Universidade Federal de Sergipe
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Física - Núcleo de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

Estudo sistemático de parâmetros de campo cristalino em complexos de íons Eu^{3+}

Por

Yuri Álisson Rodrigues de Oliveira

Julho de 2012
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos"
São Cristóvão – SE –Brasil

Universidade Federal de Sergipe
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Física - Núcleo de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

Estudo sistemático de parâmetros de campo cristalino em complexos de íons Eu^{3+}

Yuri Álisson Rodrigues de Oliveira

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito para a obtenção do título de mestre em Física

Professor orientador: Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos

São Cristóvão
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa- POSGRAP
Núcleo de Pós-Graduação em Física - NPGFI
Cidade Universitária "José Aloisio de Campos"
49.100-000 - São Cristovão - SE - Brasil

Ata da sessão pública de defesa da Dissertação de Mestrado do aluno Yuri Álisson Rodrigues de Oliveira, candidato ao título de mestre em Física na área de concentração em Física da Matéria Condensada.

Ao décimo nono dia do mês de julho do ano de dois mil e doze, às nove horas, na sala vinte e dois do departamento de física da Universidade Federal de Sergipe, reuniram-se os membros da banca examinadora constituída para examinar o candidato Yuri Álisson Rodrigues de Oliveira. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores Marcos Antônio Couto dos Santos, presidente da banca, Francisco Assis Gois de Almeida e Óscar Manoel Loureiro Malta. Dando início aos trabalhos, o professor Marcos Antônio Couto dos Santos comunicou aos presentes a finalidade da reunião, passando em seguida a palavra ao candidato. Este, então, expôs oralmente o trabalho da dissertação intitulado ***"Estudo sistemático de parâmetros de campo cristalino em complexos contendo íons*** Eu^{3+}***"***. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela banca examinadora, que emitiu as seguintes notas e conceitos: professor Marcos Antônio Couto dos Santos, nota (10,0) conceito A, professor Francisco Assis Gois de Almeida, nota (9,5) conceito A , professor Oscar Manoel Loureiro Malta, nota (9,5) conceito A . Foi deste modo emitido o seguinte parecer: "com média final 9,7 conceito A , a dissertação foi declarada APROVADA COM LOUVOR". Assim sendo, deve a Universidade Federal de Sergipe expedir o respectivo diploma de Mestre em Física, na forma da lei, e para constar foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora. Cidade Universitária "Professor José Aloísio de Campos", 19 de julho de 2012.

Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos
(Presidente – DFI – UFS)

Prof. Dr. Francisco Assis Gois de Almeida
(DFI-UFS)

Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta
(DQF-UFPE).

Dedico este trabalho à
minha mãe Vanda e
minha avó Maria

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe Vanda por ter me proporcionado o privilégio de uma educação digna e a oportunidade de seguir adiante dos estudos, sempre me apoiando e contribuindo positivamente para o meu desenvolvimento como cidadão e como pesquisador.

Gostaria de agradecer também à minha querida avó Maria, aos meus tios e tias Renato, Rivaldo e Vandete, pelo apoio e carinho a mim cedidos. Aos meus primos e demais parentes. Ao meu padrinho Eduardo e a minha madrinha Marcli.

Agradeço imensamente ao meu orientador Marcos (careca) Couto, pelos ensinamentos compartilhados e pela oportunidade a mim cedida. Como também aos meus colegas de pesquisa Adelmo e Heveson que me ajudaram bastante nesta difícil jornada.

Agradeço de coração a minha querida namora Ylla, pela paciência, pelos momentos de paz e também pela fé a mim atribuída.

Aos meus amigos Yklys, Héstia, Giordano, Adelino, Thiago Peixoto, Raphael Aquino, Michely, Adriano, Igor, Lavínia, Marcela, Augusto, Guilherme, dentre muitos outros que não pude citar aqui, os quais tive a nobre oportunidade de conhecer e compartilhar enormes e longos momentos de alegria e aprendizado.

Não posso também esquecer os professores, mestres e doutores que contribuíram diretamente para a minha formação acadêmica, iniciando pelos professores do ensino fundamental até o médio, na época do Colégio Purificação, a minha segunda casa, e passando pelos professores doutores que tive a oportunidade de conhecer na universidade, Eliana Midori, Kalasas, Vasco Domingues, Mário Ernesto, Osmar, Mário Everaldo, Nelson, Fernando Miguel, Marcelo Macedo, Cláudio Macedo, dentre muitos outros.

Agradeço aos demais não aqui citados bem como os integrantes da minha banca, Oscar Malta e Francisco de Assis.

Muito Obrigado a todos vocês!

Sumário

Resumo ix
Abstract x
Lista de Tabelas xi
Lista de figuras xiii
1 Introdução 1
1.1 Terras Raras 2
1.2 Lantanídeos 4
1.3 Campo central 6
1.4 Parâmetros de campo cristalino 7
1.5 Parâmetro de força do campo cristalino 10
1.6 Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ 12
1.7 Simetria 13
1.7.1 Elementos e operações de simetria 13
1.7.2 Grupos de simetria 14
1.7.3 Simetria e parâmetros de campo cristalino 15
2 Objetivos 17
2.1.1 Objetivos gerais 17
2.1.2 Objetivos específicos 17
3 Modelos e método 18
3.1 Modelo eletrostático de cargas pontuais 18
3.2 Modelo de recobrimento simples 19
3.3 Método dos vizinhos equivalentes 20
3.4 Metodologia utilizada 21
4 Resultados e discussão 22
4.1 Considerações iniciais 22
4.2 Compostos contendo Európio 22
4.2.1 Eu:4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(naftaleno-2-il)pentano-1,3 {$Eu(PFNP)_3$.bpy) – [comp.1] } 22
4.2.2 Eu:Tris(2-aminoetil)amina-1,2-Hidroxipiridinonas {Eu(TREN-1,2-HOPO)$(H_2O)_2$ – [comp.2]} 25
4.2.3 Malonato contendo lantanídeo {$Eu(mal)_3(H_2O)_6$ – [comp.3]} 28

4.2.4 Eu:(dipivaloilmetanato)$_3$ 1,10-fenantrolina {Eu(DPM)$_3$*o*-phen – [comp.4]} 33

4.2.5 Complexos Tetraquis(naftoiltrifluoroacetonato)lantanato(III) (Ln = Eu, Gd) contendo os cátions 1-butil-3-metilimidazolio, $[C_4mim]^+$; tetrabutilammonio, $[NBu_4]^+$ {C_4min[Eu(NTA)$_4$] – [comp.5]; NBu_4[Eu(NTA)$_4$] – [comp.6]} 36

4.2.6 Benzoilacetonato ou Benzoiltrifluoroacetonato, com água, 2,2'-bipiridina, ou 1,10-fenantrolina. {Eu(bfta)$_3$phen – [comp.7], Eu(btfa)$_3$bipy – [comp.8], Eu(bzac)$_3$bipy – [comp.9]} 42

4.2.7 Eu:3,3′-Biisoquinolina-2,2′-dioxido {(Eu(biqO_2)2_2)$(CF_3SO_3)_3$ · $CH_3CN{\cdot}H_2O$ – [comp.10]} 48

4.2.8 Eu:Aril-Bridged(ponte)-1-Hidroxipiridina-2-1 {(o-Phen-1,2-HOPO)$_2$ – [comp.11]} 52

4.2.9 Eu:4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-(2-naftil)hexano-1,3-diano-1,10-fenantrolina {Ln(HFNH)$_3$phen – [comp.12}} 54

4.2.10 Tiofeno baseado em complexos β-Diquetonatos de Európio {Eu(Br-TTA)$_3$Phen – [comp.13], Eu(DTKT)$_3$Phen – [comp.14], Eu(TTA)$_3$Phen – [comp.15]} 60

4.2.11 Eu: Sódio tetraquis(2-piridinacarboxilato) { $Na[Eu(C_6H_4NO_2)_4]\cdot 2H_2O$ – [comp.16]} 67

4.2.12 Eu:2-isovaleril-1,3-indandionato {Eu(ISOVIND)$_3$(H_2O)(EtOH) – [comp.17]} 71

4.3 Análise dos parâmetros de campo cristalino 75

4.4 Estudo sistemático 76

4.4.1 Estudo geral 77

4.4.2 Sítios tipo I 82

4.4.3 Sítios tipo II 85

5 Conclusão 88

6 Perspectivas 90

7 Bibliografia 91

Apêndice 1. Demonstração do teorema da adição 97

Apêndice 2. Demonstração da equação do **ΔE** 104

Apêndice 3. Demonstração das equações que determinam a posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ 107

Anexo 1. Diagrama de energia para os íons Ln^{3+} [57, 58, 24] 113

Anexo 2. Polinômios de Legendre [59] 114

Anexo 3. Harmônicos esféricos [59] 115

Anexo 4. Tabela Prather para os coeficientes dos parâmetros de campo cristalino para várias simetrias [37] 117

Anexo 6. Espectros de emissão para todos os compostos..... 119

Resumo

Neste trabalho foram utilizados e comparados dois modelos e um método, a fim de estipular a melhor maneira de descrever as propriedades espectroscópicas dos complexos contendo íons Ln^{3+}, a saber, o modelo eletrostático de cargas pontuais (PCEM), o modelo de recobrimento simples (SOM) e o método dos vizinhos equivalentes (MENN). Foram previstos parâmetros de campo cristalino, fatores de carga, desdobramento do nível de energia $^7F_1$ do európio trivalente, posição dos subníveis de energia para o nível $^7F_1$ e dependência entre os fatores de carga e a distância média íon central – primeiro vizinho para dezessete complexos, dois deles com mais de um sítio de simetria do íon luminescente. Assim, foi possível desenvolver um estudo sistemático, avaliando e quantificando previsões e comparando com os dados experimentais disponíveis. Em particular, todo o estudo desenvolvido mostra que ainda há deficiência na previsão dos parâmetros de campo cristalino com $k > 2$ que deveriam apresentar pequena magnitude, e que as previsões mais satisfatórias foram obtidas com o MENN, considerando a carga de ligação mais próxima do íon central que do seu primeiro vizinho.

Abstract

In this work it has been utilised and compared two models and one method, namely, the point charge electrostatic model (PCEM), the simple overlap model (SOM) and the method of equivalent nearest neighbours (MENN), attempting to provide a satisfactory way of describing some spectroscopic properties of complexes containing Ln^{3+} ions. Crystal field parameters, charge factors, $^7F_1$ energy level splitting of trivalent europium and sublevel positions and charge factor versus average distance Ln–NN dependence for seventeen Eu^{3+} complexes, two among them with more than one luminescent site, were predicted. Like this, has possible developed a systematic study, availing and quantifying predictions and comparing with experimental data available. In particular, all develop study showed that there is still a major deficiency in the predictions of crystal field parameters with $k > 2$ which were show smaller magnitude, and that the prediction more satisfactory has been obtained with MENN, considering the binding charge Ln closest to than the NN.

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos átomos lantanídeos, do estado iônico mais estável 3+ e estados fundamentais dos íons 3+ [28, 29, 30]. 4
Tabela 2 - Grupos de simetria. 15
Tabela 3 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.1 [45]. 23
Tabela 4 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.1. 24
Tabela 5 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.2 [53]. 26
Tabela 6 - B^k_q ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.2. 27
Tabela 7 - Coordenadas esféricas para os PV dos dois sítios do comp.3 [54]. 29
Tabela 8 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o primeiro sítio do comp.3. 30
Tabela 9 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o segundo sítio do comp.3. 31
Tabela 10 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.4 [55]. 34
Tabela 11 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.4. 35
Tabela 12 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.5 e do comp.6 [56]. 38
Tabela 13 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.5. 39
Tabela 14 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.6. 40
Tabela 15 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.7, comp.8 e comp.9 [57]. 43
Tabela 16 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.7. 44
Tabela 17 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.8. 45
Tabela 18 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.9. 46
Tabela 19 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.10 [58]. 49
Tabela 20 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.10. 50
Tabela 21 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.11 [59]. 52
Tabela 22 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.11. 53
Tabela 23 - Coordenadas esféricas para os PV dos dois sítios do comp.12 [60]. 56
Tabela 24 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o primeiro sítio do comp.12. 57
Tabela 25 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o segundo sítio do comp.12. 58
Tabela 26 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.13, comp.14 e comp.15 [61]. . 61

Tabela 27 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.13. 62
Tabela 28 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.14. 63
Tabela 29 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.15. 64
Tabela 30 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.16h e comp.16m [62]. 68
Tabela 31 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.16h. 69
Tabela 32 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.16m. 70
Tabela 33 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.17 [63]. 72
Tabela 34 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.17. 73
Tabela 35 – B^k_q e razões Rkq para o comp.1 76
Tabela 36 – Coeficientes angular e linear para o gráfico g vs R, fatores de carga e somatórios mínimos e máximos para todos os sítios estudados. 82
Tabela 37 - Coeficientes angular e linear para o gráfico g vs R, fatores de carga e somatórios mínimos e máximos para compostos com simetria tipo I 85
Tabela 38 - Coeficientes angular e linear para o gráfico g vs R, fatores de carga e somatórios mínimos e máximos para compostos com simetria tipo II. 87

Lista de figuras

Figura 1 - Abundância relativa dos elementos na terra. TR em azul. [16] 3
Figura 2 - Produção mundial de óxidos de terras raras em kt [17]. 3
Figura 3 – Íons Ln^{3+} e suas respectivas cores emitidas. 5
Figura 4 - Probabilidade radial do íon Gd^{+} [19]. 5
Figura 5 - Representação esquemática do processo de efeito antena [22]. 6
Figura 6 - Ilustração do PCEM. 18
Figura 7 - Ilustração do SOM. 19
Figura 8 - Ilustração para o cálculo de β. 20
Figura 9 - Principal eixo de simetria para o comp.1 [35]. 23
Figura 10 - Equivalência de cargas para o comp.1 [35]. 23
Figura 11 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.1. 25
Figura 12 - Posição dos subníveis de energia do $^{7}F_{1}$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.1. 25
Figura 13 - Principal eixo de simetria para o comp.2 [44]. 26
Figura 14 - Equivalência de cargas para o comp.2 [44]. 26
Figura 15 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.2. 28
Figura 16 - Posição dos subníveis de energia do $^{7}F_{1}$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.2. 28
Figura 17 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o primeiro sítio do comp.3 [45]. 29
Figura 18 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o segundo sítio do comp.3 [45]. 29
Figura 19 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o primeiro sítio do comp.3. 33
Figura 20 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.3. 33
Figura 21 - Posição dos subníveis de energia do $^{7}F_{1}$ em relação ao baricentro do ΔE para o primeiro sítio do comp.3. 33
Figura 22 - Posição dos subníveis de energia do $^{7}F_{1}$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.3. 33
Figura 23 - Principal eixo de simetria para o comp.4 [46]. 34
Figura 24 - Equivalência de cargas para o comp.4 [46]. 34
Figura 25 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.4. 36
Figura 26 - Posição dos subníveis de energia do $^{7}F_{1}$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.4. 36
Figura 27 - Principal eixo de simetria para o comp.5 [47]. 37
Figura 28 - Equivalência de cargas para o comp.5 [47]. 37
Figura 29 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o comp.6 [47]. 37

Figura 30 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.5. 41
Figura 31 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.6. 41
Figura 32 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.5. 41
Figura 33 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.6. 41
Figura 34 - Principal eixo de simetria para o comp.7 [48]. 42
Figura 35 - Equivalência de cargas para o comp.7 [48]. 42
Figura 36 - Principal eixo de simetria para o comp.8 [48]. 42
Figura 37 - Equivalência de cargas para o comp.8 [48]. 42
Figura 38 - Principal eixo de simetria para o comp.9 [48]. 43
Figura 39 - Equivalência de cargas para o comp.9 [48]. 43
Figura 40 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.7. 47
Figura 41 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.8. 47
Figura 42 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (preto) e β- (vermelho), para o segundo sítio do comp.9. 48
Figura 43 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.7. 48
Figura 44 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.8. 48
Figura 45 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.9. 48
Figura 46 – Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o segundo sítio do comp.10 [49]. 49
Figura 47 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.10. 51
Figura 48 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.10. 51
Figura 49 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o comp.11 [50]. 52
Figura 50 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.11. 54
Figura 51 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.11. 54
Figura 52 - Principal eixo de simetria para o primeiro sítio do comp.12 [51]. 55
Figura 53 - Equivalência de cargas para o primeiro sítio do comp.12 [51]. 55
Figura 54 - Principal eixo de simetria para o segundo sítio do comp.12 [51]. 55
Figura 55 - Equivalência de cargas para o primeiro sítio do comp.12 [51]. 55
Figura 56 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o primeiro sítio do comp.12. 59

Figura 57 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.12. 59
Figura 58 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o primeiro sítio do comp.12. 59
Figura 59 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.12. 59
Figura 60 - Principal eixo de simetria para o comp.13 [52]. 60
Figura 61 - Equivalência de cargas para o comp.13 [52]. 60
Figura 62 - Principal eixo de simetria para o comp.14 [52]. 61
Figura 63 - Equivalência de cargas para o comp.14 [52]. 61
Figura 64 - Principal eixo de simetria para o comp.15 [52]. 61
Figura 65 - Equivalência de cargas para o comp.15 [52]. 61
Figura 66 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.13. 66
Figura 67 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.14. 66
Figura 68 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.15. 66
Figura 69 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.13. 66
Figura 70 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.14. 66
Figura 71 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.15. 66
Figura 72 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o comp.16h [53]. 67
Figura 73 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o comp.16m [53]. 67
Figura 74 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.16h. 71
Figura 75 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.16m. 71
Figura 76 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.16h. 71
Figura 77 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.16m. 71
Figura 78 - Principal eixo de simetria para o comp.17 [54]. 72
Figura 79 - Equivalência de cargas para o comp.17 [54]. 72
Figura 80 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.17. 74
Figura 81 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.17. 74
Figura 82 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β+, para todos os compostos.. 79
Figura 83 - Dependência entre gN e R, utilizando SOM β+, para todos os compostos.. 79
Figura 84 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β-, para todos os compostos. . 79
Figura 85 - Dependência entre gN e R, utilizando SOM β-, para todos os compostos. . 79

Figura 86 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β+, para os compostos que apresentaram dependência positiva. 81
Figura 87 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β+, para os compostos que apresentaram dependência positiva. 81
Figura 88 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β-, para os compostos que apresentaram dependência positiva. 81
Figura 89 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β-, para os compostos que apresentaram dependência positiva. 81
Figura 90 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β+, para os compostos que apresentaram dependência negativa. 81
Figura 91 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β+, para os compostos que apresentaram dependência negativa. 81
Figura 92 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β-, para os compostos que apresentaram dependência negativa. 82
Figura 93 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β-, para os compostos que apresentaram dependência negativa. 82
Figura 94 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β+, simetria tipo I. 83
Figura 95 - Dependência entre gN e R, utilizando SOM β+, simetria tipo I. 83
Figura 96 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β-, simetria tipo I. 83
Figura 97 - Dependência entre gN e R, utilizando SOM β-, simetria tipo I. 83
Figura 98 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β+, simetria tipo I. 84
Figura 99 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β+, simetria tipo I. 84
Figura 100 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β-, simetria tipo I. 85
Figura 101 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β-, simetria tipo I. 85
Figura 102 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β+, simetria tipo II. 86
Figura 103 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β-, simetria tipo II. 86
Figura 104 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β+, simetria tipo II. 87
Figura 105 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β-, simetria tipo II. 87
Figura 106 - Representação dos vetores r e r'. 97
Figura 107 - Possíveis maneiras para a quebra de degenerescência do $^{7}F_{1}$. 112
Figura 108 - Emissão do comp.1 [35]. 119
Figura 109 - Emissão do comp.2 [44]. 119
Figura 110 - Emissão do comp.3 [60]. 120
Figura 111 - Emissão do comp.4 [46]. 120
Figura 112 - Emissão do comp.5 [47]. 121
Figura 113 - Emissão do comp.6 [47]. 121
Figura 114 - Emissão do comp.7 [56]. 122
Figura 115 - Emissão do comp.8 [61]. 122
Figura 116 - Emissão do comp.9 [62]. 123
Figura 117 - Emissão do comp.10 [49]. 123
Figura 118 - Emissão do comp.11 [50]. 124
Figura 119 - Emissão do comp.12 [63]. 124
Figura 120 - Emissão do comp.13 [52]. 125
Figura 121 - Emissão do comp.14 [52]. 125

Figura 122 - Emissão do comp.15 [52]. 126
Figura 123 – Emissão do comp.16 [53]. 126
Figura 124 - Emissão do comp.17 [54]. 127

Capítulo 1

“Justos, escutai-me! Não podeis condenar este homem, este macaco ou este papagaio, por ter dito que a Lua é um mundo do qual veio; pois, se ele é um homem, mesmo que não tivesse vindo da Lua, visto que todo homem é livre, não é ele livre de imaginar o que quiser? Como! Podeis obriga-lo a ter apenas vossas idéias quiméricas? Podeis perfeitamente obrigá-lo a dizer, todavia ele não acreditará; pois, para acreditar em alguma coisa é preciso que se apresentem à sua imaginação certas possibilidades maiores ao sim do que ao não desse fato; assim, a menos que não lhe forneçais esta possibilidade, ou que ela não venha sozinha oferecer-se ao seu espírito, ele vos dirá que acredita, mas não acredita por tal razão.”

Cyrano de Bergerac – Viagem à Lua

1 Introdução

O estudo de complexos de íons terras raras (TR) assim como vidros e cristais contendo estes respectivos íons tem aumentado bastante nas últimas cinco décadas [1]. As várias aplicações para estes materiais e sua imensa importância econômica têm feito com que o interesse por estudos tanto teóricos quanto experimentais aumentassem a cada ano, desenvolvendo dessa maneira um papel extremamente importante no âmbito científico-econômico-industrial. Uma vez que havendo uma compreensão mais ampla a respeito da interação entre os íons Ln^{3+} e o ambiente químico que os envolve, torna-se mais acessível o desenvolvimento de novos materiais.

O desenvolvimento e aperfeiçoamento de modelos que determinem a coordenação geométrica, a posição e natureza dos ligantes no estado excitado, os parâmetros de intensidade para transições 4f-4f, os parâmetros de campo cristalino, o rendimento quântico [2] e demais fenômenos físicos que podem ser analisados a partir da interação entre o íon Lantanídeo e o ambiente químico, vem sendo adquirido de forma gradual, de maneira que atualmente já existem modelos que permitem estas previsões, dos quais podemos citar os modelos de Karayannis-Morison, de recobrimento angular, da superposição, de recobrimento simples, eletrostático de cargas pontuais [3, 4].

Embora não haja uma maneira totalmente exata de explicar e prever determinados fenômenos físico-químicos acima citados, o principal foco das pesquisas atuais está direcionado para a área experimental [5, 6], uma vez que a atual compreensão permite desenvolver os mais diversos e inovadores materiais. Todavia, para o desenvolvimento de novas tecnologias é necessário não apenas entender como, mas também o porquê de determinados fenômenos estarem sendo observados para uma determinada estrutura.

O estudo espectroscópico em materiais dopados com íons Ln^{3+} tem como base a teoria do campo ligante proposta por Bethe em 1929 [7] e desenvolvida por van Vleck, em 1932 [8], para explicar as propriedades dos íons de metais de transição em cristais. Entretanto, somente com o desenvolvimento da álgebra de Racah [9-12] foi que B.R. Judd e G.S. Ofelt, em 1962, desenvolveram um modelo teórico capaz de explicar as transições 4f-4f [9, 10].

Posteriormente foi desenvolvido o modelo eletrostático de cargas pontuais (PCEM – Point charge electrostatic model), o qual é baseado no preceito de que as ligações entre o íon central (IC) e seus primeiros vizinhos (PV) são puramente iônicas. Este

modelo faz uma aproximação dos íons a cargas elétricas pontuais, de maneira que suas previsões para o desdobramento do nível de energia $^7F_1$ do Eu^{3+} e os parâmetros de campo cristalino são qualitativamente bem aceitáveis, porém não são satisfatórios do ponto de vista quantitativo.

Como enfatizado anteriormente, o desenvolvimento tecnológico é o principal combustível para que estudos teóricos sejam elaborados, a fim de prever e descrever os resultados experimentais de maneira menos discrepante possível, como pode ser observado nos trabalhos elaborados por Einstein, Schronginger, Bohr, Heisenberg de uma maneira mais geral, e de uma maneira mais específica por, Kibler em 1970 [11], Auzel e Malta em 1982/83 [16- 18], Couto dos Santos em 2008/9 [12, 13].

Diante da incessante necessidade de aumentar a compreensão da natureza física dos fenômenos abordados neste tópico, foi realizado um estudo detalhado e sistematizado em complexos contendo íons Eu^{3+} a fim de verificar a aplicabilidade do modelo de recobrimento simples (SOM – Simple Overlap Model) [14] em conjunto com o método de vizinhos equivalentes (MENN – Method of Equivalent Nearest Neigbours) [12], MENN e SOM trabalhados juntos, comparando com as previsões feitas pelo PCEM e SOM de maneira individual.

1.1 Terras Raras

A descoberta das terras raras é um fato histórico um pouco conturbado e polêmico, uma vez que há certa dúvida em relação a quem foi a primeira pessoa a descobrir esses elementos. Acredita-se que o mineralogista suíço A. F. Cronstedt, em 1751, foi o primeiro cientista a descobrir um elemento das terras raras, o Cério, a partir da cerita. Entretanto, outras fontes apontam Carl Axel Arrhenius como primeiro a realizar tal façanha, através da descoberta de um mineral escuro “ytterbite” em 1787 na vila de Yterby localizada na Suécia [5, 15].

Entende-se por terras raras (TR) os elementos da tabela periódica que compõe a família dos lantanídeos, o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y). Atualmente essa denominação é considerada uma conotação histórica tendo em vista que este termo surgiu na época da descoberta destes elementos. Nesta época os lantanídeos eram sempre encontrados incorporados em minerais (terras) e a sua extração era realizada de uma forma muito trabalhosa e muito pouco rentável, fazendo com que a quantidade obtida fosse muito

pequena. Por esta razão surgiu à expectativa de que eram bastante raros na natureza e o surgimento do termo terras-raras foi inevitável.

Entretanto, com a dominação de novas técnicas de exploração e extração destes elementos, descobriu-se que os mesmos existem em grande abundância na natureza [21-25], conforme pode ser observado na figura 1 e na figura 2. A figura 1 ilustra a abundância relativa de todos os elementos terrestres, e conforme está disposto é possível ver que os TR não são os elementos menos abundantes no nosso planeta, sendo até mesmo mais abundantes que a Prata (Ag) e o Ouro (Au). A figura 2 ilustra a produção mundial de óxidos de TR em kt (kilotoneladas) deixando bem claro a hegemonia da china perante o resto do mundo, pois a mesma detém o posto de maior produtor mundial desses materiais pelos últimos trinta anos, consumindo quase a totalidade do que produz. Esse aumento acentuado na produção mundial deve-se principalmente ao crescente uso desses materiais para aplicação em novos dispositivos óptico-eletrônicos.

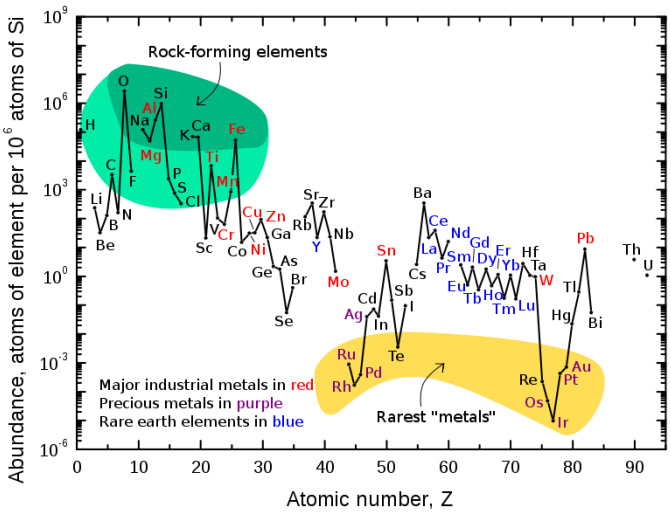


Figura 1 - Abundância relativa dos elementos na terra. TR em azul. **[16]**

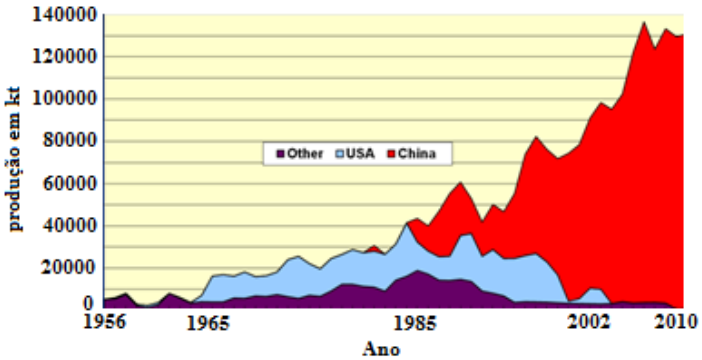


Figura 2 - Produção mundial de óxidos de terras raras em kt **[17]**.

1.2 Lantanídeos

A série dos lantanídeos é composta por quatorze átomos localizados no sexto período da tabela periódica, os quais possuem o orbital 4f gradualmente preenchido, tabela 1 [21, 28- 31], tabela 1.

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos átomos lantanídeos, do estado iônico mais estável 3+ e estados fundamentais dos íons 3+ **[18, 19, 20]**.

Elemento	Ln	Ln^{3+}	Estado fundamental Ln^{3+}
Lantânio (La)	$[Xe]\ 5d^16s^2$	[Xe]	
Cério (Ce)	$[Xe]\ 4f^15d^16s^2$	$[Xe]4f^1$	$^2F_{5/2}$
Praseodímio (Pr)	$[Xe]\ 4f^36s^2$	$[Xe]4f^2$	$^3H_4$
Neodímio (Nd)	$[Xe]\ 4f^46s^2$	$[Xe]4f^3$	$^4I_{9/2}$
Promécio (Pm)	$[Xe]\ 4f^56s^2$	$[Xe]4f^4$	$^5I_4$
Samário (Sm)	$[Xe]\ 4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$	$^6H_{5/2}$
Európio (Eu)	$[Xe]\ 4f^76s^2$	$[Xe]4f^6$	$^7F_0$
Gadolínio (Gd)	$[Xe]\ 4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^7$	$^8S_{7/2}$
Térbio (Tb)	$[Xe]\ 4f^96s^2$	$[Xe]4f^8$	$^7F_6$
Disprósio (Dy)	$[Xe]\ 4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^9$	$^6F_{15/2}$
Holmio (Ho)	$[Xe]\ 4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	$^5I_8$
Érbio (Er)	$[Xe]\ 4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
Túlio (Tm)	$[Xe]\ 4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	$^3H_6$
Itérbio (Yb)	$[Xe]\ 4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
Lutécio (Lu)	$[Xe]\ 4f^{14}5d^16s^2$	$[Xe]4f^{14}$	$^1S_0$

A faixa de emissão dos íons lantanídeos compreende uma vasta região, que abrange todo o espectro visível, e uma parte do espectro do infravermelho e do espectro ultravioleta [20]. Entretanto, cada íon possui a sua região específica de emissão, figura 3. O fato da camada 4f ser blindada eletronicamente pelas camadas mais externas 5s e 5p (figura 4), faz com que tanto os lantanídeos possuam características ópticas muito variadas e particulares como também faz com que as interações entre os íons

lantanídeos e o ambiente químico sejam muito fracas, resultando assim em linhas de transições ópticas muito finas, geralmente tratadas como monocromáticas [29, 31- 32].

Figura 3 – Íons Ln^{3+} e suas respectivas cores emitidas.

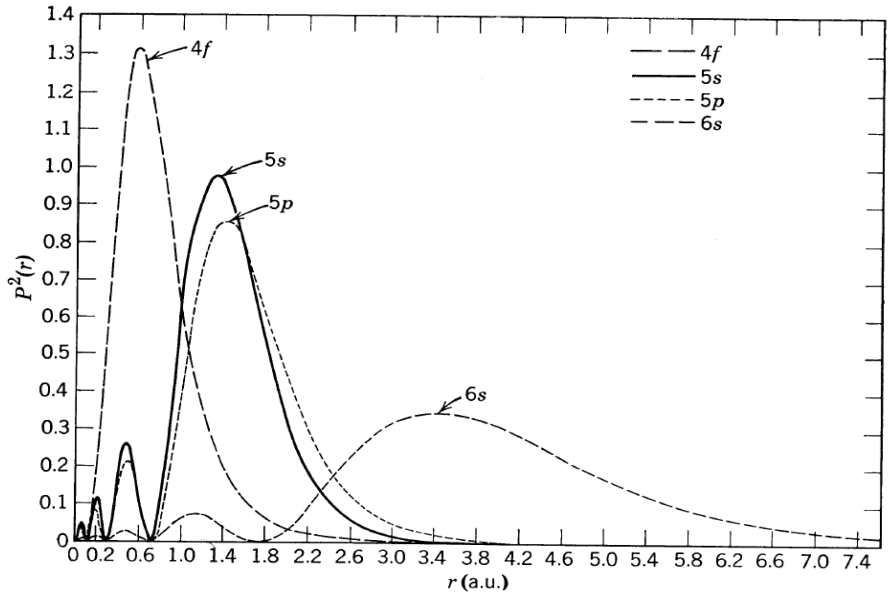


Figura 4 - Probabilidade radial do íon Gd^{+} **[19]**.

As transições ópticas para os íons lantanídeos além de serem proibidas pela regra de Laporte (transição f –f) possuem tempo de vida relativamente longos [5, 19]. Porém, sem a incorporação destes íons a complexos não há emissão, devido à simetria esférica dos íons, assim é necessária a incorporação em complexos para que através do efeito

antena, efeito no qual o ligante absorve a energia fornecida pelo o sistema e transmite ao íon emissor, ocorra a emissão por parte do mesmo [21, 22], figura 5.

Como abordado anteriormente, a incorporação destes íons em materiais orgânicos/inorgânicos/híbridos proporciona diversas utilidades e aplicações, das quais é possível citar: processos de catálise (Ce, La, Nd, Pr, Sm, Tb), hastes de controle em reatores nuclear (Dy, Eu, Gd), fabricação de fósforos (Er, Gd, Ho, Lu), mostradores luminosos de relógios (Pm), incorporação em vidros (Ce, Eu, La, Nd, Pr), ímãs permanentes (Sm, Nd), materiais luminescentes (Eu, Tb), lasers (Er, Nd, Ho, Pr, Tm), agentes de contraste (Gd), agente imunológicos (Eu), telecomunicações (Er, Gd), fabricação de filmes finos luminescentes, amplificadores ópticos poliméricos, diodos emissores de luz (OLED's), sensores luminescentes químicos, dentre outras aplicações [5, 15, 20, 23, 24].

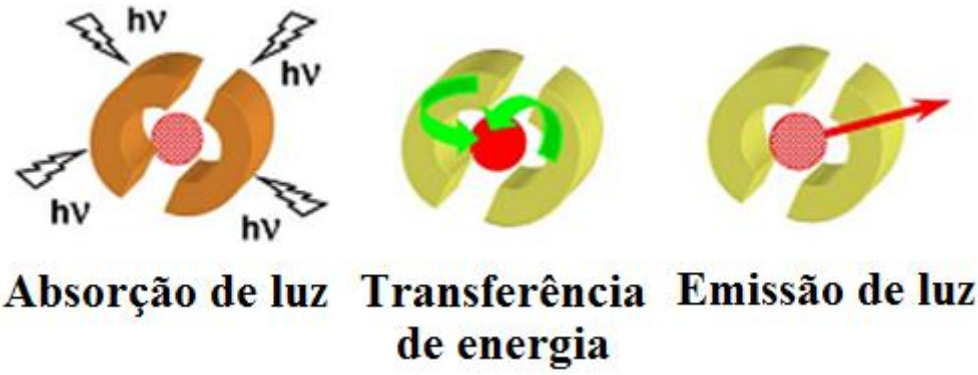


Figura 5 - Representação esquemática do processo de efeito antena [22].

1.3 Campo central

A aproximação do campo central é a primeira aproximação feita em estudos voltados às propriedades eletrônicas dos átomos e seus íons. Nesta aproximação é levado em consideração não somente o movimento independente, em relação ao campo do núcleo, para cada elétron, como também um campo central gerado pela simetria esférica de cada elétron. Dessa forma é possível determinar a classificação de estados atômicos. O fato de assumir que cada elétron se move de acordo com um potencial esférico permite que a equação de Schroedinger escrita para o campo central se diferencie da equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio somente pela

substituição da energia potencial coulombiana pela função da energia potencial do campo central [19, 25]. Assim o hamiltoniano do sistema é escrita como

$$H = H_0 + H_c + H_{SO}$$

H_0 é o hamiltoniano que representa a energia cinética e energia potencial para os N elétrons do íon, H_c representa a interação coulombiana de repulsão elétron-elétron e H_{SO} representa as interações spin-orbita.

1.4 Parâmetros de campo cristalino

O campo cristalino é uma perturbação causada ao íon lantanídeo central por todos os outros elétrons do sistema, quando inserido em um ambiente químico, de maneira que a simetria adquirida por este íon será imposta pelo meio em questão, dessa forma haverá uma quebra de degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ de acordo com a simetria [19, 26, 25, 27]. O Hamiltoniano do campo cristalino pode ser expresso, para o PCEM, como

$$H_{cc} = \sum_{i,j} \frac{g_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \qquad (1.4.1)$$

com g_ja valência do íon ligante, $\vec{R}_j$a posição do íon ligante e $\vec{r}_i$a posição dos elétrons 4f do íon central [26].

Uma vez que esta perturbação pode ser escrita através de um operador hamiltoniano, obtém-se um sistema composto pela energia do íon livre e a energia perturbativa do campo cristalino. De forma que considerando a perturbação sobre o íon central temos

$$\mathrm{H} = \mathrm{H_{IL}} + \mathrm{H_{CC}}. \qquad (1.4.2)$$

H_{IL} é a hamiltoniana referente ao íon ligante.

De acordo com o teorema da adição para harmônicos esféricos (apêndice 1), é possível reescrever a equação 1.4.1 em termos dos harmônicos esféricos

$$H_{cc} = \sum_{i,j} \sum_{k,q} g_j e^2 \left[\frac{4\pi}{2k+1}\right] \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} Y_q^{k*}(\Omega_j) Y_q^k(\Omega_i) \qquad (1.4.3)$$

sendo Ω_j e Ω_i os ângulos oriundos das posições espaciais dos elétrons do PV e IC respectivamente.

Assim, a equação (1.4.3) expressa o potencial do campo cristalino de maneira que é possível identificar tanto a parte radial quanto a parte angular tanto dos elétrons do PV quanto dos elétrons do IC. Uma vez que para elétrons de valência dos íons Ln^{3+} o momento angular está compreendido no intervalo $0 \leq l \leq 7$ e sabendo que na determinação dos níveis de energia para os elétrons $4f^N$ a energia é dada por

$$E = \langle nl | H_{CC} | n'l' \rangle$$

Como o potencial é função apenas dos elétrons do IC e os elétrons 4f possuem os mesmos números quânticos n e l eles podem ser considerados equivalentes. Desta maneira para $n = n' = 4$ e $l = l' = 3$ a equação fica

$$E = \langle 4f | H_{CC} | 4f \rangle \qquad (1.4.4)$$

uma vez separada em parte angular e parte radial a função de onda dos elétrons podem ser representadas por

$$|4f\rangle = |r_i\rangle |\Psi\rangle$$

sendo que $|r_i\rangle$ representa a parte radial do i-ésimo elétron e $|\Psi\rangle$ a parte angular, a qual representa a base do conjunto dos bons números quânticos [(l, m_l, s, m_s) ou (j, m_j), a depender do tipo de acoplamento escolhido] que melhor descrevem a função de onda angular para os elétrons 4f. Do ponto de vista fenomenológico a base utilizada nos cálculos dos parâmetros não tem importância devido ao fato que deseja-se obter o valor experimental e não como estes valores são produzidos.

Como dito anteriormente, as funções de onda dos elétrons são equivalentes, dessa forma a paridade do elemento de matriz, o qual é uma integral em todo espaço, será definida única e exclusivamente pela paridade do hamiltoniano do campo cristalino, de

forma que os elementos de matriz oriundos das componentes com paridade ímpar do H_{cc} serão nulos. A justificativa para a representação do potencial em termos dos harmônicos esféricos é que, por meio dos operadores tensoriais de Racah é possível separar a parte do potencial de campo cristalino que pertence ao íon central (IC) da parte do potencial de campo cristalino que pertence aos primeiros vizinhos (PV) além de representar a simetria esférica considerada. Assim

$$H_{cc} = \sum_{i,j} \sum_{k,q} \gamma_q^k(j) \cdot r_i^k \cdot C_q^k(i) \qquad (1.4.5)$$

entenda-se em (1.4.5) que os parâmetros

$$C_q^k(i) = \left[\frac{4\pi}{2k+1}\right]^{0,5} Y_q^k(\Omega_i) \quad e \quad \gamma_q^k(j) = \left[\frac{4\pi}{2k+1}\right]^{0,5} \sum_j \frac{g_j e^2}{R_j^{k+1}} Y_m^{k*}(\Omega_j). \qquad (1.4.6)$$

sendo $r_i^k \cdot C_q^k(i)$ a parte do potencial devido ao IC e $\gamma_q^k(j)$ a parte do potencial devido aos PV.

Aplicando (1.4.5) em (1.4.4)

$$\begin{aligned}
\langle 4f|H_{cc}|4f\rangle &= \left\langle 4f \left| \sum_{k,q,i,j} \gamma_q^k(j) \cdot r_i^k \cdot C_q^k(i) \right| 4f \right\rangle \\
&= \left\langle r_i \left| \left\langle \Psi \left| \sum_{k,q,i,j} \gamma_q^k(j) \cdot r_i^k \cdot C_q^k(i) \right| \Psi \right\rangle \right| r_i \right\rangle \\
&= \sum_{k,q,j} \left\{ \langle r_i|r^k|r_i\rangle \cdot \left\langle \Psi \left| \sum_i C_q^k(i) \right| \Psi \right\rangle \cdot \gamma_q^k(j) \right\} \\
&= \sum_{k,q,j} \left\{ \langle r^k \rangle \cdot \left\langle \Psi \left| \sum_i C_q^k(i) \right| \Psi \right\rangle \cdot \gamma_q^k(j) \right\} \qquad (1.4.7)
\end{aligned}$$

Como os elétrons possuem as mesmas funções de onda, para l par a integral em todo o espaço será diferente de zero, e para l ímpar a integral em todo o espaço será nula, dessa forma apenas os termos pares serão utilizados na determinação dos níveis de

energia dos elétrons 4f. Como $0 \leq l \leq 7$ e atribuindo aos termos pares de l a letra "k", tem-se que k = 0, 2, 4 ou 6 e atribuindo aos m_l a letra "q" tem-se que –k ≤ q ≤ k. Dessa forma extraindo da equação (1.4.7) o potencial V_{CC} para os elétrons 4f, e reescrevendo-o em termos de k e q tem-se que

$$V_{cc} = \sum_{i,j} \sum_{k,q} \gamma_q^k(j) \cdot \langle r \rangle \cdot C_q^k(i) \qquad (1.4.8)$$

sendo o parâmetro de campo cristalino para o j-ésimo vizinho definido como

$$B_q^k(j) = \gamma_q^k(j) \langle r \rangle. \qquad (1.4.9)$$

Uma vez definido o parâmetro de campo cristalino é possível expressar o potencial de campo cristalino como

$$V_{cc} = \sum_{k,q,i,j} B_q^k(j) \cdot C_q^k(i). \qquad (1.4.10)$$

1.5 Parâmetro de força do campo cristalino

Auzel e Malta foram os primeiros a simplificar a descrição do campo cristalino através da redução do número de parâmetros, introduzindo um conceito de parâmetros de força de campo cristalino (N_v), que é um número que pode caracterizar a força do campo cristalino em qualquer tipo de simetria [26, 28]. Além disso, o N_v de segunda ordem está diretamente ligado ao grau de simetria do composto, uma vez que para um alto grau de simetria tem-se um baixo valor de desdobramento e vice-versa. O parâmetro de força é definido como sendo um a raiz quadrada do somatório dos parâmetros de campo cristalino multiplicados por uma constante, assim

$$N_v = \left[\sum_{k,q} \left(B_q^k \right)^2 \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) \right]^{0,5} \qquad (1.5.1)$$

de forma que é feita uma aproximação através da qual é assumido que as repartições de energia são homogêneas, e com o desenvolvimento de cálculos não muito complexos, [28], é possível obter a relação entre o parâmetro de força do campo cristalino e o valor do desdobramento do nível dada por

$$\Delta E = \left[\frac{3g_a^2}{g(g_a+2)(g_a+1)\pi}\right]^{0,5}\left[\prod_k\left|\left\langle J\left|\sum_i C_i^k\right|J'\right\rangle\right|\right]^{1/3} N_v. \qquad (1.5.2)$$

Segundo Malta [29], para o caso do multipleto $^7F_1$ do íon Eu^{3+} a equação (1.5.2) pode ser escrita como

$$\Delta E = \left[\frac{g_a}{g}\frac{\langle\ ^7F_1|C^2|\ ^7F_1\rangle}{\pi(2+\alpha)}\right]^{0,5} N_v. \qquad (1.5.3)$$

de forma que g_a seja o número de linhas observadas (g_a =g para J inteiro e g_a = g/2 para J não inteiro [28]), g o número total de linhas possíveis de serem observadas e α é o quanto o valor médio difere o nível intermediário . Para J=1 não é difícil mostrar, apêndice 2, que

$$a = \sqrt{6}\frac{E_a - (E_< + \Delta E/2)}{\Delta E/2} \qquad (1.5.4)$$

com E_a a energia do nível Stark dentro do intervalo ΔE e $E_<$ a energia do componente mais baixo do nível Stark para o J múltiplo [12].

Segundo a literatura [19], o quadrado da integral da equação (1.5.2) é determinado como

$$\begin{aligned}\left\langle J\left|\sum_i C_i^k\right|J\right\rangle^2 &= \left\langle \Psi_{l^N,\tau,S,L,J,M}\left|\sum_i C_i^k\right|\Psi_{l^{N'},\tau',S',L',J',M'}\right\rangle^2 \\ &= \left\langle \Psi_{l^N,\tau,S,L,J,M}\left|U_q^k\right|\Psi_{l^{N'},\tau',S',L',J',M'}\right\rangle^2 \cdot \langle l|C^k|l\rangle^2 \\ &= \left\langle {}^{2S+1}L_J\left|U_q^k\right|{}^{2S'+1}L'_{J'}\right\rangle^2 \cdot \langle l|C^k|l'\rangle^2 \qquad (1.5.5)\end{aligned}$$

sendo que o primeiro termo está tabelado no trabalho de Carnall e Crosswhite [30] e o segundo termo pode ser obtido através dos símbolos 3-j desenvolvidos no teorema de Wigner-Eckart

$$\langle l|C^k|l'\rangle = (-1)^l[(2l+1)(2l'+1)]^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ -M_j & q & M_j \end{pmatrix} \qquad (1.5.6)$$

pelas regras de triangularidade o símbolo será não nulo no caso em que $-M_j+q+M_j=0$ e $k \leq 2l$. Uma vez que para os elétrons 4f temos que $l = 3$, então

$$\langle 3|C^k|3\rangle = (-1)^3[(2\cdot 3+1)(2\cdot 3+1)]^{1/2}\begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
$$= -7\begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (1.5.7)$$

Para o caso do multipleto $^7F_1$ temos que, uma vez que de acordo com a referência bibliográfica [31],

$$\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^g \Delta(ll'k)\frac{g!}{(g-l)!\,(g-l')!\,(g-k)!}$$

temos que

$$\langle 3|C^2|3\rangle = -1{,}36$$
$$\langle 3|C^4|3\rangle = 1{,}13$$
$$\langle 3|C^6|3\rangle = -1{,}27$$

1.6 Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$

Segundo Binnemans [26], a posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ para simetrias ortorrômbicas, monoclínicas ou triclínicas, depois da quebra de degenerescência é descrito por um parâmetro adicional B^2_2, esta passagem está demonstrada no apêndice 3, de forma que os níveis de energia podem ser calculados através das seguintes equações:

$$E_{|0,1>} = \frac{2\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 \qquad (1.6.1)$$

$$E_{|-1,1>} = \frac{-\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + \frac{7\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}\overline{U^2}B_2^2 \qquad (1.6.2)$$

$$E_{|1,1>} = \frac{-\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 - \frac{7\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}\overline{U^2}B_2^2 \qquad (1.6.3)$$

de forma que |±1,1> é uma abreviação para $\frac{i}{\sqrt{2}}(|-1\rangle \pm |1\rangle)$ e $\overline{U^2}$ correspondente ao primeiro termo da equação 1.5.5.

Esse conjunto de equações informa que em casos em que se tem dois picos de emissão do $^7F_1$ o valor do B_2^2 é muito pequeno, fazendo com que $E_{|-1,1>} \sim E_{|1,1>}$, uma vez que o valor do B_2^2 deve ser menor que o valor do B_0^2 [26], além de informar, de acordo com a posição dos picos de emissão, o sinal do parâmetro B_0^2, conforme apêndice 4.

Ainda segundo Binnemans, para simetrias mais baixas, a equações poderão ser utilizadas da mesma forma, desde que o parâmetro B_1^2 possa ser desprezado em relação aos demais parâmetros B_q^2.

1.7 Simetria

Simetria, do grego summetría "justa proporção", é uma palavra utilizada para indicar a semelhança entre duas ou mais partes da matéria observada. A estereoquímica é uma área da química que estuda o arranjo espacial dos átomos nas moléculas e sua importância nas transformações química [32]. Na estereoquímica são utilizadas classificações para as moléculas de acordo com o conjunto de operações que as transformam em moléculas sobreponíveis.

1.7.1 Elementos e operações de simetria

Elementos de simetria são entidades geométricas como uma linha, um plano ou um ponto através das quais um ou mais operações de simetria podem ser realizadas. Os elementos e operações de simetria são classificados conforme a modificação realizada sobre o elemento. Dessa forma os elementos de simetria são classificados como [32, 33, 34, 35]:

→ *Eixos próprios* – São elementos através dos quais uma rotação de 360°/n reproduz a estrutura em questão. O índice n indica o grau de simetria da estrutura e o eixo principal é o que possui maior ordem.

→ *Eixos impróprios* – São elementos através dos quais uma rotação de 360°/n sobre o eixo principal associado com uma reflexão sobre um plano perpendicular a este eixo reproduz a estrutura em questão.

→ *Planos* – São elementos que dividem uma estrutura em metades simétricas. Sendo classificados em:

- Horizontal (σ_h) – plano perpendicular ao eixo principal de simetria;
- Vertical (σ_v) – plano que contém o principal eixo de simetria;
- Diedral (σ_d) – plano que contém o eixo principal e bissecta os dois eixos binários perpendiculares ao eixo principal.

→ *Centros* – São pontos únicos em cada estrutura através dos quais a inversão de todos os átomos reproduz uma nova estrutura indistinguível da original.

As operações de simetria são movimentos de um corpo tal que, após o movimento ser realizado, todos os pontos do corpo coincide com um ponto da orientação original do corpo, de maneira que a estrutura final fique indistinguível da inicial. As operações de simetria são classificadas como:

→ *Rotações* – Representadas pelo símbolo $\mathbf{C_n}$ são operações que indicam um giro de 360°/n em torno de um determinado eixo fixo.

→ *Reflexões* – Representadas pelo símbolo $\boldsymbol{\sigma}$ são operações que transformam um ponto no seu simétrico em relação a outro ponto, a uma linha ou a um plano.

→ *Inversões* – Representadas pelo símbolo **i** são operações que equivalem a uma multiplicação por -1 nas coordenadas espaciais de um determinado objeto.

→ *Roto-reflexões* – Representadas pelo símbolo $\mathbf{S_n}$ são operações que combinam uma rotação e uma reflexão independente da ordem.

1.7.2 Grupos de simetria

Os grupos pontuais são formados pelo conjunto de todas as operações de simetria que podem gerar uma estrutura indistinguível da original, descrevendo a simetria de uma forma isolada [34]. Os grupos pontuais são divididos em estruturas que possuem

simetrias de reflexão e estruturas que não possuem simetria de reflexão. As estruturas que não possuem simetria de reflexão são divididas ainda em:

→ *Assimétricas*: não possuem eixos, representadas por $\mathbf{C_i}$;

→ *Dissimétricas:* possuem eixos, um eixo principal de ordem n $\mathbf{C_n}$ e n eixos $\mathbf{C_2}$, sendo representadas por $\mathbf{D_n}$.

A tabela 2, mostra os possíveis grupos de simetria, os elementos de simetria que os compõe e a ordem do grupo [36].

Tabela 2 - Grupos de simetria.

Grupo pontual	Elementos de simetria importantes	Ordem do grupo
C_1	E (identidade)	1
C_i	i (inversão)	2
C_s	σ (plano de reflexão)	2
C_n	C_n (eixo de simetria)	n
S_n	S_n (rotação-reflexão)	n
C_{nv}	C_n (eixo de simetria), σ_v (plano vertical)	2n
C_{nh}	C_n (eixo de simetria), σ_h (plano horizontal)	2n
D_n	C_n (eixo de simetria), $\perp C_2$	2n
D_{nd}	C_n (eixo de simetria), $\perp C_2$, σ_d (plano diedral)	4n
D_{nh}	C_n (eixo de simetria), $\perp C_2$, σ_h (plano horizontal)	4n
$C_{\infty v}$	moléculas lineares sem centro de inversão	∞
$D_{\infty h}$	moléculas lineares com centro de inversão	∞
T_d	simetria tetraedral	24
T_h	simetria tetraedral, σ_h (plano horizontal)	24
O_h	simetria octaedral	48
I_h	simetria isocaedral	120
K_h	simetria esférica	∞

1.7.3 Simetria e parâmetros de campo cristalino

Em 1961 John L. Prather desenvolveu em sua monografia um estudo dos níveis energéticos atômicos em cristais, neste trabalho Prather estabeleceu a relação entre a

simetria e os valores dos parâmetros de campo cristalino. A utilização do estudo de Prather neste trabalho consiste na verificação dos valores de parâmetros de campo cristalino calculados a fim de determinar confiabilidade do método utilizado. No anexo 4, está disposta a tabela que relaciona estes valores, de maneira que a letra S representa valores imaginários e a letra C representa valores reais para os parâmetros de campo cristalino, as letras entre parênteses indicam que o termo imaginário pode ser omitido ou não [37].

Ainda se tratando de simetria e parâmetros de campo cristalino em 1996, K. Binnemans e C. Görller-Walrand publicaram um trabalho em que explicitava a correlação entre a simetria do sítio em questão e os parâmetros de campo cristalino que apareceriam no cálculo do potencial. Neste trabalho foi desenvolvida uma relação mais profunda entre os parâmetros e a simetria pode ser observada uma vez que a quantidade de resultados experimentais existentes era maior, dessa forma pode ser feita a comparação entre os valores existentes propostos pela teoria e os valores existentes observados experimentalmente. Em 2010, Tanner, escreveu uma revisão, na qual ele aprimorou um diagrama que relaciona a quantidade de picos de emissão com a possível simetria dos compostos, anexo 5, através deste diagrama é possível identificar as possíveis simetrias do sítio apenas observando o espectro de emissão [38].

.

Capítulo 2

Quem construiu Tebas, a das sete portas?
Nos livros vem o nome dos reis,
Mas foram os reis que transportaram as pedras?
Babilónia, tantas vezes destruída,
Quem outras tantas a reconstruiu?
Em que casas
Da Lima Dourada moravam seus obreiros?
No dia em que ficou pronta a Muralha da China para onde
Foram os seus pedreiros?
A grande Roma
Está cheia de arcos de triunfo.
Quem os ergueu? Sobre quem
Triunfaram os Césares?
A tão cantada Bizâncio
Só tinha palácios
Para os seus habitantes?
Até a legendária Atlântida
Na noite em que o mar a engoliu
Viu afogados gritar por seus escravos.
O jovem Alexandre conquistou as Índias
Sozinho?
César venceu os gauleses.
Nem sequer tinha um cozinheiro ao seu serviço?
Quando a sua armada se afundou Filipe de Espanha
Chorou. E ninguém mais?
Frederico II ganhou a guerra dos sete anos
Quem mais a ganhou?
Em cada página uma vitória.
Quem cozinhava os festins?
Em cada década um grande homem.
Quem pagava as despesas?
Tantas histórias
Tantas perguntas

Bertold Brecht - Perguntas de um Operário Letrado

2 Objetivos

2.1.1 Objetivos gerais

- Calcular parâmetros de campo cristalino e parâmetros de força para complexos dopados com íons Eu^{3+};

- Prever o valor para o desdobramento experimental do $^7F_1$ para estes complexos;

- Analisar a aplicabilidade do MENN no estudo espectroscópico de complexos dopados com Eu^{3+}.

2.1.2 Objetivos específicos

- Estabelecer um estudo sistemático para estes complexos, separando-os por simetria, similaridade química dos primeiros vizinhos (PV), composição química dos ligantes, etc.

- Estudar os parâmetros de campo cristalino, a fim de compreender valores negativos de alguns parâmetros para determinados compostos.

- Analisar a dependência linear entre a carga e suas respectivas distâncias médias entre PV e o íon central (IC), buscando comprovar a dependência diretamente proporcional prevista na literatura.

Capítulo 3

O que é bom? – Tudo que aumenta, no homem, a sensação de poder, a vontade de poder, o próprio poder.

O que é mau? – Tudo que se origina da fraqueza.

O que é felicidade? – A sensação de que o poder aumenta – de que uma resistência foi superada.

Não o contentamento, mas mais poder; não a paz a qualquer custo, mas a guerra; não a virtude, mas a eficiência (virtude no sentido da Renascença, virtu, virtude desvinculada de moralismos).

Os fracos e os malogrados devem perecer: primeiro princípio de nossa caridade.

E realmente deve-se ajudá-los nisso.

O que é mais nocivo que qualquer vício? – A compaixão posta em prática em nome dos malogrados e dos fracos – o cristianismo...

Friedrich Nietzsche - O Anticristo

3 Modelos e método

3.1 Modelo eletrostático de cargas pontuais

O PCEM, do inglês Point Charge Electrostatic Model, foi inicialmente proposto por Bethe em 1929 conforme apresentado no capítulo 1 deste trabalho. Neste modelo os íons são considerados cargas pontuais de módulo igual à própria valência, que interagem de maneira puramente iônica entre si. A figura 6 reproduz uma ilustração de um sítio com coordenação seis baseado no PCEM, é possível compreender a aproximação do íon para carga pontual, uma vez que $\mathbf{R_i}$ é a posição do i-ésimo elétron do íon central, $\mathbf{R_j}$ a posição do j-ésimo elétron do íon ligante, e $\mathbf{g_j e}$ a carga de valência do j-ésimo íon ligante e o potencial gerado pelos primeiros vizinhos sobre o íon central pode ser escrito como [3]

$$V_{CC} = \sum_{i,j} \frac{e^2 g_j}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|}$$

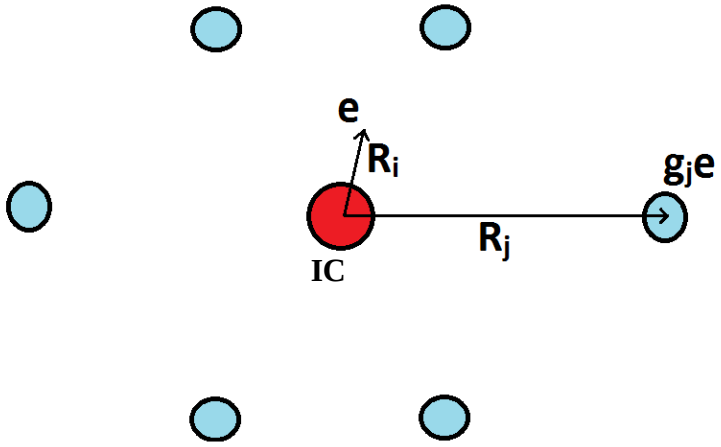


Figura 6 - Ilustração do PCEM.

Uma vez que a aproximação proposta pelo PCEM é uma aproximação grosseira do ponto de vista quântico, os valores previstos pelo método satisfazem de maneira qualitativamente boa os resultados, uma vez que reproduz apenas os parâmetros de campo cristalino que devem ser reproduzidos, porém no âmbito quantitativo, as previsões são realizadas com valores na ordem de três vezes maiores que os valores experimentais, conforme pode ser observado em [39, 40, 41].

3.2 Modelo de recobrimento simples

Devido aos insatisfatórios resultados previstos pelo PCEM para a reprodução dos valores dos parâmetros de campo cristalino e do desdobramento do $^7F_1$, surgiu a necessidade de se propor novos modelos teóricos que descrevessem estes valores de uma forma menos discrepante. Desta maneira, em 1982, Oscar Malta, propôs o então denominado SOM. Neste modelo Malta, chama a atenção para o caráter da ligação entre o íon Ln e o seu primeiro vizinho ser considerada puramente iônica pelo PCEM.

No seu modelo Malta propõe que é indispensável uma pequena participação de caráter covalente nesta ligação e que a carga efetiva de ligação não deve ser a carga de valência do íon ligante, a carga efetiva deve depender da distância entre o íon central (IC) e o seu primeiro vizinho (PV), eq. (16) de [42]. De acordo com o que foi proposto por Malta o SOM admite dois postulados:

(i) O potencial de energia dos elétrons 4f devido à presença de um ambiente químico, é produzido por cargas uniformemente distribuídas em pequenas regiões centradas em torno da meia distância entre o íon central e cada ligante;

(ii) A carga total em cada uma dessas regiões é dada por $-\mathbf{g_j}e\rho_j$ sendo ρ a integral de recobrimento entre o orbital do íon central e os orbitais do j-ésimo ligante

A figura 7 ilustra de maneira simples o modelo proposto.

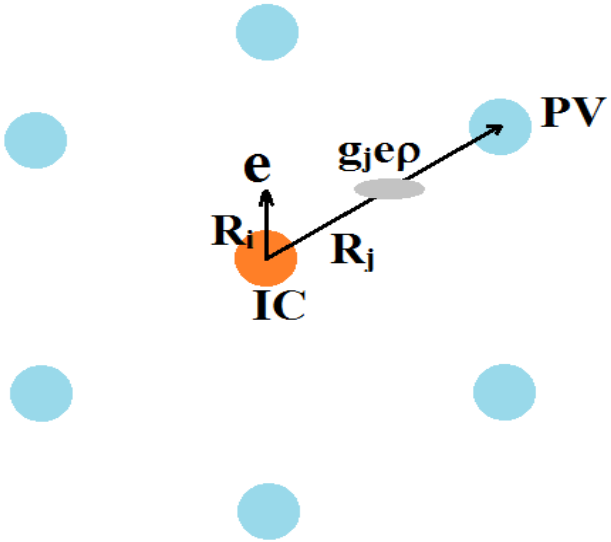


Figura 7 - Ilustração do SOM.

Sendo $\mathbf{R_i}$ a posição do i-ésimo elétron do íon central, $\mathbf{R_j}$ a posição do j-ésimo elétron do íon ligante, e $\mathbf{g_j}e\rho$ a carga total em cada região de interação [14]. ρ é expresso como

$$\rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_{min}}{R_j} \right)^{3,5}, \qquad (2.2.1)$$

sendo $\rho_0 = 0{,}05$ e R_{min} é a menor das distâncias R_j.

No SOM a carga efetiva não mais é situada a uma distância R_j do íon central, a correção determina que a carga efetiva de ligação esteja situada a uma distância $R_j/2\beta_j$, sendo β_j um fator corretivo dado por

$$\beta = \frac{1}{1 - \frac{(r_L - r_{IC})}{R}} \qquad (2.2.2)$$

com R a distância entre os íons, r_{IC} e r_L os raios que dão os "limites" das densidades eletrônicas de M e L (não são os raios iônicos ou raios orbitais) do íon central e do íon ligante, respectivamente. Após uma série de cálculos não muito complexos e com auxílio da figura 8, obtém-se a expressão

$$\beta = \frac{1}{1 \pm \rho} \qquad (2.2.3)$$

de modo que o sinal (+) é aplicado quando $r_{IC} > r_L$ e o sinal (-) quando $r_{IC} < r_L$ [39].

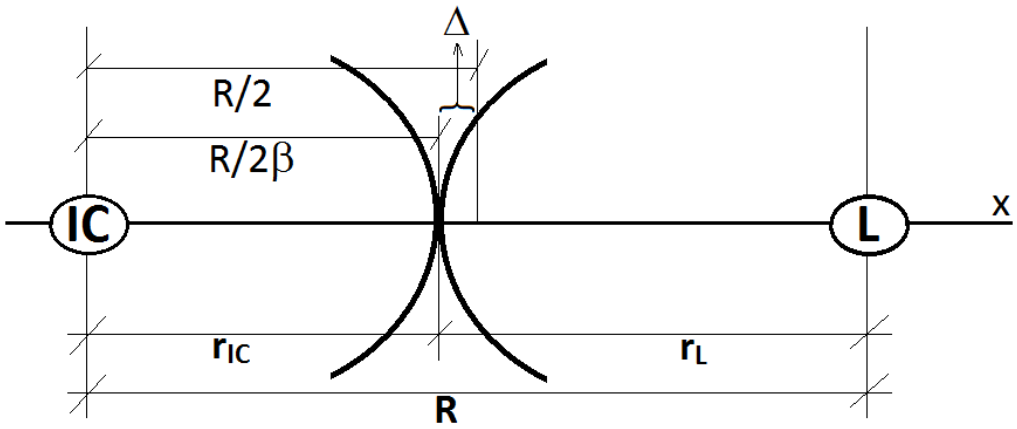


Figura 8 - Ilustração para o cálculo de β.

3.3 Método dos vizinhos equivalentes

Embora as correções aplicadas pelo SOM tenham resultado na redução da diferença entre os valores dos parâmetros de campo cristalino calculados e experimentais, a previsão para estes valores e para desdobramento do $^7F_1$ ainda não eram totalmente satisfatórios. Haja vista que não reproduziam a valência do íon central através do somatório dos fatores cargas previstos. Diante desta problemática, em 2008, Couto dos

Santos propôs um método que deve ser aplicado juntamente com o SOM. O método então denominado MENN tem como base três considerações [12]:

(i) Os primeiros vizinhos devem ser identificados, a primeira consideração é o equilíbrio eletrostático do sítio luminescente. As condições de simetria juntamente com o ambiente químico dos primeiros vizinhos devem ser levadas em consideração relembrando o conceito de equivalência a partir da teoria de grupos a ponto de refinar a identificação;

(ii) O valor do desdobramento energético (ΔE) experimental deve ser previsto por uma série de g_j fenomenológicos;

(iii) A soma $\sum_j g_j$ deve ser igual à valência do íon central.

Dessa forma Couto dos Santos, conseguiu resolver a problemática da reprodução da valência do íon central, respeitando a simetria, o valor do desdobramento energético e a dependência linear entre os fatores de carga e a distância média Ln-PV.

3.4 Metodologia utilizada

Como explanado nos capítulos anteriores, neste trabalho foi desenvolvido um estudo sistemático e comparativo para a previsão dos parâmetros de campo cristalino, posição dos subníveis de energia e desdobramento do $^7F_1$, respeitando todas as considerações do MENN e buscando manter o equilíbrio eletrostático interno do sítio.

A aplicação do PCEM foi feita sem nenhuma inovação, uma vez que o modelo permite apenas uma forma de aplicação. Já para o SOM e para o MENN, foram levados em consideração duas formas de aplicação. Levando em conta a contração iônica apresentada pelos íons Ln^{3+}, a qual depende da coordenação e valência do íon [43], foi possível observar que a carga efetiva de ligação está localizada mais próxima do íon central do que o íon ligante [43], assim sendo é necessário a utilização do sinal "-" na equação 2.2.3. Todavia, os trabalhos disponíveis na literatura foram desenvolvidos utilizando o sinal positivo para tal equação [14, 39, 28, 12, 13, 29]. Assim, utilizando ambos caminhos para os dois métodos foram realizadas as previsões e em seguida comparadas a fim de definir qual a melhor e mais correta maneira de prever os dados experimentais.

Capítulo 4

...uma mulher tanto falou que seu vizinho era ladrão, que o rapaz acabou preso. Dias depois, descobriram que era inocente. O rapaz foi solto - e processou a mulher.

"Comentários não causam tanto mal", disse ela para o juiz.

"Escreva os comentários num papel", respondeu o juiz. "Depois pique, e jogue os pedaços no caminho de casa. Amanhã, volte para ouvir a sentença".

A mulher obedeceu, e voltou no dia seguinte.

"Antes da sentença, terá que catar os pedaços de papel que espalhou ontem", disse o juiz.

"Impossível", respondeu ela. "Já não sei onde estão".

"Da mesma maneira, um simples comentário pode destruir a honra de um homem, e depois você não tem como consertar o mal", respondeu o juiz, condenando a mulher à prisão."...

Malba Tahan

4 Resultados e discussão

4.1 Considerações iniciais

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas as previsões realizadas para dezessete compostos, dois deles com mais de um sítio, resultando em um total de dezenove sítios estudados. Alguns destes sítios possuem características idênticas, tais como número de coordenação, tipo de simetria e semelhança química dos primeiros vizinhos (PV), diferenciando-se apenas das coordenadas esféricas dos PV.

Na primeira parte deste capítulo, serão expostas as previsões de maneira individual para cada sítio através de figuras e tabelas a quais justificam todas previsões estabelecidas neste estudo, na segunda parte serão discutidos as previsões para os parâmetros de campo cristalino e na terceira e última parte as previsões serão discutidas de maneira sistemática separando-as em grupos de acordo com a semelhança química e de simetria dos sítios em questão.

4.2 Compostos contendo Európio

4.2.1 Eu:4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(naftaleno-2-il)pentano-1,3 {$Eu(PFNP)_3$.bpy) – [comp.1] }

O comp.1 apresenta um sítio de coordenação oito, composta por dois íons de nitrogênio (N) e seis íons de oxigênio (O). Baseando-se na consideração (i) do MENN tem-se que principal eixo de simetria para este composto consiste em tomar o íon O5, oposto aos íons O4 e O3, como eixo z e o íon O2 como eixo x. Desta forma é possível determinar o eixo de maior simetria, figura 9. A equivalência de cargas, feita conforme a figura 10, determina que O2 (gO1), O1-O6 (gO2), O3-O4 (gO3), O5 (gO4), N1-N2 (gN).

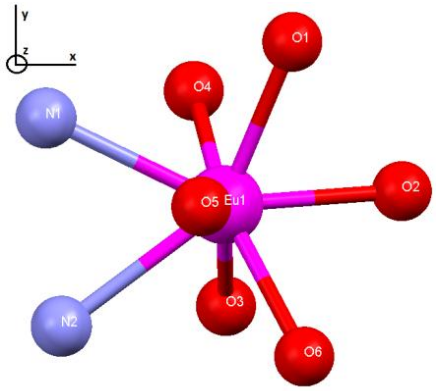


Figura 9 - Principal eixo de simetria para o comp.1 **[35]**.

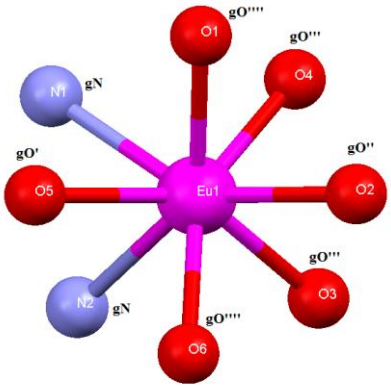


Figura 10 - Equivalência de cargas para o comp.1 **[35]**.

Na tabela 3 estão dispostas todas as coordenadas espaciais dos PV de acordo com os eixos pré-determinados e na tabela 4 os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do ΔE_{exp}, do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

Tabela 3 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.1 **[35]**.

	R (Å)	**θ**	**ϕ**
O1	2,367	74.29	61.01
O2	2,352	113.45	0
O3	2,374	146.14	-103.60
O4	2,336	138.62	108.32
O5	2,358	0	0
O6	2,343	71.23	-64.17
N1	2,554	72.36	141.69
N2	2,570	81.62	-147.06

É possível observar, na tabela 4, que tanto para o MENN quanto para o SOM β+, a razão $|B_1^2|^2/(|B_0^2|^2 + |B_2^2|^2)$ é inferior a 20% e bem próxima a zero, o que indica que as previsões realizadas através destes métodos, para a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, são confiáveis, uma vez que o parâmetro B^2_1 pode ser desprezado [26]. O fato da parte real de B^2_2 existir, para o MENN, e ser bem menor que B_0^2 apenas concorda com o espectro apresentado pela figura 108 do anexo 6, uma vez que o desdobramento do nível duplamente degenerado é praticamente imperceptível.

Tabela 4 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.1.

	EXP (1)	PCEM (2)	SOM β+ (3)	SOM β- (4)	MENN β+ (5)	MENN β- (6)
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-425	417	305	630	626
$\mathbf{B^2_1}$		-1383+127i	-47-87i	-192-94i	-19-16i	-53-22i
$\mathbf{B^2_2}$		-346-215i	-314-73i	-309-115i	-29-32i	-32-33i
$\|B^2_1\|^2/\left(\|B^2_0\|^2+\|B^2_2\|^2\right)$		557%	4%	23%	0%	1%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	199	656	199	199	199	199
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	123	197	100	109	123	123
	-47	-83	82	60	-49	-47
	-76	-114	-182	-168	-75	-76
Fatores de carga						
gO1					0,295	0,323
gO2		2,000	1,350	1,350	0,127	0,217
gO3					0,491	0,365
gO4					0,747	0,723
gN		3,000	1,260	1,885	0,361	0,395
Σg		18,000	10,620	11,870	3,000	3,000
Σg'			5,400	5,400	1,704	1,520
Σg''			5,220	6,470	1,296	1,480
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,352	2,352
RO2		2,355	2,355	2,355	2,355	2,355
RO3					2,355	2,355
RO4					2,358	2,358
RN		2,562	2,562	2,562	2,562	2,562

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R", figura 11, de forma que foi possível observar que para o comp.1 a dependência obedecida por g é crescente.

Nas previsões feitas pelo MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. De acordo com a tabela 4, o somatório das cargas dos íons O1, O2, O5 e O6 (Σg'**)**, figura 10, é aproximadamente igual ao somatório para os íons N1, N2, O3 e O4 (Σg"). Além disso, o valor de gO5 é cerca de duas vezes maior que o valor de gO3, uma vez que o comp.1 possui uma carga gO5 na parte positiva do eixo z e duas cargas gO3 simetricamente opostas, o equilíbrio sobre o eixo é mantido.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos, e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir um diagrama ilustrando a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 12.

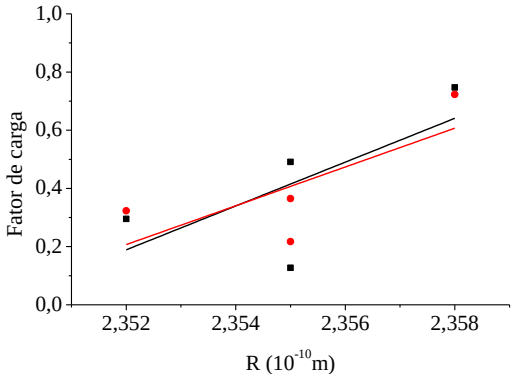


Figura 11 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.1.

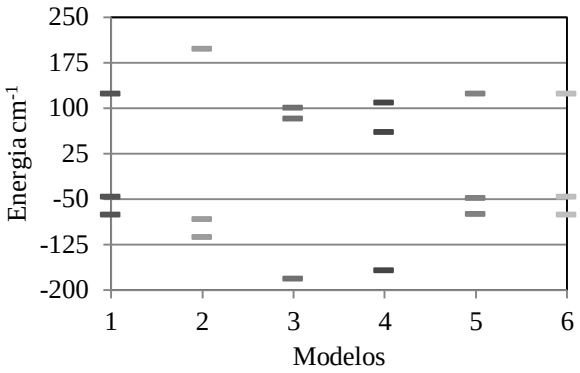


Figura 12 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.1.

4.2.2 Eu:Tris(2-aminoetil)amina-1,2-Hidroxipiridinonas {Eu(TREN-1,2-HOPO)$(H_2O)_2$ – [comp.2]}

O comp.2 tem um sítio com coordenação oito, composta por oito átomos de oxigênio (O). Tomando inicialmente a consideração (i) do MENN tem-se que o principal eixo de simetria para este composto consiste em tomar um eixo z coincidente com a bissetriz do ângulo O1S1-Eu-O2B, e o íon O2A como eixo x. Desta maneira é possível determinar o eixo de maior simetria, figura 13. Analisando o sítio do composto, do ponto de vista da semelhança química entre os seus PV, é evidente que o mesmo tem uma alta simetria. Entretanto, o espectro de emissão para este composto, figura 109 do anexo 6, apresenta os três picos referentes à transição 0-1, o que é um indício que o sítio possui uma simetria baixa [38]. Assim a equivalência de cargas realizada de acordo com

a figura 14 determina que O2C-O2A (gO1), O1C-O2B (gO2), O1A-O1S1 (gO3), O1B-O3C (gO4).

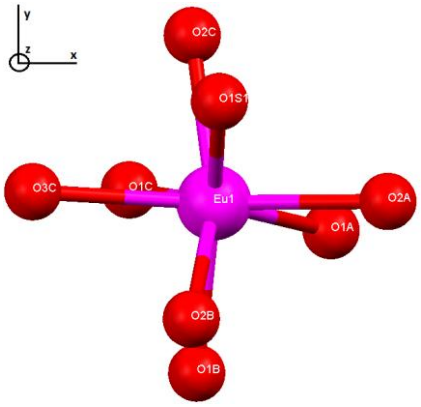


Figura 13 - Principal eixo de simetria para o comp.2 **[44]**.

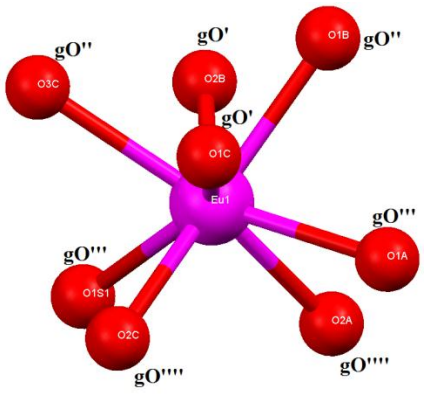


Figura 14 - Equivalência de cargas para o comp.2 **[44]**.

Na tabela 5, estão dispostas as coordenadas esféricas dos PV do comp.2 de acordo com os eixos pré-determinados e na tabela 6 os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, os valores do ΔE_{exp} e do ΔE_{cal} e os valores dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

Tabela 5 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.2 **[44]**.

	R (Å)	**θ**	**ϕ**
O1A	2,389	141,58	-15,55
O2A	2,387	78,82	0
O1B	2,361	105,24	-97,29
O2B	2,367	40,49	-97,35
O1C	2,406	148,24	172,63
O2C	2,379	110,17	98,28
O1S1	2,396	34,88	81,01
O3C	2,468	73,43	175,86

É possível observar, na tabela 6, que a razão $|B_1^2|^2/(|B_0^2|^2 + |B_2^2|^2)$ é inferior a 20% para todos os modelos aplicados, tendendo para zero nas previsões do SOM e MENN, indicando que estas previsões, para a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, são confiáveis, uma vez que o parâmetro B^2_1 pode ser

desprezado [26]. O fato da parte real de B^2_2 existir, para o MENN, e ser razoavelmente menor que B^2_0 concorda com o espectro apresentado pela figura 109 do anexo 6, uma vez que o desdobramento do nível duplamente degenerado é bastante notável.

Tabela 6 - B^k_q ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.2.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	1538	452	434	534	510
$\mathbf{B^2_1}$		-15-84i	17-45i	22-50i	60-113i	-96+123i
$\mathbf{B^2_2}$		-358-508i	-207-131i	-230-121i	-75+3i	-101+5i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		0%	1%	1%	6%	9%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	194	602	194	194	194	194
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	99	301	88	85	105	100
	-3	10	49	61	-19	-5
	-95	-312	-137	-146	-86	-95
Fatores de carga						
gO1					0,107	0,103
gO2		2,000	1,73	1,243	0,707	0,478
gO3					0,392	0,499
gO4					0,294	0,420
Σg		16,000	13,840	9,944	3,000	3,000
Σg'			6,920	4,972	0,998	1,204
Σg''			6,920	4,972	2,002	1,796
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,383	2,383
RO2		2,394	2,394	2,394	2,386	2,386
RO3					2,392	2,392
RO4					2,414	2,414

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R" , figura 15, de forma que foi possível observar que para o MENN β+ a dependência obedecida por g foi decrescente enquanto que para o MENN β- a dependência foi crescente. Nas previsões feitas segundo o MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. De acordo com a tabela 6, o somatório dos fatores de carga dos íons O2C, O2A, O1A e O1S1 (Σg'), figura 14, é duas vezes maior que o somatório para os íons O1C, O2B, O1B e O3C (Σg"), para as previsões feitas com o MENN β+, já para o MENN β- essa diferença foi suavemente reduzida. Todavia, analisando a figura 13 é possível afirmar que o sítio encontra-se em equilíbrio eletrostático haja vista que, tomando o plano xy o somatório de g na parte positiva do eixo z é igual ao somatório na parte negativa.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir o diagrama ilustrando a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 16.

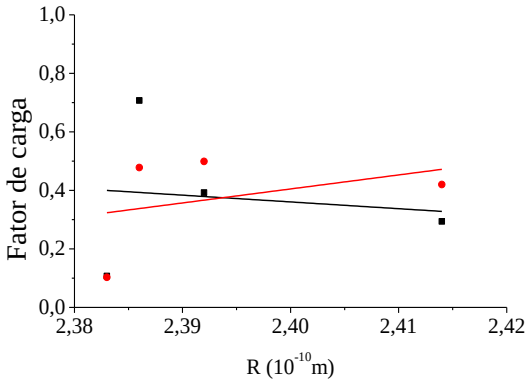


Figura 15 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.2.

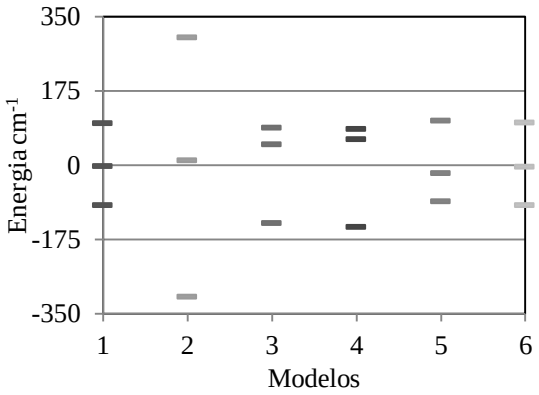


Figura 16 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.2.

4.2.3 Malonato contendo lantanídeo $\{Eu(mal)_3(H_2O)_6$ – [comp.3]}

O comp.3 tem dois sítios com coordenação nove composta por nove átomos de oxigênio (O). Baseando-se na consideração (i) do MENN tem-se que o principal eixo de simetria para o primeiro (segundo) sítio deste composto consiste em tomar o íon O5 (O15), oposto aos íons O3W (O4) e O2W (O13), como o eixo z e o íon O12 (O11W) como eixo x. Desta forma é possível determinar o eixo de maior simetria e, neste caso, a equivalência de cargas para o primeiro (segundo) sítio, figura 17 e figura 18. Uma

analise de simetria para este composto, levando em consideração apenas a similaridade química dos PV, indica que ambos os sítios possuem alta simetria. Entretanto, o espectro de emissão do comp.2, figura 110 do anexo 6, indica uma baixa simetria. Desta forma, a equivalência de cargas feita conforme a figura 17 e figura 18 determina que O1-O12 (gO1), O3-O15 (gO2), O2W-O3W (gO3), O6-O1W (gO4) e O5 (gO5), para o primeiro sítio, e que O4-O13 (gO1), O5-O11 (gO2), O16-O12W (gO3), O13W-O11W (gO4) e O15 (gO5) para o segundo

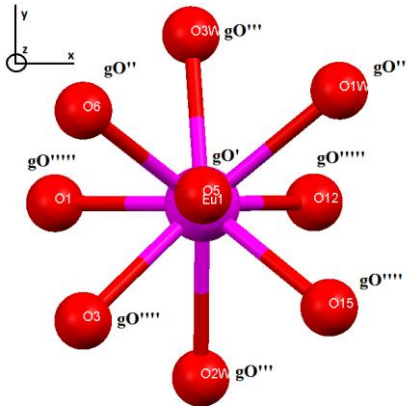


Figura 17 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o primeiro sítio do comp.3 **[45]**.

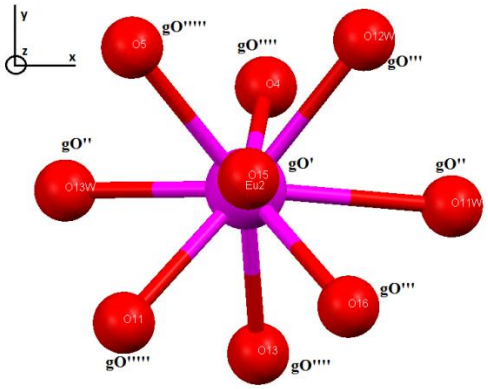


Figura 18 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o segundo sítio do comp.3 **[45]**.

Tabela 7 - Coordenadas esféricas para os PV dos dois sítios do comp.3 **[45]**.

Eu1				Eu2			
	R (Å)	**θ**	**ϕ**		**R (Å)**	**θ**	**ϕ**
O1	2.332	123.75	174.10	O4	2.270	143.36	82.82
O3	2.405	67.93	-138.81	O5	2.447	83.25	134.20
O5	2.581	0	0	O11	2.427	68.36	-127.60
O6	2.540	50.20	139.76	O13	2.403	125.44	-80.91
O12	2.334	140.73	0	O15	2.605	0	0
O15	2.433	63.81	-44.18	O16	2.516	50.98	-46.64
O1W	2.498	67.63	34.95	O12W	2.461	68.16	55.25
O2W	2.543	118.41	-129.30	O13W	2.505	118.75	-176.70
O3W	2.411	110.06	89.82	O11W	2.605	103.42	0

Na tabela 7 estão dispostas as coordenadas esféricas dos PV dos dois sítios do comp.3 de acordo com os eixos pré-determinados e na tabela 8 e na tabela 9 os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do $\Delta E_{exp,}$ do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

Tabela 8 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o primeiro sítio do comp.3.

	EXP (1)	PCEM (2)	SOM β+ (3)	SOM β- (4)	MENN β+ (5)	MENN β- (6)
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	446	12	6	415	431
$\mathbf{B^2_1}$		746-757i	67-139i	61-150i	19+4i	54-21i
$\mathbf{B^2_2}$		1723+2068i	217+200i	222+189i	146+57i	53+113i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		15%	27%	31%	0%	2%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	157	1370	157	157	157	157
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	87	730	96	99	81	84
	-18	87	2	1	25	-19
	-70	-817	-98	-100	-106	-66
Fatores de carga						
gO1					0,384	0,290
gO2					0,111	0,105
gO3		2,000	0,695	0,519	0,244	0,382
gO4					0,264	0,230
gO5					0,994	0,986
Σg		18,000	6,255	4,671	3,000	3,000
Σg'			3,475	2,595	1,744	1,656
Σg''			2,780	2,076	1,256	1,344
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,333	2,333
RO2					2,419	2,419
RO3		2,453	2,453	2,453	2,477	2,477
RO4					2,519	2,519
RO5					2,581	2,581

Tabela 9 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o segundo sítio do comp.3.

	EXP (1)	PCEM (2)	SOM β+ (3)	SOM β- (4)	MENN β+ (5)	MENN β- (6)
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-229	4	20	555	436
$\mathbf{B^2_1}$		1287-1608i	124-262i	104-263i	2-125i	37-108i
$\mathbf{B^2_2}$		-459+208i	-158+45i	-169+46i	-119+2i	-55+12i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		1385%	311%	257%	5%	7%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	157	1001	157	157	157	157
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	87	228	70	74	109	85
	-18	-45	1	4	-1	-18
	-70	-184	-71	-78	-108	-68
Fatores de carga						
gO1					0,473	0,37
gO2					0,100	0,139
gO3		2,000	0,882	0,640	0,115	0,17
gO4					0,317	0,35
gO5					0,99	0,942
Σg		18,000	7,938	5,760	3,000	3,000
Σg'			4,410	3,200	1,420	1,560
Σg''			3,528	2,560	1,580	1,440
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,336	2,336
RO2					2,437	2,437
RO3		2,471	2,471	2,471	2,488	2,488
RO4					2,555	2,555
RO5					2,605	2,605

Na tabela 8 e na tabela 9 é possível observar que, nas previsões feitas para o primeiro sítio a razão $|B_1^2|^2/(|B_0^2|^2+|B_2^2|^2)$ é inferior a 20% para o PCEM,

aproximando-se de zero para o MENN, enquanto que nas previsões feitas para o segundo sítio, apenas para o MENN esta razão foi menor quem 20%. Isto indica que estas previsões, para a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, são confiáveis, uma vez que o parâmetro B^2_1 pode ser desprezado [26]. O fato da parte real de B^2_2 existir, para o MENN, e ser muito menor que B^2_0, para o MENN β+, concorda com o espectro apresentado pela figura 110 do anexo 6, uma vez que o desdobramento do nível duplamente degenerado é bem pequeno, praticamente imperceptível.

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R", figura 19 e figura 20, de forma que foi possível observar que a dependência obedecida por g é crescente em ambos os casos. Nas previsões feitas através do MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio e de acordo com a tabela 8, o somatório das cargas dos íons O3, O15, O6, O1W e O5 (Σg'**)** é um pouco maior que o somatório das cargas dos íons O1, O12, O12W e O3W (Σg''), figura 17. Além disso, o valor de gO5 é aproximadamente o dobro do valor de gO3. Como o composto apresenta na parte positiva do eixo z uma carga gO5 e na parte negativa do eixo duas cargas de valor gO3, o equilíbrio eletrostático é mantido sobre o eixo, e tomando agora o plano yz a soma das cargas situadas na parte positiva do eixo y é igual a soma das cargas situadas na parte negativa, dessa forma pode-se considerar que o equilíbrio eletrostático do sítio é mantido.

Na tabela 9 o somatório das cargas dos íons O5, O11, O16, O12W e O15 (Σg'**)** é aproximadamente o somatório das cargas dos íons O4, O13, O13W e O11W (Σg''), figura 18. Além disso, o valor de gO5 é aproximadamente o dobro do valor de gO1, como o composto apresenta na parte positiva do eixo z uma carga gO5 e na parte negativa do eixo duas cargas de valor gO1, de forma análoga ao primeiro sítio podemos dizer que o sítio também encontra-se em equilíbrio eletrostático.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir o diagrama ilustrando a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 21 e figura 22.

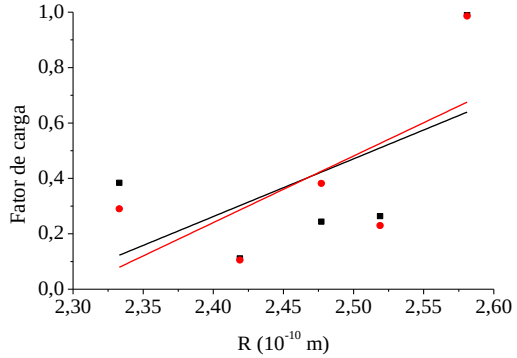


Figura 19 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o primeiro sítio do comp.3.

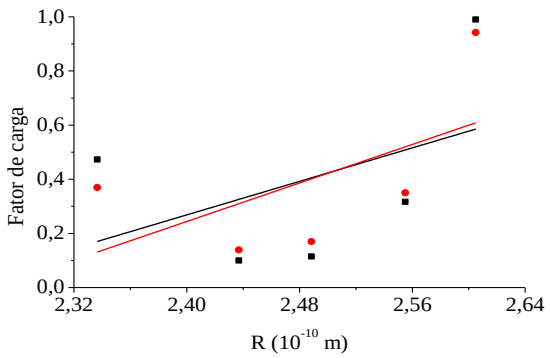


Figura 20 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.3.

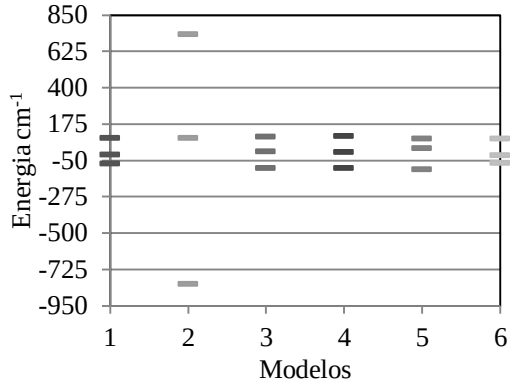


Figura 21 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o primeiro sítio do comp.3.

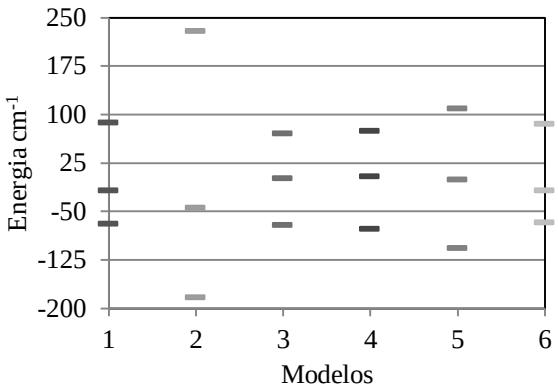


Figura 22 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.3.

4.2.4 Eu:(dipivaloilmetanato)$_3$ 1,10-fenantrolina {Eu(DPM)$_3$*o*-phen – [comp.4]}

O comp.4 possui um sítio com as mesmas características do comp.1, dessa forma, todas as considerações a respeito de equivalência de cargas e eixos de simetria foram definidas de forma similar ao comp.1, como é possível observar na figura 23 e figura 24. A equivalência de cargas feita conforme a figura 24 determina que O2B (gO1), O1A (gO2), O2A-O2B (gO3), O1C-O2C (gO4) e N1-N2 (gN).

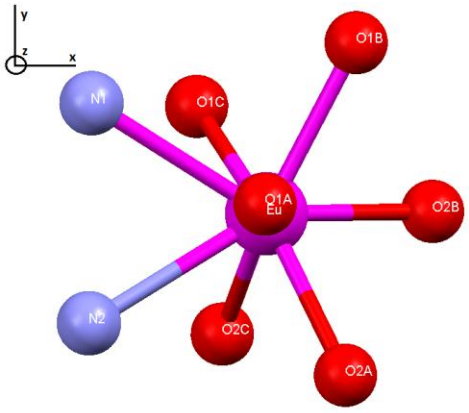


Figura 23 - Principal eixo de simetria para o comp.4 **[46]**.

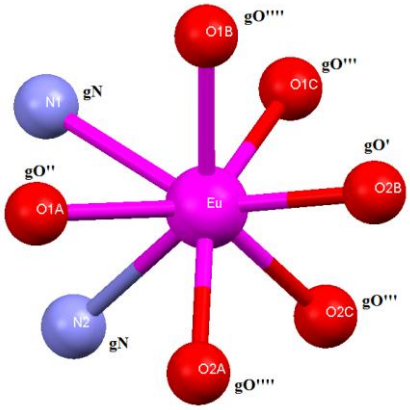


Figura 24 - Equivalência de cargas para o comp.4 **[46]**.

Na tabela 10 estão dispostas as coordenadas espaciais dos PV do comp.4 de acordo com os eixos pré-determinados e na tabela 11 é possível observar os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do ΔE_{exp}, do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

Tabela 10 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.4 **[46]**.

	R (Å)	θ	ϕ
O1C	2.347	136.50	119.30
O2C	2.377	142.22	-114.45
O1A	2.334	0	0
O2A	2.317	71.16	-66.78
O1B	2.354	77.19	59.52
O2B	2.303	120.67	0
N2	2.627	74.92	146.01
N1	2.604	68.90	-150.09

É possível observar na tabela 11 que, tanto para o MENN quanto para o SOM β+, a razão $|B_1^2|^2/(|B_0^2|^2 + |B_2^2|^2)$ é inferior a 20%, aproximando-se de zero para o MENN, o que indica que as previsões realizadas através destes métodos, para a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, são confiáveis, uma vez que o parâmetro B^2_1 pode ser desprezado [26]. O fato da parte real de B^2_2 existir, para o MENN, e ser muito menor que B_0^2, para o MENN β+, concorda com o espectro

apresentado pela figura 111 do anexo 6, uma vez que o desdobramento do nível duplamente degenerado é bem pequeno.

Tabela 11 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.4.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	319	560	521	772	768
$\mathbf{B^2_1}$		-1896-859i	-102-240i	-179-273i	-23-29i	-43-49
$\mathbf{B^2_2}$		-153-229i	-276-44i	-239-60i	49-35i	45-42i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		2439%	17%	32%	0%	1%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	247	859	247	247	247	247
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	150	62	110	102	151	150
	-53	37	69	56	-53	-55
	-96	-99	-179	-158	-98	-96
Fatores de carga						
gO1					0,551	0,462
gO2		2,000	1,579	1,259	0,789	0,648
gO3					0,109	0,149
gO4					0,591	0,526
gN		3,000	1,500	1,500	0,130	0,270
Σg		18,000	12,474	10,554	3,000	3,000
Σg'			6,316	5,036	1,442	1,592
Σg''			6,158	5,518	1,558	1,408
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,303	2,303
RO2		2,408	2,408	2,408	2,334	2,334
RO3					2,335	2,335
RO4					2,362	2,362
RN		2,615	2,615	2,615	2,615	2,615

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R", figura 25, de forma que foi possível observar que a dependência obedecida por g é crescente. Nas previsões feitas através do MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. De acordo com a tabela 11, o somatório das cargas dos íons O1, O2, O5 e O6 (Σg'**)**, figura 24, é aproximadamente o somatório das cargas dos íons N1, N2, O3 e O4 (Σg"), mantendo o equilíbrio do sítio.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir um diagrama ilustrando a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 26.

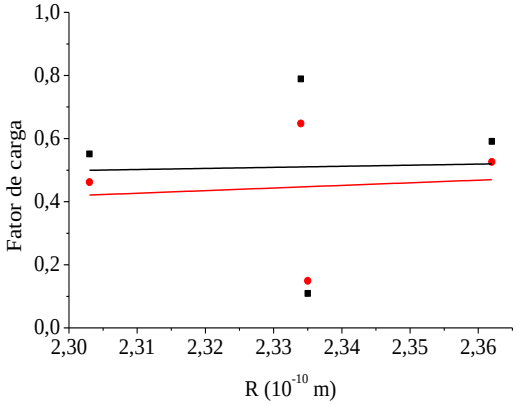


Figura 25 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.4.

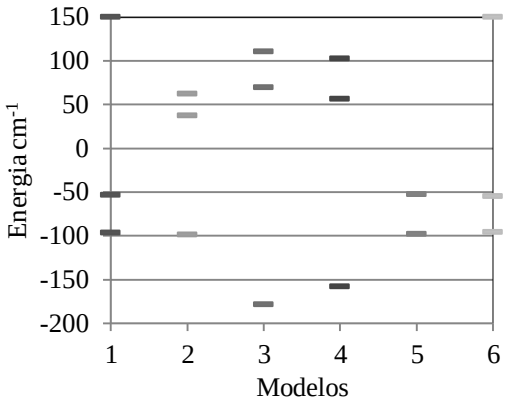


Figura 26 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.4.

4.2.5 Complexos Tetraquis(naftoiltrifluoroacetonato)lantanato(III) (Ln = Eu, Gd) contendo os cátions 1-butil-3-metilimidazolio, $[C_4mim]^+$; tetrabutilammonio, $[NBu_4]^+$ {$C_4min[Eu(NTA)_4]$ – [comp.5]; $NBu_4[Eu(NTA)_4]$ – [comp.6]}

O comp.5 e o comp.6 possuem sítios com coordenação oito, com as mesmas características do comp.2, dessa forma todas as considerações, a respeito de equivalência de cargas e eixos de simetria para esses dois compostos, foram definidas de maneira semelhante às realizadas para o comp.2, diferenciando-se apenas o comp.6 apenas na quantidade de fatores de carga e o comp.5 na escola do principal eixo de simetria, como é possível observar na figura 27, na figura 28e na figura 29. A equivalência de cargas feita conforme a figura 28e a figura 29 determina que O2-O3

(gO1), O1-O4 (gO2), O5-O6 (gO3) e O7-O8 (gO4), para o comp.5 e que O2-O2-O2-O2 (gO1) e O1-O1-O1-O1 (gO2) para o comp.6.

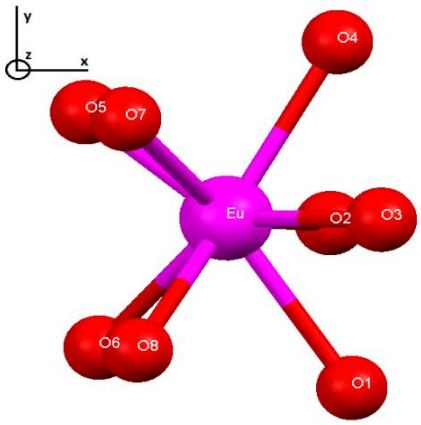


Figura 27 - Principal eixo de simetria para o comp.5 **[47]**.

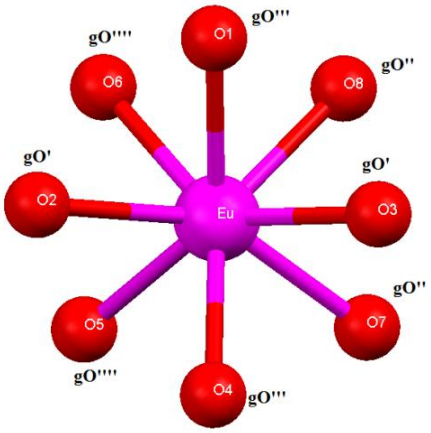


Figura 28 - Equivalência de cargas para o comp.5 **[47]**.

. Na tabela 12 estão dispostas as coordenadas espaciais dos PV, para o comp.5 e o comp.6, de acordo com os eixos pré-determinados e na tabela 13 e na tabela 14 é possível observar os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do ΔE_{exp}, do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

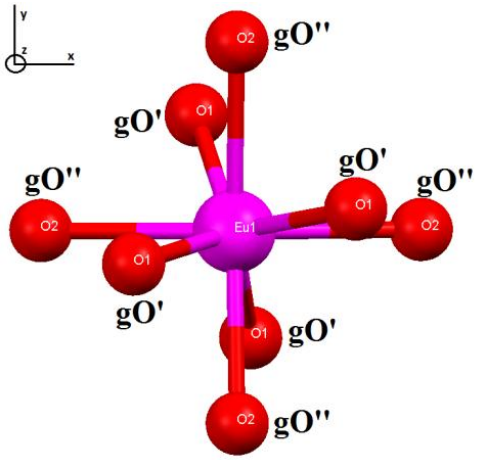


Figura 29 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o comp.6 **[47]**.

Tabela 12 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.5 e do comp.6 **[47]**.

comp.5				**comp.6**			
	R (Å)	**θ**	**ϕ**		**R (Å)**	**θ**	**ϕ**
O1	2.406	92.37	-60.46	O1	2.426	34.42	13.71
O2	2.405	156.21	-17.70	O1	2.426	34.42	-166.29
O3	2.391	47.70	0	O1	2.426	145.58	103.71
O4	2.384	98.06	56.74	O1	2.426	145.58	-76.29
O5	2.391	125.13	140.82	O2	2.348	76.22	90
O6	2.383	115.06	-135.36	O2	2.348	76.22	270
O7	2.411	41.92	121.75	O2	2.348	103.78	180
08	2.350	44.61	-123.90	O2	2.348	103.78	0

É possível observar, na tabela 13, que, para todos os modelos utilizados, a razão $|B_1^2|^2/(|B_0^2|^2 + |B_2^2|^2)$ é inferior a 20% e bem próximos a zero, para o MENN, o que indica que as previsões realizadas através destes métodos, para a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, são confiáveis, uma vez que o parâmetro $B^2{}_1$ pode ser desprezado [26]. Para o comp.6 B_1^2 e B_2^2 são nulos, uma vez que o sítio possui altíssima simetria. O fato da parte real de $B^2{}_2$ existir, para o MENN, e ser muito menor que B_0^2, para o MENN β+, concorda com o espectro apresentado pela figura 112 do anexo 6, uma vez que o desdobramento do nível duplamente degenerado é bem pequeno.

Analisando o espectro de emissão para o comp.6, figura 113 do anexo 6, é possível observar que existem quatro picos referentes a transição 0-1, entretanto devido alta simetria do composto e como o composto possui dois sítios [47], é correto afirmar que os quatro picos são referentes aos dois sítios do composto, dois referentes ao primeiro sítio e os outros dois restantes referentes ao segundo sítio.

Além disso, um fato curioso observado para este composto parte dos resultados obtidos com o SOM, observando a Tabela 14 é fácil perceber que para o SOM β+ o valor do fator de carga para os PV ficou na ordem de 9, o que é um valor extremamente grande para qualquer íon. Entretanto, o sinal do parâmetro $B^2{}_0$ foi respeitado, tornando assim esse resultado passivo de concordância. Entretanto para o SOM β- o valor obtido

para o fator de carga foi demasiadamente grande, na ordem de 90. Além disso, o sinal do parâmetro B^2_0 não foi respeitado. Estes resultados previstos pelo SOM podem ser uma indicação de que os valores dos fatores de carga não devem ser os mesmos para PV de mesma similaridade química, deve haver de fato uma equivalência de cargas feita de acordo com a simetria do sítio como propõe o MENN.

Tabela 13 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.5.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	1392	169	165	328	325
$\mathbf{B^2_1}$		786-114i	96-37i	94-45i	40+25i	-32-8i
$\mathbf{B^2_2}$		-1242+638i	-153+101i	-151+107i	46+16i	-45+51i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		16%	17%	18%	2%	1%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	114	886	114	114	114	114
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	64	421	23	23	64	64
	-13	273	14	15	-11	-12
	-50	-694	-37	-38	-53	-52
Fatores de carga						
gO1					0,284	0,415
gO2		2,000	0,749	0,554	0,192	0,241
gO3					0,320	0,330
gO4					0,704	0,514
Σg		16,000	5,992	4,432	3,000	3,000
Σg'			2,996	2,216	2,048	1,688
Σg''			2,996	2,216	0,952	1,312
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,380	2,380
RO2		2,390	2,390	2,390	2,387	2,387
RO3					2,395	2,395
RO4					2,398	2,398

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R", Figura 30 e Figura 31, de forma que foi possível observar que para tanto para o comp.5 quanto para o com.6 a dependência obedecida por g é crescente.

Tabela 14 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.6.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	1054	357	-357	358	358
$\mathbf{B^2_1}$		0	0	0	0	0
$\mathbf{B^2_2}$		0	0	0	0	0
$\|B^2_1\|^2/(\|B^2_0\|^2 + \|B^2_2\|^2)$		0%	0%	0%	0%	0%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	105	309	105	105	105	105
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	70	206	70	35	70	70
	-35	-103	-35	35	-35	-35
	-35	-103	-35	-70	-35	-35
Fatores de carga						
gO1		2,000	8,812	90,031	0,247	0,274
gO2					0,503	0,476
Σg		16,000	70,496	720,248	3,000	3,000
Σg'			35,248	360,124	0,988	1,096
Σg''			35,248	360,124	2,012	1,904
Distâncias médias Ln-PV						
RO1		2,387	2,387	2,387	2,348	2,348
RO2					2,426	2,426

Nas previsões feitas através do MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. Porém de acordo com a Tabela 13, o somatório das cargas dos íons O1, O2, O3 e O4 (Σg'**)**, Figura 24, é aproximadamente metade do somatório das cargas dos íons O5,

O6, O7 e O8 (Σg"). Para os valores previstos através do MENN β- há uma pequena redução na diferença dos somatórios. Já na Tabela 14, é possível observar que o valor do somatório de todos O1 (Σg'), é aproximadamente metade do valor do somatório de todos O2 (Σg"), tomando o plano xy tem-se que a soma dos fatores de carga na parte positiva de z é igual a soma na parte negativa, desta forma o equilíbrio eletrostático do sítio é mantido.

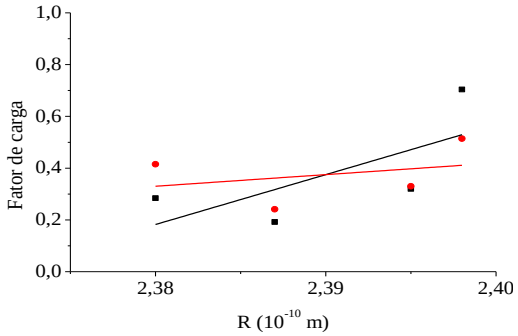


Figura 30 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.5.

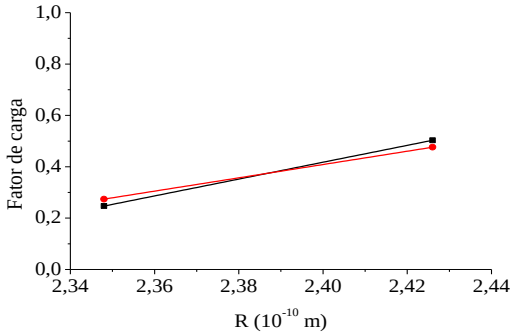


Figura 31 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.6.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir um diagrama ilustrando a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, Figura 32 e Figura 33.

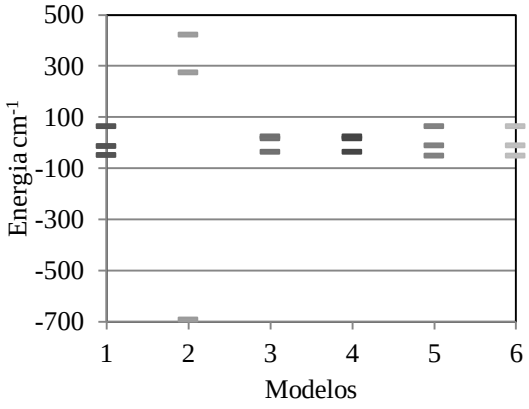


Figura 32 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.5.

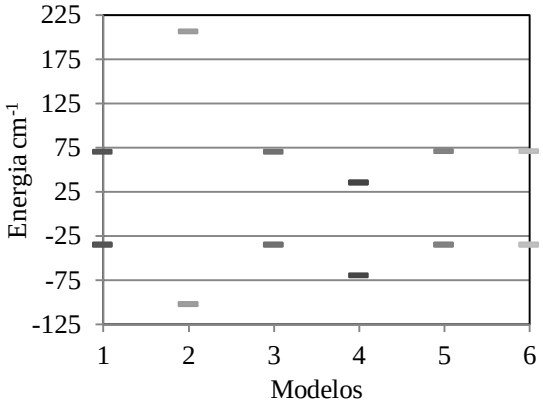


Figura 33 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.6.

4.2.6 Benzoilacetonato ou Benzoiltrifluoroacetonato, com água, 2,2'-bipiridina, ou 1,10-fenantrolina. {$Eu(bfta)_3phen$ – [comp.7], $Eu(btfa)_3bipy$ – [comp.8], $Eu(bzac)_3bipy$ – [comp.9]}

O comp.7, o comp.8 e o comp.9 possuem, um sítio com as mesmas características do comp.1, dessa forma, todas as considerações a respeito de equivalência de cargas e eixos de simetria foram definidas de forma similar ao comp.1, como é possível observar na figura 34 e figura 35, para o comp.7, na figura 36 e na figura 37, para o comp.8, e na figura 38 e na figura 39, para o comp.9. A equivalência de cargas feita conforme a figura 34, a figura 36 e a figura 38 determina que O6 (gO1), O2 (gO2), O4-O5 (gO3), O3-O7 (gO4) e N8-N9 (gN).

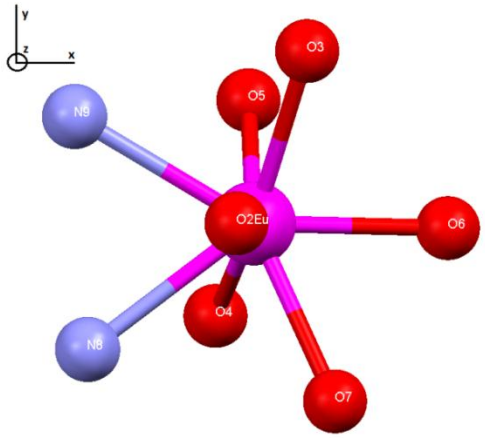


Figura 34 - Principal eixo de simetria para o comp.7 **[48]**.

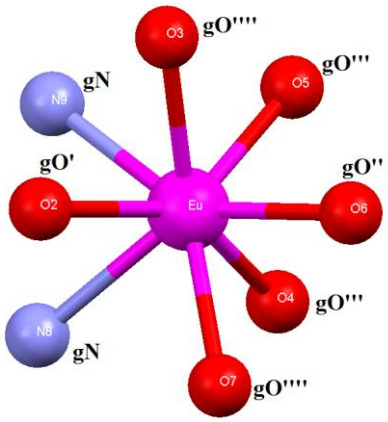


Figura 35 - Equivalência de cargas para o comp.7 **[48]**.

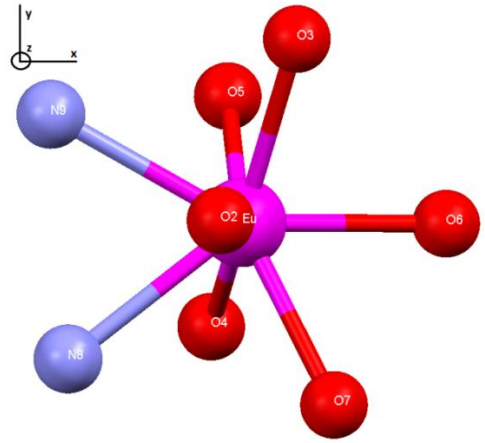


Figura 36 - Principal eixo de simetria para o comp.8 **[48]**.

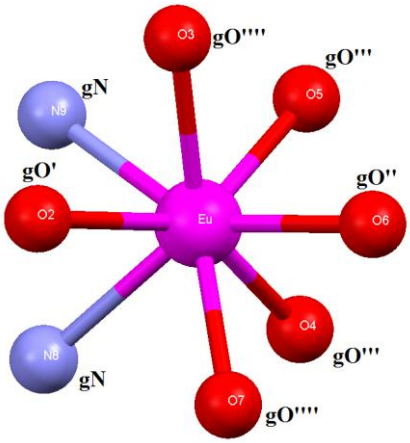


Figura 37 - Equivalência de cargas para o comp.8 **[48]**.

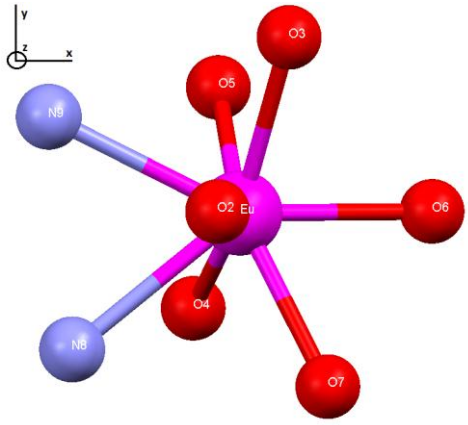


Figura 38 - Principal eixo de simetria para o comp.9 **[48]**.

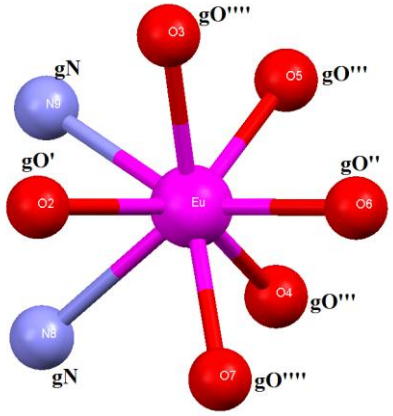


Figura 39 - Equivalência de cargas para o comp.9 **[48]**.

Na tabela 15 estão dispostas as coordenadas espaciais dos PV para o comp.7, comp.8 e o comp.9, e na tabela 16, tabela 17 e tabela 18 os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do ΔE_{exp}, do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

Tabela 15 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.7, comp.8 e comp.9 **[48]**.

	comp.7				**comp.8**				**comp.9**		
	R (Å)	**θ**	**ϕ**		**R (Å)**	**θ**	**ϕ**		**R (Å)**	**θ**	**ϕ**
O2	2.348	0	0	O2	2.354	0	0	O2	2.335	0	0
O3	2.374	66.04	72.10	O3	2.366	86.59	70.98	O3	2.352	67.21	71.04
O4	2.345	147.32	-118.42	O4	2.349	147.15	-115.46	O4	2.329	144.78	-125.30
O5	2.378	141.47	100.30	O5	2.374	141.41	104.05	O5	2.363	138.79	106.31
O6	2.333	104.93	0	O6	2.333	107.05	0	O6	2.314	109.91	0
O7	2.369	80.70	-63.29	O7	2.360	79.45	-62.01	O7	2.344	90.42	-62.77
N8	2.533	73.53	-140.51	N8	2.524	75.10	-140.78	N8	2.597	72.84	-140.26
N9	2.476	82.90	150.31	N9	2.470	80.85	150.37	N9	2.518	78.80	152.17

É possível observar, na tabela 16, que tanto para o SOM quanto para o MENN, a razão $|B_1^2|^2/(|B_0^2|^2 + |B_2^2|^2)$ é inferior a 20%, sendo que para este último foi praticamente igual a zero, Entretanto, na tabela 17 e na tabela 18 apenas para o MENN o valor desta razão foi inferior a 20%, o que indica as previsões realizadas para o SOM e o MENN no primeiro caso e através do MENN no segundo e no terceiro caso, são previsões

confiáveis, uma vez que o parâmetro B^2_1 pode ser desprezado no cálculo da posição dos subníveis de energia. [26].

Tabela 16 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.7.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-910	363	381	555	537
$\mathbf{B^2_1}$		-900+79i	-12+160i	24+139i	21+10i	-46+25i
$\mathbf{B^2_2}$		207-510i	-168-191i	-196-156i	-32-17i	89-28i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		72%	13%	10%	0%	1%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	188	590	188	188	188	188
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	100	182	75	71	109	105
	-13	-4	51	40	-40	-13
	-88	-178	-125	-111	-69	-93
Fatores de carga						
gO1					0,272	0,498
gO2		2,000	1,580	1,360	0,800	0,712
gO3					0,396	0,355
gO4					0,243	0,256
gN		3,000	1,500	1,500	0,325	0,284
Σg		18,000	12,480	11,160	3,000	3,000
Σg'			6,320	5,440	1,442	1,278
Σg''			6,160	5,720	1,558	1,722
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,333	2,333
RO2		2,358	2,358	2,358	2,348	2,348
RO3					2,362	2,362
RO4					2,372	2,372
RN		2,505	2,505	2,505	2,505	2,505

Tabela 17 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.8.

	EXP (1)	PCEM (2)	SOM β+ (3)	SOM β- (4)	MENN β+ (5)	MENN β- (6)
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-1984	-343	-358	536	541
$\mathbf{B^2_1}$		-1589-1342i	-243-155i	-236+130i	-29-64i	8-47i
$\mathbf{B^2_2}$		-48-317i	64-65i	95-63i	-32-24i	-37-11i
$\|B^2_1\|^2/(\|B^2_0\|^2+\|B^2_2\|^2)$		107%	66%	51%	2%	1%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	183	1132	183	183	183	183
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	106	216	62	78	105	106
	-38	173	5	-8	-38	-37
	-67	-389	-67	-70	-67	-69
Fatores de carga						
gO1					0,300	0,287
gO2			0,720	0,445	0,702	0,757
gO3					0,389	0,459
gO4					0,245	0,210
gN			1,500	1,102	0,365	0,309
Σg			7,320	4,874	3,000	3,000
Σg'			2,880	1,780	1,508	1,536
Σg''			4,440	3,094	1,492	1,464
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,314	2,314
RO2		2,356	2,356	2,356	2,335	2,335
RO3					2,346	2,346
RO4					2,348	2,348
RN		2,558	2,558	2,558	2,558	2,558

O fato da parte real de B^2_2 existir e ser muito menor que B^2_0 para o comp.7 e o comp.8 e menor que o B^2_0 para o comp.9, apenas concorda com os espectros

apresentados pela figura 114, figura 115 e figura 116 do anexo 6, haja vista que para o comp.7 e o comp.9 o desdobramento do nível duplamente degenerado é muito pequeno enquanto que para o comp.9 ele possui uma magnitude considerável.

Tabela 18 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.9.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-888	177	61	478	496
$\mathbf{B^2_1}$		-1422-1005i	-103+284i	-178+288i	9+121i	46+83i
$\mathbf{B^2_2}$		128-501i	-134-143i	-58-159i	-115-56i	-113+35i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		287%	131%	354%	6%	3%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	183	920	183	183	183	183
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	88	144	43	20	94	97
	6	29	35	12	5	2
	-94	-174	-78	-32	-99	-99
Fatores de carga						
gO1					0,302	0,282
gO2		3	1,268	0,973	0,694	0,780
gO3					0,329	0,385
gO4					0,365	0,350
gN		2	1,500	1,500	0,308	0,234
Σg			10,608	8,838	3,000	3,000
Σg'			5,072	3,892	1,274	1,238
Σg''			5,536	4,946	1,726	1,762
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,314	2,314
RO2		2,340	2,340	2,340	2,335	2,335
RO3					2,346	2,346
RO4					2,348	2,348
RN		2,558	2,558	2,558	2,558	2,558

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R", figura 40, figura 41 e figura 42, respectivamente, de maneira que a dependência obedecida por g é decrescente para o comp.7, e crescente para o comp.8 e o comp.9

Nas previsões feitas através do MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. De acordo com a tabela 16 o somatório dos fatores de carga dos íons O4, O5, N8 e N9 (Σg'**)**, figura 35, é um pouco maior que o somatório dos fatores de carga dos íons O2, O3, O6 e O7 (Σg") para o MENN β-. Enquanto que para o MENN β+, os valores dos somatórios são praticamente os mesmos. Já na tabela 17 o somatório dos fatores de carga dos íons O4, O5, N8 e N9 (Σg'**)**, figura 37, é praticamente igual ao somatório dos fatores de carga dos íons O2, O3, O6 e O7 (Σg") para ambos os casos. E na tabela 18 os valores apresentados mostram que, o somatório dos fatores de carga dos íons O4, O5, N8 e N9 (Σg'**)**, figura 39, bem diferente do somatório dos fatores de carga dos íons O2, O3, O6 e O7 (Σg") para ambos os casos também.

Além disso, em todos os três casos o valor de gO2 é aproximadamente o dobro de gO3, como os compostos possuem uma carga gO2 na parte positiva do eixo z e duas cargas gO3 simetricamente opostas o equilíbrio sobre o eixo é mantido.

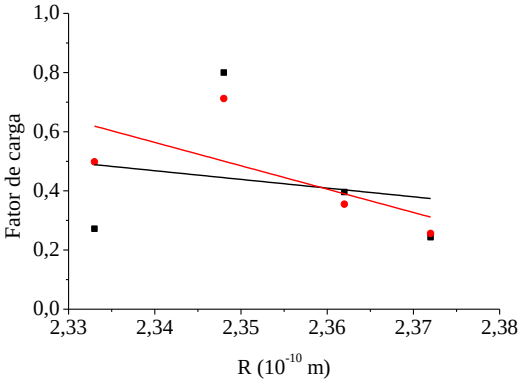


Figura 40 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.7.

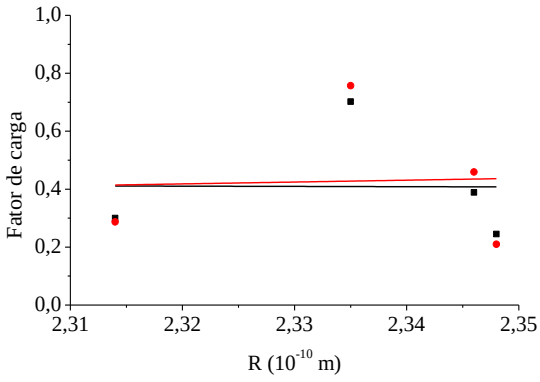


Figura 41 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.8.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos, e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir um diagrama ilustrando a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 43, figura 44 e figura 45.

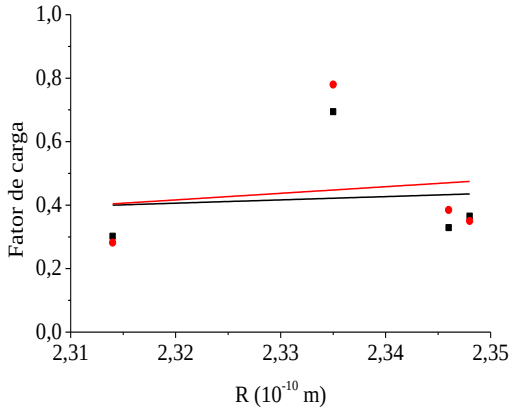


Figura 42 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (preto) e β- (vermelho), para o segundo sítio do comp.9.

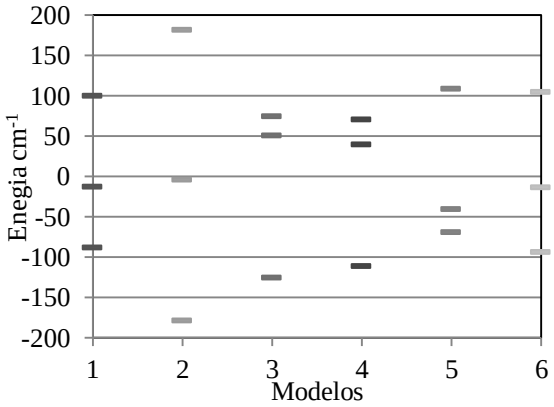


Figura 43 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.7.

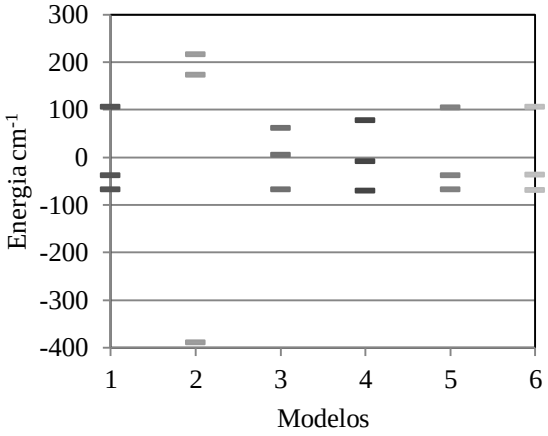


Figura 44 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.8.

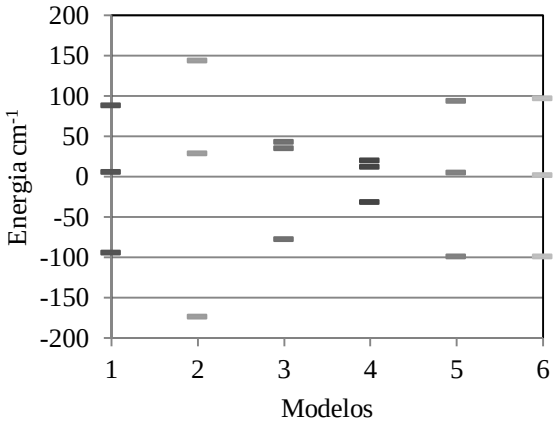


Figura 45 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.9.

4.2.7 Eu:3,3′-Biisoquinolina-2,2′-dioxido {$(Eu(biqO_2)2_2)(CF_3SO_3)_3 \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ – [comp.10]}

O comp. 11 tem um sítio com coordenação dez composta por oito átomos de Oxigênio (O) e dois átomos de Nitrogênio (N). Baseando-se na consideração (i) do MENN tem-se que o principal eixo de simetria para o primeiro sítio deste composto consiste em tomar o íon N2, oposto ao íon N1, como o eixo z e o íon O4 como eixo x. Desta forma é possível determinar o eixo de maior simetria para o comp.10, figura 46.

A equivalência de cargas feita conforme a figura 46 determina que O5-O6 (gO1), O1-O4 (gO2), O2-O3 (gO3), O11-O12 (gO4) e N1-N2(gN).

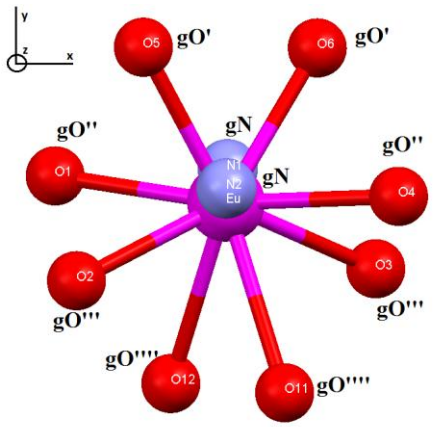


Figura 46 – Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o segundo sítio do comp.10 **[49]**.

Na tabela 19 estão dispostas as coordenadas espaciais dos PV, para o comp.10 de acordo com os eixos pré-determinados e na tabela 20 é possível observar os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do ΔE_{exp}, do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

Tabela 19 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.10 **[49]**.

	R (Å)	**θ**	**ϕ**
O1	2.481	115.03	168.97
O2	2.484	62.62	-150.96
O3	2.510	124.44	-21.62
O4	2.465	63.92	0
O5	2.387	67.91	118.49
O6	2.379	100.89	59.59
O11	2.675	76.09	-73.44
O12	2.650	117.45	-107.72
N2	2.757	0	0
N1	2.791	167.31	87.22

Tabela 20 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.10.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	< 0	449	-374	-342	-399	-381
$\mathbf{B^2_1}$		-691-128i	-142+33i	-168+26i	-117+65i	-146+62i
$\mathbf{B^2_2}$		507+57i	123+31i	135+42i	-95+29i	-93+36i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		107%	14%	21%	11%	16%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	157	443	157	157	157	157
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	80	183	92	94	82	79
	-3	88	-19	-27	-3	-4
	-77	-271	-73	-67	-78	-75
Fatores de carga						
gO1					0,583	0,496
gO2		2,000	1,061	0,899	0,265	0,244
gO3					0,271	0,269
gO4					0,238	0,228
gN		3,000	1,500	1,500	0,143	0,263
Σg		22,000	11,488	10,192	3,000	3,000
Σg'			5,744	5,096	1,500	1,500
Σg''			5,744	5,096	1,500	1,500
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,383	2,383
RO2		2,504	2,504	2,504	2,473	2,473
RO3					2,497	2,497
RO4					2,663	2,663
RN		2,774	2,774	2,774	2,774	2,774

Nota-se que tanto para o SOM quanto para o MENN, a razão $|B_1^2|^2/(|B_0^2|^2+|B_2^2|^2)$ é inferior a 20%,o que indica que as previsões realizadas através destes métodos, para a

posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, são confiáveis, uma vez que o parâmetro B^2_1 pode ser desprezado [26]. O fato da parte real de B^2_2 existir e ser menor que B^2_0 para o SOM e MENN, apenas concorda com o espectro apresentado pela figura 117 do anexo 6, haja vista que para o comp.10 o desdobramento do nível duplamente degenerado é razoavelmente grande, sendo possível observar os três picos da transição 0-1 bem definidos.

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R", figura 47 de forma que a dependência obedecida por g é decrescente.

Nas previsões feitas através do MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. De acordo com a tabela 20, os valores apresentados mostram que, o somatório dos fatores de carga dos íons O1, O2, O5, O11 e N1 (Σg'**)**, figura 46, é igual ao somatório dos fatores de carga dos íons O3, O4, O6, O12 e N2 (Σg") tanto para o MENN β- quanto para o MENN β+.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos, e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir um diagrama que ilustre a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 48

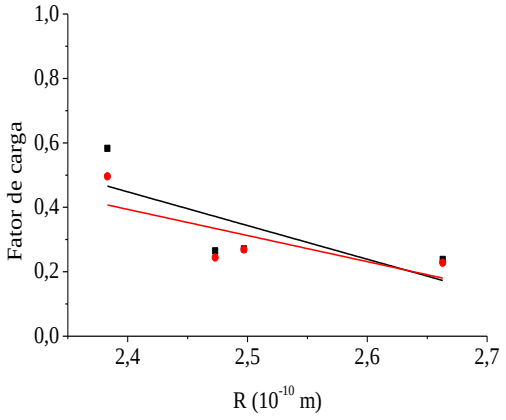


Figura 47 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.10.

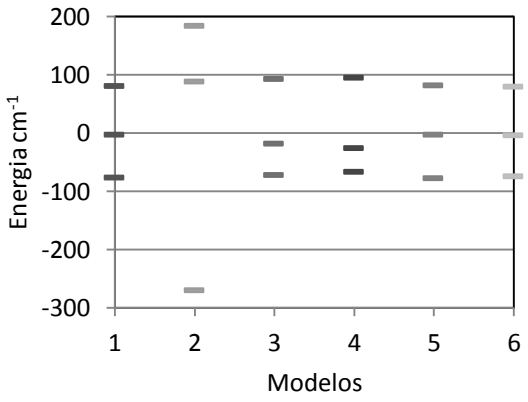


Figura 48 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.10.

4.2.8 Eu:Aril-Bridged(ponte)-1-Hidroxipiridina-2-1 {(o-Phen-1,2-HOPO)$_2$ – [comp.11]}

O comp.11 possui um sítio com coordenação oito, com as mesmas características do comp.5, assim todas as considerações, a respeito de equivalência de cargas e eixos de simetria para este composto, foram tomadas de maneira semelhante às realizadas para o comp.5, como é possível observar na figura 49. A equivalência de cargas realizadas de acordo com a figura 49 determina que O1B-O6B (gO1), O1A-O6A (gO2), O2A-O5A (gO3) e O2B-O5B (gO4).

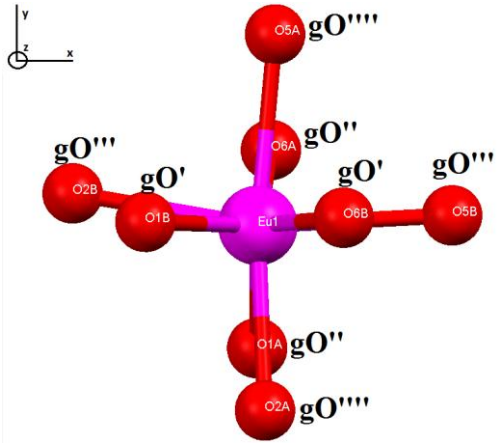


Figura 49 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o comp.11 **[50]**.

Na tabela 21 estão dispostas as coordenadas espaciais dos PV para o comp.11, de acordo com os eixos pré-determinados e na tabela 22 é possível observar os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do ΔE_{exp}, do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2)

Tabela 21 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.11 **[50]**.

	R (Å)	θ	ϕ
O1A	2.408	142.08	-97.39
O2A	2.385	78.84	-87.85
O1B	2.360	31.87	180.00
O2B	2.396	95.85	168.87
O6A	2.372	154.48	89.65
O5B	2.438	95.93	2.01
O6B	2.371	31.71	0
O5A	2.404	99.78	83.76

Tabela 22 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.11.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	2331	331	334	435	422
$\mathbf{B^2_1}$		225-1630i	26-213i	24-210i	18-75i	25-105i
$\mathbf{B^2_2}$		-89-205i	-21-28i	-23-27i	-33	29-18i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		49%	42%	40%	3%	6%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	144	1059	144	144	144	144
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	86	456	65	65	85	83
	-29	-188	-23	-23	-28	-28
	-58	-268	-42	-43	-57	-55
Fatores de carga						
gO1					0,432	0,365
gO2		2,000	0,741	0,538	0,494	0,48
gO3					0,295	0,291
gO4					0,279	0,364
Σg		16,000	5,928	4,304	3,000	3,000
Σg'			2,964	2,152	1,546	1,688
Σg''			2,964	2,152	1,454	1,312
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,366	2,366
RO2		2,392	2,392	2,392	2,390	2,390
RO3					2,395	2,395
RO4					2,417	2,417

Na tabela 22 é possível observar que, apenas para o MENN a razão $|B^2_1|^2/(|B^2_0|^2+|B^2_2|^2)$ é inferior a 20%, o que indica as previsões realizadas por este método, para o cálculo da posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, são confiáveis, uma vez que o parâmetro B^2_1 pode ser desprezado [26]. O fato da parte real de B^2_2 existir e muito menor que B^2_0, para as previsões realizadas, concorda

com o espectro apresentado pela figura 118 do anexo 6, uma vez que o desdobramento do nível duplamente degenerado é bem pequeno.

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R", figura 50, de forma que a dependência obedecida por g é decrescente.

Nas previsões feitas através do MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. De acordo com a tabela 22 o somatório dos fatores de carga, previstos pelo MENN β+, dos íons O1B, O6B, O2A e O5A (Σg'**)**, figura 24, é aproximadamente o valor do somatório dos fatores de carga dos íons O1A, O6A, O2B e O5B (Σg"), havendo um leve aumento nesta diferença para os valores previstos pelo MENN β-.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir o diagrama ilustrando a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 51.

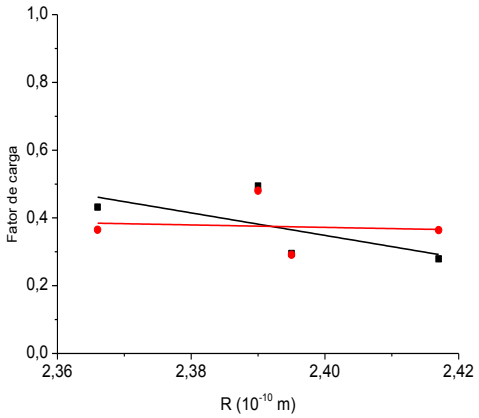


Figura 50 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.11.

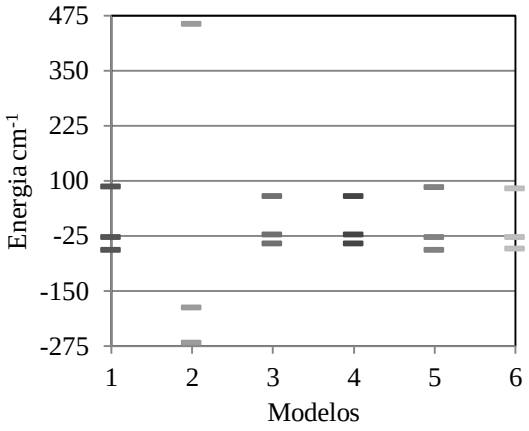


Figura 51 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.11.

4.2.9 Eu:4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-(2-naftil)hexano-1,3-diano-1,10-fenantrolina {Ln(HFNH)$_3$phen – [comp.12}}

O comp.12 possui dois sítios com as mesmas características do comp.1, dessa forma, todas as considerações a respeito de equivalência de cargas e eixos de simetria foram definidas de forma similar ao comp.1, como é possível observar na figura 52 e na figura 54. A equivalência de cargas definida através da figura 53 determina que O3

(gO1), O1-O4 (gO2), O5-O6 (gO3), O2 (gO4) e N1-N2 (gN), e a equivalência definida pela figura 55 determina que O7 (gO1), O8-O11 (gO2), O9-O10 (gO3), O12 (gO4) e N3-N4 (gN).

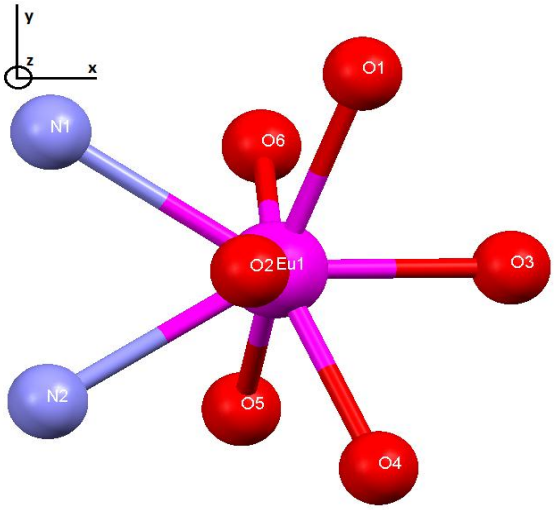


Figura 52 - Principal eixo de simetria para o primeiro sítio do comp.12 **[51]**.

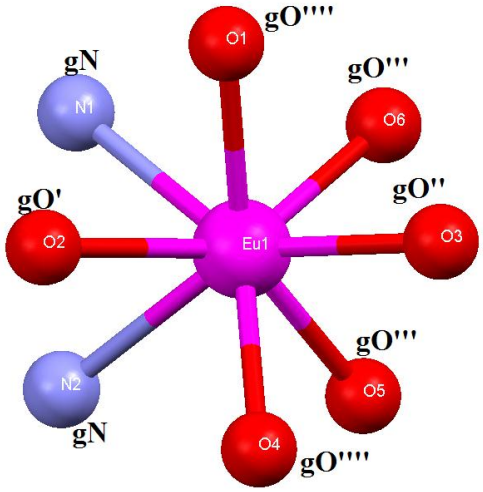


Figura 53 - Equivalência de cargas para o primeiro sítio do comp.12 **[51]**.

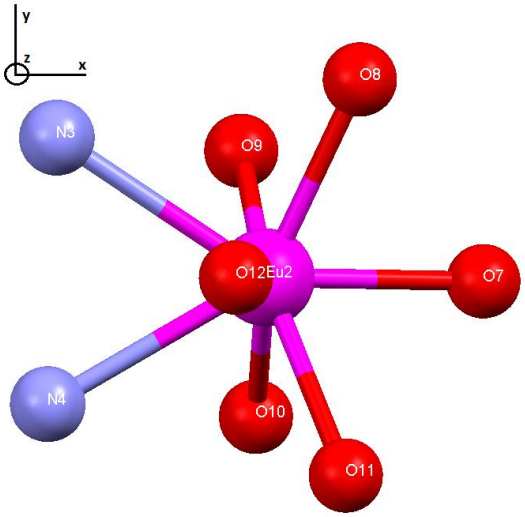


Figura 54 - Principal eixo de simetria para o segundo sítio do comp.12 **[51]**.

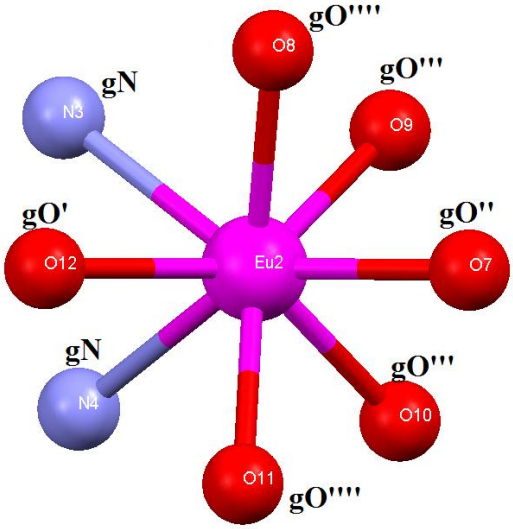


Figura 55 - Equivalência de cargas para o primeiro sítio do comp.12 **[51]**.

Na tabela 23 estão dispostas as coordenadas espaciais dos PV para os dois sítios do comp.12 de acordo com os eixos pré-determinados e na tabela 24 e na tabela 25 é possível observar os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do ΔE_{exp}, do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

Tabela 23 - Coordenadas esféricas para os PV dos dois sítios do comp.12 **[51]**.

	Eu1				Eu2		
	R (Å)	**θ**	**ϕ**		**R (Å)**	**θ**	**ϕ**
O1	2.348	70.51	175.33	O7	2.325	114.61	102.62
O2	2.398	0	0	O8	2.321	77.72	166.67
O3	2.346	113.48	110.05	O9	2.355	143.99	-145.12
O4	2.345	76.97	46.65	O10	2.389	142.18	0
O5	2.365	139.54	0	O11	2.360	70.35	38.27
O6	2.355	146.46	-145.12	O12	2.387	0	0
N1	2.587	77.57	-104.39	N3	2.607	73.89	-111.03
N2	2.613	73.05	-37.62	N4	2.583	79.22	-45.67

Na tabela 24 e na tabela 25 observa-se que a razão $|B_1^2|^2/(|B_0^2|^2 + |B_2^2|^2)$ é inferior a 20% apenas para o MENN, o que indica as previsões realizadas por este método, para no cálculo da posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, são confiáveis, uma vez que o parâmetro $B^2{}_1$ pode ser desprezado [26]. O fato da parte real do parâmetro $B^2{}_2$ existir, para ambos os sítios, e ser muito menor que B_0^2, para o MENN, concorda com o espectro apresentado pela figura 119 do anexo 6, uma vez que o desdobramento do nível duplamente degenerado é bem pequeno, não sendo possível, observar nitidamente através desta imagem, cada um dos picos referentes à transição 0-1.

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R", figura 56 e figura 57, de forma que a dependência obedecida por g é crescente em ambos os casos.

Nas previsões feitas através do MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. De acordo com a tabela 24, o somatório dos fatores de carga dos íons O3, O1, O4 e O2 (Σg'**)** é consideravelmente maior que o somatório dos íons O5, O6, N1 e N2 (Σg"), figura 53. Todavia, como o valor de gO5 é aproximadamente o dobro do valor de gO3, e sendo que o primeiro sítio do composto apresenta na parte positiva do eixo z uma carga gO5 e na parte negativa do eixo duas cargas de valor gO3, o equilíbrio eletrostático sobre o eixo é mantido. Para o segundo sítio o somatório dos fatores de carga dos íons O7, O8, O11 e O12 (Σg'**)** também é consideravelmente maior que o

somatório das cargas dos íons O5, O6, N1 e N2 (Σg"), Figura 54. Porém, equilíbrio também é mantido sobre o eixo z.

Tabela 24 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o primeiro sítio do comp.12.

	EXP (1)	PCEM (2)	SOM β+ (3)	SOM β- (4)	MENN β+ (5)	MENN β- (6)
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-335	256	186	516	507
$\mathbf{B^2_1}$		206-1753i	-49-167i	-34-225i	-10-44i	-7-75i
$\mathbf{B^2_2}$		28+281i	184+198i	165+200i	29+18i	32+30i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		1623%	22%	51%	1%	2%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	166	809	166	166	166	166
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	100	45	58	56	101	99
	-36	20	50	36	-38	-36
	-65	-66	-108	-92	-64	-64
Fatores de carga						
gO1					0,483	0,453
gO2		2,000	1,308	1,067	0,274	0,296
gO3					0,410	0,361
gO4					0,796	0,703
gN		3,000	1,500	1,500	0,177	0,265
Σg		18,000	12,540	11,335	3,000	3,000
Σg'			5,232	4,268	1,827	1,748
Σg''			7,308	7,067	1,173	1,252
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,346	2,346
RO2		2,391	2,391	2,391	2,347	2,347
RO3					2,360	2,360
RO4					2,398	2,398
RN		2,600	2,600	2,600	2,600	2,600

Tabela 25 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o segundo sítio do comp.12.

	EXP (1)	PCEM (2)	SOM β+ (3)	SOM β- (4)	MENN β+ (5)	MENN β- (6)
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-472	275	205	514	506
$\mathbf{B^2_1}$		492-1630i	109-134i	129-190i	31-43i	44-74i
$\mathbf{B^2_2}$		44-127i	254+64i	246+39i	31+11i	31+2i
$\|B^2_1\|^2/(\|B^2_0\|^2+\|B^2_2\|^2)$		1204%	21%	51%	1%	3%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	166	809	166	166	166	166
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	100	66	87	90	101	99
	-36	26	54	41	-36	-36
	-65	-92	-141	-130	-65	-64
Fatores de carga						
gO1		2,000	1,416	1,172	0,408	0,46
gO2					0,301	0,302
gO3					0,402	0,362
gO4					0,824	0,720
gN		3,000	1,500	1,500	0,131	0,246
Σg		18,000	13,080	11,860	3,000	3,000
Σg'			5,664	4,688	1,834	1,784
Σg''			7,416	7,172	1,166	1,216
Distâncias médias Ln-PV						
RO1		2,393	2,393	2,393	2,325	2,325
RO2					2,341	2,341
RO3					2,372	2,372
RO4					2,387	2,387
RN		2,595	2,595	2,595	2,595	2,595

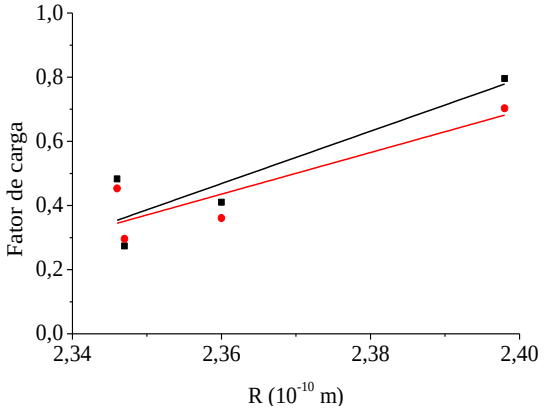


Figura 56 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o primeiro sítio do comp.12.

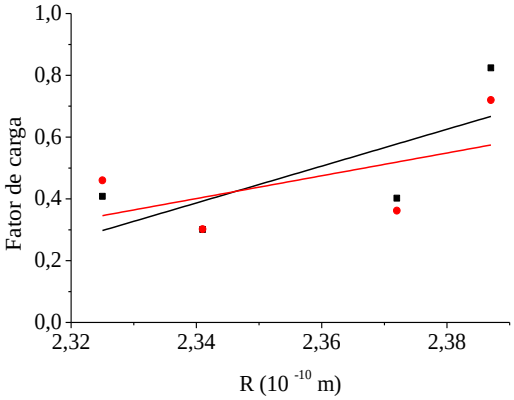


Figura 57 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o segundo sítio do comp.12.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos, e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir um diagrama ilustrando posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 58 e figura 59.

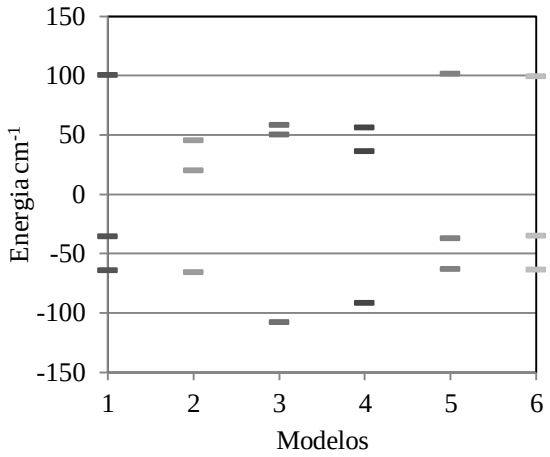


Figura 58 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o primeiro sítio do comp.12.

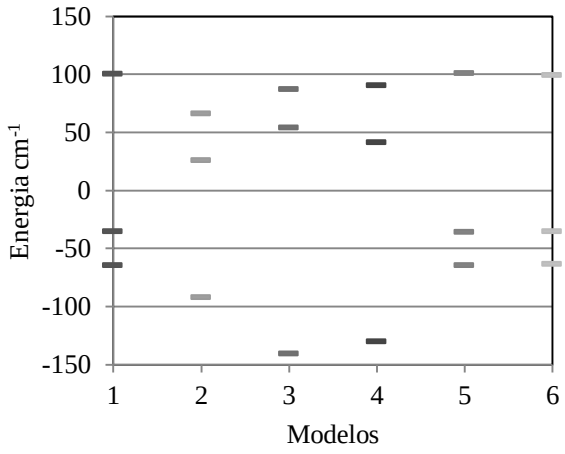


Figura 59 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o segundo sítio do comp.12.

4.2.10 Tiofeno baseado em complexos β-Diquetonatos de Európio {$Eu(Br\text{-}TTA)_3Phen$ – [comp.13], $Eu(DTKT)_3Phen$ – [comp.14], $Eu(TTA)_3Phen$ – [comp.15]}

O comp.13, o comp.14 e o comp.15 possuem um sítio com as mesmas características do comp.1, assim, todas as considerações a respeito de equivalência de cargas e eixos de simetria foram definidas se forma similar ao comp.1, como é possível observar na figura 60, na figura 62 e na figura 64. A equivalência de cargas realizada de acordo com a figura 61, a figura 63 e a figura 65 determina que O5-O6 (gO1), O1 (gO2), O4 (gO3), O2-O3 (gO4) e N1-N2 (gN2), para o comp.13, que O6 (gO1), O1 (gO2), O2-O5 (gO3), O3-O4 (gO4) e N1-N2 (gN2), para o comp.14 e que O2-O3 (gO1), O4 (gO2), O5-O6 (gO3), O1 (gO4) e N1-N2 (gN2), para o comp.15.

Na Tabela 26 estão dispostas as coordenadas espaciais dos PV, para o comp.13, comp.14 e comp.15, de acordo com os eixos pré-determinados e na Tabela 27, Tabela 28 e Tabela 29 os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do ΔE_{exp}, do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

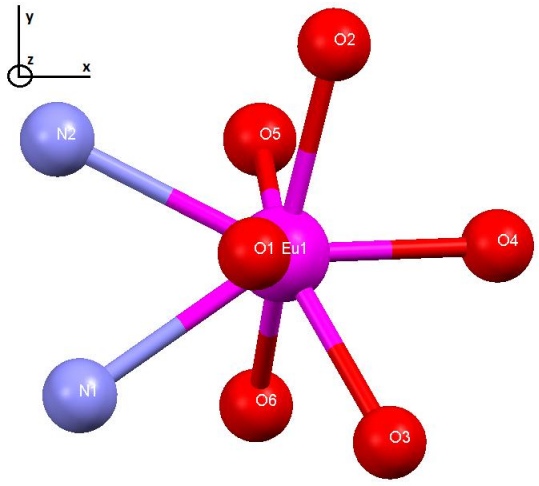


Figura 60 - Principal eixo de simetria para o comp.13 **[52]**.

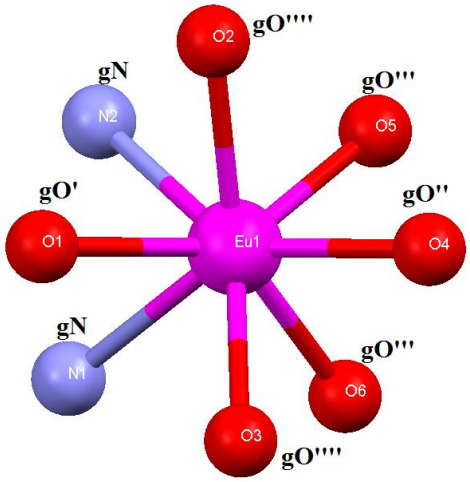


Figura 61 - Equivalência de cargas para o comp.13 **[52]**.

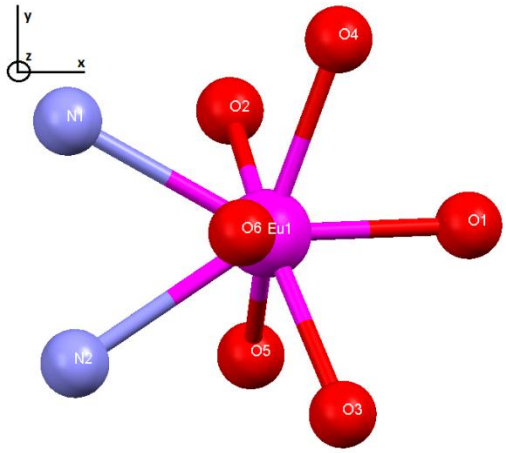


Figura 62 - Principal eixo de simetria para o comp.14 **[52]**.

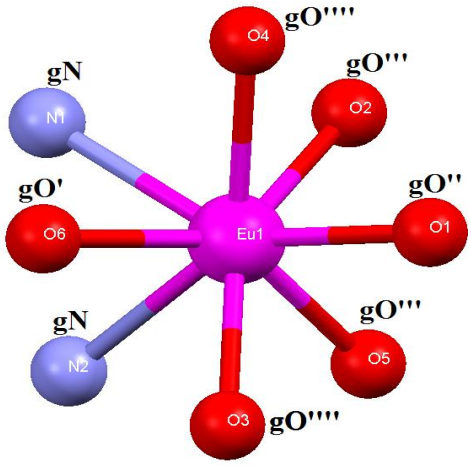


Figura 63 - Equivalência de cargas para o comp.14 **[52]**.

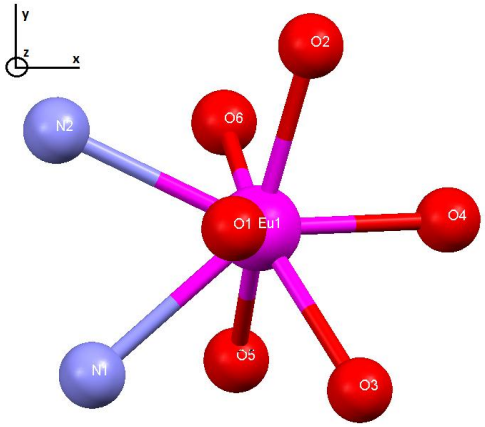


Figura 64 - Principal eixo de simetria para o comp.15 **[52]**.

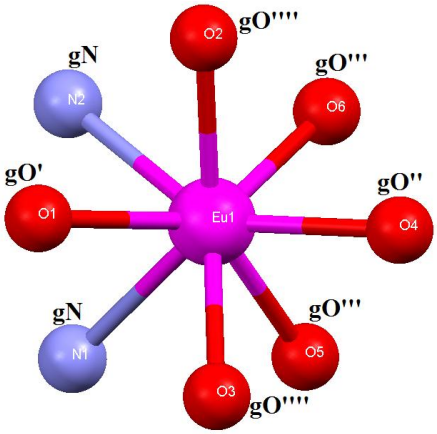


Figura 65 - Equivalência de cargas para o comp.15 **[52]**.

Tabela 26 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.13, comp.14 e comp.15 **[52]**.

comp.13				**comp.14**				**comp.15**			
	R (Å)	**θ**	**ϕ**		**R (Å)**	**θ**	**ϕ**		**R (Å)**	**θ**	**ϕ**
O1	2.358	0	0	O1	2.338	111.78	109.12	O1	2.377	0	0
O2	2.367	71.90	-179.60	O2	2.351	139.69	-138.49	O2	2.350	71.31	178.33
O3	2.366	74.96	48.32	O3	2.363	71.86	41.56	O3	2.362	73.29	50.74
O4	2.360	116.39	109.06	O4	2.390	78.69	175.86	O4	2.362	118.34	109.27
O5	2.347	147.19	-141.83	O5	2.367	142.82	0	O5	2.350	137.02	0
O6	2.355	136.15	0	O6	2.335	0	0	O6	2.370	144.63	-135.97
N1	2.587	73.80	-37.20	N1	2.628	71.54	-103.58	N1	2.583	79.51	-31.11
N2	2.599	84.38	-100.46	N2	2.627	77.08	-38.39	N2	2.604	80.21	-99.45

Tabela 27 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.13.

	EXP (1)	PCEM (2)	SOM β+ (3)	SOM β- (4)	MENN β+ (5)	MENN β- (6)
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-363	370	358	549	541
$\mathbf{B^2_1}$		484-1103i	-5-86i	15-119i	-18-8i	-14+46i
$\mathbf{B^2_2}$		-128+312i	176+230i	167+231i	64+68i	67+82i
$\|B^2_1\|^2/(\|B^2_0\|^2+\|B^2_2\|^2)$		591%	3%	7%	0%	1%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	187	597	187	187	187	187
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	105	93	73	70	107	106
	-24	-22	43	40	-25	-23
	-81	-71	-115	-110	-83	-83
Fatores de carga						
gO1					0,400	0,401
gO2		2,000	1,100	1,100	0,774	0,616
gO3					0,404	0,502
gO4					0,311	0,342
gN		3,000	1,500	1,500	0,200	0,198
Σg		18,000	11,500	11,500	3,000	3,000
Σg'			4,400	4,400	1,200	1,198
Σg''			7,100	7,100	1,800	1,802
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,351	2,351
RO2		2,359	2,359	2,359	2,358	2,358
RO3					2,360	2,360
RO4					2,367	2,367
RN		2,593	2,593	2,593	2,593	2,593

Tabela 28 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.14.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-298	-343	-305	561	561
$\mathbf{B^2_1}$		875-1441i	84-275i	116-304i	-2+87i	8+79i
$\mathbf{B^2_2}$		298+198i	-152-133i	-133-112i	93+95i	93+100i
$\|B^2_1\|^2/(\|B^2_0\|^2+\|B^2_2\|^2)$		1311%	52%	86%	2%	2%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	204	828	204	204	204	204
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	108	163	102	90	110	110
	-13	-58	-35	-30	-13	-13
	-96	-105	-67	-60	-97	-97
Fatores de carga						
gO1					0,584	0,452
gO2		2,000	0,182	0,301	0,234	0,234
gO3					0,577	0,543
gO4					0,222	0,212
gN		3,000	1,500	1,500	0,292	0,402
Σg		18,000	6,910	7,505	3,000	3,000
Σg'			0,728	1,204	1,262	1,110
Σg''			6,182	6,301	1,738	1,890
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,335	2,335
RO2		2,357	2,357	2,357	2,338	2,338
RO3					2,359	2,359
RO4					2,377	2,377
RN		2,628	2,628	2,628	2,628	2,628

Tabela 29 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.15.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-614	269	229	447	460
$\mathbf{B^2_1}$		-119-768i	-118-24i	-128-50i	29-129i	5-121i
$\mathbf{B^2_2}$		257+182i	207+192i	221+189i	-78-80i	-62-77i
$\|B^2_1\|^2/(\|B^2_0\|^2+\|B^2_2\|^2)$		127%	10%	14%	8%	7%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	170	451	170	170	170	170
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	123	197	100	109	123	123
	-47	-83	82	60	-49	-47
	-76	-114	-182	-168	-75	-76
Fatores de carga						
gO1		2,000	1,291	1,084	0,140	0,140
gO2					0,487	0,507
gO3					0,275	0,409
gO4					0,799	0,531
gN		3,000	1,500	1,500	0,442	0,432
Σg		18,000	12,455	11,420	3,000	3,000
Σg'			5,164	4,336	1,566	1,318
Σg''			7,291	7,084	1,434	1,682
Distâncias médias Ln-PV						
RO1		2,362	2,362	2,362	2,356	2,356
RO2					2,362	2,362
RO3					2,360	2,360
RO4					2,377	2,377
RN		2,594	2,594	2,594	2,594	2,594

É possível observar, na tabela 27 e na tabela 29, que tanto para o SOM quanto para o MENN, a razão $|B_1^2|^2/(|B_0^2|^2+|B_2^2|^2)$ é inferior a 20%, sendo que para este último foi bem próxima a zero na tabela 27. Entretanto, na tabela 28 apenas para o MENN o valor

desta razão foi inferior a 20%, o que indica as previsões realizadas, para o cálculo da posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, através do SOM e do MENN, comp18 e comp.15, e através do MENN, comp.14, são confiáveis, uma vez que o parâmetro B^2_1 pode ser desprezado [26]. O fato da parte real de B^2_2 existir e ser menor que B^2_0 para todos os três compostos, apenas concorda com os espectros apresentados pela figura 120, figura 121 e figura 122 do anexo 6, haja vista que o desdobramento do nível duplamente degenerado possui uma magnitude considerável.

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R", figura 66, figura 67 e figura 68, de maneira que a dependência obedecida por g é decrescente para o comp.13 e pra o comp.14, e crescente para o comp.15.

Nas previsões feitas através do MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. De acordo com a tabela 27, o somatório dos fatores de carga dos íons O5, O6, N1 e N2 (Σg'**)**, figura 61, é razoavelmente maior que o somatório dos íons O1, O4, O2, e O3 (Σg''). Porém, como o valor de gO2 é aproximadamente o dobro do valor de gO1, e sendo que o primeiro sítio do composto apresenta na parte positiva do eixo z uma carga gO2 e na parte negativa do eixo duas cargas de valor gO1, o equilíbrio eletrostático sobre o eixo é mantido. Já na tabela 28, os valores apresentados mostram que, o somatório dos fatores de carga dos íons O6, O1, O3 e O4 (Σg'**)**, figura 63, é razoavelmente maior que o somatório dos íons O2, O5, N1, e N2 (Σg''). Mas para este composto o equilíbrio eletrostático sobre o eixo não é mantido. Na tabela 29, os valores apresentados mostram que, o somatório dos fatores de carga dos íons O2, O3, O4 e O1 (Σg'**)**, figura 65, é um pouco maior que o somatório dos íons O5, O6, N1, e N2 (Σg''), para o MENN β-, e aproximadamente o mesmo para o MENN β+. Porém o equilíbrio sobre o eixo z é mantido da mesma forma que para o comp.17, já que gO4 é aproximadamente o dobro de gO3.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos, e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir o diagrama ilustrando a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 69, figura 70 e figura 71.

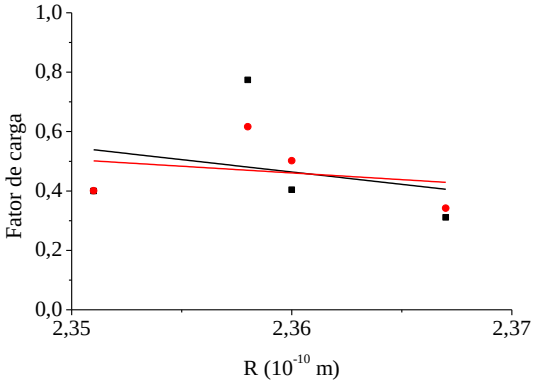


Figura 66 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.13.

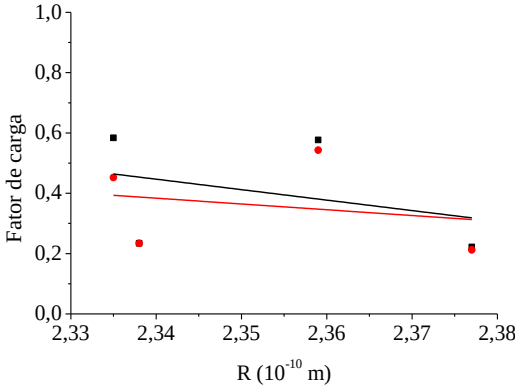


Figura 67 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.14.

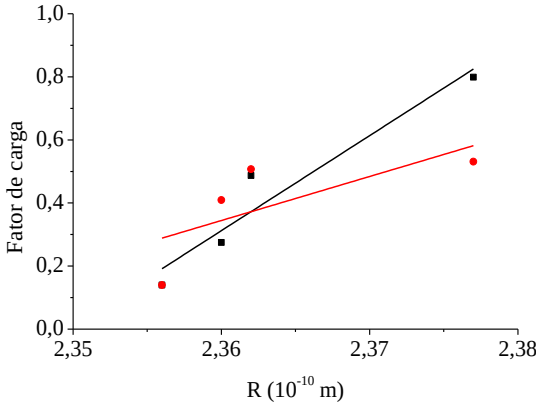


Figura 68 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.15.

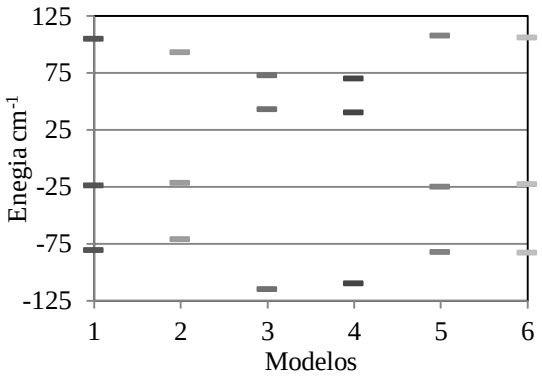


Figura 69 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.13.

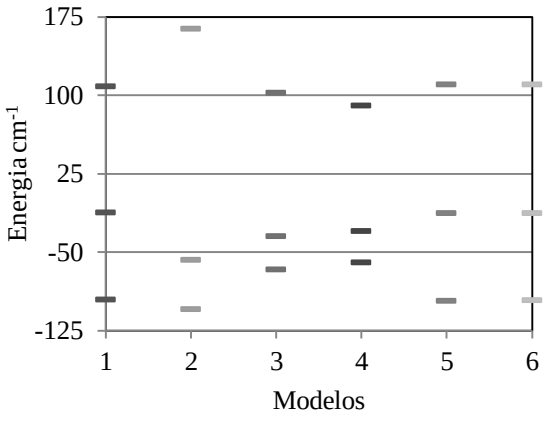


Figura 70 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.14.

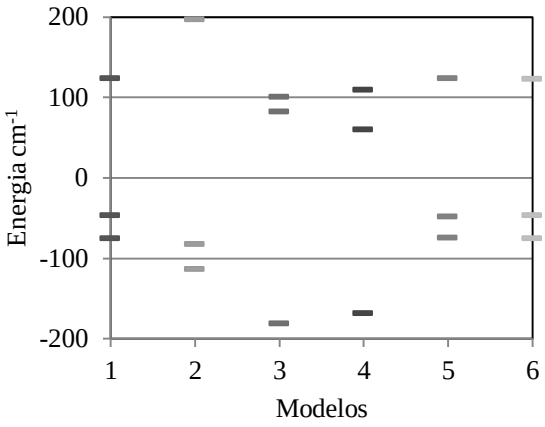


Figura 71 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.15.

4.2.11 Eu: Sódio tetraquis(2-piridinacarboxilato) { $Na[Eu(C_6H_4NO_2)_4]\cdot 2H_2O$ – [comp.16]}

O comp.16 tem um sítio com coordenação nove composta por cinco átomos de Oxigênio (O) e quatro átomos de Nitrogênio (N), além disso, este composto é polimórfico apresentando uma fase hexagonal {comp.16h} e uma fase monoclínica {comp.16m}. Baseando-se na consideração (i) do MENN tem-se que o melhor eixo de simetria para os dois sítios consiste em tomar o íon O5 (O3), oposto aos íons O7 e O8, como o eixo z, e o íon O8 como eixo x. Desta forma é possível determinar o principal eixo de simetria para estes compostos, figura 72 e figura 73, respectivamente.

A equivalência de cargas feita conforme a figura 72 e a figura 73 determina que O1-O3 (gO1), O5 (gO2), O7-O8 (gO3), N3-N4 (gN1) e N1-N2 (gN2) para o comp.16h, e que O1-O5 (gO1), O3 (gO2), O7-O8 (gO3), N1-N3 (gN1) e N2-N4 (gN2) para o comp.16m.

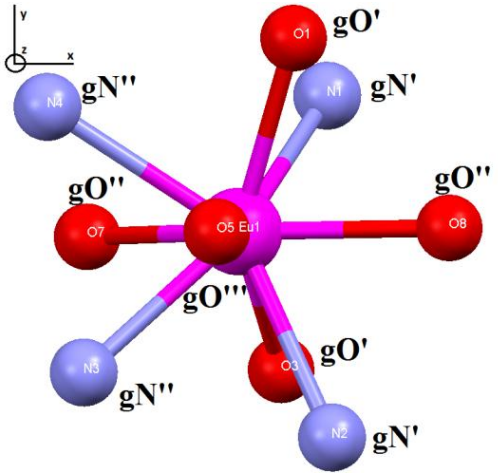


Figura 72 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o comp.16h **[53]**.

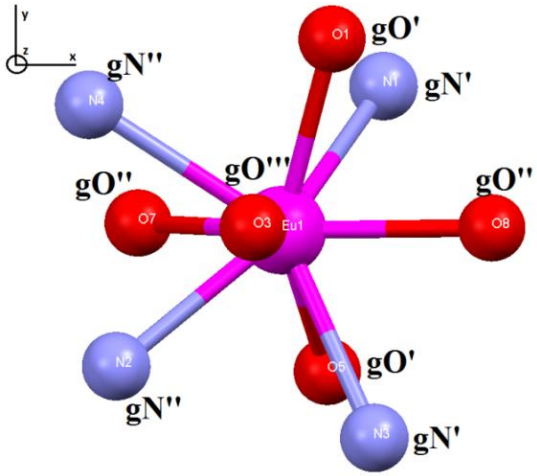


Figura 73 - Principal eixo de simetria e equivalência de cargas para o comp.16m **[53].**

Na tabela 30 estão dispostas as coordenadas espaciais dos PV, para o comp.16h e o comp.16m, de acordo com os eixos pré-definidos e na tabela 31 e tabela 32 é possível observar os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do ΔE_{exp}, do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

Tabela 30 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.16h e comp.16m **[53]**.

	comp.16h				comp.16m		
	R (Å)	**θ**	**ϕ**		**R (Å)**	**θ**	**ϕ**
O1	2.403	73.96	71.45	O1	2.337	71.69	72.09
O3	2.338	136.66	-80.13	O3	2.363	0	0
O5	2.371	0	0	O5	2.368	137.69	-80.60
O7	2.446	128.99	179.10	O7	2.438	130.36	175.25
O8	2.406	90.32	0	O8	2.398	88.42	0
N1	2.582	137.59	61.37	N1	2.639	134.69	60.87
N2	2.703	74.56	-64.98	N2	2.551	65.86	-138.92
N3	2.535	65.62	-137.03	N3	2.692	76.19	-64.63
N4	2.633	75.48	145.23	N4	2.618	75.05	145.65

Na tabela 31 e na tabela 32 observa-se que a razão $|B_1^2|^2/(|B_0^2|^2 + |B_2^2|^2)$ é inferior a 20%, praticamente igual a zero, apenas para as previsões realizadas através do MENN, o que indica as previsões realizadas por este método, para o cálculo da posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, são confiáveis, uma vez que o parâmetro B^2_1 pode ser desprezado [26]. O fato da parte real do parâmetro B^2_2 existir, para ambos os sítios, e ser muito menor que B_0^2, para o MENN, concorda com o espectro apresentado pela figura 123 do anexo 6, uma vez que o desdobramento do nível duplamente degenerado é praticamente imperceptível.

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R), foram plotados em um gráfico "g vs R", figura 74 e figura 75, de forma que a dependência obedecida por g foi crescente em ambos os casos.

Nas previsões feitas através do MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. De acordo com a tabela 31 e a tabela 32, o valor de gO2 é aproximadamente o dobro do valor de gO3, para os dois casos. Uma vez que o composto apresenta na parte positiva do eixo z uma carga gO5 e na parte negativa do eixo duas cargas de valor gO3, o equilíbrio eletrostático é mantido sobre o eixo. Tomando então o plano xy, temos que o somatório na parte positiva de y é igual ao da parte negativa, mantendo desta maneira o equilíbrio eletrostático no sítio.

Tabela 31 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.16h.

	EXP (1)	PCEM (2)	SOM β+ (3)	SOM β- (4)	MENN β+ (5)	MENN β- (6)
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-1034	125	29	430	429
$\mathbf{B^2_1}$		-1596-867i	-92+217i	-241+41i	-4-4i	-1+7i
$\mathbf{B^2_2}$		-334+354i	3+178i	-41+180i	35+25i	29+38i
$\|B^2_1\|^2/(\|B^2_0\|^2+\|B^2_2\|^2)$		253%	117%	171%	0%	0%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	140	916	140	140	140	140
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	83	251	24	16	84	84
	-28	-49	-11	6	-26	-29
	-56	-202	-14	-21	-58	-55
Fatores de carga						
gO1					0,198	0,218
gO2		2,000	1,225	0,858	0,794	0,638
gO3					0,278	0,288
gN1		3,000	1,500	1,500	0,277	0,272
gN2					0,350	0,403
Σg		22,000	12,125	10,290	3,000	3,000
Σg'						
Σg''						
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,370	2,370
RO2		2,393	2,393	2,393	2,371	2,371
RO3					2,426	2,426
RN1		2,613	2,613	2,613	2,584	2,584
RN2					2,642	2,642

Tabela 32 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.16m.

	EXP (1)	PCEM (2)	SOM β+ (3)	SOM β- (4)	MENN β+ (5)	MENN β- (6)
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	-1372	29	-37	431	431
$\mathbf{B^2_1}$		-1303-420i	-22+269i	-113+224i	29-9i	13+13i
$\mathbf{B^2_2}$		-293+164i	-6+146i	-36+172i	33+10i	31+26i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		94%	328%	195%	0%	0%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	140	916	140	140	140	140
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	83	242	6	20	84	84
	-28	27	0	-7	-27	-28
	-56	-269	-5	-12	-57	-56
Fatores de carga						
gO1					0,185	0,200
gO2		2,000	1,169	0,953	0,792	0,658
gO3					0,289	0,273
gN1		3,000	1,500	1,500	0,226	0,294
gN2					0,404	0,404
Σg		22,000	11,845	10,765	3,000	3,000
Σg'						
Σg''						
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,353	2,353
RO2		2,381	2,381	2,381	2,363	2,363
RO3					2,418	2,418
RO4		2,625	2,625	2,625	2,585	2,585
RN					2,666	2,666

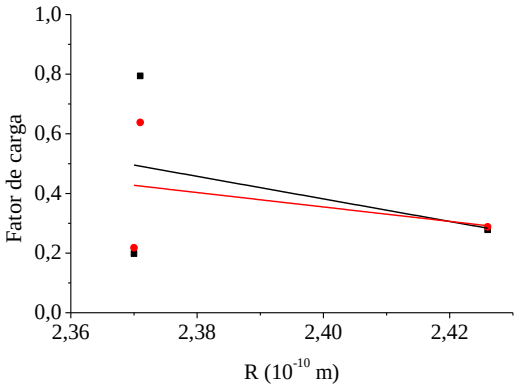


Figura 74 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.16h.

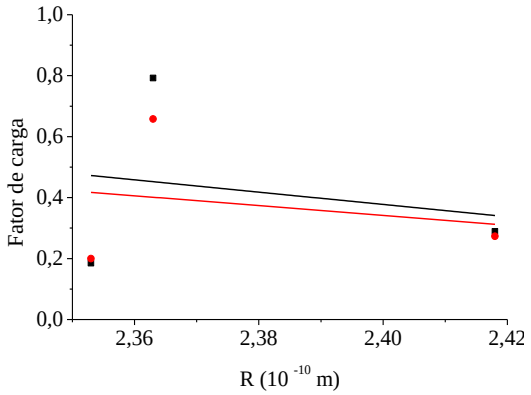


Figura 75 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.16m.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos, e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir o diagrama ilustrando a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 76e figura 77.

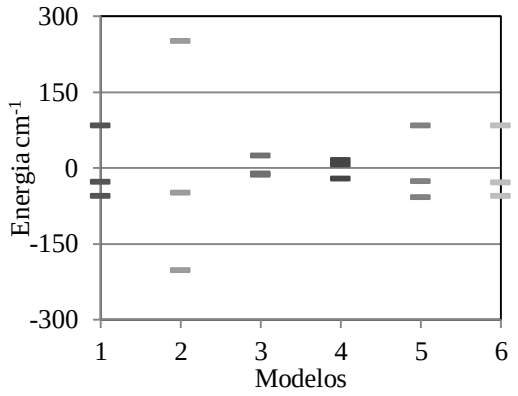


Figura 76 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.16h.

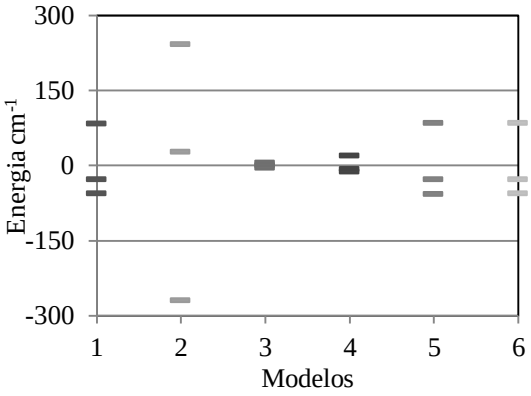


Figura 77 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.16m.

4.2.12 Eu:2-isovaleril-1,3-indandionato {$Eu(ISOVIND)_3(H_2O)(EtOH)$ – [comp.17]}

O comp.17 possui um sítio com coordenação oito, com as mesmas características do comp.5, dessa forma todas as considerações, a respeito de equivalência de cargas e eixos de simetria para este composto, foram tomadas de maneira semelhante às realizadas para o comp.5, como é possível observar na figura 78 e figura 79. A

equivalência de cargas realizadas conforme a figura 79 determina que O1B-O2C (gO1), O1C-O2B (gO2), O1A-O2A (gO3) e O5-O1W (gO4).

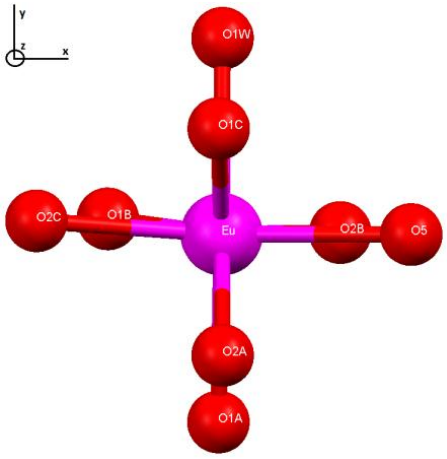


Figura 78 - Principal eixo de simetria para o comp.17 **[54].**

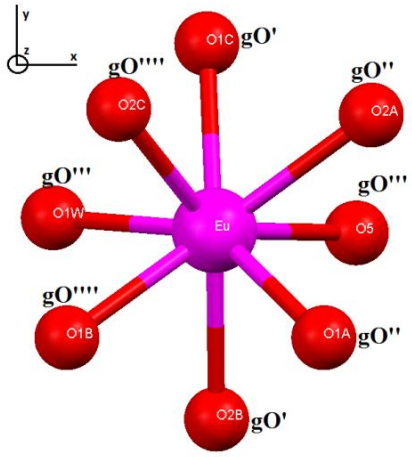


Figura 79 - Equivalência de cargas para o comp.17 **[54].**

Na tabela 33 estão dispostas as coordenadas espaciais dos PV para o comp.17, de acordo com os eixos pré-determinados e na tabela 34 é possível observar os valores dos fatores de carga e suas respectivas distâncias médias, do ΔE_{exp}, do ΔE_{cal} e dos parâmetros B^2_q (q=0,1,2).

Tabela 33 - Coordenadas esféricas para os PV do comp.17 **[54]**.

	R (Å)	**θ**	**ϕ**
O5	2.447	70.37	0
O1A	2.400	106.03	-91.93
O2A	2.398	34.98	-89.89
O1B	2.402	144.51	175.34
O2B	2.382	143.09	3.72
O1C	2.409	34.78	90.11
O2C	2.349	73.33	174.17
O1W	2.421	104.38	88.91

Tabela 34 - B^k_q, ΔE, posição energética dos subníveis de energia do $^7F_1$, g e R para o comp.17.

	EXP (1)	**PCEM (2)**	**SOM β+ (3)**	**SOM β- (4)**	**MENN β+ (5)**	**MENN β- (6)**
Parâmetros de campo cristalino						
$\mathbf{B^2_0}$	> 0	2073	493	485	402	425
$\mathbf{B^2_1}$		-46-90i	-72-20i	-90-19i	-159+129i	-139+93i
$\mathbf{B^2_2}$		18-291i	35-76i	46-77i	102-32i	114-49i
$\lvert B^2_1\rvert^2/\left(\lvert B^2_0\rvert^2+\lvert B^2_2\rvert^2\right)$		0%	2%	3%	24%	14%
Desdobramento do nível $^7F_1$ do Eu^{3+}						
ΔE	176	719	176	176	175	175
Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ do Eu^{3+}						
	88	97	95	95	79	83
	0	-32	-27	-27	7	10
	-88	-64	-68	-68	-85	-93
Fatores de carga						
gO1					0,476	0,514
gO2		2,000	1,450	1,076	0,582	0,462
gO3					0,342	0,416
gO4					0,100	0,108
Σg		16,000	11,600	8,608	3,000	3,000
Σg'			5,800	4,304	1,636	1,860
Σg''			5,800	4,304	1,364	1,140
Distâncias médias Ln-PV						
RO1					2,375	2,375
RO2		2,401	2,401	2,401	2,395	2,395
RO3					2,399	2,399
RO4					2,434	2,434

É possível observar, na tabela 33, que apenas para o MENN β+ a razão $|B^2_1|^2/(|B^2_0|^2+|B^2_2|^2)$ não é inferior a 20%, para o SOM e o PCEM a razão é praticamente igual a zero, o que indica as previsões realizadas, para o cálculo da posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição, por estes métodos são confiáveis, uma vez que o parâmetro B^2_1 pode ser desprezado [26]. O fato da parte real

de $B^2{}_2$ existir e ser menor que B_0^2, para as previsões realizadas, apenas concorda com o espectro apresentado pela figura 124 do anexo 6, uma vez que o desdobramento do nível duplamente degenerado é de magnitude significante.

Os fatores de carga (g) previstos pelo MENN e suas respectivas distâncias médias Ln-PV (R) foram plotados em um gráfico "g vs R", figura 80, de forma que foi possível observar a dependência linear, obedecida por g, decrescente. Nas previsões feitas através do MENN, buscou-se manter o equilíbrio eletrostático do sítio. Entretanto, de acordo com a tabela 33 o somatório dos fatores de carga, previstos pelo MENN, dos íons O1B, O2C, O1C e O2B (Σg'**)**, figura 24, é um pouco maior que o valor do somatório dos fatores de carga dos íons O1A, O2A, O5 e O1W (Σg"). Porém, tomando o plano xy, fica evidente que o sítio encontra-se em equilíbrio uma vez que o somatório dos fatores de carga da parte positiva de z é igual ao somatório da parte negativa de z.

A partir dos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos e utilizando as equações 1.6.1-3, foi possível construir o diagrama ilustrando a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro do ΔE, figura 81.

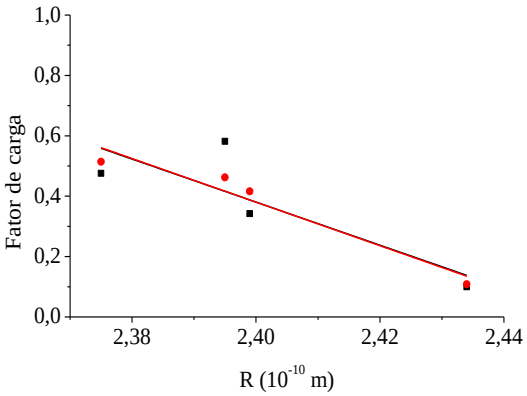


Figura 80 - Dependência entre g e R, utilizando MENN β+ (escuro) e β- (claro), para o comp.17.

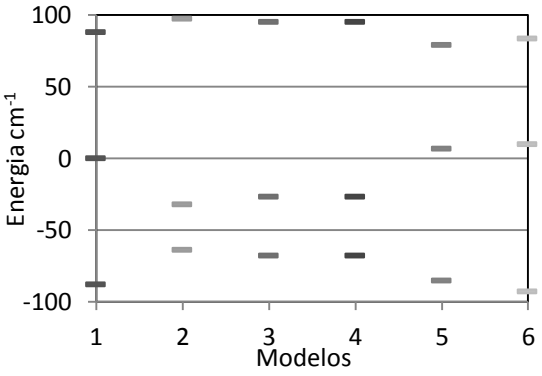


Figura 81 - Posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro do ΔE para o comp.17.

4.3 Análise dos parâmetros de campo cristalino

Neste tópico serão apresentadas as previsões, para todos os métodos, para os parâmetros com k = 0, 2, 4 e 6. Foi escolhido apenas um composto, comp.1, o qual segundo a figura 108 e o anexo 5 possui apenas quatro possíveis simetrias (C_2, C_{2v}, C_s e C_1). Para que o sítio luminescente deste composto tenha uma simetria C_1 no seu espectro de emissão deve haver picos, referentes à transição 0-1, bem definidos. Entretanto, isto não é observado. Para que este sítio tenha uma simetria C_2 ou C_{2v}, o mesmo deve possuir um eixo de rotação de ordem 2, o que também não é observado, conforme a figura 9. Desta forma é possível afirmar que este sítio possui provavelmente uma simetria C_s distorcida. Assim, conforme o anexo 4 ressalta, somente os parâmetros com q par (destaque em azul na tabela 35) deverão ser não nulos Entretanto, como se trata de uma simetria aproximada, é aceitável que tais parâmetros sejam não nulos, porém com magnitudes desprezíveis se comparados aos demais. Definindo a magnitude relativa do módulo ao quadrado dos parâmetros B^k_q com k ímpar, em relação à soma do módulo ao quadrado dos parâmetros B^k_q como mesmo q e k par, como

$$R21 = \frac{|B_1^2|^2}{|B_0^2|^2 + |B_2^2|^2}$$

$$R41 = \frac{|B_1^4|^2}{|B_0^4|^2 + |B_2^4|^2 + |B_4^4|^2}$$

$$R43 = \frac{|B_3^4|^2}{|B_0^4|^2 + |B_2^4|^2 + |B_4^4|^2}$$

$$R61 = \frac{|B_1^6|^2}{|B_0^6|^2 + |B_2^6|^2 + |B_4^6|^2 + |B_6^6|^2}$$

$$R61 = \frac{|B_3^6|^2}{|B_0^6|^2 + |B_2^6|^2 + |B_4^6|^2 + |B_6^6|^2}$$

$$R61 = \frac{|B_5^6|^2}{|B_0^6|^2 + |B_2^6|^2 + |B_4^6|^2 + |B_6^6|^2}$$

É possível estabelecer desta maneira se os valores previstos para tais parâmetros são satisfatórios, dentro de uma margem generosa de 20%, de acordo com a simetria prevista para o sítio.

Como é possível observar na tabela 35 os valores previstos não são totalmente satisfatórios para nenhum modelo, haja vista que em todos os casos foram previstos parâmetros com q ímpar com magnitude não desprezível (destaque em vermelho na tabela 35). Estes resultados apenas confirmam a ideia de que os modelos atuais são bons quanto à previsão de parâmetros com k < 2, porém ainda são carentes em previsões com k > 2. É necessário então algo novo para corrigir esta carência.

Tabela 35 – B^k_q e razões Rkq para o comp.1

	C_2	C_{2v}	C_S	C_1	PCEM	SOM β+	SOM β-	MENN β+	MENN β-
B^2_0	*	*	*	*	-425	417	305	630	626
B^2_1				*	-1383	-47	-192	-19	-53
B'^2_1				*	127	-87	-94	-16	-22
B^2_2	*	*	*	*	-346	-314	-309	-29	-32
B'^2_2		*	*	*	-215	-73	-115	-32	-33
B^4_0	*	*	*	*	459	299	520	171	301
B^4_1				*	366	200	378	80	107
B'^4_1				*	59	70	99	21	25
B^4_2	*	*	*	*	-403	-300	-505	-126	-145
B'^4_2		*	*	*	-175	-112	-202	-31	-46
B^4_3				*	-720	-640	-1022	-123	-216
B'^4_3				*	132	82	155	19	32
B^4_4	*	*	*	*	-204	-61	153	-7	-18
B'^4_4		*	*	*	91	54	103	15	22
B^6_0	*	*	*	*	92	284	559	131	305
B^6_1				*	-41	-60	-153	-34	-48
B'^6_1				*	39	110	221	39	59
B^6_2	*	*	*	*	-72	-225	-438	-79	-122
B'^6_2		*	*	*	44	92	200	22	41
B^6_3				*	13	63	110	-48	-21
B'^6_3				*	-17	-38	-74	-8	-14
B^6_4	*	*	*	*	65	172	351	50	86
B'^6_4		*	*	*	13	70	132	19	33
B^6_5				*	95	201	445	39	76
B'^6_5				*	-13	-17	-39	-3	-6
B^6_6	*	*	*	*	50	245	438	19	75
B'^6_6		*	*	*	-2	-27	-44	-1	-7
R21					557%	4%	23%	0%	1%
R41					30%	23%	25%	15%	10%
R43					118%	210%	178%	33%	42%
R61					14%	7%	8%	10%	5%
R63					2%	2%	2%	9%	0%
R65					41%	17%	23%	6%	5%

4.4 Estudo sistemático

Neste tópico serão discutidas em três partes as previsões de maneira sistemática. Na primeira parte todos os dezenove sítios, na segunda os compostos que contém fenantrolina e bipiridina em sua composição e que apresentam na primeira vizinhança

dois nitrogênios e oito oxigênios (tipo I - comp.1, comp.4, comp.7, comp.8, comp.9, comp.12, comp.13, comp.14 e comp.15), na terceira os sítios que têm na primeira vizinhança oito oxigênios e apresentam baixa simetria (tipo II - comp.2, comp5, comp11 e comp17).

4.4.1 Estudo geral

No subcapítulo 4.2 foram discutidas as previsões individuais para cada sítio, e tanto para o SOM quanto para o MENN, o desdobramento do nível de energia $^7F_1$ (ΔE) foi reproduzido Entretanto, para o PCEM as previsões do ΔE para os dezenove sítios mostraram-se, em média, de três a quatro vezes maiores que o valor experimental. Além disso, em acordo com os espectros de emissão dispostos no anexo 6, a posição dos picos referentes à transição $^5D_0$-$^7F_1$, determina que todos os compostos devem ter a magnitude da parte real do parâmetro B_2^2 menor que magnitude do parâmetro B_0^2 [26], bem como, com exceção do comp.10, um parâmetro B_0^2 positivo [55]. As condições estabelecidas para os parâmetros de campo cristalino foram reproduzidas para alguns sítios pelos SOM e PCEM, e para todos os sítios segundo o MENN.

Em relação ao equilíbrio eletrostático do sítio foram predominantes as previsões realizadas através do SOM, haja vista que na maioria dos casos o valor dos fatores de carga para os PV eram iguais, em sítios com apenas oxigênio como PV, ou bem próximos, nos casos de sítios com nitrogênio e oxigênio, mantendo desta forma o equilíbrio interno do sítio. Entretanto, em relação ao balanceamento eletrostático do sítio, tais previsões não foram muito coerentes, uma vez que estipularam valores para a valência do íon central (o somatório das cargas dos PV), no mínimo 50% maiores que a valência do íon central, chegando, em um caso em particular, a um valor 23, e outro valor 240 vezes maior que a valência do IC, para o SOM β+ e o SOM β- (comp.6), respectivamente.

O fato do comp.6 possuir alta simetria, possivelmente C_4 ou C_{4v}, e apresentar, para as previsões do SOM, fatores de carga da ordem de 9, para o SOM β+, e 90, para o SOM β-, apenas reforça a ideia de que os fatores de carga não devem ser iguais para todos os PV com mesma similaridade química. Uma vez que, para estas determinadas simetrias apenas o parâmetro B_0^2 dentre os parâmetros B_q^2 existe, de modo que o valor do ΔE será calculado somente em função do mesmo. Implicando deste modo que a

posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ em relação ao baricentro da transição pode ser reproduzida de maneira exata. Para o SOM β+ tanto o valor do ΔE quanto a posição dos subníveis de energia e o sinal do B_0^2 foram reproduzidos, entretanto o valor da valência prevista não foi condizente com a valência do IC estudado. Para o SOM β- foi possível reproduzir apenas os valores absolutos do ΔE, da posição e do B_0^2, além disso, a valência prevista foi exorbitante mente maior que a do íon central. Enquanto que, para este sítio, as previsões através do SOM não foram muito satisfatórias, as previsões realizadas através do MENN, foram bastante coerentes com os valores experimentais. Estas previsões em especial, apontam para uma deficiência na maneira que o SOM prevê os fatores de carga, sugerindo por assim dizer uma significante correção no modelo, que pode facilmente ser implementada pelo MENN.

Para os dezenove sítios estudados foram previstos um total de 78 gO e 15 gN, para o MENN, e 19 gO e 11 gN, para o SOM. Estes valores foram plotados em gráficos em função da distância média (R), resultando num total de doze gráficos, como é possível observar da figura 82 até a figura 93. Haja vista que, segundo Malta [42], a dependência média entre g e R é linear e embora através dos gráficos não seja possível observar de forma nítida um comportamento similar ao proposto, foram calculadas linhas de tendência, baseadas neste preceito. Em seguida, elaborou-se uma tabela contendo os coeficientes angular e linear das linhas de tendência obtidas, os valores dos fatores de carga, máximo e mínimo, estabelecidos pela linha de tendência e os somatórios, máximo e mínimo, previstos para cada tipo de sítio estudado, tabela 36.

Como pode ser observado na figura 82 e na figura 83 a dependência prevista para os gO, segundo o SOM β+, foi decrescente enquanto que para os gN foi crescente, porém ambas com inclinação pouco acentuada, indicando uma leve variação de g por R. Além disso, os valores mínimo e máximo previstos para a valência do IC estão muito acima do esperado, uma vez que são em média 400% maiores. Para o SOM β-, tanto para gO quanto para gN, a dependência obedeceu a previsão feita para o SOM β+. Porém, de acordo com a figura 84 e a figura 85, é facilmente observado que as linhas de tendência são levemente mais acentuadas, esse aumento na inclinação foi responsável pela redução dos valores previstos para a valência do IC, os quais, embora menores, ainda permaneceram bem maiores que o valor esperado.

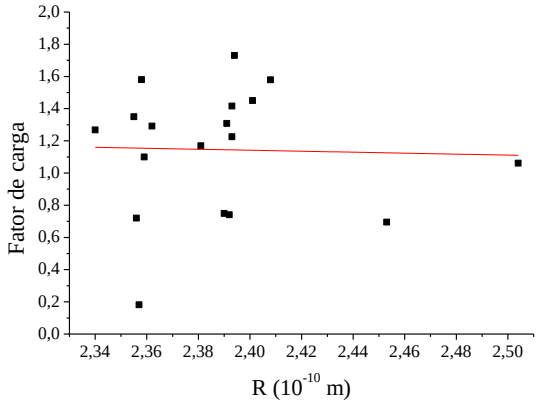


Figura 82 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β+, para todos os compostos.

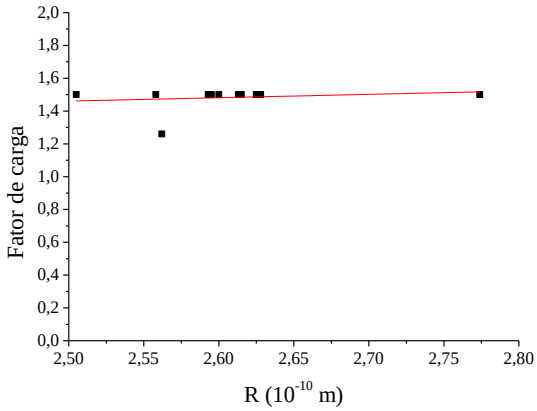


Figura 83 - Dependência entre gN e R, utilizando SOM β+, para todos os compostos.

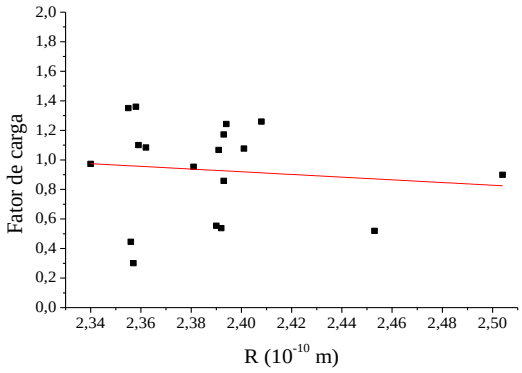


Figura 84 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β-, para todos os compostos.

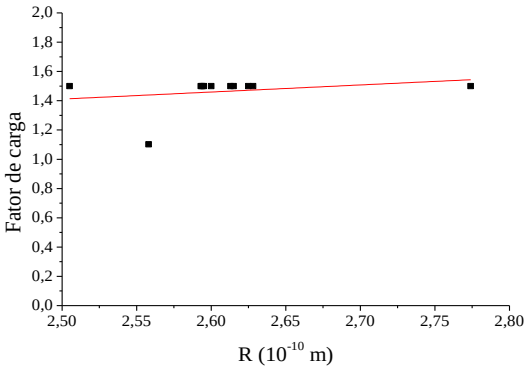


Figura 85 - Dependência entre gN e R, utilizando SOM β-, para todos os compostos.

Enquanto que as previsões feitas segundo o SOM resultam em valores de valência bem maiores que o esperado, as previsões feitas segundo o MENN resultam na reprodução da valência do IC. Como apresentado no subcapítulo 4.2 alguns sítios apresentaram uma dependência crescente ou positiva (DP) e outros sítios apresentaram uma dependência decrescente ou negativa (DN), para as previsões de fator de carga em função da distância média Ln-PV realizadas segundo o MENN. A fim de estabelecer uma melhor previsão sistemática desta dependência, foram separados os sítios que apresentaram uma DP dos sítios que apresentam uma DN, e em seguida foram elaborados gráficos g vs R com os seus respectivos valores previstos. Os gráficos confeccionados para os gO e gN separando os valores previstos pelo MENN β+ dos previstos pelo MENN β-, figura 86 até figura 93. Após esta etapa, assim como para o SOM, os coeficientes angular e linear, fatores de carga e somatórios foram adicionados na tabela 36.

Como pode observado nos gráficos apresentados, para os sítios que apresentaram uma DP, a dependência obedecida por gO e gN foi crescente e decrescente, respectivamente. Já para os sítios que obedeceram a uma DN, a dependência obedecida tanto por gO quanto por gN foi decrescente. O fato da dependência ser do mesmo tipo e com os mesmos valores de coeficientes, tanto para o MENN β+ quanto para o MENN β-, concorda que a dependência obedecida deve ser a mesma independente da consideração feita para a posição da carga efetiva de ligação (mais próxima ou mais afastada do IC).

Ainda que, como dito anteriormente, os gráficos não se mostrem favoráveis para uma visualização linear da dependência, as linhas de tendência determinadas preveem valores de valência, em média, compreendidos em um intervalo de 7,5% do valor esperado, para DP e 25% menor que o valor esperado, para DN. Todavia, para todos os casos o valor da valência do IC está contido no intervalo previsto para cada tipo de sítio estudado neste trabalho. Isto mostra que ainda que uma dependência possa ser determinada para estes valores, provavelmente a mesma não necessariamente deve ser linear, conforme proposto na literatura.

É importante ressaltar que para os valores de valência previstos pelo tanto pelo SOM quanto pelo MENN, foram considerados RO_{min} = 2,30 Å, RO_{max} = 2,65Å, RN_{min} = 2,50 Å e RN_{max} = 2,80 Å. Sendo estes valores, os valores limites para os gráficos apresentados. Outro ponto interessante é o fato da quantidade de pontos serem maior na região entre 2,3 e 2,45 Å (cinza mais claro na tabela 36) caracterizando uma faixa de magnitude mais provável para a distância de ligação entre o Európio e o Oxigênio em complexos. Em casos que se têm moléculas de água ou isoquinolinas como PV, essas distâncias podem ser superiores a 2,5 Å (cinza mais escuro na tabela 36). Uma vez que, no caso das isoquinolinas, por se tratarem de ligantes grandes, a proximidade com o íon central é comprometida, haja vista que um ligante impede a aproximação do outro, e no caso das moléculas de água, estes valores são obtidos levando em conta o fato das contribuições destas moléculas serem, em geral, para o contrabalanceamento do sítio.

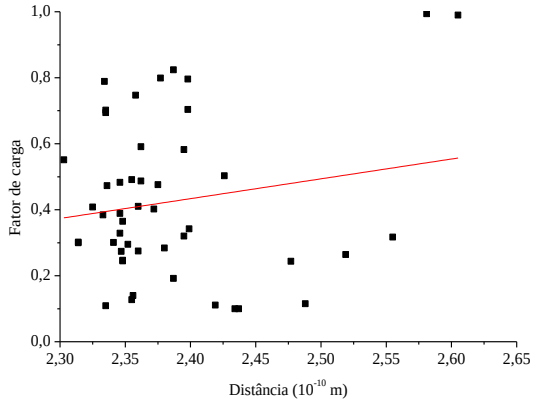


Figura 86 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β+, para os compostos que apresentaram dependência positiva.

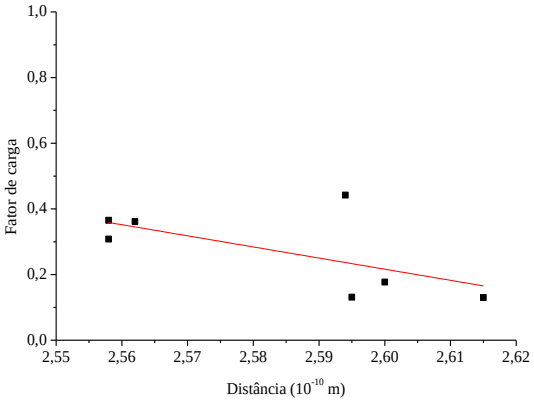


Figura 87 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β+, para os compostos que apresentaram dependência positiva.

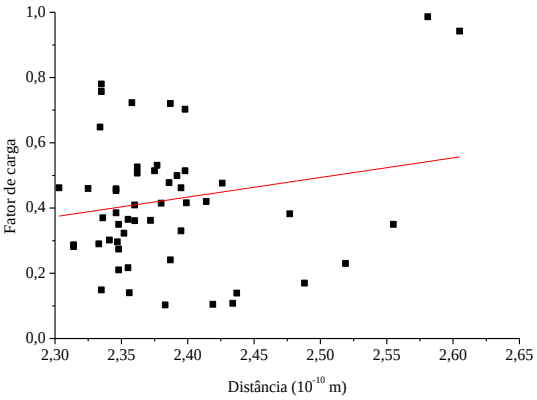


Figura 88 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β-, para os compostos que apresentaram dependência positiva.

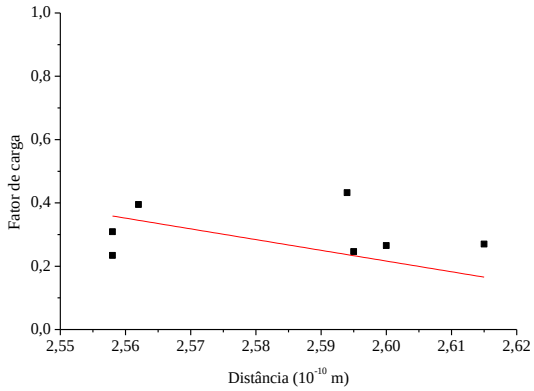


Figura 89 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β-, para os compostos que apresentaram dependência positiva.

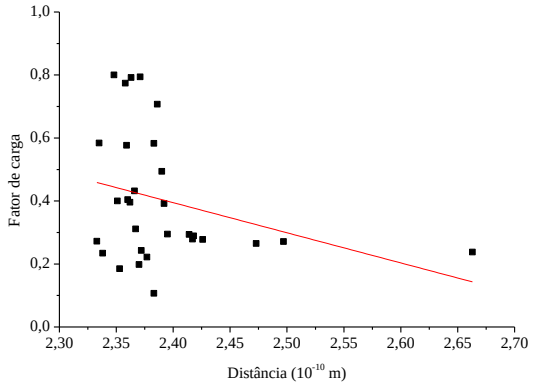


Figura 90 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β+, para os compostos que apresentaram dependência negativa.

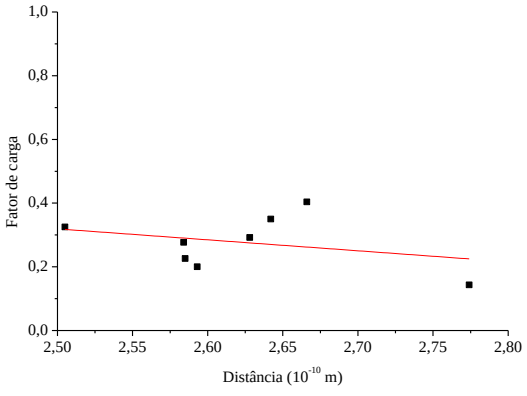


Figura 91 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β+, para os compostos que apresentaram dependência negativa.

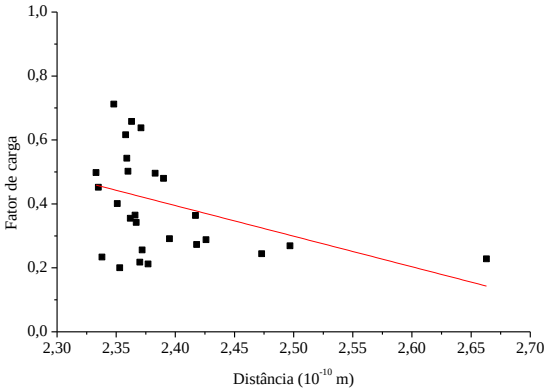


Figura 92 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β-, para os compostos que apresentaram dependência negativa.

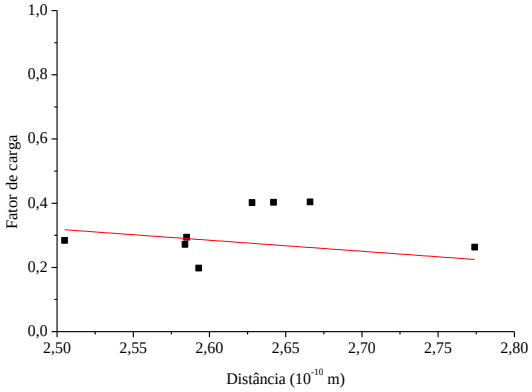


Figura 93 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β-, para os compostos que apresentaram dependência negativa.

Tabela 36 – Coeficientes angular e linear para o gráfico g vs R, fatores de carga e somatórios mínimos e máximos para todos os sítios estudados.

			a	b	g_{min}	g_{max}	8O		6O+2N		5O+4N		8O+2N	
							Σ_{min}	Σ_{max}	Σ_{min}	Σ_{max}	Σ_{min}	Σ_{max}	Σ_{min}	Σ_{max}
SOM β+		O	-0,3	1,9	1,1	1,2	8,9	9,3	9,7	9,9	11,6	11,6	11,9	12,2
		N	0,2	0,9	1,5	1,5								
SOM β-		O	-0,9	3,1	0,8	1,0	6,6	7,8	8,1	8,7	10,4	10,5	9,7	10,6
		N	0,5	0,2	1,4	1,6								
MENN β±	DP	O	0,6	-1,0	0,4	0,6	3,0	4,7	2,5	3,3	0,9	3,9	3,7	4,0
		N	-3,4	9,0	-0,5	0,5								
	DN	O	-1,0	2,7	0,1	0,4	0,4	3,2	1,0	3,3	1,7	3,8	1,1	4,1
		N	-0,3	1,2	0,4	0,5								

4.4.2 Sítios tipo I

Nesta segunda parte, foram analisados dez sítios como mesma composição de vizinhança, resultando em 40 gO e 10 gN nas previsões feitas por meios do MENN, e 10 gO e 10 gN nas previsões realizadas por meio do SOM. Através deste estudo sistemático foi possível observar que, para estes sítios as previsões segundo o SOM foram menos incoerentes que os resultados analisados para o caso geral. Entretanto tais previsões ainda se apresentam fora do contexto físico quando comparadas com os valores da valência do íon central. As dependências obedecidas pelos fatores de carga

previstos para os sítios tipo I podem ser visualizadas da figura 94 até a figura 101 como também na tabela 37.

De acordo com a figura 94 e com a figura 95 a dependência obedecida tanto por gO quanto por gN, através do SOM β+, foi crescente. Porém, a dependência obedecida por gO apresentou uma inclinação mais acentuada, indicando uma rápida alteração no valor do fator de carga em um pequeno intervalo espacial. Além disso, para o SOM β+, os valores dos somatórios dos fatores de carga previstos, máximo e mínimo, foram, em média, da ordem de 350% maiores que a valência do íon central. Para as previsões realizadas através do SOM β-, os resultados foram bem parecidos variando suavemente a magnitude dos valores, porém, apresentando também valores não condizentes com os esperados, conforme figura 96 e figura 97.

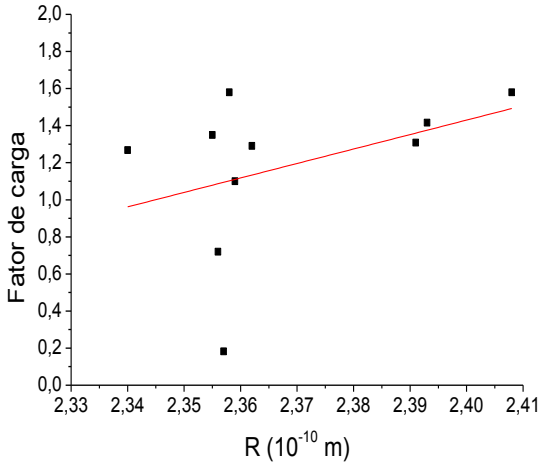


Figura 94 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β+, simetria tipo I.

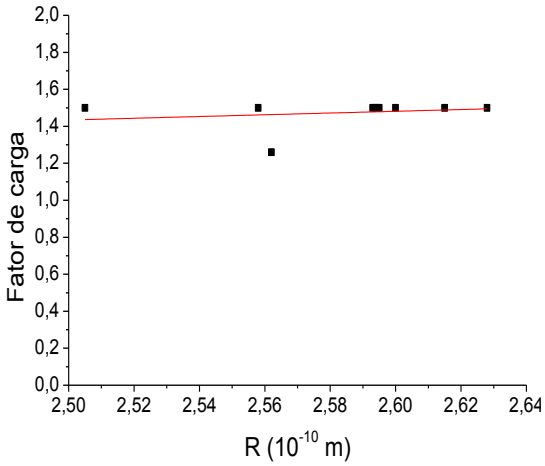


Figura 95 - Dependência entre gN e R, utilizando SOM β+, simetria tipo I.

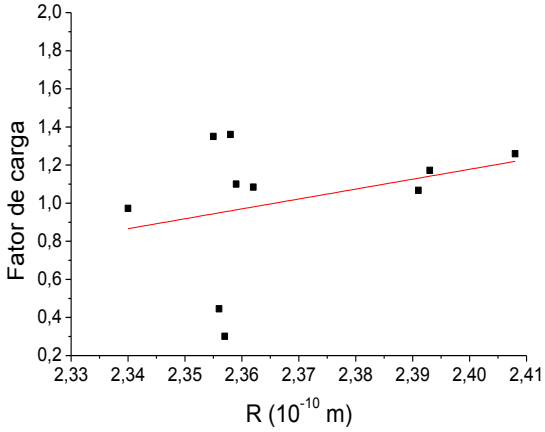


Figura 96 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β-, simetria tipo I.

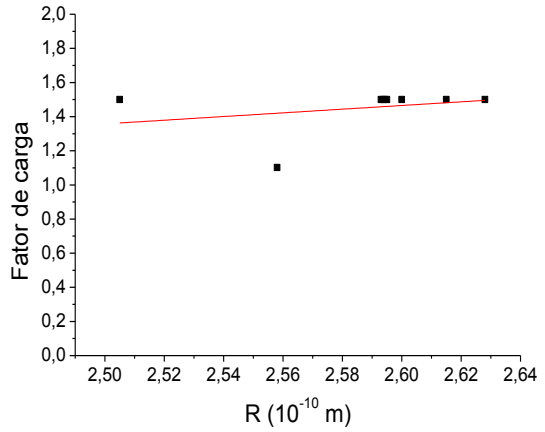


Figura 97 - Dependência entre gN e R, utilizando SOM β-, simetria tipo I.

Como esperado houve uma significante melhora nas previsões feitas através do MENN β+ quando comparadas com as previsões feitas com o SOM, figura 98 e figura 99. Além disso, a dependência obedecida pelos gO foi crescente, e embora a dependência dos gN tenha sido decrescente os valores médios para os fatores de carga previstos estão dentro do esperado uma vez que reproduzem somatórios, da ordem de 10% o valor da valência do IC. Para o MENN β-, figura 100 e figura 101, tanto os gO quanto os gN apresentaram uma dependência crescente, na qual o valor dos fatores de carga médios reproduziram um somatório da ordem de 5% maior que a valência do íon central, sendo possível mais uma vez afirmar que as previsões do MENN são mais precisas que as previsões do SOM, prevalecendo as previsões realizadas através do MENN β-.

É interessante destacar que para estes compostos, os valores das distâncias médias de ligação Ln-O são superiores a 2,3 Å e inferiores a 2,4 Å, o que nos leva a acreditar que estes valores são típicos para estes elementos quando incorporados em sítios com esta determinada coordenação assim como também a distância de ligação Ln-N compreendida entre 2,5Å e 2,7 Å, induz acreditar que para compostos cujo ligante seja fenantrolina ou bipiridina, os nitrogênios oriundos destes ligantes se situarão a uma distância dentro deste intervalo. Uma possível explicação para estes valores é que, uma vez que estando os ligantes maiores (que contribuem com a presença do oxigênio no sítio) mais próximos do íon central, a repulsão por parte dos mesmos para com a fenantrolina ou a bipiridina, que são ligantes menores, é tal que impede uma maior aproximação, resultando assim em distâncias maiores para os nitrogênios. É importante ressaltar que para os valores de valência previstos pelo tanto pelo SOM quanto pelo MENN, foram considerados RO_{min} = 2,30 Å, RO_{max} = 2,40Å, RN_{min} = 2,50 Å e RN_{max} = 2,65 Å. Sendo estes valores, os valores limites para os gráficos apresentados.

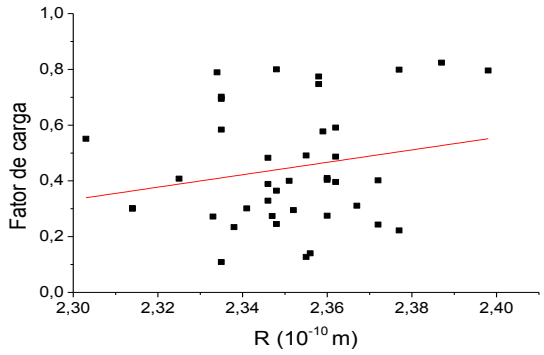


Figura 98 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β+, simetria tipo I.

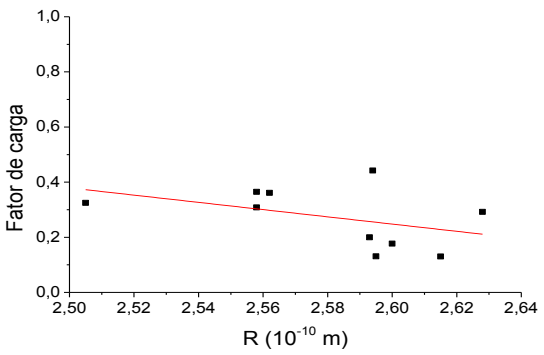


Figura 99 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β+, simetria tipo I.

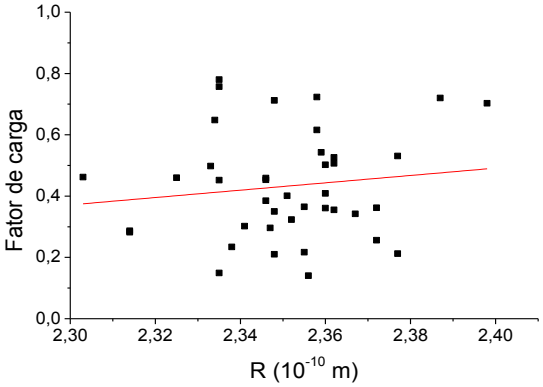


Figura 100 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β-, simetria tipo I.

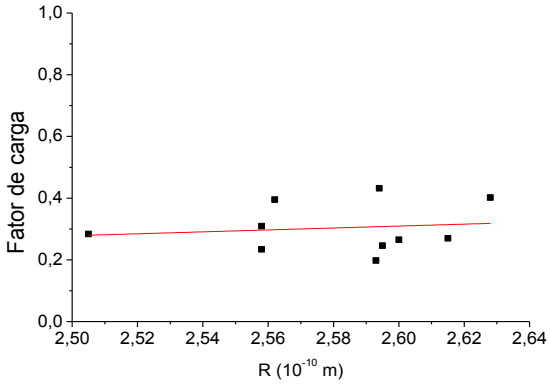


Figura 101 - Dependência entre gN e R, utilizando MENN β-, simetria tipo I.

Tabela 37 - Coeficientes angular e linear para o gráfico g vs R, fatores de carga e somatórios mínimos e máximos para compostos com simetria tipo I

		a	b	g_{min}	g_{max}	Σ_{min}	Σ_{max}
SOM β+	O	7,8	-17,3	1,0	1,5	8,6	12,0
	N	0,5	0,3	1,4	1,5		
SOM β-	O	5,2	-11,3	0,9	1,2	7,9	10,4
	N	1,1	-1,3	1,4	1,5		
MENN β+	O	2,2	-4,8	0,3	0,6	2,8	3,8
	N	-1,3	3,7	0,2	0,4		
MENN β-	O	1,2	-2,4	0,4	0,5	2,8	3,6
	N	0,3	-0,5	0,3	0,3		

4.4.3 Sítios tipo II

Nesta terceira e última parte, serão discutidas as previsões para os sítios tipo II, os quais embora apresentando oito oxigênios como PV, não possuem alta simetria, ou, ainda que possuam um sítio com certo grau de simetria, o seu espectro de emissão não reflete uma informação condizente. Foram analisados nesta parte apenas quatro sítios, resultando em 16 gO para as previsões realizadas através do MENN e 4 gO nas previsões realizadas através do SOM. Como é possível observar, da figura 102 até figura 105, os resultados obtidos através do SOM para estes compostos não foram em suma muito diferentes dos resultados obtidos nas outras análises realizadas neste trabalho.

Para o SOM a dependência linear obedecida pelos gO é crescente. Entretanto, bem como nas etapas anteriores o valor dos somatórios dos fatores de carga para este método, não estão dentro do valor esperado, sendo previstos, em média, na ordem de 400% maiores que o valor da valência do IC. Uma observação importante é que devido ao fato dos PV não apresentarem distâncias próximas ou equivalentes, ao assumir que todos os PV possuem o mesmo fator de carga, a ideia de que este fator é proporcional à distância é quebrada, uma vez que impondo esta condição, estabelece-se que esta dependência é constante, uma vez que a distância varia e o fator de carga não.

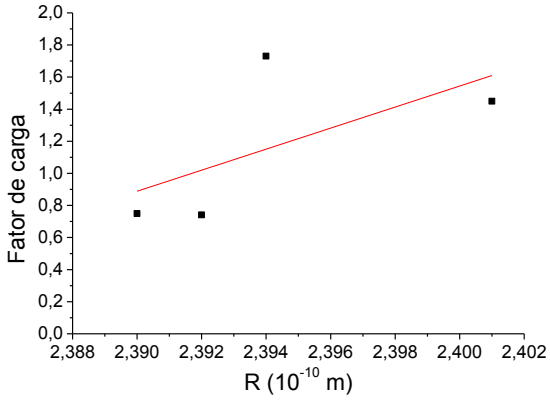


Figura 102 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β+, simetria tipo II.

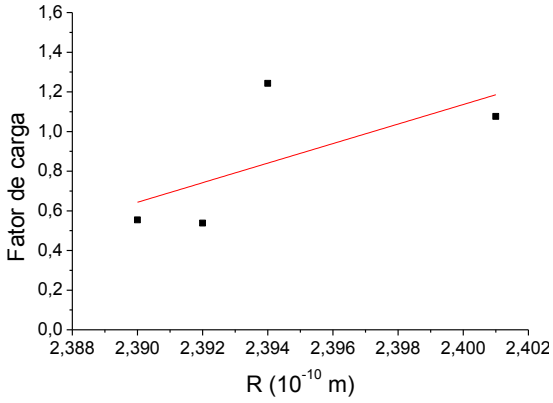


Figura 103 - Dependência entre gO e R, utilizando SOM β-, simetria tipo II.

As previsões realizadas segundo o MENN, indicam uma dependência decrescente para os gO. Entretanto, os valores compreendidos neste intervalo são tais que o somatório dos fatores de carga reproduz satisfatoriamente a valência do íon central, prevendo valores, em média, da ordem de 5% maiores para o MENN β- e 5% menores, para o MENN β+, tabela 38. É importante ressaltar que para os valores de valência previstos pelo tanto pelo SOM quanto pelo MENN, foram considerados RO_{min} = 2,30 Å, RO_{max} = 2,40Å, RN_{min} = 2,50 Å e RN_{max} = 2,65 Å. Sendo estes valores, os valores limites para os gráficos apresentados. Além disso, para estes sítios a distância de ligação Ln-O está compreendida entre 2,3 e 2,4, estando de acordo com [56].

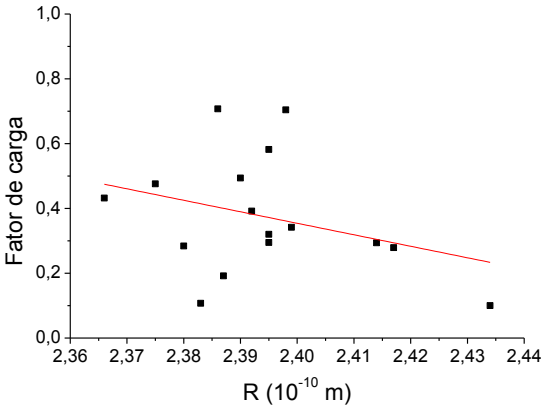


Figura 104 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β+, simetria tipo II.

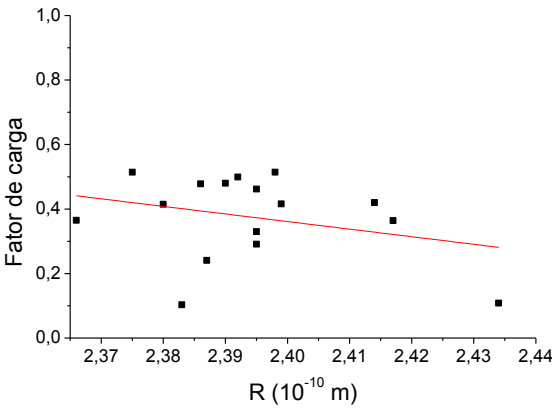


Figura 105 - Dependência entre gO e R, utilizando MENN β-, simetria tipo II.

Tabela 38 - Coeficientes angular e linear para o gráfico g vs R, fatores de carga e somatórios mínimos e máximos para compostos com simetria tipo II.

	a	b	g_{min}	g_{max}	Σ_{min}	Σ_{max}
SOM β+	65,5	-155,7	0,9	1,7	7,1	13,4
SOM β-	49,3	-117,1	0,6	1,2	5,1	9,9
MENN β+	-3,5	8,9	0,2	0,5	1,6	4,0
MENN β-	-2,4	6,0	0,3	0,5	2,4	4,0

Capítulo 5

A coisa mais injusta sobre a vida é a maneira como ela termina. Eu acho que o verdadeiro ciclo da vida está todo de trás pra frente. Nós deveríamos morrer primeiro, nos livrar logo disso.

Daí viver num asilo, até ser chutado pra fora de lá por estar muito novo. Ganhar um relógio de ouro e ir trabalhar. Então você trabalha 40 anos até ficar novo o bastante pra poder aproveitar sua aposentadoria. Aí você curte tudo, bebe bastante álcool, faz festas e se prepara para a faculdade.

Você vai para colégio, tem várias namoradas, vira criança, não tem nenhuma responsabilidade, se torna um bebezinho de colo, volta pro útero da mãe, passa seus últimos nove meses de vida flutuando. E termina tudo com um ótimo orgasmo! Não seria perfeito?

Charles Chaplin

5 Conclusão

- Os valores dos parâmetros de campo cristalino (B_q^k) previstos através do PCEM, atenderam as expectativas do ponto de vista qualitativo, porém do ponto de vista quantitativo, os valores foram exorbitantemente maiores e apresentaram valores para o B_0^2 com sinal oposto, valores do B_1^2 em alguns casos muito altos, e valores da parte real do B_2^2 muito maior que o B_0^2, não atendendo às condições observadas na literatura. O PCEM também apresentou previsões bastante discrepantes em relação à magnitude do desdobramento do $^7F_1$ (ΔE), uma vez que os valores previstos eram em média três a quatro vezes maiores que o experimental. Em relação aos fatores de carga, pelo fato do modelo considerar uma interação 100% iônica, foi utilizada toda a valência dos íons PV nos cálculos, reproduzindo assim somatórios, desses fatores, da ordem de seis vezes o valor da valência do íon central. Devido a todas as previsões realizadas através do PCEM aqui apresentadas, concluiu-se que este é um método incompleto para descrever as interações do íon Eu^{3+} com o campo cristalino, como já se era esperado;

- Para o SOM, foi possível concluir que assim como no PCEM os valores dos parâmetros B_q^2 não atenderam as expectativas da literatura, uma vez que para este método foram previstos valores com sinais opostos, e magnitudes não aceitáveis. Em relação ΔE, foi possível através deste método reproduzir os valores experimentais, entretanto a posição dos subníveis de energia em relação ao baricentro da transição não foi reproduzida de maneira quantitativamente satisfatória. A consideração de uma parcela covalente na ligação Eu-PV introduzida pelo SOM, foi responsável por melhorias nas previsões tanto do ΔE quanto da posição dos subníveis de energia, porém o fato dos fatores de carga serem os mesmos para PV com mesma similaridade química resultou em valores de somatórios da ordem de quatro vezes maiores que a valência do íon central, indicando assim que estes valores não reproduzem a realidade física da interação do íon central com o campo cristalino. Além disso, o fato de para um mesmo composto o valor do fator de carga ser igual para PV com mesma similaridade química, porém com distâncias de ligação Ln-PV diferentes, introduz a ideia de que a dependência linear entre o fator de carga e a distância média de ligação deve ser constante, apresentando uma variação, crescente ou decrescente, apenas quando comparada com outros compostos. O SOM é um modelo melhor que o PCEM para realizar as previsões estudadas neste trabalho, entretanto não consegue explicar e

reproduzir todas as problemáticas impostas pela interação do íon Eu^{3+} com o campo cristalino;

- As previsões realizadas através do MENN apresentaram resultados bastante satisfatórios, haja vista que através deste método foi possível reproduzir não somente o valor do ΔE, como a magnitude e o sinal dos parâmetros de campo cristalino, a posição dos subníveis de energia e a valência do íon central. Além disso, através deste método, respeitado a simetria do sítio, foi possível prever fatores de carga que não apenas estabelecessem uma dependência linear com a distância média de ligação Ln-PV, como também valores que respeitassem o equilíbrio eletrostático do sítio em questão. Outro fato observado foi que as previsões realizadas utilizando o β-, foram melhores que as previsões realizadas utilizando o β+. O MENN, quando aplicado ao SOM, é o método que melhor reproduz a interação do íon Eu^{3+} com o campo cristalino, e a interação Ln-PV ocorre mais próximo do íon central do que do PV. Assim foi possível concluir que a contribuição realizada neste trabalho foi de âmbito muito significante, uma vez que propõe uma correção, claramente justificada, que prevê resultados bem satisfatórios.

- De acordo com os resultados previstos através da metodologia utilizada neste trabalho, é coerente também, propor que a condição (ii) do MENN seja modificada. Ao invés do conjunto de cargas prevê o valor do ΔE, ele deve prever a posição dos subníveis de energia do nível em questão, passando de dois para quatro o número de equações utilizadas nas previsões, proporcionando desta forma resultados exatos para sítios com mais de dois fatores de carga. Além disso, é bastante importante levar em consideração, que ainda que o MENN tenha previsto ótimos resultados o mesmo é um método incompleto, haja vista que não consegue realizar boas previsões para os parâmetros com $k > 2$.

Capítulo 6

Conta certa lenda, que estavam duas crianças patinando num lago congelado. Era uma tarde nublada e fria, e as crianças brincavam despreocupadas. De repente, o gelo quebrou e uma delas caiu, ficando presa na fenda que se formou. A outra, vendo seu amiguinho preso, e se congelando, tirou um dos patins e começou a golpear o gelo com todas as suas forças, conseguindo por fim, quebrá-lo e libertar o amigo.

Quando os bombeiros chegaram e viram o que havia acontecido, perguntaram ao menino:

- Como você conseguiu fazer isso? É impossível que tenha conseguido quebrar o gelo, sendo tão pequeno e com mãos tão frágeis!

Nesse instante, um ancião que passava pelo local, comentou:

- Eu sei como ele conseguiu.

Todos perguntaram:

- Pode nos dizer como?

- É simples: - respondeu o velho.

- Não havia ninguém ao seu redor para lhe dizer que não seria capaz.

Albert Einstein - A Lógica De!

6 Perspectivas

- Aplicar o MENN para complexos que contenham os demais íons Ln^{3+};

- Estabelecer uma maneira de prever a posição dos subníveis de energia do $^7F_1$ também em função do B^2_1;

- Desenvolver um modelo que reproduza de maneira satisfatória não apenas os parâmetros B^2_q como também os parâmetros com $k > 2$, buscando desta maneira corrigir as discrepâncias previstas através dos atuais modelos.

Capítulo 7

O mundo de hoje é travesti por Arnaldo Jabor

VOU FALAR UM pouco de mulher, eu que mal as entendo na vida. Não falarei das coxas e seios e bumbuns... Falo de uma aura que as percorre. Gosto do olhar de onça, parado, quando queremos seduzi-las, mesmo sinceramente, pois elas sabem que a sinceridade é volúvel. Um sorriso de descrédito lhes baila na boca quando lhes fazemos galanteios, mas acreditam assim mesmo, porque elas querem ser amadas, muito mais que desejadas. Elas estão sempre fora da vida social, mesmo quando estão dentro. Podem ser as maiores executivas, mas seu corpo lateja sob o tailleur e lá dentro os órgãos estranham a estatística e o negócio. Elas querem ser vestidas pelo amor. O amor para elas é um lugar onde se sentem protegidas.

O termômetro das mulheres é: "Estou sendo amada ou não? Esse bocejo, seu rosto entediado... será que ele me ama ainda? A mulher não acredita em nosso amor. Quando tem certeza dele, para de nos amar. A mulher precisa do homem impalpável, impossível. As mulheres têm uma queda pelo canalha. O canalha é mais amado que o bonzinho. Ela sofre com o canalha, mas isso a justifica e engrandece, pois ela tem uma missão amorosa: quer que o homem a entenda, mas isso está fora de nosso alcance. A mulher pensa por metáforas. O homem, por metonímias. Entenderam? Claro que não. Digo melhor, a mulher compõe quadros mentais que se montam em um conjunto simbólico misterioso, como a arte. O homem quer princípio, meio e fim. Não estou falando da mulher sociológica, nem contemporânea, nem política. Falo de um sétimo órgão que todas têm, de um "ponto G" da alma.

Mulher não tem critério; pode amar a vida toda um vagabundo que não merece ou deixar de amar instantaneamente um sujeito devoto. É terrível quando a mulher cessa de te amar. Você vira um corpo sem órgãos, você vira também uma mulher abandonada.

Toda mulher é "Bovary"... e para serem amadas, instilam medo no coração do homem... Carinhosas, mas com perigo no ar. A carinhosa total entedia os machos... ficam claustrofóbicos. O homem só ama profundamente no ciúme. Só o como conhece o verdadeiro amor. Mas, curioso, a mulher nunca é coma, mesmo abandonada, humilhada, não é coma. O homem corneado, carente, é feio de ver. A mulher enganada tem ares de heroína, quase uma santidade. É uma fúria de Deus, é uma vingadora, é até suicida. Mas nunca coma. O homem como é um palhaço. Ninguém tem pena do como. O ridículo do corno é que ele achava que a possuía. A mulher sabe que não tem nada, ela sabe que é um processo de manutenção permanente. O homem só vira homem quando é corneado. A mulher não vira nada nunca. Nem nunca é corneada... pois está sempre se sentindo assim... Como no homossexualismo: a lésbica não é viado.

A mulher é poesia. O homem é prosa. Isso não quer dizer que mulher seja do bem e o homem, do mal. Não. Muita vez, seus abismos são venenosos, seu mistério nos mata. A mulher quer ser possuída, mas não só no sexo, tipo "me come todinha". Falam isso no motel, para nos animar. O homem é pornográfico; a mulher é amorosa. A pornografia é só para homens. A mulher quer ser possuída em sua abstração, em sua geografia mutante, a mulher quer ser descoberta pelo homem para ela se conhecer. Ela é uma paisagem que quer ser decifrada pelas mãos e bocas dos exploradores. Querem descobrir a beleza que cabe a nós revelar-lhes. As mulheres não sabem o que querem; o homem acha que sabe. O masculino é certo; o feminino é insolúvel. O homem é espiritual e a mulher é corporal. A mulher é metafísica; homem é engenharia. A mulher deseja o impossível; desejar o impossível é sua grande beleza. Ela vive buscando atingir a plenitude e essa luta contra o vazio justifica sua missão de entrega. Mesmo que essa "plenitude" seja um living bem decorado ou o perfeito funcionamento do lar. O amor exige coragem. E o homem.. .é mais covarde. O homem, quando conquista, acha que não tem mais de se esforçar e aí, dança...

A mulher é muito mais exilada das certezas da vida que o homem. Ela é mais profunda que nós. Ela vive mais desamparada e, no entanto, mais segura. A vida e a morte saem de seu ventre. Ela faz parte do grande mistério que nós vemos de fora.

Hoje em dia, as mulheres foram expulsas de seus ninhos de procriação e jogadas na obrigação do sexo ativo e masculino. A super-gostosa é homem. É um travesti ao contrário. Alguns dizem que os homens erigiram suas instituições apenas para contrariar os poderes originais bem superiores da mulher.

As mulheres sofrem mais com o mal do mundo. Carregam o fardo da dor social, por serem mais sensíveis e mais fracas. Os homens, por serem fálicos, escamoteiam a depressão e a consciência da morte com obsessões bélicas, financeiras. O mundo está tão indeterminado que está ficando feminino, como uma mulher perdida: nunca está onde pensa estar. O mundo determinista se fracionou globalmente, como a mulher. Mas não é o mundo delicado, romântico e fértil da mulher; é um mundo feminino comandado por homens boçais. Talvez seja melhor dizer um mundo-travesti. O mundo hoje é travesti.

7 Bibliografia

[1] "Web of Knowledge," Thomson Reuters, 2012. [Online]. Available: http://apps.webofknowledge.com. [Acesso em 14 06 2012].

[2] E.R. dos Santos, *Dissertação de mestrado,* São Cristóvão, Sergipe, 2006.

[3] R.F. Jesus , *Dissertação de Mestrado,* São Cristóvão, Sergipe, 2011.

[4] A.S. Souza, *Dissertação de mestrado,* São Cristóvão, Sergipe , 2008.

[5] T.S. Martins, P.C. Isolani, "Terras raras: aplicações industriais e biológicas," *Química Nova,* vol. 28, n. 1, pp. 111-117, 2005.

[6] M.O. Rodrigues, A.M. Brito-silva, S.A. Júnior, C.A. de Simone, A.A.S. Araújo, P.H.V. de Carvalho, S.C.G. Santos, K.A.S. Aragão, R.O. Freire, M.E. Mesquita, "Estudos espectroscópicos e estruturais dos polímeros decoordenação 2d, [Tb(dpa)(Hdpa)] e [Gd(dpa)(Hdpa)]," *Quim. Nova,* vol. 32, pp. 286-291, 2009.

[7] H.A. Bethe, "Splitting of Terms in Crystals," *Ann. Physik 3,* pp. 133-206, 1929.

[8] J.H.V. Vleck , Theory of Magnetic and Electric Susceptibilities, Oxford and New York: Oxford University Press, 1932.

[9] B.R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions," *Phys. Rev.,* vol. 127, pp. 750-761, 1962.

[10] G.S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions," *J. Chem. Phys.,* vol. 37, pp. 511 - 520, 1962.

[11] M.R. Kibler, "Comparasion between the point charge electrostatic model and the model," *Chem. Phys. Lett.,* vol. 7, pp. 83-85, 1970.

[12] M A. Couto dos Santos, "Electrostatic equilibrium and charge factors in lanthanide complexes," *Chemical Physics Letters,* vol. 455, p. 339–342, 2008.

[13] M.A. Couto dos Santos, "Charge factor, symmetry and electrostatics in europium compounds," *EPL,* vol. 87, pp. 67006 p1-p3, 2009.

[14] O.L. Malta, "A simple overlap model in tanthanide crystal-field theory," *Chemical Physics Letters,* vol. 87, pp. 27 - 29, 1982.

[15] F. Cardarelli, Materials Handbook - A concise desktop reference, Springer-Verlag London Limited, 2008.

[16] G.B. Haxel, J. B. Hedrick, G.J. Orris, "Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology," *USGS Fact Sheet,* vol. 02, 2002.

[17] J. Gambogi, "U.S. Geological Survey," rcallaghan@usgs.gov, 16 04 2012. [Online]. Available: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/index.html. [Acesso em 08 06 2012].

[18] G.W.F. Drake, Springer handbook of atomic, molecular, and optical physics, vol. 1, Springer, 2006, p. 1504.

[19] B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, Intercience Publishers, 1964.

[20] K. Binnemans, "Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials," *Chemical Review,* vol. 109, pp. 4283 - 4374, 2009.

[21] R. F. Martins, R. F. Silva, R. R. Gonçalves, O. A. Serra, "Luminescence in Colorless, Transparent, Thermally Stable Thin Films of Eu3+ and Tb3+ β-diketonates in Hybrid Inorganic–Organic Zinc-based Sol–Gel Matrix," *JOURNAL OF FLUORESCENCE,* vol. 20, pp. 739-743, 2010.

[22] S. COMBY, J.-C.G. BÜNZLI, "LANTHANIDE NEAR-INFRARED LUMINESCENCE IN MOLECULAR PROBES AND DEVICES," em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 37, Elsevier B.V., 2007, pp. 217-470.

[23] L. Cañadillas-Delgado, J. Pasán, O. Fabelo, M. Hernández-Molina, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pé rez, "Two- and Three-Dimensional Networks of Gadolinium(III) with Dicarboxylate Ligands: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties," *Inorg. Chem.,* vol. 45, p. 10585−10594, 2006.

[24] J.W. Stouwdam, *Tese de doutorado,* Ijsselmuiden, 2004.

[25] G. Liu, B. Jacquier, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, Tsinghua University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

[26] K. Binnemans, C. Görller-Walrand, Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths, vol. 23, Heverlee-Leuven, Bélgica: Elsevier Science B. V., 1996.

[27] R.R. Gonçalves, *Dissertação de mestrado - Síntese e caracterização espectroscópica de complexos esquaratos de lantanídeos(III),* Araraquara, 1996.

[28] F. Auzel, O.L. Malta, "A scalar crystal field stregth parameter for rare-earth ions: meaning and usefulness," *Journal Physique,* vol. 44, pp. 201-206, 1983.

[29] O.L. Malta, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang, M. Taibi, "The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the 7F1 manifold of the Eu3+ ion in oxides," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 228, pp. 41-44, 1995.

[30] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy level structures and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF3, The johns hopkins university, 1970, p. 34.

[31] T. Iuni, Y. Tanabe, Y. Onodera, Group theory and its applications in physics, Springer, 1996, p. 417.

[32] A. Houaiss, Dicionário eletrônico Houaiss sobre a lingua portuguesa 3.0, Objetiva, 2009.

[33] F.A. Cotton, "Molecular symmetry and the mymmetry groups," em *Chemical application of group theory*, 3ª ed., John Wiley & Sons, 1990, pp. 17-67.

[34] R.J.D. Tilley, Crystals and crystal structure, John Wiley & Sons Ltd, 2006.

[35] D.B. Ambili Raj, S. Biju, M.L.P. Reddy, "One-, Two-, and Three-Dimensional Arrays of Eu3+-4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(naphthalen-2-yl)pentane-1,3-dione complexes: Synthesis, Crystal Structure and Photophysical Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 47, n. 18, pp. 8091-8100, 2008.

[36] D.C. Harris, M.D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, Dover Publications, 1989, p. 576.

[37] J.L. Prather, *Monografia,* Washington: U. S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1961.

[38] P.A. Tanner, Lanthanide Luminescence in Solids, Spring-Verlag, 2010.

[39] O.L. Malta, "Theoretical crystal-field parameters for the YOCl: Eu3+ system. A simple overlap model," *Chemical Physics Letters,* vol. 88, pp. 353 - 356, 1982.

[40] M.F.O. Bezerra, M.A. Couto dos Santos, A. Monteil, S. Chaussedent, "Theoretical investigation of the 7F1 level splitting in a series of Eu3+ doped oxides matrixes," *Optical Materials,* vol. 30, n. 7, p. 1013–1016, 2008.

[41] P. Porcher, M.A. Couto Dos Santos, O.L. Malta, "Relationship between phenomenological crystal field parameters and the crystal structure : The simple overlap model," *Phys. Chem. Chem. Phys.,* vol. 1, pp. 397-405, 1999.

[42] O.L. Malta, H.J. Batista, L.D. Carlos, "Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds," *Chem. Phys.,* vol.

282, p. 21–30, 2002.

[43] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Cryst.*, vol. A32, pp. 751-767, 1976.

[44] C.J. Jocher, E.G. Moore, J. Xu, S. Avedano, M. Botta, S. Aime, K.N. Raymond, "1,2-Hydroxypyridonates as Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging: TREN-1,2-HOPO," *Inorg. Chem.*, vol. 46, n. 22, p. 9182−9191, 2007.

[45] M. Hernández-Molina, P. Lorenzo-Luis, C. Ruiz-Pérez, T. López, I.R. Martín, K.M. Anderson, A.G. Orpen, E.H. Bocanegra, F. Lloret, M. Julve, "A phase transition in the novel three-dimensional compound [Eu2(mal)3(H2O)6] (H2mal=malonic acid)," *J. Chem. Soc.*, p. 3462–3470, 2002.

[46] O.L.Malta, M.A. Couto dos Santos, L.C. Thompson, N.K. Ito, "Intensity parameters of 4f-4f transitions in the Eu(dipivaloylmethanate)3 1,10-phenanthroline complex," *J. Lum.*, vol. 69, n. 2, pp. 77-84, 1996.

[47] S.M. Bruno, R.A.S. Ferreira, F.A.A. Paz, L.D. Carlos, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, I.S. Gonçalves, "Structural and Photoluminescence Studies of a Europium(III) Tetrakis (B-diketonate) complex with Tetrabutylammonium, Imidazolium, Pyridinium and Siliza-Supported Imidazolium Counterions," *Inorg. Chem.*, vol. 48, n. 11, pp. 4882-4895, 2009.

[48] W.M. Faustino, S.A. Junior, L.C. Thompson, G.F. de Sá, O.L. Malta, A.M. Simas, "Theoretical and Experimental Luminescence Quantum Yields of Coordination Compounds of Trivalent Europium," *Int. J. Quan. Chem.*, vol. 103, pp. 572-579, 2005.

[49] P. Gawryszewska, L. Jerzykiewicz, M. Pietraszkiewicz, J. Legendziewicz, J. P. Riehl, "Photophysics and Crystal Structure of a Europium(III) Cryptate Incorporating 3,3′-Biisoquinoline-2,2′-dioxide," *Inorg. Chem.*, vol. 39, pp. 5365-5372, 2000.

[50] A. D'Aléo, J. Xu, E. G. Moore, C. J. Jocher, K. N. Raymond, "Aryl-Bridged 1-Hydroxypyridin-2-one: Sensitizer Ligands for Eu(III)," *Inorg. Chem.*, vol. 47 , pp. 6109-6111, 2008.

[51] J. Yu, L. Zhou, H. Zhang, Y. Zheng, H. Li,R. Deng, Z. Peng, Z. Li, "Efficient Electroluminescence from New Lanthanide (Eu3+, Sm3+) complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 1611−1618, 2005.

[52] C. Freund, W. Porzio, U. Giovanella, F. Vignali, M. Pasini, S. Destri, "Thiophene Based Europium β-Diketonate Complexes: Effect of the Ligand Structure on the Emission Quantum Yield," *Inorg. Chem.*, vol. 50, p. 5417–5429, 2011.

[53] J.H. Hong, Y. Oh, Y. Kim, S.K. Kang, J. Choi, W.S. Kim, J.I. Lee, S.J. Kim, N.I. Hur, "Polymorph Selective Growth of Sodium Tetrakis(2-pyridinecarboxylato) Lanthanides and Their Structure Sensitive Properties," *Crystal growth & design*, vol. 8, p. 1364–1371, 2008.

[54] E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, H. Viertler, W.M. Faustino, O.L. Malta, G.F. de Sá, M.C.F.C. Felinto, R.H.A. Santos, M. Cremona, "Synthesis and luminescent properties of Eu3+-complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu–ACIND complex," *Polyhedron*, vol. 25, p. 3488–3494, 2006.

[55] E. Antic-Fidancev, "Simple way to test the validity of 2S+1LJ barycenters of rare earth ions (e.g. 4f2 , 4f3 and 4f6 configurations)," *Journal of Alloys and Compounds*, Vols. %1 de %2300-301, pp. 2-10, 2000.

[56] A. Sharma, D. Singh, I. Singh, "Synthesis and characterization of optical properties of europium (III) complex with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-Phenanthroline," em *The 9th Asian Symposium on Information Display*, Nova Delhi - Índia, 2006.

[57] A.-C. Ferrand, *Tese de doutorado*, Lyon, 2004.

[58] B.S. Harrison, *Tese de doutorado*, Florida, 2003.

[59] G.B. Arfken, Física matemática: métodos matemáticos para engenharia e fiısica, 6ª ed., Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

[60] I.R. Martín, F. Lahoz, V. Lavín, M. Hesnández-Molina, "Optical properties of Eu3+ ions in melanate crystals to monitor a structural phase transition," *Optical Materials*, vol. 25, n. 2, pp. 223-229, 2004.

[61] H.J. Batista, A.V.M. de Andrade, R.L. Longo, A.M. Simas, G.F. de Sá, N.K. Ito, L.C. Thompson, "Synthesis, X-ray Structure, Spectroscopic Characterization, and Theoretical Prediction of the Structure and Electronic Spectrum of Eu(btfa)3bipy and an Assessment of the Effect of Fluorine as B-Diketone Substituent on the Ligand-Metal Energy Transfer Proc," *Inorg. Chem.*, vol. 37, pp. 3542-3547, 1998.

[62] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, Ch. Wöll, "MOF thin films: existing and future applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, p. 1081–1106, 2011.

[63] Y. Jiangbo, Z. Hongjie, D. Ruiping, Z. Liang, P. Zeping, F. Lianshe, "Triboluminescence of a new Europate complex," *J. Rare Earths*, vol. 22, pp. 126-128, 2004.

[64] Yu. A. Balashov, A.I. Tugarinov, "Abundance of rare-earth elements in the Earth's

crust: Evidence for origin of granites and recent sedimentary rocks," *Geochemical Journal*, vol. 10, pp. 103-106, 1976.

[65] S. Cotton, "Introduction to the Lanthanides," em *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons INC, 2006.

[66] G.H Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Nova Iorque: John Wiley & Sons Inc, 1969.

[67] G. Racah, "Theory of Complex Spectra II," *Phys. Rev.*, vol. 62, pp. 438-462, 1942.

[68] G. Racah, "Theory of Complex Spectra III," *Phys. Rev.*, vol. 63, pp. 367-382, 1943.

[69] G. Racah, "Theory of Complex Spectra IV," *Phys. Rev.*, vol. 76, pp. 1352-1265, 1949.

[70] G. Racah, "Theory of Complex Spectra I," *Phys. Rev*, vol. 61, pp. 186-197, 1942.

[71] S.R. Taylor, "Meteoritic and terrestrial rare earth abundance patterns," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 26, pp. 81-88, 1962.

[72] W.F. McDonough, "The composition of the earth," *International Geophysics*, vol. 76, pp. 3-23, 2001.

[73] B.G. Wybourne, "Energy levels of trivalent Gadolinium and ionic contribuitions to the ground-state splitting," *Phys. Rev.*, vol. 148, n. 1, pp. 317-327, 1966.

[74] F.A. Cotton, Chemical applications of group theory, 3ª ed., wiley, 1990, p. 461.

Apêndices

Apêndice 1. Demonstração do teorema da adição

Considerando a figura 106 a qual representa dois vetores dispostos no espaço,

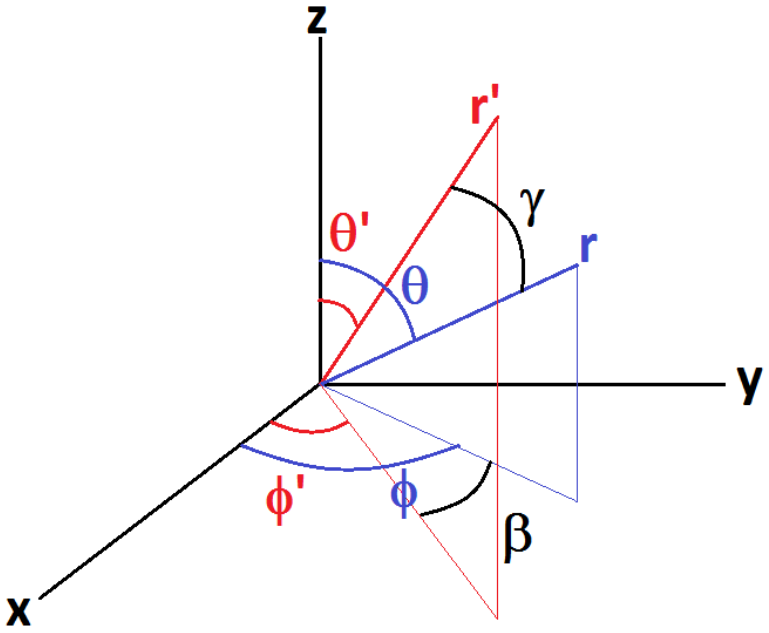


Figura 106 - Representação dos vetores **r** e **r'**.

e tomando a razão

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}} \qquad (\mathbf{A1}.1)$$

sabendo que a diferença vetorial **r – r'** pode ser expressa através da lei dos cossenos, tem-se que

$$\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'} = |\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}| = (\boldsymbol{r^2}+\boldsymbol{r'^2}+\mathbf{2}\cdot\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r'}\cdot\boldsymbol{cos\,\gamma})^{1/2} \qquad (\mathbf{A1}.2)$$

dessa forma substituindo em A1.2 em A1.1 e considerando r' << r

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}} = (r^2+r'^2+2\cdot r\cdot r'\cdot\cos\gamma)^{-1/2} = \frac{1}{r}\left(1+\left(\frac{r'}{r}\right)^2+2\cdot\frac{r'}{r}\cdot\cos\gamma\right)^{-1/2} \qquad (\mathbf{A1}.3)$$

considerando

$$x = \left(\frac{r'}{r}\right)^2 + 2 \cdot \frac{r'}{r} \cdot cos\,\gamma$$

e aplicando em A1.3

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{r - r'}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{r}}(\mathbf{1} + \boldsymbol{x})^{-\mathbf{1}/\mathbf{2}}$$

a equação acima pode ser expandida em termos da série de Taylor assumindo assim a forma

$$(\mathbf{1} + \boldsymbol{x})^{-\mathbf{1}/\mathbf{2}} = \mathbf{1} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\boldsymbol{x} + \frac{\mathbf{3}}{\mathbf{8}}\boldsymbol{x^2} - \frac{\mathbf{15}}{\mathbf{48}}\boldsymbol{x^3} + \cdots$$

dessa maneira, separando a expansão acima em três termos dependentes de x^n denominados (1), (2) e (3) respectivamente tem-se que

$$(1) \rightarrow \frac{1}{2}x = \frac{1}{2}\left(\frac{r'}{r}\right)^2 - \frac{r'}{r} \cdot cos\,\gamma$$

$$(2) \rightarrow \frac{3}{8}x^2 = \frac{3}{8}\left[\left(\frac{r'}{r}\right)^2 + 2 \cdot \frac{r'}{r} \cdot cos\,\gamma\right]^2$$

$$= \frac{3}{8}\left(\frac{r'}{r}\right)^4 - \frac{3}{2}\left(\frac{r'}{r}\right)^3 \cdot cos\,\gamma + \frac{3}{2}\left(\frac{r'}{r}\right)^2 \cdot cos^2\gamma$$

$$(3) \rightarrow \frac{15}{48}x^3 = \frac{15}{48}\left[\left(\frac{r'}{r}\right)^2 + 2 \cdot \frac{r'}{r} \cdot \cos\gamma\right]^3$$

$$= \frac{15}{48}\left(\frac{r'}{r}\right)^6 - \frac{15}{8}\left(\frac{r'}{r}\right)^5 \cdot \cos\gamma - \frac{15}{4}\left(\frac{r'}{r}\right)^4 \cdot cos^2\gamma - \frac{15}{4}\left(\frac{r'}{r}\right)^3 \cdot cos^3\gamma$$

assim A1.3 pode ser escrita como

$$\frac{1}{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}}=\frac{1}{r}\left[1-\frac{1}{2}\left(\frac{r'}{r}\right)^2+\frac{r'}{r}\cdot cos\,\gamma+\frac{3}{8}\left(\frac{r'}{r}\right)^4-\frac{3}{2}\left(\frac{r'}{r}\right)^3\cdot\cos\gamma+\frac{3}{2}\left(\frac{r'}{r}\right)^2\cdot\cos^2\gamma\right.$$
$$-\frac{15}{48}\left(\frac{r'}{r}\right)^6+\frac{15}{8}\left(\frac{r'}{r}\right)^5\cdot cos\,\gamma+\frac{15}{4}\left(\frac{r'}{r}\right)^4\cdot cos^2\,\gamma+\frac{15}{4}\left(\frac{r'}{r}\right)^3$$
$$\left.\cdot cos^3\,\gamma+\cdots\right]$$

$$\frac{1}{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}}=\frac{1}{r}\left[1+\frac{r'}{r}\cdot cos\,\gamma+\frac{1}{2}\left(\frac{r'}{r}\right)^2(3\,cos^2\,\gamma-1)\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}\left(\frac{r'}{r}\right)^3(5\,cos^3\,\gamma-3\,cos\,\gamma)\right] \qquad \text{(A1.4)}$$

sejam os polinômios de Legendre em termo do $\cos\gamma$ dados na anexo 1.

É possível então escrever A1.4 em termos dos polinômios de Legendre,

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}}=\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{r}}\left[\left(\frac{\boldsymbol{r'}}{\boldsymbol{r}}\right)^{\mathbf{0}}\boldsymbol{P_0}+\left(\frac{\boldsymbol{r'}}{\boldsymbol{r}}\right)^{\mathbf{1}}\boldsymbol{P_1}+\left(\frac{\boldsymbol{r'}}{\boldsymbol{r}}\right)^{\mathbf{2}}\boldsymbol{P_2}+\left(\frac{\boldsymbol{r'}}{\boldsymbol{r}}\right)^{\mathbf{3}}\boldsymbol{P_3}+\cdots\right]$$
$$=\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{l=0}}^{\infty}\left(\frac{\boldsymbol{r'}}{\boldsymbol{r}}\right)^{\boldsymbol{l}}\boldsymbol{P_l}(\boldsymbol{\cos\gamma}). \qquad \text{(A1.5)}$$

É necessário agora determinar o termo $P_l(\cos\gamma)$. Desta forma pode-se notar através da figura 106 que

$$\cos\gamma=\cos\theta\cos\theta'+\sin\theta\sin\theta'\cos(\emptyset-\emptyset'),$$

considerando então o vetor **r'** fixo no espaço, $\cos\gamma=\cos(\theta,\emptyset)$, e sabendo que uma função qualquer $f(\theta,\emptyset)$ pode ser expressa em termos dos harmônicos esféricos por

$$f(\theta,\emptyset)=\sum_{m=-l}^{l}A_{lm}Y_{lm}(\theta,\emptyset)\,,\ \text{de forma que}\ A_{lm}=A_{lm}(\theta',\emptyset') \quad \text{(A1.6)}$$

através da propriedade de ortogonalidade dos harmônicos esféricos,

$$\int d\Omega\, Y_{l\,m}(\theta,\emptyset) Y^{*}_{l'm'}(\theta,\emptyset) = \delta_{l\,l'}\delta_{m\,m'} \text{ , sendo } d\Omega \text{ elemento de ângulo sólido}$$

para determinar o coeficiente A_{lm} integra-se A1.6 em todo o espaço

$$\int d\Omega\, f(\theta,\emptyset) = \int d\Omega \sum_{m=-l}^{l} A_{lm} Y_{lm}(\theta,\emptyset)$$

como $P_l(\cos\gamma)$ depende apenas de $\theta, \emptyset$ então pode-se afirmar que,

$$\sum_{m=-l}^{l} A_{lm} Y_{lm}(\theta,\emptyset) = P_l(\cos\gamma) \qquad \text{(A1.7)}$$

logo,

$$\int d\Omega \sum_{m=-l}^{l} A_{lm} Y_{lm}(\theta,\emptyset) = \int d\Omega\, P_l(\cos\gamma)$$

multiplicando ambos os lados por $Y^{*}_{l'm'}(\theta,\emptyset)$

$$\int d\Omega \sum_{m=-l}^{l} A_{lm} Y^{*}_{l'm'}(\theta,\emptyset) Y_{lm}(\theta,\emptyset) = \int d\Omega\, Y^{*}_{l'm'}(\theta,\emptyset) P_l(\cos\gamma)$$

$$\sum_{m=-l}^{l} A_{lm} \int d\Omega\, Y^{*}_{l'm'}(\theta,\emptyset) Y_{lm}(\theta,\emptyset) = \int d\Omega\, Y^{*}_{l'm'}(\theta,\emptyset) P_l(\cos\gamma)$$

$$\sum_{m=-l}^{l} A_{lm}\, \delta_{l\,l'}\, \delta_{m\,m'} = \int d\Omega\, Y^{*}_{l'm'}(\theta,\emptyset) P_l(\cos\gamma)$$

assim,

$$A_{lm}(\theta', \emptyset') = \int d\Omega \, Y_{lm}^{*}(\theta, \emptyset) \, P_l(\cos\gamma). \qquad (A1.8)$$

Tomando agora uma mudança de variável em que

$$\theta = \theta(\gamma, \beta), \qquad \emptyset = \emptyset(\gamma, \beta), \qquad d\Omega_{\theta\emptyset} = d\Omega_{\gamma\beta}$$
$$Y_{lm}^{*}(\theta, \emptyset) = Y_{lm}^{*}[\theta(\gamma, \beta), \emptyset(\gamma, \beta)] = g(\gamma, \beta) \qquad (A1.9)$$

dessa forma

$$A_{lm}(\theta', \emptyset') = \int d\Omega_{\gamma\beta} \, Y_{lm}^{*}[\theta(\gamma, \beta), \emptyset(\gamma, \beta)] \, P_l(\cos\gamma)$$

decompondo o harmônico esférico de ordem l na forma

$$g(\gamma, \beta) = \sum_{m\prime=-l}^{l} B_{m\prime} Y_{lm\prime}(\gamma, \beta), \text{ com } B_{m\prime} = \int d\Omega_{\gamma\beta} \, Y_{lm\prime}^{*}(\gamma, \beta) \, g(\gamma, \beta) \quad \text{(A1.10)}$$

quando m'=0

$$B_0 = \int d\Omega_{\gamma\beta} \, Y_{l0}^{*}(\gamma, \beta) \, g(\gamma, \beta) \quad \text{(A1.11)}$$

mas

$$Y_{l0}^{*}(\gamma, \beta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\gamma)$$

então

$$B_0 = \int d\Omega_{\gamma\beta} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\gamma) \, g(\gamma, \beta) \qquad (A1.12)$$

de A1.9 tem-se que

$$B_0 = \int d\Omega_{\gamma\beta} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\gamma)\, Y_{lm}^*(\gamma,\beta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \int d\Omega_{\gamma\beta}\, P_l(\cos\gamma)\, Y_{lm}^*(\gamma,\beta) \quad \text{(A1.13)}$$

usando A1.8 em A1.13

$$B_0 = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} A_{lm}(\theta',\emptyset') \qquad \text{(A1.14)}$$

Fazendo agora $\gamma \rightarrow 0$,

$$g(0,\beta) = \sum_{m\prime=-l}^{l} B_{m\prime} Y_{lm\prime}(0,\beta) \qquad \text{(A1.15)}$$

de acordo com o anexo 3 é possível observar que para $\gamma = 0 \rightarrow \cos\gamma = 1$, assim,

$$Y_l^{m\prime}(\theta,\emptyset) = \begin{cases} 0, & m' \neq 0 \\ \sqrt{\dfrac{2l+1}{4\pi}} P_l(1) = \sqrt{\dfrac{2l+1}{4\pi}}, & m = 0 \end{cases}$$

de onde obtém-se que

$$g(0,\emptyset) = B_0 \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \qquad \rightarrow \qquad B_0 = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, g(0,\emptyset) \qquad \text{(A1.16)}$$

igualando (A1.14) com (A1.16)

$$\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} A_{lm}(\theta',\emptyset') = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, g(0,\emptyset)$$

$$A_{lm}(\theta',\emptyset') = \frac{4\pi}{2l+1}\, g(0,\emptyset), \qquad \text{com} \quad g(0,\emptyset) = Y_{lm}^*[\theta(0,\beta),\emptyset(0,\beta)]$$

então

$$A_{lm}(\theta', \emptyset') = \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}^{*}[\theta(0,\beta), \emptyset(0,\beta)] \qquad \text{(A1.17)}$$

porém quando $\gamma \to 0 \quad \theta \to \theta' \quad e \quad \emptyset \to \emptyset'$, de maneira que

$$A_{lm}(\theta', \emptyset') = \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}^{*}(\theta', \emptyset') \qquad \text{(A1.18)}$$

substituindo (A1.18) em (A1.7)

$$P_l(\cos\gamma) = \sum_{m\prime=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}^{*}(\theta', \emptyset') Y_{lm}(\theta, \emptyset) \qquad \text{(A1.19)}$$

finalmente, substituindo (A1.19) em (A1.5) tem-se que

$$\frac{1}{r - r'} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m'=-l}^{l} \frac{r'^{l}}{r^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}^{*}(\theta', \emptyset') Y_{lm}(\theta, \emptyset) \text{ , com r'<r} \qquad \text{(A1.20)}$$

Apêndice 2. Demonstração da equação do ΔE

Tomando as equações (4) de [28] e (4) de [40]

$$(\Delta\varepsilon)^2 = \left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2 \frac{(2+\alpha^2)}{g_a} \qquad (A)$$

$$(\Delta\varepsilon)^2 = \frac{[(E_b - E_>)^2 + (E_b - E_a)^2 + (E_b - E_<)^2]}{g_a} \qquad (B)$$

sendo E_b, $E_>$, E_a e $E_<$, a energia do baricentro da transição $^7F_1$, a energia do subnível mais energético, a energia do subnível intermediário, a energia do subnível menos energético.

Dividindo (B) em três partes

→ $(E_b - E_>)^2 = E_b^2 - 2E_bE_> + E_>^2$:

uma vez que

$$E_> = \Delta E + E_<$$

$$E_b^2 + 2E_bE_> + E_>^2 = E_b^2 - 2E_b(\Delta E + E_<) + (\Delta E + E_<)^2$$
$$= E_b^2 - 2E_b\Delta E - 2E_bE_< + \Delta E^2 + 2\Delta E \cdot E_< + E_<^2 \qquad (B.1)$$

→ $(E_b - E_a)^2 = E_b^2 - 2E_bE_a + E_a^2$:

como

$$E_b = \frac{E_> + E_a + E_<}{3}$$

$$E_a = 3E_b - E_< - (\Delta E + E_<) = 3E_b - \Delta E - 2E_<$$

logo,

$$E_b^2 - 2E_bE_a + E_a^2 = E_b^2 - 2E_b(3E_b - \Delta E - 2E_<) + (3E_b - \Delta E - 2E_<)^2$$
$$= E_b^2 - 6E_b^2 + 2E_b\Delta E + 4E_bE_< + 9E_b^2 - 6E_b\Delta E - 12E_bE_< + \Delta E^2$$
$$+ 4E_<\Delta E + 4E_<^2$$
$$= 4E_b^2 - 4E_b\Delta E - 8E_bE_< + \Delta E^2 + 4E_<\Delta E + 4E_<^2 \qquad (B.2)$$

$$\rightarrow (E_b - E_<)^2 = E_b^2 - 2E_bE_< + E_<^2 \qquad (B.3)$$

somando (B.1), (B.2) e (B.3), temos que

$$(B.1) + (B.2) + (B.3) = E_b^2 - 2E_b\Delta E - 2E_bE_< + \Delta E^2 + 2\Delta E \cdot E_< + E_<^2$$
$$+4E_b^2 - 4E_b\Delta E - 8E_bE_< + \Delta E^2 + 4E_<\Delta E + 4E_<^2$$
$$+E_b^2 \qquad - 2E_bE_< \qquad + 4E_<^2$$
$$6E_b^2 - 6E_b\Delta E - 12E_bE_< + 2\Delta E^2 + 6E_<\Delta E + 6E_<^2$$

escrevendo a soma final em termos de $\frac{\Delta E}{2}$

$$(B.1) + (B.2) + (B.3) = 6E_b^2 - 12E_b\frac{\Delta E}{2} - 12E_bE_< + 8\frac{\Delta E^2}{4} + 12E_<\frac{\Delta E}{2} + 6E_<^2$$
$$= 6E_b^2 - 6E_b\frac{\Delta E}{2} - 6E_bE_< + 6E_<\frac{\Delta E}{2} + 6E_<^2 - 6E_bE_< + 6E_<\frac{\Delta E}{2}$$
$$- 6E_b\frac{\Delta E}{2} + 8\frac{\Delta E^2}{4}$$
$$= 6E_b\left[E_b - \left(E_< + \frac{\Delta E}{2}\right)\right] + 6E_<\left[\frac{\Delta E}{2} + E_< - E_b\right]$$
$$+ 6\frac{\Delta E}{2}\left[E_< - E_b + \frac{\Delta E}{2}\right] + \frac{2\Delta E^2}{4}$$
$$= 6\left[E_b - \left(E_< + \frac{\Delta E}{2}\right)\right]^2 + \frac{2\Delta E^2}{4} \qquad (B.4)$$

substituindo (B.4) em (B)

$$(\Delta\varepsilon)^2 = \frac{6\left[E_b - \left(E_< + \frac{\Delta E}{2}\right)\right]^2 + \frac{2\Delta E^2}{4}}{g_a} \qquad (C)$$

igualando (A) com (C)

$$\left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2 \frac{(2+\alpha^2)}{g_a} = \frac{6\left[E_b - \left(E_< + \frac{\Delta E}{2}\right)\right]^2 + \frac{2\Delta E^2}{4}}{g_a}$$

$$\left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2 (2+\alpha^2) = 6\left[E_b - \left(E_< + \frac{\Delta E}{2}\right)\right]^2 + \frac{2\Delta E^2}{4}$$

$$\frac{2\Delta E^2}{4} + \frac{\alpha^2 \Delta E^2}{4} = 6\left[E_b - \left(E_< + \frac{\Delta E}{2}\right)\right]^2 + \frac{2\Delta E^2}{4}$$

$$\frac{\alpha^2 \Delta E^2}{4} = 6\left[E_b - \left(E_< + \frac{\Delta E}{2}\right)\right]^2$$

$$\alpha^2 = \frac{6\left[E_b - \left(E_< + \frac{\Delta E}{2}\right)\right]^2}{\frac{\Delta E^2}{4}}$$

$$\alpha = \sqrt{6}\frac{\left[E_b - \left(E_< + {}^{\Delta E}/_2\right)\right]}{{}^{\Delta E}/_2}$$

Apêndice 3. Demonstração das equações que determinam a posição dos subníveis de energia do $^7F_1$

Seja o hamiltoniano J < 3/2 descrito por

$$H = B_0^2 C_0^2 + B_1^2 (C_{-1}^2 - C_1^2) + B'^2_1 i (C_{-1}^2 + C_1^2) + B_2^2 (C_{-2}^2 + B_2^2) + B'^2_2 i (C_{-2}^2 - C_2^2) \qquad (1)$$

E $\left| {}^7F_1 \right\rangle = |4f^N LSJM\rangle$ a representação da função de onda para os elétrons 4f. Temos que partindo da equação de Schröndinger, chega-se a relação

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (2)$$

Assim, aplicando (1) em (2) e desprezando os parâmetros B_1^2 e B'^2_1, temos que

$$H_{11} = \left\langle {}^7F_{10} \middle| H \middle| {}^7F_{10} \right\rangle = \left\langle {}^7F_{10} \middle| [B_0^2 C_0^2 + + B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) + B'^2_2 i (C_{-2}^2 - C_2^2)] \middle| {}^7F_{10} \right\rangle$$
$$= \left\langle {}^7F_{10} \middle| B_0^2 C_0^2 \middle| {}^7F_{10} \right\rangle + \left\langle {}^7F_{10} \middle| B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) \middle| {}^7F_{10} \right\rangle$$
$$+ \left\langle {}^7F_{10} \middle| B'^2_2 i (C_{-2}^2 - C_2^2) \middle| {}^7F_{10} \right\rangle$$

$$H_{12} = \left\langle {}^7F_{10} \middle| H \middle| {}^7F_{11} \right\rangle = \left\langle {}^7F_{10} \middle| [B_0^2 C_0^2 + B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) + B'^2_2 i (C_{-2}^2 - C_2^2)] \middle| {}^7F_{11} \right\rangle$$
$$= \left\langle {}^7F_{10} \middle| B_0^2 C_0^2 \middle| {}^7F_{11} \right\rangle + \left\langle {}^7F_{10} \middle| B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) \middle| {}^7F_{11} \right\rangle$$
$$+ \left\langle {}^7F_{10} \middle| B'^2_2 i (C_{-2}^2 - C_2^2) \middle| {}^7F_{11} \right\rangle$$

$$H_{13} = \left\langle {}^7F_{10} \middle| H \middle| {}^7F_{1-1} \right\rangle = \left\langle {}^7F_{10} \middle| [B_0^2 C_0^2 + B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) + B'^2_2 i (C_{-2}^2 - C_2^2)] \middle| {}^7F_{1-1} \right\rangle$$
$$= \left\langle {}^7F_{10} \middle| B_0^2 C_0^2 \middle| {}^7F_{1-1} \right\rangle + \left\langle {}^7F_{10} \middle| B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) \middle| {}^7F_{1-1} \right\rangle$$
$$+ \left\langle {}^7F_{10} \middle| B'^2_2 i (C_{-2}^2 - C_2^2) \middle| {}^7F_{1-1} \right\rangle$$

$$H_{22} = \left\langle {}^7F_{11} \middle| H \middle| {}^7F_{11} \right\rangle = \left\langle {}^7F_{11} \middle| [B_0^2 C_0^2 + B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) + B'^2_2 i (C_{-2}^2 - C_2^2)] \middle| {}^7F_{11} \right\rangle$$
$$= \left\langle {}^7F_{11} \middle| B_0^2 C_0^2 \middle| {}^7F_{11} \right\rangle + \left\langle {}^7F_{11} \middle| B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) \middle| {}^7F_{11} \right\rangle$$
$$+ \left\langle {}^7F_{11} \middle| B'^2_2 i (C_{-2}^2 - C_2^2) \middle| {}^7F_{11} \right\rangle$$

$$H_{23} = \langle\, {}^7F_{11}|H|\, {}^7F_{1-1}\rangle = \langle\, {}^7F_{11}|[B_0^2C_0^2 + B_2^2(C_{-2}^2 + C_2^2) + B'^2_2 i(C_{-2}^2 - C_2^2)]|\, {}^7F_{1-1}\rangle$$
$$= \langle\, {}^7F_{11}|B_0^2C_0^2|\, {}^7F_{1-1}\rangle + \langle\, {}^7F_{11}|B_2^2(C_{-2}^2 + C_2^2)|\, {}^7F_{1-1}\rangle$$
$$+ \langle\, {}^7F_{11}|B'^2_2 i(C_{-2}^2 - C_2^2)|\, {}^7F_{1-1}\rangle$$

$$H_{33} = \langle\, {}^7F_{1-1}|H|\, {}^7F_{1-1}\rangle = \langle\, {}^7F_{1-1}|[B_0^2C_0^2 + B_2^2(C_{-2}^2 + C_2^2) + B'^2_2 i(C_{-2}^2 - C_2^2)]|\, {}^7F_{1-1}\rangle$$
$$= \langle\, {}^7F_{1-1}|B_0^2C_0^2|\, {}^7F_{1-1}\rangle + \langle\, {}^7F_{1-1}|B_2^2(C_{-2}^2 + C_2^2)|\, {}^7F_{1-1}\rangle$$
$$+ \langle\, {}^7F_{1-1}|B'^2_2 i(C_{-2}^2 - C_2^2)|\, {}^7F_{1-1}\rangle$$

Como o B_q^k está relacionado somente com os PV é possível através do teorema de Wigner-Eckart, escrever que

$$\left\langle {}^{2S'+1}F_{J'M'}\left|B_q^kC_q^k\right|{}^{2S+1}F_{JM}\right\rangle = B_q^k\left\langle {}^{2S'+1}F_{J'M'}\left|C_q^k\right|{}^{2S+1}F_{JM}\right\rangle$$
$$= B_q^k\langle l'||C^k||l\rangle\left\langle {}^{2S'+1}F_{J'M'}\left|U_q^k\right|{}^{2S+1}F_{JM}\right\rangle$$
$$= B_q^k(-1)^{l'}[(2l'+1)(2l+1)]^{1/2}\begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}$$
$$\times(-1)^{J'-M'}\begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M\end{pmatrix}\left\langle {}^{2S'+1}F_{J'}\left||U^k|\right|{}^{2S+1}F_J\right\rangle \quad (3)$$

Dessa forma existirão apenas os termos em que $-M' + q + M = 0$, de acordo com a condição de existência dos símbolos 3-j. Assim,

$$M' = 0 \rightarrow (q = 0, M = 0)\ ou\ (q = -M)$$
$$M' = \pm 1 \rightarrow (q = 0, M = \pm 1)\ ou\ (q = \pm 1, M = 0)\ ou\ (q = \mp 1, M = \pm 2)\ ou\ (q = \pm 2, M = \mp 1)$$

assim,

$$H_{11} = B_0^2\langle\, {}^7F_{10}|C_0^2|\, {}^7F_{10}\rangle$$
$$H_{12} = 0$$
$$H_{13} = 0$$
$$H_{22} = B_0^2\langle\, {}^7F_{11}|C_0^2|\, {}^7F_{11}\rangle$$
$$H_{23} = B_2^2\langle\, {}^7F_{11}|C_2^2|\, {}^7F_{1-1}\rangle - B'^2_2 i\langle\, {}^7F_{11}|C_2^2|\, {}^7F_{1-1}\rangle$$
$$H_{33} = B_0^2\langle\, {}^7F_{1-1}|C_0^2|\, {}^7F_{1-1}\rangle$$

Aplicando (3) nos elementos de matriz desenvolvidos

$$H_{11} = B_0^2(-1)^3[(2\cdot 3+1)(2\cdot 3 + 1)]^{1/2}\begin{pmatrix}3 & 2 & 3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}(-1)^{1-0}\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\langle\, {}^7F_1||U^2||\,{}^7F_1\rangle$$
$$= 7\begin{pmatrix}3 & 2 & 3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\langle\, {}^7F_1||U^2||\,{}^7F_1\rangle B_0^2$$

$$H_{22} = B_0^2(-1)^3[(2\cdot 3+1)(2\cdot 3 + 1)]^{1/2}\begin{pmatrix}3 & 2 & 3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}(-1)^{1-1}\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ 1 & 0 & 1\end{pmatrix}\langle\, {}^7F_1||U^2||\,{}^7F_1\rangle$$
$$= -7\begin{pmatrix}3 & 2 & 3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ -1 & 0 & 1\end{pmatrix}\langle\, {}^7F_1||U^2||\,{}^7F_1\rangle B_0^2$$

$$H_{23} = B_2^2(-1)^3[(2\cdot 3+1)(2\cdot 3 + 1)]^{1/2}\begin{pmatrix}3 & 2 & 3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}(-1)^{1-1}\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ -1 & 2 & -1\end{pmatrix}\langle\, {}^7F_1||U^2||\,{}^7F_1\rangle$$
$$- B'^2_2 i(-1)^3[(2\cdot 3+1)(2\cdot 3 + 1)]^{1/2}\begin{pmatrix}3 & 2 & 3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}(-1)^{1-1}\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ -1 & 2 & -1\end{pmatrix}\langle\, {}^7F_1||U^2||\,{}^7F_1\rangle$$
$$= 7\begin{pmatrix}3 & 2 & 3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ -1 & 2 & -1\end{pmatrix}\langle\, {}^7F_1||U^2||\,{}^7F_1\rangle(-B_2^2 + B'^2_2 i)$$

$$H_{33} = B_0^2(-1)^3[(2\cdot 3+1)(2\cdot 3 + 1)]^{1/2}\begin{pmatrix}3 & 2 & 3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}(-1)^{1+1}\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ 1 & 0 & -1\end{pmatrix}\langle\, {}^7F_1||U^2||\,{}^7F_1\rangle$$
$$= -7\begin{pmatrix}3 & 2 & 3\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ 1 & 0 & -1\end{pmatrix}\langle\, {}^7F_1||U^2||\,{}^7F_1\rangle B_0^2$$

Calculando os símbolos 3-j, obtém-se que

$$H_{11} = 7\frac{2}{\sqrt{105}}\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{15}}\overline{U^2}B_0^2 = \frac{2\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2$$
$$H_{12} = 0$$
$$H_{13} = 0$$
$$H_{22} = -7\frac{2}{\sqrt{105}}\frac{1}{\sqrt{30}}\overline{U^2}B_0^2 = -\frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2$$

$$H_{23} = 7\frac{2}{\sqrt{105}}\frac{1}{\sqrt{5}}\overline{U^2}\left(-B_2^2 + B'^2_2 i\right) = \frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(-B_2^2 + B'^2_2 i)$$

$$H_{33} = -7\frac{2}{\sqrt{105}}\frac{1}{\sqrt{30}}\overline{U^2}B_0^2 = -\frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2$$

Uma vez que

$$H_{21} = H_{12}^*, H_{31} = H_{13}^* \; e \; H_{32} = H_{23}^*$$

Temos que,

$$\begin{vmatrix} -\frac{2\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E & \frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(B_2^2 - B'^2_2 i) \\ 0 & \frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(B_2^2 + B'^2_2 i) & \frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E \end{vmatrix} = 0$$

Calculando o determinante,

$$\begin{aligned} det = &\left(-\frac{2\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E\right)\left(\frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E\right)^2 + 0\left(\frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(B_2^2 - B'^2_2 i)\right)0 \\ &+ 0\left(\frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(B_2^2 + B'^2_2 i)\right)0 - 0\left(\frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E\right)0 \\ &- \left(-\frac{2\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E\right)\left(\frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(B_2^2 + B'^2_2 i)\right)\left(\frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(B_2^2 - B'^2_2 i)\right) \\ &- \left(\frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E\right)00 = 0 \end{aligned}$$

logo,

$$det = \left(-\frac{2\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E\right)\left[\left(\frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(B_2^2 + B'^2_2 i)\right)\left(\frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(B_2^2 - B'^2_2 i)\right)\right] = 0$$

assim a primeira parte do determinante resulta em

$$E = \frac{2\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2$$

e a segunda parte

$$\left(\frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E\right)^2 = \left(\frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(B_2^2 + B'^2_2 i)\right)\left(\frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}(B_2^2 - B'^2_2 i)\right)$$

$$\frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 + E = \left[\left(\frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}\right)^2((B_2^2)^2 + (B'^2_2)^2)\right]^{0,5}$$

$$E = -\frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 \pm \frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}((B_2^2)^2 + (B'^2_2)^2)^{0,5}$$

como as medidas são em energia (unidade real) não faz sentido considerar a parte imaginária do parâmetro B_2^2, dessa maneira encontra-se as equações que determinam a posição dos três subníveis do $^7F_1$

$$E_{|0\rangle} = \frac{2\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2$$

$$E_{|\pm 1\rangle} = -\frac{\sqrt{14}}{15}\overline{U^2}B_0^2 \pm \frac{\sqrt{28}}{\sqrt{75}}\overline{U^2}B_2^2$$

Apêndice 4. – Demonstração do valor do parâmetro B^2_0 conforme espectro de emissão

Tomando a posição dos níveis de energia para o Eu^{3+} de acordo com o anexo 1, tem-se que, isolando apenas o níveis de energia $^5D_0$, $^7F_0$ e $^7F_1$, é possível observar duas maneiras possíveis para a quebra de degenerescência do $^7F_1$, conforme ilustra a figura 107.

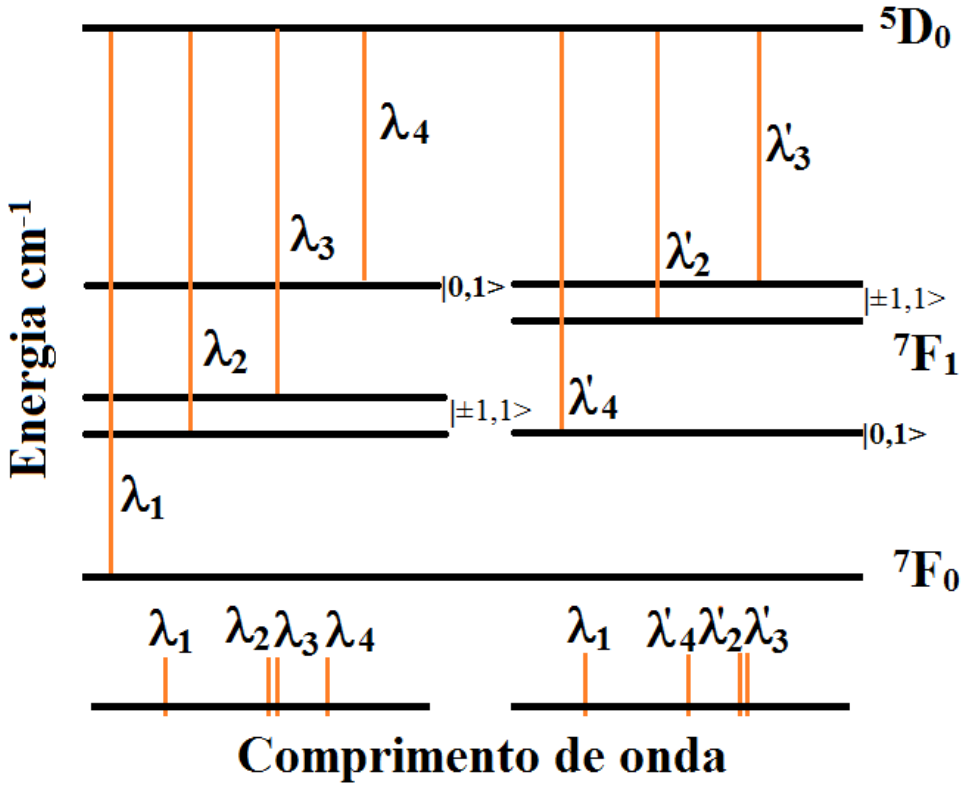
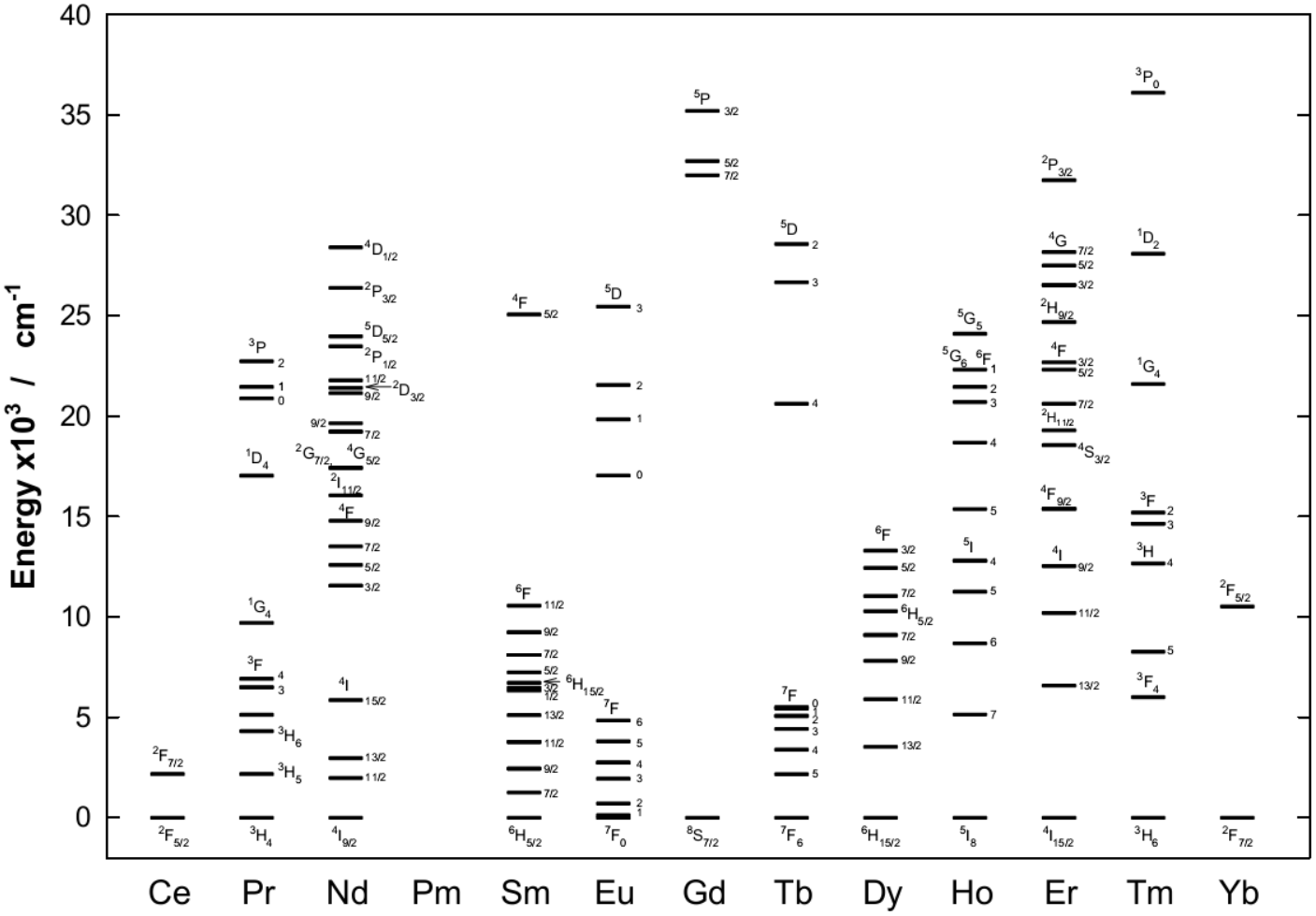


Figura 107 - Possíveis maneiras para a quebra de degenerescência do $^7F_1$.

Desta forma tem-se que para o caso em que $|\pm 1,1\rangle$ tem menor energia que $|0,1\rangle$ o espectro de emissão apresenta dois picos do $^7F_1$ mais próximos do pico do $^7F_0$, e quanto $|\pm 1,1\rangle$ tem maior energia que $|0,1\rangle$ o espectro de emissão apresenta dois picos do $^7F_1$ mais afastados do pico do $^7F_0$.

Anexos

Anexo 1. Diagrama de energia para os íons Ln^{3+} [57, 58, 24]



Anexo 2. Polinômios de Legendre [59]

l	P_l (cos x)
0	1
1	cos x
2	$^1/_2\,(3\cos^2 x - 1)$
3	$^1/_2\,(5\cos^3 x - 3\cos x)$
4	$^1/_8\,(35\cos^4 x - 30\cos^2 x + 3)$
5	$^1/_8\,(63\cos^5 x - 70\cos^3 x + 15\cos x)$
6	$^1/_{16}\,(231\cos^6 x - 315\cos^4 x - 105\cos^2 x - 5)$

Anexo 3. Harmônicos esféricos [59]

l	m	$Y_l^m(\theta, \emptyset)$
0	0	$\sqrt{1/4\pi}$
1	0	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\cos\theta$
1	±1	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}\sqrt{4\pi}}\sin\theta\ e^{\pm i\emptyset}$
2	0	$\frac{1}{2}\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{4\pi}}(3\cos^2 x - 1)$
2	±1	$\frac{\sqrt{3}\sqrt{5}}{\sqrt{2}\sqrt{4\pi}}\sin\theta\ \cos\theta\ e^{\pm i\emptyset}$
2	±2	$\frac{\sqrt{3}\sqrt{5}}{\sqrt{8}\sqrt{4\pi}}\sin^2\theta\ e^{\pm 2i\emptyset}$
3	0	$\frac{1}{2}\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{4\pi}}(5\cos^3 x - 3\cos x)$
3	±1	$\frac{1}{4}\frac{\sqrt{3}\sqrt{7}}{\sqrt{4\pi}}\sin\theta\ (5\cos^2 x - 1)\ e^{\pm i\emptyset}$
3	±2	$\frac{\sqrt{7}\sqrt{15}}{\sqrt{8}\sqrt{4\pi}}\cos\theta\sin^2\theta\ e^{\pm 2i\emptyset}$
3	±3	$\frac{\sqrt{5}\sqrt{7}}{4\sqrt{4\pi}}\sin^3\theta\ e^{\pm 3i\emptyset}$
4	0	$\frac{1}{8}\frac{\sqrt{9}}{\sqrt{4\pi}}(35\cos^4 x - 30\cos^2 x + 3)$
4	±1	$\frac{\sqrt{5}\sqrt{9}}{4\sqrt{4\pi}}\sin\theta\ (7\cos^3 x - 3\cos x)\ e^{\pm i\emptyset}$
4	±2	$\frac{\sqrt{5}\sqrt{9}}{\sqrt{32}\sqrt{4\pi}}\sin^2\theta\ (7\cos^2 x - 1)\ e^{\pm 2i\emptyset}$
4	±3	$\frac{\sqrt{35}\sqrt{9}}{4\sqrt{4\pi}}\sin^3\theta\cos\theta\ e^{\pm 3i\emptyset}$

(continua)

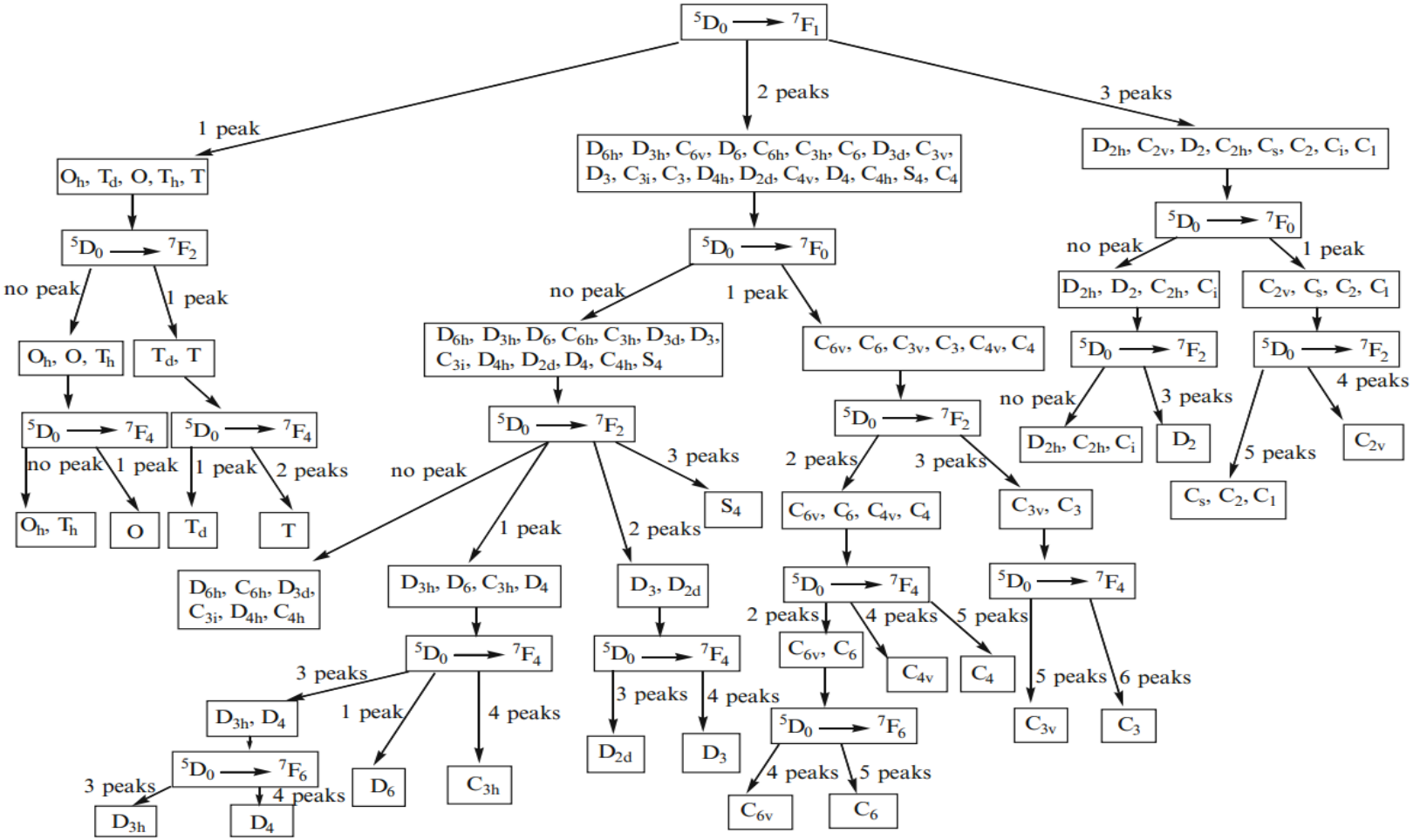
(continuação)

4	±4	$\frac{\sqrt{35}\sqrt{9}}{\sqrt{128}\sqrt{4\pi}}\sin^4\theta\, e^{\pm 4i\emptyset}$
5	0	$\frac{1}{8}\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{4\pi}}(63\cos^5 x - 70\cos^3 x + 15\cos x)$
5	±1	$\frac{\sqrt{15}}{8\sqrt{2}}\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{4\pi}}\sin\theta\,(21\cos^4 x - 14\cos^2 x + 1)\, e^{\pm i\emptyset}$
5	±2	$\frac{\sqrt{7}\sqrt{15}}{2\sqrt{8}}\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{4\pi}}\sin^2\theta\,(3\cos^3 x - \cos x)\, e^{\pm 2i\emptyset}$
5	±3	$\frac{\sqrt{35}}{16}\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{4\pi}}\sin^3\theta\,(9\cos^2 x - 1)\, e^{\pm 3i\emptyset}$
5	±4	$\frac{3\sqrt{35}\sqrt{11}}{\sqrt{128}\sqrt{4\pi}}\sin^4\theta\cos\theta\, e^{\pm 4i\emptyset}$
5	±5	$\frac{3\sqrt{7}\sqrt{11}}{16\sqrt{4\pi}}\sin^5\theta\, e^{\pm 5i\emptyset}$
6	0	$\frac{1}{16}\frac{\sqrt{13}}{\sqrt{4\pi}}(231\cos^6 x - 315\cos^4 x - 105\cos^2 x - 5)$
6	±1	$\frac{\sqrt{21}}{8\sqrt{2}}\frac{\sqrt{13}}{\sqrt{4\pi}}\sin\theta\,(33\cos^5 x - 30\cos^3 x + 5\cos x)\, e^{\pm i\emptyset}$
6	±2	$\frac{\sqrt{105}}{32}\frac{\sqrt{13}}{\sqrt{4\pi}}\sin^2\theta\,(33\cos^4 x - 18\cos^2 x - 1)\, e^{\pm 2i\emptyset}$
6	±3	$\frac{\sqrt{105}}{16}\frac{\sqrt{13}}{\sqrt{4\pi}}\sin^3\theta\,(33\cos^3 x - 3\cos x - 1)\, e^{\pm 3i\emptyset}$
6	±4	$\frac{3\sqrt{7}}{\sqrt{512}}\frac{\sqrt{13}}{\sqrt{4\pi}}\sin^4\theta\,(11\cos^2 x - 1)\, e^{\pm 4i\emptyset}$
6	±5	$\frac{3\sqrt{77}\sqrt{13}}{16\sqrt{4\pi}}\sin^5\theta\cos\theta\, e^{\pm 5i\emptyset}$
6	±6	$\frac{\sqrt{231}\sqrt{13}}{32\sqrt{4\pi}}\sin^6\theta\, e^{\pm 6i\emptyset}$

Anexo 4. Tabela Prather para os coeficientes dos parâmetros de campo cristalino para várias simetrias [37]

Q	k	$D_{\infty h}$	$C_{\infty v}$	D_{6h}	D_6	C_{6h}	C_{6v}	D_{3h}	D_{3d}	D_{4h}	D_{2h}	D_{2d}	C_{4h}	D_4	C_{4v}	C_6	S_6	C_{3h}	D_3	C_{3v}	C_4	C_{2h}	S_4	D_2	C_{2v}	C_3	C_2	σ_h	S_2
0	1		C				C								C	C				C	C				C	C	C		
	2	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	3		C				C								C	C				C	C				C	C	C		
	4	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	5		C				C								C	C				C	C				C	C	C		
	6	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
1	1																											C(S)	
	2																												C(S)
	3																											C S	
	4																												C S
	5																											C S	
	6																												C S
2	2										C											C(S)		C	C		C(S)	C S	C S
	3											S											C(S)	S	C		C S		
	4										C											C S		C	C		C S	C S	C S
	5											S											C S	S	C		C S		
	6										C											C S		C	C		C S	C S	C S
3	3							S										C(S)	S	C						C(S)		C S	
	4								C								C(S)		C	C						C S			C S
	5							S										C S	S	C						C S		C S	
	6								C								C S		C	C						C S			C S
4	4									C	C	C	C(S)	C	C						C(S)	C S	C S	C	C		C S	C S	C S
	5													S	C						C S			S	C		C S		
	6									C	C	C	C S	C	C						C S	C S	C S	C	C		C S	C S	C S
5	5																											C S	
	6																												C S
6	6			C	C	C(S)	C	C	C		C					C(S)	C S	C S	C	C		C S		C	C	C S	C S	C S	C S

Anexo 5. Diagrama desenvolvido por P. Tanner relacionando quantidade de picos observados na transição $^7D_0 \rightarrow {}^7F_J$ com a possível simetria do composto [38].



Anexo 6. Espectros de emissão para todos os compostos

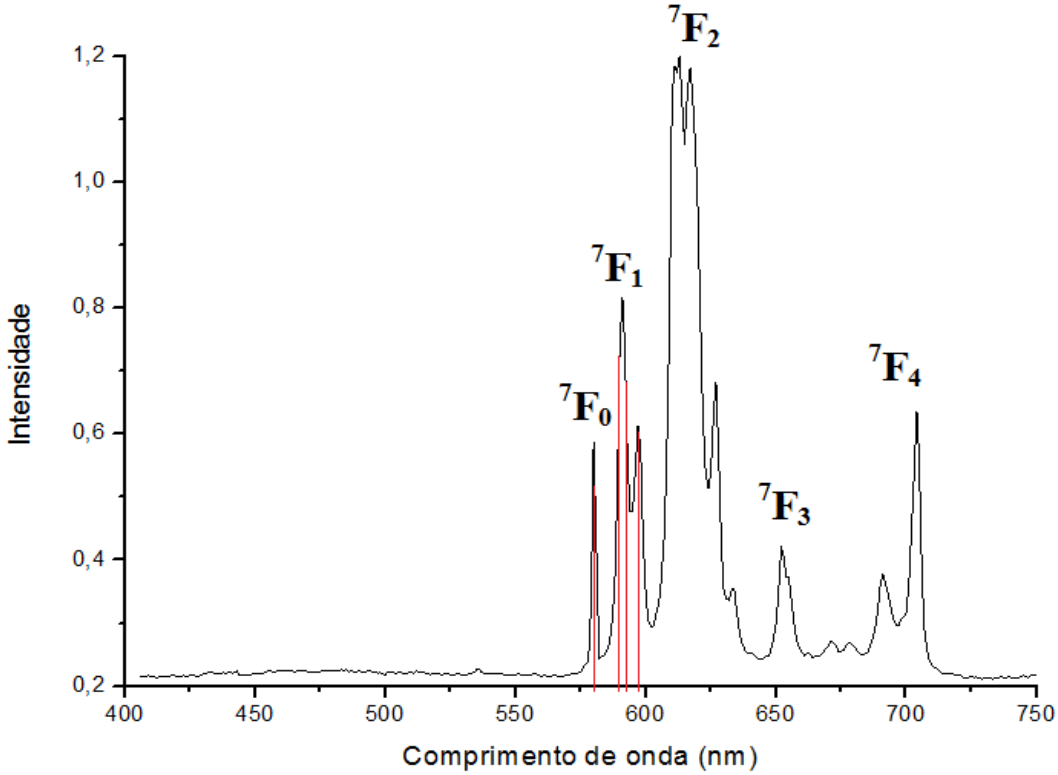


Figura 108 - Emissão do comp.1 **[35]**.

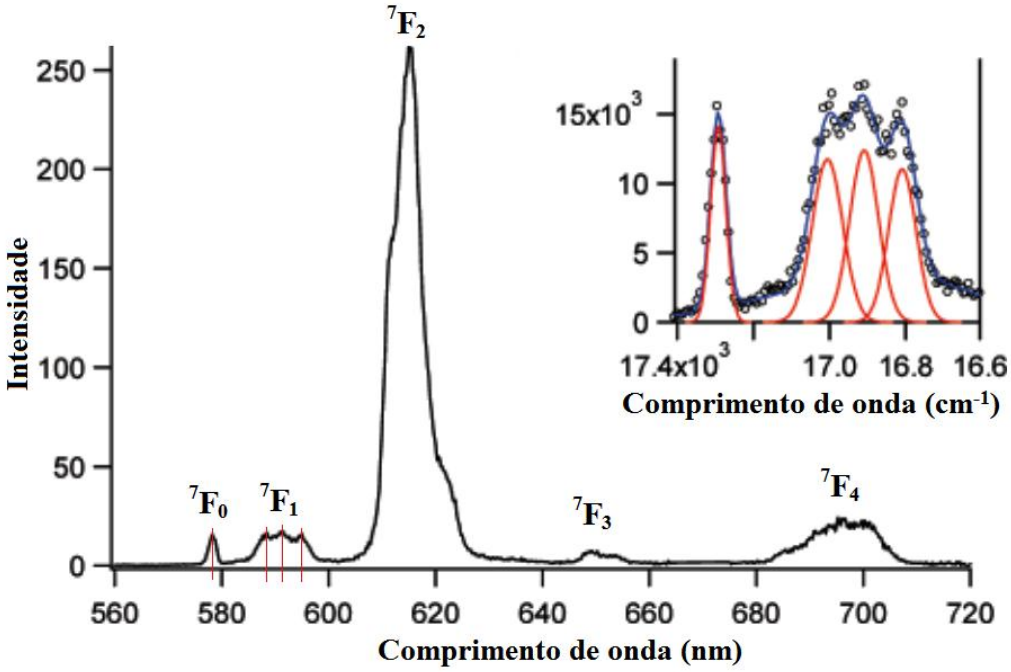


Figura 109 - Emissão do comp.2 **[44]**.

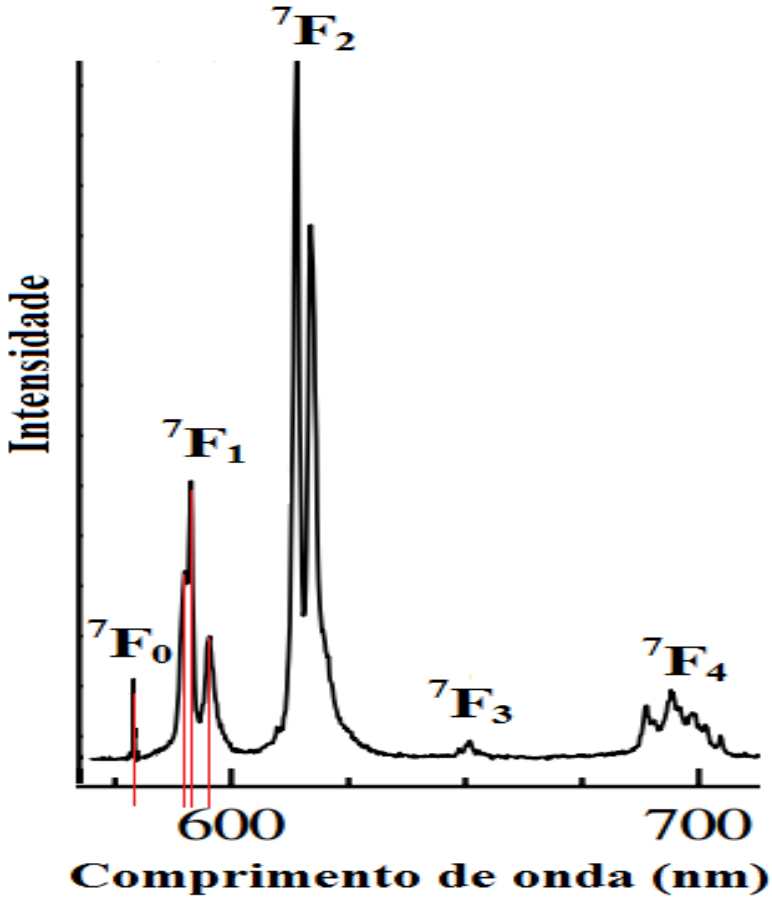


Figura 110 - Emissão do comp.3 **[60]**.

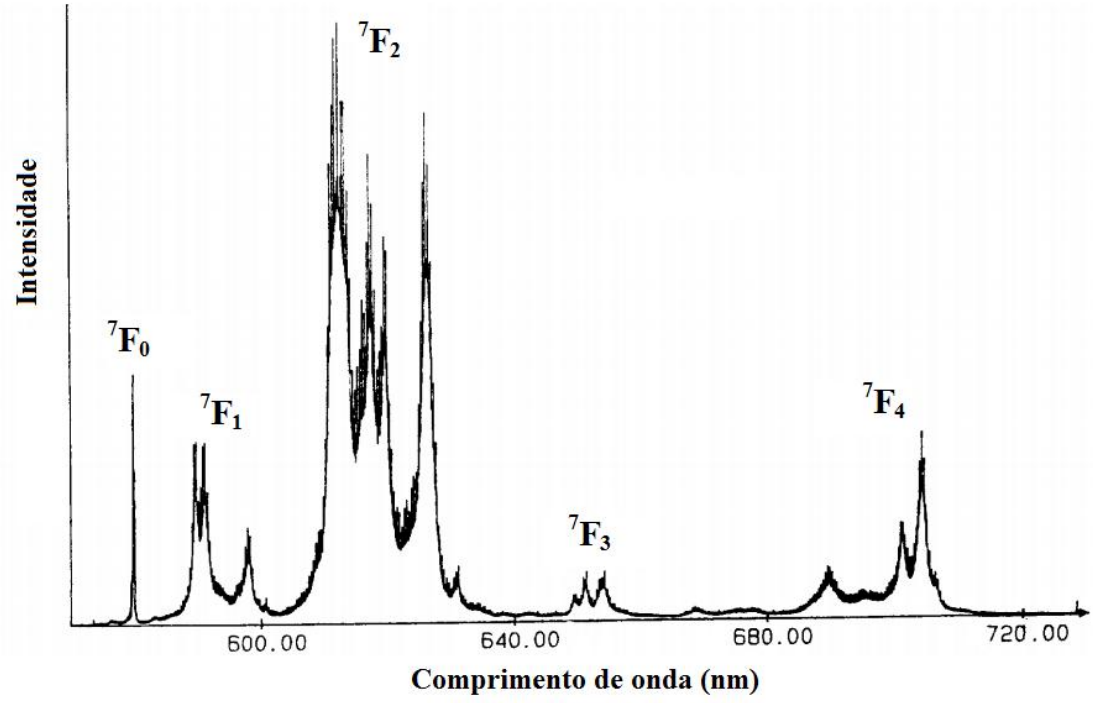


Figura 111 - Emissão do comp.4 **[46]**.

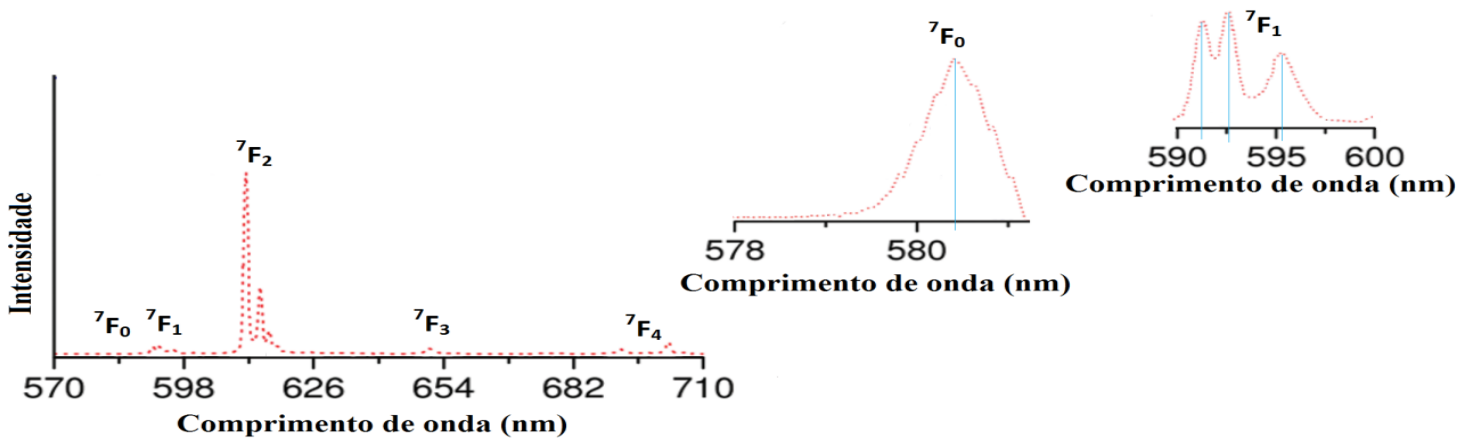


Figura 112 - Emissão do comp.5 **[47]**.

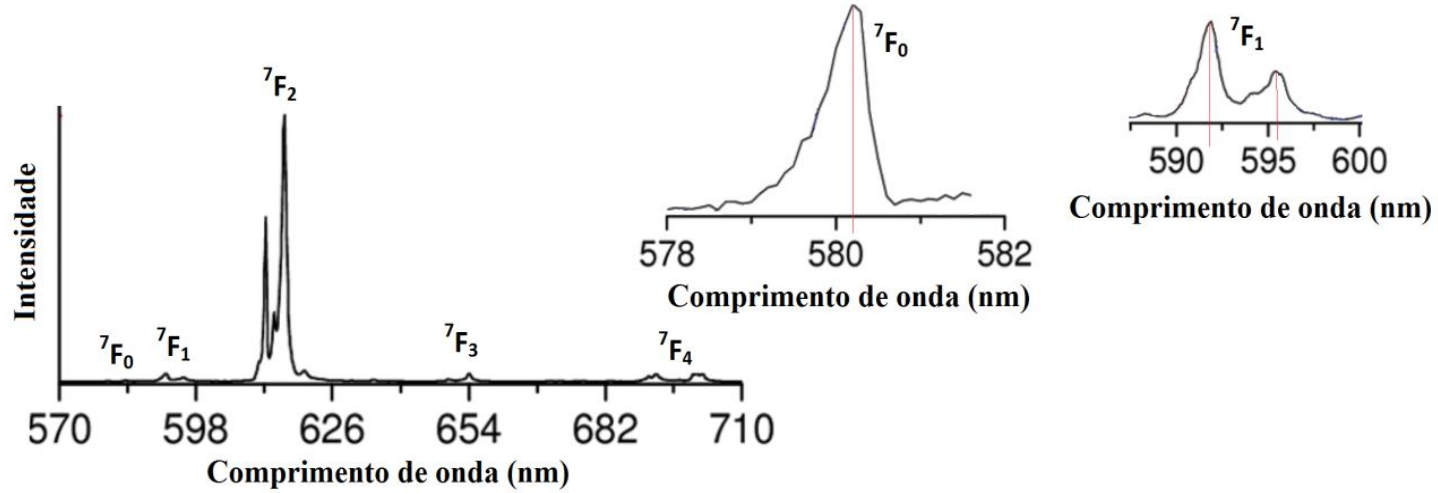


Figura 113 - Emissão do comp.6 **[47]**.

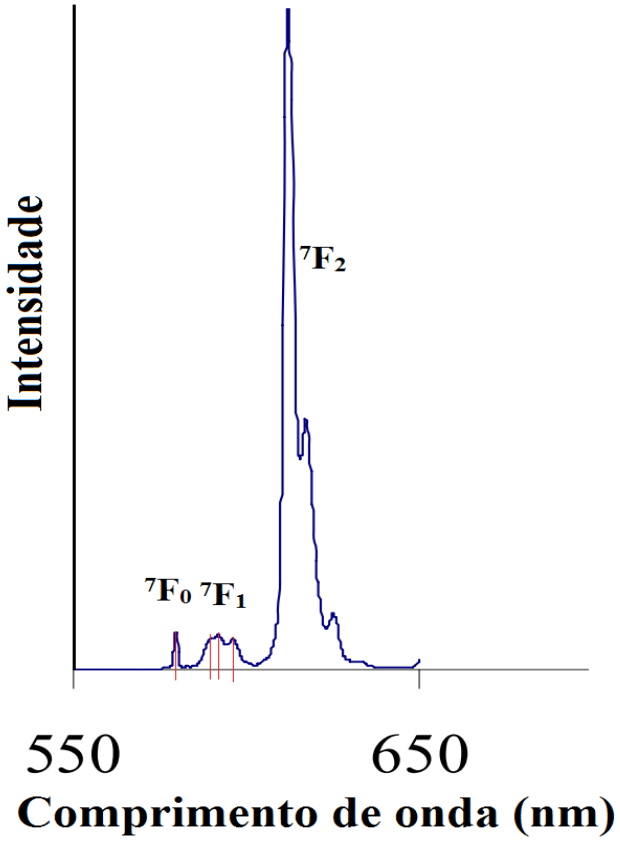


Figura 114 - Emissão do comp.7 **[56]**.

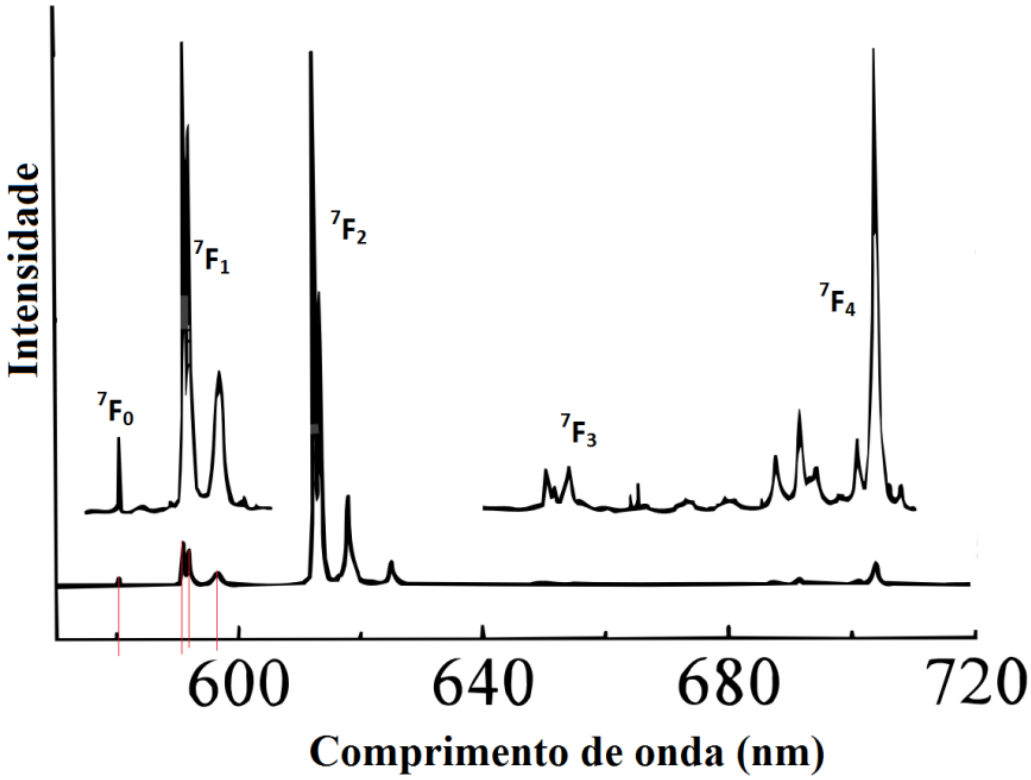


Figura 115 - Emissão do comp.8 **[61]**.

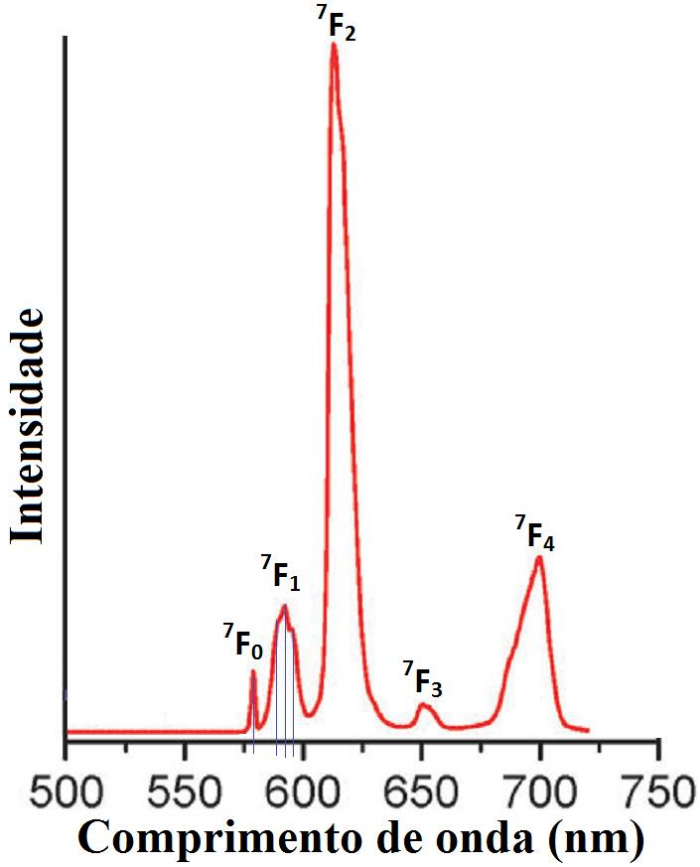


Figura 116 - Emissão do comp.9 **[62]**.

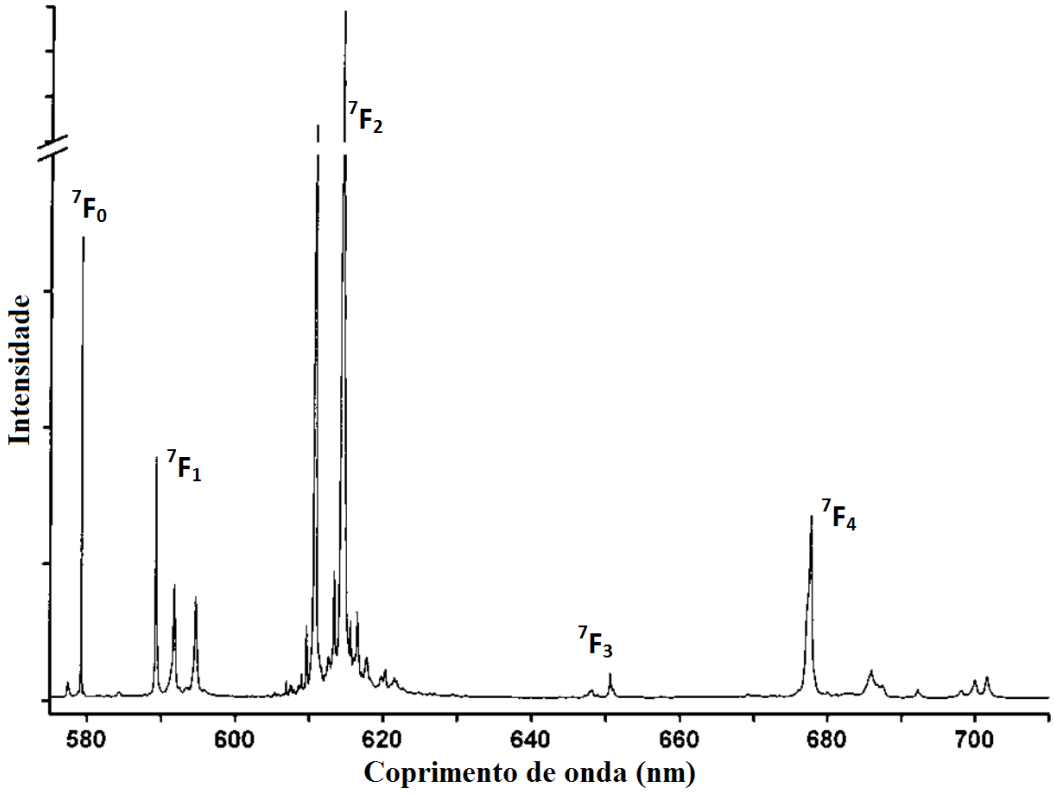


Figura 117 - Emissão do comp.10 **[49]**.

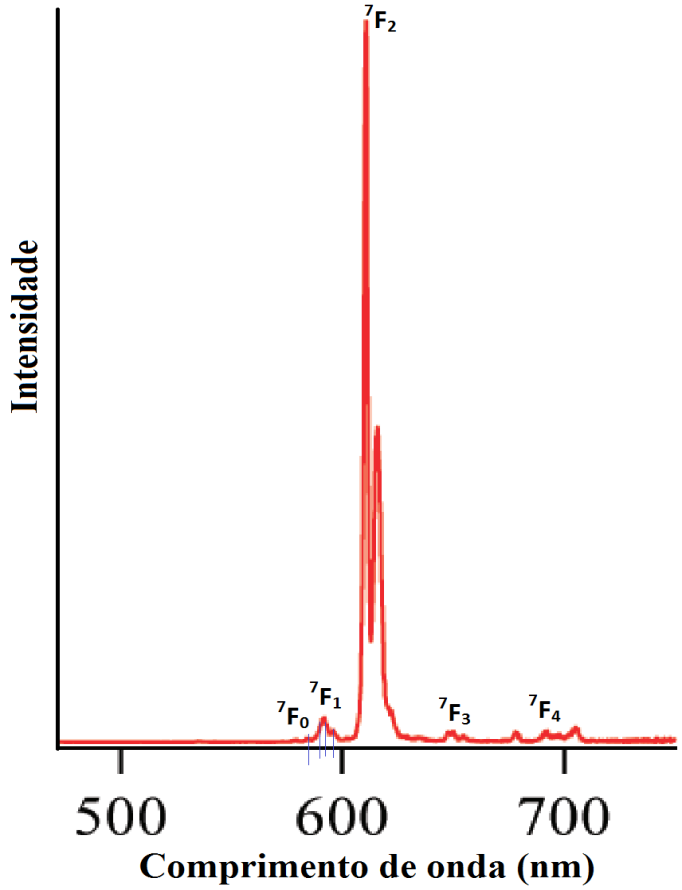


Figura 118 - Emissão do comp.11 **[50]**.

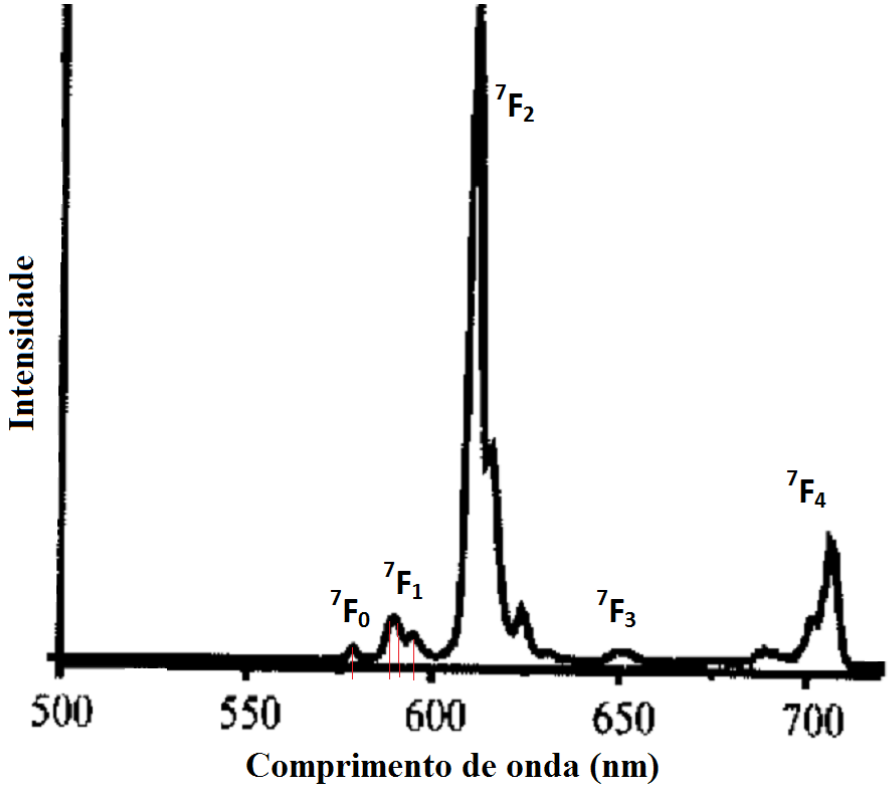


Figura 119 - Emissão do comp.12 **[63]**.

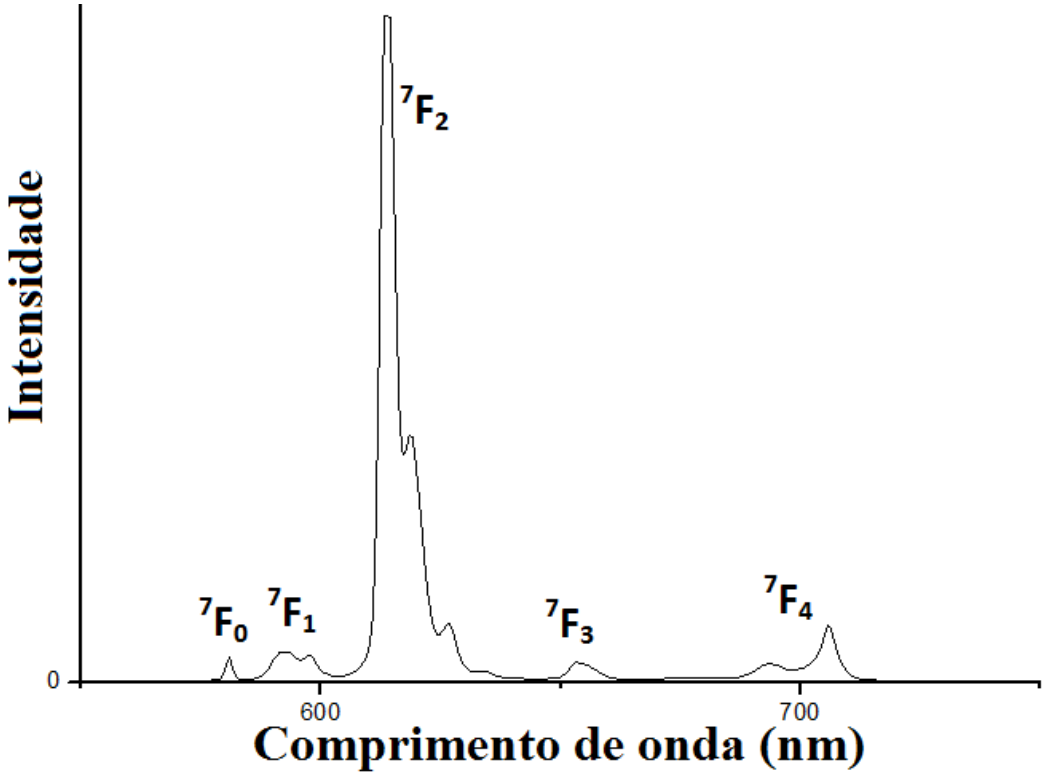


Figura 120 - Emissão do comp.13 **[52]**.

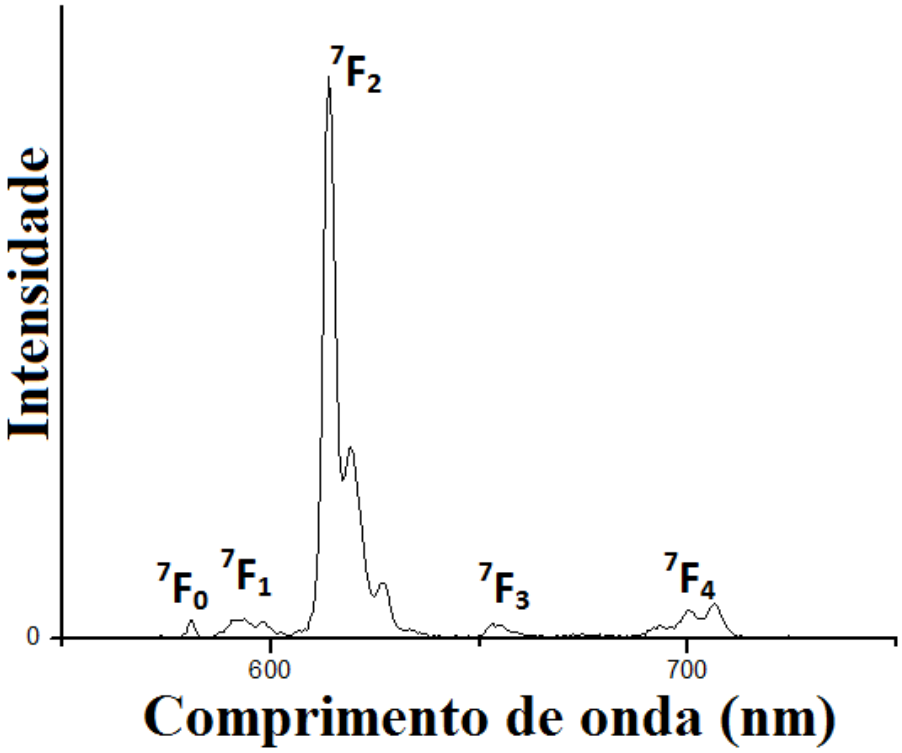


Figura 121 - Emissão do comp.14 **[52]**.

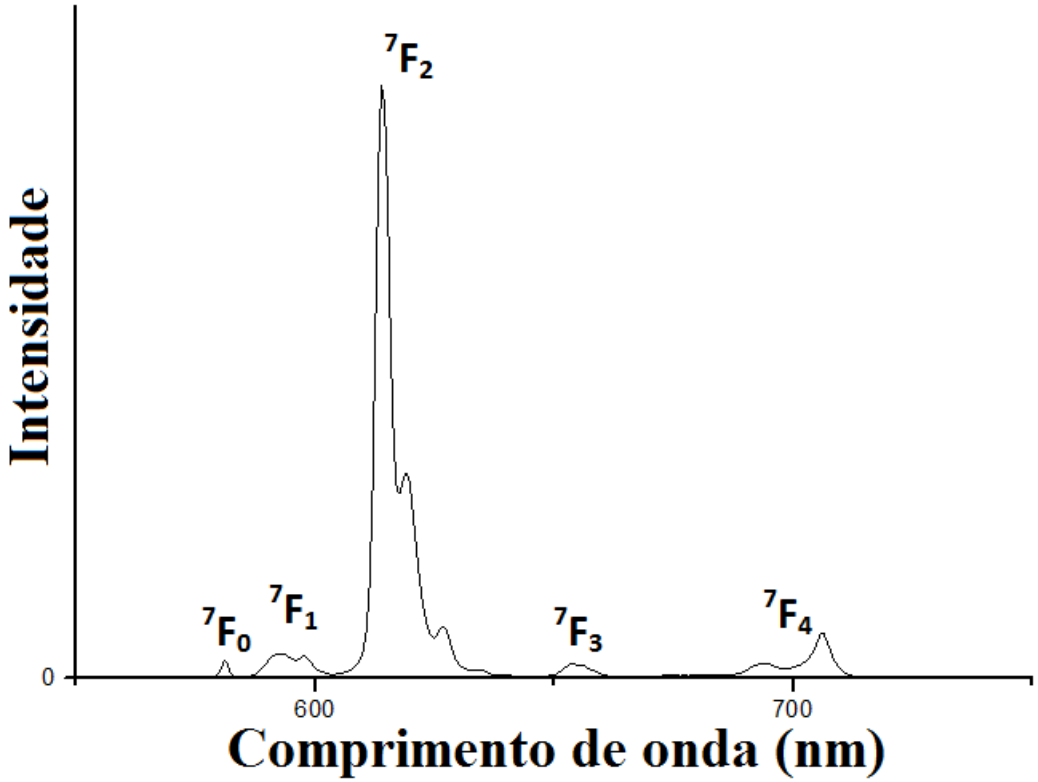


Figura 122 - Emissão do comp.15 **[52]**.

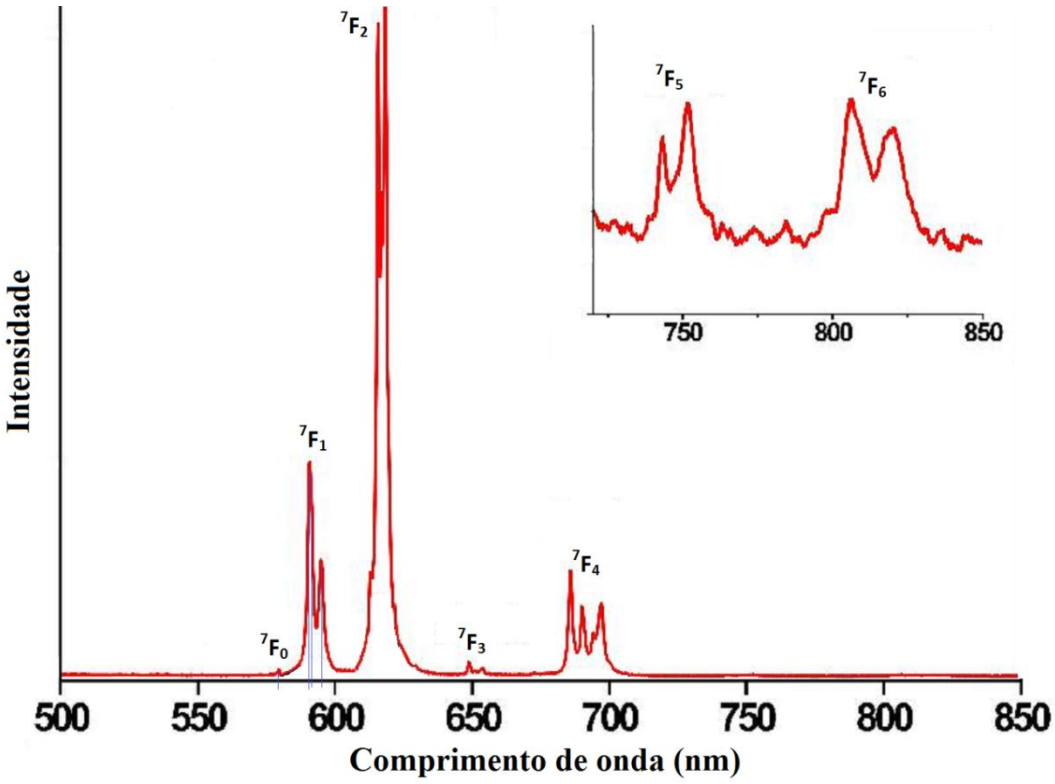


Figura 123 – Emissão do comp.16 **[53]**.

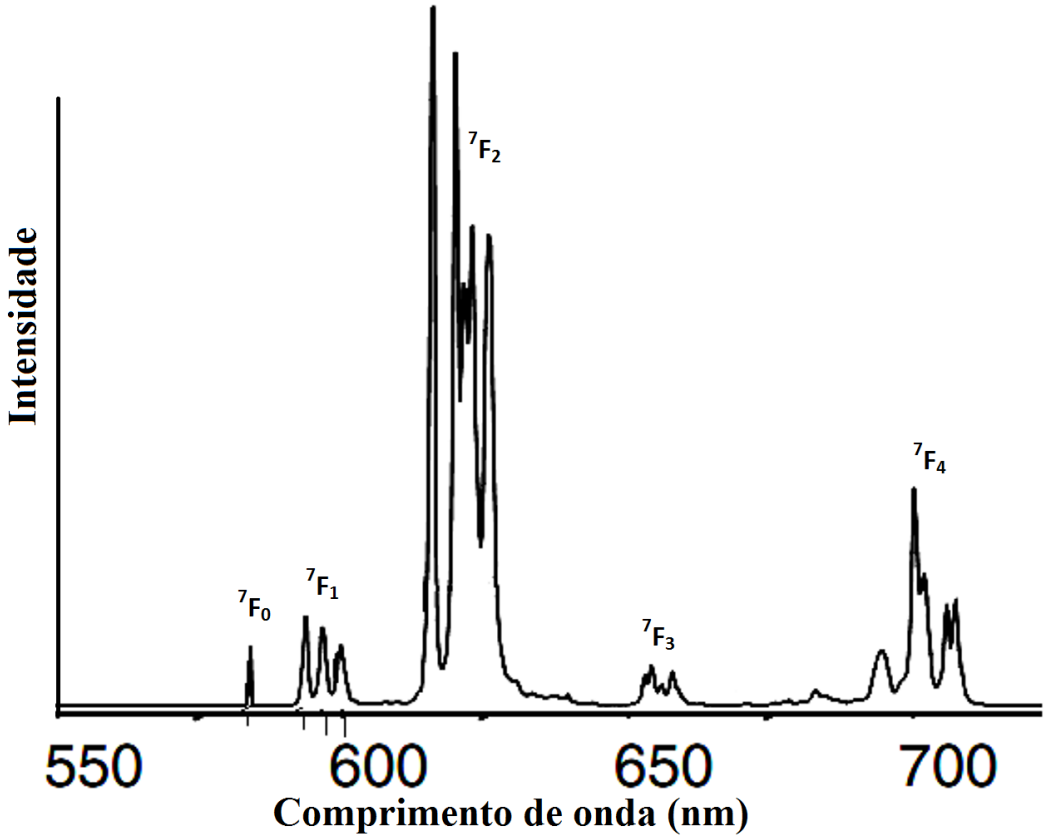


Figura 124 - Emissão do comp.17 **[54]**.