da correspondente à fusão da sua fase cristalina. Este facto sugere uma menor interacção polímero-catião no caso dos electrólitos de neodímio, o que está de acordo com a ausência de uma fase cristalina estequiométrica POE- Nd^{3+} para elevadas concentrações de sal.

O comportamento térmico e morfológico das diversas composições dos electrólitos POE-EuBr₃ e POE-NdCl₃ foi re-analisado, em média, cerca de um ano depois, tendo-se verificado, como única diferença digna de registo, um aumento do grau de cristalinidade dos filmes, como consequência do facto destes electrólitos terem uma cinética de cristalização lenta [40,43].

Neste trabalho, a medição das propriedades de transporte visava principalmente a obtenção de informação estrutural adicional à conseguida pelas restantes técnicas anteriormente referidas. Os resultados obtidos concordam, em geral, com os referidos na secção 2.6 para os catiões trivalentes. Assim, na gama de composições investigadas, registámos valores de condutividade iónica da ordem dos 10⁻⁹-10⁻¹⁰ S/cm, à temperatura ambiente, e da ordem dos 10⁻⁶-10⁻⁵, para temperaturas em torno dos 353-363 K. No caso dos electrólitos de európio observámos, de acordo com o referido na secção 2.6, que para electrólitos de elevada concentração de sal ($n \leq 8$) ocorre uma diminuição nos valores de condutividade iónica, como consequência da formação, nesta gama de composições, de um complexo estequiométrico cristalino POE-Eu³⁺.

3.5 Conclusões

A análise da morfologia, da estabilidade térmica e da microestrutura das várias composições dos sistemas POE-EuBr₃ e POE-NdCl₃, recorrendo a resultados de DSC, de microscopia óptica e electrónica e de difracção de raios-X, permitiu concluir que:

1. Para as amostras com menor concentração de sal, $20 \leq n \leq 80$, a morfologia destes sistemas é similar consistindo, à temperatura ambiente, de uma mistura de regiões esferulíticas cristalinas entremeadas por soluções amorfas dos sais no polímero. Estas estruturas esferulíticas bem definidas formam um mosaico de cruces de Malta de diferentes matizes, característico de electrólitos com grandes concentrações de POE, e fundem a uma temperatura próxima da temperatura de fusão da fase cristalina do polímero, o que indica que são constituídas maioritariamente por esta fase. Estas esferulites são maiores para os electrólitos de neodímio do que para os de európio, o que sugere que a quantidade de NdCl₃ dissolvida nas suas zonas amorfas é menor do que a de EuBr₃.

2. Para as amostras com maior concentração de sal, $n \leq 16$, a morfologia e a estabilidade térmica dos electrólitos de Eu³⁺ é, no entanto, substancialmente diferente da observada para os electrólitos de neodímio. Assim, enquanto que estes últimos são caracterizados por uma morfologia que é praticamente independente da concentração de NdCl₃, nos electrólitos de európio observam-se mudanças radicais com o aumento da concentração do sal.

3. Para os electrólitos contendo brometo de európio, as amostras com composições entre 7 e 16, apresentam, à temperatura ambiente, duas fases cristalinas diferentes. Os termogramas destas amostras indicam que, para além do pico endotérmico associado à fusão da fase cristalina do polímero, ocorre, entre os 313-333 K, a fusão de

uma outra fase cristalina provavelmente associada a um eutético POE/POE-sal. Esta fase eutética é confirmada pelo facto do primeiro pico endotérmico surgir a uma menor temperatura no segundo ciclo de aquecimento. A composição eutética corresponde, aproximadamente, a um valor de n entre 8 e 11. Para concentrações entre $n=5$ e $n=3$, observa-se, distintamente, um complexo POE-Eu³⁺ de estequiometria 3:1 e com propriedades pouco usuais: é vítreo, frágil, transparente e sem quaisquer indícios de água coordenada. Começa a decompor-se a uma temperatura aproximadamente igual a 413 K, ficando líquido e entrando em ebulição entre esta temperatura e 463 K o que justifica a série de picos endotérmicos irregulares observados nos termogramas nesta gama de temperaturas.

4. Os termogramas destes dois sistemas mostram, em geral, uma banda larga endotérmica, entre a temperatura de fusão da fase cristalina do polímero e a temperatura de decomposição do electrólito (523-533 K). Esta banda larga está associada a um processo de fusão e dissolução gradual de complexos ricos em sal na fase amorfa do electrólito. Para amostras com menor concentração de sal, $n \geq 40$, a transição para um estado quase-líquido dá-se em torno dos 413 K para o sistema POE-Eu³⁺ e em torno dos 443 K para o sistema POE-Nd³⁺. Contudo, para filmes com maior concentração de sal, $7 < n < 16$, subsistem estruturas cuja temperatura de fusão é superior, o que é uma forte indicação da existência de complexos POE-sal ricos em sal e com um ponto de fusão elevado. No caso dos electrólitos baseados em Nd³⁺ estes complexos não apresentam, no entanto, uma estequiometria definida, o que sugere que a interacção polímero-catião é, para estes electrólitos, menor do que a observada para os electrólitos de európio.

5. Na gama de composições investigadas, observou-se, em ambos os sistemas, um escurecimento gradual dos filmes para temperaturas entre os 363 e os 373 K,

correspondente a um ombro endotérmico nos termogramas. Este facto deve ser devido à presença de água nos electrólitos como resultado do elevado carácter higroscópico dos lantanídeos.

6. Os valores de condutividade iónica observados para estes sistemas são da ordem dos 10^{-9} - 10^{-10} S/cm à temperatura ambiente, e valores da ordem dos 10^{-6} - 10^{-5} para temperaturas em torno dos 353-363 K. Nos electrólitos baseados em európio observa-se uma diminuição nestes valores para concentrações tais que $n \leq 8$ em virtude da formação, nesta gama de concentrações de sal, de um complexo cristalino POE-EuBr₃.

CAPÍTULO 4

"LUMINESCÊNCIA"

4.1 Introdução

4.1.1 Estrutura electrónica e níveis de energia dos lantanídeos

4.1.2 As transições intra- $4f^N$

4.2 Procedimento experimental

4.3 Electrólitos baseados em Eu^{3+}

4.3.1 Espectros de excitação

4.3.2 Espectros de emissão

4.4 Excitação e emissão de electrólitos baseados em Nd^{3+}

4.5 Conclusões

4.1 Introdução

A luminescência de matrizes poliméricas incorporando catiões de terras raras tem sido alvo de pouquíssima atenção na área dos polímeros condutores iônicos, estando referenciados, para além dos trabalhos que constituem o núcleo desta tese [49-56], apenas um artigo envolvendo o Eu^{3+} ($\text{POE}_{8,16}\text{EuBr}_3$) [43] e uma comunicação sobre o Er^{3+} ($\text{POE}_{20}\text{ErF}_3$) [57]. No entanto, e apesar do pouco trabalho desenvolvido, os resultados já obtidos mostram que estes electrólitos poliméricos são fortemente luminescentes entre os 13 e os 310 K, o que, em princípio, alargará o campo de aplicações tecnológicas destes materiais aos domínios óptico e electro-óptico, tornando-os, também nestas áreas, materiais com potencialidades tecnológicas muito promissoras. Por outro lado, as características desta luminescência permitem, nomeadamente no caso do Eu^{3+} , correlacionar, a exemplo do efectuado nos últimos quarenta anos em variadíssimos meios, cristalinos e vítreos, estas propriedades ópticas com as características locais de coordenação Eu^{3+} -ligantes; características essas que, não só são praticamente desconhecidas nos electrólitos poliméricos modificados por catiões trivalentes, como, devido à complexidade estrutural destes materiais, são difíceis de conhecer recorrendo a outras técnicas. Este capítulo centrar-se-á na descrição das propriedades de emissão óptica dos electrólitos poliméricos baseados em Eu^{3+} e Nd^{3+} , indicados anteriormente. A ligação, a ponte, entre estas propriedades e a coordenação local do ião na matriz, constitui *per se* uma questão independente e será abordada, particularmente no caso dos electrólitos de európio, nos capítulos 6 e 7.

4.1.1 Estrutura electrónica e níveis de energia dos lantanídeos

Os elementos químicos conhecidos por terras raras dividem-se usualmente em dois grupos: os lantanídeos e os actinídeos. No caso particular dos lantanídeos não ionizados, a sua configuração electrónica corresponde à distribuição electrónica característica do xénon ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) associada a mais dois ou três electrões distribuídos, respectivamente, pelas orbitais $6s$ e $5d6s$ e ao preenchimento progressivo (com o aumento do número atómico Z) da orbital $4f$. À excepção do lutécio, os dois primeiros estados de ionização dos lantanídeos, resultam da remoção dos dois electrões da orbital $6s$. O terceiro estado de ionização, que é o estado de valência mais vulgar destes elementos, é caracterizado, exceptuando os casos do lutécio, cério e gadolínio, pela remoção dos dois electrões da orbital $6s$ e de um electrão da orbital $4f$. Esta estrutura electrónica origina assim, que as transições observadas nos espectros de emissão e excitação dos lantanídeos triplamente ionizados ocorram maioritariamente no interior da configuração $4f^N$, onde N representa o número de electrões (3 no caso do Nd^{3+} e 6 no caso do Eu^{3+}).

Os primeiros espectros de emissão e de excitação de compostos baseados em lantanídeos triplamente ionizados foram observados por Becquerel em 1908 [127]. A baixas temperaturas, estes espectros são caracterizados por uma série de riscas estreitas e bem definidas, comparáveis às observadas para átomos e moléculas livres, que resultam do desdobramento dos níveis de energia da configuração $4f^N$, devido à acção do campo electrostático da rede envolvente. A observação de riscas com larguras da ordem dos 0,1 a 0,01 nm, ou, por vezes, até inferiores¹, indica que estes espectros são maioritariamente originados por transições entre estados quase-atómicos, o que permite o tratamento das

¹ Como é o caso, por exemplo, do observado no espectro de absorção do Pr^{3+} em LaF_3 , onde a transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ apresenta uma largura da ordem das milésimas do nanómetro [128].

interacções nestes compostos com um detalhe e com uma precisão semelhantes ao efectuado para átomos e moléculas livres. A natureza quase-atómica destes espectros reside no facto dos electrões $4f$ não serem os electrões mais exteriores da estrutura electrónica destes elementos, como se comprova pelo posicionamento dos estados da configuração $4f$ a um mínimo de 5 eV do topo da banda de valência² [129]. A existência de duas orbitais completamente preenchidas na estrutura electrónica destes elementos com maior extensão radial do que a orbital $4f$, $5s$ e $5p$, provoca uma blindagem do ião lantanídeo à acção de campos eléctricos externos, o que, conseqüentemente, origina uma fraca interacção entre estes iões e a distribuição de cargas ligantes vizinhas. Esta blindagem, é, assim, o factor responsável pelo carácter quase-atómico destes espectros, fazendo com que os desdobramentos observados em cada grupo de riscas sejam, no máximo, da ordem da centena de cm^{-1} ³, o que permite correlacionar cada um destes grupos com as riscas características do ião livre triplamente ionizado, e, conseqüentemente, tratar a interacção de campo-local como uma perturbação aos níveis de energia atómicos da orbital $4f$.

Na tabela 4.1 apresentam-se os multipletos, ou termos de energia, das configurações $4f^3$ e $4f^6$ na notação de Russell-Saunders (R-S), [44-46,130-139]. Nesta notação, o momento angular total L e o momento total de spin S (definidos, respectivamente, como a soma do momento angular orbital e do spin de cada um dos N electrões da configuração), são acoplados num momento angular total resultante J ($J=L+S, \dots, L-S$; se $L \geq S$, ou $J=|S+L|, \dots, S-L$; se $S > L$), sendo cada um dos $(2L+1)(2S+1)$ termos, ou multipletos, da configuração definido por $^{2S+1}L_J$, onde $2S+1$ representa a multiplicidade de spin.

² Qualquer configuração electrónica tem, no caso não livre, um comportamento tão mais atómico quanto mais afastado do topo da banda de valência for a sua posição.

³ Embora não pertencendo ao S.I. o cm^{-1} é a unidade comumente utilizada em espectroscopia de fotoluminescência correspondendo 1 cm^{-1} a $1,2398 \times 10^{-4}$ eV.

Tabela 4.1 - Multipletos das configurações f^3 e f^6

Configuração	Multipletos ^a	Número total de multipletos ^b
f^3	² PDFGHIKL 2 2 2 2	⁴ SDFGI 17
f^6	¹ SPDFGHIKLMNQ 4 6 4 8 4 7 3 4 2 2	³ PDFGHIKLMNO 6 5 9 7 9 6 6 3 3
	⁵ SPDFGHIKL 3 2 3 2 2	⁷ F 119

^a O número que surge abaixo de cada multiplete ou termo de energia indica o conjunto de termos idênticos caracterizados pelos mesmos valores de L e S .

^b O número total de estados de uma dada configuração com N electrões equivalentes, ou peso estatístico, é definido como o número total de combinações possíveis que podem formar-se tendo em conta os números quânticos m_ℓ e m_s e o princípio de exclusão de Pauli, isto é, $2(2\ell + 1)!/N! (2(2\ell + 1) - N)!$.

Cada um destes níveis de energia de ião livre é tratado como correspondente ao centro de gravidade (definido como a média da energia de todas as componentes de Stark desse nível) das transições observadas nestes espectros, e é descrito, como veremos em pormenor nos capítulos 6 e 7, por um Hamiltoniano que contém, fundamentalmente, o termo da repulsão Coulombiana entre os N electrões da configuração e o termo da interacção spin-órbita. Para os lantanídeos, assim como para todos os átomos de número atómico elevado, estas duas interacções possuem sensivelmente a mesma ordem de grandeza, devendo, por isso, ser consideradas em simultâneo. Este tipo de acoplamento, denominado acoplamento intermédio (ver, por exemplo, [44-46,130-135,140,141]), situa-se entre os dois acoplamentos limites da teoria atómica, o acoplamento de Russell-Saunders (R-S) [44,130-134,142], onde a interacção Coulombiana é muito superior à interacção spin-órbita e o acoplamento j-j [44-46,130-135] onde ocorre precisamente o contrário.

O termo perturbativo do potencial de interacção entre o ião e a distribuição de cargas vizinhas relaciona a energia de cada uma das componentes de Stark com o grupo pontual de simetria do ião na rede e é escrito em termos de um Hamiltoniano de campo-local que traduz a quebra de simetria dos níveis do ião livre. Como o ião livre possui simetria esférica, cada um destes $^{2S+1}L_J$ níveis de energia apresenta uma degenerescência igual a $(2J + 1)$. Numa dada rede, o campo electrostático induzido pela distribuição de cargas que rodeiam o ião desdobra cada um destes níveis de energia num conjunto de componentes de campo-local, caracterizadas pelo número quântico J_z , constituindo o conhecido efeito de Stark. A simetria esférica é, assim, destruída, e cada nível de energia J é desdobrado até um máximo de $(2J + 1)$ riscas, se J for inteiro, ou, até um máximo de $2(J + 1)/2$ riscas, se J for semi-inteiro, dependendo este número do grupo pontual de simetria do ião na rede, como se indica nas tabelas 4.2 e 4.3 [44,131,143-145]. A degenerescência residual associada a estados com J semi-inteiro, estados estes que correspondem a configurações com um número ímpar de electrões, não é removida por campos eléctricos (sendo levantada apenas por aplicação de um campo magnético externo ou por interacções com iões paramagnéticos), e pode explicar-se pelo teorema da degenerescência de Kramers [146-148].

Tabela 4.2 - Desdobramentos observados em cada um dos níveis J (J inteiro) para os 32 grupos pontuais de simetria^(a).

Sistema Cristalográfico	J						
	0	1	2	3	4	5	6
Cúbico	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal e Trigonal	1	2	3	5	6	7	9
Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10
Triclínico, Monoclínico e Ortorrômbico	1	3	5	7	9	11	13

Tabela 4.3 - Desdobramentos observados em cada um dos níveis J (J semi-inteiro) para os 32 grupos pontuais de simetria^(a).

Sistema Cristalográfico	J						
	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2
Cúbico	1	1	2	3	3	4	5
Todas as outras simetrias	1	2	3	4	5	6	7

^(a) **Sistema Cúbico:** O_h , O , T_d , T_h e T ; **Sistema Hexagonal:** D_{6h} , D_6 , C_{6v} , C_{6h} , C_6 , D_{3h} e C_{3h} ; **Sistema Tetragonal:** D_{4h} , D_4 , C_{4v} , C_{4h} , C_4 , D_{2d} e S_4 ; **Sistema Trigonal:** D_{3d} , D_3 , C_{3v} , S_6 e C_3 ; **Sistema Ortorrômbico:** D_{2h} , D_2 e C_{2v} ; **Sistema Monoclínico:** C_{2h} , C_2 e C_s (ou C_{1h}) e **Sistema Triclínico:** S_2 (ou C_i) e C_1 .

É curioso notar que, destas tabelas, especialmente da referente a sistemas com J inteiro, se verifica que o número de componentes desdobradas aumenta com a diminuição do grau de simetria das vizinhanças do ião. Podemos entender esta variação

atendendo a que o Hamiltoniano que descreve os níveis de energia do ião livre comuta com todos os operadores de simetria (ou geradores) associados a estes grupos pontuais e, portanto, estes níveis de energia são totalmente degenerados. Com a diminuição da simetria da distribuição de cargas, diminui o seu correspondente número de geradores, de modo que, alguns dos geradores da simetria esférica deixam de comutar com o Hamiltoniano que representa esta nova distribuição, o que origina o levantamento da degenerescência dos níveis de ião livre. Qualitativamente, podemos afirmar que, com a diminuição do grau de simetria das vizinhanças do ião, diminui o número de "direcções de intervenção" equivalentes, e o resultado da interacção entre a distribuição de cargas e os níveis de energia de ião livre deixa de ser independente dessa "direcção de intervenção".

4.1.2 As transições intra- $4f^N$

As transições observadas nos espectros de compostos sólidos contendo iões lantanídeos triplamente ionizados correspondem, como vimos, a transições entre os diversos estados da configuração $4f^N$, e, embora em certos casos ocorram transições dipolares-magnéticas (DM) são predominantemente de natureza dipolar-eléctrica (DE). Como as transições tipo dipólo-eléctrico só podem ocorrer se os estados envolvidos tiverem paridades opostas (regra de selecção de Laporte) elas são estritamente proibidas entre estados da mesma configuração⁴, o que constituiu, até ao trabalho de Van Vleck de 1937 [149], uma das questões mais controversas da luminescência destes elementos. Vejamos, em pormenor, esta questão. A probabilidade de ocorrer uma transição dipolar-

⁴ A paridade de um estado de uma dada configuração electrónica é inteiramente determinada pelo valor do número quântico ℓ associado a essa configuração. A paridade do estado, no caso de um sistemas de N partículas equivalentes e não-interactivas, é par, se a soma dos momentos angulares ℓ das partículas for par, e ímpar, se essa soma for ímpar (ver, por exemplo, p. 19 da referência [135]).

eléctrica entre dois estados A e B é proporcional ao quadrado dos elementos de matriz do operador dipólo-eléctrico \vec{P} entre esses estados. As componentes deste operador, como as de qualquer outro vector polar, trocam de sinal segundo uma transformação de inversão, e, portanto, o operador dipólo-eléctrico possui paridade ímpar (ver, por exemplo, [44,45,130-135,150-155]). Como o produto de duas funções tem paridade par, se as duas funções tiverem a mesma paridade, ou paridade ímpar, se tiverem paridade oposta, e como o integral de uma função ímpar estendido a todo o espaço é nulo, então, os elementos de matriz associados à probabilidade de ocorrerem transições dipolares-eléctricas entre quaisquer dois estados A e B só não são nulos, se esses estados tiverem paridades opostas. Nesse caso, como foi proposto por Van Vleck [149], as transições dipolares-eléctricas só são observadas no seio da configuração $4f^N$, na medida em que os estados desta configuração possuem contribuições de estados de outras configurações com paridade oposta à dos estados da configuração $4f^N$ (particularmente da configuração $4f^{N-1} 5d$). Esta mistura de estados de paridade oposta é provocada pela acção de duas interacções de paridade ímpar: uma devida à interacção ião-ligantes vizinhos e outra relacionada com as vibrações da rede. No capítulo 7 abordaremos com mais detalhe este mecanismo de paridade ímpar, responsável por esta mistura de estados e, conseqüentemente, pela observação de transições dipolares-eléctricas.

As regras de selecção destas transições nestes sistemas diferem, obviamente, das aplicáveis ao ião livre sendo, essencialmente, governadas pela interacção do campo-local e tais que $\Delta J \leq 2\ell \leq 6$, ou, se o momento angular total do estado inicial da transição for nulo, $\Delta J = 2, 4, 6$ [44,45,130-135,150-163]. No que se refere às transições dipolares-magnéticas, elas podem ocorrer no seio de uma dada configuração, na medida em que o operador dipólo-magnético tem paridade par [44,45,130-135,150-155], verificando-se que $\Delta J = 0, \pm 1$ com $0 \leftrightarrow 0$ proibido, [44,45,130-135,150-163]. Em ambos os casos, as regras de selecção aplicáveis ao ião livre para os números quânticos L e S quebram-se na

presença do campo-local, visto que as funções de onda de cada estado deixam de ser de Russel-Saunders para passarem a funções de onda de acoplamento intermédio. Cada estado SLJ possui contribuições de todos os estados da mesma configuração com o mesmo valor de J e cuja diferença na multiplicidade de spin seja de ± 1 , como resultado da interacção spin-órbita ser da mesma ordem de grandeza da interacção electrostática.

4.2 Procedimento experimental

Os espectros de luminescência dos electrólitos poliméricos contendo Eu^{3+} e Nd^{3+} foram obtidos, nos modos de excitação e de emissão, com uma resolução de 0,05 nm, no intervalo de temperaturas entre 12-13 K e a temperatura ambiente. Esta variação de temperatura foi obtida utilizando um criostato de ciclo fechado de arrefecimento a Hélio, APD Cryogenics - HC2. Um controlador APD-E 3700 acoplado a um termopar de Cromel-Ouro (0,07% de Ferro) e a uma resistência de aquecimento instalada na ponta fria do criostato, permite a regulação da temperatura, com uma precisão de 0,1 K, no intervalo acima indicado. Um sistema de bombas de vácuo (difusora e rotativa) da *Edwards* foi utilizado para produzir valores de vácuo no criostato da ordem dos 10^{-5} - 10^{-6} Torr.

Como meio de excitação utilizou-se uma lâmpada de arco de xénon de 1000 W, com fonte de tensão KRATOS modelo LH151N/1S. A luminescência foi registada utilizando um monocromador 0,25 m KRATOS GM-252 e um espectrómetro 1m 1704 SPEX Czerny-Turner acoplado a um fotomultiplicador RCA C31034. O monocromador possui uma rede de difracção de 1180 estrias/mm com uma dispersão recíproca linear, em primeira ordem, de 0,33 nm/mm a 240 nm e opera entre os 180 a 800 nm. O espectrómetro contém uma rede de 1200 estrias/mm com uma dispersão recíproca linear, em primeira ordem, de 0,8 nm/mm a 500 nm e opera na zona dos 175 a 900 nm.

A resposta espectral do fotomultiplicador é praticamente constante entre os 200 e os 930 nm. A montagem experimental usada é representada esquematicamente na figura 4.1. No modo de excitação, a amostra foi varrida num dado intervalo de comprimentos de onda e a sua emissão detectada a um comprimento de onda fixo (que corresponde geralmente à transição mais intensa no modo de emissão), enquanto que, pelo contrário, no modo de emissão, o comprimento de onda de excitação foi fixo (geralmente corresponde ao comprimento de onda da transição mais intensa no modo de excitação) e a emissão observada num dado intervalo de comprimentos de onda [164-166]. Os espectros de emissão e excitação não foram, em geral, corrigidos relativamente à dependência espectral do equipamento utilizado. No entanto, na gama de comprimentos de onda que utilizámos, os resultados obtidos são praticamente independentes das curvas de resposta da lâmpada de Xe, do monocromador e do fotomultiplicador.

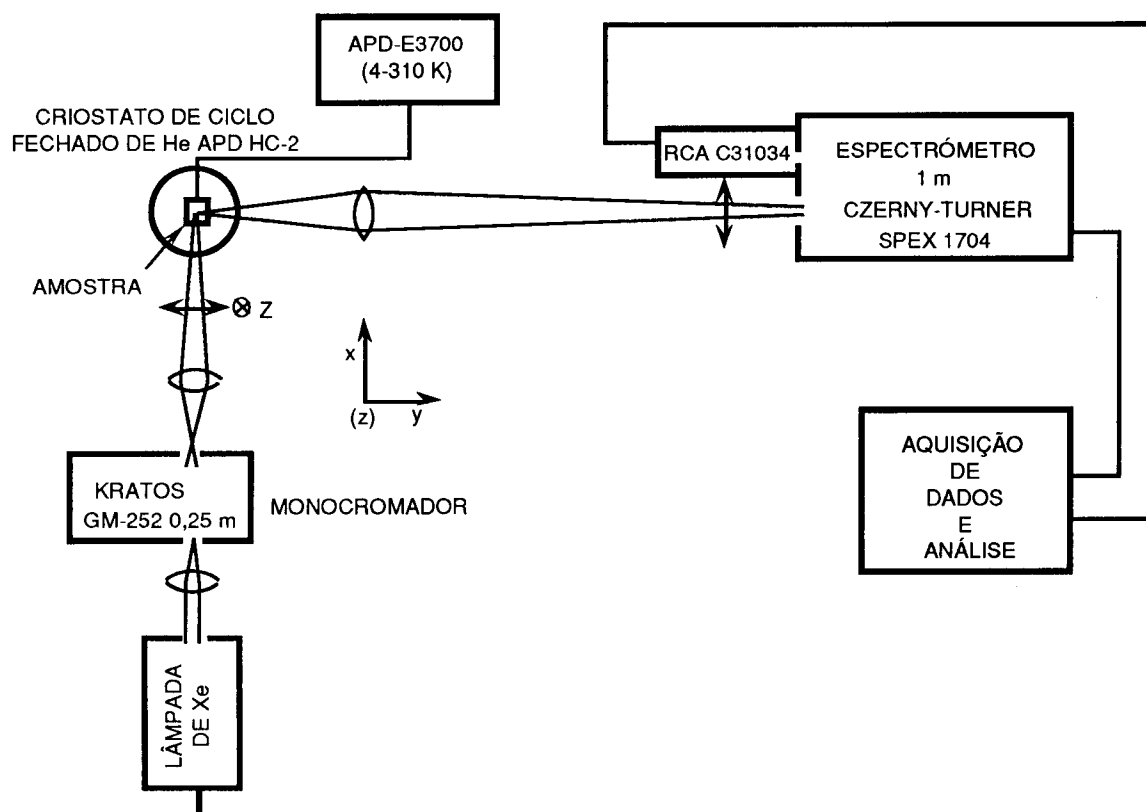


Figura 4.1 - Representação esquemática da montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros de emissão/excitação.

A coordenação de moléculas de água - ou de qualquer outra molécula que contenha o grupo O-H - aos iões lantanídeos provoca, devido ao aumento das transições não-radiativas (ver, por exemplo, [47,163]), uma diminuição drástica da eficiência de emissão destes elementos. A eficiência destes processos não-radiativos depende do hiato de energia entre os níveis do ião e os estados vibracionais das cargas ligantes vizinhas [47,167-169] e é, na presença do grupo O-H, extremamente favorecida, devido ao forte acoplamento entre os níveis electrónicos destes iões e os osciladores vibracionais deste grupo [170,171]. Como este facto pode mascarar completamente a emissão destes elementos, todos os espectros foram, em geral, obtidos após os filmes permanecerem em alto vácuo (10^{-5} - 10^{-6} torr) durante cerca de seis a oito horas, a fim de assegurar que a humidade eventualmente adsorvida pelos filmes, após a sua preparação, interfere o mínimo possível com a sua emissão. Na figura 4.2, mostramos, como exemplo típico, a variação da emissão de um electrólito de európio, que foi deixado previamente ao ar durante cerca de 24 h, com o tempo em que ele permaneceu em alto vácuo. Como se pode verificar, a eficiência da sua emissão é fortemente modificada pela água adsorvida, embora, após várias horas de alto vácuo, se observe um aumento substancial desta eficiência como consequência da evaporação desta água adsorvida.

As experiências de polarização foram efectuadas no modo de emissão a 13 K, com a luz de excitação verticalmente polarizada (direcção \vec{z}) e focada ao longo da direcção (direcção \vec{x}) normal ao plano dos electrólitos (figura 4.1). Recorrendo a um segundo polarizador, a emissão das amostras, perpendicular à direcção \vec{x} , foi registada para duas orientações normais, uma cujo campo eléctrico de emissão é paralelo à direcção \vec{z} e outra tendo este campo perpendicular ao plano xy.

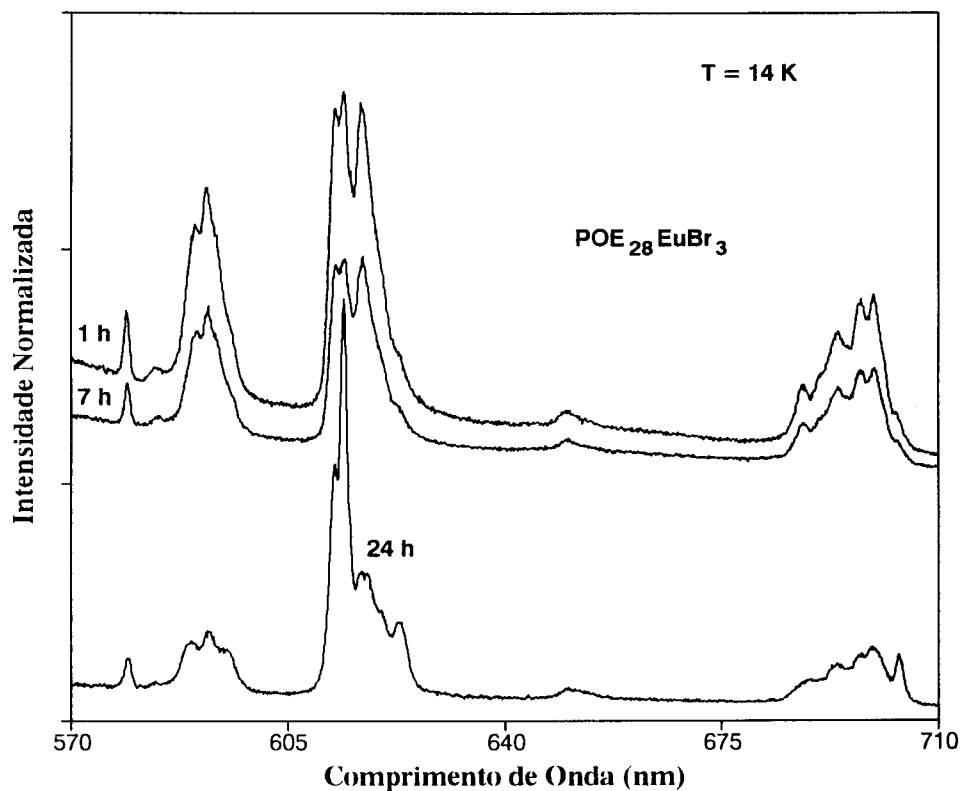


Figura 4.2 - Variação da emissão do electrólito $\text{POE}_{28}\text{EuBr}_3$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 395 \text{ nm}$) com o tempo de exposição ao alto vácuo.

4.3 Electrólitos baseados em Eu^{3+}

4.3.1 Espectros de excitação

O espectro de excitação, a baixas temperaturas, dos electrólitos poliméricos baseados em európio mostra, tipicamente, uma banda larga e extensa entre 360 e 430 nm e uma série de picos estreitos e bem definidos entre os 450 e os 600 nm. A figura 4.3 mostra, como caso típico, o espectro de excitação a 14 K, para os electrólitos $\text{POE}_{32}\text{EuBr}_3$ e $\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$ ($\lambda_{\text{emiss.}} = 614 \text{ nm}$).

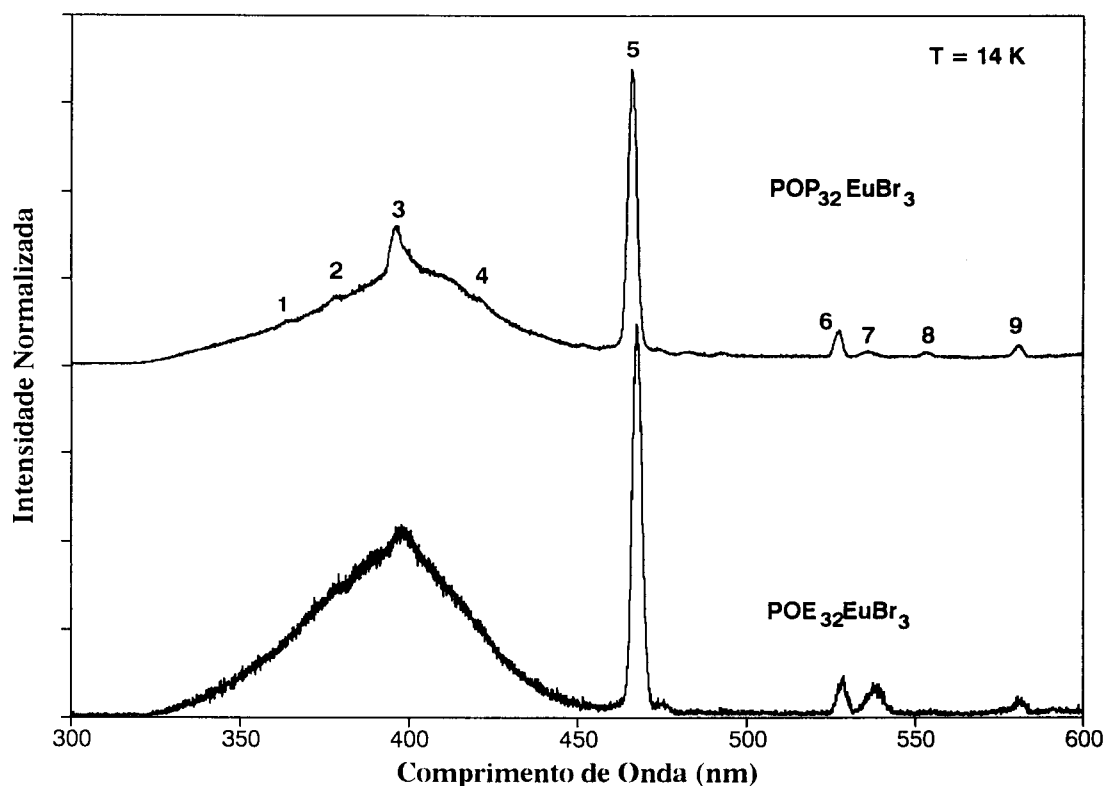


Figura 4.3 - Espectros de excitação, a 14 K, dos eletrólitos $\text{POE}_{32}\text{EuBr}_3$ e $\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$ ($\lambda_{\text{emiss.}} = 614 \text{ nm}$). (1),(4),(5),(6),(9): ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{4,3,2,1,0}$; (2): ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{G}_J$; (3): ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$; (7),(8): ${}^7\text{F}_{1,2} \rightarrow {}^5\text{D}_1$. Os espectros estão normalizados relativamente ao fluxo de fótons da fonte de excitação.

A banda larga e extensa é, provavelmente, consequência da sobreposição de processos envolvendo transferência de carga entre o Eu^{3+} e os ligantes com transições intra- $4f$ entre o estado fundamental do ião Eu^{3+} , ${}^7\text{F}_0$, e alguns dos seus estados excitados, nomeadamente, ${}^5\text{D}_{3,4}$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{G}_J$. Estes processos de transferência de carga entre orbitais pertencentes maioritariamente aos ligantes e orbitais essencialmente ligados à configuração $4f$ foram sugeridos pela primeira vez por Jörgensen [172,173] e denominados estados de transferência de carga ião-ligantes (*ETC*). A sua energia varia com o tipo de ligantes, situando-se, em sistemas envolvendo európio e onde os ligantes são maioritariamente átomos de oxigénio, geralmente entre os $25.000\text{-}45.500 \text{ cm}^{-1}$ (220-

400 nm) [174-182]. Para os electrólitos poliméricos de POE e POP, onde também ocorrem ligações $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$, verificamos que, quando comparado com este intervalo de comprimentos de onda, a banda correspondente aos *ETC* surge um pouco deslocada para regiões de menor energia, 23.529-27.548 cm^{-1} (363-425 nm). Contudo, o máximo da intensidade desta banda, aproximadamente 25.000-25.500 cm^{-1} , está de acordo com o registado para sistemas onde o bromo se encontra coordenado ao ião Eu^{3+} , 24.500 cm^{-1} para o EuBr_6^{3-} [174,183] e 26.600 cm^{-1} para o EuBr_3 [174,184]. No capítulo relacionado com a determinação dos tempos de vida de alguns dos estados excitados do Eu^{3+} (capítulo 5), discutiremos, mais detalhadamente, estes processos de transferência de carga ião-ligantes. A complexidade desta zona do espectro de excitação das amostras de POE a 13 K torna praticamente impossível a identificação explícita das transições intra- $4f^6$, embora a região correspondente à intensidade máxima desta banda corresponda seguramente à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. Apesar da sobreposição entre as transições intra- $4f^6$ e os processos de transferência de carga, à mesma temperatura, ocorrer também para as amostras de POP, dando origem igualmente a uma banda larga sensivelmente na mesma região, é possível identificar no espectro de excitação destas amostras as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{3,4}$ e ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{G}_J$ (ver figura 4.3).

Os picos estreitos e melhor definidos correspondem, nas duas matrizes poliméricas, a transições entre os níveis ${}^7\text{F}_{0,1,2}$ do septeto fundamental e os três primeiros estados do primeiro quinteto excitado ${}^5\text{D}_{2,1,0}$, ou seja, às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ (assinaladas, respectivamente, pelos números 5, 6, 7 e 9, na figura 4.3). A risca pouco intensa observada em torno dos 549 nm para os electrólitos de POP, que não se distingue na maioria dos electrólitos de POE à mesma temperatura, corresponde à transição ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (assinalada pelo número 8 na figura 4.3). A região correspondente à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ (578-582 nm) apresenta sobreposição com a transição ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, o que provoca alguma ambiguidade na identificação da energia de

cada uma destas duas transições. Os resultados dos espectros de excitação são independentes do comprimento de onda de emissão utilizado (predominantemente 614, 593 and 703 nm) e são similares para ambas as matrizes poliméricas.

A dependência das intensidades relativas das várias transições com a temperatura permite a identificação, nos electrólitos de POE e POP, de algumas das componentes de Stark dos níveis 5D_3 , 5L_6 e 5D_4 . Contudo, a sobreposição dos estados 5G_J mantém-se mesmo quando a temperatura aumenta acima dos 310 K (figura 4.4).

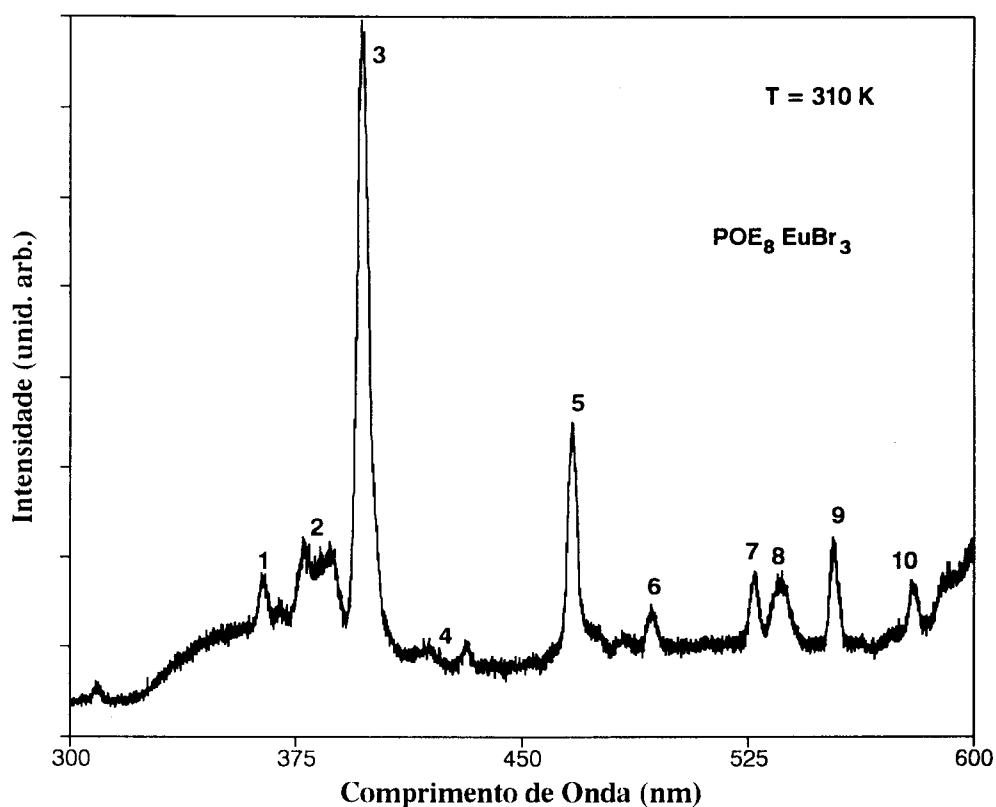


Figura 4.4 - Espectro de excitação, a 310 K, do electrólito $\text{POE}_8\text{EuBr}_3$ ($\lambda_{\text{emiss.}} = 614 \text{ nm}$).
 (1),(4),(5), (7),(10): $^7F_0 \rightarrow ^5D_{4,3,2,1,0}$; (2): $^7F_{0,1} \rightarrow ^5G_J$; (3): $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$; (6),(9): $^7F_2 \rightarrow ^5D_{2,1}$; (8): $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$.

A tabela 4.4 mostra a energia (cm^{-1}) das transições observadas para algumas das composições do sistema $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ ($n=8,24,32$) e para a amostra $\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$. Desta tabela podemos inferir que a energia de cada transição varia com o aumento da concentração de európio no electrólito, usualmente na ordem das dezenas de cm^{-1} , embora esta variação não possa ser correlacionada directamente com n . Estas variações na energia são geralmente maiores, na ordem das centenas de cm^{-1} , para a matriz de POP.

Tabela 4.4 - Energia (cm^{-1}) das transições observadas nos espectros de excitação dos electrólitos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ ($n=8,24,32$) e $\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$.

Transição POE	Energia (cm^{-1})			
	n=8	n=24	n=32	POP_{32}
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ ^b	27495	27518	27465	27525
	27420	27375	27405	27435
	27382	27315	27360	27397
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{G}_1$ ^b	27078	27064	27034	27034
	26991	26976	26969	26961
	26889	26867	26874	26853
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_1$ ^b	26497	26254	26525	26525
	26364	26164	26441	26476
	26219	26069	26399	26434
	26103	26035	26240	26385
	25900	25947	26042	26302
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ^b	25246	25478	25253	25310
	25208	25342	25170	25278
	25164	25265	25100	25107
	25094	25069	25063	24894
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ ^b	23207	23105	23068	22931
	23191	22847	22915	22862
	23170	22763	22800	22831
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ^a	21427	21529	21492	21542
	21404	21515	21404	21492
	21395	21487	21390	21478
	21349	21455	21368	21450
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ^a	18965	19048	18986	19026
	18922	18997	18927	18986
	18886	18961	18868	18957
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ^a	18695	18730	18622	18727
	18671	18706	18601	18674
	18643	18657	18543	18657
${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	18086 ^b	18116 ^b	18028 ^b	18093 ^b
	18064	18080	18008	18057
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0 / {}^7\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ^a	17253-17170	17319-17244	17247-17176	17274-17206

^a T=14 K; ^b T=300 K

4.3.2 Espectros de emissão

A emissão do Eu^{3+} nestas matrizes poliméricas é constituída por uma série de riscas estreitas e bem definidas, entre os 570 e os 710 nm, que estão associadas a transições entre os dois primeiros níveis do primeiro multipletto excitado, $^5\text{D}_{0,1}$, e os cinco primeiros do septeto fundamental, $^7\text{F}_{0-4}$. As figuras 4.5 a 4.7 mostram o espectro de emissão, a 13-14 K, de algumas das composições dos electrólitos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ ($n=3,5,8,12,24,28$). De acordo com o previsto pela teoria de Judd-Ofelt [150-153], as riscas correspondentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,4}$ apresentam-se mais bem definidas e mais intensas do que as associadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4}$.

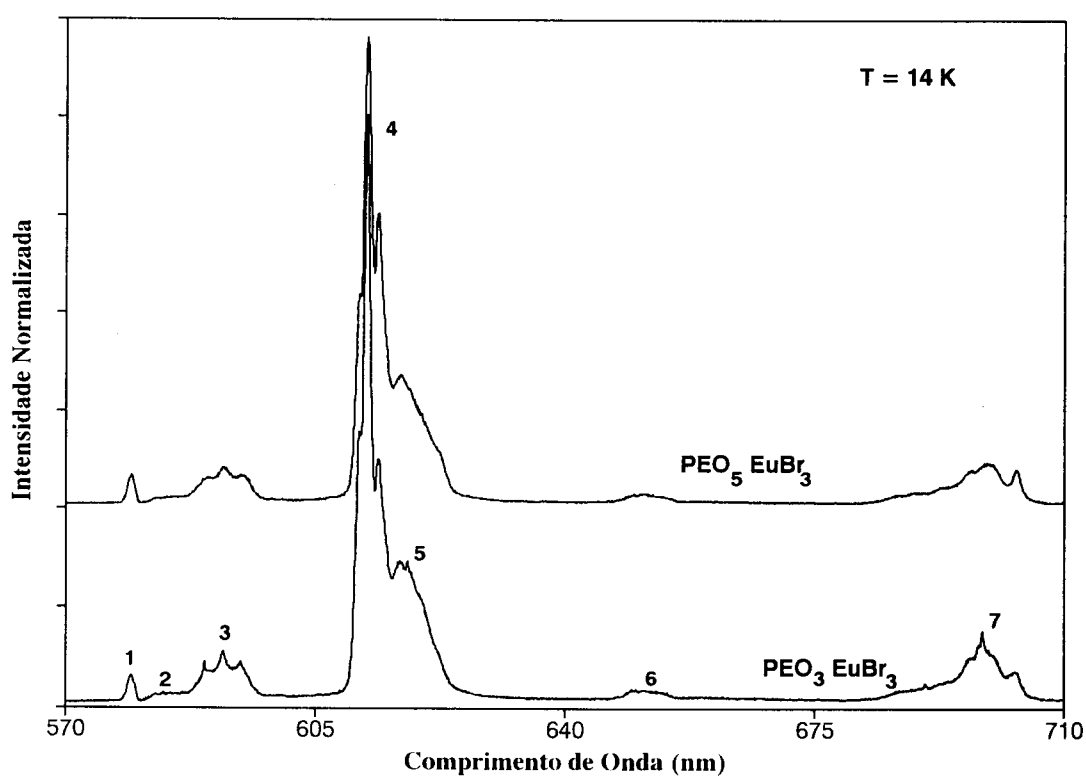


Figura 4.5 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc.}} = 475\text{ nm}$), a 14 K, das amostras $\text{PEO}_3\text{EuBr}_3$ e $\text{PEO}_5\text{EuBr}_3$. (1),(3),(4),(6),(7): $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$; (2),(5): $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4}$.

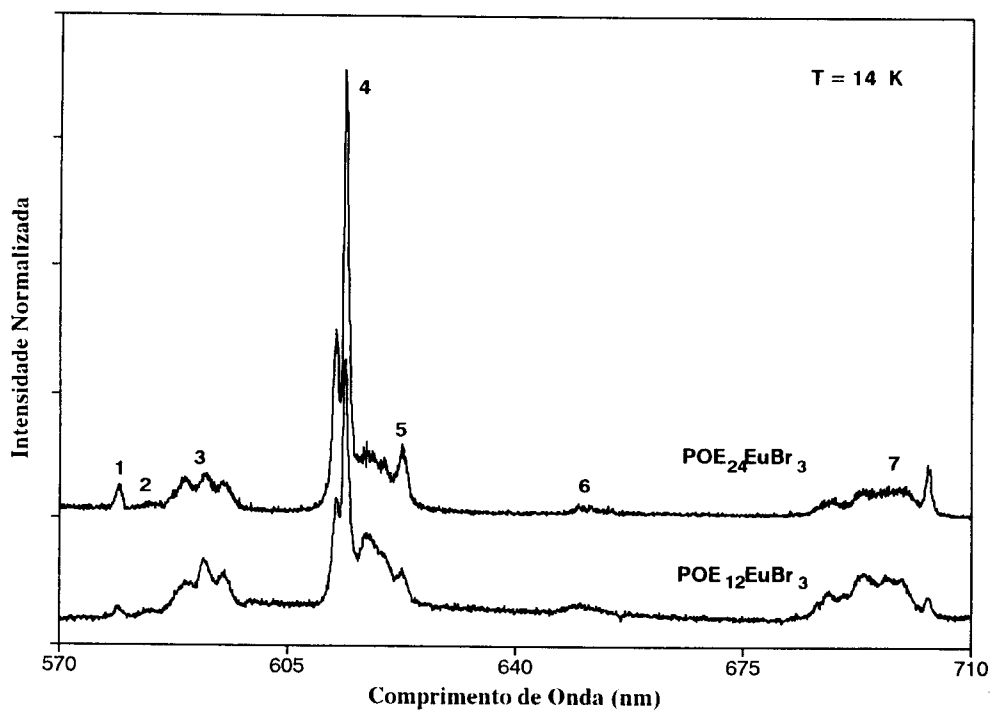


Figura 4.6 - Espectros de emissão ($\lambda_{exc.} = 395$ nm), a 14 K, das amostras $PEO_{12}EuBr_3$ e $PEO_{24}EuBr_3$.

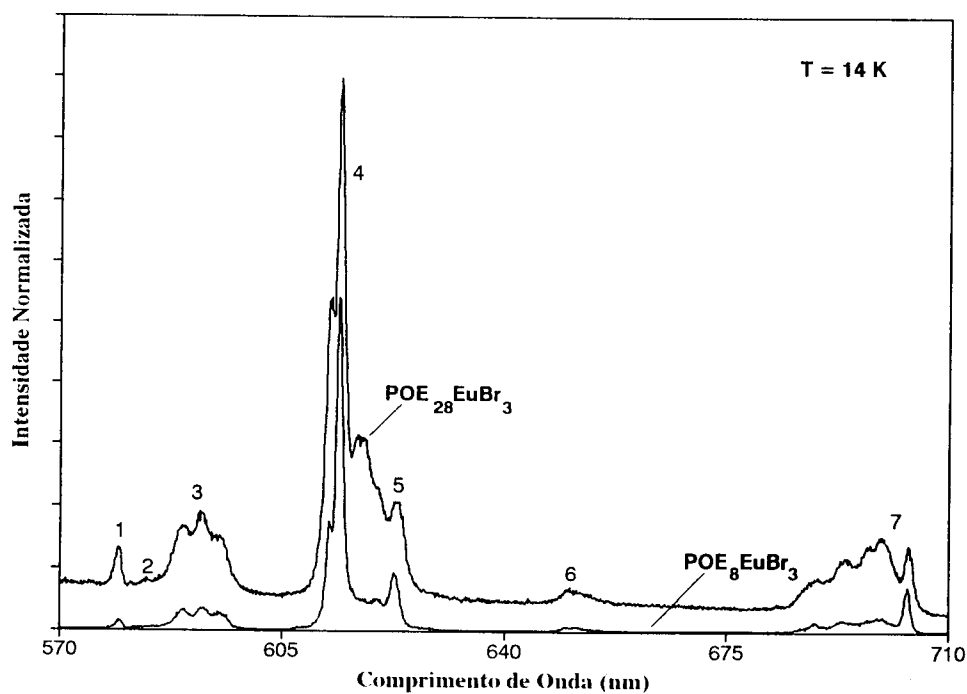


Figura 4.7 - Espectros de emissão ($\lambda_{exc.} = 395$ nm), a 14 K, das amostras PEO_8EuBr_3 e $PEO_{28}EuBr_3$.

A configuração electrónica do európio faz com que a energia correspondente às transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{3,4}$ seja muito próxima da associada às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$, o que explica o facto destas transições serem observadas no mesmo intervalo de comprimentos de onda. Apesar da maioria das transições observadas ser de natureza dipolar-eléctrica, algumas delas, nomeadamente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, têm uma contribuição dipolar-magnética predominante [44,45,130-135,159-163]. As regras de selecção destas transições, apresentadas na secção 4.1.2, não permitem a ocorrência das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,3}$. Contudo, a teoria de grupos aplicada aos grupos pontuais cristalográficos C_s , $C_{1,2,3,4,6}$ e $C_{2v,3v,4v,6v}$ permite a ocorrência destas transições com um carácter predominantemente dipolar-eléctrico [154,159,185-189]. Efeitos associados à mistura de estados com valores próximos de J («J-mixing») [189-197], ou associados a efeitos de terceira ordem da interacção spin-órbita [198,199], devem provavelmente estar na origem destas transições. Particularmente no caso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, a sua origem e natureza constitui, ainda, um ponto pouco compreendido e controverso na teoria da espectroscopia dos lantanídeos [175,190-199]. Voltaremos a este ponto no capítulo 7.

Nas tabelas 4.5 e 4.6, apresentamos, respectivamente para os electrólitos de POE e POP, as energias (em cm^{-1}) e as intensidades relativas, normalizadas relativamente à risca de maior intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($\lambda = 640 \text{ nm}$), das riscas espectrais observadas. Nas tabelas 4.7 e 4.8, indicamos, respectivamente para os electrólitos de POE e de POP, a energia dos níveis de Stark e dos correspondentes centros de gravidade para os estados ${}^7F_{0-4}$ e 5D_0 .

Tabela 4.5 - Energia (cm^{-1}) das transições observadas nos espectros de emissão dos electrólitos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ ($n=3,5,6,8,12,16,20,24,28,32,80$).

Transição	Energia (cm^{-1}) / Intensidade Relativa ^a					
	n=3	n=5	n=6	n=8	n=12	n=16
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	17262,2/5	17262,2/7	17265,2/10	17254,8/3	17268,2/13	17265,2/9
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	16965,0/8 16889,0/10 16819,4/8	16954,9/7 16891,9/9 16818,0/7	16962,1/35 16886,2/60 16801,1/45	16962,1/6 16874,8/7 16803,9/5	16970,7/22 16894,7/29 16809,5/24	16970,7/15 16889,0/19 16803,9/15
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	16362,6/46 16335,9/100 16293,3/42 16212,7/24 16183,8/24	16362,6/46 16333,2/100 16294,6/62 16208,8/29 16176,0/26	16363,9/25 16325,2/78 16293,3/100 16202,2/57 16170,8/53	16326,5/32 16289,3/100 16245,6/14 16224,0/10 16131,6/10	16325,2/51 16292,0/100 16262,8/39 16203,5/39 16164,2/35	16326,5/46 16292,0/100 16245,6/22 16206,1/22 16153,8/18
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	15442,8/2 15415,4/3 15400,0/3 15387,0/3 15357,4/3 15315,1/3 15283,5/3	15440,4/2 15404,8/3 15391,7/3 15371,6/3 15355,1/3 15331,5/3 15308,1/3	15417,8/5 15391,7/5 15382,2/5 15372,8/5 15358,6/5 15332,7/4 15315,1/4	15422,6/0 15408,3/1 15384,6/2 15370,4/1 15351,6/2 15313,9/1 15267,2/1	15422,6/15 15408,3/16 15384,6/16 15370,4/15 15353,9/15 15328,0/15 15312,8/14	15422,4/3 15395,3/4 15382,2/4 15376,3/4 15350,4/4 15333,9/3 15278,8/3
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	14535,9/3 14480,2/4 14417,5/5 14345,1/9 14324,6/11 14314,3/13 14298,0/10 14234,9/6 14218,7/6	14560,3/3 14505,4/4 14480,2/3 14437,3/5 14413,4/5 14345,1/8 14304,1/10 14287,8/10 14215,7/8	14537,0/26 14527,5/25 14483,3/21 14425,9/46 14416,5/48 14394,7/42 14343,1/39 14303,1/37 14217,7/9	14559,2/1 14515,9/3 14484,4/2 14432,1/4 14413,4/3 14341,0/4 14316,4/4 14302,1/4 14225,7/13	14568,8/16 14538,1/20 14481,2/19 14437,3/26 14422,7/27 14354,4/26 14341,0/25 14300,0/25 14220,7/18	14561,3/7 14529,6/8 14481,2/7 14425,9/13 14407,1/13 14350,3/12 14334,9/12 14298,0/12 14251,7/13
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$	17164,4/2 17130,6/2 17056,1/3	17164,4/3 17113,0/4 17082,3/4	17164,4/4 17123,3/8 17110,1/7	17170,3/1 17129,2/1 17117,4/1 17027,1/15	17151,2/12 17118,9/12 17079,4/12	17179,2/4 17113,0/5 17091,1/5
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$	16172,1/23 16155,1/20 16139,4/19 16116,0/16 16084,9/11	16165,5/39 16159,0/37 16132,9/32 16119,9/30 16066,8/20	16140,7/41 16199,9/35 16107,0/27 16064,3/16	16086,2/11 16064,3/16 16051,3/16 16041,1/12 16025,6/5	16104,4/26 16084,9/24 16064,3/27 16042,4/22 16029,5/18	16072,0/16 16065,5/17 16057,8/17 16050,1/15 16032,1/9

Tabela 4.5 - (continuação)

Transição	Energia (cm ⁻¹) / Intensidade Relativa ^a				
	n = 20	n = 24	n = 28	n = 32	n = 80
⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	17263,7/6	17265,2/8	17266,7/14	17271,2/5	17254,8/4
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	16970,7/12	16972,2/9	16965,0/18	16965,0/9	16959,2/6
	16887,6/14	16879,1/10	16887,6/22	16884,8/9	16859,1/6
	16798,3/12	16805,3/9	16801,1/16	16811,0/7	16791,2/5
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	16326,5/46	16326,5/43	16326,5/62	16327,9/33	16329,2/28
	16290,6/100	16292,0/100	16285,3/100	16292,0/100	16292,0/100
	16221,9/15	16204,8/18	16206,1/35	16229,3/13	16173,4/9
	16200,9/18	16182,5/15	16178,6/32	16161,6/11	16135,5/11
	16146,0/17	16146,0/14	16130,3/24	16132,9/11	16119,9/10
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	15432,1/2	15392,9/4	15404,8/7	15416,6/3	15402,4/4
	15413,1/3	15377,5/3	15384,6/8	15395,3/3	15350,4/4
	15387,0/4	15371,6/3	15355,1/8	15383,4/3	15339,8/4
	15369,2/3	15352,7/4	15337,4/7	15350,4/4	15322,0/3
	15351,6/3	15344,5/3	15311,6/7	15311,6/3	15292,9/4
	15299,9/3	15285,8/3	15298,7/7	15276,5/2	15276,5/3
	15217,2/2	15268,3/3	15282,3/6	15231,1/3	15261,4/3
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	14574,1/4	14560,3/4	14529,6/9	14549,7/4	14534,9/4
	14518,0/6	14511,7/5	14504,3/10	14512,7/5	14515,9/5
	14499,1/6	14479,1/5	14473,9/10	14483,3/4	14484,4/4
	14424,8/10	14419,6/8	14436,3/12	14436,3/6	14427,9/4
	14397,8/9	14391,6/8	14415,5/13	14390,6/6	14376,1/4
	14348,2/9	14357,5/7	14373,0/12	14359,6/8	14314,3/5
	14324,6/10	14325,6/8	14332,8/16	14344,1/7	14294,9/5
	14286,7/11	14285,7/8	14291,8/17	14293,9/9	14263,3/5
	14224,6/12	14226,7/13	14220,6/15	14222,6/10	14225,7/12
	⁵ D ₁ → ⁷ F ₃	17177,0/3	17127,7/4	17130,6/8	17132,1/3
17139,4/3		17096,9/4	17117,4/8	17064,8/3	17126,2/3
17097,0/3		17078,0/4	17105,7/8	17022,7/5	17063,4/4
17044,5/5		17012,6/6		17005,4/6	
⁵ D ₁ → ⁷ F ₄	16092,7/12	16086,2/11	16114,7/24	16092,7/9	16078,5/14
	16069,4/15	16069,4/15	16069,4/22	16078,5/12	16069,4/17
	16059,1/15	16056,5/16	16053,9/23	16070,7/15	16063,0/18
	16035,9/10	16048,8/15	16047,5/23	16059,1/17	16052,7/16
	16015,4/6	16028,2/7	16033,3/22	16044,9/12	16043,6/13

^a A intensidade relativa é normalizada relativamente à intensidade da componente mais intensa da transição ⁵D₀ → ⁷F₂.

Tabela 4.6 - Energia (cm^{-1}) das transições observadas nos espectros de emissão dos electrólitos $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$ ($n=8,16,20,32,80$).

Transição	Energia (cm^{-1}) / Intensidade Relativa ^a				
	n=8	n=16	n=20	n=32	n=80
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17260,7/13	17256,3/3	17248,8/6	17256,3/11	17262,2/24
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16957,7/20	16957,8/12	16957,8/8	16960,7/15	16957,8/25
	16880,5/20	16881,9/6	16886,2/8	16886,2/14	16889,0/26
	16813,8/15	16811,0/3	16813,8/6	16820,9/11	16809,5/23
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16327,9/100	16329,2/55	16326,5/51	16329,2/76	16326,5/69
	16286,6/83	16288,0/100	16289,3/100	16294,6/100	16292,0/100
	16212,7/32	16211,4/7	16218,0/15	16189,1/18	16189,1/28
	16172,1/34	16176,0/9	16173,4/12	16181,2/20	16173,4/29
	16112,1/21	16114,7/6	16130,3/12	16126,4/17	16131,6/25
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	15405,9/5	15445,2/0,2	15405,9/1	15401,2/4	15401,2/11
	15395,3/5	15392,9/0,4	15387,0/1	15389,4/5	15391,7/11
	15378,7/5	15379,9/0,4	15372,8/1	15375,2/4	15372,8/11
	15357,4/3	15356,3/0,3	15351,6/1	15356,3/4	15351,6/11
	15335,1/3	15339,8/0,3	15330,4/1	15335,1/4	15332,7/10
	15316,3/3	15311,6/0,2	15315,1/1	15288,2/4	15306,9/10
	15277,7/3	15275,3/0,2	15268,3/1	15274,2/3	15278,8/10
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14510,6/4	14512,7/0,2	14511,7/1	14511,7/4	14513,8/10
	14505,4/3	14504,3/0,3	14504,3/1	14505,4/4	14497,0/9
	14477,0/4	14473,9/1	14470,7/1	14480,2/5	14476,0/10
	14411,3/4	14414,4/0,3	14429,0/1	14440,4/3	14436,3/9
	14366,8/4	14377,1/0,2	14417,5/1	14413,4/4	14413,4/10
	14346,2/5	14347,2/0,3	14407,1/1	14365,8/4	14369,9/11
	14321,5/15	14319,5/2	14308,2/3	14316,4/21	14316,4/20
	14310,2/18	14309,2/4	14286,7/2	14289,8/6	14289,8/12
	14225,8/5	14208,6/4	14208,6/7	14214,6/14	14222,6/17
$^5D_1 \rightarrow ^7F_3$	17129,2/8	17143,8/1	17133,6/2	17132,1/6	17185,1/19
	17120,4/8	17123,3/1	17118,9/2	17047,4/7	17158,1/19
	17098,4/6	17095,5/1	17053,2/2	17030,0/6	17056,1/18
	17043,0/8		17037,2/2		17012,6/6
$^5D_1 \rightarrow ^7F_4$	16138,1/24	16073,3/6	16117,3/11	16079,8/15	16110,8/25
	16117,3/21	16065,5/7	16078,5/10	16066,8/18	16087,5/23
	16096,6/18	16053,9/7	16066,8/11	16061,7/18	16072,0/24
	16065,5/16	16042,4/3	16059,1/12	16051,4/16	16061,7/24
	16059,1/15		16041,1/8	16015,4/6	16043,6/20

^a A intensidade relativa é normalizada relativamente à intensidade da componente mais intensa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Tabela 4.7 - Energia (cm^{-1}) das componentes de Stark observadas para os níveis ${}^7F_{0-4}$ e 5D_0 e correspondentes centros de gravidade (C.G.) para os electrólitos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ ($n=3,5,6,8,12,16,20,24,28,32,80$).

Nível	Energias de Stark Observadas / Centros de Gravidade (C.G.)						
	n:	3	5	6	8	12	16
7F_0		0	0	0	0	0	0
7F_1		297,2 373,2 442,8	307,3 370,3 444,2	303,3 379,0 464,1	292,7 380,0 450,9	297,5 373,5 458,7	294,5 376,2 461,3
C.G.		371,1	373,9	382,1	374,5	376,6	377,3
7F_2		899,6 926,3 968,9 1049,5 1078,4	899,6 929,0 967,6 1053,4 1086,2	901,3 940,0 971,9 1063,0 1094,4	928,3 965,5 1009,2 1040,8 1123,2	943,0 976,0 1005,4 1064,7 1104,0	938,7 973,2 1019,6 1057,6 1111,4
C.G.		984,5	987,2	994,1	1013,4	1018,6	1020,1
7F_3		1819,4 1846,8 1862,2 1875,2 1904,8 1947,1 1978,7	1821,8 1857,4 1870,5 1890,6 1907,1 1930,7 1954,1	1847,4 1873,5 1883,0 1892,4 1906,6 1932,5 1950,1	1832,2 1846,5 1870,2 1884,4 1903,2 1940,9 1987,6	1845,6 1859,9 1883,6 1897,8 1914,3 1940,2 1955,4	1843,8 1869,9 1883,0 1888,9 1914,8 1931,3 1978,4
C.G.		1890,6	1890,3	1897,9	1895,0	1899,5	1901,4
7F_4		2726,3 2782,0 2844,7 2916,9 2937,6 2947,9 2964,2 3027,3 3043,5	2701,9 2756,8 2782,0 2824,9 2848,8 2917,1 2958,1 2974,4 3046,5	2728,2 2737,7 2781,9 2839,3 2848,7 2870,5 2922,1 2962,1 3047,5	2695,6 2738,9 2770,4 2822,7 2841,4 2913,8 2938,4 2952,7 3039,1	2699,4 2730,1 2787,0 2830,9 2845,5 2913,8 2927,2 2968,2 3047,5	2703,9 2735,6 2784,0 2839,3 2858,1 2914,9 2930,3 2967,2 3013,5
C.G.		2910,0	2867,8	2859,8	2857,0	2861,1	2860,8
5D_0		17262,2	17262,2	17265,2	17254,8	17268,2	17265,2

Tabela 4.7 - (continuação)

Nível	Energias de Stark Observadas / Centros de Gravidade (C.G.)						
	n:	20	24	28	32	80	
7F_0		0	0	0	0	0	
7F_1		293,0	293,0	301,7	306,2	295,6	
		376,1	386,1	379,1	386,4	395,7	
		465,4	459,9	465,6	460,2	463,6	
C.G.		378,2	379,7	382,1	384,3	385,0	
7F_2		937,2	938,7	940,2	943,3	925,6	
		973,1	973,2	981,4	979,2	962,8	
		1041,8	1060,4	1060,6	1051,9	1081,4	
		1062,8	1082,7	1088,1	1109,6	1119,3	
		1117,7	1119,2	1136,4	1138,3	1134,9	
C.G.		1026,5	1034,8	1041,3	1044,5	1044,8	
7F_3		1831,6	1872,3	1861,9	1854,6	1852,4	
		1850,6	1887,7	1882,1	1875,9	1904,4	
		1876,7	1893,6	1911,6	1887,8	1915,0	
		1894,5	1912,5	1929,3	1920,8	1933,8	
		1912,1	1920,7	1955,1	1959,6	1961,9	
		1963,8	1979,4	1968,0	1994,7	1978,3	
		2046,5	1996,9	1984,4	2040,1	1993,4	
	C.G.		1910,8	1923,3	1927,5	1933,4	1934,2
7F_4		2689,6	2704,9	2737,1	2722,5	2719,9	
		2745,7	2753,5	2762,4	2758,5	2738,9	
		2764,6	2786,1	2792,8	2787,9	2770,4	
		2838,9	2845,6	2830,4	2834,9	2826,9	
		2865,9	2873,6	2851,2	2880,6	2878,7	
		2915,5	2907,7	2893,7	2911,6	2940,5	
		2939,1	2939,6	2933,9	2927,1	2959,9	
		2977,0	2979,5	2974,9	2977,3	2991,5	
		3049,1	3048,5	3056,1	3058,6	3039,1	
	C.G.		2865,0	2871,0	2870,3	2873,1	2874,0
	5D_0		17263,7	17265,2	17266,7	17271,2	17254,8

Tabela 4.8 - Energia (cm^{-1}) das componentes de Stark observadas para os níveis ${}^7F_{0-4}$ e 5D_0 e correspondentes centros de gravidade (C.G.) para os electrólitos $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$ ($n=8,16,20,32,80$).

Nível	Energias de Stark Observadas / Centro de Gravidade (C.G.)					
	n:	8	16	20	32	80
7F_0		0	0	0	0	0
7F_1		302,9 380,2 446,9	298,5 374,4 445,3	291,0 362,6 435,0	295,6 370,1 435,4	304,4 373,2 438,5
C.G.		376,7	372,7	362,9	367,0	372,0
7F_2		932,8 974,1 1048,0 1088,6 1148,6	927,1 968,3 1044,9 1080,3 1141,6	922,3 959,5 1030,8 1075,4 1118,5	927,1 961,7 1067,2 1075,1 1129,9	935,7 970,2 1073,1 1088,8 1130,6
C.G.		1038,4	1032,4	1021,3	1032,2	1039,7
7F_3		1854,8 1865,4 1882,0 1903,3 1925,6 1944,4 1983,0	1811,1 1863,4 1876,4 1900,0 1916,5 1944,7 1981,0	1842,9 1861,8 1876,0 1897,2 1918,4 1933,7 1980,5	1855,1 1866,9 1881,1 1900,0 1921,2 1968,1 1982,1	1861,0 1870,5 1889,4 1910,6 1929,5 1955,3 1983,4
C.G.		1908,4	1899,0	1901,5	1910,6	1914,2
7F_4		2750,1 2755,3 2783,7 2849,4 2893,9 2914,5 2939,2 2950,5 3034,9	2743,6 2752,0 2782,4 2841,9 2878,1 2909,1 2936,8 2947,1 3047,7	2737,1 2744,5 2778,1 2819,8 2831,3 2841,7 2940,6 2962,1 3040,2	2744,6 2750,9 2776,1 2815,9 2842,9 2890,5 2939,9 2966,5 3041,7	2748,4 2765,2 2786,2 2825,9 2848,8 2892,3 2945,8 2972,4 3049,6
C.G.		2874,6	2871,0	2855,0	2863,2	2870,5
5D_0		17260,7	17256,3	17248,8	17256,3	17262,2

A fraca intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e de algumas das riscas da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, origina alguma incerteza na determinação da energia de algumas das componentes de Stark destes níveis. Da mesma forma, a sobreposição observada, particularmente para $6 \leq n \leq 80$, entre as transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, provoca alguma ambiguidade na identificação e na determinação da energia de algumas das componentes de Stark dos estados ${}^7F_{1,2}$. No entanto, e seguindo o procedimento usual, estas sobreposições foram resolvidas recorrendo à análise da variação da intensidade destas transições com a temperatura.

O espectro de emissão destes electrólitos não depende do comprimento de onda de excitação utilizado (395, 410, 420, 465 e 535 nm) e é similar para ambas as matrizes poliméricas. Como exemplo, mostramos, respectivamente nas figuras 4.8 e 4.9, os espectros de emissão, a 14 K, das amostras $POE_{16}EuBr_3$ e POP_8EuBr_3 , obtidos a dois comprimentos de onda de excitação diferentes, 395 nm e 420 nm. Como se verifica pela análise a estas figuras, a energia das várias transições observadas é, a exemplo do registado para as restantes, praticamente independente do comprimento de onda de excitação.

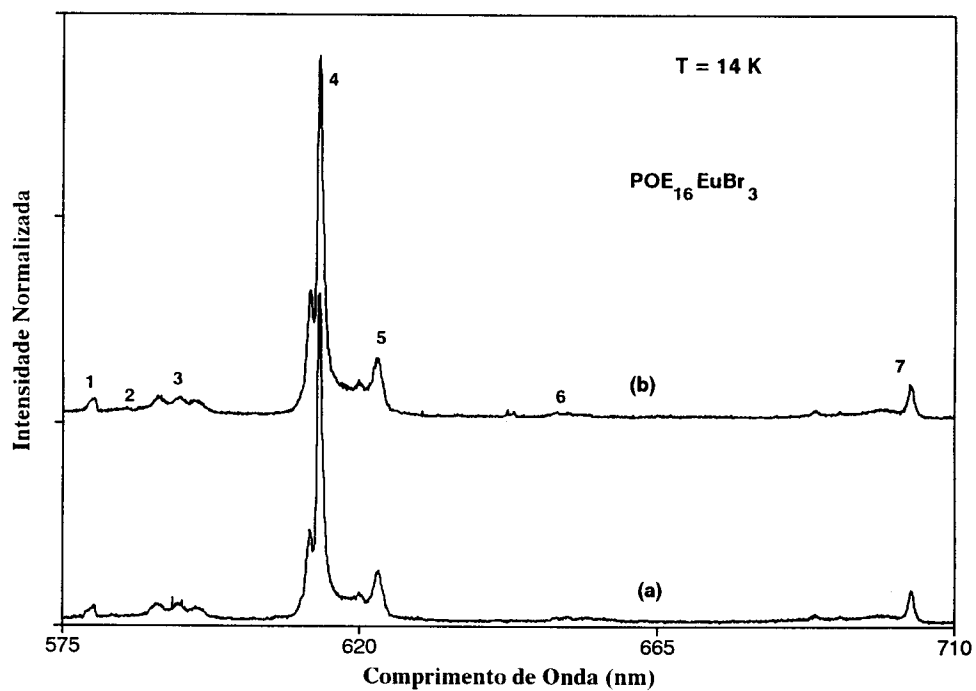


Figura 4.8 - Espectros de emissão, a 14 K, da amostra $\text{PEO}_{16}\text{EuBr}_3$ obtidos a dois comprimentos de onda de excitação diferentes (a) $\lambda_{\text{exc.}} = 395$ nm; (b) $\lambda_{\text{exc.}} = 420$ nm.

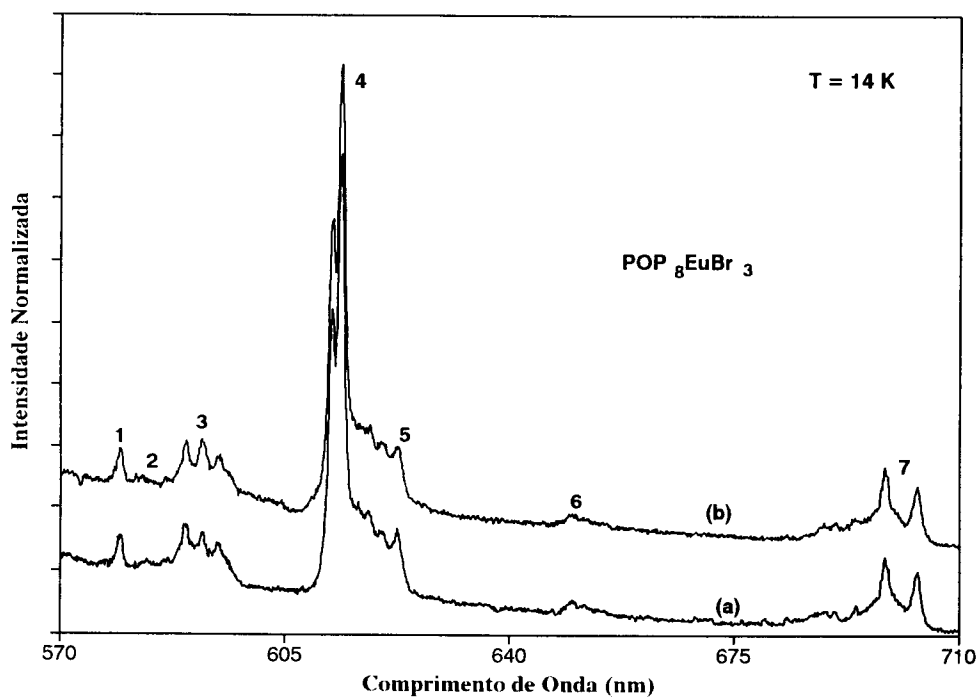


Figura 4.9 - Espectros de emissão, a 14 K, da amostra $\text{POP}_8\text{EuBr}_3$ obtidos a dois comprimentos de onda de excitação diferentes (a) $\lambda_{\text{exc.}} = 395$ nm; (b) $\lambda_{\text{exc.}} = 420$ nm.

O número total de componentes do campo-local, observado por desdobramento de cada um dos níveis do septeto fundamental, **uma** componente para o estado 7F_0 , **três** para o 7F_1 , **cinco** para o 7F_2 , **sete** para o 7F_3 , e **nove** para o nível 7F_4 (ver figura 4.10), não varia nem com a temperatura nem com o comprimento de onda de excitação utilizado, e, na gama de composições estudada, também é independente da matriz polimérica e da concentração do ião Eu^{3+} .

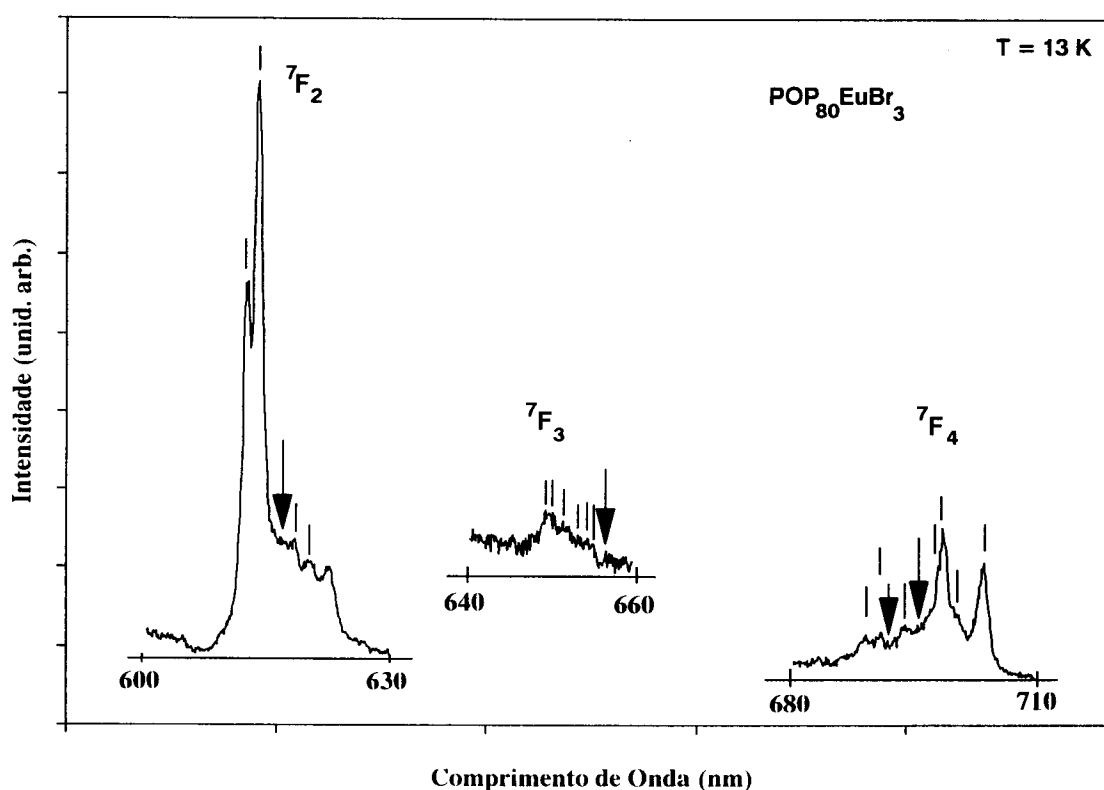


Figura 4.10 - Número de componentes de Stark observado para os níveis ${}^7F_{0-4}$. As setas assinalam as componentes de Stark menos bem resolvidas.

Com o aumento de temperatura de 13 a 310 K, a intensidade das riscas é geralmente reduzida em uma ordem de grandeza, notando-se algumas modificações na intensidade relativa de algumas das componentes de Stark do septeto fundamental (figura 4.11). Particularmente, observa-se que, para temperaturas superiores a 160 K, a

risca a 613 nm passa a ser a componente mais intensa da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Esta inversão na intensidade relativa entre as componentes deste nível a 640 nm e a 613 nm, também ocorre para concentrações de európio tais que $n < 5$. Atendendo a que, como vimos, para concentrações de európio entre $6 \leq n \leq 80$ ocorre, na zona dos 640 nm, uma sobreposição entre as transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, é provável que, a temperaturas acima dos 160 K, a secção eficaz da transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ diminua, diminuindo, portanto, a sua contribuição para a intensidade da componente do nível 7F_2 a 640 nm, o que implica que a componente a 613 nm, que é fundamentalmente devida à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, passe a ser a risca de maior intensidade. Para os electrólitos de maior concentração de európio ($n=3,4,5$) ocorre um aumento da energia da transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ (tabela 4.5), o que provoca um deslocamento das contribuições desta transição que se sobrepõem às da ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para regiões de menor comprimento de onda, e, portanto, o nível de Stark a 613 nm passa a ser a componente mais intensa.

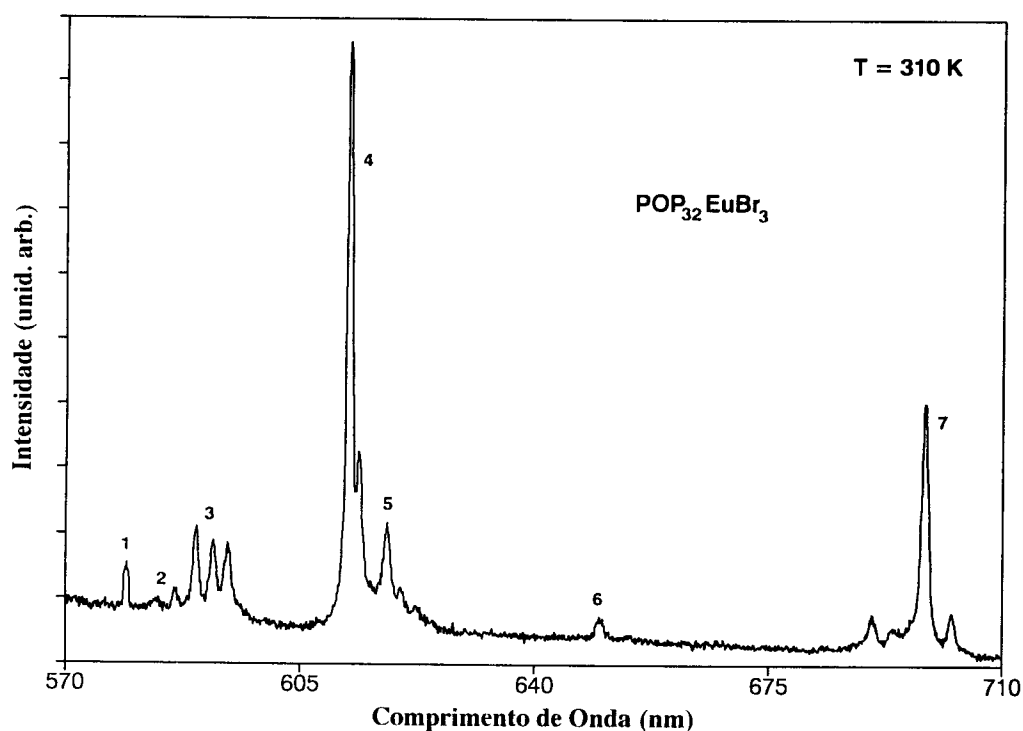


Figura 4.11 - Espectro de emissão, a 310 K, do electrólito $\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 395 \text{ nm}$).

A largura das riscas observada nestes electrólitos, da ordem das dezenas de cm^{-1} , é, em média, uma ordem de grandeza inferior ao registado para a generalidade das emissões do Eu^{3+} em outros sólidos não-ordenados, nomeadamente vidros [46,189,194-197,200-204]. Este facto é uma forte indicação de que a ordem da distribuição local da coordenação Eu^{3+} -ligantes nas matrizes de POE e POP estende-se para além da primeira esfera de coordenação. Como se pode observar na figura 4.12, onde se compara o espectro de emissão, a 14 K, das amostras $\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$ e $\text{POP}_{20}\text{EuBr}_3$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 395 \text{ nm}$), a largura das várias riscas é, em geral, aproximadamente três vezes menor no caso dos electrólitos de POP, o que está de acordo com o facto de estes electrólitos, contrariamente aos de POE, serem caracterizados predominantemente só por uma fase (ver capítulo 3) [50,54,55]. Podemos verificar igualmente que a transição ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ apresenta uma maior secção-eficaz nos electrólitos de POP e que a componente da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ com 698 nm é consistentemente mais intensa para as amostras de POP do que para as de POE. No que diz respeito ainda à largura das riscas, as figuras 4.5 a 4.7 mostram que ela decresce com n nas amostras de POE. Particularmente, a largura das três riscas do nível ${}^7\text{F}_1$ diminui quase uma ordem de grandeza quando a concentração de Eu^{3+} varia de $n=80$ a $n=3$, sendo esta variação mais abrupta entre $n=16$ e $n=3$. Este comportamento está provavelmente relacionado com o facto de, como vimos no capítulo anterior, o aumento da concentração de európio originar a formação de uma fase homogénea e vítrea para $n < 5$. Nesta fase, seguramente que, em média, a ordem local é superior à ordem associada às amostras de maior n, onde, como vimos na secção 3.3.2, coexistem diversas fases de diferentes cristalinidades [50,54,55].

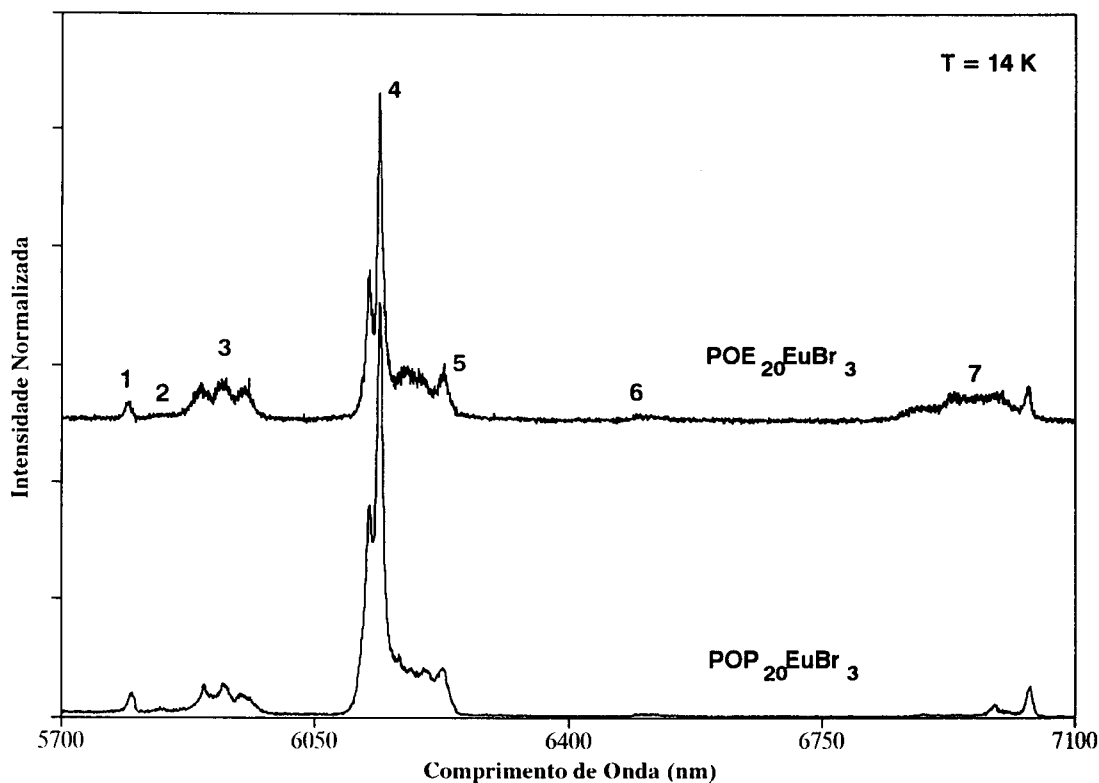


Figura 4.12 - Espectros de emissão, a 14 K, das composições $\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$ e $\text{POP}_{20}\text{EuBr}_3$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 395 \text{ nm}$).

As tabelas 4.7 e 4.8 mostram claramente que a energia do centro de gravidade dos estados ${}^7\text{F}_{1-4}$ aumenta com o aumento de n , sendo sempre superior para a matriz de POE. Para concentrações de európio entre $n=80$ e $n=32$ verifica-se que este crescimento é pouco acentuado, aumentando, no entanto, entre $8 \leq n < 32$ e tornando-se muito mais abrupto no intervalo de concentrações de Eu^{3+} , para os quais $3 \leq n < 8$. Este andamento está concertemente correlacionado com as modificações estruturais que ocorrem nestes electrólitos para estas concentrações limites, como foi sugerido pelos estudos morfológicos do capítulo anterior [50,54,55]. Em oposição ao observado para a energia dos níveis do estado fundamental, notamos que a energia dos estados excitados, não varia consistentemente com a concentração do ião, conforme indicado na análise do espectro de excitação destes materiais (tabela 4.4). O facto do número de contribuições

de outros estados da mesma configuração ser muito superior para os estados excitados de um dado ião, pode estar na base deste comportamento. Como vimos, a função de onda característica de cada um dos estados SLJ do ião Eu^{3+} apresenta contribuições de todos os outros estados da configuração com o mesmo valor de J . Para os níveis excitados, esta mistura de estados torna-se muito mais importante (diminuiu a validade da aproximação de Russel-Saunders), o que implica que a sua energia é, de facto, fruto de várias contribuições de estados diferentes.

O desdobramento máximo observado nos níveis de energia, ΔE , ($\Delta E \equiv E_M - E_m$, onde E_M e E_m representam, respectivamente, a energia das componentes do campo-local de maior e menor energia) está relacionado, como vimos, com a interacção de campo-local. Em particular, este desdobramento máximo no caso do nível 7F_1 está relacionado com as contribuições electrostáticas dos ligantes vizinhos [46,177,178,181,205,206] e é consistentemente superior para o caso das amostras de POE, o que deve estar relacionado com as diferenças morfológicas entre as duas cadeias poliméricas. Como o POP possui uma cavidade interna de oxigénios com maior diâmetro, induzido pela presença do grupo metilo, as distâncias Eu^{3+} -ligantes são maiores do que as observadas para as amostras de POE e, conseqüentemente, as contribuições electrostáticas decrescem, provocando um menor desdobramento em cada nível ${}^{2S+1}L_J$ e, uma interacção de campo-local mais fraca.

Como vimos, as transições dipolares-eléctricas são permitidas no seio da configuração $4f$ devido à mistura dos seus estados com estados de paridade oposta, pertencentes a outras configurações. Esta mistura é induzida por interacções de paridade ímpar relacionadas com as vizinhanças do ião, nomeadamente as vibrações da rede ou os termos da interacção do campo-local. Neste sentido, estas transições foram denominadas por Jörgensen e Judd [207], como transições hipersensíveis às vizinhanças do ião [154,183,186,192,207-214]. Como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é uma transição dipolar-



magnética, e, portanto, independe destas duas interacções de paridade ímpar, esta hipersensibilidade pode ser avaliada através do quociente entre as intensidades relativas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (geralmente a transição dipolar-eléctrica mais intensa) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. No caso das matrizes poliméricas de POE e POP, as vibrações da rede são, concerteza, desprezáveis, e as transições dipolares-eléctricas observadas devem principalmente ser provocadas pelos termos de paridade ímpar do campo-local. Na figura 4.13, representamos, para as amostras de POE-EuBr₃, o quociente entre as intensidades médias das componentes de Stark das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $I(0-2)/I(0-1)$, em função dos vários valores da concentração de európio (tabela 4.5).

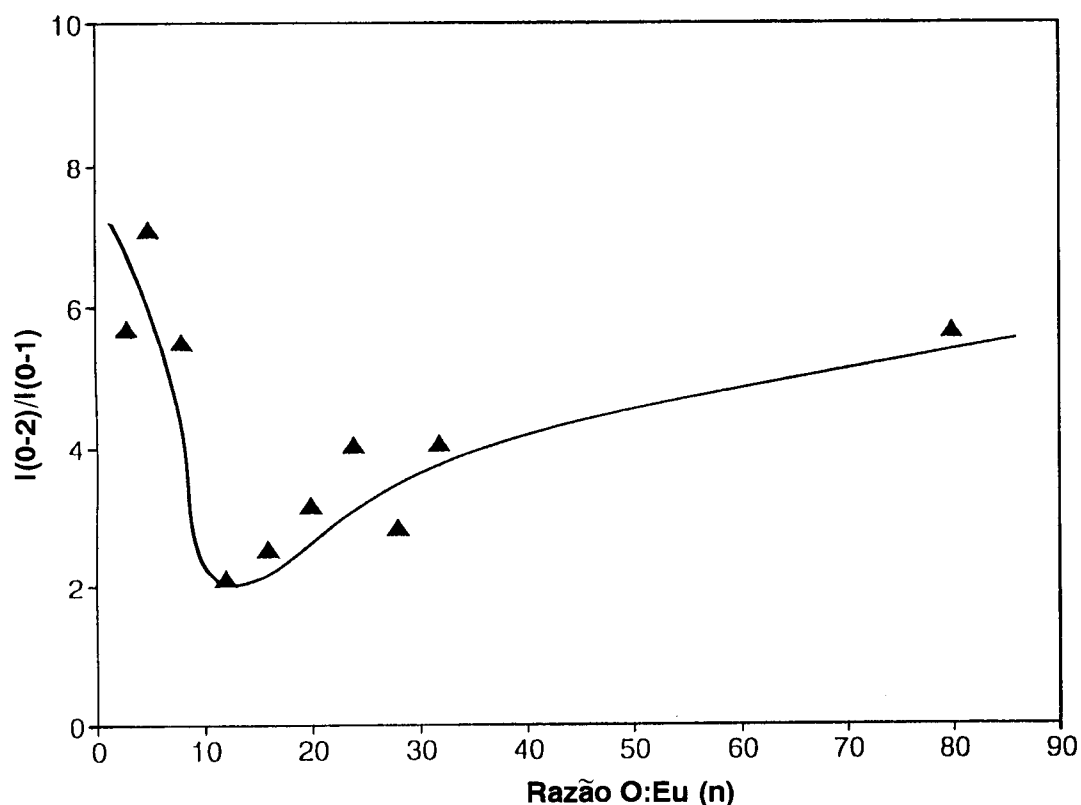


Figura 4.13 - Variação da intensidade média das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com a razão O:Eu.

Como podemos verificar, esta curva decresce lentamente com a concentração de

Eu^{3+} entre $12 \leq n \leq 80$, atinge um mínimo em torno de $n \approx 10$ e regista uma subida abrupta para valores da concentração do ião inferiores a $n=8$. Como vimos no capítulo anterior, estes valores de n correspondem, sensivelmente, à concentração de európio a partir da qual ocorrem transformações morfológicas profundas nestes electrólitos, com a subsequente formação de um complexo POE- Eu^{3+} rico em sal, vítreo, transparente e sem quaisquer traços de água. (Ver Puga, Carlos, Abrantes e Alcácer [54,55].) Esta correlação entre as intensidades relativas das duas transições mais intensas da emissão destes materiais e as suas características morfológicas parece também ocorrer na matriz de POP (tabela 4.6) e será abordada com mais detalhe no enquadramento da ligação luminescência-coordenação local (capítulos 6 e 7).

4.4 Excitação e emissão de electrólitos baseados em Nd^{3+}

Contrariamente ao observado para os electrólitos de európio, no caso dos electrólitos de neodímio investigados é extremamente difícil identificar os níveis envolvidos nas transições dos espectros de luminescência, bem como as suas componentes de campo-local. Como a estrutura energética do Nd^{3+} é caracterizada por um conjunto de níveis com energias muito próximas, os seus espectros são geralmente constituídos por uma série de transições sobrepostas. O hiato de energia entre o último nível do estado fundamental e o primeiro nível do primeiro estado excitado, que, no caso do európio, é de cerca de 12.000 cm^{-1} , é no Nd^{3+} de apenas 5.000 cm^{-1} . Por outro lado, enquanto o primeiro estado excitado no Eu^{3+} estende-se por cerca de 7.000 cm^{-1} sem ocorrer qualquer sobreposição com outro nível, no neodímio, neste intervalo de energia, ocorre a sobreposição de cinco multipletos, como se pode observar na figura 4.14 [46,154,189,215,216].

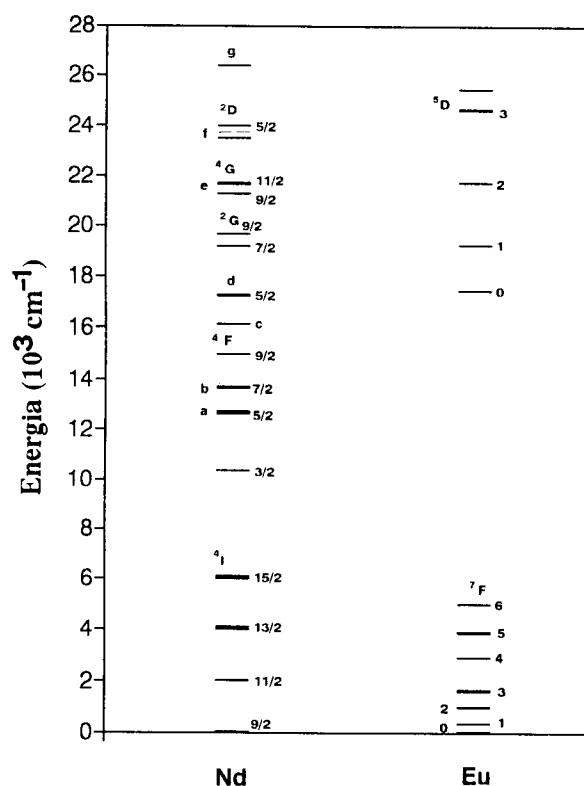


Figura 4.14 -

Parte da estrutura energética dos iões Eu^{3+} e Nd^{3+} . (a): ${}^2\text{H}_{9/2}$; (b): ${}^4\text{S}_{3/2}$; (c): ${}^2\text{H}_{11/2}$; (d): ${}^2\text{G}_{7/2}$; (e): ${}^2\text{D}_{3/2}$; (f): ${}^2\text{P}_{1/2}$ e (g): ${}^2\text{P}_{3/2}$.

Espectros de excitação

O espectro de excitação dos electrólitos baseados em neodímio é constituído, tipicamente, por um conjunto de transições entre os 330 e os 370 nm, com energias muito próximas, formando uma banda larga e de grande extensão. Na figura 4.15 apresentamos, como caso típico, o espectro de excitação ($\lambda_{\text{emiss.}} = 383 \text{ nm}$) da composição $\text{POE}_{40}\text{NdCl}_3$ à temperatura de 13 K. Não obstante as dificuldades referidas, é possível tentar identificar as transições associadas à banda larga e extensa através da análise dos espectros do Nd^{3+} em outras redes que apresentem luminescência nesta zona de comprimentos de onda [46,156-158,217-223]. Por este meio, identificámos quatro regiões principais, que, em princípio, corresponderão às transições ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{L}_{15/2}$ ($\approx 340\text{-}343 \text{ nm}$), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{I}_{11/2}$ ($\approx 345\text{-}346 \text{ nm}$), ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{1/2}$ (≈ 358) e ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2,5/2}$ ($\approx 363 \text{ nm}$). Os resultados

registados não variam nem com o comprimento de onda de emissão utilizado (nomeadamente 370, 383 e 404 nm), nem com a concentração de neodímio. A eficiência da luminescência diminui aproximadamente uma ordem de grandeza com o aumento da temperatura de 13 a 310 K.

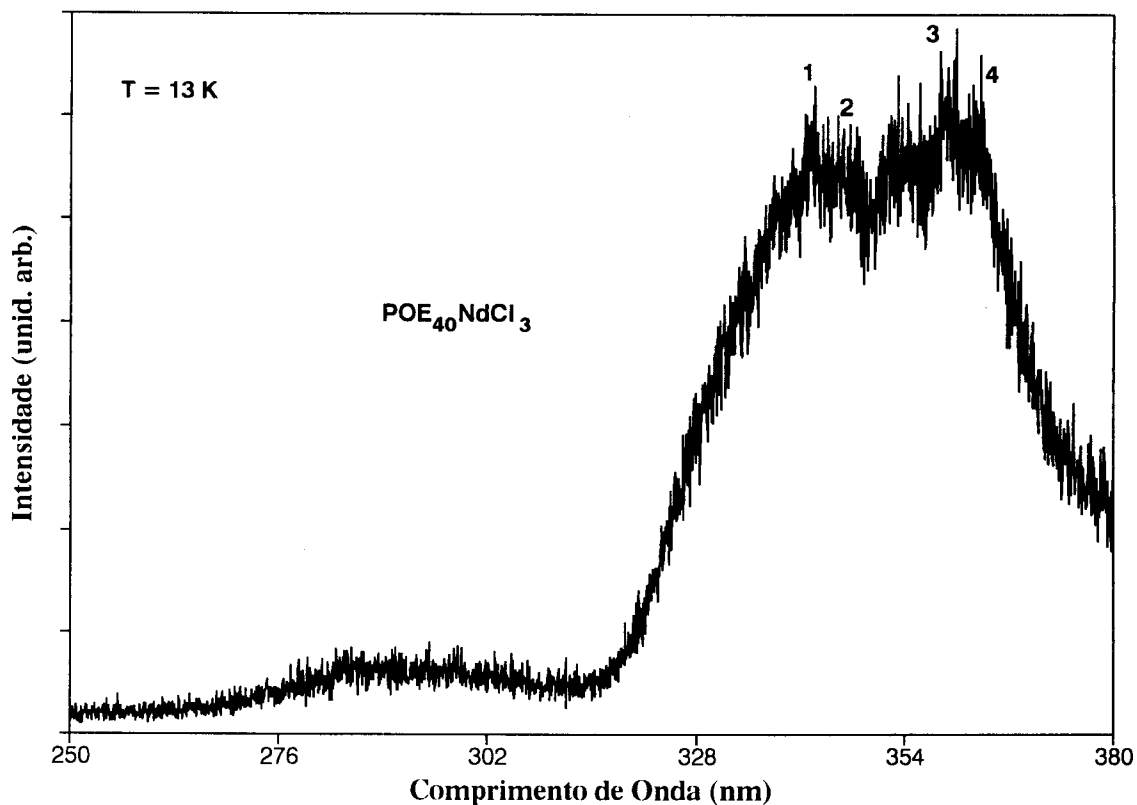


Figura 4.15 - Espectro de excitação ($\lambda_{\text{emiss.}} = 383 \text{ nm}$) da composição $\text{POE}_{40}\text{NdCl}_3$ obtido à temperatura de 13 K. (1): ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{L}_{15/2}$; (2): ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{I}_{11/2}$; (3): ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{1/2}$; (4): ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2,5/2}$.

Espectros de emissão

O espectro de emissão observado para as amostras $\text{POE}_n\text{NdCl}_3$ ($n=3,16,20,32,40$) é caracterizado por um pico razoavelmente bem definido e menos intenso em torno dos 372 nm, e por duas bandas largas e extensas com comprimentos de onda entre,

respectivamente, os 378-387 nm e os 399-406 nm. Na figura 4.16 apresentamos o espectro de emissão ($\lambda_{exc.} = 340$ nm) para a composição POE_3NdCl_3 a duas temperaturas diferentes, 13 K (a) e 300 K (b).

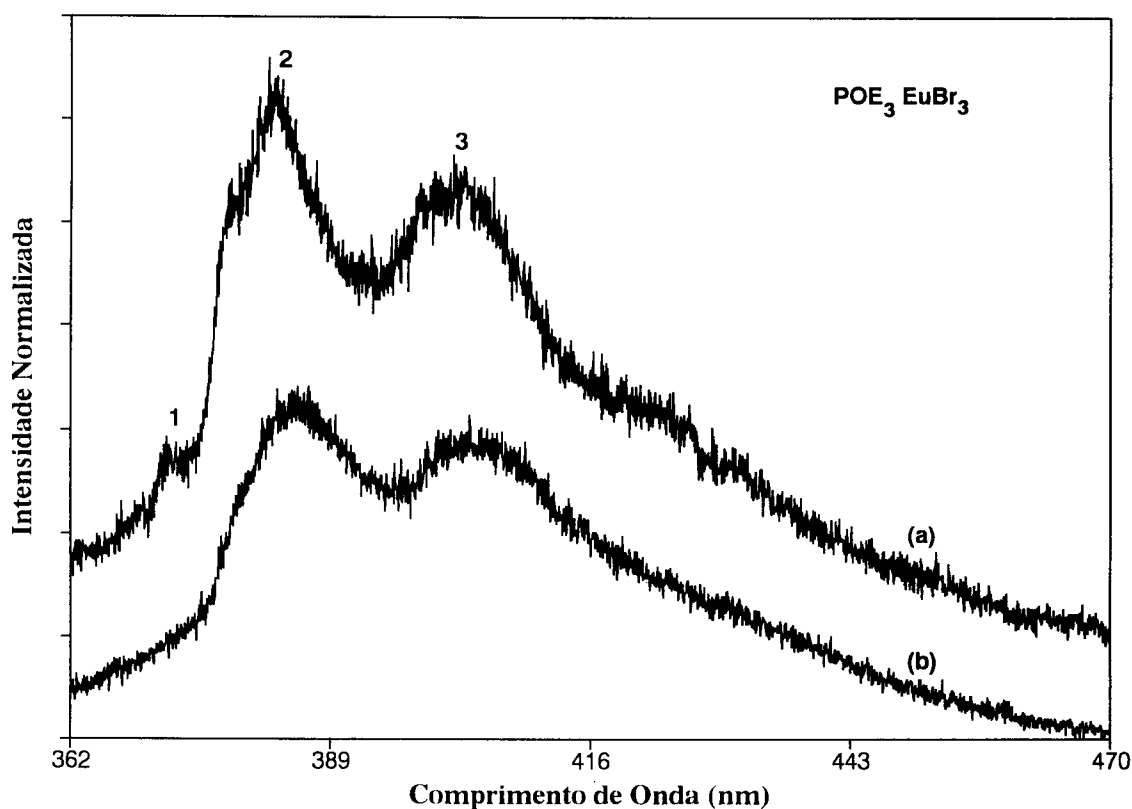


Figura 4.16 - Espectros de emissão ($\lambda_{exc.} = 340$ nm) da amostra POE_3NdCl_3 obtidos a 13 (a) e a 300 K (b). (1): ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, (2): ${}^4D_{3/2,5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$; (3): ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Da mesma forma que para o espectro de excitação, a identificação destas transições recorreu à análise dos espectros do Nd^{3+} em outras redes que apresentam luminescência nestas regiões [46,156-158,217-223]. As riscas registadas em torno dos 372 nm devem corresponder à transição ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e as duas bandas, respectivamente às transições ${}^4D_{3/2,5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Identicamente ao observado no espectro de excitação, os resultados não dependem nem do comprimento de onda de emissão utilizado (nomeadamente 340, 417 e 423 nm), nem da concentração de Nd^{3+} . Com o

aumento de temperatura entre 13 e 310 K, a eficiência da luminescência diminui aproximadamente uma ordem de grandeza, mas não se detectam mais variações significativas no espectro, como se mostra na figura 4.16 para a composição $\text{POE}_3\text{NdCl}_3$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 340 \text{ nm}$) a 300 K.

No capítulo seguinte abordaremos, quantitativamente, a ligação entre os valores determinados para a energia das transições observadas nestas matrizes poliméricas e aspectos relacionados com a coordenação local do ião nas redes. Estas energias são modeladas em termos da sobreposição do Hamiltoniano de ião livre com uma perturbação de campo-local que representa o potencial de interacção entre o ião e os ligantes vizinhos mais próximos.

O Hamiltoniano de ião livre inclui as contribuições electrostática e spin-órbita, que são caracterizadas por um conjunto de parâmetros dinâmicos fenomenológicos que simulam os centros de gravidade das transições observadas. O termo perturbativo de campo-local relaciona a energia das componentes de Stark com a simetria local do ião na rede e é escrito em termos de certos parâmetros fenomenológicos que englobam toda a dinâmica do ião nestas matrizes poliméricas. Estes parâmetros expressam a quebra de simetria dos níveis de ião livre e determinam o seu desdobramento num número determinado de componentes de Stark, número esse que está directamente relacionado com o grupo pontual de simetria do ião na rede (tabelas 4.2 e 4.3).

Este conjunto de parâmetros fenomenológicos é, então, empregue para estabelecer uma ligação entre as vizinhanças imediatas do ião com as energias de transição observadas, os parâmetros associados ao Hamiltoniano de ião livre especificando uma distância média ião-primeiros vizinhos [52,53] e os parâmetros associados ao campo-local especificando a simetria local do ião nas matrizes de POE e POP [50,51,53].

No caso particular dos electrólitos de neodímio não é possível realizar esta abordagem formal, dado que, para além do número de níveis de energia identificados ser insuficiente para a sua modelação em termos do Hamiltoniano de ião livre, a estrutura energética complexa dos espectros (com a observação de transições sobrepostas) torna difícil a identificação dos (poucos) níveis de energia envolvidos. Por outro lado, como a configuração $4f^3$ do Nd^{3+} possui um número ímpar de electrões, ocorre, como vimos, uma degenerescência residual (teorema de Kramers) em cada um dos seus estados, o que, como se mostra na tabela 4.3, permite apenas afirmar que a simetria local do ião, ou é cúbica (o que, certamente, não é o caso), ou, então, é não-cúbica.

4.5 Conclusões

A análise aos espectros de emissão e excitação das várias composições dos electrólitos POE-EuBr₃, POP-EuBr₃ e POE-NdCl₃ permitiu concluir que:

1. Estes electrólitos poliméricos são fortemente luminescentes entre os 13 K e os 310 K e a sua eficiência de emissão é reduzida, neste intervalo, de aproximadamente uma ordem de grandeza.

2. Os espectros de emissão e de excitação de cada um dos iões são qualitativamente semelhantes para as duas matrizes poliméricas, o que indica que as características da sua luminescência permanecem no essencial inalteradas, quando a estrutura da matriz polimérica e a concentração do ião são substancialmente modificadas. Este facto permite preparar electrólitos poliméricos com diferenças macroestruturais significativas, sem modificar de um modo significativo as suas propriedades ópticas.

3. Com excepção da variação das intensidades relativas das riscas com a temperatura, os espectros obtidos são independentes deste parâmetro e do comprimento de onda de emissão/excitação utilizado.

4. O espectro de excitação dos sistemas POE-EuBr₃ e POP-EuBr₃ apresenta uma banda larga e extensa, associada à sobreposição das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5G_1$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{4,3}$ com processos de transferência de carga entre o Eu³⁺ e os ligantes, e uma série de riscas estreitas e bem definidas identificadas com as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,2}$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_{1,2}$. Os picos observados no espectro de emissão foram associados às transições ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_{0,4}$.

5. O número total de componentes do campo-local do septeto fundamental do

európio não depende nem da concentração do ião nem da matriz polimérica, tendo-se observado uma componente para o estado 7F_0 , três para o 7F_1 , cinco para o 7F_2 , sete para o 7F_3 , e nove para o nível 7F_4 .

6. Os espectros de excitação e de emissão do sistema POE-NdCl₃ apresentam um estrutura bastante mais complexa do que o registado para os electrólitos de európio, devido, em princípio, à sobreposição de transições entre níveis de energia muito próximos. As bandas largas observadas no espectro de excitação foram identificadas com as transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2L_{15/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{1/2}$ e ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2,5/2}$ e as do espectro de emissão com as transições ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4D_{3/2,5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

7. Nos electrólitos de európio, a largura das riscas observadas (particularmente no caso do nível 7F_1), a energia do centro de gravidade dos estados do septeto fundamental, o desdobramento máximo registado nos níveis de energia (nomeadamente no nível 7F_1), e o quociente entre as intensidades relativas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, parecem reflectir as diferenças estruturais entre as duas matrizes poliméricas, bem como as modificações drásticas que ocorrem nestes electrólitos para concentrações elevadas de sal.

CAPÍTULO 5

"ESPECTROSCOPIA RESOLVIDA NO TEMPO"

5.1 Introdução

5.2 Procedimento experimental

5.3 Leis de decaimento, tempos de vida, transições radiativas e não radiativas

5.4 Determinação de tempos de vida e da sua variação com a temperatura

5.4.1 Electrólitos baseados em Eu^{3+}

5.4.2 Electrólitos baseados em Nd^{3+}

5.5 Conclusões

5.1 Introdução

O comportamento durante um dado intervalo de tempo (iniciado após o término do processo de excitação) da intensidade de uma transição radiativa entre dois estados quaisquer de um ião lantanídeo permite, em geral, caracterizar o seu decaimento e determinar o tempo de vida do estado de maior energia envolvido na transição. Para além disso, esta análise permite também avaliar a importância dos mecanismos não radiativos presentes e que competem com a luminescência, mecanismos estes que podem, eventualmente, relacionar-se com alguns aspectos da distribuição de cargas em torno do ião.

Neste capítulo, abordaremos os electrólitos poliméricos que constituem o objecto deste trabalho, em termos das suas propriedades, face a técnicas de espectroscopia resolvida no tempo. O comportamento da intensidade da luminescência observada nestes electrólitos foi essencialmente investigado para os comprimentos de onda de emissão correspondentes às transições mais intensas, que, para os electrólitos baseados em európio e neodímio, são, respectivamente, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^4D_{3/2,5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Para além da determinação do valor do tempo de vida dos estados excitados correspondentes a estas transições, procuraremos averiguar se, no caso dos electrólitos contendo Eu^{3+} , estes valores são, de alguma forma, influenciados pelas alterações estruturais que ocorrem nestas amostras para concentrações elevadas de sal. Neste sentido, os estudos de espectroscopia resolvida no tempo abrangem uma gama de concentrações mais restrita do que a varrida nos estudos de luminescência, sendo essencialmente focalizados nas amostras correspondentes a concentrações elevadas de sal, $3 \leq n \leq 32$ para o Eu^{3+} e $3 \leq n \leq 16$ para o Nd^{3+} . A determinação destes tempos de vida foi efectuada a diferentes temperaturas com o objectivo de caracterizar os mecanismos não radiativos presentes nestas amostras e, portanto, tentar obter informação sobre alguns dos aspectos da

coordenação local dos cátions nestas matrizes poliméricas.

5.2 Procedimento experimental

Os espectros de luminescência resolvidos no tempo (zona dos ms) dos electrólitos poliméricos investigados neste trabalho foram obtidos, entre 12-13 K e a temperatura ambiente, usando uma montagem experimental semelhante à descrita na secção 4.2 (ver figura 4.1). Como diferenças principais entre as duas técnicas, temos que, neste caso, a lâmpada contínua de Xe é substituída por uma fonte de excitação pulsada, acoplada a um fosforímetro SPEX 1934 C (controlado por um «Datamate» SPEX DM 1B), e a emissão é excitada em luz branca não polarizada, não sendo, portanto, necessária a utilização do monocromador de excitação. A variação de temperatura foi obtida utilizando, conforme o descrito na secção 4.2, um criostato de ciclo fechado de arrefecimento a Hélio, APD Cryogenics HC2. As características dos espectros resolvidos no tempo dependem, em grande parte, do valor escolhido para os parâmetros de detecção relativamente ao pulsar da lâmpada. Como se representa na figura 5.1, cada pulso da lâmpada é constituído por uma componente principal com uma duração de cerca de $3\mu\text{s}$ e uma cauda com aproximadamente $20\mu\text{s}$, sendo a intensidade de emissão, após $10\mu\text{s}$, cerca de 2% do seu valor total [224]. Os parâmetros variáveis de aquisição são o tempo de atraso, a janela de aquisição, o número de pulsos e o intervalo entre cada um deles. No canto superior direito da figura 5.1 representa-se, em relação a um dado pulso da lâmpada, o tempo de atraso da detecção e a janela de aquisição. Estes dois parâmetros podem variar entre 0,01 e 10^4 ms e entre 0,01 e 10^3 ms, respectivamente, com incrementos de 0,01 ms. O número de pulsos varia entre 1 e 999 e o tempo entre cada um deles entre 0,03 e 30 s, com incrementos de 0,01 s [224]. Usando esta montagem experimental, o tempo de vida dos estados excitados dos cátions

Eu^{3+} e Nd^{3+} pode ser determinado analisando a variação da intensidade correspondente à transição a estudar em função do tempo. Os valores dos parâmetros de aquisição utilizados foram, em geral, da ordem de 0,08-0,1 ms para o tempo de atraso da detecção, de 0,05-0,1 ms para a janela de aquisição, de 500-999 para o número de pulsos, e cerca de 0,03 ms para o tempo entre cada um deles. Com estes parâmetros, obteve-se uma boa intensidade de luminescência, bem como uma boa linha de fundo, condições necessárias para que os erros experimentais associados não ultrapassem 2 a 5% [224].

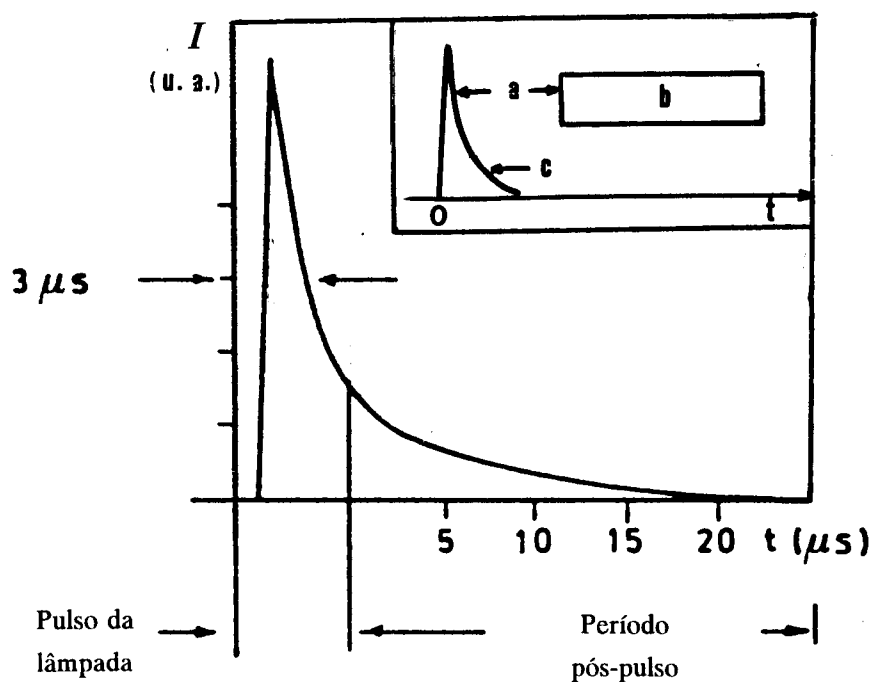


Figura 5.1 - Características do pulso da lâmpada utilizada nas medidas de espectroscopia resolvida no tempo. (a) tempo de atraso da detecção; (b) janela de aquisição, (c) pulso da lâmpada. (Adaptada das figuras 3.4 e 3.5 da referência 224).

5.3 Leis de decaimento, tempos de vida, transições radiativas e não radiativas

Consideremos um dado conjunto de iões, N dos quais se encontram num dado estado excitado por acção de um qualquer processo de excitação (cuja duração é, para o presente efeito, considerada nula). A intensidade da luminescência I associada ao decaimento de cada um destes N iões para um estado de menor energia (por hipótese, o estado fundamental), é proporcional a N e é dada por:

$$I(t) = k_r N(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5-1)$$

onde k_r é a probabilidade de emissão radiativa, $N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$, τ representa o tempo de vida do estado excitado e N_0 e $I_0 = k_r N_0$ indicam, respectivamente, o número de iões presentes neste estado e a intensidade em $t=0$. A representação do logaritmo de I em função de t (após a fonte de excitação ter sido desligada) é, portanto, linear e o valor do tempo de vida do estado excitado corresponde ao declive da curva. Este processo exponencial de decaimento caracteriza os casos onde a luminescência observada é consequência directa da desexcitação do estado, não ocorrendo, portanto, mecanismos intermédios associados seja a transferências de energia, seja a migrações de transportadores de carga. A expressão (5-1) é válida apenas se o estado excitado tiver sido populado durante um tempo muito menor do que o seu tempo de decaimento [154] ou, conforme é referido nas referências [224] e [225], se a representação semilogaritmica cobrir, pelo menos, três ordens de grandeza de amplitude temporal. Contudo, o tempo de vida calculado experimentalmente, τ_{exp} , corresponde não só aos processos radiativos associados à emissão, com probabilidade k_r e tempo de vida τ_r , mas, também, aos processos não radiativos envolvidos no decaimento, de probabilidade k_{nr} e tempo de vida τ_{nr} . Assim, temos:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = k_r + k_{nr} = \frac{1}{\tau_r + \tau_{nr}} \quad (5-2)$$

A excitação de um dado estado electrónico com a consequente emissão radiativa é normalmente acompanhada por uma transição para um nível vibracional de um outro estado excitado próximo, seguida de uma relaxação vibracional no seio deste estado, através da emissão de fonões. Este processo não radiativo permite o povoamento indirecto de estados excitados e, nalguns casos, pode mesmo competir com transições radiativas entre um dado estado excitado e o estado fundamental. No caso dos iões lantanídeos, como os hiatos de energia entre os diferentes multipletos excitados são da ordem dos milhares de cm^{-1} , as transições não radiativas entre estes diferentes multipletos envolvem, geralmente, vários fonões de grande energia (fonões ópticos). Este facto implica que quanto maior for o hiato de energia entre os estados envolvidos numa dada transição, maior será o número de fonões ópticos necessário para originar desexcitações não radiativas e, portanto, o decaimento radiativo tornar-se-á mais importante do que o não radiativo [44,226-228]. Assim, uma emissão radiativa intensa é sempre observada entre multipletos que estão separados por um hiato grande de energia. É o caso dos níveis 5D_0 e 7F_0 do Eu^{3+} , e dos níveis $^4D_{3/2,5/2}$ e $^4I_{11/2}$ no Nd^{3+} . Por exemplo, no caso do európio, o subnível de maior energia do septeto fundamental, 7F_6 , dista cerca de 10.000 cm^{-1} do primeiro subnível do primeiro quinteto excitado, 5D_0 . Para que este último nível decaísse não radiativamente para o primeiro era necessário um processo envolvendo cerca de vinte fonões de energia da ordem dos 500 cm^{-1} (valor máximo para a energia dos fonões em meios cristalinos [44]), processo esse pouco provável face à probabilidade de emissão radiativa.

Um outro processo não radiativo que ocorre geralmente aquando da excitação de um dado multipletto é uma relaxação vibracional entre os diversos níveis J desse

multiplete. Contrariamente ao observado com as transições não radiativas entre diferentes multipletos, as transições não radiativas entre os diferentes níveis J de um dado multiplete $^{2S+1}L_J$ são mediadas por fonões acústicos, constituindo processos muito rápidos, cujo tempo de vida é da ordem dos 10^{-10} s (ou menor) [44]. Deste modo, as desexcitações consecutivas entre os diversos níveis J de um dado multiplete fazem com que a emissão desse multiplete seja predominantemente observada no seu nível J de menor energia. Este relaxamento vibracional no seio de um dado multiplete pode ocorrer devido à interacção dos níveis electrónicos do ião com determinados níveis vibracionais dos ligantes [47,167,168], dependendo a eficiência destes processos não radiativos do hiato de energia entre os estados excitados e o fundamental, e da energia vibracional característica dos osciladores associados aos vários ligantes. É bem conhecido que, quando um determinado ião lantanídeo está coordenado a grupos O-H, a eficiência dos processos radiativos diminui em virtude do aumento das desexcitações não radiativas no seio de cada multiplete via acoplamento com os níveis vibracionais dos osciladores O-H [44,170,171]. A desactivação de um dado estado excitado por transições não radiativas pode também ser originada por sobreposições activadas termicamente entre alguns dos estados excitados do ião e estados excitados de outras configurações associadas à distribuição de cargas que o rodeiam, por exemplo estados de transferência de carga ião-ligantes (ETC) [47,178,179,187,229-243]. Deste modo, podemos dividir, na equação (5-2), o termo correspondente à probabilidade de emissão não radiativa, num termo independente da temperatura, associado ao acoplamento vibracional com os osciladores dos ligantes (vibrações do grupo O-H ou de outros grupos), e num outro termo, dependente da temperatura, e associado às sobreposições de energia entre os estados excitados do ião e estados excitados característicos da distribuição de cargas que o rodeia (cuja tempo de vida é, em geral, curto). A coordenação local do ião lantanídeo influencia a intensidade da luminescência de um dado nível e, conseqüentemente, o seu

tempo de vida, quer através do tipo de ligantes que está coordenado ao ião, quer através da sobreposição dos seus estados com estados excitados do ião.

Em materiais onde o ião lantanídeo se encontra encapsulado no interior de cavidades orgânicas, como, por exemplo, os criptatos de que falámos no capítulo 2 [47,176,178,179,181,244,245], a luminescência dos iões lantanídeos observada está, em princípio, relacionada com o denominado "efeito antena" [47,245-247]. Este efeito consiste na absorção da radiação que excita o material por parte dos ligantes que rodeiam o ião, na transferência desta energia para os estados excitados do ião e na consequente emissão radiativa por parte destes estados. No caso dos electrólitos poliméricos investigados neste trabalho, parece-nos que a emissão característica do Eu^{3+} e do Nd^{3+} poderá, também, estar associada a um processo deste tipo.

5.4 Determinação de tempos de vida e da sua variação com a temperatura

5.4.1 Electrólitos baseados em Eu^{3+}

Para os electrólitos poliméricos baseados em Eu^{3+} , a dependência, em t , da intensidade da componente mais intensa da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é bi-exponencial, como se mostra, respectivamente nas figuras 5.2 e 5.3, para a amostra $\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$ a $T=17$ e a $T=298$ K. Este comportamento não exponencial é característico de situações onde o ião Eu^{3+} se encontra coordenado em meios não-ordenados [46,182,200-202,227,248], estando, no entanto, também referenciado para casos onde o ião está encapsulado em cavidades orgânicas complexas [178,181,182].

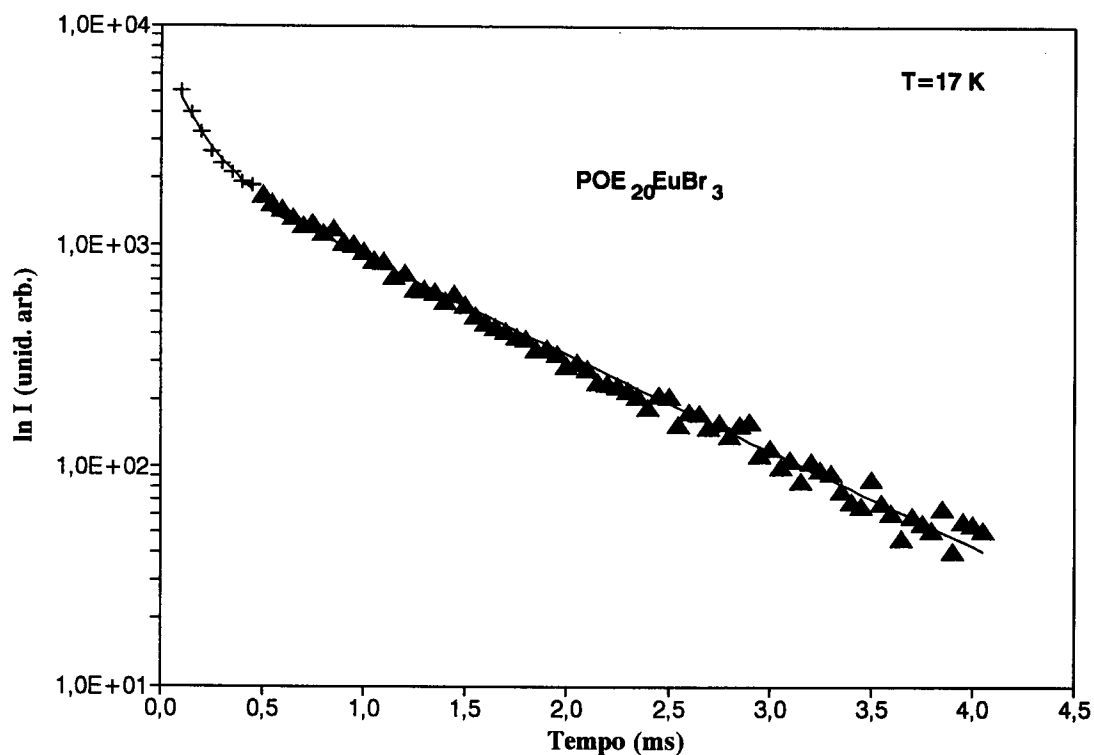


Figura 5.2 - Representação, em função da temperatura, do logaritmo da intensidade da componente mais intensa da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para o caso da amostra $\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$ a 17 K.

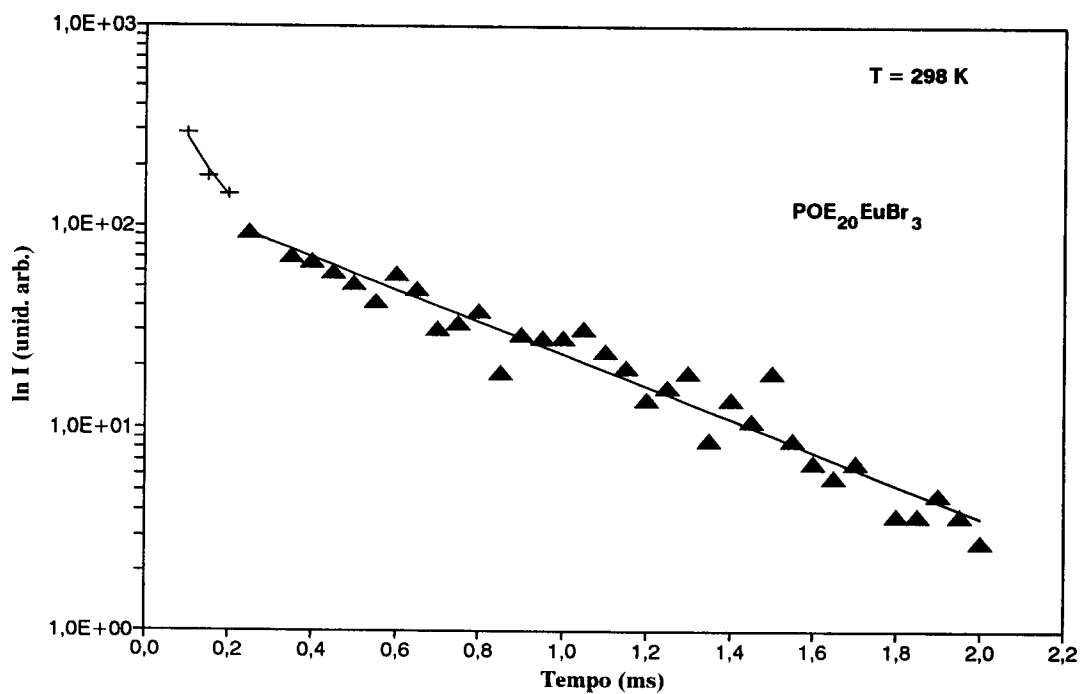


Figura 5.3 - Representação, em função da temperatura, do logaritmo da intensidade da componente mais intensa da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para o caso da amostra $\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$ a 298 K.

Em geral, este comportamento não exponencial é associado ao facto de existirem, nestes meios não ordenados, heterogeneidades na coordenação local do ião. No caso dos vidros, observa-se mesmo que, nalguns casos [200-202], a variação da intensidade com o tempo não é sequer exponencial, refletindo a profunda heterogeneidade existente entre a coordenação local de diferentes iões. Esta heterogeneidade é, como vimos na secção 4.3.2, a principal causa das riscas observadas para estes iões em vidros apresentarem larguras muito superiores às observadas em meios cristalinos. Para os electrólitos poliméricos contendo Eu^{3+} investigados, o comportamento bi-exponencial observado para as amostras com concentrações de európio elevadas, poderá também refletir alguma heterogeneidade entre a coordenação local dos diversos iões no seio da matriz polimérica embora, como referimos no capítulo anterior, a largura observada para as diversas riscas indique que a ordem local em torno do catião é superior à observada nos vidros e, portanto, a heterogeneidade entre os diferentes iões Eu^{3+} nas matrizes de PEO e POP é concerteza inferior à registada naqueles meios.

A expressão (5-2) foi ajustada a cada uma das duas dependências exponenciais, tendo em conta que, no caso da componente mais rápida, é necessário subtrair a contribuição da componente mais lenta, determinando-se, assim, os valores do tempo de vida para o estado $^5\text{D}_0$ do ião Eu^{3+} nestes electrólitos (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Valores calculados para as duas componentes do tempo de vida do estado 5D_0 , τ_l e τ_r (ms), nos electrólitos POE_nEuBr_3 ($n=3,8,20$), $POP_{32}EuBr_3$ e POE_nNdCl_3 ($n=3,16$).

	$T \approx 20$ K		$T \approx 300$ K	
	τ_l	τ_r	τ_l	τ_r
POE_3EuBr_3	$0,754 \pm 0,015$	$0,225 \pm 0,004$	$0,410 \pm 0,019$	$0,180 \pm 0,010$
POE_8EuBr_3	$0,737 \pm 0,013$	$0,109 \pm 0,005$	$0,203 \pm 0,017$	$0,067 \pm 0,007$
$POE_{20}EuBr_3$	$0,988 \pm 0,012$	$0,147 \pm 0,012$	$0,543 \pm 0,024$	$0,074 \pm 0,017$
$POP_{32}EuBr_3$	$1,456 \pm 0,080$	$0,246 \pm 0,010$	$0,558 \pm 0,034$	$0,122 \pm 0,022$
POE_3NdCl_3	$0,723 \pm 0,038$	-	$0,716 \pm 0,030$	-
$POE_{16}NdCl_3$	$0,747 \pm 0,041$	-	$0,739 \pm 0,028$	-

Uma hipótese possível para justificar o comportamento bi-exponencial observado como resultado da existência de heterogeneidades entre os diferentes iões Eu^{3+} , é considerar que alguns destes catiões possam estar coordenados a moléculas de água o que, como vimos na secção 5.3, reduz consideravelmente os valores dos correspondentes tempos de vida. Assim, à luz desta hipótese, os valores obtidos para a componente mais rápida do tempo de vida do estado 5D_0 (0,11 a 0,25 ms para temperaturas da ordem dos 20 K), estariam associados a catiões Eu^{3+} coordenados a moléculas de água [181,182]. Os resultados de Hazenkamp e Blasse [249] e Hazenkamp *et al.* [181] que, a baixas temperaturas, determinaram para iões Eu^{3+} coordenados a moléculas de água um tempo de vida da mesma ordem de grandeza do observado para a componente mais rápida característica destes electrólitos (0,3-0,5 ms), parecem concordar com a hipótese acima. Para além das heterogeneidades na coordenação local do ião európio nestas matrizes,

com a consequente ligação de alguns iões Eu^{3+} a moléculas de água, o comportamento bi-exponencial observado para a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ pode, também, estar relacionado com o facto do espectro de emissão dos electrólitos de európio ser caracterizado por uma sobreposição entre as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (como vimos na secção 4.3.2). Como reflexo desta sobreposição, o tempo de vida determinado experimentalmente pode corresponder à emissão característica dos dois níveis excitados ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$, e, portanto, as suas duas componentes podem associar-se ao tempo de vida destes dois estados excitados. A componente mais rápida corresponderia ao estado excitado ${}^5\text{D}_1$, na medida em que, como vimos na secção 5.3, a probabilidade das desexcitações não radiativas é tanto maior quanto menor for o hiato de energia entre um dado estado e os seus níveis mais próximos, e a componente mais lenta ao nível ${}^5\text{D}_0$. Os valores determinados para a componente mais lenta são, em geral, da mesma ordem de grandeza dos valores referenciados para o tempo de vida do nível ${}^5\text{D}_1$ em outros meios [44,154,221] o que, embora seja consistente com esta interpretação, não permite, no entanto, uma conclusão inequívoca. Neste sentido a interpretação da origem deste comportamento bi-exponencial é uma questão a clarificar no futuro.

A dependência com a temperatura observada para os valores da Tabela 5.1, indica inequivocamente a presença de um mecanismo de decaimento não radiativo activado termicamente [47,178,179,187,229-243]. No caso do Eu^{3+} , este mecanismo está geralmente associado a processos de transferência de carga entre orbitais pertencentes maioritariamente aos ligantes e orbitais essencialmente ligados à configuração $4f^6$ (descritos na secção 4.3.1). O facto da energia dos estados associados a estes processos de transferência de carga possuírem, no Eu^{3+} , energias próximas da energia característica dos vários níveis do multipletto ${}^5\text{D}_0$, faz com que parte da população destes estados se possa transferir, não radiativamente, para os estados associados a estes processos de transferência de carga, decaindo, depois, também não radiativamente,

destes para o estado fundamental. Este processo de desexcitação não radiativa é acompanhado de um decréscimo na intensidade da luminescência e, obviamente, de um aumento do valor do tempo de vida não radiativo, τ_{nr} , o que, atendendo a (5-2), provoca uma diminuição do valor do tempo de vida determinado experimentalmente. Em geral, e na medida em que os estados associados aos processos de transferência de carga estão relativamente afastados dos níveis 5D_j , esta desexcitação não radiativa necessita de ser activada termicamente. Com o aumento da temperatura, aumenta a probabilidade de ocupação dos níveis vibracionais de maior energia do multipletto 5D_j , aumentando, portanto, a probabilidade de ocorrer transferência de carga entre estes estados e os associados à sobreposição catião-ligantes. No entanto, se estes últimos estados forem quase coincidentes com o primeiro quinteto excitado do Eu^{3+} , pode mesmo ocorrer uma extinção quase total da luminescência.

Para descrever mais detalhadamente estes processos não radiativos envolvendo os estados de transferência de carga e alguns dos estados excitados do ião Eu^{3+} , vamos recorrer a um modelo simples, denominado Modelo da Coordenada Configuracional, e introduzido por Von Hippel [250], Steitz [251] e Mott [252,253] e que ilustra, de uma forma aproximada, mas extremamente útil, a interacção entre os estados electrónicos de um dado ião lantanídeo e os modos de vibração da rede onde ele se encontra. (Para uma análise mais detalhada, ver, por exemplo, as referências [236,242,243,254-258].) Neste modelo, ver figura 5.4, considera-se apenas um único modo de vibração simétrico onde os átomos da rede vibram longitudinalmente em relação à posição do ião lantanídeo. Este modo de vibração é descrito pelo modelo do oscilador harmónico (isto é, por parábolas do tipo $\frac{k_j}{2}Q^2$, com k_j a indicar a constante de força de cada estado) em termos da coordenada configuracional Q , que é proporcional à distância entre o ião e os ligantes que o rodeiam. Uma outra aproximação utilizada neste modelo é a de considerar que as frequências de vibração harmónicas são as mesmas para todos os

estados excitados do ião lantanídeo (ou seja, considera-se constantes de força iguais). A aproximação adiabática de Born-Oppenheimer, ao considerar que o movimento dos electrões $4f$ é muito mais rápido que o dos núcleos dos iões lantanídeos, permite representar os estados próprios electrónicos para valores fixos das coordenadas nucleares [236,242,243,254-258]. As funções próprias e os valores próprios do Hamiltoniano electrónico dependem, assim, parametricamente da posição Q dos núcleos. Na figura 5.4 representa-se a energia $E(Q)$ de dois estados electrónicos do ião Eu^{3+} , 7F_0 e 5D_0 , e dos estados de transferência de carga (*ETC*) para um dado valor fixo da posição dos núcleos Q , bem como os níveis de energia vibracionais correspondentes ao movimento da rede.

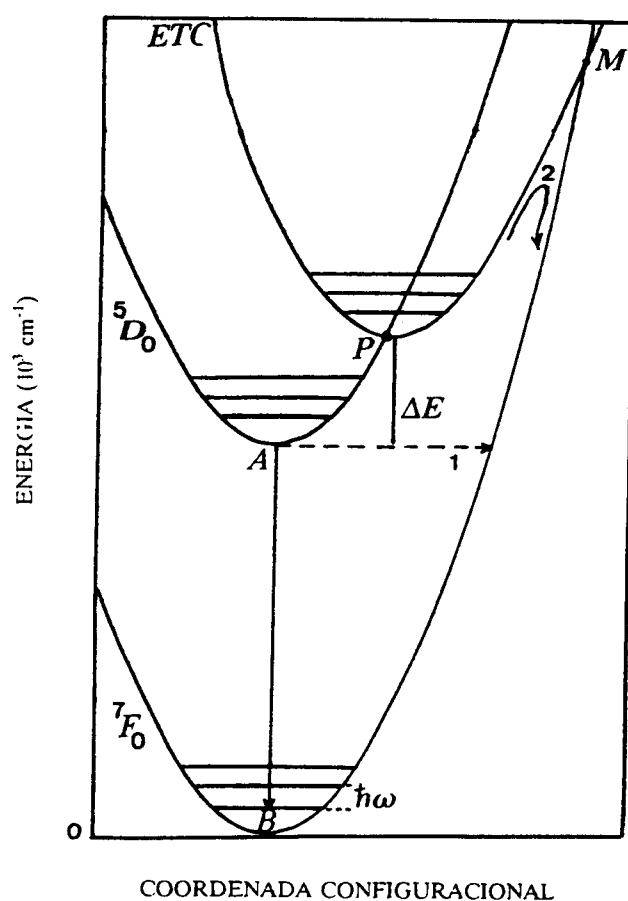


Figura 5.4 - Modelo esquemático da coordenada configuracional para os estados 7F_0 , 5D_0 e *ETC*. (1): desexcitação do estado 5D_0 via efeito túnel; (2): desexcitação do estado 5D_0 via estados de transferência de carga.

De acordo com o princípio de Franck-Condon, as transições entre os estados electrónicos do ião lantanídeo ocorrem, para valores próximos dos valores Q_j de equilíbrio, durante um intervalo de tempo muito inferior ao período de vibração da rede. Assim, o momento e as coordenadas nucleares permanecem fixas durante estas transições, o que, correspondentemente, implica a sua representação no diagrama configuracional por linhas verticais próximas dos valores Q_j de equilíbrio (a linha A→B da figura 5.4 corresponde, portanto, à transição radiativa ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$). Contrariamente ao observado para os níveis de energia da configuração $4f^N$, caracterizados por pequenos deslocamentos entre as respectivas parábolas, o deslocamento entre os estados de transferência de carga e os estados electrónicos do ião é elevado, o que está directamente relacionado com as bandas largas observadas nos espectros de excitação (ver figura 4.3). Embora, em geral, a energia dos estados de transferência de carga seja muito superior à dos níveis 5D_j , o seu mínimo de Franck-Condon situa-se bastante abaixo, sensivelmente em torno dos estado ${}^5D_{1,3}$ [231,232,234,236,237,241-243]. Este posicionamento permite cruzamentos entre estes estados e os níveis 5D_j , o que, portanto, aumenta a probabilidade das transições não radiativas do nível 5D_0 para os níveis do multipletto fundamental via estados de transferência de carga (caminho A→P→M→B da figura 5.4). Uma expressão clássica muito simples, que descreve, com boa aproximação, esta probabilidade não radiativa foi derivada por Seitz [251] e Mott [252,253]. Para isso, defina-se a eficiência da luminescência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (linha A→B na figura 5.4) como:

$$\eta \equiv \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{\tau(T)}{\tau(T=0)} \quad (5-3)$$

A probabilidade de encontrar um electrão num nível vibracional m^* do estado 5D_0 , cuja energia seja superior à energia mínima de Franck-Condon dos estados *ETC*, isto é, a

probabilidade de, por activação térmica, um electrão transitar do estado 5D_0 para os estados *ETC*, é dada por:

$$k_{nr} = \frac{\sum_{n=m^*}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(E_0 + n\hbar\omega)/k_B T}}, \quad (5-4)$$

onde E_0 é a energia mínima do nível 5D_0 , $n\hbar\omega$ é a energia de cada nível vibracional n e k_B é a constante de Boltzman. Atendendo a que $m^*\hbar\omega = E_0 + \Delta E$, onde ΔE representa o hiato entre os valores mínimos da energia de Franck-Condon entre os estados *ETC* e o nível 5D_0 , temos que a probabilidade acima fica, simplesmente,

$$k_{nr} = e^{-\Delta E/k_B T}. \quad (5-5)$$

De acordo com as expressões (5-1) a (5-5), e atendendo a que, em geral, a probabilidade radiativa não varia com a temperatura, $k_r = \frac{1}{\tau(T=0)} = \frac{1}{\tau_0}$, temos:

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = \frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_0} + k e^{-\Delta E/k_B T}, \quad (5-6)$$

onde k representa a taxa de energia de migração entre os estados 5D_0 do Eu^{3+} e os estados de transferência de carga.

Conjuntamente com este efeito de activação térmica, a baixas temperaturas, também pode ocorrer desexcitação do nível 5D_0 por efeito túnel [259]. De qualquer forma, espera-se que o comportamento dado por (5-6) descreva, grosso modo, a evolução do tempo de vida deste estado com a temperatura. Contudo, devido à simplicidade do modelo utilizado, verifica-se que a energia de activação ΔE determinada por esta equação não corresponde exactamente ao ponto de cruzamento entre os estados 5D_0 e os *ETC* (ponto P da figura 5.4) [241,248,260].

Nas figuras 5.5, 5.6 e 5.7 mostram-se, para as amostras $\text{POE}_3\text{EuBr}_3$, $\text{POE}_8\text{EuBr}_3$ e $\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$, os valores determinados para o tempo de vida das duas componentes do

estado 5D_0 em função da temperatura, bem como a curva correspondente ao melhor ajuste a estes valores, usando a equação (5-6).

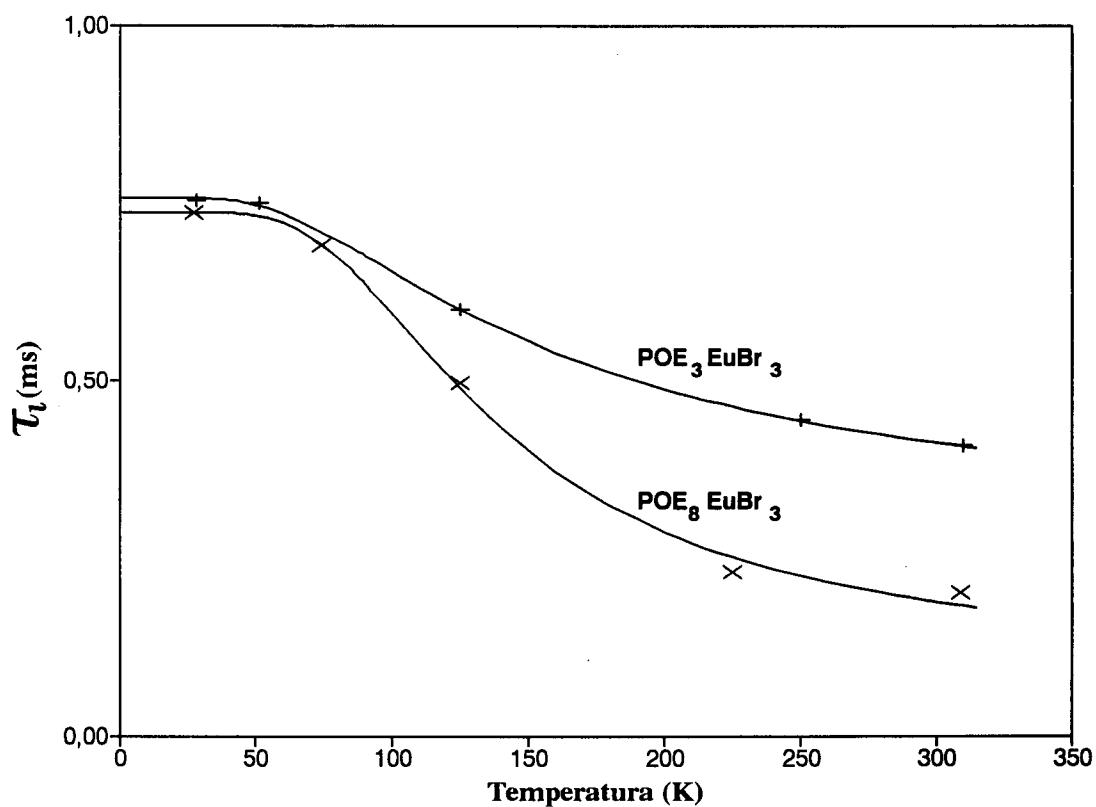


Figura 5.5 - Representação, em função da temperatura, da variação do tempo de vida da componente mais lenta do estado 5D_0 e da correspondente curva de ajuste, equação (5-6), para o caso das amostras POE₃EuBr₃ e POE₈EuBr₃.

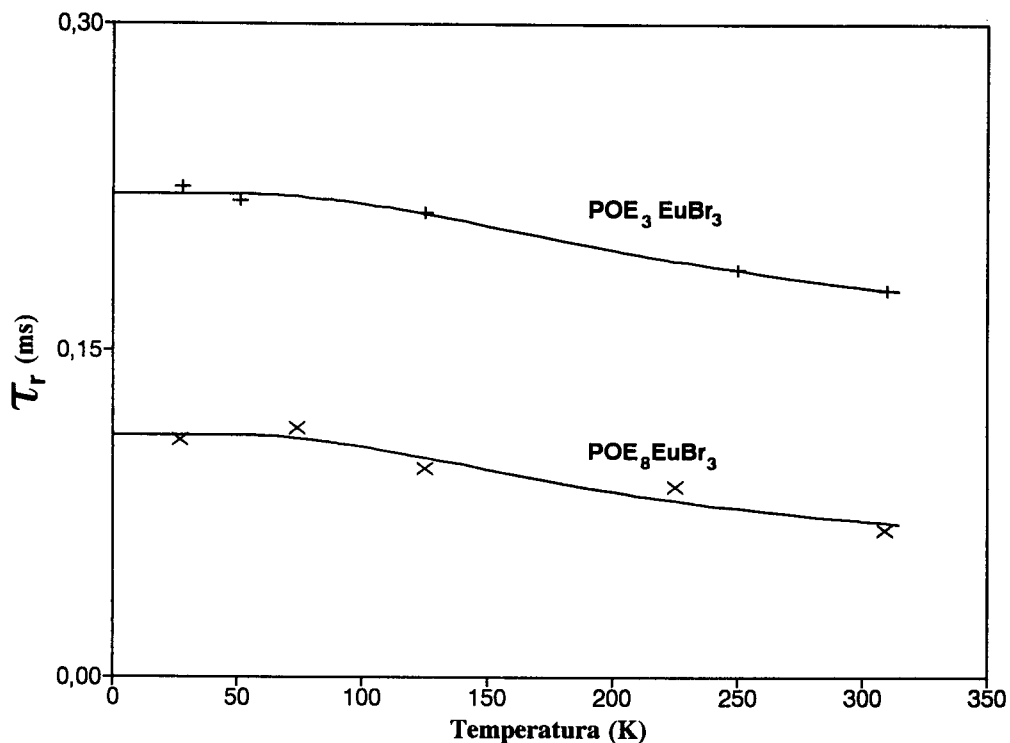


Figura 5.6 - Representação, em função da temperatura, da variação do tempo de vida da componente mais rápida do estado $^5\text{D}_0$ e da correspondente curva de ajuste, equação (5-6), para o caso das amostras $\text{POE}_3\text{EuBr}_3$ e $\text{POE}_8\text{EuBr}_3$.

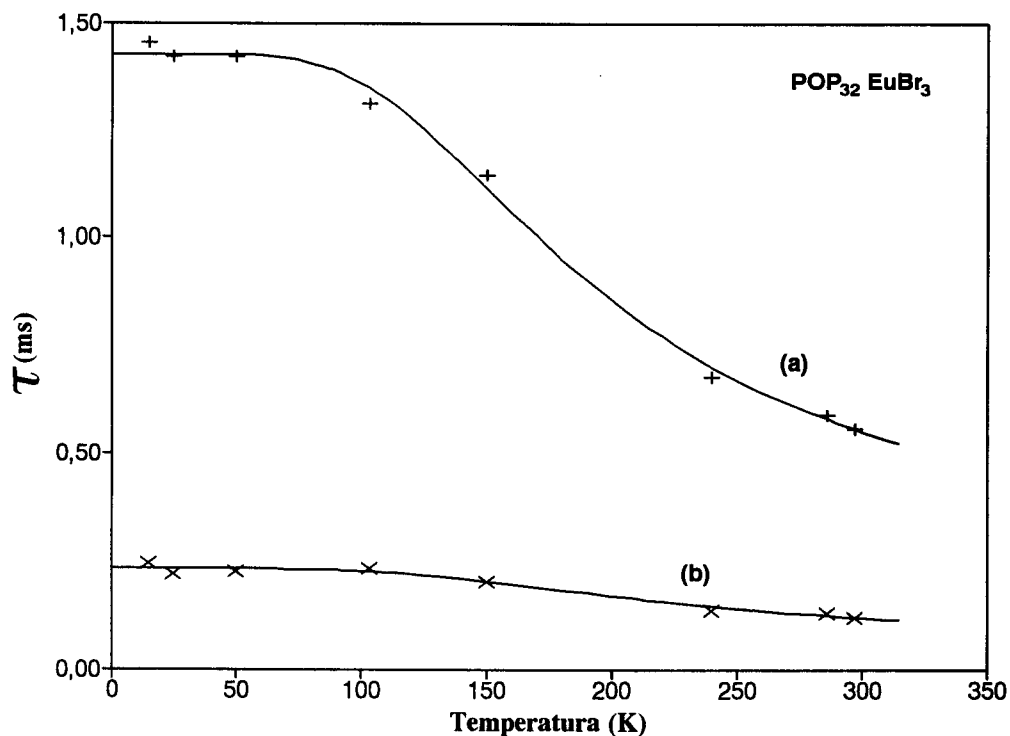


Figura 5.7 - Representação, em função da temperatura, da variação do tempo de vida das duas componentes do estado $^5\text{D}_0$ e da correspondente curva de ajuste, equação (5-6), para o caso da composição $\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$. (a): τ_i ; (b): τ_r .

Na Tabela 5.2, indica-se o valor obtido no processo de ajuste para os parâmetros τ_0 , k e ΔE correspondentes às duas componentes do nível 5D_0 para os electrólitos $\text{POE}_3\text{EuBr}_3$, $\text{POE}_8\text{EuBr}_3$, $\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$ e $\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$.

Tabela 5.2 - Valores calculados para os parâmetros τ_0 (ms), k (ms^{-1}) e ΔE (cm^{-1}) correspondentes aos melhores ajustes das componentes mais lenta e mais rápida do tempo de vida do estado 5D_0 , τ_l e τ_r , nos electrólitos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ ($n=3,8,20$) e $\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$.

	τ_0		k		ΔE	
	τ_l	τ_r	τ_l	τ_r	τ_l	τ_r
$\text{POE}_3\text{EuBr}_3$	0,757	0,222	2,53	3,62	173,0	252,7
$\text{POE}_8\text{EuBr}_3$	0,737	0,111	13,7	16,4	259,9	245,1
$\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$	0,981	0,286	2,93	14,8	264,3	263,5
$\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$	1,427	0,233	6,29	25,9	360,2	388,8

Os resultados obtidos indicam inequivocamente que a energia mínima dos estados de transferência de carga é próxima da energia do estado 5D_0 , o que justifica a diminuição observada para os tempos de vida das duas componentes deste estado com o crescimento da temperatura (aumento da probabilidade das transições não radiativas entre este estado e o multipletto fundamental via estados de transferência de carga). Verifica-se igualmente que, para os electrólitos com maiores concentrações de európio, o hiato entre a energia mínima de Franck-Condon dos estados de transferência de carga e do estado 5D_0 é menor. Este facto está de acordo com a diminuição observada nos

tempos de vida deste último estado, bem como com o deslocamento, para menores energias, observado no espectro de excitação da banda larga correspondente a estes estados de transferência de carga, quando se aumenta a concentração de Eu^{3+} .

5.4.2 Electrólitos baseados em Nd^{3+}

Os resultados obtidos para os electrólitos contendo Nd^{3+} indicam um decaimento exponencial para a intensidade da transição ${}^4\text{D}_{3/2,5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, descrito pela expressão (5-1), como se mostra, respectivamente nas figuras 5.8 e 5.9, para a amostra $\text{POE}_3\text{NdCl}_3$ a $T=20$ e a $T=300$ K. Na Tabela 5.1 indicam-se, para estes dois valores extremos de temperatura, os tempos de vida determinados para as amostras $\text{POE}_{3,16}\text{NdCl}_3$. Como vimos na secção 4.4, é extremamente difícil identificar inequivocamente o valor de J associado ao estado inicial da transição mais intensa observada nos espectro de emissão dos electrólitos de Nd^{3+} . No entanto, atendendo ao que afirmámos na secção 5.3, a probabilidade de emissão radiativa de um nível qualquer do multipletto ${}^4\text{D}_J$ é superior no caso do nível de menor J desse multipletto, e, assim, o tempo de vida determinado deve corresponder ao estado ${}^4\text{D}_{3/2}$. Como se pode verificar da Tabela 5.1, os valores obtidos são praticamente independentes da concentração de neodímio. A independência dos valores obtidos face à variação de temperatura, comum a outros estados do Nd^{3+} em outros meios [46,261], indica que a probabilidade de ocorrerem transições não radiativas entre estes estados é pequena sendo, portanto, os tempos de vidas observados experimentalmente maioritariamente devidos à emissão espontânea de radiação.

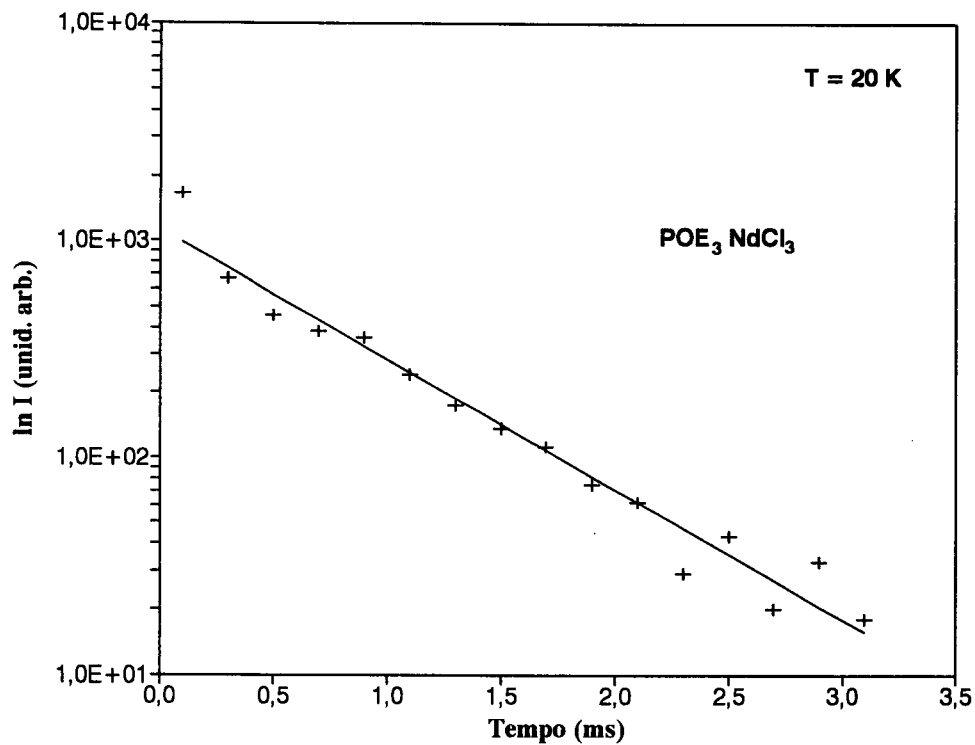


Figura 5.8 - Representação, em função da temperatura, do logaritmo da intensidade da transição ${}^4D_{3/2,5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, para a amostra $\text{POE}_3\text{NdCl}_3$ a 20 K .

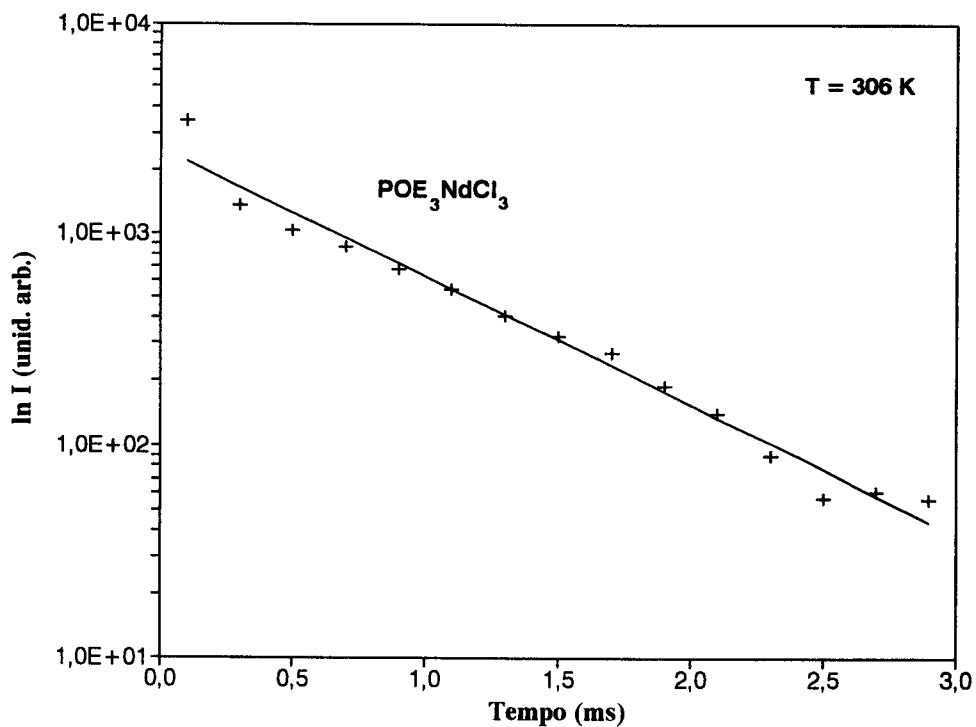


Figura 5.9 - Representação, em função da temperatura, do logaritmo da intensidade da transição ${}^4D_{3/2,5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, para a amostra $\text{POE}_3\text{NdCl}_3$ a 300 K .

5.5 Conclusões

Os estudos de espectroscopia resolvida no tempo realizados a algumas das composições dos electrólitos POE-EuBr₃, POP-EuBr₃ e POE-NdCl₃, permitiram concluir que:

1. Estes electrólitos poliméricos apresentam valores de tempos de vida da mesma ordem de grandeza dos observados, para estes mesmos catiões, noutros meios. Este facto é representativo das propriedades ópticas destes materiais poliméricos, potenciando-os como tecnologicamente utilizáveis em aplicações ópticas, optoelectrónicas, etc..

2. Para os electrólitos poliméricos baseados em európio observa-se que a dependência temporal da intensidade da componente mais intensa da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é bi-exponencial. Este comportamento é típico de meios caracterizados por uma ordem local de pequeno/médio alcance e pode ser resultado da presença de heterogeneidades na distribuição de carga em torno dos diferentes iões Eu^{3+} nas matrizes de POE e POP. Embora este ponto seja uma questão a clarificar no futuro, é provável que a componente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ associada ao menor tempo de vida (τ_r) esteja associada a iões coordenados a moléculas de água. Contudo, como reflexo da sobreposição observada entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$, esta componente pode também corresponder ao tempo de vida do estado excitado 5D_1 .

3. A variação, com a temperatura, dos valores determinados para estas duas componentes, indica a presença de processos não radiativos activados termicamente. A sobreposição observada nos espectros de excitação entre orbitais associados aos ligantes e alguns dos multipletos excitados do catião, característica de materiais contendo európio, é a responsável pela relaxação não radiativa do nível 5D_0 , via estados de transferência de carga. O ajuste dos dados experimentais através de um modelo que

descreve aproximadamente o mecanismo de transições não radiativas por activação térmica, indicou que, de facto, a energia mínima de Franck-Condon dos estados de transferência de carga é próxima da correspondente ao multiplete 5D_0 .

4. Na gama de concentrações de sal investigada observa-se que o tempo de vida do estado 5D_0 diminui (aumenta a probabilidade de ocorrerem transições não radiativas) com o aumento da concentração de Eu^{3+} . Esta variação deve estar relacionada com a diminuição do hiato de energia entre este estado e os *ETC* como se extrai do ajuste efectuado. Para além disso, esta diminuição está também de acordo com o observado nos espectros de excitação.

5. Contrariamente ao observado para o ião európio, o tempo de vida determinado para o estado excitado $^4D_{3/2}$ do neodímio apresenta uma única componente. Esta diferença pode ser justificada por duas ordens de razão. Por um lado, e contrariamente ao caso do $EuBr_3$, o $NdCl_3$ que utilizámos não continha qualquer molécula de água coordenada. Por outro, o facto do hiato de energia entre os níveis excitados do Nd^{3+} observados nestes electrólitos ser bastante inferior ao registado para os estados do Eu^{3+} , aumenta a probabilidade de desexcitações não radiativas entre estes níveis o que, conseqüentemente, faz com que a probabilidade de se observarem transições radiativas de energia próxima entre estes níveis e o estado fundamental seja muito pequena. Os valores determinados para este tempo de vida são, na gama de composições investigada, praticamente independentes da concentração de sal. Na medida em que a estrutura energética dos electrólitos de Nd^{3+} não apresenta estados de transferência de carga (ou quaisquer outros) que induzam a desexcitação não radiativa do multiplete 4D_J , estes valores são, também, independentes da temperatura.

CAPÍTULO 6

"COORDENAÇÃO LOCAL - UM RAIÓ MÉDIO PARA A PRIMEIRA ESFERA DE COORDENAÇÃO DO IÃO Eu^{3+} "

6.1 Introdução

6.2 O Hamiltoniano de ião livre

6.2.1 Interação electrostática

6.2.2 Interação spin-órbita

6.2.3 Cálculo dos níveis de energia do Eu^{3+} nas matrizes de POE e POP

6.3 Coordenação local - um raio médio para a primeira esfera de coordenação

6.3.1 Os desvios observados nos integrais radiais de Slater e no parâmetro de acoplamento spin-órbita

6.3.2 O modelo multipolar da polarizabilidade de dois electrões de Morrison

6.3.3 Um raio médio para a primeira esfera de coordenação dos lantanídeos

6.4 Conclusões

6.1 Introdução

As características quase-atômicas dos espectros de emissão e excitação de iões lantanídeos incorporados em sólidos possibilitam o estabelecimento de ligações entre as transições observadas e as características locais da matriz que os envolve. Neste capítulo, abordaremos de um ponto de vista formal um dos aspectos particulares desta ligação, relacionando os valores determinados para a energia do centro de gravidade dos cinco primeiros níveis do multipletto fundamental do Eu^{3+} nas matrizes poliméricas de POE e POP com uma distância média Eu^{3+} -primeiros vizinhos. A energia calculada para o centro de gravidade dos níveis ${}^7\text{F}_{0-4}$, que é associada à energia destes níveis na situação de ião livre, é modelada em termos de um Hamiltoniano de ião livre, que inclui as contribuições electrostática e spin-órbita, escritas em termos de um conjunto de parâmetros dinâmicos fenomenológicos. A diagonalização das matrizes de energia destas duas interações num esquema de acoplamento intermédio permite, por um processo numérico de minimização do desvio quadrático médio entre as energias observadas e as teoricamente previstas, a determinação desse conjunto de parâmetros fenomenológicos. Estes valores são, então, empregues para definir uma distância média ião-primeiros vizinhos [52,53], característica da primeira esfera de coordenação dos lantanídeos; definição essa que, por um lado, é confrontada com as distâncias conhecidas numa série de compostos de terras raras e, por outro, é utilizada para prever, nos electrólitos poliméricos de POE e POP, a distância média Eu^{3+} -primeiros vizinhos.

6.2 O Hamiltoniano de ião livre

Os níveis de energia de um ião lantanídeo (triplamente ionizado) livre são usualmente descritos considerando apenas as interações entre os próprios electrões $4f$. Como as restantes orbitais electrónicas têm simetria esférica, o seu efeito em todos os termos da configuração $4f$ é o mesmo em primeira ordem [44,130-134]. Mesmo considerando que a simetria esférica destas orbitais é distorcida devido ao facto da camada $4f$ não estar totalmente preenchida e que essa distorção, ao modificar a simetria esférica dessas orbitais, faz com que elas interajam com a camada $4f$, este efeito é, geralmente, pequeno, não sendo, como tal, levado em conta. Sendo assim, a posição relativa dos níveis de energia da orbital $4f$ é modelada por um Hamiltoniano constituído pela interacção electrostática entre os N electrões da configuração e pela interacção spin-órbita (que é a interacção magnética mais importante para os electrões f). Os efeitos de outras contribuições, como a interacção interconfigurações [262-265], as interacções magnéticas hiperfina, spin-spin e spin-outas-órbitas [266], etc., são, em geral, muito mais fracos, sendo, por isso, desprezáveis. Assim, considerando a aproximação usual em que a massa dos núcleos é infinita quando comparada com a dos electrões temos que o Hamiltoniano que descreve a energia dos níveis da configuração $4f^N$ pode ser expresso por ¹:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^+ e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (6-1)$$

¹ As expressões utilizadas neste e no capítulo seguinte são escritas no sistema CGS na medida em que este é o sistema de unidades usualmente utilizado no tratamento formal aqui abordado.

onde Z^*e^2 representa a carga efectiva de cada núcleo, r_i e r_{ij} respectivamente as distâncias de cada electrão aos núcleos e entre os electrões i e j , \vec{s}_i e \vec{l}_i os momentos angulares de spin e orbital de cada electrão, e $\zeta(r_i)$ o integral radial do acoplamento spin-órbita, função do potencial $U(r_i)$ onde se move cada electrão, e dado por:

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2(mc)^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} . \quad (6-2)$$

O primeiro termo do Hamiltoniano (6-1) representa a energia cinética dos N electrões e o segundo a sua interacção Coulombiana com cada núcleo. Estes dois termos do Hamiltoniano são puramente radiais (esfericamente simétricos), determinando o conjunto possível de configurações f com N electrões. O seu efeito, em primeira ordem, é deslocar de um mesmo valor as energias de cada uma destas configurações, não sendo, por isso, responsáveis pelo levantamento da degenerescência em J de cada termo de energia SL no interior de uma dada configuração [44,130-134,267-269]. Como estamos interessados na estrutura energética de uma única configuração, não os vamos considerar na discussão subsequente.

Os dois termos seguintes do Hamiltoniano (6-1) - a interacção Coulombiana repulsiva entre os N electrões $4f$ (H_c) e a sua interacção spin-órbita (H_{s-o}) - são diferentes para os diferentes termos de cada configuração, sendo os responsáveis pela sua estrutura energética. Como vimos no capítulo 4, para os lantanídeos estas duas interacções são da mesma ordem de grandeza - acoplamento intermédio - e, portanto, os níveis de energia da configuração $4f$, contrariamente ao que se passa nos dois casos

² A interacção dos N electrões $4f$ com as outras orbitais totalmente preenchidas, embora não altere a simetria dos primeiros dois termos do Hamiltoniano, modifica a sua intensidade e, por isso, substituímos a carga dos núcleos por uma carga efectiva Z^*e^2 .

limites de acoplamento da teoria atômica³, são determinados considerando o efeito simultâneo destas duas interacções:

$$H = H_c + H_{s-o} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (6-3)$$

A determinação da energia destes níveis requer o conhecimento dos elementos de matriz deste Hamiltoniano numa dada representação que, usualmente, é a associada ao acoplamento de Russell-Saunders. No entanto, em virtude da interacção spin-órbita ser da mesma ordem de grandeza da interacção electrostática, cada estado SLJ possui contribuições de todos os estados da mesma configuração com o mesmo valor de J (na configuração $4f^6$ existem 119 multipletos, a que correspondem 295 níveis J), aumentando estas contribuições com a energia do estado [150,270]. Os níveis de energia do multipletto fundamental dos lantanídeos são, em geral, estados de Russell-Saunders quase puros ($\approx 90\%$), embora, os seus níveis excitados de maior energia sejam caracterizados por uma mistura complexa de estados onde faz pouco sentido a caracterização SLJ. Contudo, para os lantanídeos, observou-se que, considerando apenas a interacção spin-órbita entre estados cuja multiplicidade de spin seja imediatamente inferior e superior à do multipletto em estudo, os níveis de energia calculados eram, em geral, concordantes com os valores observados experimentalmente [150,152,270].

O Hamiltoniano (6-3) é diagonal em J e na sua projecção J_z , o que permite, para todos estes estados com o mesmo J, dividir as matrizes de energia da configuração em sub-matrizes que são combinações lineares dos diferentes termos SL, mesmo J e degeneradas em J_z . Como se mostra na tabela 4.1, para as configurações $4f^{N>2}$ existem

³ Nestes dois casos limites, acoplamento de Russell-Saunders e acoplamento j-j, como uma das interacções é bastante mais fraca do que a outra, a determinação dos níveis de energia é, em geral, efectuada por métodos perturbativos.

termos que são caracterizados pelos mesmos valores dos números quânticos S e L , sendo, portanto, necessário recorrer a uma outra classificação que permita a catalogação inequívoca de todos os termos destas configurações. Racah [271-274], na década de quarenta, desenvolveu um método para classificar os estados das configurações $4f^N$ de acordo com as suas propriedades segundo certos grupos de transformações. As propriedades destes grupos foram depois utilizadas por Racah para simplificar o cálculo dos elementos de matriz associados às interações responsáveis pela energia desses estados. Na discussão subsequente não abordaremos, em detalhe, este processo de classificação, (cujo tratamento pode, por exemplo, encontrar-se em Judd [275]), descrevendo tão somente os seus princípios gerais. Se os estados de uma dada configuração são representados com um momento angular orbital total definido L , então, os elementos de matriz da interacção electrostática são diagonais em L . Numa linguagem de teoria de grupos, isto significa que, se os estados se transformarem de acordo com as representações irredutíveis do grupo de rotações tridimensionais, o facto de a sua interacção ser invariante no que respeita a estas rotações permite-nos concluir que os elementos de matriz são diagonais em L . O tratamento introduzido por Racah é uma generalização desta ideia a grupos mais gerais de transformações no espaço das $(2\ell + 1)$ dimensões, definido pelas funções de onda orbitais $\phi(\ell m)$ de um único electrão. A cada novo grupo de transformações correspondem novos números quânticos, generalizações de L , que especificam as propriedades das funções de onda electrónicas e que, simultaneamente, as classificam. Não obstante as matrizes de energia não serem, em geral, diagonais nestes novos números quânticos (não sendo, portanto, "bons números quânticos"), a sua introdução é matematicamente conveniente, permitindo o cálculo dos termos de acoplamento entre eles e a diagonalização numérica das matrizes de energia [136,274,275]. No caso particular da orbital f , foram definidos dois conjuntos de novos números quânticos W e U [275], o primeiro dos quais constituído por três números

inteiros $W=(w_1w_2w_3)$ com $2 \geq w_1 \geq w_2 \geq w_3 \geq 0$, e o segundo por dois números inteiros $U \equiv (u_1u_2)$. Estes números quânticos adicionais distinguem inequivocamente, à excepção de poucos casos, todos os estados da orbital f , usando o símbolo α para separar esses casos, podemos representar as funções de onda de cada estado por:

$$\Psi(f^N \alpha WUSL S_z L_z) \quad . \quad (6-4)$$

Nesta classificação é, por vezes, introduzido um outro número quântico v - o número de senioridade - embora este seja essencialmente equivalente a W . A tabela 6.1, mostra o septeto fundamental e todos os quintetos excitados da configuração $4f^6$ (correspondente ao Eu^{3+}), catalogados de acordo com esta representação. Com base neste tratamento vamos, seguidamente, descrever o método de obtenção dos elementos de matriz das interações electrostática (H_c) e spin-órbita (H_{s-o}), tratadas na forma de operadores tensoriais esféricos ou irredutíveis [271-281], para a configuração $4f^6$, apresentando nos apêndices I e II, o seu desenvolvimento mais detalhado.

Tabela 6.1 - Classificação do septeto fundamental e dos quintetos excitados da configuração $4f^6$.

N	v	W	U	SL
6	6	(100)	(10)	7F
	6	(210)	(11)	${}^5P, {}^5H_1$
			(20)	${}^5D_2, {}^5G_2, {}^5I_2$
			(21)	${}^5D_3, {}^5F_2, {}^5G_3, {}^5H_2, {}^5K, {}^5L$
	4	(111)	(00)	5S
			(10)	5F_1
			(20)	${}^5D_1, {}^5G_1, {}^5I_1$

6.2.1 Interação electrostática

Os elementos de matriz da interação electrostática são, então, da forma:

$$\langle f^6 \alpha WUSLS_z L_z | \sum_{i<j}^6 \frac{e^2}{r_{ij}} | f^6 \alpha' W'U'S'L'S'_z L'_z \rangle . \quad (6-5)$$

Expressando a interação entre cada par de electrões em termos dos polinómios de Legendre, o que permite separar as variáveis angulares das variáveis radiais (ver, por exemplo, [274-281]), podemos escrever os termos da energia electrostática (como se mostra em detalhe no apêndice I) como um produto entre os integrais radiais de Slater F_k ($k=2,4,6$) e os coeficientes angulares a^k :

$$E_c = \sum_{k=0}^6 a^k F_k \quad (k=2,4,6) , \quad (6-6)$$

onde os integrais radiais de Slater são dados em termos das funções de onda radiais da configuração $4f$ por:

$$F^k = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r^k}{r^{k+1}} [R_{n_f}(r_i) R_{n_f}(r_j)]^2 dr_i dr_j . \quad (6-7)$$

Os coeficientes angulares a^k estão relacionados com o produto escalar de duas funções harmónicas esféricas (apêndice I). Como este produto não possui as mesmas propriedades de transformação do que as associadas aos grupos utilizados na classificação dos estados da configuração, definem-se novos operadores, tomados como combinações lineares desses produtos escalares, vindo os elementos de matriz desta interação dados como:

$$E_c = \sum_{\mu=0}^3 e_\mu E^\mu , \quad (6-8)$$

onde os e_μ ($\mu=0,1,2,3$) representam a parte angular desses novos operadores, calculada pelas expressões (I-13), e os E_k são combinações lineares dos integrais radiais de Slater,

$$\begin{aligned}
 E^0 &= F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286F_6 \\
 E^1 &= \frac{70F_2 + 231F_4 + 2002F_6}{9} \\
 E^2 &= \frac{F_2 - 3F_4 + 7F_6}{9} \\
 E^3 &= \frac{5F_2 + 6F_4 - 91F_6}{3} \quad . \quad (6-9)
 \end{aligned}$$

Como os coeficientes e_0 dependem apenas de N , a contribuição $e_0 E^0$ para as matrizes de energia tem por efeito um deslocamento do centro de gravidade de toda a configuração, não contribuindo, assim, para a sua estrutura energética, podendo, portanto, ser ignorada se estivermos apenas interessados na energia relativa dos diversos multipletos.

Na tabela 6.2, apresentamos os diversos elementos de matriz da interacção electrostática para o estado fundamental e para todos os quintetos excitados da configuração $4f^6$, cuja multiplicidade de spin é imediatamente inferior à multiplicidade daquele nível. (Note-se que $\langle f^6 \nu' W' U' S' L' | H_C | f^6 \nu W U S L \rangle = \langle f^6 \nu W U S L | H_C | f^6 \nu' W' U' S' L \rangle$.) Uma enumeração completa destes elementos de matriz para todos os estados das configurações f^N pode ser encontrada em Nielson e Koster [282].

Tabela 6.2 - Elementos de matriz da interacção electrostática para o septeto fundamental e para todos os quintetos excitados da configuração $4f^6$.

${}^7F / {}^7F = 15E^0$	${}^5D1 / {}^5D1 = 15E^0 + 9E^1 - 11E^3$
${}^5D1 / {}^5D2 = \frac{22\sqrt{14}E^3}{7}$	${}^5D1 / {}^5D3 = \frac{12\sqrt{462}E^3}{7}$
${}^5D2 / {}^5D2 = 15E^0 + 6E^1 + \frac{858E^2}{7} + 11E^3$	${}^5D2 / {}^5D3 = \frac{468\sqrt{33}E^2}{7}$
${}^5D3 / {}^5D3 = 15E^0 + 6E^1 - \frac{1131E^2}{7} + 18E^3$	${}^5P / {}^5P = 15E^0 + 6E^1 + 11E^3$
${}^5S / {}^5S = 15E^0 + 9E^1$	${}^5F1 / {}^5F1 = 15E^0 + 9E^1$
${}^5F1 / {}^5F2 = -6\sqrt{11}E^3$	${}^5F2 / {}^5F2 = 15E^0 + 6E^1 - 195E^2 + 15E^3$
${}^5G1 / {}^5G1 = 15E^0 + 9E^1 - 4E^3$	${}^5G1 / {}^5G2 = \frac{8\sqrt{14}E^3}{7}$
${}^5G1 / {}^5G3 = \frac{2\sqrt{15015}E^3}{7}$	${}^5G2 / {}^5G2 = 15E^0 + 6E^1 - \frac{780E^2}{7} + 4E^3$
${}^5G2 / {}^5G3 = \frac{-24\sqrt{4290}E^2}{7}$	${}^5G3 / {}^5G3 = 15E^0 + 6E^1 + \frac{1683E^2}{7} + 11E^3$
${}^5H1 / {}^5H1 = 15E^0 + 6E^1 - 3E^3$	${}^5H1 / {}^5H2 = -12\sqrt{455}E^2$
${}^5H2 / {}^5H2 = 15E^0 + 6E^1 - 21E^2 + 6E^3$	${}^5I1 / {}^5I1 = 15E^0 + 9E^1 + 7E^3$
${}^5I1 / {}^5I2 = -2\sqrt{14}E^3$	${}^5I2 / {}^5I2 = 15E^0 + 6E^1 + 30E^2 - 7E^3$
${}^5K / {}^5K = 15E^0 + 6E^1 + 135E^2 - 7E^3$	${}^5L / {}^5L = 15E^0 + 6E^1 - 105E^2 - 15E^3$

6.2.2 Interação spin-órbita

Esta interação é diagonal no número quântico ℓ , embora não o seja no número quântico principal n . Em virtude das diferentes configurações $n\ell^N$ estarem suficientemente espaçadas em energia, as interações interconfigurações via interação spin-órbita não são muito relevantes raramente sendo consideradas. O efeito desta interação entre pares de electrões é remover a degenerescência dos diferentes termos de energia SL de uma dada configuração. O Hamiltoniano comuta com J^2 e J_z , mas não com S^2 e L^2 e, portanto, os seus elementos de matriz são diagonais em J e independentes de J_z . O Hamiltoniano de acoplamento spin-órbita é, atendendo a (6-1),

$$H_{s-o} = \sum_{i=1}^6 \zeta(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{\ell}_i) \quad , \quad (6-10)$$

constituindo um dos exemplos de um produto de operadores tensoriais onde um dos operadores actua apenas na parte orbital e o outro no spin da configuração. Como mostramos no apêndice II, esta interação pode também ser escrita como um produto do integral radial do acoplamento spin-órbita ζ_{4f} por um coeficiente angular A_{s-o} ,

$$E_{s-o} = A_{s-o} \zeta_{4f} \quad (6-11)$$

onde ζ_{4f} é uma constante para todos os estados de uma dada configuração e é definido [44,130-134] como:

$$\zeta_{4f} = \int_0^{\infty} R_{nl}^2 \zeta(r) dr \quad . \quad (6-12)$$

Na tabela 6.3, apresentamos os coeficientes angulares A_{s-o} não nulos para $J=0,1,2,3,4$, envolvendo o estado fundamental da configuração $4f^6$ e todos os estados excitados cuja multiplicidade de spin seja imediatamente inferior à desse nível. Note-se que $\langle f^6_{\nu} W'U'S'L' | H_{s-o} | f^6_{\nu} WUSL \rangle = \langle f^6_{\nu} WUSL | H_{s-o} | f^6_{\nu} W'U'S'L' \rangle$.

Tabela 6.3 - Coeficientes angulares não nulos da interacção spin-órbita para $J=0,1,2,3,4$.

$J=0$		
${}^7F / {}^7F = -2$	${}^7F / {}^5D1 = \sqrt{12}$	${}^7F / {}^5D2 = -\sqrt{6/7}$
${}^7F / {}^5D3 = -\sqrt{22/7}$	${}^5D1 / {}^5D1 = -1/2$	${}^5D1 / {}^5D2 = -1/\sqrt{14}$
${}^5D1 / {}^5D3 = \sqrt{66/7}$	${}^5D2 / {}^5D2 = -1/7$	${}^5D2 / {}^5D3 = \sqrt{132/49}$
${}^5D3 / {}^5D3 = -19/14$		
$J=1$		
${}^7F / {}^7F = -11/6$	${}^7F / {}^5D1 = \sqrt{96/9}$	${}^7F / {}^5D2 = -\sqrt{48/63}$
${}^7F / {}^5D3 = -\sqrt{176/63}$	${}^5D1 / {}^5D1 = -5/12$	${}^5D1 / {}^5D2 = -\sqrt{25/504}$
${}^5D1 / {}^5D3 = \sqrt{275/42}$	${}^5D2 / {}^5D2 = -5/42$	${}^5D2 / {}^5D3 = \sqrt{275/147}$
${}^5D3 / {}^5D3 = -95/84$	${}^7F / {}^5F1 = -\sqrt{2/9}$	${}^7F / {}^5F2 = -\sqrt{11/18}$
${}^5D1 / {}^5P = -\sqrt{3/8}$	${}^5D2 / {}^5P = \sqrt{21/16}$	${}^5D2 / {}^5F1 = -\sqrt{6/7}$
${}^5D3 / {}^5F1 = \sqrt{11/126}$	${}^5D3 / {}^5F2 = -\sqrt{7/18}$	${}^5F1 / {}^5F1 = -2/3$
${}^5F1 / {}^5F2 = -\sqrt{11/9}$	${}^5F2 / {}^5F2 = 2/3$	

Tabela 6.3 (continuação)

J=2		
${}^7F / {}^7F = -3/2$	${}^7F / {}^5D1 = \sqrt{288/35}$	${}^7F / {}^5D2 = -\sqrt{144/245}$
${}^7F / {}^5D3 = -\sqrt{528/245}$	${}^5D1 / {}^5D1 = -1/4$	${}^5D1 / {}^5D2 = -1/\sqrt{56}$
${}^5D1 / {}^5D3 = \sqrt{33/14}$	${}^5D2 / {}^5D2 = -1/14$	${}^5D2 / {}^5D3 = \sqrt{33/49}$
${}^5D3 / {}^5D3 = -95/140$	${}^7F / {}^5F1 = -\sqrt{3/5}$	${}^7F / {}^5F2 = -\sqrt{33/20}$
${}^5D1 / {}^5P = -\sqrt{7/8}$	${}^5D2 / {}^5P = 7/4$	${}^5D2 / {}^5F1 = -\sqrt{108/49}$
${}^5D3 / {}^5F1 = -\sqrt{11/49}$	${}^5D3 / {}^5F2 = 1$	${}^5F1 / {}^5F1 = -1/2$
${}^5F1 / {}^5F2 = -\sqrt{11/16}$	${}^5F2 / {}^5F2 = 1/2$	${}^5P / {}^5S = -\sqrt{6}$
${}^7F / {}^5G1 = -\sqrt{11/105}$	${}^7F / {}^5G2 = -\sqrt{11/1470}$	${}^7F / {}^5G3 = -\sqrt{13/196}$
${}^5F1 / {}^5G2 = -\sqrt{99/98}$	${}^5F1 / {}^5G3 = \sqrt{195/784}$	${}^5F2 / {}^5G1 = -\sqrt{7/16}$
${}^5F2 / {}^5G2 = -1/\sqrt{8}$	${}^5G1 / {}^5G1 = -5/6$	${}^5G1 / {}^5G2 = -\sqrt{25/126}$
${}^5G1 / {}^5G3 = \sqrt{715/336}$	${}^5G2 / {}^5G2 = -5/21$	${}^5G2 / {}^5G3 = \sqrt{715/1176}$
${}^5G3 / {}^5G3 = 1/14$		
J=3		
${}^7F / {}^7F = -1$	${}^7F / {}^5D1 = \sqrt{252/49}$	${}^7F / {}^5D2 = -\sqrt{18/49}$
${}^7F / {}^5D3 = -\sqrt{66/49}$	${}^7F / {}^5F1 = -1$	${}^7F / {}^5F2 = -\sqrt{11/4}$
${}^5D1 / {}^5P = -1$	${}^5D2 / {}^5P = \sqrt{7/2}$	${}^5D2 / {}^5F1 = -\sqrt{162/49}$
${}^5D3 / {}^5F1 = -\sqrt{33/98}$	${}^5D3 / {}^5F2 = \sqrt{3/2}$	${}^5F1 / {}^5F1 = -1/4$
${}^5F1 / {}^5F2 = -\sqrt{11/64}$	${}^5F2 / {}^5F2 = 1/4$	${}^7F / {}^5G1 = -\sqrt{11/21}$
${}^7F / {}^5G2 = -\sqrt{11/294}$	${}^7F / {}^5G3 = -\sqrt{65/196}$	${}^5F1 / {}^5G2 = -\sqrt{825/392}$
${}^5F1 / {}^5G3 = \sqrt{1625/3136}$	${}^5F2 / {}^5G1 = -\sqrt{175/192}$	${}^5F2 / {}^5G2 = -\sqrt{25/96}$
${}^5G1 / {}^5G1 = -7/12$	${}^5G1 / {}^5G2 = -\sqrt{7/72}$	${}^5G1 / {}^5G3 = \sqrt{1001/960}$

Tabela 6.3 (continuação)

${}^5G_2 / {}^5G_2 = -1/6$	${}^5G_2 / {}^5G_3 = \sqrt{143/480}$	${}^5G_3 / {}^5G_3 = 1/20$
${}^5H_2 / {}^5H_2 = -9/5$	${}^5G_1 / {}^5H_1 = -\sqrt{2/9}$	${}^5G_1 / {}^5H_2 = -\sqrt{91/90}$
${}^5G_2 / {}^5H_1 = \sqrt{7/9}$	${}^5G_2 / {}^5H_2 = -\sqrt{13/45}$	${}^5G_3 / {}^5H_2 = \sqrt{33/50}$
J=4		
${}^7F / {}^7F = -1/3$	${}^7F / {}^5D_1 = \sqrt{44/21}$	${}^7F / {}^5D_2 = -\sqrt{22/147}$
${}^7F / {}^5D_3 = -\sqrt{242/441}$	${}^5D_1 / {}^5D_1 = 1/3$	${}^5D_1 / {}^5D_2 = \sqrt{2/63}$
${}^5D_1 / {}^5D_3 = \sqrt{88/21}$	${}^5D_2 / {}^5D_2 = -2/21$	${}^5D_2 / {}^5D_3 = \sqrt{176/147}$
${}^5D_3 / {}^5D_3 = 19/21$	${}^7F / {}^5F_1 = -\sqrt{11/9}$	${}^7F / {}^5F_2 = -11/6$
${}^5D_2 / {}^5F_1 = -\sqrt{150/49}$	${}^5D_3 / {}^5F_1 = -\sqrt{275/882}$	${}^5D_3 / {}^5F_2 = \sqrt{25/18}$
${}^5F_1 / {}^5F_1 = 1/12$	${}^5F_1 / {}^5F_2 = \sqrt{11/576}$	${}^5F_2 / {}^5F_2 = -1/12$
${}^7F / {}^5G_1 = -\sqrt{11/7}$	${}^7F / {}^5G_2 = -\sqrt{11/98}$	${}^7F / {}^5G_3 = -\sqrt{195/196}$
${}^5F_1 / {}^5G_2 = -\sqrt{1089/392}$	${}^5F_1 / {}^5G_3 = \sqrt{2145/3136}$	${}^5F_2 / {}^5G_1 = -\sqrt{77/64}$
${}^5F_2 / {}^5G_2 = -\sqrt{11/32}$	${}^5G_1 / {}^5G_1 = -1/4$	${}^5G_1 / {}^5G_2 = -\sqrt{1/56}$
${}^5G_1 / {}^5G_3 = \sqrt{429/2240}$	${}^5G_2 / {}^5G_2 = -1/14$	${}^5G_2 / {}^5G_3 = \sqrt{429/7840}$
${}^5G_3 / {}^5G_3 = 3/140$	${}^5H_2 / {}^5H_2 = -6/5$	${}^5G_1 / {}^5H_1 = -\sqrt{14/33}$
${}^5G_1 / {}^5H_2 = -\sqrt{637/330}$	${}^5G_2 / {}^5H_1 = \sqrt{49/33}$	${}^5G_2 / {}^5H_2 = -\sqrt{91/165}$
${}^5G_3 / {}^5H_2 = \sqrt{63/50}$	${}^5I_1 / {}^5I_1 = -7/6$	${}^5I_1 / {}^5I_2 = -\sqrt{7/18}$
${}^5I_2 / {}^5I_2 = -1/3$	${}^5H_1 / {}^5I_1 = -\sqrt{13/99}$	${}^5H_1 / {}^5I_2 = \sqrt{91/198}$
${}^5H_2 / {}^5I_1 = \sqrt{140/99}$	${}^5H_2 / {}^5I_2 = \sqrt{40/99}$	

6.2.3 Cálculo dos níveis de energia do Eu^{3+} nas matrizes de POE e POP

Como a interacção spin-órbita é da mesma ordem de grandeza que a interacção electrostática, os níveis de energia do ião Eu^{3+} livre são calculados construindo, para cada nível J, as correspondentes matrizes de energia envolvendo os Hamiltonianos Coulombiano e spin-órbita. Cada um destes elementos de matriz é, respectivamente, proporcional aos integrais radiais de Slater, $F_{2,4,6}$, e ao integral radial de acoplamento spin-órbita ζ_{4f} , parâmetros estes que são determinados empiricamente por um método de ajuste de desvios quadráticos mínimos [156-158,220,283-287]. Para cada nível J observado, a matriz de energia correspondente às interacções H_c e H_{s-o} é diagonalizada numericamente para diferentes valores de F_k e ζ_{4f} , sendo os seus valores próprios ajustados, minimizando o desvio quadrático médio Δ , entre eles e os valores de energia observados experimentalmente para o centro de gravidade de cada um destes níveis J do ião európio. O desvio quadrático médio é definido como:

$$\Delta = \sqrt{\sum_i \Delta_i^2 / (n-m)} \quad (6-13)$$

onde os Δ_i são as diferenças entre os valores calculados e observados para a energia de cada nível J, n é o número de níveis identificados e m o número de parâmetros a ajustar. Note-se que, ao considerarmos que o centro de gravidade de cada um dos níveis do septeto fundamental corresponde à energia do nível na situação de ião livre, estamos a desprezar os efeitos da mistura de valores de J entre os vários níveis da configuração $4f^6$ (cujas contribuições são pequenas para este multipletto) [158,186,190,288,289].

No caso da emissão do Eu^{3+} nas matrizes poliméricas de POE e POP, as transições observadas (capítulo 4) permitem apenas calcular o centro de gravidade dos níveis ${}^7F_{0-4}$ e 5D_0 do ião. Neste caso, devido ao pequeno número de estados identificados, não é possível calcular empiricamente os valores dos quatro parâmetros fenomenológicos

envolvidos. Por outro lado, a determinação simultânea destes quatro valores também exige um conhecimento dos níveis J de diferentes multipletos [131,158], os quais não são observados. Uma aproximação frequentemente utilizada quando se observam apenas níveis do estado fundamental e de alguns poucos multipletos excitados de um dado ião lantanídeo é admitir que a função de onda radial da orbital 4f é do tipo hidrogenóide [44,131-134,158,270,290,291]. Esta aproximação, como é referido por Wybourne [131] e Carnall *et. al.* [158], não implica que as orbitais f sejam de facto hidrogenóides, estabelecendo apenas que o quociente entre os três integrais radiais de Slater F_4/F_2 e F_6/F_2 é pouco sensível à forma e ao tipo da função de onda própria de cada configuração, podendo, portanto, ser considerado, como aproximação razoável, que o seu valor para a configuração $4f^6$ pode ser dado pelo valor obtido para o átomo de hidrogénio (apêndice 1 da referência [275], [290]), isto é:

$$\frac{F_4}{F_2} = \frac{41}{297} \quad e \quad \frac{F_6}{F_2} = \frac{175}{11583} \quad . \quad (6-14)$$

Esta aproximação permite, assim, escrever as matrizes de energia do Hamiltoniano de ião livre ($H_c + H_{s-o}$) apenas em termos de F_2 e ζ , parâmetros estes que podem ser empiricamente calculados, conhecendo-se apenas uma pequena parte dos níveis de energia do ião. No caso particular do Eu^{3+} , a aproximação hidrogenóide fornece resultados que concordam bastante bem com a estrutura energética observada para o multipletto fundamental e para os primeiros níveis do primeiro multipletto excitado do ião [131,218,270,279,290-293]. Para energias superiores às destes estados ($\approx 25.000 \text{ cm}^{-1}$), a mistura de diferentes termos ou multipletos, via interacção spin-órbita, assume maior importância e, conseqüentemente, a caracterização electrostática através apenas do parâmetro F_2 torna-se muito menos razoável. Enquanto que o estado fundamental é relativamente insensível a modificações nos parâmetros electrostáticos, os estados

excitados de maior energia comportam-se de forma complexa, quando ocorrem variações nos parâmetros electrostáticos [158,270].

No apêndice III, apresentamos o programa de diagonalização "*DIAG*", formulado com base na subrotina de diagonalização "*JACOBI*", apresentada na referência [294], que determina os valores dos integrais F_2 e ζ , ajustando os valores de energia observados para os cinco primeiros níveis do multiplete fundamental do ião (${}^7F_{0-4}$) aos valores teoricamente previstos. Na tabela 6.4 apresentamos, para todos os electrólitos de európio indicados anteriormente, os valores do desvio quadrático médio (6-13) e os correspondentes valores dos parâmetros F_2 e ζ que minimizam este desvio.

Tabela 6.4 - Valores do desvio quadrático médio (cm^{-1}) e dos parâmetros F_2 e ζ (cm^{-1}) correspondentes aos electrólitos poliméricos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ ($n=3,5,6,8,12,16,20,24,28,32,80$) e $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$ ($n=8,16,20,32,80$).

	F_2	ζ	Δ
$\text{POE}_3\text{EuBr}_3$	462	1399	15,3
$\text{POE}_5\text{EuBr}_3$	384	1336	18,2
$\text{POE}_6\text{EuBr}_3$	354	1312	20,2
$\text{POE}_8\text{EuBr}_3$	334	1295	9,8
$\text{POE}_{12}\text{EuBr}_3$	331	1294	9,2
$\text{POE}_{16}\text{EuBr}_3$	325	1289	9,3
$\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$	316	1283	9,5
$\text{POE}_{24}\text{EuBr}_3$	302	1273	10,0
$\text{POE}_{28}\text{EuBr}_3$	292	1264	9,1
$\text{POE}_{32}\text{EuBr}_3$	286	1259	9,9
$\text{POE}_{80}\text{EuBr}_3$	285	1258	10,2
$\text{POP}_8\text{EuBr}_3$	317	1287	3,7
$\text{POP}_{16}\text{EuBr}_3$	331	1297	3,3
$\text{POP}_{20}\text{EuBr}_3$	321	1284	7,9
$\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$	311	1278	6,1
$\text{POP}_{80}\text{EuBr}_3$	307	1277	3,4

Na tabela 6.5 mostramos, para um exemplo típico ($\text{POE}_3\text{EuBr}_3$), a composição da função de onda dos cinco primeiros níveis do septeto fundamental ($J=0,1,2,3,4$) em termos de todos os estados envolvidos nas matrizes de energia de H_c e de H_{s-o} . Apesar de não termos levado em linha de conta na diagonalização as contribuições de todos os tripletos para os quintetos excitados (calculadas em outras redes como sendo da ordem dos 10-20% [291,292]), verifica-se, analisando esta tabela, que as contribuições de outros estados para o multipletto fundamental são pouco relevantes, contrariamente ao observado para os quintetos excitados, onde estas contribuições assumem importância. Um outro processo de avaliar, relativamente ao acoplamento de Russell-Saunders, a "pureza" dos níveis de energia do multipletto fundamental, é através do cálculo do factor de Landé, g_J , associado a cada estado [44,131-134],

$$g_J = \sum_i b_i^2 g_J(RS)_i \quad (6-15)$$

onde os b_i correspondem às contribuições de todos os estados com o mesmo J e cuja multiplicidade de spin difere da do nível em questão por ± 1 , e os $g_J(RS)_i$ correspondem ao factor de Landé no acoplamento de Russell-Saunders, dado, em termos do factor giromagnético de spin ($g_s=2.002320$), por:

$$g_J(RS) = 1 + (g_s - 1) \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (6-16)$$

Com base nos valores das contribuições dos quintetos excitados para os primeiros quatro níveis do multipletto fundamental apresentadas na tabela 6.5, verificamos que o factor de Landé calculado para estes níveis (utilizando o programa "DIAG") é praticamente igual ao seu valor numa situação de Russell-Saunders. Os pequenos desvios observados entre estes valores, da ordem dos 10^{-3} , comprovam que estes níveis são pouco afectados pela mistura de estados induzida pela interacção spin-órbita, o que justifica, portanto, a pouca sensibilidade dos integrais de Slater ao multipletto fundamental.

Tabela 6.5 - Composição da função de onda de cada um dos estados envolvidos nas matrizes de energia correspondentes a $J=0,1,2,3,4$ para a composição $\text{POE}_3\text{EuBr}_3$.

J=0										
^7F	$^5\text{D1}$	$^5\text{D2}$	$^5\text{D3}$							
0,977	- 0,158	0,004	0,143							
J=1										
^7F	$^5\text{D1}$	$^5\text{D2}$	$^5\text{D3}$	^5P	$^5\text{F1}$	$^5\text{F2}$				
0,980	- 0,146	0,007	0,130	- 0,003	0,015	0,025				
J=2										
^7F	$^5\text{D1}$	$^5\text{D2}$	$^5\text{D3}$	^5S	^5P	$^5\text{F1}$	$^5\text{F2}$	$^5\text{G1}$	$^5\text{G2}$	$^5\text{G3}$
0,985	- 0,123	0,010	0,105	0,0002	- 0,004	0,026	0,042	0,014	- 0,004	- 0,013
J=3										
^7F	$^5\text{D1}$	$^5\text{D2}$	$^5\text{D3}$	^5P	$^5\text{F1}$	$^5\text{F2}$	$^5\text{G1}$	$^5\text{G2}$	$^5\text{G3}$	$^5\text{H1}$
0,990	- 0,092	0,012	0,074	- 0,003	0,035	0,058	0,031	- 0,011	- 0,029	0,001
$^5\text{H2}$										
0,002										
J=4										
^7F	$^5\text{D1}$	$^5\text{D2}$	$^5\text{D3}$	$^5\text{F1}$	$^5\text{F2}$	$^5\text{G1}$	$^5\text{G2}$	$^5\text{G3}$	$^5\text{H1}$	$^5\text{H2}$
0,992	- 0,054	0,011	0,040	0,040	0,068	0,053	- 0,021	- 0,050	0,003	0,004
$^5\text{I1}$										
$^5\text{I2}$										
0										
0										

6.3 Coordenação local - um raio médio para a primeira esfera de coordenação

Com base nos valores fenomenológicos calculados anteriormente para F_k (ou F^k), com $k=2,4,6$, e para ζ , vamos, nesta secção, definir um raio médio \bar{R} para a primeira esfera de coordenação dos iões lantanídeos quando incorporados numa dada rede. Este raio médio é definido em termos do modelo da polarizabilidade local de Morrison [295,296], substituindo os desvios previstos nos integrais radiais de Slater e no parâmetro de acoplamento spin-órbita, definidos como:

$$\Delta F^k = F_s^k - F_l^k \quad e \quad \Delta \zeta = \zeta_s - \zeta_l \quad (6-17)$$

onde F_s^k e ζ_s representam os valores dos parâmetros num dado sólido e F_l^k e ζ_l correspondem aos seus valores em solução aquosa, pelos seus valores empiricamente calculados. Os resultados obtidos para uma série de redes envolvendo diversos iões terras raras, estão de acordo, dentro de um intervalo de 10%, com as medidas determinadas, nessas redes, para as distâncias ião-primeiros vizinhos⁴. Assim, usaremos esta definição para prever uma distância média característica das ligações Eu^{3+} -primeiros vizinhos, no caso particular dos electrólitos poliméricos de POE e POP contendo európio.

6.3.1 Os desvios observados nos integrais radiais de Slater e no parâmetro de acoplamento spin-órbita

Desde as primeiras décadas deste século que se verifica que os centros de gravidade dos níveis de energia observados para os iões $4f^N$ e $3d^N$, quando incorporados em sólidos, variam com o tipo de rede, apresentando um desvio para o vermelho,

⁴ Entende-se por primeiros vizinhos os ligantes que se encontram na primeira esfera de coordenação do ião Eu^{3+} .

quando comparados com os correspondentes níveis observados em solução aquosa [223,297-299]. Estes desvios estão relacionados com o decréscimo correspondente observado nos integrais de Slater, F^k ($k=2,4,6$, para a orbital $4f$; $k=2,4$ para a orbital $3d$) e no parâmetro de acoplamento spin-órbita, ζ , desses iões. Este decréscimo, conhecido por *efeito nefelauxético* (que significa expansão da nuvem, em grego), foi descrito por Jörgensen, em 1958 [297], como resultado de contribuições covalentes envolvendo a expansão das funções de onda das orbitais exteriores f e d , devido à penetração da distribuição de cargas vizinhas. Esta distorção diminui o potencial atractivo dos iões, provocando, relativamente aos valores observados para o ião livre, uma redução no valor dos parâmetros F^k e ζ , [297-299].

Uma descrição alternativa para explicar este decréscimo foi apresentada, cerca de uma década depois, por Morrison *et al.* [300], que, embora não deixando de referir a importância das contribuições covalentes, sugerira que os desvios observados poderiam ser explicados pela blindagem da interacção Coulombiana entre os electrões f , por parte da distribuição de cargas vizinhas. Esta abordagem propôs um modelo macroscópico fenomenológico onde o ião é colocado no centro de um volume esférico (com constante dieléctrica $\epsilon = 1$), de raio superior ao raio iónico, mas inferior à menor distância interatómica (no exterior deste volume o meio é caracterizado por uma constante dieléctrica $\epsilon > 1$).

Newman [301], em 1973, calculou explicitamente as contribuições covalentes para os desvios nos integrais de Slater do PrCl_3 , mostrando que essas contribuições eram cerca de uma ordem de grandeza inferior aos valores experimentalmente observados. Para além disso, Newman também mostrou que o modelo anteriormente desenvolvido por Morrison previa valores para os desvios nos integrais de Slater do Pr^{3+} que concordavam bastante bem com os valores observados. Não obstante estes resultados sugerirem que a blindagem da interacção Coulombiana é o factor predominante para os

desvios observados nos iões lantanídeos, um cálculo mais rigoroso exige, necessariamente, o desenvolvimento de um modelo microscópico que leve em conta a coordenação local destes iões.

O efeito da coordenação local nos desvios dos integrais radiais F^k , particularmente no que se refere ao número de vizinhos do ião terra rara e às distâncias ião-ligante, foi discutido qualitativamente, em 1976, por Caro *et al.* [302]. Neste trabalho, mostra-se que, para uma mesma geometria cristalina, a diminuição nos parâmetros experimentais de Racah (E_1 , E_2 e E_3) de um ião terra rara é acompanhada por uma correspondente redução na distância lantanídeo-ligante.

6.3.2 O modelo multipolar da polarizabilidade de dois electrões de Morrison

Com base numa sugestão apresentada por Judd [303], Morrison [295,296] apresentou um modelo microscópico que expressa os desvios dos integrais radiais de Slater e do parâmetro de acoplamento spin-órbita, ΔF^k e $\Delta \zeta$, em relação à situação de ião "livre", tomando explicitamente em conta os efeitos locais da coordenação dos iões $4f^N$. A ideia principal deste modelo é que, se um dos electrões da configuração $4f^N$ polarizar um dos ligantes mais próximos, os desvios ΔF^k e $\Delta \zeta$ podem ser relacionados com a interacção entre os restantes $N-1$ electrões e os momentos multipolares induzidos, $\Delta F^k = \sum_p \Delta F_p^k$ e $\Delta \zeta = \sum_p \Delta \zeta_p$. No modelo de Morrison, estes desvios, para cada ordem p da polarizabilidade multipolar, são dados por:

$$\Delta F_p^k = -\frac{e^2 \rho_k^2}{2k+1} \frac{(2k+2p)!}{(2k)!(2p)!} \sum_i \frac{\alpha_p(i) Z_i}{R_i^{2k+2p+2}}, \quad k=2,4,6 \quad (6-18)$$

$$\Delta \zeta_p = -\frac{1}{6} \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 (2p+1)(p+1) \sum_i \frac{\alpha_p(i) Z_i}{R_i^{2p+4}} \quad (6-19)$$

onde $\alpha_p(i)$ representa a polarizabilidade multipolar de cada um dos Z_i ligantes, situados a uma distância R_i do ião lantanídeo e ρ_k [296,304] são quantidades dependentes do ião e independentes da rede, que corrigem os valores espectáveis das potências pares das distâncias radiais dos electrões $4f$, obtidas pelo método de Hartree-Fock [267,296,305]. O tratamento pormenorizado desta interacção pode ser visto na referência [296], páginas 143 a 149, embora em algumas das expressões apresentadas, particularmente no caso das expressões para o potencial de interacção, equação (15.25), e para os integrais de Slater, equação (15.34), surjam incorrecções que foram corrigidas no desenvolvimento das equações (6-18) e (6-19).

No que se refere aos elementos $3d^N$, Eremin e Kornienko [306] mostraram que os desvios previstos pela equação (6-18) para as contribuições dipolares dos ΔF^k eram bastante inferiores aos valores observados experimentalmente. Por outro lado, também mostraram que processos de covalência, envolvendo transferência de carga de um ligante para um ião $3d^N$, eram da mesma ordem de grandeza dos valores experimentais observados para ΔF^k , demonstrando, assim, que, para os elementos do grupo do ferro, os efeitos da polarizabilidade local são, aparentemente, muito menos relevantes.

6.3.3 Um raio médio para a primeira esfera de coordenação dos lantanídeos

Não obstante o facto da blindagem local da interacção Coulombiana parecer ser a contribuição predominante para ΔF^k e $\Delta \zeta$, estes desvios, calculados por (6-18) e (6-19) - mesmo levando em consideração as contribuições quadrupolares e octopolares, que, de qualquer modo, são pequenas correcções ao termo dipolar - são, para o caso dos iões $4f^N$, onde se conhecem dados de ião livre (Pr^{3+} [307,308], Er^{3+} [158], e Gd^{3+} [215,309]), muito inferiores aos valores experimentais, como é explicitamente mencionado pelo próprio Morrison para a contribuição dipolar de $\Delta \zeta$ [310]. Neste sentido, em vez de

tentar calcular ΔF^k e $\Delta \zeta$ através de (6-18) e (6-19), Carlos e Videira [52] e Carlos, Videira, Assunção e Alcácer [53] utilizaram estas equações para tentar obter informação mais detalhada acerca da coordenação local destes iões, particularmente, para calcular uma distância média ião-primeiros vizinhos característica da primeira esfera de coordenação. Com este objectivo em mente, Carlos e Videira [44] e Carlos, Videira, Assunção e Alcácer [46] substituíram, nas expressões correspondentes à contribuição dipolar de Morrison ($p=1$), ΔF^k e $\Delta \zeta$ pelos seus valores fenomenológicos, ΔF_{obs}^k e $\Delta \zeta_{obs}$, e, as diferentes distâncias ião-vizinho mais próximo, R_i , por uma distância média R , vindo, em lugar das expressões dipolares originais de Morrison:

$$\Delta F_{obs}^k = -\frac{e^2(k+1)\rho_k^2}{R^{2k+4}} \sum_i \alpha(i)Z_i, \quad k=2,4,6 \quad (6-20)$$

$$\Delta \zeta_{obs} = -\left(\frac{e\hbar}{mc}\right)^2 \frac{1}{R^6} \sum_i \alpha(i)Z_i, \quad (6-21)$$

de onde obtemos, para a distância média ião-primeiros vizinhos:

$$R_{(k)} = \left[\frac{(k+1)\rho_k^2}{(\hbar/mc)^2} \left| \frac{\Delta \zeta_{obs}}{\Delta F_{obs}^k} \right| \right]^{-2k+2}, \quad k=2,4,6, \quad (6-22)$$

onde, como é usual, utilizamos os valores de F^k e ζ de ião aquoso [158,288,289,299,311-313], como dados de referência para os valores de ião livre.

Os espectros de ião livre são obtidos por vaporização do elemento neutro a baixa pressão e subsequente excitação do vapor resultante com uma descarga eléctrica, em corrente contínua ou alterna, de amplitude variável, tipicamente entre os 3 A (*dc*) e os 1500 A (*ac*) [215,314]. Este método conduz à observação de inúmeras riscas, correspondentes aos diferentes estados possíveis de ionização, o que torna extremamente complicada a separação e a identificação das riscas associadas aos níveis da configuração $4f^N$. Por outro lado, como as transições no seio desta configuração só podem ocorrer

através de uma mistura de estados, mediada por termos relacionados com a distribuição de cargas vizinhas do ião (secção 4.1.2), estes níveis têm de, neste método, ser deduzidos das transições $4f^{N-1}5d \rightarrow 4f^N$. Estas dificuldades na obtenção dos níveis de energia dos lantanídeos triplamente ionizados, fizeram com que se procurassem métodos alternativos aproximados para a sua determinação. Sendo assim, e como os espectros obtidos para os lantanídeos triplamente ionizados, quando incorporados num dado meio, são, como vimos, espectros maioritariamente originados por transições entre estados quase-atômicos (devido ao facto dos electrões $4f$ não serem os electrões mais exteriores), a determinação dos níveis de energia de "ião livre", bem como a dos seus parâmetros característicos, é geralmente realizada dissociando estes iões numa solução aquosa 0,2 M de ácido perclórico [158,299]. O grande poder de dissociação deste ácido faz com que o volume livre acessível, nesta solução, aos iões terras raras seja grande e, conseqüentemente, que os desdobramentos nos níveis de ião livre provocados pelas vizinhanças do ião sejam muito pequenos, algumas vezes mesmo não resolvidos, o que permite que as bandas de absorção sejam caracterizadas apenas em termos dos níveis de ião livre envolvidos [158].

A expressão (6-22) permite a definição de um raio médio, \bar{R}' , característico das vizinhanças imediatas do ião, como:

$$\begin{aligned} \bar{R}' &= \frac{1}{3} (R_{(2)} + R_{(4)} + R_{(6)}) \\ &= \frac{1}{3} \left\{ \left[\frac{3 \rho_2^2}{(\hbar/mc)^2} \left| \frac{\Delta \zeta_{obs.}}{\Delta F_{obs.}^2} \right| \right]^{-2} + \left[\frac{5 \rho_4^2}{(\hbar/mc)^2} \left| \frac{\Delta \zeta_{obs.}}{\Delta F_{obs.}^4} \right| \right]^{-6} + \left[\frac{7 \rho_6^2}{(\hbar/mc)^2} \left| \frac{\Delta \zeta_{obs.}}{\Delta F_{obs.}^6} \right| \right]^{-10} \right\} . \end{aligned} \quad (6-23)$$

Como $R_{(2)}$ é controlado pelo expoente -2 , este raio é muito mais sensível aos valores de ρ_2 e $\Delta F_{obs.}^2$ do que o são as correspondentes distâncias $R_{(4)}$ e $R_{(6)}$, controladas, respectivamente, pelos expoentes -6 and -10 , relativamente aos valores de ρ_4 , $\Delta F_{obs.}^4$ e

$\rho_6, \Delta F_{\text{obs.}}^6$. Isto significa que os erros em ρ_k e na determinação empírica dos valores dos desvios $\Delta F_{\text{obs.}}^k$, vão-se reflectir de uma forma muito mais significativa em $R_{(2)}$. Isto apesar dos desvios para $k=2$ serem, usualmente, determinados com uma precisão superior do que os associados a $k=4$ e $k=6$. Sendo assim, definimos um novo raio médio \bar{R} que incorpora apenas as contribuições para $k=4$ e $k=6$:

$$\bar{R} = \frac{1}{2}(R_{(4)} + R_{(6)}) \quad . \quad (6-24)$$

(Estas considerações lembram o facto de, no modelo de superposição de Newman [311,315-317], a contribuição com $k=2$ também não ser considerada.) Estes dois raios médios \bar{R}' e \bar{R} podem, então, ser calculados para iões lantanídeos em diferentes matrizes. A tabela 6.6 (cf. tabela I de [52]) compara os resultados destes cálculos com os valores observados para a distância média ião-primeiros vizinhos, $\bar{R}_{\text{obs.}}$, numa série de compostos de terras raras. Estes resultados confirmam as considerações efectuadas acima, que conferem ao raio médio \bar{R} , definido apenas em termos de $R_{(4)}$ e $R_{(6)}$, um papel preponderante relativamente a \bar{R}' . O desvio relativo entre \bar{R} e os raios observados, excepto para dois casos envolvendo o ião Nd^{3+} , não excede, para os vinte exemplos referidos, aproximadamente 10%, enquanto que para \bar{R}' , excepto em quatro casos, este mesmo desvio é consideravelmente superior.

Tabela 6.6 - Raio médio lantanídeo-primeiros ligantes e distâncias médias experimentais (em Å) para a primeira esfera de coordenação de diversas terras raras numa série de matrizes.

	$R_{(2)}$ ^a	$R_{(4)}$ ^a	$R_{(6)}$ ^a	$\bar{R}_{obs.}$ ^b	\bar{R}	(%) ^c	\bar{R}'	(%) ^d
LaCl ₃ : Pr ³⁺	8,30	3,24	2,94	2,952	3,09	-4,7	4,83	-63,6
LaF ₃ : Pr ³⁺	7,73	2,76	2,53	2,586	2,65	-2,5	4,34	-67,8
LaCl ₃ : Nd ³⁺	7,06	2,58	2,42	2,952	2,50	+15,3	4,02	-36,2
A-Nd ₂ O ₃ :	9,97±0,47	3,12±0,09	2,46±0,05	2,50	2,79±0,05	-11,6	5.18±0,17	-107,2
LaCl ₃ : Sm ³⁺	3,92	2,39	2,96	2,952	2,68	+9,2	3,09	-4,7
LaF ₃ : Sm ³⁺	4,37	2,84	2,03	2,586	2,44	+5,7	3,08	-19,1
Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺	2,36	2,29	2,06	2,2827	2,18	+4,5	2,24	+1,9
Lu ₂ O ₂ S: Eu ³⁺	2,62	2,41	2,43	2,230	2,42	-8,5	2,49	-11,7
Y ₂ O ₂ S: Eu ³⁺	2,52	2,38	2,40	2,264	2,39	-5,6	2,43	-7,3
Gd ₂ O ₂ S: Eu ³⁺	2,60	2,38	2,40	2,303	2,39	-3,8	2,46	-6,8
La ₂ O ₂ S: Eu ³⁺	2,97	2,40	2,40	2,424	2,40	+1,0	2,59	-6,9
YOCl: Eu ³⁺	2,94±0,16	2,44±0,10	2,21±0,06	2,278	2,33±0,06	-2,3	2,53±0,08	-11,1
GdOCl: Eu ³⁺	3,12±0,15	2,45±0,09	2,22±0,05	2,29	2,34±0,05	-2,2	2,60±0,07	-13,5
LaOCl: Eu ³⁺	2,70±0,19	2,33±0,12	2,16±0,07	2,39	2,25±0,05	+5,9	2,40±0,09	-0,4
YOBr: Eu ³⁺	2,99±0,18	2,44±0,11	2,21±0,07	2,347	2,33±0,07	+0,7	2,55±0,08	-8,7
GdOBr: Eu ³⁺	2,97±0,12	2,52±0,09	2,25±0,05	2,28	2,39±0,05	-4,8	2,58±0,06	-13,2
LaOBr: Eu ³⁺	2,67±0,23	2,32±0,14	2,15±0,09	2,40	2,24±0,08	+6,7	2,38±0,10	+0,8
LaCl ₃ : Eu ³⁺	4,75	2,75	2,92	2,952	2,84	+3,8	3,47	-17,5
LaF ₃ : Er ³⁺	9,40	2,88	2,30	2,586	2,59	-0,2	4,86	-87,9
(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ · 9H ₂ O: Er ³⁺	11,5	2,92	2,32	2,42	2,62	-8,3	5,58	-130,6

^a Dados fenomenológicos das referências [318-322]; ^b Dados cristalográficos das referências [323-329]; ^c $(\bar{R}_{obs.} - \bar{R}) / \bar{R}_{obs.}$; ^d $(\bar{R}_{obs.} - \bar{R}') / \bar{R}_{obs.}$.

A boa concordância obtida entre \bar{R} e os resultados conhecidos de raios-X para estas redes, sugere a possibilidade de caracterizar, pelo mesmo método, a coordenação local de compostos baseados em terras raras para os quais ainda não tenha sido determinada a distância média lantanídeo-primeiros vizinhos. Carlos e Videira [52] e Carlos, Videira, Assunção e Alcácer [53] utilizaram, pois, este modelo nos electrólitos poliméricos de POE e POP, baseados em EuBr_3 . Os desvios $\Delta F^{4,6}$ e $\Delta \zeta$ para estes electrólitos foram calculados através dos correspondentes valores de $F^{4,6}$ e ζ e considerando os resultados de ião aquoso como os valores aproximados de ião livre. Os resultados obtidos são indicados na tabela 6.7 (cf. tabela II de [52]). Aplicando as equações (6-23) e (6-24) a todas as diferentes concentrações de Eu^{3+} nas matrizes de POE e POP indicadas anteriormente, obtemos, para o raio médio Eu^{3+} -primeiros vizinhos, $\bar{R} = 2,3$ a $2,5$ Å, excepto para $n=3$, onde \bar{R} varia abruptamente para $2,7$ Å. (A variação correspondente para \bar{R}' é entre $3,0$ e $3,2$ Å, com $3,3$ Å para $n=3$.) Esta variação abrupta na distribuição local de cargas está perfeitamente de acordo com as transformações drásticas observadas na estrutura destes electrólitos, para valores elevados da concentração de brometo de európio ($n < 5$), em consequência da formação de um complexo estequiométrico POE- Eu^{3+} [50,54,55]. Os resultados obtidos são compatíveis com os valores observados na tabela 6.6 para o Eu^{3+} , e, também, com os poucos valores conhecidos para a distância característica da primeira esfera de coordenação (determinados por EXAFS e difracção de raios-X) em complexos de POE baseados em catiões monovalentes e divalentes, tabela 6.8 (cf. tabela III de [52]).

Tabela 6.7 - Valores empíricos calculados para os desvios dos integrais de Slater e spin-órbita (cm^{-1}) e distâncias médias metal-ligantes (Å) para os níveis do Eu^{3+} nos electrólitos poliméricos (POE/POP)- Eu^{3+} .

	$ \Delta F^2 $	$ \Delta F^4 $	$ \Delta F^6 $	$ \Delta \zeta $	\bar{R}	\bar{R}'
$\text{POE}_3\text{EuBr}_3$	20790,0	8211,1	9864,6	73,0	2,7	3,3
$\text{POE}_5\text{EuBr}_3$	3240,0	3517,5	1177,9	10,0	2,4	3,0
$\text{POE}_6\text{EuBr}_3$	3510,0	8025,9	2134,9	14,0	2,3	3,1
$\text{POE}_8\text{EuBr}_3$	8010,0	11031,6	4343,4	31,0	2,4	3,2
$\text{POE}_{12}\text{EuBr}_3$	8685,0	11478,1	4711,5	32,0	2,4	3,1
$\text{POE}_{16}\text{EuBr}_3$	10035,0	12381,9	5374,0	37,0	2,4	3,1
$\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$	12060,0	13743,2	6331,0	43,0	2,4	3,1
$\text{POE}_{24}\text{EuBr}_3$	15210,0	15845,0	7950,6	53,0	2,4	3,1
$\text{POE}_{28}\text{EuBr}_3$	17460,0	17347,8	9054,8	62,0	2,5	3,1
$\text{POE}_{32}\text{EuBr}_3$	18810,0	18251,6	9717,4	67,0	2,5	3,1
$\text{POE}_{80}\text{EuBr}_3$	19035,0	18404,1	9791,0	68,0	2,5	3,1
$\text{POP}_8\text{EuBr}_3$	11835,0	13590,7	6257,4	39,0	2,4	3,0
$\text{POP}_{16}\text{EuBr}_3$	8685,0	11489,0	4711,5	29,0	2,4	3,0
$\text{POP}_{20}\text{EuBr}_3$	10935,0	12991,8	5815,7	42,0	2,4	3,2
$\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$	13185,0	14494,6	6919,9	48,0	2,4	3,1
$\text{POP}_{80}\text{EuBr}_3$	14085,0	15093,5	7361,6	49,0	2,4	3,1

Tabela 6.8 - Distâncias médias experimentais para a primeira esfera de coordenação de cátions monovalentes e divalentes em POE.

	$\bar{R}_{\text{obs.}} (\text{\AA})^a$
POE ₃ NaI	2,49
POE ₄₋₂₀ CaI ₂	2,39 - 2,43
POE ₄₋₃₀ ZnI ₂	2,092 - 2,141
POE ₆₋₃₀ ZnBr ₂	2,037 - 2,159
POE ₆ ZnCl ₂	2,054
POE ₈ NiBr ₂	2,09

^a Resultados médios de EXAFS e de raios-X da referência [330].

6.4 Conclusões

1. As energias observadas para os centros de gravidade dos níveis ${}^7F_{0,4}$ do ião Eu^{3+} nas matrizes de POE e POP foram modeladas por um Hamiltoniano constituído pelas interações Coulombiana e spin-órbita, cujos elementos de matriz são função dos integrais radiais F_2 e ζ . Minimizando o desvio quadrático médio entre os valores observados para estas energias e os valores teoricamente previstos, determinaram-se fenomenologicamente estes parâmetros (tabela 6.4). Os integrais de Slater F_4 e F_6 foram calculados com base nos valores da aproximação hidrogenóide para os quocientes F_4/F_2 e F_6/F_2 . Este processo de ajuste permitiu, também, o cálculo das contribuições de todos os estados excitados envolvidos nessas matrizes de energia para cada um destes níveis do multipletto fundamental, bem como, dos correspondentes factores de Landé. Os valores obtidos comprovam que estes níveis do multipletto fundamental são estados Russell-Saunders quase puros, validando, assim, a aproximação hidrogenóide utilizada.

2. As expressões multipolares para os desvios nos parâmetros de Slater e spin-órbita resultantes do modelo microscópico da polarizabilidade local de Morrison, conduzem a valores muito inferiores, da ordem das centenas de cm^{-1} , aos experimentalmente observados. Não obstante este facto, elas permitem obter informação relevante acerca da coordenação local dos iões lantanídeos. Assim, em lugar de se utilizar as expressões de Morrison para determinar aqueles desvios, Carlos e Videira [52] e Carlos, Videira, Assunção e Alcácer [53] utilizaram-nas para definir um raio médio \bar{R} , característico da primeira esfera de coordenação ião-ligantes, em termos dos valores fenomenológicos de ΔF^k e $\Delta\zeta$. Os resultados obtidos, usando apenas a contribuição dipolar (a mais significativa) e incluindo apenas os termos com $k=4$ e $k=6$, concordam bastante bem (num intervalo de cerca de 10%) com as distâncias determinadas, numa série de compostos de terras raras, por difracção de raios-X (tabela 6.6). Esta definição

de \bar{R} também foi usada para estimar a distância média, não conhecida, entre o Eu^{3+} e os seus primeiros vizinhos nos electrólitos poliméricos de európio. Os valores determinados para \bar{R} , entre 2,3 a 2,7 Å, são compatíveis com os resultados conhecidos para o Eu^{3+} e com as poucas determinações, já efectuadas, destas distâncias para catiões monovalentes e divalentes em POE (tabela 6.8).

3. A variação abrupta registada no raio médio Eu^{3+} -primeiros vizinhos para $n=3$ está perfeitamente de acordo com as transformações drásticas observadas na estrutura destes electrólitos, para valores elevados da concentração de brometo de európio, em consequência da formação de um complexo estequiométrico POE- Eu^{3+} .

4. Esta definição de um raio médio é baseada na ideia que os desvios observados nos integrais de Slater e no parâmetro de acoplamento spin-órbita são essencialmente devidos aos primeiros vizinhos do ião lantanídeo. A concordância obtida entre os valores resultantes desta definição e as distâncias medidas, sugere que a dependência com a distância aos ligantes no modelo de Morrison está, no essencial, correcta.

CAPÍTULO 7

"COORDENAÇÃO LOCAL - O GRUPO PONTUAL DE SIMETRIA DO IÃO Eu^{3+} "

7.1 Introdução

7.2 O Hamiltoniano de campo-local

7.3 Os espectros de emissão e as simetrias locais

7.4 Experiências de polarização

7.5 O grupo local de simetria do Eu^{3+}

7.5.1 Cálculo dos parâmetros dinâmicos B_q^k para os grupos pontuais C_2 e C_{2v}

7.6 Conclusões

7.1 Introdução

Na mesma linha que começámos a desenvolver formalmente no capítulo anterior, continuaremos, neste capítulo, a relacionar a informação empírica disponibilizada pelos espectros de emissão/excitação dos electrólitos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ e $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$ com as características da estrutura local destes complexos. Em particular, vamos relacionar a simetria local do ião Eu^{3+} nas duas matrizes poliméricas POE e POP com a interacção de campo-local entre o ião e as suas vizinhanças imediatas (tratada fenomenologicamente) e com uma série de informações empíricas, tais como o número de componentes de Stark observadas, a intensidade das transições DE e DM, o comportamento face à excitação com luz polarizada da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e a intensidade relativa de algumas das componentes de Stark dos níveis ${}^7\text{F}_{2-4}$. Não obstante os três primeiros pontos da informação empírica acima indicarem que o grupo pontual de simetria do ião será do tipo C_1 , C_2 ou C_{2v} não permitem, no entanto, a distinção entre estes grupos. O termo perturbativo do Hamiltoniano que descreve os níveis da configuração $4f^6$, associado, como vimos na secção 4.1.1, ao efeito do campo da rede sobre os níveis do ião "livre", descreve a interacção de campo-local entre o ião e as suas vizinhanças em termos de uma expansão do conjunto de parâmetros fenomenológicos B_q^k ($k=2,4,6$ e $-k \leq q \leq k$). Estes parâmetros dinâmicos expressam a quebra da simetria esférica dos níveis de ião "livre", determinando o seu correspondente desdobramento num máximo de $2J+1$ componentes de Stark. Este desdobramento está directamente relacionado com o grupo pontual de simetria do ião por meio das operações de simetria intrínsecas a cada grupo pontual, que fixam os valores permitidos para q (tabela 2 da referência [331] e tabelas 8 da referência [296]). Os valores próprios dos elementos de matriz da perturbação de campo-local para cada subnível J_z , são escritos em termos dos valores não nulos dos parâmetros B_q^k associados a cada um dos grupos pontuais de simetria e são determinados

ajustando as energias de Stark observadas aos valores próprios do Hamiltoniano de campo-local. Contudo, este modelo, ao não estabelecer uma correspondência unívoca entre um dado conjunto de parâmetros B_q^k e um determinado grupo de simetria, não distingue o grupo C_1 dos grupos C_2 e C_{2v} , sendo, por consequência, insuficiente para a determinação do grupo pontual de simetria do ião.

Carlos e Videira [52] e Carlos, Videira, Assunção e Alcácer [53] desenvolveram, então, um outro método, cuja ligação explícita entre as energias das componentes de Stark observadas e os parâmetros dinâmicos de simetria é feita recorrendo a certos operadores momento [332-338] e que, aplicado conjuntamente com o Hamiltoniano de campo-local, permite excluir o grupo C_1 . Por fim, as componentes de Stark menos intensas e menos bem resolvidas dos níveis ${}^7F_{2-4}$ são associadas às transições formalmente proibidas do grupo C_{2v} , permitindo, assim, a identificação do grupo pontual de simetria do ião európio nestas matrizes poliméricas.

7.2 O Hamiltoniano de campo-local

Como vimos na secção 6.2, a estrutura energética das configurações de materiais contendo iões lantanídeos triplamente ionizados pode ser modelada pela sobreposição $H=H_0+V$. O termo H_0 representa o Hamiltoniano de ião "livre", tratado em pormenor no capítulo anterior e o Hamiltoniano de spin V representa o potencial de interacção entre o ião e os suas vizinhanças imediatas, sendo descrito em termos de uma perturbação de campo-local que, ao desdobrar cada um destes níveis num certo número de componentes J_z , destrói a simetria esférica de ião "livre". Esta perturbação de campo-local pode ser descrita em termos do modelo qualitativo da carga pontual de Bethe [143], onde a rede é considerada como um conjunto de cargas pontuais, situadas nas posições cristalográficas de cada ião e se supõe que:

(a) Os iões lantanídeos são considerados estáticos no seio da matriz, desprezando-se, portanto, o efeito das vibrações da rede nos níveis de energia do ião.

(b) As interacções entre os electrões 4f de diferentes iões não são tomadas em consideração.

(c) O complexo consiste numa sobreposição da orbital 4f com as distribuições de carga dos iões ligantes vizinhos, de maneira que os efeitos de transferência de carga entre os electrões 4f e os electrões dos ligantes contribuem para a interacção de campo local. Isto significa que o modelo da carga pontual fornece apenas resultados qualitativos para compostos de terras raras, necessitando-se, para um cálculo quantitativo, de incluir modelos que tomem em consideração as orbitais moleculares.

(d) As correlações electrónicas entre os electrões 4f de um dado ião não são levadas em consideração.

Com estes pressupostos, e considerando que a rede possui densidade de carga $\rho(\vec{R})$ e que os electrões 4f têm raio \vec{r}_i tal que $\vec{r}_i < \vec{R}$, temos que, no formalismo desenvolvido por Wybourne [131]¹, a energia potencial de cada electrão 4f na rede é dada por:

$$V = -\sum_i \int \frac{e_i \rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} d\tau \quad (7-1)$$

Expandindo V em termos das funções harmónicas esféricas temos (atendendo às expressões (I-2) e (I-3)):

¹ Foram desenvolvidos alguns outros formalismos para descrever esta interacção, podendo-se destacar o de Abragam e Bleaney [133], o de Stevens [339,340] e o de Wigner [341].

$$V = -\sum_{k,i} e_i \int \rho(\vec{R}) P_k(\cos(\vec{R}, \vec{r}_i)) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} d\tau \quad (7-2)$$

Os polinómios de Legendre são escritos em termos dos operadores tensoriais C_q^k , definidos, como vimos no apêndice I, por:

$$C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (7-3)$$

onde $Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$ são as funções harmónicas esféricas de ordem k , com $-k \leq q \leq k$ e onde as coordenadas esféricas $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$ fixam a posição do electrão i .

Atendendo a que V é um operador tensorial hermítico [44,45,131-135,311] tal que:

$$C_q^{*k}(\vec{r}) = (-1)^q C_{-q}^k(\vec{r}) \quad , \quad (7-4)$$

a interacção de campo-local fica:

$$\begin{aligned} V &= -\sum_{k,q,i} e_i \int \rho(\vec{R}) \frac{4\pi}{2k+1} (-1)^q Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) Y_{-q}^k(\vartheta, \varphi) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} d\tau \\ &= -\sum_{k,q,i} e_i \int (-1)^q \rho(\vec{R}) C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) C_{-q}^k(\vartheta, \varphi) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} d\tau \\ &\equiv \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) \quad , \end{aligned} \quad (7-5)$$

com:

$$B_q^k = -e \int (-1)^q \rho(\vec{R}) C_{-q}^k(\vartheta, \varphi) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} d\tau \quad . \quad (7-6)$$

Toda a dinâmica da interacção de campo-local está, pois, incluída nos parâmetros fenomenológicos B_q^k . Como, para sistemas de muitos electrões, estes integrais não são,

na prática, determináveis, os valores não nulos destes parâmetros são empiricamente calculados, comparando, para cada componente de Stark, a energia observada (tabelas 4.7 e 4.8) com os valores próprios da interacção de campo-local V . A determinação fenomenológica destes parâmetros faz com que, não obstante o modelo de base não incluir efeitos mais complicados, como, por exemplo, efeitos de covalência entre os iões e os seus vizinhos mais próximos, nem efeitos associados à interacção interconfigurações, eles efectivamente englobem estes mesmos efeitos (ver, por exemplo, [342-346]). Como vimos no capítulo 4, estes parâmetros dinâmicos são responsáveis pela quebra de simetria esférica dos níveis de energia de ião "livre" e pelo seu correspondente desdobramento num máximo de $(2J+1)$ componentes de Stark, desdobramento esse que depende, como se mostra nas tabelas 4.2 e 4.3, das sete classes cristalográficas que compreendem os trinta e dois grupos pontuais de simetria.

Os elementos de matriz do Hamiltoniano de spin ($S' = S$) V entre dois estados distintos da configuração $4f^N$ ($\ell = \ell' = 3$) são, então, dados por:

$$\langle f^N \alpha SLJ J_z | V | f^N \alpha' SL' J' J'_z \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \langle f^N \alpha SLJ J_z | \sum_i C_q^k(i) | f^N \alpha' SL' J' J'_z \rangle \quad (7-7)$$

Representando esta interacção em termos do operador tensorial esférico unitário para sistemas de N electrões U_q^k (definido no espaço dos momentos angulares como $U_q^k = \sum_i u_q^k(i)$ com $\langle \ell \| u^k \| \ell' \rangle = \delta_{\ell, \ell'}$) os elementos de matriz (7-7) podem ser expressos em termos dos elementos de matriz desse operador U_q^k e dos elementos de matriz reduzidos dos operadores angulares C^k por:

$$\langle f^N \alpha SLJ J_z | V | f^N \alpha' SL' J' J'_z \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \langle f^N \alpha SLJ J_z | U_q^k | f^N \alpha' SL' J' J'_z \rangle \langle 3 \| C^k \| 3 \rangle \quad (7-8)$$

O primeiro termo da expansão, $k=0$ ($q=0$), é esfericamente simétrico desdobrando todos os níveis da configuração de forma equitativa e não contribuindo, portanto, para a interacção de rede V . Este termo é, de longe, o de maior intensidade, sendo o principal

responsável pela energia da rede [155,347] e contribuindo para interações de segunda ordem com outras configurações [346]. Os elementos de matriz reduzidos do operador C^k dependem do símbolo 3-j, $\begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$, cujas condições triangulares para electrões f equivalentes ($\ell = \ell'$), $k \leq 2\ell \leq 6$, impõem que k seja par e ≤ 6 (apêndice I). Portanto, os únicos elementos de matriz não nulos do operador V correspondem a $k=2,4,6$ ². Como o operador U^k não actua sobre S (é diagonal neste número quântico), podemos escrever os seus elementos de matriz em termos dos elementos de matriz reduzidos, ficando (7-8):

$$\begin{aligned} \langle f^N \alpha S L J J_z | V | f^N \alpha' S L' J' J'_z \rangle &= -7 \sum_{k,q} B_q^k \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (-1)^{S+L'-J_z} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \langle f^N \alpha S L \| U^k \| f^N \alpha' S L' \rangle . \end{aligned} \quad (7-9)$$

onde $\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix}$ são novamente símbolos 3-j e $\begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix}$ são símbolos 6-j. Os elementos de matriz reduzidos do operador U^k podem ser calculados directamente das tabelas de Nielson e Koster [282] ou, alternativamente, recorrendo ao conceito de ascendência fraccionada («fractional parentage»). (Ver apêndice II, [44,131-134,271-278].) Para cada nível J_z de um dado multipletto $^{2S+1}L_J$, os elementos de matriz da interacção ião-primeiros vizinhos, equação (7-9), são, então, calculados tomando em consideração os valores de k (2,4,6) e de q que caracterizam a simetria local do complexo, o que significa que este cálculo requer um conhecimento prévio do grupo de simetria do ião. Diagonalizando estes elementos de matriz, os correspondentes valores próprios - a energia de cada um dos subníveis J_z - são expressos em termos dos parâmetros B_q^k

² Esta conclusão é retirada por Newman [269], invocando um conjunto de argumentos mais gerais, envolvendo a hermiticidade e a invariância temporal dos operadores tensoriais C^k e U^k .

permitidos. Assim, para cada grupo pontual de simetria, os B_q^k que representam cada interação ião-primeiros vizinhos serão determinados pelo melhor ajuste entre as energias observadas e os valores próprios calculados. As operações de simetria características dos diferentes grupos pontuais no seio de cada uma das sete classes cristalográficas fixam os valores permitidos de q no intervalo $-k \leq q \leq k$, sendo os diferentes conjuntos de B_q^k não nulos determinados por estas operações de simetria, conforme o indicado na tabela 7.1 [331]. (Para uma análise pormenorizada ver, por exemplo, as pp. 81-87 da referência [296].)

Como indicado na tabela 7.1, o número de parâmetros necessários para descrever um dado conjunto de níveis J_z aumenta com a diminuição do grau de simetria de cada um dos trinta e dois grupos pontuais, o que concorda com o facto do número de componentes J_z observadas experimentalmente ser mais pequeno para grupos de maior simetria (tabelas 4.2 e 4.3) e pode ser explicada pelas mesmas razões. Isto é, com a diminuição da simetria da distribuição de cargas em torno do ião lantanídeo, diminui o número de geradores de cada um dos grupos que comutam com o Hamiltoniano desta nova distribuição de cargas aumentando, portanto, o número de parâmetros dinâmicos necessários para a sua descrição. Note-se, no entanto, que, na tabela 7.1, não existe uma correspondência unívoca entre um dado conjunto de parâmetros dinâmicos e um dado grupo pontual. Como veremos nas próximas três secções, a determinação destes parâmetros dinâmicos de simetria leva em conta o número de componentes de Stark observado, a intensidade relativa das transições DE e DM e o comportamento face à polarização da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

Tabela 7.1 - Parâmetros dinâmicos B_q^k não nulos associados aos trinta e dois grupos pontuais de simetria.

Grupo pontual	Parâmetros B_q^k		
	k=2	k=4	k=6
C_1 C_i	Todos (B_1^2 real)	Todos	Todos
C_2 C_s (C_{1h}) C_{2h}	$B_0^2, \text{Re} B_2^2$	B_0^4, B_2^4, B_4^4	$B_0^6, B_2^6, B_4^6, B_6^6$
D_2 C_{2v} D_{2h}	$B_0^2, \text{Re} B_2^2$	$B_0^4, \text{Re} B_2^4, \text{Re} B_4^4$	$B_0^6, \text{Re} B_2^6, \text{Re} B_4^6, \text{Re} B_6^6$
C_4 S_4 C_{4h}	B_0^2	$B_0^4, \text{Re} B_4^4$	B_0^6, B_4^6
D_4 C_{4v} D_{2d} D_{4h}	B_0^2	$B_0^4, \text{Re} B_4^4$	$B_0^6, \text{Re} B_4^6$
C_3 S_6 (C_{3i})	B_0^2	$B_0^4, \text{Re} B_3^4$	B_0^6, B_3^6, B_6^6
D_3 C_{3v} D_{3d}	B_0^2	$B_0^4, \text{Re} B_3^4$	$B_0^6, \text{Re} B_3^6, \text{Re} B_6^6$
$C_6, C_{3h}, C_{6h},$ $D_6, C_{6v}, D_{3h},$ D_{6h}	B_0^2	B_0^4	$B_0^6, \text{Re} B_6^6$
$T, T_d, T_h,$ O, O_h		$B_0^4, \text{Re} B_4^4$	$B_0^6, \text{Re} B_4^6$

7.3 Os espectros de emissão e as simetrias locais

A existência de várias fases com diferentes graus de cristalinidade nos electrólitos de POE e POP baseados em európio (capítulo 3) levanta a questão pertinente de averiguar se a coordenação local do ião Eu^{3+} se modifica com o tipo de fase do electrólito e/ou com a concentração do ião. A existência de mais do que uma coordenação local em complexos de terras raras pode ser determinada pela análise do número de componentes de Stark observadas [154,187,206,349]. Como referimos no capítulo 4, o número de riscas identificado nas transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ dos electrólitos investigados é, respectivamente, 1, 3, e 5 e como a resolução destas transições é sempre da ordem de 1 cm^{-1} , estas riscas não podem corresponder a mais do que uma transição. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, quando permitida pela simetria local, é caracterizada apenas por uma componente de Stark (ambos os estados são não degenerados), o que é exactamente o que se observa. Como não existe qualquer outra transição com energia próxima desta, não podem coexistir no electrólito dois grupos de simetria consistentes com a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. No entanto, podemos admitir que coexistam diferentes grupos pontuais de simetria, de tal forma que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ seja consistente apenas com um deles. Para cada um destes conjuntos de grupos, a soma do número de linhas para $J=1$ e $J=2$ não pode ser, respectivamente, superior a 3 e a 5. Da tabela 4.2 e das regras de selecção associadas a cada um dos trinta e dois grupos pontuais [159,188], estas duas condições associadas ao número de riscas só podem ser satisfeitas se (a) coexistirem um grupo de simetria cúbica e outro trigonal ou hexagonal, ou (b) existir apenas um único grupo pertencendo às classes triclínica, monoclínica ou ortorrômbica. A simetria cúbica não desdobra o nível $J=1$ (tabela 4.2) e no que diz respeito às classes hexagonal e trigonal as duas energias de Stark deste nível, expressas pelos valores próprios da interacção de campo-local, podem ser calculadas da equação (7-9), tendo em conta que as condições

triangulares do segundo símbolo 3-j e do símbolo 6-j que surgem nesta equação impõem que $k \leq J+J'$. Neste caso, para o nível $J=J'=1$, $k=2$ e, da tabela 7.1, temos que o único parâmetro dinâmico não nulo corresponde a B_0^2 . Como $q=0=J_z-J'_z$, das condições triangulares do segundo símbolo 3-j de (7-9), temos que os únicos valores não nulos dos elementos de matriz $\langle {}^7F_1 J_z | V | {}^7F_1 J'_z \rangle = B_0^2 \langle {}^7F_1 J_z | U_0^2 | {}^7F_1 J'_z \rangle \langle 3 || C^k || 3 \rangle$ correspondem a $\langle 1 \pm 1 | U_0^2 | 1 \pm 1 \rangle$ e a $\langle 10 | U_0^2 | 10 \rangle$. Resolvendo a equação (7-9) para estes valores de $J=1$, $k=2$, $q=0$, $J_z=J'_z=0, \pm 1$ e atendendo ao valor tabelado para os elementos de matriz reduzidos de U^k para o estado 7F_1 [282], de C^k para $k=2$ [135,275,276,280,350], e para os vários símbolos 3-j e 6-j [130,135,275,276,280,350], temos:

$$\langle {}^7F_1 \pm 1 | V | {}^7F_1 \pm 1 \rangle = -\frac{1}{10} B_0^2 \quad , \quad \langle {}^7F_1 0 | V | {}^7F_1 0 \rangle = \frac{1}{5} B_0^2 \quad . \quad (7-10)$$

Resolvendo a equação secular correspondente a esta matriz simétrica 3x3, obtém-se facilmente, que as duas energias de Stark correspondentes a estas classes cristalográficas são dadas por $-\frac{1}{10} B_0^2$ e $\frac{1}{5} B_0^2$. Estes valores fazem com que o quociente dos valores absolutos destas duas energias seja igual ou a 2 ou a 1/2. Se efectuarmos os quocientes de quaisquer duas das três energias medidas para o nível 7F_1 nestes electrólitos poliméricos, dadas nas tabelas 4.7 e 4.8, verificamos que nunca obtemos qualquer uma das duas possibilidades acima (2 ou 1/2), o que exclui a possibilidade (a) de coexistência de simetria cúbica com simetria trigonal ou hexagonal. Por outro lado, diferentes degenerescências nos vários subníveis de um dado multipletto - o que é característico da coexistência de mais do que uma posição cristalográfica, possibilidade (a) -, estão geralmente (embora nem sempre) associadas a diferentes larguras para as várias componentes de Stark desse multipletto [351]. O facto das larguras de risca observadas serem aproximadamente as mesmas para todas as componentes dos dois níveis ${}^7F_{1,2}$ confirma a hipótese (b) de existir apenas um grupo pontual de simetria. Então, como era previsível (atendendo às características estruturais das matrizes poliméricas de POE e

POP) a coordenação para o ião Eu^{3+} nestas matrizes deve ser descrita por um grupo pontual de baixa simetria. Embora seja, à partida, bastante improvável em face da resolução utilizada na obtenção dos espectros de emissão, podemos colocar a questão da existência de riscas não detectáveis ou devido à sua fraca intensidade ou porque possam estar escondidas no seio de uma outra risca. Ambas as situações geram, no entanto, uma sobreposição de grupos de simetria envolvendo um número de riscas maior do que o observável (tabela 4.2). As sobreposições envolvendo a simetria tetragonal são excluídas pelo mesmo argumento utilizado para os casos hexagonal e trigonal. Das sobreposições restantes, as associadas a uma coordenação cúbica não são, certamente, possíveis em estruturas caracterizadas por uma ordem de pequeno/médio alcance como são as do POE e do POP. Finalmente, a última possibilidade (coexistência de pelo menos dois grupos das classes triclínica, monoclínica ou ortorrômbica) é improvável devido ao facto do número de riscas observado (3 para $J=1$ e 5 para $J=2$) ser muito distante dos números (6 e 10) exigidos para este caso. Por outro lado, se o ião lantanídeo admitir mais do que um grupo de simetria, o número de riscas observado nos espectros de emissão/excitação varia com alterações na energia de excitação/emissão [181,352] e na temperatura [353,354]. Como vimos no capítulo 4, para os vários comprimentos de onda de excitação/emissão utilizados e no intervalo de temperaturas 13-310 K, o número de riscas observado manteve-se inalterado. Todos estes argumentos sugerem que, independentemente do facto do ião Eu^{3+} se encontrar numa fase cristalina ou amorfa, a sua coordenação local é a mesma. (Esta conclusão já tinha sido sugerida anteriormente para electrólitos de POE modificados por sais de európio [43].) Assim, a degenerescência observada em cada um dos níveis ${}^7\text{F}_{0,4}$ indica que o grupo pontual de simetria do ião Eu^{3+} pertence ou à classe triclínica, que compreende os grupos C_1 , e S_2 (ou C_i) ou à classe monoclínica, que inclui os grupos C_2 , C_s e C_{2h} ou, ainda, à classe ortorrômbica, constituída pelos grupos C_{2v} , D_2 e D_{2h} .

A observação de transições dipolares-eléctricas intensas (geralmente com intensidades uma ordem de grandeza superior às registadas para as transições dipolares-magnéticas) em sistemas contendo iões terras raras está associada ao facto do grupo de simetria do ião nesses sistemas não possuir centro de inversão. Vejamos porquê. Se o grupo de simetria possuir um centro de inversão, as componentes dos operadores tensoriais C_q^k trocam de sinal (ver secção 4.1.2), induzindo, portanto, que as componentes da interacção de campo-local de paridade ímpar, responsáveis, como vimos nessa secção, pela existência destas transições, passem a ter paridade par. Como os elementos de matriz das componentes do Hamiltoniano V de paridade par entre quaisquer dois estados da configuração $4f$ são nulos (ver secção 4.1.2), então, as transições dipolares-eléctricas possuem, necessariamente, menor intensidade, visto que só podem ocorrer devido à acção das vibrações da rede cuja paridade não é alterada pela existência do centro de inversão. A existência (ou não) de um centro de inversão num dado grupo de simetria, pode inferir-se directamente pelo facto do grupo possuir (ou não) um centro de inversão ou indirectamente, pela verificação dos teoremas da interdependência entre operações de simetria [355-357]. Assim, se um grupo pontual de simetria admitir duas das seguintes operações: eixo de rotação de grau p , reflexão normal ao eixo de rotação (σ_h) e centro de inversão (i), então, o grupo admite (exclui) necessariamente a terceira operação, se p for par (ímpar). Isto é, a observação de transições dipolares eléctricas muito intensas exclui todos os grupos pontuais de simetria que admitam simultaneamente rotações de grau par e reflexões horizontais, além, obviamente, de todos os grupos que possuam um centro de inversão. Esta exclusão abrange os seguintes grupos [208]: S_2 (ou C_i), S_6 (ou C_{3i}), C_{2h} , D_{2h} , C_{4h} , D_{4h} , C_{6h} , D_{6h} , D_{3d} , T_h , O_h e O ³.

As transições DE intensas, observadas entre o estado 5D_0 e os subníveis de 7F_2 ,

³ O grupo O , por não permitir a existência de termos C_q^k com k ímpar, também não é compatível com a existência de transições dipolares-eléctricas muito intensas.

com intensidades três a dezassete vezes maiores do que as observadas para as transições DM ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (tabelas 4.5 e 4.6) implicam que o grupo de simetria do ião Eu^{3+} nos electrólitos poliméricos de POE e POP não possui um centro de inversão. Consequentemente, dos oito grupos S_2 (ou C_i), C_{2h} , D_{2h} , C_1 , C_s , C_2 , C_{2v} e D_2 , associados às classes cristalográficas triclínica, monoclínica e ortorrômbica, são excluídos os grupos S_2 (ou C_i), C_{2h} , e D_{2h} , restando, portanto, como hipóteses possíveis para a simetria local do ião európio os grupos C_1 , C_s , C_2 , C_{2v} e D_2 . As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,3}$ são, como vimos, proibidas pelas regras de selecção das transições DE e DM (capítulo 4), podendo, no entanto, ocorrer para os casos C_s , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} e C_{6v} . Por conseguinte, a única coordenação local possível para o ião európio nestes electrólitos parece ser do tipo C_1 , C_s , C_2 ou C_{2v} . Por meio da investigação do comportamento das transições DE (em particular a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) face à excitação com luz polarizada vamos, seguidamente, mostrar que o grupo pontual C_s pode ser excluído das hipóteses possíveis de coordenação local para o európio nas matrizes poliméricas de POE e POP.

7.4 Experiências de polarização

Apesar das transições DE serem estritamente proibidas entre estados de uma mesma configuração, elas são observadas nos espectros de sais de terras raras, devido à mistura de estados de outras configurações de paridade oposta à da configuração $4f^N$ (essencialmente, estados da configuração $4f^{N-1} 5d$). Esta mistura é essencialmente provocada por duas interacções de paridade ímpar: os termos ímpares do Hamiltoniano de campo-local V e os termos correspondendo às pequenas vibrações do complexo. Se o ião lantanídeo estiver num centro de inversão, os termos ímpares de V anular-se-ão e apenas o termo correspondendo às vibrações contribuirão para as transições DE; isto é, como mencionámos na secção anterior, as transições DE intensas, observadas nos

electrólitos de POE/POP, estão associadas à ausência de um centro de inversão, o que é exactamente o caso dos grupos pontuais C_1 , C_s , C_2 e C_{2v} .

O operador dipólo eléctrico, $\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i$ (somado sobre todos os N electrões do ião) pode ser escrito como um operador tensorial irredutível:

$$P^1 = -\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} e \sum_i r_i \sum_q Y_q^1(\vartheta_i, \varphi_i) = -e \sum_i r_i \sum_q C_q^1(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (7-11)$$

Em termos das coordenadas Cartesianas (x_i, y_i, z_i) de cada electrão, este operador é escrito como:

$$P_\rho^1 = -e \sum_i r_i C_\rho^1(x_i, y_i, z_i) \quad (7-12)$$

onde ρ representa a direcção de polarização: $\rho=0$ indica as componentes z_i correspondendo à absorção ou à emissão de luz polarizada- π (campo eléctrico, \vec{E} , paralelo à direcção de polarização \vec{z}) e $\rho=\pm 1$ representa as componentes $x_i \pm y_i$, associadas à emissão ou absorção de luz polarizada- σ (direcção de \vec{E} paralela ao plano xy)⁴.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é devida essencialmente ao termo $k=1$, $q=0, \pm 1$, do Hamiltoniano de campo-local [153,187,199,208] (as vibrações de paridade ímpar das matrizes poliméricas são irrelevantes). Como mostrámos na secção anterior, a simetria local do ião Eu^{3+} nas matrizes de POE e POP é do tipo C_1 , C_s , C_2 , ou C_{2v} . As propriedades de simetria dos últimos três grupos implicam que, para $k=1$, o grupo C_s admita apenas os termos $C_{\pm 1}^1$, enquanto que C_2 e C_{2v} admitem apenas o termo C_0^1 (tabela V da referência [341]). Por conseguinte, a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ depende fortemente do seu estado de polarização, sendo muito menor para a componente- π , se o grupo pontual for C_s ou muito menor para a componente- σ , se a

⁴ Cf. secção 4.2, figura 4.1.

simetria for C_2 ou C_{2v} [194,199]. Para os electrólitos poliméricos baseados em Eu^{3+} investigados, a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é consistentemente maior para a componente- π , isto é, a intensidade de emissão medida ao longo da direcção de excitação da luz, \vec{x} , é menor que a intensidade medida para a direcção de polarização, \vec{z} , desta luz. Isto exclui a possibilidade do grupo C_s descrever a simetria local do Eu^{3+} , deixando como únicas hipóteses, os grupos C_1 , C_2 e C_{2v} . As regras de selecção das transições DE e DM, associadas à emissão ou absorção de luz polarizada π e σ , podem, em princípio, distinguir entre estas três possibilidades [185,358-360]. No entanto, como se esperava, devido à distribuição heterogénea dos iões lantanídeos nos electrólitos, as medidas de polarização não podem fornecer esta distinção.

7.5 O grupo pontual de simetria do Eu^{3+}

Como se mostra na tabela 7.1, o número de parâmetros B_q^k não nulos permite distinguir a simetria local C_1 das simetrias C_2 , C_{2v} . Contudo, como o modelo do Hamiltoniano de campo-local utilizado não permite separar estas duas últimas possibilidades (os parâmetros B_q^k são quantidades reais, na medida em que são determinadas através das energias de transição observadas), vamos procurar um outro método independente para relacionar as energias de transição com os parâmetros B_q^k , recorrendo a certos operadores momento introduzidos por Leavitt [332-334], no contexto da espectroscopia de iões lantanídeos. De acordo com este método definimos, para qualquer configuração ℓ^N , os operadores momento de segunda ordem⁵ como:

⁵ Note-se que estes operadores derivam do conceito de momento estatístico utilizado na descrição de funções de variáveis aleatórias, correspondendo à definição de variância de um dada distribuição (ver, por exemplo, as referências [336-338]).

$$\sigma^2(\ell^N \alpha SLJ) \equiv \frac{1}{2J+1} \sum_{J_z} \{E(\ell^N \alpha SLJ J_z) - E^0(\ell^N \alpha SLJ)\}^2, \quad (7-13)$$

onde $E(\ell^N \alpha SLJ J_z)$ são as energias observadas para cada um dos subníveis J_z e $E^0(\ell^N \alpha SLJ)$ são as energia dos centros de gravidade de cada nível J dos multipletos $2S+1L_J$. Tratando a interacção de campo-local como uma perturbação de primeira ordem aos níveis de energia do ião "livre" (o que significa não considerar os efeitos de mistura de J , «J-mixing terms»), a energia de cada uma das $2J+1$ componentes de Stark de um dado multipletto αSLJ é dada por:

$$E(\ell^N \alpha SLJ J_z) = E^0(\ell^N \alpha SLJ) + \langle \ell^N \alpha SLJ J_z | V | \ell^N \alpha SLJ J_z \rangle. \quad (7-14)$$

Assim, atendendo a (7-5), (7-13), (7-14) e ao teorema de Wigner-Eckart, temos:

$$\begin{aligned} \sigma^2(\ell^N \alpha SLJ) &= \frac{1}{2J+1} \sum_{J_z, J'_z} \sum_{k,q} (B_q^k)^2 \langle \ell^N \alpha SLJ J_z | \sum_i C_q^k(i) | \ell^N \alpha SLJ J'_z \rangle^2 \\ &= \frac{1}{2J+1} \sum_{k,q} (B_q^k)^2 \langle \ell^N \alpha SLJ | \sum_i C^k(i) | \ell^N \alpha SLJ \rangle^2 \sum_{J_z, J'_z} \begin{pmatrix} J & k & J \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix}^2. \end{aligned} \quad (7-15)$$

As relações de ortogonalidade dos símbolos 3-j (ver, por exemplo, as equações 4.41 e 4.42 da referência [135]) permitem escrever o somatório em J_z e J'_z acima como $\frac{1}{2k+1}$, de modo que os momentos de segunda ordem acima σ^2 (um por cada estado) para a configuração $4f^6$ ($k=2,4,6$) ficam:

$$\sigma^2(f^6 \alpha SLJ) = \frac{1}{2J+1} \sum_{k,q} (B_q^k)^2 \frac{1}{2k+1} \langle f^6 \alpha SLJ | C^k(i) | f^6 \alpha SLJ \rangle^2. \quad (7-16)$$

Expressando, a exemplo do efectuado na equação (7-7), a soma em i do operador C^k em termos do operador de Racah U^k temos:

$$\begin{aligned} \sigma^2(f^6 \alpha SLJ) &= \frac{1}{2J+1} \sum_{k,q} (B_q^k)^2 \langle f^6 \alpha SLJ \| U^k \| f^6 \alpha SLJ \rangle^2 \langle \ell=3 \| C^k \| \ell=3 \rangle^2 \\ &= 49 \sum_{k,q} (B_q^k)^2 \frac{2J+1}{2k+1} \left[\begin{matrix} J & J & k \\ L & L & S \end{matrix} \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right]^2 \langle \alpha L \| U^k \| \alpha L \rangle^2 . \end{aligned} \quad (7-17)$$

Usando os parâmetros B_q^k determinados pelo Hamiltoniano perturbativo, equação (7-9), calculamos estes operadores momentos de segunda ordem, σ_{cal}^2 . De seguida, usando a equação (7-13), determinamos, directamente em termos das energias de transição, os correspondentes valores empíricos destes operadores, σ_{obs}^2 . Estes dois métodos independentes de determinação destes momentos só coincidirão se a escolha do conjunto de parâmetros B_q^k associados aos grupos C_1 ou C_2 , C_{2v} corresponder às diferenças de energia observadas.

Da tabela 7.1, vemos que os B_q^k associados a estes três grupos pontuais são B_0^2 , B_2^2 , B_0^4 , B_2^4 , B_4^4 , B_0^6 , B_2^6 , B_4^6 , B_6^6 . Atendendo à incerteza na identificação da energia de algumas das componentes de Stark dos níveis ${}^7F_{3,4}$ (figura 4.10) e, na medida em que, levando em linha de conta apenas os níveis ${}^7F_{1,2}$, podemos efectuar a desejada identificação da simetria, não vamos determinar os parâmetros B_q^6 . O grupo C_1 possui apenas como operação de simetria a identidade. A comparação dos espectros observados para o Eu^{3+} em POE e POP com outros espectros do mesmo ião em outros sistemas de simetria conhecida maior que C_1 [152,176,185,200,202,206,284,304,349,351,354,361] indica que, no nosso caso, a simetria local também deve ser superior a esta. Por conseguinte, os cálculos dos parâmetros dinâmicos B_q^k ($k=2,4$) vão, assim, ser feitos apenas para os grupos C_2 e C_{2v} .

7.5.1 Cálculo dos parâmetros dinâmicos B_q^k para os grupos pontuais C_2 e C_{2v}

Como vimos anteriormente, para o nível 7F_1 temos que $k \leq J+J' \leq 2$ e, então, da tabela 7.1, temos que os únicos parâmetros dinâmicos não nulos correspondem a B_0^2 e a B_2^2 . Como $q=J_z-J_z'$, das condições triangulares do segundo símbolo 3-j de (7-9), temos que os únicos valores não nulos dos elementos de matriz $\langle {}^7F_1 J_z | V | {}^7F_1 J_z' \rangle$, correspondem a $\langle 1 \pm 1 | U_0^2 | 1 \pm 1 \rangle$, a $\langle 1 0 | U_0^2 | 1 0 \rangle$ e a $\langle 1 \pm 1 | U_{\pm 2}^2 | 1 \mp 1 \rangle$. Resolvendo a equação (7-9) para estes valores de $J=1$, $k=2$, $q=0,2$, $J_z=J_z'=0, \pm 1$ e atendendo ao valor tabelado para os elementos de matriz reduzidos de U^k para o estado 7F_1 [282], de C^k para $k=2$ [135,275,276,280,350], e para os vários símbolos 3-j e 6-j [130,135,275,276,280,350], temos:

$$\begin{aligned} \langle {}^7F_{1 \pm 1} | V | {}^7F_{1 \pm 1} \rangle &= -\frac{1}{10} B_0^2, \\ \langle {}^7F_{1 0} | V | {}^7F_{1 0} \rangle &= \frac{1}{5} B_0^2, \\ \langle {}^7F_{1 \pm 1} | V | {}^7F_{1 \mp 1} \rangle &= -\frac{\sqrt{3/2}}{5} B_2^2. \end{aligned} \quad (7-18)$$

Resolvendo a equação secular correspondente a esta matriz simétrica 3x3, obtém-se, facilmente, que as três energias de Stark correspondentes a estes grupos pontuais são dadas por:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{5} B_0^2, \\ E_2 &= -\frac{1}{10} B_0^2 + \sqrt{3/50} B_2^2, \\ E_3 &= -\frac{1}{10} B_0^2 - \sqrt{3/50} B_2^2. \end{aligned} \quad (7-19)$$

Para o nível $J=2$, $k=2,4$, e da tabela 7.1, temos que os únicos parâmetros dinâmicos não

nulos para este nível correspondem a B_0^2 , B_2^2 , B_0^4 , B_2^4 e B_4^4 . Como $q=J_z-J_z'$, das condições triangulares do segundo símbolo 3-j de (7-9), temos que os únicos valores não nulos dos elementos de matriz do Hamiltoniano V correspondem a $\langle 2_{\pm 1}|U_0^{2,4}|2_{\pm 1}\rangle$, $\langle 2_0|U_0^{2,4}|2_0\rangle$, $\langle 2_{\pm 1}|U_{\pm 2}^{2,4}|2_{\mp 1}\rangle$. Resolvendo a equação (7-9) para estes valores de $J=2$, $k=2,4$, $q=0, \pm 2, \pm 4$, $J_z=J_z'=0, \pm 1, \pm 2$ e atendendo ao valor tabelado para os elementos de matriz reduzidos de U^k para o estado 7F_2 [282], C^k para $k=2,4$ [135,275,276,280,350], e para os vários símbolos 3-j e 6-j [130,135,275,276,280,350], temos:

$$\begin{aligned} \langle {}^7F_2 0|V|{}^7F_2 0\rangle &= \frac{11}{105} B_0^2 - \frac{2}{21} B_0^4, \\ \langle {}^7F_2 \pm 1|V|{}^7F_2 \pm 1\rangle &= \frac{11}{210} B_0^2 + \frac{4}{63} B_0^4, \\ \langle {}^7F_2 \pm 2|V|{}^7F_2 \pm 2\rangle &= -\frac{11}{105} B_0^2 - \frac{1}{63} B_0^4, \\ \langle {}^7F_2 \pm 2|V|{}^7F_2 0\rangle &= B_2^2 \langle {}^7F_2 \pm 2|C_2^2 + C_{-2}^2|{}^7F_2 0\rangle + B_2^4 \langle {}^7F_2 \pm 2|C_2^4 + C_{-2}^4|{}^7F_2 0\rangle \\ &= -\frac{11}{105} B_2^2 \left\{ \frac{1}{63} \sqrt{15} B_2^4 \right\}, \\ \langle {}^7F_2 \pm 1|V|{}^7F_2 \mp 1\rangle &= -\frac{11}{210} \sqrt{6} B_2^2 + \frac{2}{63} \sqrt{10} B_2^4, \\ \langle {}^7F_2 \pm 2|V|{}^7F_2 \mp 2\rangle &= -\frac{1}{63} \sqrt{70} B_4^4. \end{aligned} \tag{7-20}$$

A solução da equação secular associada a esta matriz simétrica 5x5, fornece, para as cinco energias deste nível, os seguintes resultados:

$$\begin{aligned}
E_4 &= \frac{11}{210} \left(B_0^2 - \sqrt{6} B_2^2 \right) + \frac{2}{63} \left(2 B_0^4 + \sqrt{10} B_2^4 \right) , \\
E_5 &= \frac{11}{210} \left(B_0^2 + \sqrt{6} B_2^2 \right) + \frac{2}{63} \left(2 B_0^4 - \sqrt{10} B_2^4 \right) , \\
E_6 + E_7 + E_8 &= -\frac{11}{105} B_0^2 - \frac{8}{63} B_0^4 , \\
E_6 \times E_7 + E_7 \times E_8 + E_6 \times E_8 &= \left\{ \left(-\frac{11}{105} B_0^2 - \frac{1}{63} B_0^4 \right) \times \left(\frac{11}{105} B_0^2 - \frac{13}{63} B_0^4 \right) \right\} - \\
&\quad - \left(\frac{\sqrt{70}}{63} B_4^4 \right)^2 - 2 \left(-\frac{11}{105} B_2^2 - \frac{\sqrt{15}}{63} B_2^4 \right)^2 , \\
E_6 \times E_7 \times E_8 &= \left(\frac{11}{105} B_0^2 - \frac{2}{21} B_0^4 \right) \times \left\{ \left(-\frac{11}{105} B_0^2 - \frac{1}{63} B_0^4 \right)^2 - \left(\frac{\sqrt{70}}{63} B_4^4 \right)^2 \right\} - \\
&\quad - \left(\frac{\sqrt{70}}{63} B_4^4 - \frac{11}{105} B_0^2 - \frac{1}{63} B_0^4 \right) \times 2 \left(-\frac{11}{105} B_2^2 - \frac{\sqrt{15}}{63} B_2^4 \right)^2 . \quad (6-23)
\end{aligned}$$

Utilizando o programa *Camporede* (apêndice IV) os parâmetros B_q^k são determinados numericamente, minimizando o desvio entre os valores observados para a energia das componentes de Stark dos níveis ${}^7F_{1,2}$ e os valores dados pelas equações (7-19) e (7-21). Na tabela 7.2 apresentamos os resultados obtidos para todas as composições dos electrólitos investigados.

Tabela 7.2 - Valores dos parâmetros B_q^k (cm^{-1}) para os electrolitos poliméricos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ ($n=3,5,6,8,12,16,20,24,28,32,80$) e $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$ ($n=8,16,20,32,80$).

	B_0^2	B_2^2	B_0^4	B_2^4	B_4^4
$\text{POE}_3\text{EuBr}_3$	358,5	-155,3	93,3	-600,0	-347,3
$\text{POE}_5\text{EuBr}_3$	351,5	-128,4	1011,0	-0,74	-189,9
$\text{POE}_6\text{EuBr}_3$	-395,0	173,5	-831,0	414,5	100,8
$\text{POE}_8\text{EuBr}_3$	27,5	-322,7	808,9	155,3	-238,3
$\text{POE}_{12}\text{EuBr}_3$	-15,5	328,8	349,8	-227,2	377,1
$\text{POE}_{16}\text{EuBr}_3$	420,0	167,0	667,8	-54,5	-249,2
$\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$	-10,5	351,7	415,0	344,9	-348,6
$\text{POE}_{24}\text{EuBr}_3$	-433,5	-150,8	-884,3	-22,0	-96,8
$\text{POE}_{28}\text{EuBr}_3$	417,5	-157,8	556,5	-579,2	-32,3
$\text{POE}_{32}\text{EuBr}_3$	379,5	-163,9	938,3	-66,6	-347,9
$\text{POE}_{80}\text{EuBr}_3$	53,5	342,7	-694,6	-337,9	635,7
$\text{POP}_8\text{EuBr}_3$	17,5	293,7	456,5	173,2	-727,7
$\text{POP}_{16}\text{EuBr}_3$	371,0	144,9	-1028,0	-20,0	-324,6
$\text{POP}_{20}\text{EuBr}_3$	360,5	-146,4	542,9	-623,9	-117,8
$\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$	-357,0	133,5	-1088,3	-1,7	-184,4
$\text{POP}_{80}\text{EuBr}_3$	-338,0	133,5	-1087,5	-1,2	-150,9

Os momentos de segunda ordem, $\sigma_{\text{cal.}}^2$, são, então, calculados tomando estes valores dos parâmetros B_q^k na equação (7-17). Independentemente de qualquer argumento envolvendo a simetria dos sistemas, estes momentos de segunda ordem, $\sigma_{\text{obs.}}^2$, podem ser

determinados directamente das energias observadas para os níveis ${}^7F_{1,2}$, equação (7-13).

Na tabela 7.3 mostramos estes dois cálculos.

Tabela 7.3 - Valores de $\sigma^2_{\text{calc.}}$ e $\sigma^2_{\text{obs.}}$ (cm^{-1}) para os electrólitos poliméricos $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ ($n=3,5,6,8,12,16,20,24,28,32$) e $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$ ($n=8,16,20,32,80$).

	7F_1			7F_2		
	$\sigma^2_{\text{calc.}}$	$\sigma^2_{\text{obs.}}$	% ^a	$\sigma^2_{\text{calc.}}$	$\sigma^2_{\text{obs.}}$	% ^a
$\text{POE}_3\text{EuBr}_3$	3535,2	3535,5	0	4779,3	4776,2	0,1
$\text{POE}_5\text{EuBr}_3$	3130,5	3130,2	0	5062,3	5125,7	-1,3
$\text{POE}_6\text{EuBr}_3$	4324,6	4324,9	0	5380,8	5367,8	0,2
$\text{POE}_8\text{EuBr}_3$	4186,2	4180,5	+0,1	4472,2	4484,6	-0,3
$\text{POE}_{12}\text{EuBr}_3$	4335,6	4329,2	+0,1	3424,5	3430,6	-0,2
$\text{POE}_{16}\text{EuBr}_3$	4637,7	4643,6	-0,1	3713,6	3815,8	-2,8
$\text{POE}_{20}\text{EuBr}_3$	4949,9	4955,8	-0,1	4205,4	4139,1	+1,6
$\text{POE}_{24}\text{EuBr}_3$	4668,1	4663,3	+0,1	4620,7	4620,6	0
$\text{POE}_{28}\text{EuBr}_3$	4482,2	4481,8	0	5188,1	5083,2	+2,0
$\text{POE}_{32}\text{EuBr}_3$	3954,9	3954,9	0	5509,8	5519,3	-0,2
$\text{POE}_{80}\text{EuBr}_3$	4755,0	4761,6	-0,1	7184,7	7188,1	-0,1
$\text{POP}_8\text{EuBr}_3$	3456,5	3462,2	-0,2	6010,2	6008,4	0
$\text{POP}_{16}\text{EuBr}_3$	3592,7	3593,1	0	5853,8	5914,4	-1,0
$\text{POP}_{20}\text{EuBr}_3$	3456,5	3456,0	0	5211,3	5217,0	-0,1
$\text{POP}_{32}\text{EuBr}_3$	3261,9	3262,0	0	5670,6	5725,4	-1,0
$\text{POP}_{80}\text{EuBr}_3$	2997,8	2997,8	0	5483,8	5487,1	-0,1

^a Diferença entre $\sigma^2_{\text{calc.}}$ e $\sigma^2_{\text{obs.}}$.

O facto dos valores determinados para σ^2 por estes dois métodos coincidirem indica que os efeitos de mistura de J («J-mixing») podem, na realidade, ser ignorados e confirma a sugestão referida acima que a simetria local do ião Eu^{3+} seja de ordem superior a C_1 , ou seja, C_2 ou C_{2v} . Na medida em que estes termos associados à mistura do número quântico J parecem ser, nestes materiais, pouco importantes, então, é muito provável que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não possa ser explicada por este mecanismo. Como vimos no capítulo 4, embora a origem desta transição seja, ainda, um ponto controverso e mal entendido, é geralmente aceite que ela remonta ou a efeitos de terceira ordem da interacção spin-órbita ou a efeitos de mistura de valores de J entre os vários níveis da configuração $4f^6$, que determinam que esta transição seja devida a contribuições das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2,4,6$) e ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_0$ ($J=2,4$) [190-199]. Neste caso, a pouca importância destes efeitos de mistura de valores de J parece indicar como mecanismo responsável pela transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ os efeitos de terceira ordem da interacção spin-órbita.

A distribuição de ligantes em torno do ião lantanídeo correspondente às simetrias C_2 e C_{2v} desdobram, como vimos, as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ no seu número máximo de componentes de Stark, isto é, em 1,3,5,7 e 9 riscas, respectivamente. Contudo, no caso do grupo C_{2v} , só é permitida emissão a algumas destas riscas, nomeadamente, a 1,3,4,6 e 7 componentes de Stark [176,200,202,351,359-361]. Embora para os electrólitos de POE e POP baseados em Eu^{3+} se observe este número máximo de componentes (capítulo 4), alguns dos subníveis dos estados ${}^7F_{2,3,4}$ para além de serem substancialmente menos intensos do que os restantes, (tabelas 4.5 e 4.6) estão, também, menos bem resolvidos (uma risca no nível 7F_2 , uma-duas(?) riscas no nível 7F_3 , e duas no 7F_4 , figura 4.10). Estas riscas ambíguas são, em geral, associadas a componentes às quais não é permitida emissão óptica [177,200,202,351,361], correspondendo, conseqüentemente, às transições formalmente proibidas do grupo C_{2v} , ou seja, a coordenação local do Eu^{3+} nos

electrólitos poliméricos de POE/POP é aproximadamente descrita pela simetria C_{2v} . Contudo, esta identificação não exclui a possibilidade de o grupo de simetria da totalidade dos iões európio nestes electrolitos ser de menor ordem do que C_{2v} , provavelmente do tipo C_2 .

7.6 Conclusões

Com base no número de componentes de Stark observadas, na intensidade relativa das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, no comportamento face à excitação com luz polarizada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, nas características de emissão de algumas das componentes de Stark dos níveis ${}^7F_{2-4}$, e na interacção de campo-local entre o ião e as suas vizinhanças imediatas, determinámos, neste capítulo, o grupo pontual de simetria do ião Eu^{3+} nos electrólitos poliméricos de POE e POP.

O número de componentes de campo-local observado, a sua energia e o seu comportamento face a variações de temperatura e do comprimento de onda de excitação sugeriram que, independentemente do facto do ião Eu^{3+} se encontrar numa fase cristalina ou amorfa, a sua coordenação local é a mesma. Esta conclusão é consistente com o sugerido por resultados recentes de *EXAFS* que demonstraram que a coordenação local de iões monovalentes e divalentes em electrólitos poliméricos é independente da fase em que o ião se encontra.

O número de componentes de campo-local e a intensidade relativa das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ restringem a simetria local do ião európio aos grupos pontuais C_s , C_1 , C_2 ou C_{2v} . O comportamento face à excitação com luz polarizada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é incompatível com o grupo C_s .

A interacção do ião Eu^{3+} com as suas vizinhanças imediatas reproduz a ligação entre as energias de transição observadas e as características de simetria local do ião. Esta interacção é expressa por um Hamiltoniano perturbativo de campo-local, escrito em termos dos parâmetros empíricos B_q^k , directamente relacionados com as características locais de simetria ião-primeiros vizinhos. Este modelo não permite, no entanto, distinguir o caso C_1 das possibilidades C_2 e C_{2v} . Contudo, expressando as energias observadas e os parâmetros dinâmicos de simetria B_q^k em termos de certos operadores momento,

podemos excluir o grupo C_1 .

Algumas das componentes de Stark dos níveis ${}^7F_{2,3,4}$ podem ser associadas a transições formalmente proibidas do grupo pontual C_{2v} . Assim, as vizinhanças locais imediatas do ião európio nos electrólitos de POE/POP podem ser aproximadamente reproduzidas por esta simetria, o que está de acordo com a coordenação mais comum para este ião num meio onde os ligantes maioritários sejam oxigénios. Neste tipo de meios, a maioria dos iões Eu^{3+} encontra-se coordenada a oito átomos de oxigénio. É curioso notar, que os poucos estudos acerca do número de coordenação para catiões trivalentes em POE [41], apontam para um número de primeiros vizinhos em torno de nove oxigénios.

CAPÍTULO 8

"DISCUSSÃO FINAL"

8.1 Conclusões finais

8.2 Futuros desenvolvimentos

8.1 Conclusões finais

Na estruturação deste trabalho optámos por criar, em cada capítulo, uma secção particular onde fomos deixando expressas as conclusões inerentes a cada um dos temas específicos abordados. Deste modo, pretendemos, neste último capítulo, fornecer uma visão global, e o mais abrangente possível, das principais conclusões deste trabalho, bem como traçar algumas perspectivas para a prossecução dos estudos acerca destes novos electrólitos poliméricos luminescentes.

A técnica usual de vazamento de soluções polímero-sal ("solvent casting"), permitiu a síntese de um conjunto de filmes homogéneos, contendo POE e POP, e sais de terras raras, nomeadamente $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ (n entre 3 e 80), $\text{POP}_n\text{EuBr}_3$ (n entre 8 e 80) e $\text{POE}_n\text{NdCl}_3$ (n entre 3 e 40).

A caracterização da estrutura global deste conjunto de electrólitos poliméricos, realizada com base em resultados de calorimetria diferencial de varrimento, microscopia óptica de luz polarizada, microscopia electrónica de varrimento (acoplada a um sistema de microanálise da energia dispersiva de raios-X), e difracção de raios-X, permitiu a identificação de diferenças significativas entre as amostras $\text{POE}_n\text{EuBr}_3$ e os electrólitos $\text{POE}_n\text{NdCl}_3$.

Na gama de concentrações de sal entre $20 \leq n \leq 80$, a morfologia, a estabilidade térmica e a microestrutura das várias composições dos sistemas POE-EuBr_3 e POE-NdCl_3 apresentam uma grande similaridade, consistindo, à temperatura ambiente, de uma mistura de regiões esferulíticas cristalinas associadas essencialmente ao POE puro, entrecruzadas por soluções amorfas dos sais no polímero. Os electrólitos de neodímio possuem uma maior cristalinidade, como o atesta o facto do pico endotérmico correspondente à fusão das esferulites tipo POE (maiores do que as observadas para as

amostras contendo európio) ser mais intenso e ocorrer a uma temperatura mais próxima da correspondente à fusão da fase cristalina do polímero puro, o que sugere que a quantidade de sal dissolvida nas zonas amorfas destas esferulites é menor, no caso dos filmes contendo neodímio. No entanto, nas composições com um teor mais elevado de sal ($n \leq 16$), a morfologia e a estabilidade térmica destes dois sistemas é substancialmente diferente. Nos electrólitos de európio, observam-se distintamente, para concentrações entre 7 e 16, duas fases cristalinas diferentes, associadas, respectivamente, ao POE e, provavelmente, a um eutético POE/POE-sal (cuja composição eutética corresponde a um valor de n entre 8 e 11). Para amostras com $n \leq 6$, a morfologia sofre uma mudança estrutural abrupta, sendo caracterizada por um complexo POE-Eu³⁺, provavelmente de estequiometria 3:1 e com as propriedades pouco usuais de ser vítreo, frágil, transparente e sem quaisquer indícios de água coordenada. Já a morfologia dos electrólitos de neodímio com elevado teor de sal ($3 \leq n \leq 16$), não difere muito, pelo contrário, da observada para as restantes composições, não apresentando, portanto, quaisquer traços de uma fase cristalina polímero-sal de estequiometria definida. Os electrólitos baseados em Nd³⁺ são caracterizados, assim, por uma estrutura global, que é praticamente independente da concentração de NdCl₃, não variando significativamente quando esta concentração aumenta em cerca de uma ordem de grandeza. Este facto é um forte indicativo de uma fraca interacção polímero-catião, o que é consistente com a ausência de uma fase cristalina POE-Nd³⁺, para elevadas concentrações de sal.

Os electrólitos poliméricos contendo Eu³⁺ e Nd³⁺ são luminescentes entre os 13 e os 310 K, com a sua eficiência de emissão sendo reduzida, neste intervalo, por aproximadamente uma ordem de grandeza. Por outro lado, os valores observados para os tempos de vida correspondentes às transições mais intensas, para estes mesmos catiões, são sensivelmente da mesma ordem de grandeza dos registados noutros meios, o que é representativo das propriedades ópticas destes materiais poliméricos,

potenciando-os como tecnologicamente utilizáveis em aplicações ópticas, optoelectrónicas, etc.. Para cada um dos dois sistemas, os espectros de emissão e de excitação das várias composições investigadas, bem como os valores determinados para os tempos de vida, são qualitativa e quantitativamente semelhantes para as duas matrizes poliméricas, o que indica que as características da sua luminescência permanecem praticamente inalteradas, quando a estrutura da matriz polimérica e a concentração do ião são substancialmente modificadas. Do ponto de vista da concepção futura de dispositivos ópticos e electroópticos envolvendo estes materiais, este facto possibilita a preparação de electrólitos poliméricos com diferenças macroestruturais significativas, sem que ocorram, no entanto, modificações drásticas nas suas propriedades ópticas.

No caso dos electrólitos contendo európio, à excepção de uma banda larga e extensa, observada nos espectros de excitação e associada a processos envolvendo transferências de carga entre estados da configuração $4f^N$ e estados pertencentes aos ligantes, estes espectros são constituídos por uma série de riscas estreitas e bem definidas, associadas a transições entre o septeto fundamental, ${}^7F_{0-4}$, e alguns dos quintetos excitados do ião, nomeadamente ${}^5D_{0-4}$, 5L_6 e 5G_J . O número total de componentes do campo-local do septeto fundamental do ião Eu^{3+} independe da concentração do ião e da matriz polimérica, tendo-se observado uma componente para o estado 7F_0 , três para o 7F_1 , cinco para o 7F_2 , sete para o 7F_3 , e nove para o nível 7F_4 . Este desdobramento em cada um dos níveis de ião "livre" aponta para que a coordenação local do ião nestas matrizes poliméricas seja caracterizada por um grupo pontual de baixa simetria. A largura das riscas observada nestes electrólitos é, em média, uma ordem de grandeza inferior ao registado para a generalidade das emissões do Eu^{3+} em outros sólidos não-ordenados, nomeadamente vidros, o que é uma forte indicação de que a ordem da distribuição local da coordenação Eu^{3+} -ligantes, nas matrizes de POE e POP, estende-se para além da primeira esfera de coordenação.

Na gama de concentrações de sal investigada, observa-se que a dependência temporal da intensidade da componente mais intensa da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é bi-exponencial, o que é um comportamento comum de meios caracterizados por uma ordem local de pequeno/médio alcance, podendo explicar-se como resultado da existência de heterogeneidades na distribuição de cargas em torno dos diferentes iões Eu^{3+} . Assim, à luz desta hipótese, é provável que a componente mais rápida da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ esteja associada a iões coordenados a moléculas de água. No entanto, este comportamento pode também ser reflexo da sobreposição entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$, o que determinaria que o tempo de vida observado fosse resultado da emissão destes dois níveis excitados e, conseqüentemente, a sua componente mais rápida correspondesse ao tempo de vida do estado 5D_1 . Os resultados obtidos para esta componente concordam com ambas as hipóteses e, portanto, não nos é possível estabelecer uma interpretação inequívoca deste comportamento bi-exponencial. A variação, com a temperatura, dos valores determinados para estas duas componentes, indica a presença de processos não radiativos activados termicamente. A sobreposição observada nos espectros de excitação entre orbitais associados aos ligantes e alguns dos multipletos excitados do catião, característica de materiais contendo európio, é a responsável pela relaxação não radiativa do nível 5D_0 , via estados de transferência de carga. O ajuste dos dados experimentais, através de um modelo que descreve aproximadamente o mecanismo de transições não radiativas por activação térmica, indicou que, de facto, a energia mínima de Franck-Condon dos estados de transferência de carga é próxima da correspondente ao multipletto 5D_0 .

Contrariamente ao observado para as amostras baseadas em európio, os espectros de excitação e de emissão característicos dos electrólitos contendo neodímio são constituídos por um conjunto de transições com energias muito próximas, formando bandas largas e de grande extensão, associadas, provavelmente, a transições entre os

níveis do multipletto fundamental $^4I_{9/2,11/2}$ e alguns dos estados excitados, nomeadamente, $^2L_{15/2}$, $^2I_{11/2}$, $^4D_{1/2-5/2}$ e $^2P_{3/2}$. A observação de bandas largas e extensas - onde se torna extremamente difícil identificar os níveis envolvidos, bem como as suas componentes de campo-local - é uma forte indicação de que a ordem da distribuição local da coordenação Nd^{3+} -ligantes, nas matrizes de POE e POP, é menor do que a observada no caso do európio, não se estendendo, portanto, muito para além da primeira esfera de coordenação. O facto da interacção catião-polímero ser bastante mais fraca, no caso dos electrólitos baseados em neodímio, do que a observada nos filmes de európio, pode, provavelmente, estar na origem destas significativas diferenças.

O tempo de vida determinado para o estado excitado $^4D_{3/2}$ do Nd^{3+} apresenta uma única componente o que poderá justificar-se devido ou à ausência de coordenação do catião a moléculas de água ou ao facto do hiato de energia entre os estados excitados do Nd^{3+} ser muito inferior ao observado para os estados do Eu^{3+} , o que diminui drasticamente a probabilidade de desexcitação radiativa simultânea de dois níveis de energia próxima. Na gama de composições investigadas ($3 \leq n \leq 16$), os valores determinados para o tempo de vida do nível $^4D_{3/2}$ são praticamente independentes da temperatura (o que concorda com o facto de não existirem, na estrutura energética do neodímio, quaisquer estados com energia próxima da associada a este que induzam processos de desexcitação não radiativa) e da concentração de sal.

Alguns aspectos característicos dos espectros de luminescência dos electrólitos contendo Eu^{3+} parecem poder relacionar-se com as diferenças estruturais entre as duas matrizes poliméricas, bem como com as drásticas mudanças macroestruturais, observadas nestes electrólitos, quando se aumenta a sua concentração de sal. Assim, a largura das riscas observadas nos espectros de emissão (particularmente no caso do nível 7F_1), a energia do centro de gravidade dos estados do septeto fundamental, o desdobramento máximo registado nos níveis de energia (nomeadamente no nível 7F_1), e o quociente

entre as intensidades relativas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, apresentam variações abruptas para $n \approx 12$, o que parece reflectir as modificações drásticas que ocorrem nestes electrólitos para concentrações elevadas de sal.

As características quase-atómicas dos espectros de emissão dos electrólitos de európio possibilitaram o estabelecimento de ligações formais entre a energia das transições observadas e a coordenação local do catião nas matrizes poliméricas de POE e POP, o que permitiu caracterizar a primeira esfera de coordenação do catião, em termos do seu grupo pontual de simetria e de uma distância média Eu^{3+} -primeiros vizinhos. As energias de transição foram modeladas pela sobreposição de um Hamiltoniano de ião livre, que simula os centros de gravidade dos cinco primeiros níveis do septeto fundamental do ião, com uma perturbação de campo-local que representa o potencial de interacção entre o ião e os ligantes vizinhos e que descreve a energia das componentes de Stark resultantes do desdobramento dos cinco níveis acima indicados. O Hamiltoniano de ião livre inclui as contribuições electrostática e spin-órbita, escritas em termos de um conjunto de parâmetros dinâmicos fenomenológicos, que foram determinados minimizando o desvio quadrático médio entre os valores observados para as energias dos centros de gravidade dos níveis ${}^7F_{0-4}$ e os valores teoricamente previstos (Tabela 6.4). Estes parâmetros fenomenológicos foram, então, utilizados para definir um raio médio, \bar{R} , característico da primeira esfera de coordenação ião-ligantes [44,46]. Os resultados obtidos concordam bastante bem, num intervalo de variação inferior a 10%, com as distâncias determinadas, numa série de compostos contendo iões lantanídeos, por difracção de raios-X (Tabela 6.6). A seguir, esta definição de \bar{R} foi usada para estimar a distância média, ainda não medida, entre o ião Eu^{3+} e os seus primeiros vizinhos nos electrólitos poliméricos de európio. Os valores determinados para \bar{R} , entre 2,3 a 2,7 Å, são perfeitamente compatíveis com os resultados conhecidos para o Eu^{3+} e com as poucas determinações destas distâncias, já efectuadas, para catiões monovalentes e

divalentes em POE (Tabela 6.8). Por outro lado, a variação abrupta registada no raio médio Eu^{3+} -primeiros vizinhos para $n=3$ está perfeitamente de acordo com as drásticas transformações observadas na estrutura destes electrólitos, para valores elevados da concentração de brometo de európio, em consequência da formação de um complexo estequiométrico POE- Eu^{3+} .

A identificação do grupo pontual de simetria do ião Eu^{3+} , nestes electrólitos poliméricos, foi realizada recorrendo a um conjunto de "filtros" envolvendo a informação empírica disponibilizada pelos espectros de emissão, em particular o número de componentes de Stark observadas, a energia determinada para estas componentes, modelada em termos da interacção de campo-local entre o ião e as suas vizinhanças imediatas, a intensidade relativa das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, o comportamento face à excitação com luz polarizada da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, e a actividade óptica de algumas das componentes de Stark dos níveis ${}^7\text{F}_{2-4}$.

O número de componentes de campo-local observado, a sua energia e o seu comportamento face a variações de temperatura e do comprimento de onda de excitação sugeriram que a sua coordenação local é sempre a mesma, independentemente do facto do ião Eu^{3+} se encontrar numa fase cristalina ou amorfa. Apesar de alguns resultados de *EXAFS*, sugerirem, também, desde 1989, que a organização local em torno do catião seria independente da fase em que este se encontra [99,100], esta conclusão tem sido alvo de alguma controvérsia, baseada, sobretudo, em algumas objecções levantadas a certos pormenores experimentais inerentes à técnica utilizada. Em 1994, no entanto, foram apresentados resultados de *EXAFS* (considerados rigorosos) que vieram confirmar o sugerido anteriormente [101] e que são inteiramente consistentes com a conclusão obtida por nós, recorrendo a técnicas experimentais e a uma abordagem formal completamente diferentes.

Concluimos, pois, que as vizinhanças locais imediatas do ião európio nos



electrólitos de POE/POP podem ser aproximadamente reproduzidas pela simetria C_{2v} , o que é consistente com a coordenação mais comum para este ião, num meio onde os ligantes maioritários sejam oxigénios. Neste tipo de meios, a maioria dos iões Eu^{3+} encontra-se coordenada a oito átomos de oxigénio, sendo de salientar que os poucos estudos acerca do número de coordenação para catiões trivalentes em POE [54] apontam para um número de primeiros vizinhos próximo deste (≈ 9 átomos de oxigénio).

8.2 Futuro desenvolvimentos

A investigação iniciada em torno das propriedades ópticas e estruturais de electrólitos poliméricos contendo catiões lantanídeos abriu um conjunto de áreas de intervenção, onde pensamos continuar a trabalhar. O facto destes materiais terem constituído, até ao presente, um campo pouco explorado, faz deles um objecto de investigação onde o que há a fazer é bastante mais do que o que já foi realizado. Assim, podemos dividir as futuras áreas de actuação em dois ramos, envolvendo, um deles, aspectos não abordados ou não completamente clarificados neste trabalho e, abordando o outro, intervenções em novos materiais plásticos contendo iões lantanídeos que, poderão apresentar, enquanto materiais, algumas vantagens, relativamente aos electrólitos aqui estudados. No que diz respeito ao primeiro ponto, destacamos os seguintes aspectos:

(a) Uma das conclusões deste trabalho é a observação de alterações na distribuição de cargas em torno do ião Eu^{3+} , em consequência de um aumento de concentração de sal no electrólito. Pensamos ser possível efectuar uma caracterização mais detalhada desta relação envolvendo, pelo menos, dois tipos de análise. Por um lado, relacionando os valores determinados para os parâmetros fenomenológicos da interacção de campo-local com a intensidade relativa da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, que é, como vimos na

secção 4.3.2, hipersensível às vizinhanças do ião, extraíndo, desse modo, informação adicional sobre a influência do aumento da concentração de sal na distribuição de cargas em torno do Eu^{3+} . Por outro lado, e no seguimento de alguns resultados obtidos por nós, mas que não foram aqui incluídos, verificámos que o desdobramento máximo observado no nível ${}^7\text{F}_1$ está formalmente relacionado com a classe cristalográfica correspondente ao grupo de simetria do catião nestas matrizes e com eventuais alterações na distribuição local de cargas, provocadas por um aumento da concentração de sal no electrólito. Uma investigação cuidadosa destes dois aspectos deve, em princípio, fornecer novos pormenores para um melhor conhecimento da primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} nestas matrizes poliméricas.

(b) De entre a informação empírica extraída dos espectros de excitação e de emissão dos electrólitos de európio - e que não foi aqui completamente explicada - há alguns pontos que nos parecem passíveis de uma abordagem formal. Um destes pontos envolve a clarificação do tipo de mecanismo que está na origem da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. Na secção 7.5.1, vimos que a pouca importância dos efeitos de mistura de valores de J parece indicar que, em princípio, os efeitos de terceira ordem da interacção spin-órbita são o mecanismo responsável por esta transição. Na medida em que, neste trabalho, não aprofundámos os aspectos formais desta questão, estes cálculos constituem uma possível perspectiva de trabalho futuro.

(c) Os estudos de espectroscopia resolvida no tempo, efectuados nestes electrólitos, envolveram, como referimos explicitamente no capítulo 5, uma gama de concentrações mais restrita que a abordada nos estudos da luminescência. Um prolongamento óbvio desta investigação será a sua extensão a uma gama mais alargada de amostras, abrangendo electrólitos com menor concentração de sal. Nesta área de intervenção, parece-nos óbvio tentar, também, aprofundar a relação observada entre a variação com a temperatura dos valores determinados para o tempo de vida dos estados excitados do

europio e a energia da banda associada a processos de transferência de carga entre orbitais pertencentes maioritariamente aos ligantes e alguns dos estados excitados do europio. Um outro aspecto passível de uma abordagem futura, igualmente relacionado com este tipo de estudos, envolve o esclarecimento do facto de se observarem duas componentes para o decaimento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

(d) Outra questão, ainda, que não ficou completamente clara neste trabalho relaciona-se com a determinação do tipo e do número de vizinhos que estão coordenados aos cations nas várias composições destes electrólitos. Em particular, os resultados obtidos para os electrólitos de europio parecem sugerir uma variação brusca no número e/ou no tipo de vizinhos entre valores de concentração de sal tais que $3 \leq n \leq 8$, o que pode ser eventualmente compatível com o facto de, para estas concentrações, os átomos de bromo passarem a fazer parte da primeira esfera de coordenação do cation. A realização de estudos de *ESR* ("Electron Spin Resonance") e de *EXAFS* poderão contribuir para o esclarecimento deste importante aspecto.

No que diz respeito à investigação em torno do desenvolvimento de materiais plásticos luminescentes, pensamos vir a intervir na síntese de novos electrólitos poliméricos contendo sais de lantanídeos, que apresentem, relativamente aos electrólitos aqui investigados, algumas propriedades distintas. A utilização de sais de lantanídeos quimicamente mais complexos do que os que foram aqui utilizados e em que o cation se encontra rodeado por um conjunto de vizinhos que impede a sua ligação às moléculas de água - como, por exemplo, sais do grupo dos picratos - permite evitar a deterioração dos filmes, devido à contaminação com o vapor de água atmosférico. Além desta vantagem importante, o tempo de vida dos estados excitados dos iões lantanídeos nestes novos electrólitos deve ser, seguramente, superior aos registados no capítulo 5, na medida em que a ausência de ligações a moléculas de água diminui, como vimos nesse capítulo, os processos de desexcitação não radiativa via osciladores do grupo OH. Algum

trabalho preliminar já realizado neste sentido mostrou que, para além de ser relativamente simples obter filmes homogêneos de POE contendo picratos de európio (por exemplo, picrato de európio com 4-picolina-N-óxido ou picrato de európio com trans-1,4-ditiano-1,4-dióxido), estes materiais são fortemente luminescentes, apresentando um espectro de emissão que, a exemplo do efectuado nos capítulos 6 e 7, pode relacionar-se com a coordenação local do catião. (Uma outra possibilidade de síntese de electrólitos anídricos envolve a utilização de um outro polímero de base, a poli(etilimina)). Ainda uma outra ideia em estudo tem a ver com a dissolução de sais de lantanídeos em matrizes poliméricas, que sejam combinações de polímeros condutores electrónicos com electrólitos poliméricos. À partida, para além das propriedades ópticas associadas ao catião lantanídeo, estes materiais devem também ser caracterizados por valores de condutividade eléctrica não desprezáveis, o que poderá vir a permitir alargar o espectro de potenciais aplicações tecnológicas destes sistemas.

Como muitas vezes acontece, a investigação em torno de um dado assunto tem por resultado um conjunto de novas interrogações que supera, em muito, as eventuais respostas conseguidas durante esse desenvolvimento.

"A Natureza é só uma superfície
Na sua superfície ela é profunda
E tudo contém muito
Se os olhos bem olharem."

Fernando Pessoa

APÊNDICE I

Interação Electrostática

Os elementos de matriz da interação electrostática entre estados da configuração $4f^6$ são da forma:

$$\langle f^6 \alpha S L S_z L_z | \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} | f^6 \alpha' S' L' S'_z L'_z \rangle. \quad (\text{I-1})$$

O cálculo destes elementos inicia-se por expressar a interação entre cada par de electrões em termos dos polinómios de Legendre $P_k(\cos \omega_{ij})$ [130], o que permite, através da conhecida fórmula de Poisson (ver, por exemplo, [275,281,296]), separar as variáveis angulares das variáveis radiais, por meio da expansão:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{(r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \omega_{ij})^{1/2}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega_{ij}) \quad (\text{I-2})$$

onde ω_{ij} representa o ângulo formado pelos raios vectores dos dois electrões e $r_{<}$ e $r_{>}$ indicam, respectivamente, a distância do núcleo (ponto de origem) ao electrão mais próximo e ao mais distante. Usando o teorema de adição das funções harmónicas esféricas [130,263] podemos escrever os polinómios de Legendre como:

$$\begin{aligned} P_k(\cos \omega_{ij}) &= \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) Y_q^k(\vartheta_j, \varphi_j) \\ &= \sum_q (-1)^q (C_{-q}^k)_i (C_q^k)_j = C_i^k \cdot C_j^k, \quad C_q^k = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k. \end{aligned} \quad (\text{I-3})$$

Assim, os elementos de matriz da interacção electrostática (I-1), ficam:

$$\sum_k e^2 \langle f^6 \alpha S L S_z L_z | \sum_{i < j}^N \frac{r_i^k}{r_i^{k+1}} C_i^k \cdot C_j^k | f^6 \alpha' S' L' S'_z L'_z \rangle. \quad (\text{I-4})$$

Os productos internos $C_1^k \cdot C_2^k$ entre os diversos estados desta configuração envolvem termos referentes às funções de onda próprias de um único electrão dependendo, portanto, dos elementos de matriz reduzidos $\langle \ell \| C^k \| \ell \rangle^2$, dados por:

$$\langle \ell \| C^k \| \ell \rangle^2 = (2\ell+1)(2\ell'+1) \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (\text{I-5})$$

Para as configurações nf ($\ell=3$), as condições triangulares associadas ao símbolo 3-j implicam que $k \leq 2\ell$, isto é, os productos internos acima só não são nulos para valores de k pares e menores ou igual a 6: $k=0,2,4,6$. Separando a parte angular da parte radial nos elementos de matriz da interacção electrostática (I-4), vem:

$$\sum_k F^k \langle f^6 \alpha S L S_z L_z | \sum_{i < j}^N C_i^k \cdot C_j^k | f^6 \alpha' S' L' S'_z L'_z \rangle, \quad k=0,2,4,6 \quad (\text{I-6})$$

onde F^k ($k=0,2,4,6$), são os integrais radiais de Slater, que, em termos das funções de onda radiais da configuração $4f$, são dados por:

$$F^k = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_i^k}{r_i^{k+1}} [R_{nf}(r_i) R_{nf}(r_j)]^2 dr_i dr_j. \quad (\text{I-7})$$

Calculemos, então, estes elementos de matriz com base nas técnicas apresentadas por Racah [271-274]. Em configurações f com mais de dois electrões, o operador C^k não

possui as mesmas propriedades de transformação dos grupos utilizados na classificação dos estados destas configurações (subgrupos do grupo de rotações tridimensionais) [131,134,135,271-275]. Sendo assim, é necessário construir novos operadores, tomados como combinações lineares destes, que tenham as mesmas propriedades de transformação no que se refere aos grupos onde se baseia a classificação dos estados. Consideremos, então, o operador v^k normalizado tal que:

$$\langle n\ell \| v^k \| n'\ell' \rangle = (2k+1)^{1/2} \delta(n,n') \delta(\ell,\ell') \quad (\text{I-8})$$

e cujos elementos de matriz reduzidos diferem dos correspondentes aos do operador C^k por:

$$\langle \ell \| C^k \| \ell \rangle = \frac{(2\ell+1)}{(2k+1)^{1/2}} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle \ell \| v^k \| \ell \rangle \quad (\text{I-9})$$

Substituindo em (I-6) os productos internos $C_i^k \cdot C_j^k$ pelos correspondentes productos $v_i^k \cdot v_j^k$, e, por simplicidade de cálculo, os integrais F^k pelos integrais F_k , atendendo a que

$$F^0 = F_0 \quad , \quad F^2 = 225 F_2 \quad , \quad F^4 = 1089 F_4 \quad e \quad F^6 = \frac{184041}{25} F_6 \quad , \quad (\text{I-10})$$

temos que o Hamiltoniano electrostático fica¹:

$$H_c = \sum_{i < j} [7F_0(v_i^0 \cdot v_j^0) + 84F_2(v_i^2 \cdot v_j^2) + 154F_4(v_i^4 \cdot v_j^4) + 924F_6(v_i^6 \cdot v_j^6)] \quad (\text{I-11})$$

¹ Na substituição dos operadores C^k pelos operadores v^k o factor associado à equação (II-9) é igual a 7 para $k=0$, 28/75 para $k=2$, 14/99 para $k=4$ e 700/5577 para $k=6$.

Definindo novos operadores e_μ ($\mu=0,1,2,3$) como combinações lineares dos v^k , podemos escrever H_c como:

$$H_c = \sum_{\mu=0}^3 e_\mu E^\mu \quad (\text{I-12})$$

com:

$$e_0 = 7 \sum_{i<j} (v_i^0 \cdot v_j^0)$$

$$e_1 = \sum_{i<j} [9(v_i^0 \cdot v_j^0) + 2(v_i^2 \cdot v_j^2) + 2(v_i^4 \cdot v_j^4) + 2(v_i^6 \cdot v_j^6)]$$

$$e_2 = \sum_{i<j} [286 (v_i^2 \cdot v_j^2) - 260 (v_i^4 \cdot v_j^4) + 70 (v_i^6 \cdot v_j^6)]$$

$$e_3 = \sum_{i<j} [22 (v_i^2 \cdot v_j^2) + 8 (v_i^4 \cdot v_j^4) - 14 (v_i^6 \cdot v_j^6)] \quad (\text{I-13})$$

e

$$E^0 = F_0 - 10F_2 - 33F_4 - 286F_6$$

$$E^1 = \frac{70F_2 + 231F_4 + 2002F_6}{9}$$

$$E^2 = \frac{F_2 - 3F_4 + 7F_6}{9}$$

$$E^3 = \frac{5F_2 + 6F_4 - 91F_6}{3} \quad (\text{I-14})$$

Os valores próprios do Hamiltoniano H_c correspondem, assim, aos valores próprios dos operadores e_μ . Os valores próprios do operador e_0 podem ser ignorados se estivermos interessados apenas na energia relativa dos diversos termos, na medida em que são dados, para todos os termos das configurações $n^f N$, por $N(N-1)/2$. Os elementos de matriz não diagonais do operador e_1 são nulos e os termos diagonais são dados por:

$$\langle f^N \alpha v USL | e_1 | f^N \alpha v USL \rangle = \frac{9(N-v)}{2} + \frac{v(v+2)}{4} - S(S+1) \quad (\text{I-15})$$

onde v se refere ao número quântico denominado número de senioridade. No que se refere ao operador e_2 , verifica-se que os seus valores próprios podem determinar-se de:

$$\langle f^N \alpha v WUSL | e_2 | f^N \alpha' v WU'SL \rangle = \pm \langle \alpha WUL | e_2 | \alpha' WU'L \rangle \quad (\text{I-16})$$

com o sinal + correspondendo a $v+2S < 7$ e o sinal - a $v+2S > 7$. Os elementos de matriz do lado direito desta equação são nulos, a menos que $W=W'$, e $w_1=2$ e podem ser factorizados, de acordo com o teorema de Wigner-Eckart, por:

$$\langle \alpha WUL | e_2 | \alpha' WU'L \rangle = \sum_{\gamma} x_{\gamma} \langle W, UU' \rangle \langle \alpha U | x_{\gamma}(L) | \alpha' U' \rangle . \quad (\text{I-17})$$

Nas tabelas I.1 e I.2 mostram-se os coeficientes $x_{\gamma} \langle W, UU' \rangle$ e os elementos de matriz $\langle \alpha U | x_{\gamma}(L) | \alpha' U' \rangle$ correspondentes ao septeto fundamental e aos quintetos excitados da configuração $4f^6$.

Tabela I.1 - Coeficientes $x_\gamma \langle 210, UU' \rangle$ para o septeto fundamental e para os quintetos excitados da configuração $4f^6$.

	(11)	(20)	(21)
(11)	0	0	$12\sqrt{455}$
(20)	0	$-6/7$	$6\sqrt{66}/7$
(21)	$12\sqrt{455}$	$6\sqrt{66}/7$	$3/7, 0$

Tabela I.2 - Elementos de matriz $\langle \alpha U | x_\gamma(L) | \alpha' U' \rangle$ para o septeto fundamental e para os quintetos excitados da configuração $4f^6$.

$\langle \alpha U x_\gamma(L) \alpha' U' \rangle$	D	F	G	H	I	K	L
$\langle 20 x(L) 20 \rangle$	143	0	-130	0	35	0	0
$\langle 11 x(L) 21 \rangle$	0	0	0	1	0	0	0
$\langle 20 x(L) 21 \rangle$	$-39\sqrt{2}$	0	$4\sqrt{65}$	0	0	0	0
$\langle 21 x_1(L) 21 \rangle$	377	455	-561	49	0	-315	245
$\langle 21 x_2(L) 21 \rangle$	13	-65	55	-75	0	133	-75

Para o operador e_3 , a determinação dos seus valores próprios é realizada recorrendo à soma deste operador com um outro operador tensorial Ω , diagonal nos números quânticos U e L , com as mesmas propriedades tensoriais de e_3 , e cujos valores próprios são dados por:

$$\frac{1}{2}L(L+1) - (u_1^2 + u_2^2 + u_1u_2 + 5u_1 + 4u_2) \quad . \quad (\text{I-18})$$

Para $v \neq v'$, os elementos de matriz do operador $e_3 + \Omega$ são dados como:

$$\langle f^N \alpha v USL | e_3 + \Omega | f^N \alpha' v' U' SL \rangle = y \langle f^N, v SU, v' SU' \rangle \langle \alpha U | \varphi(L) | \alpha' U' \rangle \quad (\text{I-19})$$

onde ambos os factores do lado direito da equação se apresentam nas tabelas I.3 e I.4.

Quando $v = v'$, a equação (I-19) reduz-se a:

$$\langle f^N \alpha v USL | e_3 + \Omega | f^N \alpha' v' U' SL \rangle = a(N, v) \langle f^v \alpha v USL | e_3 + \Omega | f^v \alpha' v U' SL \rangle \quad , \quad (\text{I-20})$$

com $a(N, v)$, para $N \leq 7$, igual a

$$a(v+2, v) = \frac{(1-v)}{(7-v)} \quad e \quad a(v+4, v) = \frac{-4}{(7-v)} \quad . \quad (\text{I-21})$$

Quando $v = v'$, os elementos de matriz do operador $e_3 + \Omega$ são nulos. No entanto, atendendo à contribuição do operador Ω para os elementos de matriz diagonais, dada por (I-18), temos que:

$$\langle f^N v = NL | e_3 + \Omega | f^N v = NL \rangle = - \left[\frac{L(L+1)}{2} - (u_1^2 + u_2^2 + u_1u_2 + 5u_1 + 4u_2) \right] \quad (\text{I-22})$$

Tabela I.3 - Coeficientes $y \langle f^6, S=2 \nu=4U, S=2 \nu'=6U' \rangle$ para o septeto fundamental e para os quintetos excitados da configuração $4f^6$.

$\langle \nu=4U \rangle / \langle \nu'=6U' \rangle$	${}^6 (11)$	${}^6 (20)$	${}^6 (21)$
${}^4 (00)$	0	0	0
${}^4 (10)$	0	0	$-6\sqrt{11}$
${}^4 (20)$	0	$-2\sqrt{2/7}$	$2\sqrt{33/7}$

Tabela I.4 - Elementos de matriz $\langle \alpha U | \varphi(L) | \alpha' U' \rangle$ para o septeto fundamental e para os quintetos excitados da configuração $4f^6$.

$\langle \alpha U \varphi(L) \alpha' U' \rangle$	D	F	G	I
$\langle 11 \varphi(L) 11 \rangle$	0	0	0	0
$\langle 20 \varphi(L) 20 \rangle$	-11	0	-4	7
$\langle 10 \varphi(L) 21 \rangle$	0	1	0	0
$\langle 20 \varphi(L) 21 \rangle$	$6\sqrt{2}$	0	$\sqrt{65}$	0
$\langle 21 \varphi(L) 21 \rangle$	-57	63	55	0

Com base nesta dedução, estamos em condições de calcular os elementos de matriz da interacção electrostática para o septeto fundamental e para todos os quintetos excitados da configuração $4f^6$. Como exemplo, vamos, seguidamente, apresentar os pormenores do cálculo para os elementos de matriz electrostáticos do septeto fundamental 7F e dos três quintetos excitados 5D . Note-se que a análise acima implica que os elementos de matriz de qualquer um dos quatro operadores entre estados com diferentes valores de L e S sejam nulos.

- Multipleteo 7F

Este termo é caracterizado por $L=S=3$, $W=100$, $U=10$ e $v=6$ (tabela 6.1). Os valores próprios dos operadores e_μ para este termo são, atendendo, respectivamente, a (I-15), ao facto de $w_1 \neq 2$, a (I-20) e à tabela I.3, 15 para e_0 e 0 para e_1 , e_2 e e_3 . Assim, de todos os elementos de matriz $\langle f^6 v WU {}^7F | H_c | f^6 v' WU' {}^7F \rangle$, o único não nulo é:

$$\langle f^6 610010 {}^7F | H_c | f^6 610010 {}^7F \rangle = 15E^0 \quad . \quad (\text{I-23})$$

- Multipletos 5D

Este três quintetos excitados, caracterizados pelos mesmos valores de L e S ($L=S=2$), são usualmente distinguidos por 5D1 ($W=210$, $U=20$ e $v=6$), 5D2 ($W=210$, $U=21$ e $v=6$) e 5D3 ($W=111$, $U=20$ e $v=4$) - tabela 6.1. O valor próprio do operador e_0 para os elementos de matriz diagonais destes termos (os únicos não nulos) é igual a 15. Para o operador e_1 este valor é, também, não nulo apenas para os elementos diagonais e vale 6 para os estados 5D1 e 5D2 e 9 para 5D3 . No que diz respeito ao operador e_2 , temos que, como $w_1 = 1$ para o termo 5D3 , de modo que, os seus elementos de matriz são nulos para este termo. Para os outros dois estados, atendendo a (I-17) e às tabelas I.1 e I.2, vem:

$$\begin{bmatrix} \langle {}^5D1 | {}^5D1 \rangle & \langle {}^5D1 | {}^5D2 \rangle \\ \langle {}^5D2 | {}^5D1 \rangle & \langle {}^5D2 | {}^5D2 \rangle \end{bmatrix} = (-) \begin{bmatrix} -\frac{6}{7}(143) & -\frac{6}{7}\sqrt{66} (39\sqrt{2}) \\ -\frac{6}{7}\sqrt{66} (39\sqrt{2}) & \frac{3}{7}377 \end{bmatrix} \quad (\text{I-24})$$

onde o sinal (-) é devido a $v+2S>7$.

O operador $e_3+\Omega$ para os elementos de matriz diagonais, $v=v'$, é, como vimos, zero. Subtraindo a contribuição do operador Ω , estes elementos são dados por:

$$\begin{aligned} \langle f^6 620 {}^5D1 | e_3+\Omega | f^6 620 {}^5D1 \rangle &= - \left[\frac{L(L+1)}{2} - (u_1^2 + u_2^2 + 5u_1 + 4u_2) \right] = 11 \\ \langle f^6 621 {}^5D2 | e_3+\Omega | f^6 621 {}^5D2 \rangle &= - \left[\frac{L(L+1)}{2} - (u_1^2 + u_2^2 + 5u_1 + 4u_2) \right] = 18 \\ \langle f^6 420 {}^5D3 | e_3+\Omega | f^6 420 {}^5D3 \rangle &= a(v+2,v) \langle f^4 420 {}^5D3 | e_3+\Omega | f^4 420 {}^5D3 \rangle \\ &= \frac{1-v}{7-v} \times \left[\frac{-L(L+1)}{2} + (u_1^2 + u_2^2 + 5u_1 + 4u_2) \right] = -11 \quad . \end{aligned} \quad (\text{I-25})$$

Para os elementos não diagonais onde se verifica $v \neq v'$, temos atendendo a (I-19) e às tabelas I.3 e I.4:

$$\begin{aligned} \langle f^6 620 {}^5D1 | e_3+\Omega | f^6 420 {}^5D3 \rangle &= y \langle f^6, 6220, 4220 \rangle \langle 20 | \varphi(D) | 20 \rangle = -2 \sqrt{27} \times -11 \\ \langle f^6 621 {}^5D2 | e_3+\Omega | f^6 420 {}^5D3 \rangle &= y \langle f^6, 6221, 4220 \rangle \langle 21 | \varphi(D) | 20 \rangle = 2 \sqrt{337} \times 6 \sqrt{2} \quad . \end{aligned} \quad (\text{I-26})$$

Os elementos de matriz do operador $e_3+\Omega$ entre os estados 5D1 e 5D2 são nulos na medida em que estes estados, embora possuam o mesmo valor para o número de senioridade, têm valores diferentes para o número quântico U . Assim, a matriz electrostática correspondente a estes três estados é:

$$\begin{bmatrix} \langle {}^5D1 | {}^5D1 \rangle & \langle {}^5D1 | {}^5D2 \rangle & \langle {}^5D1 | {}^5D3 \rangle \\ \langle {}^5D2 | {}^5D1 \rangle & \langle {}^5D2 | {}^5D2 \rangle & \langle {}^5D2 | {}^5D3 \rangle \\ \langle {}^5D3 | {}^5D1 \rangle & \langle {}^5D3 | {}^5D2 \rangle & \langle {}^5D3 | {}^5D3 \rangle \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 15E^0 + 6E^1 + \frac{6}{7}(143)E^2 + 11E^3 & \frac{234}{7}\sqrt{132}E^2 & 22\sqrt{2/7}E^3 \\ \frac{234}{7}\sqrt{132}E^2 & 15E^0 + 6E^1 - \frac{1131}{7}E^2 + 18E^3 & \frac{12}{7}\sqrt{462}E^3 \\ 22\sqrt{2/7}E^3 & \frac{12}{7}\sqrt{462} & 15E^0 + 9E^1 - 11E^3 \end{bmatrix} \quad (\text{II-27})$$

APÊNDICE II

Interacção Spin-Órbita

O Hamiltoniano que descreve o acoplamento spin-órbita entre estados da configuração $4f^6$ é dado por:

$$H_{s-o} = \sum_{i=1}^6 \zeta(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad , \quad (\text{II-1})$$

constituindo um exemplo de um producto de operadores tensoriais, em que um dos operadores actua apenas nas coordenadas orbitais (\vec{l}_i) e o outro operador nas coordenadas de spin da configuração (\vec{s}_i). O cálculo dos elementos de matriz deste Hamiltoniano recorre ao conceito de ascendência fraccionada («fractional parentage») [136,217,273-275,362-364] onde cada estado de uma dada configuração $n\ell^N$ é expandido em termos do produto dos estados associados aos primeiros N-1 electrões da configuração com os estados correspondentes ao electrão N; isto é:

$$\begin{aligned} \psi \langle \ell^N \alpha SL S_z L_z \rangle &= \sum_{\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}} \langle \ell^N (\alpha SL) \{ | \ell^{N-1} (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) \rangle \sum_{\bar{s}_z \bar{l}_z s_z l_z} \langle \bar{S} \frac{1}{2} S S_z | \bar{S} \frac{1}{2} \bar{S}_z \bar{S}_z \rangle \\ &\quad \times \langle \bar{L} \ell L L_z | \bar{L} \ell \bar{L}_z \ell_z \rangle \bar{\psi} \langle \ell^{N-1} \bar{\alpha} \bar{S} \bar{L} \bar{S}_z \bar{L}_z \rangle \phi(\ell s_z \ell_z) \quad , \quad (\text{II-2}) \end{aligned}$$

onde o primeiro somatório se refere aos coeficientes de ascendência fraccionada $\langle f^N (\alpha SL) \{ | f^{N-1} (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) \rangle$, o segundo indica o acoplamento vectorial de todos os diferentes estados SL da configuração e o termo $\phi(\ell s_z \ell_z)$ representa a função de onda do electrão N. Utilizando este conceito e os métodos desenvolvidos por Racah [271-278] para tratar o producto vectorial $\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$, podemos escrever os elementos de matriz do Hamiltoniano

spin-órbita para a configuração $4f^6$ como [44,131-134,136,217,271-278,362-365]:

$$\begin{aligned} \langle f^6 \alpha SLJ_z | \sum_i \zeta(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) | f^6 \alpha' S' L' J' J'_z \rangle &= 18 \zeta_{4f} (-1)^{J+S+S'-\frac{1}{2}} \delta_{J,J'} \delta_{J_z,J'_z} \\ &\times [14(2L+1)(2L'+1)(2S+1)(2S'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} S' & L' & J \\ L & S & 1 \end{Bmatrix} \sum_{\bar{\Psi}} (\Psi \{ | \bar{\Psi} \}) (\Psi' \{ | \bar{\Psi}' \}) (-1)^{\bar{S}+\bar{L}} \\ &\times \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ 1/2 & 1/2 & \bar{S} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ 3 & 3 & \bar{L} \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{II-3})$$

onde o integral radial do acoplamento spin-órbita (ζ_n) foi definido no capítulo 6 e as funções de onda Ψ e $\bar{\Psi}$ representam, respectivamente, os estados da configuração $4f^6$ (caracterizados pelo conjunto de números quânticos $\alpha v WUSL$) e os seus estados ascendentes (caracterizados pelo conjunto de números quânticos $\bar{\alpha} \bar{v} \bar{W} \bar{U} \bar{S} \bar{L}$). A equação (II-3) aplica-se essencialmente sempre que $S=S'+1$ e, portanto, o somatório nos estados representados por $\bar{\Psi}$ restringe-se aos ascendentes de spin tal que $\bar{S} = S' + \frac{1}{2}$, o que implica que, na grande maioria dos casos, esta soma envolva apenas termos ascendentes de uma única multiplicidade. Para os casos onde $S'=S$, o somatório nos estados ascendentes também se limita aos casos para os quais $\bar{S}=S'+\frac{1}{2}$ e a equação (II-3) pode ser simplificada tal que:

$$\begin{aligned} \langle f^6 \alpha WUSL | \sum_i \zeta(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) | f^6 \alpha' W' U' S L' \rangle &= \frac{\zeta_{4f}}{4S} \delta_{\Psi,\Psi'} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \\ &+ 6 \zeta_{4f} [21(2L+1)(2L'+1)(2S+1)^3 / S(S+1)]^{1/2} (-1)^{J+S+1} \begin{Bmatrix} S & L' & J \\ L & S & 1 \end{Bmatrix} \\ &\times \sum_{\bar{\Psi}'} \langle \Psi \{ | \bar{\Psi}' \} \rangle \langle \Psi' \{ | \bar{\Psi}' \} \rangle (-1)^{\bar{L}} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ 3 & 3 & \bar{L} \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{II-4})$$

onde $\bar{\Psi}'$ indica os estados ascendentes para os quais $\bar{S}=S'+\frac{1}{2}$.

Quando $S=S'$ e $L=L'$ (o que corresponde aos elementos diagonais da interacção spin-órbita - acoplamento de Russel-Saunders) a equação (II-4) pode simplificar-se sendo

os elementos de matriz de H_{S-O} dados por:

$$\begin{aligned} \langle f^6 \alpha WUSL | \sum_i \zeta(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) | f^6 \alpha' W' U' SL \rangle &= \frac{\zeta_{4f} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]}{8SL(L+1)} \\ &\times \left[((2S-4)L(L+1) - 12(6-2S)) \delta_{\psi, \psi'} + 6 \left(\frac{2S+1}{S+1} \right) \sum_{\bar{\psi}'} \langle \psi | \bar{\psi}' \rangle \langle \psi' | \bar{\psi}' \rangle \bar{L}(\bar{L}+1) \right]. \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

Para estados de multiplicidade de spin máxima, como é o caso do multipletto fundamental do Eu^{3+} (7F_J), $2S=N=6$ e não existe qualquer estado ascendente para o qual $\bar{s} = s' + \frac{1}{2}$, desaparecendo, portanto, o somatório da equação (II-5). Os elementos de matriz da interacção spin-órbita ficam, então:

$$\begin{aligned} \langle f^6 \alpha WUSL | \sum_i \zeta(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) | f^6 \alpha' W' U' SL \rangle &= \frac{\zeta_{4f} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]}{4S} \\ &= \zeta_{4f} \lambda/2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \end{aligned} \quad (\text{II-6})$$

onde $\lambda = \frac{1}{2S}$ é o factor do acoplamento spin-órbita (constante para cada estado SL). Esta equação corresponde à conhecida regra dos intervalos de Landé, onde, em cada multipletto de Russell-Saunders, o intervalo entre níveis de energia J vizinhos é proporcional ao maior valor de J dos dois níveis.

Para os estados de multiplicidade de spin imediatamente inferior à multiplicidade máxima, como é o caso dos restantes multiplettos do Eu^{3+} considerados no tratamento das interacções electrostática e spin-órbita, $2S=N-2=4$ e os elementos de matriz (II-5) são dados por:

$$\begin{aligned}
\langle f^6 \alpha WUSL | \sum_i \zeta(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{\ell}_i) | f^6 \alpha' W' U' SL \rangle &= \frac{\lambda \zeta_{4f}}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \\
&= \frac{1}{(N-2)L(L+1)} [-12 \delta_{\psi, \psi'} + (N-1) \sum_{\bar{\psi}'} \langle \psi | \bar{\psi}' \rangle \langle \psi' | \bar{\psi}' \rangle \bar{L}(\bar{L}+1)] \\
&\quad \times \frac{\zeta_{4f}}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad . \quad (II-7)
\end{aligned}$$

Os elementos de matriz do Hamiltoniano spin-órbita podem, alternativamente, ser calculados em termos do operador tensorial $V^{11} = \sum_i (s u^1)_i$ (definido como o producto vectorial entre o operador momento angular de spin, s , e o operador tensorial esférico unitário $u^{k=1}$), tal que [44,131-135,275]:

$$\begin{aligned}
\langle f^6 \alpha WUSL J J_z | \sum_i \zeta(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{\ell}_i) | f^6 \alpha' W' U' S' L' J' J'_z \rangle &= \zeta_{4f} (-1)^{S'+L+J} \delta_{J, J'} \delta_{J_z, J'_z} \times \begin{Bmatrix} S' & L' & J \\ L & S & 1 \end{Bmatrix} \\
&\quad \times [\ell(\ell+1)(2\ell+1)]^{1/2} \langle f^6 \alpha WUSL || V^{11} || f^6 \alpha' W' U' S' L' \rangle \quad , \quad (II-8)
\end{aligned}$$

com os elementos de matriz reduzidos do operador V^{11} dados por:

$$\begin{aligned}
\langle f^6 \alpha WUSL || V^{11} || f^6 \alpha' W' U' S' L' \rangle &= 6 \left[\frac{3}{2} S(S+1)L(L+1)S'(S'+1)L'(L'+1) \right]^{1/2} \\
&\quad \times \sum_{\bar{\psi}} \langle \psi | \bar{\psi} \rangle \langle \bar{\psi} | \psi' \rangle \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ 1/2 & 1/2 & \bar{S} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ 3 & 3 & \bar{L} \end{Bmatrix} (-1)^{\bar{S} + \bar{L} + S + L + 3 + 1/2} \quad . \quad (II-9)
\end{aligned}$$

Os elementos de matriz (II-8) e (II-9) foram calculados e tabelados por Nielson e Koster [282].

Com base nas equações (II-3), (II-4), (II-6) e (II-7) e nas tabelas dos símbolos 3-j e 6-j, calcularam-se todos os elementos de matriz da interacção spin-órbita entre o septeto fundamental e os quintetos excitados do ião európio (tabela 6.3).

APÊNDICE III

PROGRAMA *DIAG* PARA DETERMINAÇÃO DOS VALORES PRÓPRIOS DAS MATRIZES CORRESPONDENTES ÀS INTERACÇÕES ELECTROSTÁTICA E SPIN-ÓRBITA

```

DIMENSION Z(30,30),VAL(30),VEC(30,30),NORDEM(5),VALFIN(6,30),
1      VECFIN1(6,30),XOBS(5),VALMIN(6,30),VECMIN1(6,30),G(4,13)
C
DATA NORDEM/4,7,11,12,13/
C
READ(1,*) KN
C   KN=NUMERO DE CICLOS
READ(1,*)(XOBS(I), I=1,5)
READ(1,*) F2,ZETA,DEL F2,DEL ZETA
DO 10 I=1,4
10 READ(2,*)(G(I,J), J=1, NORDEM(I+1))
WRITE(*,*)(XOBS(I), I=1,5)
WRITE(*,*) KN,F2,ZETA,DEL F2,DEL ZETA
C
N=30
C
DO 60 JINC=1,2
DO 50 JJ=1,KN+1
IF (JJ.GT.1.) F2=F2-KN*DEL F2
ZETA=ZETA+FLOAT(1-1/JJ)*DEL ZETA
DO 50 JK=1,KN+1
F2=F2+FLOAT(1-1/JK)*DEL F2
C
E1=((70.+231.*41./297.+2002.*175./11583.)/9.)*F2
E2=((1.-3.*41./297.+7.*175./11583.)/9.)*F2
E3=((5.+6.*41./297.-91.*175./11583.)/3.)*F2
C
DO 20 JMAT=1,5
NORD=NORDEM(JMAT)
C
CALL MAT(E1,E2,E3,ZETA,Z,NORD,N,JMAT)
C
CALL JACOBI(Z,NORD,N,VAL,VEC,NROT)
C
DO 20 K=1,NORD
VECFIN1(JMAT,K)=VEC(K,1)
20 VALFIN(JMAT,K)=VAL(K)
C

```

```

CALL DESVIO(VALFIN,XOBS,5,DV)
WRITE(3,*) ZETA,F2,DV
IF (JK.EQ.1.AND.JJ.EQ.1) GO TO 30
IF (DV.LT.DV0) GO TO 30
GO TO 50
30 DV0=DV
JJMIN=JJ
JKMIN=JK
FMIN=F2
ZMIN=ZETA
DO 40 IJ=1,5
DO 40 IK=1,NORDEM(IJ)
VECMIN1(IJ,IK)=VECFIN1(IJ,IK)
40 VALMIN(IJ,IK)=VALFIN(IJ,IK)
50 CONTINUE
F2=FMIN-2.*DELF2
ZETA=ZMIN-2.*DELZETA
DELF2=DELF2/5.
DELZETA=DELZETA/5.
KN=21
60 CONTINUE
SIGMA=0.
SIGMA=DV0/SQRT(3.)
WRITE(3,*)
WRITE(3,*) 'ORDEM DO MINIMO:',JJMIN,JKMIN
WRITE(3,*)
WRITE(3,*) 'F2:',FMIN,' ZETA:',ZMIN,' DESVIO:',SIGMA
WRITE(3,*)
DO 70 IJ=1,5
WRITE(3,*) '.....',IJ
WRITE(3,*) 'VALORES PROPRIOS'
WRITE(3,*)(VALMIN(IJ,IK),IK=1,NORDEM(IJ))
WRITE(3,*) 'VECTORES PROPRIOS'
WRITE(3,*)(VECMIN1(IJ,IK),IK=1,NORDEM(IJ))
WRITE(3,*)
IF (IJ.EQ.1.) GO TO 70
GRS=0
DO 80 JL=1,NORDEM(IJ)
80 GRS=GRS+(G(IJ-1,JL)*VECMIN1(IJ,JL)**2)
WRITE(3,*) 'FACTOR DE LANDE:',GRS
70 CONTINUE
C
END
C
SUBROUTINE JACOBI(A,N,NP,D,V,NROT)
PARAMETER (NMAX=100)
DIMENSION A(NP,NP),D(NP),V(NP,NP),B(NMAX),Z(NMAX)
DO 12 IP=1,N
DO 11 IQ=1,N
V(IP,IQ)=0.
11 CONTINUE
V(IP,IP)=1.

```

```

12 CONTINUE
DO 13 IP=1,N
  B(IP)=A(IP,IP)
  D(IP)=B(IP)
  Z(IP)=0.
13 CONTINUE
NROT=0
DO 24 I=1,50
  SM=0.
  DO 15 IP=1,N-1
    DO 14 IQ=IP+1,N
      SM=SM+ABS(A(IP,IQ))
14 CONTINUE
15 CONTINUE
IF(SM.EQ.0.)RETURN
IF(I.LT.4)THEN
  TRESH=0.2*SM/N**2
ELSE
  TRESH=0.
ENDIF
DO 22 IP=1,N-1
  DO 21 IQ=IP+1,N
    G=100.*ABS(A(IP,IQ))
    IF((I.GT.4).AND.(ABS(D(IP))+G.EQ.ABS(D(IP)))
*   .AND.(ABS(D(IQ))+G.EQ.ABS(D(IQ))))THEN
      A(IP,IQ)=0.
    ELSE IF(ABS(A(IP,IQ)).GT.TRESH)THEN
      H=D(IQ)-D(IP)
      IF(ABS(H)+G.EQ.ABS(H))THEN
        T=A(IP,IQ)/H
      ELSE
        THETA=0.5*H/A(IP,IQ)
        T=1./(ABS(THETA)+SQRT(1.+THETA**2))
        IF(THETA.LT.0.)T=-T
      ENDIF
      C=1./SQRT(1+T**2)
      S=T*C
      TAU=S/(1.+C)
      H=T*A(IP,IQ)
      Z(IP)=Z(IP)-H
      Z(IQ)=Z(IQ)+H
      D(IP)=D(IP)-H
      D(IQ)=D(IQ)+H
      A(IP,IQ)=0.
    DO 16 J=1,IP-1
      G=A(J,IP)
      H=A(J,IQ)
      A(J,IP)=G-S*(H+G*TAU)
      A(J,IQ)=H+S*(G-H*TAU)
16 CONTINUE
    DO 17 J=IP+1,IQ-1
      G=A(IP,J)

```

```

      H=A(J,IQ)
      A(IP,J)=G-S*(H+G*TAU)
      A(J,IQ)=H+S*(G-H*TAU)
17  CONTINUE
      DO 18 J=IQ+1,N
          G=A(IP,J)
          H=A(IQ,J)
          A(IP,J)=G-S*(H+G*TAU)
          A(IQ,J)=H+S*(G-H*TAU)
18  CONTINUE
      DO 19 J=1,N
          G=V(J,IP)
          H=V(J,IQ)
          V(J,IP)=G-S*(H+G*TAU)
          V(J,IQ)=H+S*(G-H*TAU)
19  CONTINUE
      NROT=NROT+1
      ENDIF
21  CONTINUE
22  CONTINUE
      DO 23 IP=1,N
          B(IP)=B(IP)+Z(IP)
          D(IP)=B(IP)
          Z(IP)=0.
23  CONTINUE
24  CONTINUE
      PAUSE '50 iterations should never happen'
      RETURN
      END
C
SUBROUTINE MAT(E1,E2,E3,ZETA,Z,NORD,NP,JMAT)
C
DIMENSION Z(NP,NP)
C
DO 31 I=1,NP
DO 31 J=1,NP
31 Z(I,J)=0.
C
IF (JMAT.EQ.1) THEN
C   J=0 (MATRIZ 4X4)
C
      Z(1,1)=-2.*ZETA
      Z(2,2)=6.*E1+(858./7.)*E2+11.*E3-(1./7.)*ZETA
      Z(3,3)=6.*E1-(1131./7.)*E2+18.*E3-(19./14.)*ZETA
      Z(4,4)=9.*E1-11.*E3-(1./2.)*ZETA
      Z(1,2)=-SQRT(6./7.)*ZETA
      Z(1,3)=-SQRT(22./7.)*ZETA
      Z(1,4)=SQRT(12.)*ZETA
      Z(2,3)=(468./7.)*SQRT(33.)*E2+(1./7.)*SQRT(132.)*ZETA
      Z(2,4)=(22./7.)*SQRT(14.)*E3-(SQRT(14.)/14.)*ZETA
      Z(3,4)=(12./7.)*SQRT(462.)*E3+SQRT(66./7.)*ZETA
C

```

```

ELSEIF (JMAT.EQ.2) THEN
C   J=1 (MATRIZ 7X7)
C
  Z(1,1)=- (11./6.)*ZETA
  Z(2,2)=6.*E1+(858./7.)*E2+11.*E3-(5./42.)*ZETA
  Z(3,3)=6.*E1-(1131./7.)*E2+18.*E3-(95./84.)*ZETA
  Z(4,4)=9.*E1-11.*E3-(5./12.)*ZETA
  Z(5,5)=6.*E1+11.*E3
  Z(6,6)=6.*E1-195.*E2+15.*E3+(2./3.)*ZETA
  Z(7,7)=9.*E1-(2./3.)*ZETA
  Z(1,2)=- (2./3.)*SQRT(12./7.)*ZETA
  Z(1,3)=- (4./3.)*SQRT(11./7.)*ZETA
  Z(1,4)= (4./3.)*SQRT(6.)*ZETA
  Z(1,6)= - (1./3.)*SQRT(11./2.)*ZETA
  Z(1,7)= - (1./3.)*SQRT(2.)*ZETA
  Z(2,3)= (468./7.)*SQRT(33.)*E2+(5./42.)*SQRT(132.)*ZETA
  Z(2,4)= (22./7.)*SQRT(14.)*E3-(5./84.)*SQRT(14.)*ZETA
  Z(2,5)= (1./4.)*SQRT(21.)*ZETA
  Z(2,7)= -SQRT(6./7.)*ZETA
  Z(3,4)= (12./7.)*SQRT(462.)*E3+(5./6.)*SQRT(66./7.)*ZETA
  Z(3,6)= (1./3.)*SQRT(7./2.)*ZETA
  Z(3,7)= (1./3.)*SQRT(11./14.)*ZETA
  Z(4,5)= -SQRT(3./8.)*ZETA
  Z(6,7)= -6.*SQRT(11.)*E3-(1./3.)*SQRT(11.)*ZETA
C
ELSEIF (JMAT.EQ.3) THEN
C   J=2 (MATRIZ 11X11)
C
  Z(1,1)=- (3./2.)*ZETA
  Z(2,2)=6.*E1+(858./7.)*E2+11.*E3-(1./14.)*ZETA
  Z(3,3)=6.*E1-(1131./7.)*E2+18.*E3-(95./140.)*ZETA
  Z(4,4)=9.*E1-11.*E3-(1./4.)*ZETA
  Z(5,5)=9.*E1
  Z(6,6)=6.*E1+11.*E3
  Z(7,7)=6.*E1-195.*E2+15.*E3+(1./2.)*ZETA
  Z(8,8)=9.*E1-(1./2.)*ZETA
  Z(9,9)=6.*E1-(780./7.)*E2+4.*E3-(5./21.)*ZETA
  Z(10,10)=6.*E1+(1683./7.)*E2+11.*E3+(1./14.)*ZETA
  Z(11,11)=9.*E1-4.*E3-(5./6.)*ZETA
  Z(1,2)= - (12./35.)*SQRT(5.)*ZETA
  Z(1,3)= - (2./35.)*SQRT(660.)*ZETA
  Z(1,4)= 12.*SQRT(2./35.)*ZETA
  Z(1,7)= -SQRT(33./20.)*ZETA
  Z(1,8)= -SQRT(3./5.)*ZETA
  Z(1,9)= (1./7.)*SQRT(11./30.)*ZETA
  Z(1,10)= (SQRT(13.)/14.)*ZETA
  Z(1,11)= -SQRT(11./105.)*ZETA
  Z(2,3)= (468./7.)*SQRT(33.)*E2+(1./14.)*SQRT(132.)*ZETA
  Z(2,4)= (22./7.)*SQRT(14.)*E3-(1./28.)*SQRT(14.)*ZETA
  Z(2,6)= (7./4.)*ZETA
  Z(2,8)= -SQRT(108./49.)*ZETA
  Z(3,4)= (12./7.)*SQRT(462.)*E3+SQRT(66./28.)*ZETA

```

$Z(3,7) = \text{ZETA}$
 $Z(3,8) = (1./7.) * \text{SQRT}(11.) * \text{ZETA}$
 $Z(4,6) = -\text{SQRT}(7./8.) * \text{ZETA}$
 $Z(5,6) = \text{SQRT}(6.) * \text{ZETA}$
 $Z(7,8) = -6. * \text{SQRT}(11.) * \text{E3} - (1./4.) * \text{SQRT}(11.) * \text{ZETA}$
 $Z(7,9) = -(1./\text{SQRT}(8.)) * \text{ZETA}$
 $Z(7,11) = -(1./4.) * \text{SQRT}(7.) * \text{ZETA}$
 $Z(8,9) = -(3./7.) * \text{SQRT}(11./2.) * \text{ZETA}$
 $Z(8,10) = (15./28.) * \text{SQRT}(13./15.) * \text{ZETA}$
 $Z(9,10) = -(24./7.) * \text{SQRT}(4290.) * \text{E2} + (1./14.) * \text{SQRT}(715./6.) * \text{ZETA}$
 $Z(9,11) = (8./7.) * \text{SQRT}(14.) * \text{E3} - (5./42.) * \text{SQRT}(14.) * \text{ZETA}$
 $Z(10,11) = (2./7.) * \text{SQRT}(15015.) * \text{E3} + (5./4.) * \text{SQRT}(143./105.) * \text{ZETA}$

C

ELSEIF (JMAT.EQ.4) THEN

C

J=3 (MATRIZ 12X12)

C

$Z(1,1) = -\text{ZETA}$
 $Z(2,2) = 6. * \text{E1} + (858./7.) * \text{E2} + 11. * \text{E3}$
 $Z(3,3) = 6. * \text{E1} - (1131./7.) * \text{E2} + 18. * \text{E3}$
 $Z(4,4) = 9. * \text{E1} - 11. * \text{E3}$
 $Z(5,5) = 6. * \text{E1} + 11. * \text{E3}$
 $Z(6,6) = 6. * \text{E1} - 195. * \text{E2} + 15. * \text{E3} + (1./4.) * \text{ZETA}$
 $Z(7,7) = 9. * \text{E1} - (1./4.) * \text{ZETA}$
 $Z(8,8) = 6. * \text{E1} - (780./7.) * \text{E2} + 4. * \text{E3} - (1./6.) * \text{ZETA}$
 $Z(9,9) = 6. * \text{E1} + (1683./7.) * \text{E2} + 11. * \text{E3} + (1./20.) * \text{ZETA}$
 $Z(10,10) = 9. * \text{E1} - 4. * \text{E3} - (7./12.) * \text{ZETA}$
 $Z(11,11) = 6. * \text{E1} - 3. * \text{E3}$
 $Z(12,12) = 6. * \text{E1} - 21. * \text{E2} + 6. * \text{E3} - (9./5.) * \text{ZETA}$
 $Z(1,2) = -(1./7.) * \text{SQRT}(18.) * \text{ZETA}$
 $Z(1,3) = -(1./7.) * \text{SQRT}(66.) * \text{ZETA}$
 $Z(1,4) = (1./7.) * \text{SQRT}(252.) * \text{ZETA}$
 $Z(1,6) = -\text{SQRT}(11./4.) * \text{ZETA}$
 $Z(1,7) = -\text{ZETA}$
 $Z(1,8) = (1./7.) * \text{SQRT}(11./6.) * \text{ZETA}$
 $Z(1,9) = (1./14.) * \text{SQRT}(65.) * \text{ZETA}$
 $Z(1,10) = -\text{SQRT}(11./21.) * \text{ZETA}$
 $Z(2,3) = (468./7.) * \text{SQRT}(33.) * \text{E2}$
 $Z(2,4) = (22./7.) * \text{SQRT}(14.) * \text{E3}$
 $Z(2,5) = (1./2.) * \text{SQRT}(14.) * \text{ZETA}$
 $Z(2,7) = -\text{SQRT}(162./49.) * \text{ZETA}$
 $Z(3,4) = (12./7.) * \text{SQRT}(462.) * \text{E3}$
 $Z(3,6) = \text{SQRT}(3./2.) * \text{ZETA}$
 $Z(3,7) = (1./7.) * \text{SQRT}(33./2.) * \text{ZETA}$
 $Z(4,5) = -\text{ZETA}$
 $Z(6,7) = -6. * \text{SQRT}(11.) * \text{E3} - (1./8.) * \text{SQRT}(11.) * \text{ZETA}$
 $Z(6,8) = -(5./24.) * \text{SQRT}(6.) * \text{ZETA}$
 $Z(6,10) = -(5./8.) * \text{SQRT}(7./3.) * \text{ZETA}$
 $Z(7,8) = -(5./14.) * \text{SQRT}(33./2.) * \text{ZETA}$
 $Z(7,9) = (5./56.) * \text{SQRT}(65.) * \text{ZETA}$
 $Z(8,9) = -(24./7.) * \text{SQRT}(4290.) * \text{E2} + (1./4.) * \text{SQRT}(143./30.) * \text{ZETA}$
 $Z(8,10) = (8./7.) * \text{SQRT}(14.) * \text{E3} - (1./12.) * \text{SQRT}(14.) * \text{ZETA}$
 $Z(8,11) = \text{SQRT}(7./9.) * \text{ZETA}$


```

Z(8,12)=-SQRT(13./45.)*ZETA
Z(9,10)=(2./7.)*SQRT(15015.)*E3+(7./8.)*SQRT(143./105.)*ZETA
Z(9,12)=SQRT(33./50.)*ZETA
Z(10,11)=-SQRT(2./9.)*ZETA
Z(10,12)=-SQRT(91./90.)*ZETA
Z(11,12)=-12*SQRT(455.)*E2
C
ELSE
C   J=4 (MATRIZ 13X13)
C   WRITE(*,*)'.....',NORD
Z(1,1)=- (1./3.)*ZETA
Z(2,2)=6.*E1+(858./7.)*E2+11.*E3+(2./21.)*ZETA
Z(3,3)=6.*E1-(1131./7.)*E2+18.*E3+(19./21.)*ZETA
Z(4,4)=9.*E1-11.*E3+(1./3.)*ZETA
Z(5,5)=6.*E1-195.*E2+15.*E3-(1./12.)*ZETA
Z(6,6)=9.*E1+(1./12.)*ZETA
Z(7,7)=6.*E1-(780./7.)*E2+4.*E3-(1./14.)*ZETA
Z(8,8)=6.*E1+(1683./7.)*E2+11.*E3+(3./140.)*ZETA
Z(9,9)=9.*E1-4.*E3-(1./4.)*ZETA
Z(10,10)=6.*E1-3.*E3
Z(11,11)=6.*E1-21.*E2+6.*E3-(6./5.)*ZETA
Z(12,12)=6.*E1+30.*E2-7.*E3-(1./3.)*ZETA
Z(13,13)=9.*E1+7.*E3-(7./6.)*ZETA
Z(1,2)=-SQRT(22./147.)*ZETA
Z(1,3)=- (11./21.)*SQRT(2.)*ZETA
Z(1,4)=SQRT(44./21.)*ZETA
Z(1,5)=- (11./6.)*ZETA
Z(1,6)=- (1./3.)*SQRT(11.)*ZETA
Z(1,7)=(1./7.)*SQRT(11./2.)*ZETA
Z(1,8)=(1./14.)*SQRT(195.)*ZETA
Z(1,9)=-SQRT(11./7.)*ZETA
Z(2,3)=(468./7.)*SQRT(33.)*E2-(2./21.)*SQRT(132.)*ZETA
Z(2,4)=(22./7.)*SQRT(14.)*E3+(1./21.)*SQRT(14.)*ZETA
Z(2,6)=-SQRT(150./49.)*ZETA
Z(3,4)=(12./7.)*SQRT(462.)*E3-(2./3.)*SQRT(66./7.)*ZETA
Z(3,5)=SQRT(25./18.)*ZETA
Z(3,6)=(5./21.)*SQRT(11./2.)*ZETA
Z(5,6)=-6.*SQRT(11.)*E3+(1./24.)*SQRT(11.)*ZETA
Z(5,7)=-SQRT(11./32.)*ZETA
Z(5,9)=- (1./8.)*SQRT(77.)*ZETA
Z(6,7)=- (33./14.)*SQRT(1./2.)*ZETA
Z(6,8)=(15./56.)*SQRT(143./15.)*ZETA
Z(7,8)=- (24./7.)*SQRT(4290.)*E2+(3./28.)*SQRT(143./30.)*ZETA
Z(7,9)=(8./7.)*SQRT(14.)*E3-(1./28.)*SQRT(14.)*ZETA
Z(7,10)=SQRT(49./33.)*ZETA
Z(7,11)=-SQRT(91./165)*ZETA
Z(8,9)=(2./7.)*SQRT(15015.)*E3+(3./8.)*SQRT(143./105.)*ZETA
Z(8,11)=SQRT(63./50.)*ZETA
Z(9,10)=-SQRT(14./33.)*ZETA
Z(9,11)=- (7./5.)*SQRT(65./66.)*ZETA
Z(10,11)=-12*SQRT(455.)*E2
Z(10,12)=SQRT(91./198.)*ZETA

```

```
Z(10,13)=-SQRT(13./99.)*ZETA
Z(11,12)=SQRT(40./99.)*ZETA
Z(11,13)=SQRT(140./99.)*ZETA
Z(12,13)=-2.*SQRT(14.)*E3-SQRT(7./18.)*ZETA
END IF
C
DO 32 I=2,NORD
DO 32 J=1,I-1
32 Z(I,J)=Z(J,I)
C
RETURN
END
C
SUBROUTINE DESVIO(VF,XOBS,JMAT,DV)
DIMENSION VF(30,30),XOBS(5),VT(10)
DO 41 J=2,JMAT
41 VT(J)=VF(J,1)-VF(1,1)
VT(1)=0.
C
DV=0.
DO 42 J=1,JMAT
AA=XOBS(J)-VT(J)
C WRITE(*,*) AA
42 DV=DV+(2.*J-1)/5.*(AA)**2
DV=SQRT(DV)
C 2*J-1=PESO DE CADA NIVEL J
RETURN
END
```

APÊNDICE IV

PROGRAMA *CAMPOREDE* PARA DETERMINAÇÃO DOS VALORES PRÓPRIOS DAS MATRIZES CORRESPONDENTES À INTERACÇÃO DE CAMPO-LOCAL

```

DECLARE SUB eq1 (stark1!, es1!(), mx1!, m1!, B20!)
DECLARE SUB eq2 (stark1!, es1!(), mx1!, m1!, B20!, B22!)
DECLARE SUB eq3 (stark2!, es2!(), mx2!, m2!, B20!, B40!, qB43!)
DECLARE SUB eq4 (stark2!, es2!(), mx2!, m2!, B20!, B40!, B44!)
DECLARE SUB eq5 (stark2!, es2!(), mx2!, m2!, B20!, B22!, B40!, B42!, B44!)
DECLARE SUB test1 (stark1!, stark2!, i!, l!, es1!(), es2!(), B20!, B40!, qB43!, B43!, ot!(), count)
DECLARE SUB test2 (stark1!, stark2!, i!, l!, es1!(), es2!(), B20!, B40!, B44!, ot!(), count)
DECLARE SUB test3 (stark1!, stark2!, i!, l!, es1!(), es2!(), B20!, B22!, B40!, B42!, B44!, ot!(), count)
,
CLS
,
'   Comunicação com o utilizador
,
INPUT "Indique o número das componentes de Stark do nível J=1..."; stark1
INPUT "Indique o número das componentes de Stark do nível J=2..."; stark2
PRINT : PRINT
INPUT "Indique a directoria dos seus dados...", p$
PRINT
INPUT "Indique o nome dos ficheiros de ordenação para as componentes de J=1...", nsta$
INPUT "Indique o nome dos ficheiros de ordenação para as componentes de J=2...", nstb$
nst1$ = p$ + nsta$
nst2$ = p$ + nstb$
DIM e1 (stark1), e2 (stark2)
DIM es1 (stark1), es2 (stark2)
CLS
,
'   Entrada dos valores observados para as energias de Stark coreespondentes aos níveis J=1 e J=2
,
FOR i = 1 TO stark1
  INPUT "Indique o valor das energias de Stark observadas para J=1...", u
  e1 (i) = u
NEXT i
PRINT : PRINT : PRINT
FOR i = 1 TO stark2
  INPUT "Indique o valor das energias de Stark observadas para J=2...", v
  e2 (i) = v
NEXT i
,

```

' Leitura dos ficheiros de ordenação para as matrizes de energia correspondentes a J=1 e J=2
,

mx1 = 1: mx2 = 1 'mx1, mx2 = factoriais de stark1 e stark2

FOR i = 2 TO stark1 + 1

mx1 = mx1 * (i - 1)

NEXT i

FOR i = 2 TO stark2 + 1

mx2 = mx2 * (i - 1)

NEXT i

DIM m1 (mx1, stark1), m2 (mx2, stark2)

y = 8 + stark1 + stark2

DIM ot (mx1 * mx2, y)

OPEN nst1\$ FOR INPUT AS #1

OPEN nst2\$ FOR INPUT AS #2

FOR i = 1 TO mx1

FOR j = 1 TO stark1

INPUT#1, a

m1 (i,j) = a

NEXT j

NEXT i

FOR i = 1 TO mx2

FOR j = 1 TO stark1

INPUT#2, a

m2 (i,j) = a

NEXT j

NEXT i

CLOSE #1, #2

,

' Selecção do conjunto de equações em função do número de componentes de Stark observadas
' e atribuição de novas posições para cada uma destas energias nas correspondentes matrizes
,

count = 1

FOR i = 1 TO mx1

FOR l = 1 TO mx2

FOR j = 1 TO stark1

es1 (j) = e1 (m1(i, j))

NEXT j

FOR m = 1 TO stark2

es2 (m) = e2 (m2(l, m))

NEXT m

IF stark1 = 2 THEN

CALL eq1 (stark1, es1(), mx1, m1, B20)

ELSEIF stark1 = 3 THEN

CALL eq2 (stark1, es1(), mx1, m1, B20, B22)

ENDIF

IF stark2 = 3 THEN

CALL eq3 (stark2, es2(), mx2, m2, B20, B40, qB43)

ELSEIF stark2 = 4 THEN

CALL eq4 (stark2, es2(), mx2, m2, B20, B40, B44)

ELSEIF stark2 = 5 THEN

CALL eq5 (stark2, es2(), mx2, m2, B20, B22, B40, B42, B44)

ENDIF

```

IF stark1 = 2 AND stark2 = 3 THEN
    CALL test1 (stark1, stark2, i, l, es1(), es2(), B20, B40, qB43, B43, ot(), count)
ELSEIF stark1 = 2 AND stark2 = 4 THEN
    CALL test2 (stark1, stark2, i, l, es1(), es2(), B20, B40, B44, ot(), count)
ELSEIF stark1 = 3 AND stark2 = 5 THEN
    CALL test3 (stark1, stark2, i, l, es1(), es2(), B20, B22, B40, B42, B44, ot(), count)
ENDIF
count = count + 1
NEXT l
NEXT i
,
'   Selecção das soluções correspondentes ao menor valor do desvio quadrático médio
,
sumin = 0
FOR f = 1 TO mx1 * mx2
    IF ot (f,1) = 0 THEN GOTO 100
NEXT f
FOR f = 1 TO mx1 * mx2
    IF ot (f,1) > 0 THEN
        IF sumin = 0 THEN
            sumin = ot (f,1)
        END IF
        x = ot (f,1)
        IF x < sumin THEN
            sumin = x
        END IF
    END IF
NEXT f
100 rc = 0
FOR i = 1 TO mx1 * mx2
    IF ot (i,1) = sumin THEN
        rc = rc + 1
    END IF
NEXT i
DIM fora (rc, y)
c = 1
FOR i = 1 TO mx1 * mx2
    IF ot (i,1) = sumin THEN
        FOR j = 1 TO y
            fora (c,j) = ot (i,j)
        NEXT j
        c = c + 1
    END IF
NEXT i
,
'   Escrita da solução correspondente ao menor desvio quadrático médio entre
'   os valores observados e os valores próprios do Hamiltoniano de campo-local
,
PRINT : PRINT
INPUT "Indique o nome do ficheiro para a solução..."; s$
sol$ = p$ + s$
OPEN sol$ FOR OUTPUT AS #4

```

```

FOR i = 1 TO rc
  FOR j = 1 TO y
    PRINT #4, fora (i, j)
  NEXT j
NEXT i
CLOSE #4
CLS
PRINT "sum="; fora (1, 1); "erro"; fora (1, 2)
w = stark1 + stark2 + 3
PRINT "B20="; fora (1, w)
PRINT "B22="; fora (1, w+1)
PRINT "B40="; fora (1, w+2)
PRINT "B42="; fora (1, w+3)
PRINT "B43="; fora (1, w+4)
PRINT "B44="; fora (1, w+5)
PRINT "====="
FOR i = 1 TO stark1
  PRINT "E"; i; "="
  FOR j = 1 TO rc
    t = 10 *j - 3
    LOCATE i + 8, t: PRINT fora (j, i + 2)
  NEXT j
NEXT i
FOR i = 1 TO stark2
  PRINT "E"; i; "="
  t1 = i + 8 + stark1
  FOR j = 1 TO rc
    t2 = 10 *j - 3
    LOCATE t1, t2: PRINT fora (j, stark1 + 2 + i)
  NEXT j
NEXT i
PRINT : PRINT : INPUT "Carregue numa tecla para terminar...", b$
END

```

```

' Definição das várias SUBROTINAS utilizadas

```

```

SUB eq1 (stark1, es1(), mx1, m1, B20)
B20 = 5 * es1(1)
END SUB

```

```

SUB eq2 (stark1, es1(), mx1, m1, B20, B22)
B20 = 5 * es1(1)
B22 = (es1(2) + B20/10) * SQR (50/3))
END SUB

```

```

SUB eq3 (stark2, es2(), mx2, m2, B20, B40, qB43)
B40 = 21 * (es2(2) + es2(3)) + 11 * B20/10
qB43 = 567/20 * (((es2(2) - es2(3)) * (es2(2) - es2(3))) - ((- 5/3 * (es2(2) + es2(3)) - 11 * B20/45) * (- 5/3 *
(es2(2) + es2(3)) - 11 * B20/45)
END SUB

```

```

SUB eq4 (stark2, es2(), mx2, m2, B20, B40, B44)
B40 = 63/6 * (-es2(3) + 11 * B20/105)
B44 = (63/SQR(70)) * (es2(1) + 11 * B20/105 + B40/63)
END SUB

```

```

SUB eq5 (stark2, es2(), mx2, m2, B20, B22, B40, B42, B44)
B40 = (es2(1) + es2(2) - 11 * B20/105) * 63/8
B42 = ((es2(1) - es2(2)) + 11 * SQR(6) * B22/105) * 63/(4 * SQR(10))
a = (-11 * B20/105 - B40/63)
b = (-11 * B22/105 - SQR(15) * B42/63)
f = (11 * B20/105 - 2 * B40/21)
aa = (4 * b * b * b * b - 4 * f * es2(3) * es2(4) * es2(5)) + (4 * f * f * a * a - 8 * f * b * b * a)
IF aa < 0 THEN GOTO 80
B44 = (63 * ((- 2 * b * b - SQR(aa)) / (2 * f))) / SQR(70)
GOTO 90
80 B44 = 0
90 END SUB

```

```

SUB test1 (stark1, stark2, i, l, es1(), es2(), B20, B40, qB43, B43, ot(), count)
sum = 0
IF qB43 < 0 THEN GOTO 60
B43 = SQR(qB43)
erro = (B20/210 - 6 * B40/63) - (es1(2) + es2(1))
sum = ABS(erro)
ot(count, 1) = sum
ot(count, 2) = erro
FOR q = 1 TO stark1
    ot(count, q + 2) = es1(q)
NEXT q
FOR m = 1 TO stark2
    ot(count, m + 2 + stark1) = es2(m)
NEXT m
u = stark1 + stark2 + 2
ot(count, u + 1) = B20
ot(count, u + 2) = 0
ot(count, u + 3) = B40
ot(count, u + 4) = 0
ot(count, u + 5) = B43
ot(count, u + 6) = 0
GOTO 70
60 ot(count, 1) = -1
REM para o caso da raiz quadrada da fórmula do parâmetro B43 ser negativa
70 END SUB

```

```

SUB test2 (stark1, stark2, i, l, es1(), es2(), B20, B40, B44, ot(), count)
sum = 0
erro = (-32 * B20/210 + 3 * B40/63 - SQR (70) * B44/63) - (es1(2) + es2(2) + es2(4))
sum = ABS (erro)
ot (count, 1) = sum
ot (count, 2) = erro
FOR q = 1 TO stark1
    ot(count, q + 2) = es1(q)
NEXT q
FOR m = 1 TO stark2
    ot(count, m + 2 + stark1) = es2(m)
NEXT m
u = stark1 + stark2 + 2
ot (count, u + 1) = B20
ot (count, u + 2) = 0
ot (count, u + 3) = B40
ot (count, u + 4) = 0
ot (count, u + 5) = 0
ot (count, u + 6) = B44
END SUB

```

```

DECLARE SUB test3 (stark1, stark2, i, l, es1(), es2(), B20, B22, B40, B42, B44, ot(), count)
IF B44 = 0 THEN GOTO 40
sum = 0
a = (-11 * B20/105 - B40/63)
b = (-11 * B22/105 - SQR(15) * B42/63)
f = (11 * B20/105 - 2 * B40/21)
c = SQR (70) * B44/63
erro = a * (a + 2 * f) - (c * c) - (2 * b * b) - (es2(3) * es2(4) + es2(3) * es2(5) + es2(4) * es2(5))
sum = ABS (erro)
ot (count, 1) = sum
ot (count, 2) = erro
FOR q = 1 TO stark1
    ot(count, q + 2) = es1(q)
NEXT q
FOR m = 1 TO stark2
    ot(count, m + 2 + stark1) = es2(m)
NEXT m
u = stark1 + stark2 + 2
ot (count, u + 1) = B20
ot (count, u + 2) = B22
ot (count, u + 3) = B40
ot (count, u + 4) = B42
ot (count, u + 5) = 0
ot (count, u + 6) = B44
GOTO 50
40 ot (count, 1) = -1
50 END SUB

```


REFERÊNCIAS

1. M. Armand, em *Polymer Electrolyte Reviews 1*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1987), p. 1.
2. J. Moacanin e E.F. Cuddihy, *J. Polym. Sci. C14*, 313 (1966).
3. R.D. Lundberg, F.E. Bailey e R.W. Callard, *J. Polym. Sci. A4*, 1563 (1966).
4. B.E. Fenton, J.M. Parker e P.V. Wright, *Polymer* 14, 589 (1973).
5. P.V. Wright, *Br. Polym. J.* 7, 319 (1975).
6. M. Armand, J.M. Chabagno e M. Duclot, em *Fast Ion Transport in Solids*, editado por P. Vashishta, J.N. Mundy e G.K. Shenoy (North Holland, New York, 1979), p. 131.
7. M. Gauthier, M. Armand e D. Muller, em *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems*, Vol. 1, editado por T.A. Skotheim (Marcel Dekker Inc. Publisher, New York, 1988), p. 41.
8. *Solid State Batteries*, editado por C.A.C. Sequeira e A. Hooper (NATO ASI Ser. E 101, M. Nijhoff, Dordrecht, 1985).
9. *Materials for Solid State Batteries*, editado por B.V.R. Chowdari e S. Radhakrishna (Word Scientific Press, Singapore, 1986).
10. B. Scrosati, em *Polymer Electrolyte Reviews 1*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1987), p. 315.
11. A. Hooper, M. Gauthier e A. Bélanger, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 2, editado por R.G. Linford (Elsevier Applied Science, New York, 1988), p. 375.
12. M. Gauthier, A. Bélanger, B. Kapfer, G. Vassort e M. Armand, em *Polymer Electrolyte Reviews 2*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1989), p. 285.
13. M.A. Ratner e A. Nitzan, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88, 19 (1989).
14. B.B. Owens e P.M. Skarstad, *Solid State Ionics* 53/56, 665 (1992).
15. B. Scrosati, *Applications of Electroactive Polymers*, (Chapman and Hall ltd., London, 1993).
16. *Applications of Solid Electrolytes*, editado por T. Takahashi e A. Kozawa (JEC Press, Cleveland, 1980).
17. R.G. Linford, *Solid State Ionics* 28/30, 831 (1988).

18. B. Mussarat, K. Conheeney, J.A. Siddiqui e P.V. Wright, *Br. Polym. J.* 20, 293 (1988).
19. A.M. Anderson, C.G. Granqvist e J.R. Stevens, em *Large Area Chromogenics Materials and Devices for Transmittance Control*, Vol. IS4, editado por C.M. Lampert e C.G. Granqvist (Institute Series, Opt. Eng. Press, Bellingham, 1990), p. 471.
20. H. Ohno, *Electrochimica Acta* 37, 1649 (1992).
21. M.A.B. Gomes, D. Gonçalves, E.C. Pereira de Sousa, B. Valla, M.A. Aegerter e L.O.S. Bulhões, *Electrochimica Acta* 37, 1653 (1992).
22. Y. Matsuda, M. Morita, M. Ishikawa e M. Ihara, *J. Electrochem. Soc.* 140, L109 (1993).
23. *Polymer Electrolyte Reviews 1*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1987).
24. *Polymer Electrolyte Reviews 2*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1989).
25. C.A. Vincent, *Progress in Solid State Chemistry* 17, 145 (1987).
26. J.M.G. Cowie e S.H. Cree, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40, 85 (1989).
27. F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes*, (VCH Publishers Inc., New York, 1991).
28. C.D. Robitaille e D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.* 133, 315 (1986); D. Fauteux e C.D. Robitaille, *ibid.* 133, 315 (1986).
29. M. Minier, C. Berthier e W. Gorecki, *Solid State Ionics* 9/10, 1125 (1983).
30. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J.M. Chabagno e P. Rigaud, *Solid State Ionics* 11, 91 (1983).
31. G.C. Farrington e R.G. Linford em *Polymer Electrolyte Reviews 2*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1989), p. 255.
32. L.L. Yang, A.R. McGhie e G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* 133, 1380 (1986).
33. A. Patrick, M. Glasse, R. Latham e R. Linford, *Solid State Ionics* 18/19, 1063 (1986).
34. T.M.A. Abrantes, L. Alcácer e C.A.C. Sequeira, *Solid State Ionics* 18/19, 315 (1986).
35. R. Huq e G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* 135, 524 (1988).
36. H. Cai, R. Hu, T. Egami e G.C. Farrington, *Solid State Ionics* 52, 333 (1992); R. Huq, A.R. McGhie e G.C. Farrington, *First Inter. Symp. on Polymer Electrolytes, St. Andrews, Scotland, 1987*, resumo nº 30.
37. P.G. Bruce, F. Krok, J. Evans e C.A. Vincent, *Solid State Ionics* 27, 81 (1988); P.G. Bruce, F. Krok, J. Evans e C.A. Vincent, *Bri. Poly. J.* 20, 193 (1988).

38. P.G. Bruce, F. Krok, J. Nowinski, F.M. Gray e C.A. Vincent, *Materials Science Forum* 42, 193 (1989); P.G. Bruce, J. Nowinski, F.M. Gray e C.A. Vincent, *Solid State Ionics* 38, 231 (1990).
39. A.S. Reis Machado e L. Alcácer, em *Second Int. Symp. on Polymer Electrolytes*, editado por B. Scrosati (Elsevier Applied Science, London, 1990), p. 283.
40. M.J. Smith e C.J. Silva, *Solid State Ionics* 58, 269 (1992); M.J. Smith, C.J. Silva e M.M. Silva, *Solid State Ionics* 60, 73 (1993); C.J. Silva e M.J. Smith, *Fourth Inter. Symp. on Polymer Electrolytes, NewPort, EUA, 1994*, resumo nº P41.
41. A. Bernson e J. Lindgren, *Solid State Ionics* 60, 31 (1993); *Fourth Inter. Symp. on Polymer Electrolytes, NewPort, EUA, 1994*, resumo nº A13.
42. G. Petersen, L.M. Torell, S. Panero, B. Scrosati, C.J. Silva e M.J. Smith, *Solid State Ionics* 60, 55 (1993).
43. R. Huq e G.C. Farrington, em *Second Int. Symp. on Polymer Electrolytes*, editado por B. Scrosati (Elsevier Applied Science, London, 1990), p. 281.
44. S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, New York, 1978).
45. *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, editado por A.A. Kaplyanskii e R.M. MacFarlane (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1987).
46. G. Fuxi, *Optical and Spectroscopic Properties of Glass* (Springer-Verlag, New York, 1992).
47. N. Sabbatini, M. Guardigli e J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123, 201 (1993).
48. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vols. 1-15, editados por K.A. Gschneider e L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 197-1993).
49. L.D. Carlos, M. Assunção, T.M. Abrantes e L. Alcácer, em *Materials Research Soc. Proc. Vol. 293, Solid State Ionics III*, editado por G.-A. Nazri, J.-M. Tarrascon e M. Armand (MRS, Pittsburgh, 1993), p. 117.
50. L.D. Carlos, M. Assunção e L. Alcácer, *J. Mater. Res.* 10, 202 (1995).
51. L.D. Carlos e A.L.L. Videira, *Phys. Rev. B* 49, 11721 (1994).
52. L.D. Carlos e A.L.L. Videira, *J. Chem. Phys.* 101, 8827 (1994).
53. L.D. Carlos, A.L.L. Videira, M. Assunção e L. Alcácer, *Fourth Inter. Symp. on Polymer Electrolytes, NewPort, EUA, 1994*, resumo nº A22, a publicar na *Electrochim. Acta*.
54. M.M.S. Puga, L.D. Carlos, T.M. Abrantes e L. Alcácer, *Fourth Inter. Symp. on Polymer Electrolytes, NewPort, EUA, 1994*, resumo nº P40, a publicar na *Electrochim. Acta*.

55. M.M.S. Puga, L.D. Carlos, T.M. Abrantes e L. Alcácer, submetido para publicação.
56. L.D. Carlos, M. Assunção e L. Alcácer, *Inter. Conf. on Science and Technology of Synthetic Metals, Seul, Coreia do Sul, 1994*, resumo nº P364, a publicar no *Synth. Metals*.
57. A. Brodin, B. Mattsson e L.M. Torell, *Fourth Inter. Symp. on Polymer Electrolytes, NewPort, EUA, 1994*, resumo nº P20, a publicar na *Electrochim. Acta*.
58. F.E. Bailey, Jr. e J.U. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, (Academic Press, New York, 1976).
59. Y. Takahashi e H. Tadokoro, *Macromolecules* 6, 672 (1973); H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Murahashi, *Makromol. Chem.* 74, 109 (1964).
60. J.P. Arlie, P. Spegt e A. Skoulios, *Makromol. Chem.* 104, 212 (1967).
61. B.C. Cope e M.D. Glasse, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 2, editado por R.G. Linford (Elsevier Applied Science, New York, 1988), p. 233.
62. S.Z.D. Cheng, J.S. Barley e P.A. Giusti, *Polymer* 31, 845 (1990).
63. R. Neat, M.D. Glasse, R.G. Linford e A. Hooper, *Solid State Ionics* 18/19, 1088 (1986).
64. H. Tadokoro, em *Structure of Crystalline Polymers*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979).
65. V. De Zea Bermudez, *Tese de Doutorado*, Institut National Polytechnique de Grenoble (1992).
66. B.L. Papke, M.A. Ratner e D.F. Shriver, *J. Phys. Chem. Solids* 42, 493 (1981).
67. M. Armand e M. Gauthier, em *High Conductivity Solid Ionic Conductors - Recent Trends and Applications*, editado por T. Takahashi (Word Scientific Press, Singapore, 1989), p. 115.
68. M. Watanabe e N. Ogata em *Polymer Electrolyte Reviews 1*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1987), p. 39.
69. M.D. Glasse e R.G. Linford, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 1, editado por R.G. Linford (Elsevier Applied Science, New York, 1987), p. 23.
70. M. Armand, *Solid State Ionics* 9/10, 745 (1983).
71. L.M. Torell e S. Schantz em *Polymer Electrolyte Reviews 2*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1989), p. 1.
72. J.R. MacCallum e C.A. Vincent em *Polymer Electrolyte Reviews 1*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1987), p. 23.

73. R.G. Linford, em *Solid State Ionic Devices*, editado por B.V.R. Chowdari e S. Radhakrishna (Word Scientific Press, Singapore, 1988), p. 551.
74. C.A. Vincent, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 2, editado por R.G. Linford (Elsevier Applied Science, New York, 1988), p. 47.
75. J.M. Parker, P.V. Wright e C.C. Lee, *Polymer* 22, 1305 (1981).
76. M.A. Ratner, em *Polymer Electrolyte Reviews 1*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1987), p. 173.
77. B.L. Papke, M.A. Ratner e D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* 129, 1694 (1982).
78. P.V. Wright em *Polymer Electrolyte Reviews 2*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1989), p. 61.
79. W. Gorecki, *Tese de Doutorado*, Institut National Polytechnique de Grenoble (1984).
80. T. Hibma, *Solid State Ionics* 9/10, 1101 (1983).
81. D. Fauteux, em *Polymer Electrolyte Reviews 2*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1989), p. 121.
82. S. Besner, A. Vallée e J. Prud'homme, *Polym. Prepr.* 30, No. 1 406 (1989).
83. A.A. Blumberg, S.S. Pollack e C.A. Hoare, *J. Polym. Sci. A* 2, 2499 (1964).
84. R.E. Wetton, D.B. James e W. Whiting, *J. Polym. Sci. (Polym. Lett. Ed.)* 14, 577 (1976); D.B. James, R.E. Wetton e D.S. Brown *Polymer* 20, 187 (1979).
85. R. Frech e J. Manning, *Electrochim. Acta* 37, 1499 (1992).
86. D. Teeters e R. Frech, *Solid State Ionics* 18/19, 271 (1986).
87. M. Kakihana, S. Schantz, L.M. Torell e L. Börjesson, em *Materials Research Soc. Proc.* Vol. 135, *Solid State Ionics*, editado por G.-A. Nazri, R.A. Huggins e D.F. Shriver (MRS, Pittsburgh, 1989), p. 351.
88. W. Huang e R. Frech, *Solid State Ionics* 53/56, 1095 (1992).
89. A. Bernson e J. Lindgren, *Solid State Ionics* 60, 37 (1993).
90. S.G. Greenbaum, Y.S. Park, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanela, J.W. Schulz e C.G. Andeen, *J. Electrochem. Soc.* 135, 235 (1988).
91. M.A. Ratner e D.F. Shriver, *Chem. Rev.* 88, 109 (1988).
92. Y. Chatani e S. Okamura, *Polymer* 28, 1815 (1987).
93. Y. Chatani, Y. Fujii, T. Takayanagi e A. Honma, *Polymer* 31, 2238 (1990).

94. C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves, L. Moroney e M.R. Worboys, *Solid State Ionics* 9/10, 1107 (1983).
95. Å. Wendsjö, J. Lindgren, J.O Thomas e G.C. Farrington, *Solid State Ionics* 53/56, 1077 (1992).
96. R. Iwanoto, Y. Saito, I. Hideaki e H. Tadokoro, *J. Polym. Sci. A2* 6, 1509 (1968).
97. H. Yang e G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* 139, 1646 (1992).
98. A.V. Chadwick, G.N. Greaves, L. Moroney e M.R. Worboys, em *Polymer Electrolyte Reviews I*, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1987), p. 275.
99. R.G. Linford, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88, 133 (1989).
100. P.V. Wright, *J. Macromol. Sci. A* 26, 519 (1989).
101. P.G. Bruce, *Fourth Inter. Symp. on Polymer Electrolytes, NewPort, EUA, 1994*, resumo nº E1, a publicar na *Electrochim. Acta*.
102. K. Andrews, M. Cole, R.J. Latham, R.G. Linford, H.M. Williams e B.R. Dobson, *Solid State Ionics* 28/30, 929 (1988).
103. M. Cole, R.J. Latham, R.G. Linford, W.S. Schlindwein e M.H. Sheldon, em *Materials Research Soc. Proc. Vol. 135, Solid State Ionics*, editado por G.-A. Nazri, R.A. Huggins e D.F. Shriver (MRS, Pittsburgh, 1989), p. 383.
104. Y.L. Lee e B. Crist, *J. Appl. Phys.* 60, 2683 (1986).
105. M. Cole, M.H. Sheldon, M.D. Glasse, R.J. Latham e R.G. Linford, *Appl. Phys. A* 49, 249 (1989).
106. R.J. Latham, R.G. Linford e W.S. Schlindwein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88, 103 (1989).
107. J. McBreen e I.-C. Lin, *J. Electrochem. Soc.* 139, 960 (1992).
108. R.J. Latham, R.G. Linford, R. Pynenburg e W.S. Schlindwein, *Electrochimica Acta* 37, 1529 (1992).
109. J. McBreen, X.Q. Yang, H.S. Lee e Y. Okamoto, *Fourth Inter. Symp. on Polymer Electrolytes, NewPort, EUA, 1994*, resumo nº A15.
110. M. Aziz, R.J. Latham, R.G. Linford e W.S. Schlindwein, *Fourth Inter. Symp. on Polymer Electrolytes, NewPort, EUA, 1994*, resumo nº A17.
111. H. Cai, R. Hu, T. Egami, G.C. Farrington, W.S. Schlindwein, R.J. Latham, R.G. Linford e R. Pynenburg, *Electrochimica Acta* 37, 1663 (1992).
112. M. Forsyth, V.A. Payne, M.A. Ratner, S.W. de Leeuw e D.F. Shriver, *Solid State Ionics* 53/56, 1011 (1992).

113. M.A. Ratner, S.D. Druger e A. Nitzan, em *Materials Research Soc. Proc.*, Vol. 135, *Solid State Ionics*, editado por G.-A. Nazri, R.A. Huggins e D.F. Shriver (MRS, Pittsburgh, 1989), p. 13.
114. R. Huq, L.L. Yang e G.C. Farrington, em *Conducting Polymers-Special Applications*, editado por L. Alcácer, (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1987); G.C. Farrington, L.L. Yang e R. Huq, em *Materials Research Soc. Proc.*, Vol. 135, *Solid State Ionics*, editado por G.-A. Nazri, R.A. Huggins e D.F. Shriver (MRS, Pittsburgh, 1989), p. 319.
115. V.C.Z. Bermudez, J. Morgado, T.M.A. Abrantes e L. Alcácer, em *Second Int. Symp. on Polymer Electrolytes*, editado por B. Scrosati (Elsevier Applied Science, London, 1990), p. 251.
116. C.R. Herrington, *J. Electron. Microscopy Technique* 2, 471 (1985).
117. G. Love e V.D. Scott, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 11, 1369 (1978); *ibid*, *Scanning* 4, 111 (1981); Carlos Sá e A. Barbedo de Magalhães, *Tecnometal* 1982.
118. P. G. Bruce, em *Polymer Electrolyte Reviews* 2, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1989) p. 237.
119. C. Gabrielli, *Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques*, Technical Report, (Schumberger Technologies Instruments Division, Farnborough, 1990).
120. L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science* (John Wiley, New York, 1986) p. 200.
121. A.G. Einset, W.S. Schlindwein, R.J. Latham, R.G. Linford e R. Pynenburg, *J. Electrochem. Soc.* 138, 1569 (1991).
122. J.E. Roberts e J.S. Bykowski, *Thermochim. Acta* 25, 233 (1978).
123. H. Cheradame e J.F. LeNest, em *Polymer Electrolyte Reviews* 1, editado por J.R. MacCallum e C.A. Vincent (Elsevier Applied Science, London, 1987), p. 103.
124. J.R. Owen, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 1, editado por R.G. Linford (Elsevier Applied Science, New York, 1987), p. 47.
125. A. Eisenberg, *Macromolecules* 4, 125 (1971); A. Eisenberg e M. King, em *Ion-Containing Polymers*, Vol. 2, editado por R.S. Stein (Academic Press, New York, 1977).
126. L.E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 1, (Marcel Dekker Inc., New York, 1974).
127. J. Becquerel, *Phys. Z.* 8, 632 (1908).
128. L.E. Erickson, *Phys. Rev. B* 16, 4731 (1977).

129. G.K. Wertheim, R.L. Cohen, A. Rosencwaig e H.J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* 27, 505 (1971).
130. E.U. Condon e G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, Newcastle, 1991).
131. B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Wiley-Intersciences, New York, 1965).
132. G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Wiley-Intersciences, New York, 1968).
133. A. Abragam e B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions* (Oxford University Press, 1968).
134. R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981).
135. I.I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions* (Springer-Verlag, New York, 1992).
136. J.P. Elliott, B.R. Judd e W.A. Runciman, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 240, 509 (1957).
137. B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* 34, 279 (1961).
138. J.B. Gruber e J. Conway, *J. Chem. Phys.* 34, 632 (1961).
139. E.Y. Wong, *J. Chem. Phys.* 35, 544 (1961).
140. J.G. Conway e B.G. Wybourne, *Phys. Rev.* 130, 2325 (1963).
141. G. Burns, *J. Chem. Phys.* 42, 377 (1965).
142. Russell e Saunders, *Astrophys. J.* 61, 38 (1925).
143. H. Bethe, *Ann. Physik (Leipzig)* 3, 133 (1929) - traduzido para *Splitting of Terms in Crystals* (Consultants Bureau, New York, 1958).
144. K.H. Hellwege, *Ann. Physik (Leipzig)* 4, 95-150 (1948).
145. W.A. Runciman, *Philos. Mag. (London)* 8, 1075 (1956).
146. H.A. Kramers, *Proc. Amsterdam Acad.* 33, 959 (1930).
147. L.I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill International Editions, Singapore, 1968) pp. 224-233.
148. M.G. Klein, *Am. J. Phys.* 20, 65 (1952).
149. J.H. Van Vleck, *J. Phys. Chem.* 41, 67 (1937).

150. G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, 511 (1962).
151. B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127, 750 (1962).
152. N.C. Chang e J.B. Gruber, *J. Chem. Phys.* 41, 3227 (1964).
153. R.D. Peacock, *Structure and Bonding* 22, 83 (1975).
154. A.P.B. Sinha, em *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, editado por C.N.R. Rao e J.R. Ferraro (Academic Press, New York, 1971), p. 255.
155. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy* (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986).
156. W.T. Carnall, P.R. Fields e B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* 42, 3797 (1965).
157. W.T. Carnall, P.R. Fields e K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49, 4412 (1968).
158. W.T. Carnall, P.R. Fields e K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49, 4424 (1968).
159. John H. Forsberg, *Coord. Chem. Rev.* 10, 195 (1973).
160. P. Porcher e P. Caro, *J. Chem. Phys.* 65, 89 (1976).
161. C. G.-Walrand e J. Godemont, *J. Chem. Phys.* 66, 48 (1977).
162. P. Porcher e P. Caro, *J. Chem. Phys.* 68, 4178 (1978).
163. R. Reisfeld e C.K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare-Earths* (Springer-Verlag, Berlin, 1977).
164. Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1983).
165. Heiz-Helmut Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
166. S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
167. R. Reisfeld, *Struct. Bonding (Berlin)* 22, 123 (1975).
168. W.T. Carnall, em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.3, editado por K.A. Gschneider e L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979), p. 209.
169. W. Streck, *J. Chem. Phys.* 76, 5856 (1982).
170. Y. Haas e G. Stein, *J. Phys. Chem.* 75, 3677 (1971).
171. G. Stein e E. Wurzburg, *J. Chem. Phys.* 62, 208 (1975).
172. C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.* 5, 271 (1962).

173. C.K. Jørgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules* (Academic Press, London, 1962).
174. G. Blasse e A. Bril, *J. Chem. Phys.* 46, 2579 (1967).
175. Y. Okamoto, Y. Ueba, N.F. Dzhaniybekov e E. Banks, *Macromol.* 14, 17 (1981).
176. N. Sabbatini, S. Dellonte, M. Ciano, A. Bonazzi e V. Balzani, *Chem. Phys. Lett.* 107, 212 (1984).
177. J. Hölsa, T. Leskelä e M. Leskelä, *Inorg. Chem.* 24, 1539 (1985).
178. G. Blasse, M. Buys e N. Sabbatini, *Chem. Phys. Lett.* 124, 538 (1986).
179. G. Blasse, G.J. Dirksen, D. Van Der Voort, N. Sabbatini, S. Perathoner, J.-M. Lehn e B. Alpha, *Chem. Phys. Lett.* 146, 347 (1988); *J. Phys. Chem.* 92, 2419 (1988).
180. J.M. Garcia, W.A. Sibley, C.A. Hunt e J.M. Spaeth, *J. Lumin.* 42, 35 (1988).
181. M.F. Hazenkamp, G. Blasse, N. Sabbatini e R. Ungaro *Inorg. Chem. Acta* 172, 93 (1990).
182. M.F. Hazenkamp, G. Blasse e N. Sabbatini, *J. Phys. Chem.* 95, 783 (1991).
183. J.C. Barnes e H. Pincott, *J. Chem. Soc. A*, 842 (1966).
184. J.L. Ryan e C.K. Jørgensen, *J. Phys. Chem.* 70, 2845 (1966).
185. S.P. Sinha e E. Butter, *Mol. Phys.* 16, 285 (1969).
186. P. Porcher e P. Caro, *J. Lumin.* 22, 207 (1980).
187. F. Fermi, L. Tellini, G. Ingletto, A. Vinattieri e M. Bettinelli, *Inorg. Chem. Acta* 150, 141 (1988).
188. G. Vicentini, comunicação particular (1992).
189. R.M. MacFarlane e R.M. Shelby, em *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, editado por A.A. Kaplyanskii e R.M. MacFarlane (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1987), p.51.
190. B.G. Wybourne, em *Optical Properties of Ions in Crystals*, editado por H.M. Crosswhite e H.W. Moos (Interscience, New York, 1967), p. 35.
191. W.C. Nieuwpoort, G. Blasse e A. Bril, em *Optical Properties of Ions in Crystals*, editado por H.M. Crosswhite e H.W. Moos (Interscience, New York, 1967), p. 161.
192. O.L. Malta, *Mol. Phys.* 42, 65 (1981).
193. O.L. Malta, W.M. Azevedo, E.A. Gouveia e G.F. De Sá, *J. Lumin.* 26, 337 (1982).
194. G. Nishimura e T. Kushida, *Phys. Rev. B* 37, 9075 (1988).

195. G. Nishimura, M. Tanaka, A. Kurita e T. Kushida, *J. Lumin.* 48/49, 473 (1991).
196. M. Tanaka e T. Kushida, *Phys. Rev. B* 49, 5192 (1994).
197. M. Tanaka, G. Nishimura e T. Kushida, *Phys. Rev. B* 49, 16917 (1994).
198. W.C. Nieuwpoort e G. Blasse, *Solid St. Commun.* 4, 227 (1966).
199. M.C. Downer, D.K. Sardar e G.W. Burdick, *J. Chem. Phys.* 89, 1787 (1988); 91, 1511 (1989).
200. C. Brecher e L.A. Riseberg, *Phys. Rev. B* 13, 81 (1976).
201. M.J. Weber, J.A. Paisner, S.S. Sussman, W.M. Yen, L.A. Riseberg e C. Brecher, *J. Lumin.* 12/13, 729 (1976).
202. C. Brecher e L.A. Riseberg, *Phys. Rev. B* 22, 2607 (1980).
203. M.J. Weber, em *Laser Spectroscopy of Solids*, editado por W.M. Yen e P.M. Selzer (Springer-Verlag, Berlin, 1981), p. 189.
204. M.J. Weber, *Bull. Am. Ceram. Soc.* 64, 1439 (1985).
205. J. Dexpert-Ghys, M. Faucher e P. Caro, *Phys. Rev. B* 23, 607 (1981).
206. J. Hölsa e M. Leskelä, *Mol. Phys.* 54, 657 (1985).
207. C.K. Jörgensen e B.R. Judd, *Mol. Phys.* 8, 281 (1964).
208. B.R. Judd, *J. Chem. Phys.* 44, 839 (1966).
209. G. Blasse, A. Bril e W.C. Nieuwpoort *J. Phys. Chem. Solids* 27, 1757 (1966).
210. G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.* 20, 573 (1973).
211. S.F. Mason, R.D. Peacock e B. Stewart, *Mol. Phys.* 30, 1829 (1975).
212. R.D. Peacock, *Mol. Phys.* 33, 1239 (1977).
213. B.R. Judd, *J. Chem. Phys.* 70, 4830 (1979).
214. S.F. Mason, *Acc. Chem. Res.* 12, 55 (1979).
215. D.H. Dieke e H.M. Crosswhite, *Appl. Opt.* 2, 675 (1963).
216. H.M. Crosswhite, em *Spectroscopie des Éléments de Transition et des Éléments Lourds dans les Solides* (Éditions du CNRS, 1977).
217. B.R. Judd e R. Loudon, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 251, 127 (1959).
218. B.R. Judd, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 251, 134 (1959).

219. B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* 32, 3 (1960).
220. K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 43, 847 (1965).
221. W. F. Krupke, *Phys. Rev.* 145, 325 (1966).
222. P. Caro, D.-R. Svoronos, E. Antic e M. Quarton, *J. Chem. Phys.* 66, 5284 (1977).
223. P. Caro, J. Derouet, L. Beaury e E. Soulie, *J. Chem. Phys.* 70, 2542 (1979).
224. L. Santos, *Tese de Doutorado*, Universidade de Aveiro (1992).
225. A.K. Jonscher e A. de Polignac, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 17, 6493 (1984).
226. F. Auzel, em *Radiationless Processes*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1980), p. 213.
227. L.A. Riseberg, em *Radiationless Processes*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1980), p. 369.
228. R. Reisfeld, em *Radiationless Processes*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1980), p. 489.
229. G. Blasse, *Struct. Bonding (Berlin)* 26, 43 (1976).
230. W.R. Dawson, J.L. Kropp e M.W. Windsor, *J. Chem. Phys.* 45, 2410 (1966).
231. W.H. Fonger e C.W. Struck, *J. Chem. Phys.* 52, 6364 (1970).
232. C.W. Struck e W.H. Fonger, *Phys. Rev. B* 4, 22 (1971).
233. C. Hsu e R.C. Powell, *J. Lumin.* 10, 273 (1975).
234. C.W. Struck e W.H. Fonger, *J. Chem. Phys.* 64, 1784 (1976).
235. G.E. Venikouas e R.C. Powell, *J. Lumin.* 16, 29 (1978).
236. G. Blasse, em *Radiationless Processes*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1980), p. 287.
237. G. Blasse e N. Sabbatini, *Materials Chem. and Phys.* 16, 237 (1987).
238. N. Sabbatini, M. Guardigli, A. Mecati, V. Balzani, R. Ungaro, E. Ghidini, A. Casnati e A. Pochini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 878 (1990).
239. L. Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J.-M. Lehn e C. Roth, *Chem. Phys. Lett.* 180, 45 (1991).
240. L. Prodi, M. Maestri, R. Ziessel e V. Balzani, *Inorg. Chem.* 30, 3798 (1991).
241. B. Canny e D. Curie, em *Advances in Nonradiative Processes in Solids*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1991), p. 1.

242. C.W. Struck e W.H. Fonger, em *Advances in Nonradiative Processes in Solids*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1991), p. 63.
243. G. Blasse, em *Advances in Nonradiative Processes in Solids*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1991), p. 287.
244. J.-M. Lehn e P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6700 (1972).
245. N. Sabbatini, S. Perathoner, V. Balzani, B. Alpha e J.-M. Lehn, em *Supramolecular Photochemistry*, editado por V. Balzani (Reidel, Dordrecht, 1987), p. 187.
246. J.-M. Lehn, em *Supramolecular Photochemistry*, editado por V. Balzani (Reidel, Dordrecht, 1987), p. 29.
247. V. Balzani e F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, (Ellis Horwood, Chichester, 1991).
248. G.F. Imbusch, em *Advances in Nonradiative Processes in Solids*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1991), p. 261.
249. M.F. Hazenkamp e G. Blasse, *Chem. Mater.* 2, 105 (1990).
250. A.Z. Von Hippel, *Zeitschrift für Phys.* 101, 680 (1936).
251. F. Seitz, *Trans. Faraday Soc.* 35, 74 (1939).
252. N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 167, 384 (1938).
253. N.F. Mott, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, (Clarendon Press, Oxford, 1940).
254. D. Curie, em *Optical Properties of Ions in Solids*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1975), p. 71.
255. G.F. Imbusch, em *Luminescence Spectroscopy*, editado por M. Lumb (Academic Press, New York, 1978), cap. 1.
256. F. Williams, D.E. Berry e J.E. Bernard, em *Radiationless Processes*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1980), p. 1.
257. B. DiBartolo, em *Radiationless Processes*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1980), p. 39.
258. C.J. Donnelly e G.F. Imbusch, em *Advances in Nonradiative Processes in Solids*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1991), p. 175.
259. K. Freed e J. Jortner *J. Chem. Phys.* 52, 6272 (1970).
260. W.H. Fonger e C.W. Struck, em *Radiationless Processes*, editado por B. DiBartolo (Plenum Press, New York, 1980), p. 475.
261. C. Brecher, L.A. Riseberg e M.J. Weber, *Phys. Rev. B* 18, 5799 (1978).

262. R.E. Trees, *Phys. Rev.* 83, 756 (1951); 85, 382 (1952).
263. B.R. Judd, *Phys. Rev.* 141, 4 (1966).
264. B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* 48, 2596 (1968).
265. J.C. Morrison, P.R. Fields e W.T. Carnall, *Phys. Rev. B* 2, 3526 (1970).
266. B.R. Judd, H.M. Crosswhite e H. Crosswhite, *Phys. Rev.* 169, 130 (1968).
267. D.R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structures* (John Wiley & Sons, New York, 1957).
268. J.C. Slater, *The Quantum Theory of Atomic Structure*, Vol. I e II (McGraw-Hill Book Company, New York, 1960).
269. J.S. Griffiths, *Theory of Transition-Metal Ions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1961).
270. B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* 36, 2295 (1962).
271. G. Racah, *Phys. Rev.* 61, 186 (1941).
272. G. Racah, *Phys. Rev.* 62, 438 (1942).
273. G. Racah, *Phys. Rev.* 63, 367 (1943).
274. G. Racah, *Phys. Rev.* 76, 1352 (1949).
275. B.R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1963).
276. A.R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, New Jersey, 1957).
277. M.E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum* (Wiley, New York, 1957).
278. U. Fano e G. Racah, *Irreducible Tensorial Sets* (Academic Press, New York, 1959).
279. B.R. Judd e I. Lindgren, *Phys. Rev.* 122, 1802 (1961).
280. I. Lindgren e J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory* (Springer-Verlag, New York, 1985).
281. E. Butkov, *Física Matemática* (Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 1988), p. 346-347.
282. C.W. Nielson e G.F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for p^N , d^N , f^N Configurations* (M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1964).
283. W.A. Runciman e B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* 29, 1149 (1959).

284. K. Rajnak, *J. Opt. Soc. Am.* 55, 126 (1965).
285. P.K. MacKeown e D.J. Newman, *Computational Techniques in Physics* (Adam Hilger, Bristol, 1987).
286. P.H.M. Uylings, A.J.J. Raassen e J.F. Wyart, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 17, 4103 (1984).
287. A.V. Loginov, *Opt. i Spektrosk.* 76, 3 (1994).
288. N.C. Chang, J.B. Gruber, R.P. Leavitt e C.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* 76, 3877 (1982).
289. R.P. Leavitt, J.B. Gruber, N.C. Chang e C.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* 76, 4775 (1982).
290. B.R. Judd, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 228, 120 (1955).
291. G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 38, 2171 (1963).
292. H.H. Caspers e H.E. Rast, *J. Chem. Phys.* 47, 11 (1967).
293. M.H. Crozier e W.A. Runciman, *J. Chem. Phys.* 35, 1392 (1961).
294. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky e W.T. Vetterling, *Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, New York, 1988), p. 335-349.
295. C.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* 72, 1001 (1980).
296. C.A. Morrison, *Angular Momentum Theory Applied to Interactions in Solids*, Lectures Notes in Chemistry, Vol. 47 (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
297. C.K. Jørgensen, *J. Inor. Nucl. Chem.* 8, 143 (1958).
298. C.K. Jørgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules* (Academic Press, New York, 1962).
299. R. Reisfeld e C.K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare-Earths* (Springer-Verlag, Berlin, 1988), cap. 3.
300. C.A. Morrison, D.R. Mason e C. Kikuchi, *Phys. Lett.* A24, 607 (1967).
301. D.J. Newman, *J. Phys. Chem. Solids* 34, 541 (1973).
302. P. Caro, O. Beaury e E. Antic, *J. Phys. (Paris)* 37, 671 (1976).
303. B.R. Judd, *Phys. Rev. Lett.* 39, 242 (1977).
304. C.A. Morrison e R.P. Leavitt, *J. Chem. Phys.* 71, 2366 (1979).
305. A.J. Freeman e R.E. Watson, *Phys. Rev.* 127, 2058 (1962).

306. M.V. Eremin e A.A. Kornienko, *Opt. i Spektrosk.* 53, 79 (1982).
307. H.M. Crosswhite, G.H. Dieke e W.J. Carter, *J. Chem. Phys.* 43, 2047 (1965).
308. J. Sugar, *Phys. Rev. Lett.* 18, 731 (1965).
309. J.F. Kielkopf e H.M. Crosswhite, *J. Opt. Soc. Am.* 60, 347 (1970).
310. C.A. Morrison, *Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials* (Springer-Verlag, New York, 1992), p. 6.
311. D.J. Newman, *Adv. Phys.* 20, 197 (1971).
312. C.A. Morrison e R.P. Leavitt, *J. Chem. Phys.* 73, 749 (1980).
313. C.A. Morrison, R.P. Leavitt e D.E. Wortman, *J. Chem. Phys.* 73, 2580 (1980).
314. D.H. Dieke, H.M. Crosswhite e B. Dunn, *J. Opt. Soc. Am.* 51, 820 (1961).
315. M.I. Bradbury e D.J. Newman, *Chem. Phys. Lett.* 1, 44 (1967); *ibid.* 2, 495 (1968); *J. Phys. Chem. Solids* 32, 627 (1970).
316. C.K. Jørgensen, R. Pappalardo e H.H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.* 39, 1422 (1963).
317. M.T. Hutchings, *Solid State Phys.* 16, 227 (1964).
318. Ref. [220], para $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$ e $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}:\text{Er}^{3+}$; Ref. [296] para $\text{LaCl}_3:\text{Pr}^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} ; Ref. [152] para $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e Ref. [223], para $\text{A-Nd}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$.
319. H.H. Caspers, H.E. Rast e R.A. Buchanan, *J. Chem. Phys.* 43, 2124 (1965), para $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$.
320. H.E. Rast, J.L. Fry e H.H. Caspers, *J. Chem. Phys.* 46, 1460 (1967), para $\text{LaF}_3:\text{Sm}^{3+}$.
321. J. Hölsa e P. Porcher, *J. Chem. Phys.* 75, 2108 (1981); 76, 2790 (1982), para $\text{REOX}:\text{Eu}^{3+}$ (RE=Y,Gd,La; X=Cl,Br).
322. O.J. Sovers e T. Yoshioka, *J. Chem. Phys.* 51, 5330 (1969), para $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (RE=Lu,Y,Gd,La).
323. B. Morosin, *J. Chem. Phys.* 49, 3007 (1968), para LaCl_3 .
324. A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, H. Fuess e A.F. Wright, *Acta Crystallogr. B* 32, 94 (1976), para LaF_3 .
325. Ref. [44] pp. 47, para $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Ref. [223], para $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ e Ref. [174], para REOX (RE=La,Gd; X=Br,Cl).
326. M. Faucher e D. Garcia, *Phys. Rev. B* 26, 5451 (1982), para Y_2O_3 , YOBr e YOCl .

327. P. Porcher e P. Caro, *J. Less-Common Met.* 93, 151 (1983), para REOX (RE=La,Gd; X=Br,Cl).
328. D.J. Newman e G.E. Stedman, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 535 (1971), para RE₂O₂S (RE=Lu,Y,Gd).
329. B. Morosin e D.J. Newman, *Acta Crystallogr. B* 29, 2647 (1973), para La₂O₂S.
330. Ref. [92], para PEO₃NaI; Ref. [103], para PEO₄₋₂₀CaI₂ e PEO₄₋₃₀ZnI₂; Ref. [105], para PEO₈₋₃₀ZnI₂ e PEO₁₂₋₃₀ZnBr₂; Ref. [106], para PEO₆ZnX₂ (X=I,Br) e Ref. [111], para PEO₈NiBr₂.
331. M.C.F. Cunha, H.F. Brito, L.B. Zinner, A.B. Nascimento e G. Vicentini, *Coord. Chem. Rev.* 119, 1 (1992).
332. R.P. Leavitt, *J. Chem. Phys.* 77, 1661 (1982).
333. F. Auzel e O.L. Malta, *J. Phys. (Paris)* 44, 201 (1983).
334. Y.Y. Yeung e D.J. Newman, *J. Chem. Phys.* 82, 3747 (1985).
335. Y.Y. Yeung e R.P. Leavitt, *J. Chem. Phys.* 84, 4470 (1986).
336. P.R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1970), cap. 2.
337. N.A. Rahman, *A Course in Theoretical Statistics* (Charles Griffin & Company, London, 1978), cap. 6.
338. A.P. Sage e J.L. Melsa, *Introdução às Probabilidades e Processos Estocásticos* (Editora Portuguesa de Livros Técnicos e Científicos, Lisboa, 1983), cap. 4.
339. K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Sco. (London)* A 65, 209 (1952).
340. R.J. Elliot e K.W.H. Stevens, *Proc. Phys. Sco. (London)* A 218, 553 (1953).
341. J.L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, Natl. Bur. Std. (U.S.) Monograf 19 (National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1961).
342. B.R. Judd, *J. Lumin.* 18/19, 604 (1979).
343. O.L. Malta, *Mol. Phys.* 38, 1347 (1979).
344. B.R. Judd, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 13, 2695 (1980).
345. O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 87, 27 (1982); 88, 353 (1982).
346. M. Faucher e D. Garcia, *J. Less-Common Met.* 93, 31 (1983).
347. P. George e D.S. McClure, *Progr. Inorg. Chem.* 1, 381 (1959).

348. C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1962).
349. M. Albin e W.D-W. Horrocks Jr., *Inorg. Chem.* 24, 895 (1985).
350. M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis e R.K. Wooten, *The 3-j and 6-j Symbols* (M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1959).
351. C. Brecher, *J. Chem. Phys.* 61, 2297 (1974).
352. A. Meijerink e G. Blasse, *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 3620 (1990).
353. M. Faucher e P. Caro, *J. Chem. Phys.* 63, 446 (1975).
354. G. Huber, W. Lenth, J. Lieberts e F. Lutz, *J. Lumin.* 16, 353 (1978).
355. H.H. Jaffé e M. Orchin, *Symmetry in Chemistry* (John Wiley & Sons, New York, 1967), p. 46-47.
356. M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1964), p. 53.
357. A. Nussbaum, *Teoría de Grupos Aplicada Para Químicos, Físicos e Ingenieros* (Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1974), cap. 1.
358. A.A. Kaplyanskii, *Opt. i Spektroskopiya* 16, 602 (1964); 16, 1031 (1964).
359. U.V. Kumar, D.R. Rao e P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.* 66, 2019 (1977).
360. M.M. Nafi, D.J. Simkin e R. Moncorge, *J. Lumin.* 54, 249 (1992).
361. J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, *Phys. Rev. B* 20, 10 (1979).
362. B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* 35, 334 (1961).
363. B.R. Judd, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 250, 562 (1959).
364. B.R. Judd, *J. Mat. Phys.* 3, 557 (1962)
365. A.G. McLellan, *Proc. Phys. Soc. (London)* 76, 419 (1960).