

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

André Massao Otsuka

**Estudo do cristal  $CaSO_4$  dopado com  $Eu^{3+}$  por campo  
cristalino e por simulação de defeitos**

São Cristóvão (SE)

(2019)

André Massao Otsuka

**Estudo do cristal  $CaSO_4$  dopado com  $Eu^{3+}$  por campo cristalino e por simulação de defeitos**

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos

São Cristóvão (SE)

(2019)

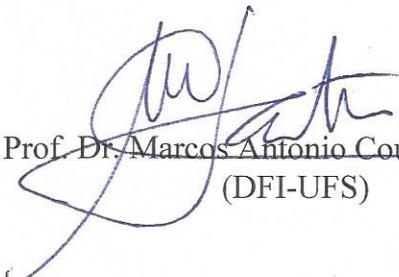
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Núcleo de Pós-Graduação em Física

***“Estudo do cristal CaSO<sub>4</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup> por campo cristalino e por simulação de defeitos”***

por

André Massao Otsuka

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia quatro de fevereiro do ano dois mil e dezenove perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

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

  
Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende  
(DFI-UFS)

  
Prof. Dr. Frederico Vasconcellos Prudente  
(IF-UFBA)

## Agradecimentos

À meus pais, Aroldo e Wanderly, e à toda minha família, por serem a base de minha formação cidadã e acadêmica. Sou grato pelo suporte, ensinamentos e motivação que sempre recebi de vocês.

À minha companheira, Stella, por estar presente ao meu lado em toda a minha passagem no mestrado, em momentos bons e ruins.

Ao Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos, por compartilhar sua sabedoria e por me orientar desde 2015. Agradeço por todos os conselhos, por sua paciência e pelos momentos descontraídos.

Ao Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende e a todo seu grupo de pesquisa, por me auxiliar nos estudos simulacionais e experimentais.

Ao Dr. Danilo Oliveira Junot, por ter me concedido as amostras do material estudado neste trabalho.

Aos meus amigos da sala 6B, por conviverem comigo durante um ano toda a angústia inicial de um mestrado e por agora estarmos, enfim mais aliviados, colhendo bons frutos.

Aos meus amigos da sala 7, por todos os momentos divertidos e pelas discussões científicas ou socioeconômicas entre um cafezinho e outro que fizeram dessa sala um ambiente muito agradável.

Aos meus amigos do Centro Acadêmico de Física - CAFis, pelas relações fraternais que estiveram presentes em toda minha jornada acadêmica.

À CAPES, pelo financiamento de minha pesquisa.

À Universidade Federal de Sergipe, ao Centro de Ciência e Tecnologia e ao Departamento de Física, pela infraestrutura e pelo corpo docente e técnico.

À todos que colaboraram na realização deste trabalho de forma direta ou indireta.

## Resumo

O presente trabalho exhibe o estudo teórico do efeito do campo cristalino sobre o íon trivalente de európio dopando o sulfato de cálcio. Os estudos acerca do  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  são em grande parte realizados devido à sua utilização em dosímetros termoluminescentes por apresentar alta sensibilidade e métodos de preparação simples. Suas propriedades espectroscópicas permitem a análise estrutural do sítio local luminescente e dos níveis de energia que participam das transições radiativas. Do ponto de vista experimental, quatro possibilidades de sítios locais foram relatadas na literatura. Do ponto de vista da simulação, cinco possíveis sítios foram investigados, sendo obtidos através do software GULP. Nosso novo conjunto de potenciais apresenta ser mais apropriado que o conjunto presente na literatura para simular a dopagem com o  $Eu^{3+}$ . Considerou-se o modelo da polarizabilidade iônica ao invés da aproximação do íon rígido. A determinação dos sítios decorreu após análise da energia de formação de defeitos. Utilizou-se o Modelo de Recobrimento Simples em conjunto do Método dos Primeiros Vizinhos Equivalentes para as previsões dos níveis *Stark* através dos parâmetros de campo cristalino. O valor da carga do íon central  $g_{Eu}$  é previsto pelo *Batista-Longo Improved Model* e mostrou ser maior que a valência do íon. Nossos cálculos indicaram que o  $Eu^{3+}$  substitui sítios de  $Ca^{2+}$  com vacâncias de  $Ca^{2+}$  como compensadores de carga, havendo também a possibilidade de formação de oxigênios intersticiais. Além disso, após medidas de fluorescência para verificar a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , o número de linhas exibidas no espectro de emissão levou-nos à sugestão de que o sítio do  $Eu^{3+}$  apresenta simetria local distorcida que pode ser combinação dos grupos pontuais  $D_2$  e  $C_{2v}$ .

**Palavras-chave:**  $CaSO_4 : Eu^{3+}$ , Modelo de Recobrimento Simples, Método dos Primeiros Vizinhos Equivalentes, BLIM, GULP.

## Abstract

This work presents a theoretical study on the effect of the crystal field on the trivalent europium ion doping the calcium sulfate. Studies on  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  are largely done due to its use in thermoluminescent dosimeters because of its high sensitivity and simple preparation methods. Its spectroscopic properties allow the structural analysis of the local luminescent site and the energy levels that participate of the radiative transitions. From the experimental point of view, four possibilities of local sites have been identified in related literature. From the simulation point of view, the five possible sites investigated here were obtained using the GULP software. Our new set of potentials seems to be more appropriate than those published elsewhere to simulate the dopiness of the  $Eu^{3+}$ . The model of ionic polarization instead of the rigid-ion approximation was considered. The determination of sites followed post-analysis of defect formation energy. The Simple Overlap Model (SOM) was used together with the Method of Equivalent Nearest Neighbours (MENN) for the predictions of the Stark levels through the crystal field parameters. The value of the charge of the central ion  $g_{Eu}$  is predicted by the Batista-Long Improved Model (BLIM) and proved to be greater than the europium ion valence. Our calculations indicated that the  $Eu^{3+}$  replaces sites of  $Ca^{2+}$  with  $Ca^{2+}$  vacancies as charge compensators, and there is also the possibility of formation of interstitial oxygen. In addition, after fluorescence measurements to verify the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  transition, the number of lines exhibited in the emission spectrum has led to the suggestion that the  $Eu$  ion occupies a distorted local symmetry which can be a combination of  $D_2$  and  $C2v$  point groups.

**Keywords:**  $CaSO_4 : Eu^{3+}$ , Simple Overlap Model, Method of Equivalent Nearest Neighbours, BLIM, GULP.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>iii</b>
<b>1 Introdução e objetivos</b>	<b>1</b>
1.1 Considerações iniciais . . . . .	1
1.2 Objetivo geral . . . . .	3
1.3 Objetivos específicos . . . . .	3
<b>2 Fundamentação teórica</b>	<b>4</b>
2.1 Terras Raras . . . . .	4
2.2 Hamiltoniano do campo cristalino . . . . .	6
2.2.1 Modelo de Recobrimento Simples (SOM) . . . . .	11
2.2.2 Método dos Primeiros Vizinhos Equivalentes (MENN) . . . . .	12
2.3 Desdobramento dos níveis espectroscópicos . . . . .	13
2.3.1 Simetria . . . . .	13
2.3.2 Máximo desdobramento do campo cristalino . . . . .	16
2.4 Modelagem computacional estática . . . . .	17
2.4.1 Defeitos nas estruturas cristalinas . . . . .	19
2.4.2 General Utility Lattice Program (GULP) . . . . .	20
<b>3 Metodologia</b>	<b>23</b>
<b>4 Resultados e discussões</b>	<b>25</b>
4.1 Estruturas simuladas no GULP . . . . .	25
4.1.1 Obtenção dos potenciais de curto alcance . . . . .	25
4.1.2 $CaSO_4$ e óxidos . . . . .	28
4.2 Energia de formação de defeito . . . . .	29
4.2.1 Dopagem com o $Eu^{3+}$ no sítio de $Ca^{2+}$ . . . . .	30
4.2.2 Dopagem com o $Eu^{3+}$ no sítio de $S^{6+}$ . . . . .	32
4.2.3 Energia de solução . . . . .	33
4.3 $CaSO_4 : Eu^{3+}$ . . . . .	35
4.4 Previsão dos níveis de energia do ${}^7F_1$ . . . . .	38
4.4.1 Sítio I . . . . .	39
4.4.2 Sítio II . . . . .	40

4.4.3	Sítio III . . . . .	41
4.4.4	Sítio IV . . . . .	42
4.4.5	Sítio V . . . . .	43
4.4.6	Análise geral . . . . .	45
4.5	Discussão sobre a simetria . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>51</b>
5.1	Conclusões . . . . .	51
5.2	Perspectivas . . . . .	53
	<b>Bibliografia</b>	<b>54</b>

## Lista de Figuras

Figura 1 -	Abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre . . . . .	4
Figura 2 -	Probabilidade radial dos orbitais $4f$ , $5s$ e $5p$ obtidas a partir dos cálculos de Hartree-Fock para a energia média da configuração $4f^6$ do íon $Eu^{3+}$ . . . . .	5
Figura 3 -	Representação da interação do IC com seus PV segundo o PCEM . . . . .	7
Figura 4 -	Quebra da degenerescência devido aos termos perturbativos . . . . .	8
Figura 5 -	Representação da interação do IC com seus PV segundo o SOM . . . . .	11
Figura 6 -	A flor dália é um exemplo da natureza que apresenta várias operações de simetria	13
Figura 7 -	Ação dos potenciais de longo e curto alcance. Quando a distância dos íons passa a ser menor que a distância de equilíbrio $d_0$ a interação será regida pelo princípio de exclusão de Pauli . . . . .	18
Figura 8 -	Possíveis defeitos em uma rede cristalina formada por três elementos . . . . .	19
Figura 9 -	Exemplo de arquivo de entrada ( <i>input</i> ) para o GULP . . . . .	21
Figura 10 -	Estratégia de Mott-Littleton . . . . .	22
Figura 11 -	Exemplo de <i>input</i> para o cálculo da dopagem com o $Fe^{2+}$ no $CaO$ . . . . .	22
Figura 12 -	Fluxograma ilustrando os passos para o ajuste empírico dos potenciais . . . . .	23
Figura 13 -	Potencial de Buckingham . . . . .	26
Figura 14 -	Potenciais de três corpos (harmônico) e de Morse (anarmônico) . . . . .	26
Figura 15 -	Polarizabilidade iônica descrita pelo potencial elástico entre a casca e o caroço .	27
Figura 16 -	Modelo de <i>input</i> que simula o $CaO$ utilizando o <i>shell model</i> no $Ca^{2+}$ e no $O^{2-}$	27
Figura 17 -	Possíveis posições de interstícios . . . . .	31
Figura 18 -	Distorção da rede devido à simulação de um oxigênio intersticial na posição $p3$ ligado aos dois európios . . . . .	37
Figura 19 -	Espectro de emissão do $CaSO_4 : Eu^{3+}$ com 0,01% de $Eu^{3+}$ . . . . .	38
Figura 20 -	Sítios formados com compensação de defeitos ligados . . . . .	39
Figura 21 -	Sítio I . . . . .	39
Figura 22 -	Sítio II . . . . .	40
Figura 23 -	Sítio III . . . . .	42
Figura 24 -	Sítio IV . . . . .	43
Figura 25 -	Sítio V . . . . .	44
Figura 26 -	Sítio III com 6 PV . . . . .	46
Figura 27 -	Sítio IV com 6 PV . . . . .	46
Figura 28 -	Relação entre os fatores de carga e as distâncias Eu-PV . . . . .	47
Figura 29 -	Desdobramento do ${}^7F_1$ em todos os sítios estudados . . . . .	48
Figura 30 -	Presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ com o aumento da dopagem . . . . .	49

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos íons trivalentes lantanídeos juntamente com o nível espectroscópico fundamental de cada íon . . . . .	5
Tabela 2 - Sistemas cristalinos e os grupos pontuais que os compõe . . . . .	14
Tabela 3 - Restrições ao termo $q$ do parâmetro do campo cristalino devido às operações de simetria . . . . .	15
Tabela 4 - Potencial desenvolvido por <i>Allan et al.</i> [67] para simular o $CaSO_4$ . . . . .	25
Tabela 5 - Potencial utilizado para simular o $Eu_2O_3$ e os Potenciais desenvolvidos neste trabalho para simular o $CaSO_4$ , $CaO$ e $SO_3$ . . . . .	28
Tabela 6 - Simulação dos parâmetros de rede e dos coeficientes da matriz de elasticidade do $CaSO_4^{Allan}$ e do $CaSO_4$ comparando-os com o que há na literatura . . . . .	29
Tabela 7 - Simulação dos parâmetros de rede dos óxidos presentes nas reações de estado sólido para o estudo da formação de defeito . . . . .	29
Tabela 8 - Posições fracionárias dos interstícios e vacâncias ligadas. . . . .	31
Tabela 9 - Energia de formação dos defeitos não-ligados para a substituição do $Eu^{3+}$ em sítios de $Ca^{2+}$ . . . . .	32
Tabela 10 - Energia de formação dos defeitos ligados para a substituição do $Eu^{3+}$ em sítios de $Ca^{2+}$ . . . . .	32
Tabela 11 - Energia de formação dos defeitos não-ligados para a substituição do $Eu^{3+}$ em sítios de $S^{6+}$ . . . . .	33
Tabela 12 - Energia de solução para as reações $Eu_{Ca}^{\bullet}$ . . . . .	35
Tabela 13 - Energia de solução para as reações $Eu_S'''$ . . . . .	35
Tabela 14 - Distâncias entre o IC e os seus oito PV nos $CaSO_4$ . . . . .	36
Tabela 15 - Raios iônicos dos $Dy^{3+}$ , $Eu^{3+}$ e $Ca^{2+}$ em relação ao número de coordenação .	36
Tabela 16 - Coordenadas espaciais dos PV e seus respectivos fatores de carga para o sítio I	40
Tabela 17 - $B_q^2$ e níveis de energia previstos para o sítio I . . . . .	40
Tabela 18 - Coordenadas espaciais dos PV e seus respectivos fatores de carga para o sítio II	41
Tabela 19 - $B_q^2$ e níveis de energia previstos para o sítio II . . . . .	41
Tabela 20 - Coordenadas espaciais dos PV e seus respectivos fatores de carga para o sítio III	41
Tabela 21 - $B_q^2$ e níveis de energia previstos para o sítio III . . . . .	42
Tabela 22 - Coordenadas espaciais dos PV e seus respectivos fatores de carga para o sítio IV	43
Tabela 23 - $B_q^2$ e níveis de energia previstos para o sítio IV . . . . .	43
Tabela 24 - Coordenadas espaciais dos PV e seus respectivos fatores de carga para o sítio V	45
Tabela 25 - $B_q^2$ e níveis de energia previstos para o sítio IV . . . . .	45
Tabela 26 - $B_q^2$ e níveis de energia previstos para os sítio com 6 PV . . . . .	45

# Capítulo 1

## Introdução e objetivos

# 1 Introdução e objetivos

## 1.1 Considerações iniciais

Nos últimos anos, materiais contendo elementos terras raras vêm sendo objetos de estudo na optoeletrônica, na biotecnologia e no desenvolvimento de nanomateriais [1 - 6]. O sinal luminescente de tais materiais (cristais, vidros ou complexos) é devido à interação do íon lantanídeo trivalente ( $Ln^{3+}$ ) com o ambiente químico. Suas finas transições resultam na emissão de luz monocromática.

Essas transições ocorrem no interior das configurações  $4f^n$ , violando, a princípio, a regra de seleção de Laporte. A busca pelo entendimento desse fenômeno (e das transições no interior dos orbitais  $d$  dos metais de transição) levou à elaboração da Teoria de Campo Cristalino (TCC). O primeiro a abordá-la foi *Bethe* [7] baseado em um sistema totalmente eletrostático. Os primeiros vizinhos (PV) são considerados cargas pontuais negativas formando dipolos com o  $Ln^{3+}$ . *Van Vleck* [8] discute que as transições entre os níveis desdobrados da camada  $4f$  (“*extra levels*”) ocorrem por mecanismos vibrônicos e multipolares (dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico), sendo o primeiro mais relevante. Essa relevância é invertida posteriormente [9].

Após o desenvolvimento da álgebra tensorial de Racah, *Judd* [10] e *Ofelt* [11] mostram, independentes, que o desdobramento depende exclusivamente da parte par do hamiltoniano do campo cristalino e que a parte ímpar descreve a intensidade das transições. A partir desse desenvolvimento matemático, o modelo eletrostático, à época já sendo conhecido como PCEM (*Point-Charge Electrostatic Model*), mostrou eficácia na caracterização das transições permitidas por simetria através dos termos do hamiltoniano do campo cristalino.

Entretanto, o PCEM possuía discrepâncias quantitativas em suas previsões. O modelo que melhor apresenta-se ser solução a esse problema é o SOM (*Simple Overlap Model*) [12 - 14]. Desenvolvido por *Malta* [15], o modelo considera a relevância da covalência na ligação química, mesmo que esta seja predominantemente iônica, e a adiciona no PCEM. Ainda assim, faltava ao SOM a uma forma sistemática para determinar os fatores de carga entre o íon central (IC) e sua vizinhança. Desta forma, *Couto* [16] propõe o MENN (*Method of Equivalent Nearest Neighbours*) como um método auxiliar no uso do SOM. Estudos vêm mostrando a compatibilidade positiva dessa combinação [17 - 19].

A previsão dos termos do potencial do campo cristalino depende das coordenadas espaciais dos primeiros vizinhos em relação ao íon central. Uma das ferramentas úteis para determinar essas grandezas é a modelagem computacional estática. Embora haja

limitações por ser um tipo de simulação clássica, seu uso é conveniente pelo baixo custo computacional e, por consequência, pela agilidade da simulação quando comparada à simulação quântica. O GULP (General Utility Lattice Program) é um *software* que baseia-se nos preceitos da modelagem computacional estática. Foi desenvolvido por *Julian Gale* [20] e é amplamente utilizado para o estudo de propriedades estruturais dos sólidos [21 - 26].

O  $CaSO_4$  vêm sendo estudado para o desenvolvimento de dosímetros, LED's e na área da mineralogia quando dopado com íons trivalentes lantanídeos [26 - 30]. Isso porque o  $CaSO_4 : Ln^{3+}$  exibe eficiente sinal termoluminescente e fotoluminescente, seu método de preparação é fácil e consolidado no meio científico e tem uma excelente capacidade de reutilização. Dentre esses íons, podemos citar a utilização do  $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ . Esse último é amplamente utilizado em dosímetros e é particularmente importante no estudo da teoria de campo cristalino, pois trata-se de uma sonda espectroscópica.

Ainda não há um vasto entendimento teórico das propriedades espectroscópicas de materiais formados com o grupo sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), principalmente porque o íon trivalente causará distorções em seu ambiente químico ao ser inserido. Há também lacunas a serem preenchidas sobre a simulação desses materiais dopados.

Parte das discussões tiveram como norte os resultados experimentais do cristal produzido por Danilo Junot [31]. Entretanto, foi necessário nos últimos meses de pesquisa fazer novas medidas do espectro das amostras de  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  devido a um questionamento relacionado à simetria do sítio luminescente e à presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ . A justificativa e o procedimento estão exibidas na subseção onde discute-se a simetria do  $CaSO_4 : Eu^{3+}$ .

## 1.2 Objetivo geral

Realizar investigação teórica e simulacional a respeito do cristal iônico  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  no intuito de compreender a contribuição dos níveis e da simetria local do íon  $Eu^{3+}$  no processo espectroscópico.

## 1.3 Objetivos específicos

- Simular a dopagem com o íon  $Eu^{3+}$  através de mecanismos regidos pela modelagem computacional estática. Dentro disso, discutir a aplicabilidade do que há na literatura sobre a simulação do  $CaSO_4$ .
- Estudar a energia de formação de defeito para formar o  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  estabelecendo o defeito intrínseco mais provável que auxiliará na dopagem com o íon terra rara.
- Calcular os parâmetros de campo cristalino e prever o desdobramento do nível espectroscópico  ${}^7F_1$ .
- Analisar a aplicabilidade do MEND para um cristal que contém o grupo sulfato e cátions de valências diferentes do íon  $Eu^{3+}$ .
- Buscar entender o que define o sinal do parâmetro  $B_0^2$ .
- Compreender a relação entre as distâncias dos primeiros vizinhos e o íon central com seus respectivos fatores de carga que participam da ligação iônica com a camada  $4f$ .
- Sistematizar o estudo da simetria local do  $CaSO_4 : Eu^{3+}$ , baseado nos preceitos da teoria de grupo e no espectro de emissão do mesmo.

## Capítulo 2

### Fundamentação teórica

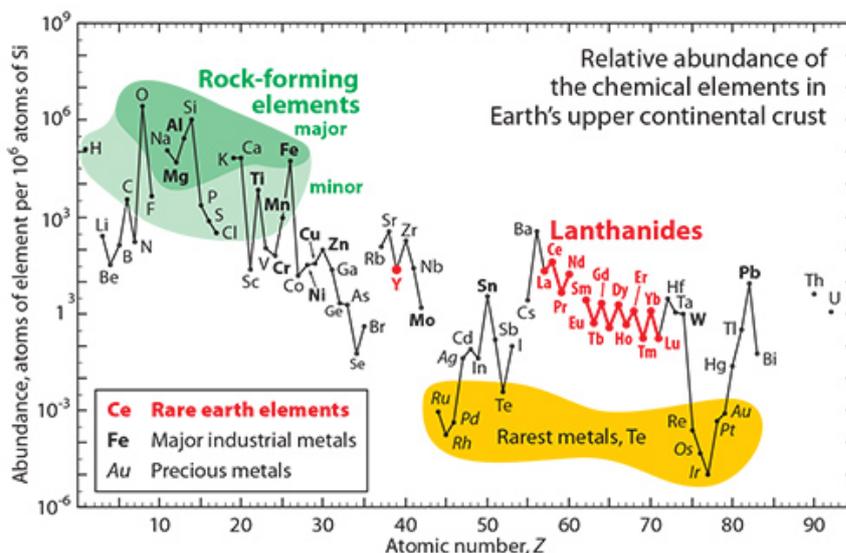
## 2 Fundamentação teórica

### 2.1 Terras Raras

Denominação dada a um grupo de elementos químicos devido à forma como os primeiros desses foram descobertos. Compõe o grupo o Escândio (Sc), o Ítrio (Y) e toda a série dos Lantanídeos. Esses elementos são encontrados em minerais como a monazita, a bastnasita e o xenótimo [32, 33], esclarecendo o termo “terras”.

A forma de isolá-los dos minerais era ineficiente na época da descoberta desses elementos, extraindo pouca quantidade dos mesmos. Por isso acreditava-se que esses metais eram escassos, justificando o emprego do termo “raras” ao grupo [32, 33]. Porém, já é de conhecimento geral que essa última premissa é falsa. Com o desenvolvimento de técnicas extrativistas mais eficazes evidenciou-se que os terras raras são mais abundantes do que metais ditos preciosos e industriais, como ilustra a Figura 1.

Figura 1: Abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre



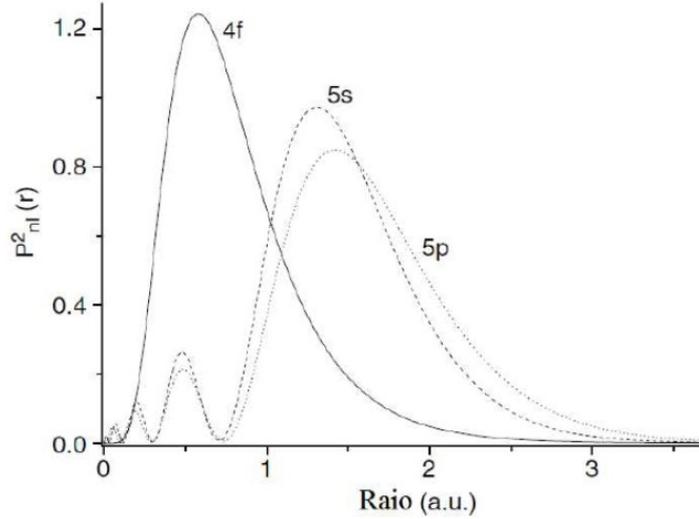
Fonte: Gscheidner, K. A. Jr. [34]

Mesmo que as propriedades físico-químicas do Sc e do Y os caracterizam, de acordo com o IUPAC [35], como Terras Raras, o que nos interessa discutir é a série dos Lantanídeos ( $Z = 57$  até  $Z = 71$ ). Os elementos que compõe essa série, quando íons trivalentes, apresentam a configuração eletrônica do Xenônio (Xe) e o preenchimento progressivo da camada  $4f$ , sendo esta a camada que encontram-se os elétrons oticamente ativos.

Se utilizássemos a regra de Madelung (Princípio de Aufbau ou Diagrama de Linus Pauling) para determinar a configuração eletrônica dos átomos lantanídeos verificaríamos que os orbitais  $4f$  são mais externos aos orbitais  $6s$ . Entretanto, observa-se que os orbitais

$4f$  são blindados pelos orbitais  $5s$  e  $5p$  [36, 37], como ilustrado na Figura 2. Portanto, o orbital  $6s$  é mais externo que o  $4f$  e por isso a configuração eletrônica dos íons trivalentes lantanídeos apresenta-se na forma exibida pela Tabela 1.

Figura 2: Probabilidade radial dos orbitais  $4f$ ,  $5s$  e  $5p$  obtidas a partir dos cálculos de Hatree-Fock para a energia média da configuração  $4f^6$  do íon  $Eu^{3+}$



Fonte: Smentek, L.; Wybourne, B. G. [38].

Tabela 1: Configuração eletrônica dos íons trivalentes lantanídeos juntamente com o nível espectroscópico fundamental de cada íon

Átomo	Configuração eletrônica do íon $Ln^{3+}$	Nível espectroscópico fundamental do $Ln^{3+}$
Lantânio (La)	[Xe] $4f^0$	-
Cério (Ce)	[Xe] $4f^1$	$^2F_{5/2}$
Praseodímio (Pr)	[Xe] $4f^2$	$^3H_4$
Neodímio (Nd)	[Xe] $4f^3$	$^4I_{9/2}$
Promécio (Pm)	[Xe] $4f^4$	$^5I_4$
Samário (Sm)	[Xe] $4f^5$	$^6H_{5/2}$
Európio (Eu)	[Xe] $4f^6$	$^7F_0$
Gadolínio (Gd)	[Xe] $4f^7$	$^8S_{7/2}$
Térbio (Tb)	[Xe] $4f^8$	$^7F_6$
Disprósio (Dy)	[Xe] $4f^9$	$^6H_{15/2}$
Holmio (Ho)	[Xe] $4f^{10}$	$^5I_8$
Érbio (Er)	[Xe] $4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
Túlio (Tm)	[Xe] $4f^{12}$	$^3H_6$
Itérbio (Yb)	[Xe] $4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
Lutécio (Lu)	[Xe] $4f^{14}$	$^1S_0$

Por conta da blindagem, a interação entre os orbitais  $4f$  e o meio químico é fraca, justificando as finas transições dos lantanídeos. Os subníveis que participam dessas transições são descritos através de multipletos  $^{2S+1}L_J$  [36, 37], sendo  $\vec{S}$  o momento angular de spin,  $\vec{L}$  o momento angular orbital e  $\vec{J}$  o momento angular total. Os níveis fundamentais dos lantanídeos compõe a Tabela 1. Percebe-se a ausência para o  $La^{3+}$  e para o  $Lu^{3+}$ , isso ocorre devido à falta de elétrons e ao preenchimento completo dos orbitais  $4f$ , respectivamente.

O entendimento dessa notação nos auxilia a elucidar as propriedades do  $Eu^{3+}$  que o classifica como sonda espectroscópica [39], pois:

- Seu nível fundamental ( $^7F_0$ ) não é degenerado;
- Os níveis  $^{2S+1}L_J$  com  $J$  pequeno podem ser encontrados no espectro;
- Os diferentes níveis  $J$  para as transições de menor energia ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ) são muito bem espaçados.

Tais características do  $Eu^{3+}$  torna-o útil para investigações teóricas sobre a interação do campo cristalino com a matriz hospedeira ao qual o íon terra rara está inserido, seja ela orgânica [16, 19] ou inorgânica [12, 13].

## 2.2 Hamiltoniano do campo cristalino

A descrição das propriedades eletrônicas de um átomo dá-se, a princípio, através dos autovalores de energia determinados pela solução da equação de Schrodinger. Entretanto, é impraticável obter soluções analíticas exatas para átomos multieletrônicos. Uma das técnicas que utiliza-se para a solução deste impasse é a aproximação do campo central, onde considera-se que cada elétron desemparelhado move-se sobre o efeito de um potencial esférico devido aos orbitais totalmente preenchidos que blindam o núcleo. Aproxima-se a solução dos átomos multieletrônicos à solução dos átomos hidrogenóides [36, 37]. O hamiltoniano é então escrito na forma:

$$H_0 = \sum_i^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad (2.1)$$

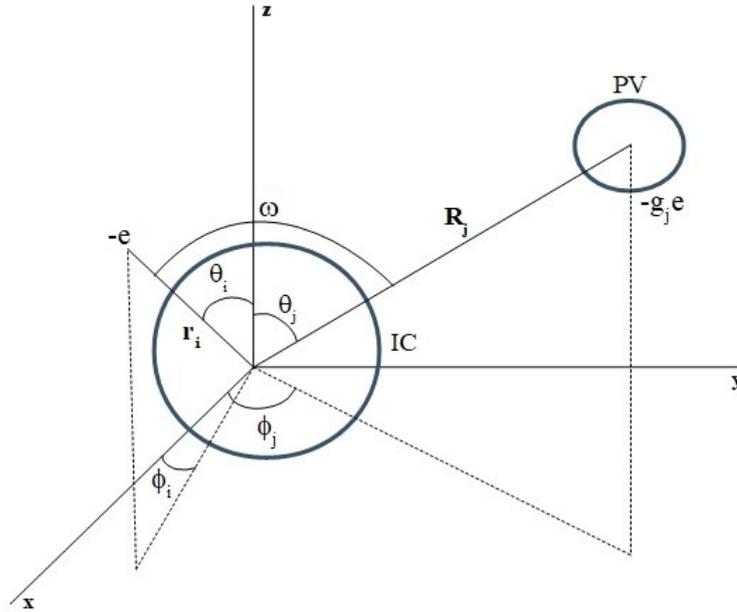
Mesmo que grande parte da informação energética do sistema esteja contido nesse hamiltoniano, devemos lembrar que o mesmo deriva de uma aproximação. As correções são realizadas através de termos perturbativos que derivam das partes não-esféricas das interações eletrônicas. São eles, em ordem decrescente de relevância, a interação coulombiana repulsiva por par de elétrons ( $H_C$ ) e a interação spin-órbita ( $H_{SO}$ ).

Ao inserir um íon terra rara em um ambiente químico, os orbitais  $4f$  interage com todos os elétrons desse sistema. Como essa interação é fraca devido à blindagem dos orbitais, o termo que se soma ao hamiltoniano é perturbativo e é conhecido como hamiltoniano do campo cristalino.

$$H_{CC} = \sum_{i,j} \frac{g_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.2)$$

O  $H_{CC}$  é o responsável pelo desdobramento dos níveis  $^{2S+1}L_J$ . O sistema totalmente eletrostático, PCEM, foi o primeiro modelo a desenvolver uma expressão para discutir essas desdobramentos e estudar as transições  $4f - 4f$ .

Figura 3: Representação da interação do IC com seus PV segundo o PCEM

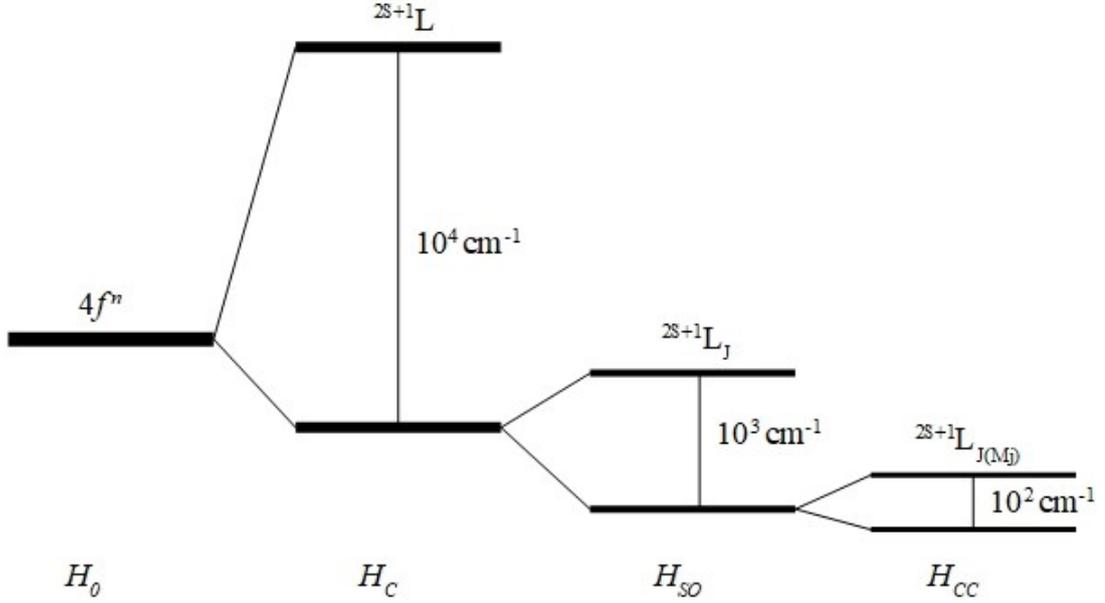


A expressão 2.2 é descrita através do potencial do campo cristalino. Os termos que a compõe são identificados na Figura 3. O índice  $i$  refere-se aos elétrons dos orbitais  $4f$ , sendo  $\vec{r}_i$  a distância do íon à seus elétrons, enquanto que o índice  $j$  refere-se aos PV, sendo  $\vec{R}_j$  a distância do íon à seus primeiros vizinhos. Os  $g_j$  são fatores de carga da interação entre o íon e seus primeiros vizinhos (nesse caso, a valência dos PV) e  $e$  é a carga elementar [39].

Nosso hamiltoniano final é representado na expressão 2.3 e os desdobramentos causados pelos termos perturbativos é ilustrado na Figura 4 para os  $Ln^{3+}$ .

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} + H_{CC} \quad (2.3)$$

Figura 4: Quebra da degenerescência devido aos termos perturbativos



Pode-se expandir o denominador da expressão 2.2 na forma da série de Taylor. Os termos da série são produtos dos polinômios de Legendre do  $\cos\omega$  com a razão entre as distâncias  $r_i$  e  $R_j$ . Utilizando o teorema da adição para harmônicos esféricos temos também uma relação direta dos polinômios de Legendre com os harmônicos que está apresentada na expressão 2.4.

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} P_k(\cos\omega) \quad (2.4)$$

$$P_k(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) Y_{kq}(\theta_i, \phi_i)$$

Definindo  $\Omega$  como o ângulo sólido, consegue-se separar a contribuição do IC e a contribuição dos PV ao  $H_{CC}$ . Além disso, a expressão 2.5 evidencia as componentes não-esféricas e dissocia as grandezas radiais das grandezas angulares.

$$H_{CC} = \sum_{i,j} \sum_{k,q} g_j e^2 \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right) \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} Y_{kq}^*(\Omega_j) Y_{kq}(\Omega_i) \quad (2.5)$$

Os termos radiais e o termo referente às coordenadas angulares dos PV são realocados para o parâmetro  $\gamma_q^k$ . O termo referente às coordenadas angulares dos elétrons  $4f$  é denominado tensor esférico de Racah,  $C_q^k$ . O índice  $k$  representa as orientações espaciais

possíveis para o orbital  $f$ , portanto,  $0 \leq k \leq 7$ , enquanto que o índice  $q$  varia na forma  $-k \leq q \leq k$ . O hamiltoniano do campo cristalino pode ser escrito então na forma exibida pela expressão 2.6.

$$\begin{aligned}\gamma_q^k &= \sum_j g_j e^2 \left( \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \right) \frac{Y_{kq}^*(\Omega_j)}{R_j^{k+1}} \\ C_q^k(i) &= \left( \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \right) Y_{kq}(\Omega_i) \\ H_{CC} &= \sum_i \sum_{k,q} r_i^k \gamma_q^k C_q^k(i)\end{aligned}\tag{2.6}$$

Atuando o hamiltoniano na função de onda que representa os orbitais  $4f$  determina-se os níveis energéticos, os quais o potencial do campo cristalino perturba. Pode-se também dissociar a parte radial da angular nas autofunções  $|\Psi_{4f}\rangle$  através das bases  $|r_i\rangle$  e  $|\Omega_i\rangle$ , respectivamente.

$$|\Psi_{4f}\rangle = |r_i\rangle |\Omega_i\rangle\tag{2.7}$$

Calculando os elementos de matriz  $\langle \Psi_{4f} | H_{CC} | \Psi_{4f} \rangle$  substituindo as expressões 2.6 na 2.5 e utilizando a base da expressão 2.7, teremos:

$$\begin{aligned}\langle \Omega_i | \langle r_i | H_{CC} | r_i \rangle | \Omega_i \rangle &= \langle \Omega_i | \langle r_i | \sum_{i,j} \sum_{k,q} g_j e^2 \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right) \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} Y_{kq}^*(\Omega_j) Y_{kq}(\Omega_i) | r_i \rangle | \Omega_i \rangle \\ &= \sum_{k,q} \langle r_i | r_i^k | r_i \rangle \gamma_q^k \langle \Omega_i | C_q^k(i) | \Omega_i \rangle \\ \langle \Omega_i | \langle r_i | H_{CC} | r_i \rangle | \Omega_i \rangle &= \sum_{k,q} B_q^k \langle \Omega_i | C_q^k(i) | \Omega_i \rangle\end{aligned}\tag{2.8}$$

O termo  $B_q^k$  é chamado parâmetro de campo cristalino e é descrito como  $B_q^k = \langle r^k \rangle \gamma_q^k$ . O valor esperado da coordenada radial dos elétrons  $4f$  já foram obtidos por *Freeman-Desclaux* [40]. O segundo termo da expressão 2.8 é desenvolvido através do operador tensorial irreduzível unitário  $U_q^k$  e um elemento de matriz reduzido aplicado somente aos momentos angulares. Os coeficientes de Clebsch-Gordan que derivam do tensor  $U_q^k$  já foram discutidos no trabalho de *Carnall et al.* [41]. No caso dos coeficientes da matriz reduzida se faz útil o formalismo dos símbolos 3-j de Wigner-Eckart [36 - 39].

$$\langle \Omega_i | C_q^k(i) | \Omega_i \rangle = \sum_{k,q} \langle \Omega_i | U_q^k | \Omega_i \rangle \langle l | C^k | l' \rangle \quad (2.9)$$

$$\langle l | C^k | l' \rangle = (-1)^{-l+k-M_j} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -M_j & q & M'_j \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

As regras de seleção para que os símbolos 3-j sejam não nulos são as seguintes:

$$\begin{cases} -M_j + q + M'_j = 0; \\ |l - k| \leq l' \leq |l + k| \rightarrow (l = l') \rightarrow k \leq 2l. \end{cases} \quad (2.11)$$

Como trata-se somente do momento angular referente aos elétrons 4f então  $l = l' = 3$  e, portanto, o elemento de matriz torna-se:

$$\langle 3 | C^k | 3 \rangle = -7 \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Voltemos agora à expressão 2.8. As funções de onda que atuam sobre o  $H_{CC}$  possuem a mesma paridade, por conta disso todos os elementos da matriz com  $k$  ímpar são nulos e, portanto, a contribuição para o desdobramento dos níveis espectroscópicos advém dos termos com  $k$  par ( $k = 2, 4$  e  $6$ ) com exceção do termo  $B_0^0$  que somente desloca o baricentro resultante do acoplamento spin-órbita. Como abordado por *Judd e Ofelt*, os termos ímpares contribuem para a intensidade das transições [11, 12]. Dessa forma, só haverão três termos determinandos pela expressão da equação 1.12, são eles [42]:

$$\begin{aligned} \langle 3 | C^2 | 3 \rangle &= -1, 36 \\ \langle 3 | C^4 | 3 \rangle &= 1, 13 \\ \langle 3 | C^6 | 3 \rangle &= -1, 27 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Note agora que o  $H_{CC}$  depende exclusivamente das coordenadas espaciais dos PV em relação ao IC. Isso significa que o desdobramento e os potenciais do campo cristalino possuirão relação direta com a simetria local do íon terra rara.

Utilizando o formalismo de *Wybourne* [36, 37], o hamiltoniano do campo cristalino é conhecido na forma:

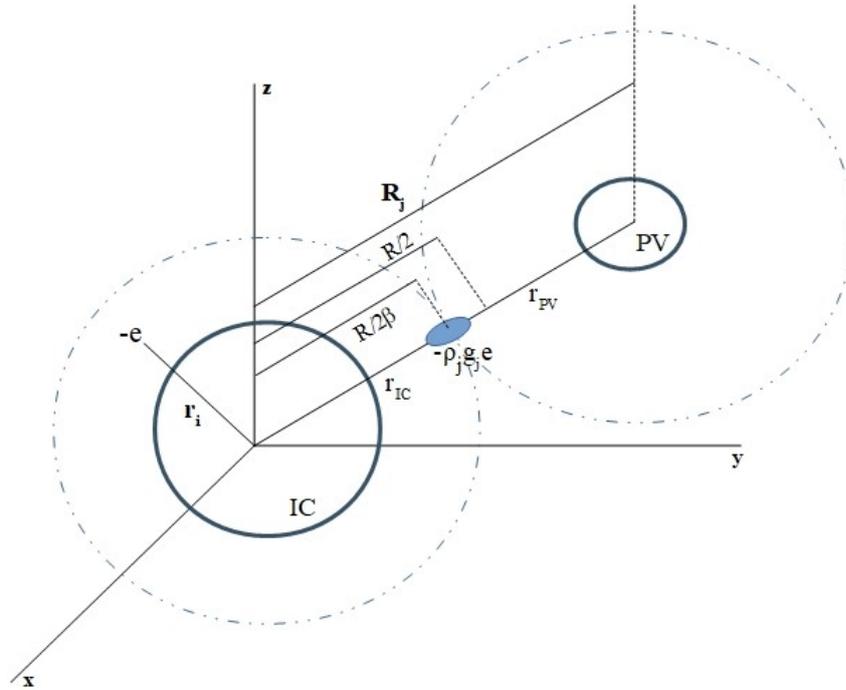
$$H_{CC} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^k \quad (2.14)$$

### 2.2.1 Modelo de Recobrimento Simples (SOM)

O PCEM foi o modelo pioneiro para explicar o efeito do campo cristalino, porém seu uso é limitado a prever os  $B_q^k$  nulos e a posição do nível fundamental  $E_{|0\rangle}$  em relação ao baricentro devido à discrepância quantitativa que suas previsões apresentam quando comparado aos valores experimentais. Modelos alternativos começaram a ser propostos com a intenção em aprimorar o PCEM, dentre eles o SOM.

O Modelo de Recobrimento Simples (ou *Simple Overlap Model*) proposto por *Malta* [15] é ilustrado na Figura 5 e fundamenta-se nos seguintes preceitos:

Figura 5: Representação da interação do IC com seus PV segundo o SOM



- (i) A energia potencial dos elétrons  $4f$ , quando imersos em um ambiente químico, decorre de cargas uniformemente distribuídas em regiões aproximadamente localizadas na meia distância da ligação entre o IC e os PV;
- (ii) A carga efetiva das interações é representada por  $-g_j e \rho_j$ , onde  $\rho_j$  é a integral de recobrimento entre a camada  $4f$  e a camada de valência dos PV.

Portanto, o sistema não é exclusivamente eletrostático. O SOM leva em consideração a contribuição covalente das ligações ao transladar a carga efetiva situada no PV para o

local onde ocorre a sobreposição das funções de onda. Associa-se essa distância média com um fator de correção  $\beta_j$ , representado na expressão 2.15.

$$\begin{aligned} R_{\text{interação}}(\text{PCEM}) &= R_j \\ R_{\text{interação}}(\text{SOM}) &= \frac{R_j}{2\beta_j} ; \beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \end{aligned} \quad (2.15)$$

O sinal do denominador de  $\beta_j$  será positivo se o raio iônico do IC for maior que o raio iônico do PV e será negativo no caso contrário. No  $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  a ligação estudada é o Eu-O. Baseado no trabalho de *Shannon* [43],  $r_{\text{Eu}} < r_{\text{O}}$  e, portanto, o sinal do denominador do  $\beta_j$  a ser considerado é o negativo.

O recobrimento  $\rho_j$  é desenvolvido a partir do Angular Overlap Model proposto por *Jørgensen* [44] e é exibido pela expressão 2.16, onde  $R_{\text{min}}$  é o menor  $R_j$  do sítio local e  $\rho_0 = 0,05$  [45].

$$\rho_j = \rho_0 \left( \frac{R_{\text{min}}}{R_j} \right)^n \quad (2.16)$$

O expoente  $n$  previsto no modelo é igual a 3,5. Esse valor é determinado através das interações de Van der Waals. Porém, sabe-se que a interação coulombiana é a predominante na ligação iônica. Partindo desse princípio, os trabalhos de *Oliveira* [46] e *Lima e Couto* [47] determinam o valor do expoente como  $n = 0,5$ . Esse foi o expoente utilizando em nossas previsões. O  $H_{CC}$  é agora escrito na forma apresentada pela expressão 2.17.

$$H_{CC} = \sum_{k,q,i} \rho(2\beta)^{k+1} B_q^k C_q^k(i) \quad (2.17)$$

### 2.2.2 Método dos Primeiros Vizinhos Equivalentes (MENN)

Até o momento pouco se discutia sobre os fatores de carga  $g_j$ . *Couto* [16] desenvolveu o Método dos Primeiros Vizinhos Equivalentes (ou *Method of Equivalent Nearest Neighbours*) na intenção de prever a valência do íon central através dos  $g_j$ . O método é utilizado junto com o SOM e fundamenta-se nos seguintes preceitos:

- (i) Identificar os primeiros vizinhos do sítio luminescente e suas condições de simetria, lembrando os conceitos de equivalência da teoria de grupos;
- (ii) O desdobramento máximo ( $\Delta E$ ) deve ser previsto por uma série de  $g_j$  fenomenológicos;
- (iii) A soma de  $g_j$  deve ser igual à valência do íon central.

Porém, a carga efetiva da interação entre o íon európio e os PV não é necessariamente  $3+$ . De acordo com o *Batista-Longo Improved Model* (BLIM) [48] a carga efetiva depende da distância interatômica  $Eu^{3+}$ -PV. Essa dependência é descrita por uma função gaussiana.

$$g_{Eu} = 3 + 14e^{-Ar^2} \quad (2.18)$$

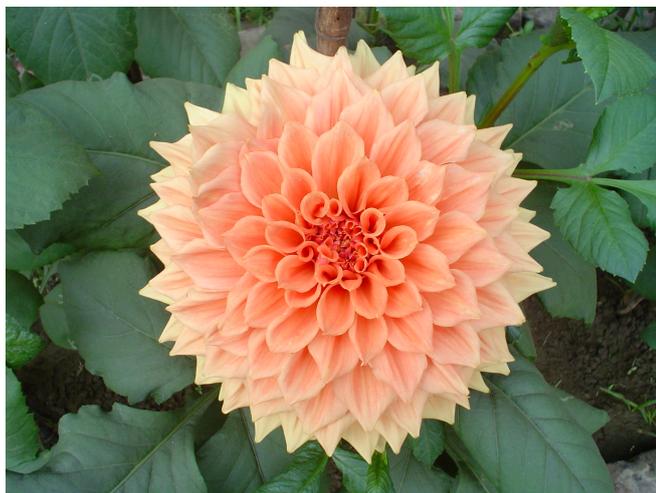
Na expressão 2.18,  $A = 0,5a_0^{-2}$  e  $r$  é dado em unidades de Bohr ( $a_0$ ). Tal expressão mostra que a carga efetiva pode ser maior que  $3+$ , dessa forma, o fundamento (iii) do MENN dependerá do  $g_{Eu}$  previsto pelo BLIM.

## 2.3 Desdobramento dos níveis espectroscópicos

### 2.3.1 Simetria

Todo objeto apresentará propriedades simétricas desde que haja invariância após a atuação de alguma operação de simetria, ou seja, o objeto não é distinguível após a transformação [49]. A natureza nos mostra vários objetos simétricos, os quais são bastante característicos pela beleza. Porém, a simetria não possui importância somente na arte. Essa propriedade é muito relevante para discussões dentro das ciências naturais [50].

Figura 6: A flor dália é um exemplo da natureza que apresenta várias operações de simetria



Através da teoria de grupos pode-se classificar um objeto pelo número de operações de simetria que podem atuar sobre si. Os grupos de simetria são determinados através das seguintes operações [49, 50]:

- $C_n$ : rotação de  $\frac{360^\circ}{n}$  em torno de um eixo fixo (eixo de simetria principal). Todo objeto admite a operação  $C_1$ , por isso essa operação é chamada de operação identidade ( $E$ );
- $\sigma_n$ : reflexão sobre um plano. O índice subscrito  $n$  será:
  - $h$ : se o plano de reflexão for perpendicular ao eixo de simetria principal;
  - $v$ : se o plano de reflexão está sobre o eixo de simetria principal;
  - $d$ : se o plano de reflexão está sobre o eixo de simetria principal e é bissetriz de dois eixos  $C_2$ . Esses dois eixos são perpendiculares ao eixo principal.
- $i$ : operação que age sobre um centro de inversão;
- $S_n$ : rotação de  $\frac{360^\circ}{n}$  em torno de um eixo fixo seguido de uma reflexão sobre um plano perpendicular ao eixo fixo. Só haverá valores pares de  $n$ .

É utilizada a notação Schoenflies na classificação dos grupos pontuais de simetria. A Tabela 2 exhibe-os juntamente com seus respectivos sistemas cristalinos. As operações de simetria que os compõe são didaticamente exibidas em um site disponibilizado pela Universidade de Otterbein [51].

Tabela 2: Sistemas cristalinos e os grupos pontuais que os compõe

Sistema cristalino	Grupos pontuais
Triclínico	$C_i, C_1$
Monoclínico	$C_{2h}, C_s, C_2$
Ortorrômico	$D_{2h}, C_{2v}, D_2$
Tetragonal	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$
Trigonal	$D_{3d}, D_3, C_{3v}, C_3, S_6$
Hexagonal	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$
Isométrico	$O_h, T_d, O, T_h, T$

Fonte: Göller-Walrand, C.; Binnemans, K. [39]

Cada operação de simetria restringe os valores de  $q$  no  $H_{CC}$ . Göller-Walrand e Binnemans [39] demonstram matematicamente essas condições. A tabela 3 exhibe as restrições. Por conta disso os grupos de alta simetria são descritos por poucos parâmetros de campo cristalino. O caso inverso é verdadeiro, grupos de baixa simetria precisam de vários  $B_q^k$  e  $C_q^k$  para serem descritos.

Tabela 3: Restrições ao termo  $q$  do parâmetro do campo cristalino devido às operações de simetria

Operação de simetria	Restrições do termo $q$
$C_n$	$q$ é múltiplo inteiro do índice $n$ , porém limitado por $q \leq k$ .
$\sigma_h$	Se $k$ for ímpar não haverá termos pares de $q$ ; Se $k$ for par não haverá termos ímpares de $q$ .
$\sigma_v$	Não haverá termos imaginários.
$i$	Não haverá valores ímpares de $k$ .
$C'_2$ (// ao eixo x ou // eixo y)	Não haverá termos com $q = 0$ se $k$ for ímpar; Se $k +  q $ for ímpar não haverá termos reais; Se $k +  q $ for par não haverá termos imaginários.
$S_n$	Não haverá termos com $q = 0$ se $k$ for ímpar; Se $k +  q $ for ímpar não haverá termos com $q = n$ ; Se $k +  q $ for par não haverá termos com $q = (2x + 1)n/2, (x = 1, 2, \dots)$

Fonte: Göller-Walrand, C.; Binnemans, K. [39]

No estudo do desdobramento do  ${}^7F_1$  do  $Eu^{3+}$  é suficiente calcular os parâmetros de até ordem  $k = 2$ , pois  $J = 1$ . Utiliza-se novamente a regra de seleção dos símbolos 3-j, portanto,  $k \leq 2J \rightarrow k \leq 2$ . O hamiltoniano, nesse caso, é apresentado na forma:

$$H_{CC}({}^7F_1) = B_0^2 C_0^2 + B_1^2 (C_{-1}^2 - C_1^2) + B_1'^2 i (C_{-1}^2 + C_1^2) + B_2^2 (C_{-2}^2 + C_2^2) + B_2'^2 i (C_{-2}^2 - C_2^2) \quad (2.19)$$

Calculando o determinante secular de energia a partir da expressão 2.19 determina-se os três subníveis do  ${}^7F_1$  [52].

$$\begin{aligned} E_{|0\rangle} &= \frac{2\sqrt{14}}{15} U^2 B_0^2 \\ E_{|\pm 1\rangle} &= -\frac{\sqrt{14}}{15} U^2 B_0^2 \pm \frac{7\sqrt{2}}{5\sqrt{3}} U^2 B_2^2 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Portanto, somente os hamiltonianos que têm o parâmetro  $B_2^2$  em sua composição irão quebrar por total a degenerescência do  ${}^7F_1$ . São esses que descrevem os grupos pontuais dos sistemas ortorrômbico, monoclinico e triclínico. Veremos que esse fenômeno é notado no espectro do  $CaSO_4 : Eu^{3+}$ .

Já é conhecido todos os possíveis grupos pontuais para o  $Eu^{3+}$  dependendo do número de picos em seu espectro de emissão para cada transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  [39, 53].

O estudo apresentado neste trabalho será centrado somente nas previsões dos subníveis do  ${}^7F_1$ , pois ainda não há expressões analíticas que definem os subníveis de níveis espectroscópicos com  $J > 1$  para sistemas ortorrômbicos, monoclinicos e triclínicos.

### 2.3.2 Máximo desdobramento do campo cristalino

Devido à complexidade para prever o desdobramento de níveis com  $J > 1$  por conta do grande número de parâmetros no  $H_{CC}$ , *Auzel e Malta* estabelecem o conceito chamado parâmetro de força do campo cristalino ( $N_v$ ) [42]. Através do termo de segunda ordem desse parâmetro, representado na expressão 2.21, pode-se chegar às mesmas discussões entre o grau de simetria e a magnitude do desdobramento feitas no tópico anterior para o  ${}^7F_1$ . Contudo, esse conceito permite prever o mesmo efeito para qualquer grupo de simetria.

$$N_v = \sqrt{\sum_{k,q} (B_q^k)^2 \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)} \quad (2.21)$$

Admitindo que os desdobramentos entre os subníveis são idênticos consegue-se, após alguns processos algébricos, relacionar o desdobramento máximo  $\Delta E$  do nível espectroscópico  ${}^{2S+1}L_J$  com seu  $N_v$  [54].

$$\Delta E = \sqrt{\frac{3g_a^2}{g(g_a+2)(g_a+1)\pi}} \left[ \prod_k |\langle J | \sum_i C_q^k(i) | J' \rangle| \right]^{\frac{1}{3}} N_v \quad (2.22)$$

Na expressão 2.22,  $g$  é o número total de níveis no  ${}^{2S+1}L_J$  e  $g_a$  define a quantidade de níveis efetivamente desdobrados (Se  $J$  for inteiro,  $g_a = g$ . Se  $J$  não for inteiro,  $2g_a = g$ ).

Para o estudo da quebra total de degenerescência do  ${}^7F_1$ , a expressão 2.22 torna-se mais simples [42].

$$\Delta E = \sqrt{\frac{g_a \langle {}^7F_1 || C^2 || {}^7F_1 \rangle}{g(2+\alpha)\pi}} N_v \quad (2.23)$$

Sendo  $\alpha$  um valor compreendido entre 0 e 1. A expressão mais recente acerca dessa constante é a proposta por *Couto* [16] e exibida na expressão 2.24.  $E_b$  é o baricentro do nível espectroscópico,  $E_<$  é o nível mais baixo devido à interação com o campo cristalino e  $\Delta E_{exp}$  é o desdobramento experimental total do nível.

$$\alpha = \sqrt{6} \frac{E_b - (E_< + \frac{\Delta E_{exp}}{2})}{\frac{\Delta E_{exp}}{2}} \quad (2.24)$$

Com isso, o  $\Delta E$  apresenta-se como função dos parâmetros de campo cristalino, tornando-se mais uma grandeza a ser ajustada nas previsões.

## 2.4 Modelagem computacional estática

O entendimento das propriedades da matéria sempre foi objeto de estudo para qualquer discussão nas ciências naturais. Essa busca desponta dos pensadores gregos e perdura até os dias atuais.

A partir da metade do século XX, com a evolução da tecnologia computacional e pós-consolidação da mecânica quântica, a modelagem computacional tornou-se ferramenta imprescindível para estudos e previsões sobre a matéria. A determinação dos autovalores e autofunções de energia através do método de Hartree-Fock foram otimizadas, por exemplo. Hoje já existem códigos computacionais mais eficientes que o método de Hartree-Fock, como o APW e o DFT. Entretanto, mesmo com toda essa evolução, esses pacotes computacionais quânticos demandam custo excessivo de processamento.

Antes mesmo da consolidação da mecânica quântica, teorias mais simples (clássicas) foram propostas para explicar propriedades estruturais (mecânicas, elétricas, termodinâmicas, ...) dos sólidos [55, 56]. Os cálculos a partir dessas teorias também foram otimizadas com o avanço da tecnologia computacional. Tem-se então a modelagem computacional estática baseada em um preceito clássico: interação entre íons e átomos descritas por funções potenciais [57].

A utilização dessa modelagem no estudo da estrutura de sólidos cristalinos parte do cálculo da energia de sua rede perfeita. Essa energia que mantém o cristal coeso é descrita por energias potenciais devido às interações entre os íons. O potencial geral pode ser escrito como função das interações de dois corpos, três corpos e assim por diante [57].

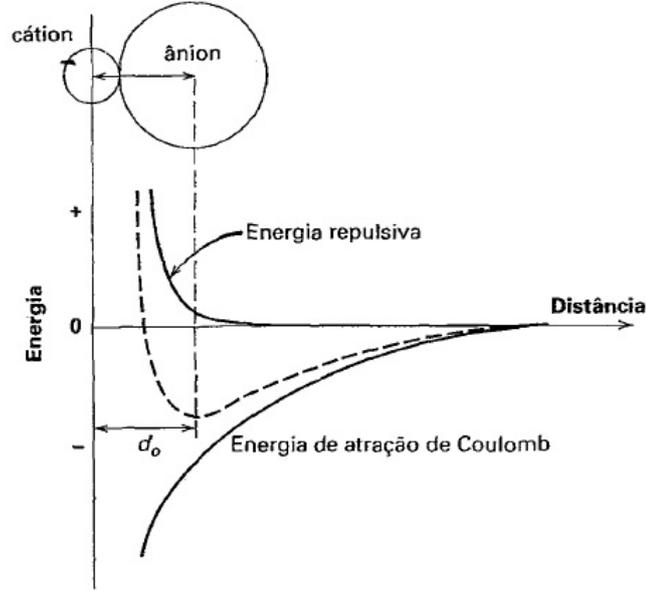
$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n V_{ij} + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k}^n V_{ijk} + \dots \quad (2.25)$$

Sendo  $(i, j, k, \dots)$  a representação dos átomos ou íons na célula unitária. O primeiro termo da expressão 2.25, o potencial de dois corpos, evidencia dois tipos de contribuições: as interações de longo alcance devido ao potencial coulombiano e as interações de curto alcance devido, por exemplo, ao princípio de exclusão de Pauli. Esse termo é o mais relevante na simulação de cristais iônicos.

$$V_{ij}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \left( \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + V'_{ij} \right) \quad (2.26)$$

O potencial coulombiano representa 90% da energia da rede, entretanto, há um entrave acerca desse potencial que o caracteriza, inicialmente, como divergente. Note que a

Figura 7: Ação dos potenciais de longo e curto alcance. Quando a distância dos íons passa a ser menor que a distância de equilíbrio  $d_0$  a interação será regida pelo princípio de exclusão de Pauli



Fonte: Klein, C; Dutrow, B. [50]

interação coulombiana decai com o inverso de  $r$ , porém, o número de interações aumenta com  $4\pi r^2$ , que é a área da superfície esférica, isso significa que o potencial coulombiano aumenta com  $r$ . Uma das soluções para esse problema é utilizando a transformação de Ewald [57, 58]. Com isso, a interação é descrita como a soma de duas integrais convergentes, uma no espaço real e outra no espaço recíproco.

$$V_{ij}^{Coulomb}(r_1, \dots, r_n) = \sum_{i,j} q_i q_j \frac{2\pi}{V_C} \sum_{\vec{G}} \frac{e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}}}{G^2} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\eta r_{ij}) \quad (2.27)$$

Tem-se, após alguns passos algébricos [59], o potencial coulombiano em função de um vetor da rede recíproca  $\vec{G}$ , do volume da célula unitária  $V_C$  e de uma função erro  $\operatorname{erfc}(x)$ . O valor  $\eta$  é o limite que separa a apreciação dos vetores da rede real para os vetores da rede recíproca, conhecido por representar a *eficiência do método de Ewald*.

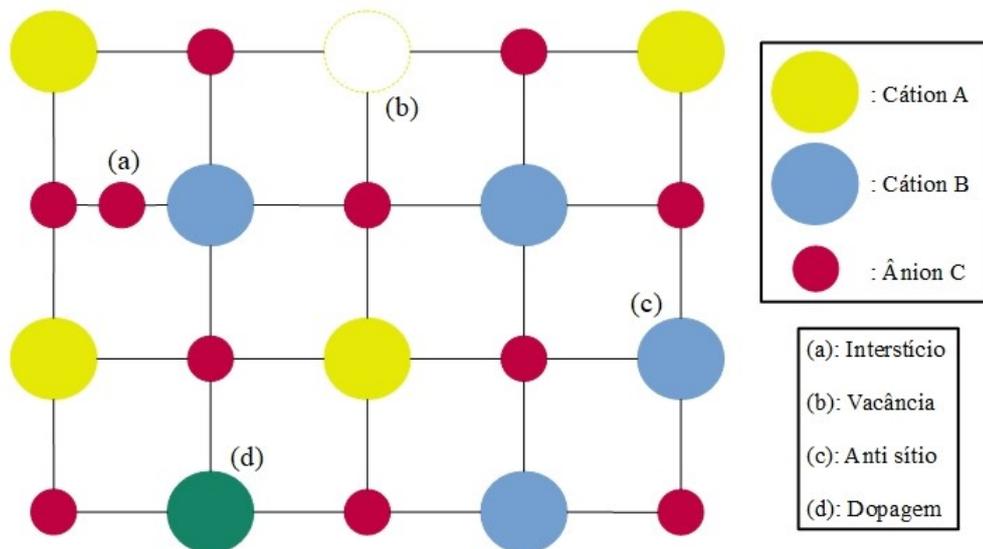
Portanto, o potencial coulombiano não é ajustável, isso indica que a descrição das propriedades da estrutura cristalina dependerão das interações de curto alcance a serem consideradas na modelagem.

### 2.4.1 Defeitos nas estruturas cristalinas

Entende-se por estrutura cristalina todo sólido que exhibe ordenamento periódico de seus elementos, replicando continuamente sua célula unitária. Porém, nenhum material cristalino é totalmente puro. Aliás, é a presença de imperfeições que caracteriza ou potencializa suas propriedades termodinâmicas, óticas, magnéticas, dentre outras [50, 58].

Os defeitos são classificados como pontuais ou extensos. Esses defeitos, ilustrados na Figura 8, podem ser substitucionais, intersticiais ou simplesmente vacâncias. Caso o defeito advinha de elementos da própria matriz, este é chamado de defeito intrínscico. Em contrapartida, um defeito dito extrínscico decorre a partir da incorporação de elementos que não estão presentes na composição da matriz cristalina.

Figura 8: Possíveis defeitos em uma rede cristalina formada por três elementos



O presente trabalho trata da substituição pontual extrínscica do  $Eu^{3+}$  na matriz do  $CaSO_4$ . A inserção do  $Eu^{3+}$  em um sítio de  $Ca^{2+}$  ou de  $S^{6+}$  é do tipo aliovalente e, portanto, irá desestabilizar a neutralidade do sistema. Será necessário a presença de algum mecanismo compensador de carga para recuperar o estado neutro. Isso fica a cargo dos defeitos pontuais intrínscicos.

Pode-se representar a dopagem com o  $Eu^{3+}$  através de reações de estados sólido entre o óxido  $Eu_2O_3$  e o  $CaSO_4$ . A substituição do  $Eu^{3+}$  em um sítio de  $Ca^{2+}$  necessita de algum defeito que compense a carga 1+. Um exemplo de compensação é o anti-sítio de  $S^{6+}$  (substituição de um sítio de  $S^{6+}$  por um sítio de  $Ca^{2+}$ ). Utilizando a notação de

*Kroger-Vink* [60], essa reação química é exibida na expressão 2.28.



Note que a reação produz três óxidos de cálcio e um óxido de enxofre, além de inserir íons európio em quatro sítios de cálcio. Isso pode indicar baixa probabilidade de formação de anti-sítios de enxofre. Para compreender a espontaneidade das reações de estado sólido, e conseqüentemente da formação dos defeitos, deve-se estudar a energia de solução das reações que é determinada a partir das energias de formação dos defeitos e das mínimas energias da rede de cada óxido, seja reagente ou produto. A energia de solução para a reação 2.28, por exemplo, é exibida na expressão 2.29.

$$E_{Sol.} = 3E_{rede}(CaO) + E_{rede}(SO_3) + 4E_{form.}(Eu_{Ca}^{\bullet}) + E_{form.}(Ca_S^{''''}) - 2E_{rede}(Eu_2O_3) \quad (2.29)$$

Entretanto, a reação apresentada acima só tem serventia se o anti-sítio estiver situado longe do sítio onde está havendo a substituição pelo íon terra rara trivalente. Nesse caso, o anti-sítio é considerado um defeito não-ligado.

Se o defeito estiver próximo do defeito extrínscico, estaremos tratando de um defeito ligado. Dessa forma, a reação não separa os defeitos referentes à dopagem dos defeitos utilizados como mecanismos de compensação de carga. A expressão 2.30 exibe a energia de solução da reação 2.28 utilizando o anti-sítio de enxofre como defeito ligado.

$$E_{Sol.}^{Lig.} = 3E_{rede}(CaO) + E_{rede}(SO_3) + E_{form.}(4Eu_{Ca}^{\bullet} + Ca_S^{''''}) - 2E_{rede}(Eu_2O_3) \quad (2.30)$$

Fazendo uso de pacotes computacionais estáticos, pode-se estudar qual defeito intrínscico é o mais provável para compensar a dopagem aliovalente com o  $Eu^{3+}$  no  $CaSO_4$  e, conseqüentemente, determina-se o sítio local mais provável com as coordenadas espaciais dos PV.

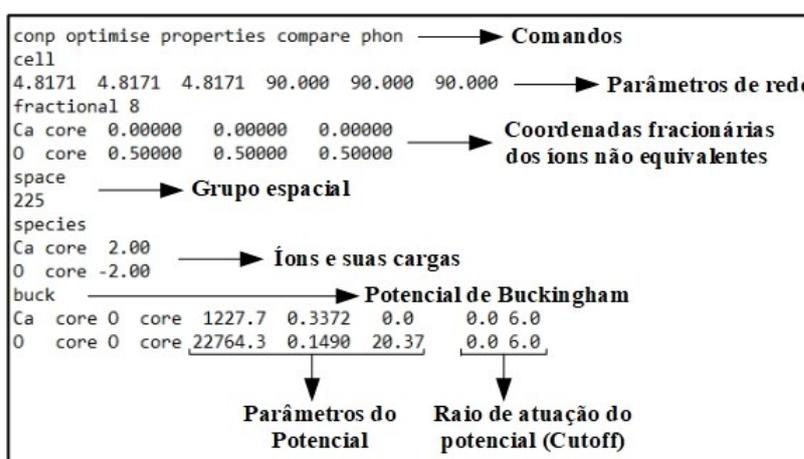
#### 2.4.2 General Utility Lattice Program (GULP)

Software criado por *Julian Gale* [20] baseado em um conjunto de rotinas com a finalidade de minimizar a energia de rede da estrutura simulada. Essa minimização é calculada através do método numérico de Newton-Raphson sobre a energia potencial geral em função das coordenadas espaciais [55]. A versão do GULP utilizada foi a 3.4.5 atualizada em 15 de Janeiro de 2009.

Como já explanado na introdução, é necessário entender quais potenciais de curto

alcance descrevem a estrutura. Esse trabalho é semiempírico, pois não há um método determinístico para a escolha dos potenciais, entretanto, podemos admitir o uso de certos potenciais por conta das características químicas da estrutura (ionicidade, covalência...). O melhor conjunto de potenciais é determinado ao simular uma série de propriedades da estrutura experimental com a menor discrepância possível. Pode-se utilizar como ponto de partida potenciais já exibidos na plataforma disponibilizada pela University College London (UCL) [61].

Figura 9: Exemplo de arquivo de entrada (*input*) para o GULP



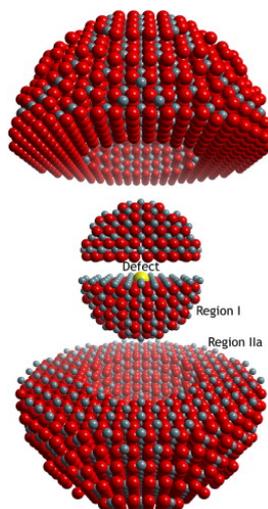
A Figura 9 mostra um input que simula o  $CaO$  utilizando o potencial de Buckingham parametrizado por *Lewis* [62]. Com isso pode-se prever as constantes elásticas, o *bulk modulus*, a pizeletricidade, frequência e dispersão de fônons, energia livre de Helmholtz, dentre outras propriedades do sólido [55].

Em especial, podemos simular a posição dos íons após relaxação da rede quando há a atuação de um defeito extrínscio. É exatamente essa previsão que necessitamos para o estudo do efeito do campo cristalino.

O cálculo das energias dos defeitos pontuais é descrito através da estratégia de *Mott e Littleton* [63] e aprimorada por *Lidiard e Norgett* [64]. Consideram-se duas regiões esféricas centradas em um defeito. A região I é constituída por todos os íons que sentem a presença do defeito extrínscio, conseqüentemente, a região II inicia-se na fronteira da região I e estende-se até o infinito.

Mott e Littleton entendem que o ajuste da posição dos íons relaxados ocorrem na região I, enquanto que na região II a rede cristalina mantém-se como perfeita. Lidiard e Norgett encontraram uma forma de acelerar o cálculo de relaxamento da rede separando a região II na região II(a) e região II(b). Desta forma, a energia de formação do defeito é

Figura 10: Estratégia de Mott-Littleton



Fonte: Read, M.S.D; Jackson, R.A. [65]

determinada através da subtração entre a energia de interação das regiões I - II(a) (rede imperfeita) com a energia de interação das regiões II(a) - II(b) (rede perfeita). Esses cálculos já foram demonstrados no trabalho de *Catlow* [66].

Portanto, quanto maior o raio da região I, maior será o número de íons a serem relaxados e maior será o custo computacional. É necessário informar no *input* do GULP para o cálculo de defeito os raios da região I e II(a), o defeito com o qual a esfera estará centrada, o posicionamento e o tipo dos outros defeitos. A Figura 11 exibe como construir esse *input*. Note que deve-se manter os mesmos dados do *input* do cristal puro da Figura 9. Além disso é necessário o comando *defect\_regi*, a posição, carga e o potencial que descreve a interação do defeito extrínseco com os PV.

Figura 11: Exemplo de *input* para o cálculo da dopagem com o  $Fe^{2+}$  no  $CaO$ 

```

conp optimise properties compare phon defect_regi
cell
4.8171 4.8171 4.8171 90.000 90.000 90.000
fractional 8
Ca core 0.00000 0.00000 0.00000
O core 0.50000 0.50000 0.50000
space
225
centre frac 1.0 1.0 0.0
size 16 24
impurity Fe frac 1.0 1.0 0.0
species
Ca core 2.00
O core -2.00
Fe core 2.00
buck
Ca core 0 core 1227.7 0.3372 0.0 0.0 6.0
O core 0 core 22764.3 0.1490 20.37 0.0 6.0
Fe core 0 core 725.7 0.3372 0.0 0.0 6.0

```

## Capítulo 3

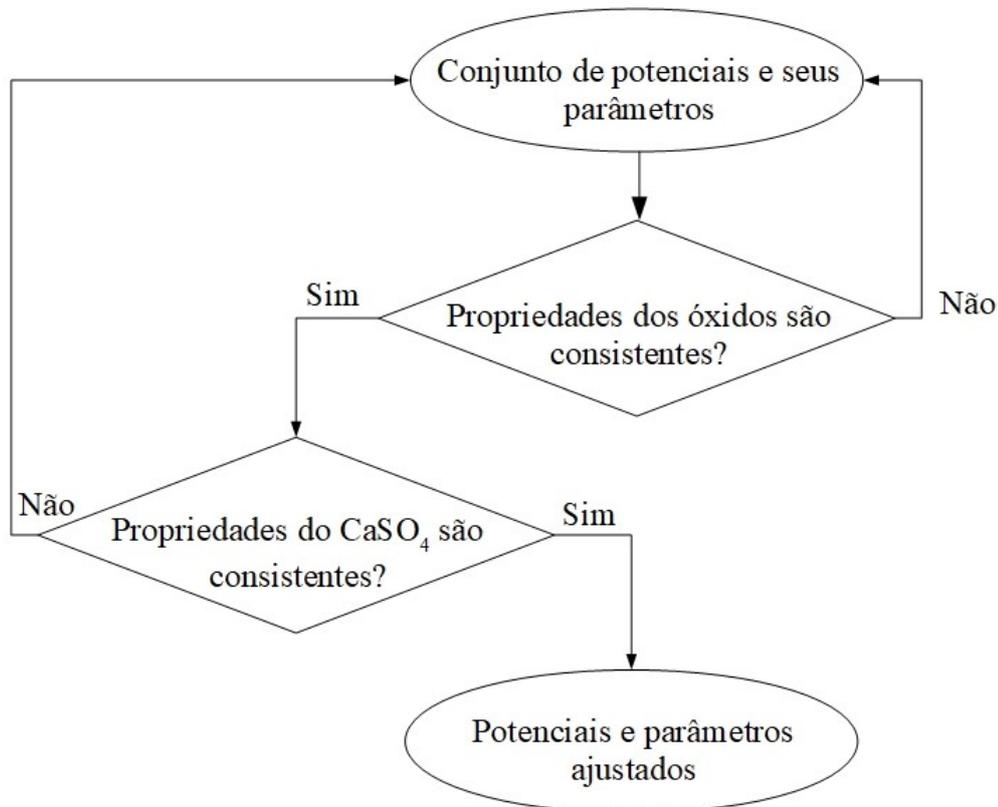
### Metodologia

### 3 Metodologia

A primeira etapa para a realização deste trabalho consistiu em simular o  $CaSO_4$ . O primeiro conjunto de potenciais de curto alcance do  $CaSO_4$  foi publicado por *Allan et al.* [67]. As cargas dos íons em sua estrutura simulada são +2 para o Ca, -0,84 para O e 1,36 para o S. Como se faz necessário simular os óxidos precursores ( $CaO$  e  $SO_3$ ) e o íon dopante em óxido ( $Eu_2O_3$ ) com o mesmo conjunto de potenciais que simula o  $CaSO_4$ , os valores das cargas devem ser iguais às suas valências.

Utilizamos a técnica do ajuste empírico para obter esse novo conjunto. Essa técnica consiste em ajustar os parâmetros de cada um dos potenciais até que as propriedades do material simulado possuam consistência com as propriedades do material obtidos experimentalmente. O fluxograma da Figura 12 ilustra o passo a passo da técnica do ajuste empírico.

Figura 12: Fluxograma ilustrando os passos para o ajuste empírico dos potenciais



Utilizou-se os parâmetros de rede e as coordenadas fracionárias dos íons do  $CaSO_4$  produzidos por *Kirfel e Will* [68], pois seu cristal exibe o mesmo grupo espacial (Amm) dos cristais produzidos por Danilo Junot. Além disso seu cristal mostrou valores mais exatos

nas simulações quando comparado com o material de outros autores. Os parâmetros do  $CaO$  foram retirados da estrutura de *Verbraeken et al.* [69], do  $SO_3$  são apresentados no trabalho de *McDonald e Cruickshank* [70] e para o  $Eu_2O_3$  usou-se a estrutura de *Kohlmann et al.* [71].

Em seguida, realizou-se o estudo sobre a energia de formação de defeitos e a partir disso definimos cinco possíveis sítios locais do  $Eu^{3+}$  no  $CaSO_4$ . Quatro desses sítios foram estudados através de estruturas simuladas no GULP. Dentre esses quatro sítios, um foi simulado através do conjunto de parâmetros descrito no trabalho de *Allan et al.* [67]. Com o intuito de evitar repetições excessivas, toda e qualquer simulação apresentada utilizando seu conjunto constará um índice sobrescrito de nome *Allan*.

O próximo passo foi analisar o espectro de emissão das amostras produzidas e cedidas por Danilo Junot. Desta forma, determinamos o possível grupo de simetria para ser utilizado nas previsões dos parâmetros de campo cristalino a partir do MENN.

Com auxílio do *Mercury<sup>TM</sup>* definiu-se o eixo com mais operações de simetria no sítio e, assim, identificou-se as posições espaciais dos primeiros vizinhos de cada um dos cinco sítios. Em seguida, através do *MathCad<sup>TM</sup>*, foram realizadas as previsões dos  $B_q^2$  regrados pelo SOM e com auxílio do MENN. Utilizou-se as três expressões da equação 2.20 para prever os níveis desdobrados do  ${}^7F_1$  e a expressão 2.23 para prever seu desdobramento total.

O último passo consistiu no estudo sobre a simetria local do  $CaSO_4 : Eu^{3+}$ . Fez-se necessário realizar novas medidas de fluorescência para identificar a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  e, assim, discutir o grupo de simetria determinado experimentalmente com o utilizado para as previsões do MENN.

## Capítulo 4

### Resultados e discussões

## 4 Resultados e discussões

### 4.1 Estruturas simuladas no GULP

#### 4.1.1 Obtenção dos potenciais de curto alcance

*Allan et al.* [67] utilizam os potenciais de Buckingham (expressão 4.1), Morse (expressão 4.2) e o potencial angular de três corpos (expressão 4.3) para simular o  $CaSO_4$ . Esses são exibidos na Tabela 4.

Tabela 4: Potencial desenvolvido por *Allan et al.* [67] para simular o  $CaSO_4$

Cargas ( $e$ )	$Ca = 2,00;$ $S = 1,36;$ $O = -0,84$		
Potencial Buckingham	$A(eV)$	$\rho(\text{Å})$	$C(eV \cdot \text{Å}^6)$
$Ca - O$ (cutoff $0 \text{ Å} - 15 \text{ Å}$ )	1651,35	0,2931	0
$O - O$ (cutoff $0 \text{ Å} - 20 \text{ Å}$ )	103585,02	0,20	25,98
Potencial Morse (cutoff $0 \text{ Å} - 1,8 \text{ Å}$ )	$D (eV)$	$a (\text{Å}^{-2})$	$r_0 (\text{Å})$
$S - O$	5	1,2	1,505
Potencial Três Corpos (cutoff $1,8 \text{ Å} - 3,2 \text{ Å}$ )	$k (eV \cdot \text{Å}^{-2})$	$\theta_0 (^\circ)$	
$O - S - O$	15,00	109,47	

Fonte: *Allan et al.* [67]

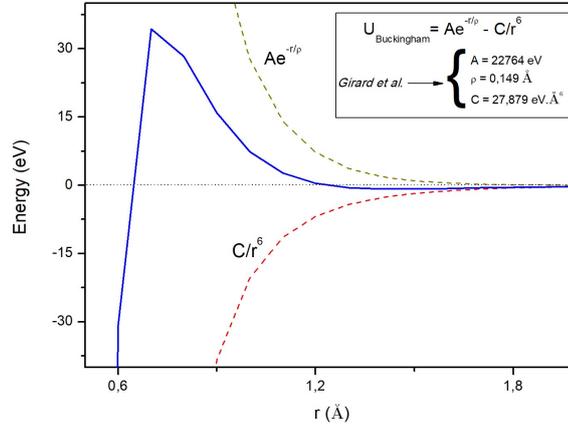
O potencial de Buckingham frequentemente utilizado para interações predominantemente iônicas, onde  $A(eV)$ ,  $\rho(\text{Å})$  e  $C(eV \cdot \text{Å}^6)$  são os parâmetros a serem ajustados. Esse potencial é uma adaptação do potencial de Lennard-Jones para simular sólidos iônicos. O primeiro termo do potencial é referente às repulsões ocasionadas pela sobreposição das funções de onda e descritas pelo princípio de exclusão de Pauli. O segundo termo descreve as interações de Van der Walls por conta dos dipolos induzidos devido à proximidade dos íons [55, 66]. A Figura 13 mostra a forma do potencial de Buckingham para a interação O-O utilizando os parâmetros descritos por *Girard et al.* [72].

$$U_{buck} = Ae^{-\frac{r}{\rho}} - \frac{C}{r^6} \quad (4.1)$$

$$U_{morse} = D \left(1 - e^{(-a(r-r_0))}\right)^2 \quad (4.2)$$

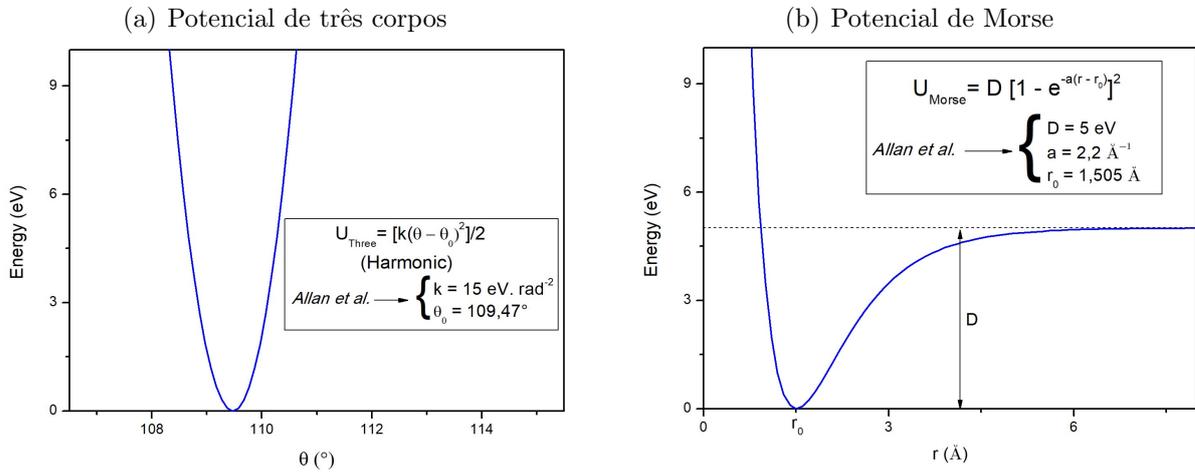
$$U_{three} = \frac{1}{2}k_2(\theta - \theta_0)^2 \quad (4.3)$$

Figura 13: Potencial de Buckingham



O potencial de Morse e o potencial de três corpos estão sendo utilizados para descrever a contribuição covalente das interações do sólido [55, 66]. São potenciais do tipo anarmônico e harmônico, respectivamente. A Figura 14 mostra a forma do potencial de Morse e de três corpos utilizando os parâmetros de *Allan et al.* [67].

Figura 14: Potenciais de três corpos (harmônico) e de Morse (anarmônico)

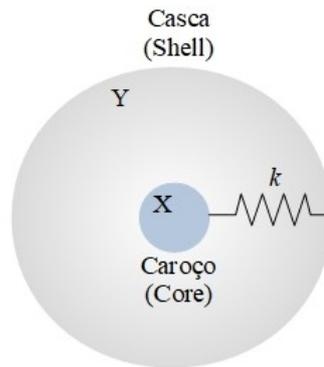


Os termos ajustáveis do potencial de Morse são a profundidade do poço de potencial  $D$  (eV), o parâmetro  $a$  ( $\text{\AA}^{-2}$ ) que controla a largura do poço e a posição de equilíbrio da ligação  $r_0$  ( $\text{\AA}$ ). No caso do potencial de três corpos, os termos ajustáveis são a constante de oscilação  $k$  ( $eV \cdot rad^{-2}$ ) e o ângulo de equilíbrio  $\theta_0$  ( $^\circ$ ).

Partindo desses parâmetros e utilizando a técnica do ajuste empírico foi verificado que o potencial de três corpos influenciava muito pouco as propriedades do material. Trocou-

se, então, esse potencial pelo potencial que descreve a polarizabilidade iônica. O modelo que melhor descreve esse fenômeno foi desenvolvido por *Dick e Overhauser* [73], o *shell model*, baseado em um sistema massa mola entre a casca e o caroço do íon, ilustrado na Figura 15. Desta forma, a aproximação do íon rígido não é mais válida.

Figura 15: Polarizabilidade iônica descrita pelo potencial elástico entre a casca e o caroço



A carga do íon é agora a soma da carga do caroço ( $X$ ) com a carga da casca ( $Y$ ). As interações agora serão casca-casca ou casca-caroço, como ilustra a Figura 16 para o caso do  $CaO$  simulado com os potenciais parametrizados por *Bush* [74]. Deve-se diferenciar as posições fracionárias da casca e do caroço, mesmo que tenham as mesmas coordenadas, de cada íon que será caracterizado pelo *shell model*.

Figura 16: Modelo de *input* que simula o  $CaO$  utilizando o *shell model* no  $Ca^{2+}$  e no  $O^{2-}$

```

comp optimise properties compare phon
cell
4.8171 4.8171 4.8171 90.000 90.000 90.000
fractional 8
Ca core 0.00000 0.00000 0.00000
Ca shel 0.00000 0.00000 0.00000
O core 0.50000 0.50000 0.50000
O shel 0.50000 0.50000 0.50000
space
225
species
Ca core 0.719
Ca shel 1.281
O core 0.513
O shel -2.513
buck
Ca shel 0 shel 2272.741 0.2986 0.00 0.0 10.0
O shel 0 shel 25.410 0.6937 32.32 0.0 12.0
spring
O core 0 shel 20.53
Ca core Ca shel 34.05
    
```

O modelo trata a polarizabilidade  $\alpha$  através da razão entre o valor quadrático da

carga da casca e a constante elástica da mola  $k$  ( $eV.\text{\AA}^{-2}$ ), esses são os dois parâmetros ajustáveis.

Como estamos tratando de um sistema massa-mola o potencial da polarizabilidade iônica é a energia potencial elástica.

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} ; U_{spring} = \frac{1}{2}kr^2 \quad (4.4)$$

*Girard et al.* [72] descreve os parâmetros para simular o  $GaPO_4$  empregando o potencial da polarizabilidade iônica no oxigênio. Utilizamos seu trabalho como ponto de partida para o ajuste do shell model e das cargas do oxigênio. Seu trabalho também nos auxiliou no ajuste dos potenciais de Buckingham para o O-O e Ca-O. Utilizou-se os parâmetros descritos no trabalho de *Minervini et al.* [75] para a interação Eu-O sem a necessidade de ajustes.

A Tabela 5 apresenta o novo conjunto de potenciais. Os tópicos seguintes irão comparar as propriedades simuladas com as propriedades experimentais, comparando também os resultados computacionais entre os conjuntos de parâmetros proposto neste trabalho e o publicado por *Allan et al.* [67].

Tabela 5: Potencial utilizado para simular o  $Eu_2O_3$  e os Potenciais desenvolvidos neste trabalho para simular o  $CaSO_4$ ,  $CaO$  e  $SO_3$

Cargas ( $e$ )	$Ca_{core} = 2;$ $S_{core} = 6;$ $Eu_{core} = 3;$ $O_{core} = 1,36902;$ $O_{shell} = -3,36902$		
Potencial Buckingham (cutoff $0 \text{\AA} - 12 \text{\AA}$ )	$A(eV)$	$\rho(\text{\AA})$	$C(eV.\text{\AA}^6)$
$Ca_{core} - O_{shell}$	2751,35	0,2931	0
$Eu_{core} - O_{shell}^{[73]}$	1925,71	0,3403	20,59
$O_{shell} - O_{shell}$	7694	0,266	27,987
Potencial Morse (cutoff $0 \text{\AA} - 1,8 \text{\AA}$ )	$D(eV)$	$a(\text{\AA}^{-2})$	$r_0(\text{\AA})$
$S_{core} - O_{shell}$	5	2,2	1,557
Potencial Shell-model	$k(eV.\text{\AA}^{-2})$		
$O_{core} - O_{shell}$	157,96		

#### 4.1.2 $CaSO_4$ e óxidos

A Tabela 6 exhibe os valores obtidos dos parâmetros de rede e dos coeficientes da matriz de elasticidade para o  $CaSO_4$ , comparando-os com os valores do  $CaSO_4^{Allan}$  e com os

valores experimentais. O erro relativo está apresentado entre parênteses ao lado do valor simulado.

Tabela 6: Simulação dos parâmetros de rede e dos coeficientes da matriz de elasticidade do  $CaSO_4^{Allan}$  e do  $CaSO_4$  comparando-os com o que há na literatura

Parâmetros de rede (Å)	a	b	c	Volume (Å <sup>3</sup> )					
<i>Experimental</i> <sup>[68]</sup>	7,006	6,998	6,245	306,18					
$CaSO_4^{Allan}$	7,121 (1,64%)	7,016 (0,26%)	6,393 (2,38%)	319,42 (4,32%)					
$CaSO_4$	7,035 (0,42%)	6,976 (0,31%)	6,549 (4,86%)	321,41 (4,97%)					
Coefficientes da matriz de elasticidade (10 <sup>10</sup> Pa)	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$
<i>Experimental</i> <sup>[76]</sup>	11,30	9,38	18,60	0,92	3,28	2,66	1,52	1,64	3,18
$CaSO_4^{Allan}$	15,15	11,86	17,68	4,18	1,39	3,64	4,05	0,49	2,67
$CaSO_4$	13,43	13,08	15,48	3,52	1,65	3,61	4,05	1,86	3,84

O erro abaixo de 5% dos valores simulados para os parâmetros de rede valida o uso do novo conjunto de parâmetros. A semelhança dos valores simulados dos coeficientes da matriz de elasticidade com os valores experimentais e os valores presentes no  $CaSO_4^{Allan}$  também valida o uso do novo conjunto.

Utilizando os potenciais deste trabalho nos óxidos determinamos seus parâmetros de rede com erro abaixo de 5% (Tabela 7). A comparação com os parâmetros de rede é suficiente para validar o uso do novo conjunto nos óxidos.

Tabela 7: Simulação dos parâmetros de rede dos óxidos presentes nas reações de estado sólido para o estudo da formação de defeito

Parâmetros de rede (Å)	a	b	c	Volume (Å <sup>3</sup> )
<i>Experimental</i> <sup>[69]</sup>	4,817	4,817	4,817	111,78
$CaO$	4,740 (1,60%)	4,740 (1,60%)	4,740 (1,60%)	106,51 (4,71%)
<i>Experimental</i> <sup>[70]</sup>	10,820	12,384	5,191	695,57
$SO_3$	10,537 (2,61%)	12,108 (2,23%)	5,179 (0,23%)	660,82 (4,99%)
<i>Experimental</i> <sup>[71]</sup>	10,866	10,866	10,866	1282,95
$Eu_2O_3$	10,970 (0,96%)	10,970 (0,96%)	10,970 (0,96%)	1320,06 (2,89%)

Simulado o sulfato de cálcio e todos os óxidos necessários a próxima etapa é simular a dopagem com o  $Eu^{3+}$  no sulfato de cálcio. Como já discutido, faz-se necessário a análise da formação de defeito mais provável.

## 4.2 Energia de formação de defeito

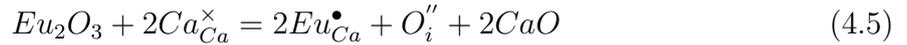
O  $CaSO_4$  é formado por dois cátions e um ânion, um cátion metálico ( $Ca^{2+}$ ) e um cátion não-metal ( $S^{6+}$ ). É intuitivo propor que a inserção do  $Eu^{3+}$  virá por meio da

substituição de um sítio de  $Ca^{2+}$ , pois o cálcio é metal como o európio, seus raios iônicos apresentam magnitudes semelhantes e a valência dos dois íons são próximas. Para verificarmos essa hipótese estudou-se a energia de formação de defeito ao inserir o  $Eu^{3+}$  em ambos os sítios.

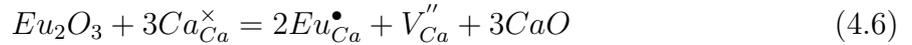
#### 4.2.1 Dopagem com o $Eu^{3+}$ no sítio de $Ca^{2+}$

Houve quatro tipos de mecanismos de compensação de carga para a incorporação do  $Eu^{3+}$  no sítio de  $Ca^{2+}$ . A dopagem é descrita através das reações abaixo.

(a) Compensação por oxigênio intersticial: substituição de dois  $Eu^{3+}$  nos sítios de  $Ca^{2+}$  compensados por um oxigênio no interstício da rede.



(b) Compensação por vacância de cálcio: substituição de dois  $Eu^{3+}$  nos sítios de  $Ca^{2+}$  compensados por uma vacância de cálcio.



(c) Compensação por vacância de enxofre: substituição de seis  $Eu^{3+}$  nos sítios de  $Ca^{2+}$  compensados por uma vacância de enxofre.



(d) Compensação por anti-sítio de enxofre: substituição de quatro  $Eu^{3+}$  nos sítios de  $Ca^{2+}$  compensados através da substituição de um cálcio no sítio de enxofre.



Os defeitos intersticiais e os defeitos ligados possuem mais de uma configuração. A Figura 17 ilustra as posições dos interstícios escolhidos para os cálculos e a nomenclatura de cada elemento para esclarecer quais configurações foram tratadas. Os defeitos ligados por meio de interstícios foram centrados no próprio interstício, no caso de vacâncias os defeitos foram centrados de forma conveniente. A Tabela 8 apresenta as posições fracionárias desses defeitos.

A Tabela 9 apresenta os valores das energias de formação dos defeitos não-ligados e a

Figura 17: Possíveis posições de interstícios

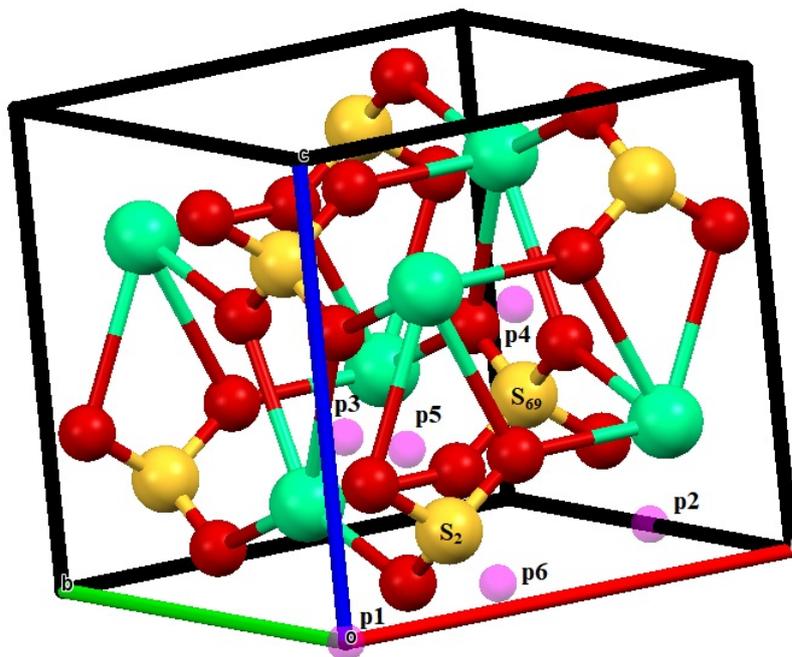


Tabela 8: Posições fracionárias dos interstícios e vacâncias ligadas.

Interstícios	a	b	c	
$p1$	0,000	0,000	0,000	
$p2$	1,000	0,500	0,000	
$p3$	0,500	0,750	0,250	
$p4$	0,750	0,500	0,500	
$p5$	0,277	0,167	0,330	
$p6$	0,500	0,250	0,000	
Vacâncias ligadas	a	b	c	Centro
$p7$	0,250	0,000	0,685	$S(2)$
$p8$	0,750	1,000	0,315	$S(69)$
$p9$	0,250	1,000	0,685	$p3$
$p10$	0,750	0,000	0,315	$p5$

Tabela 10 exhibe os resultados das energias de formação para os defeitos ligados, ambos em  $eV$ . Observou-se que não havia necessidade de simular o efeito dos defeitos ligados para as reações 4.7 e 4.8, pois a energia de formação dos defeitos não-ligados presentes nessas reações apresentaram valores elevados. O mesmo argumento é utilizado para o uso dos parâmetros de *Allan et al.* [67], além disso seu conjunto só pode ser utilizado na reação 4.6, pois a carga do cálcio é a única simulada com o mesmo valor de sua valência.

Tabela 9: Energia de formação dos defeitos não-ligados para a substituição do  $Eu^{3+}$  em sítios de  $Ca^{2+}$

Substitucionais	$Eu_{Ca}^{\bullet}$	$Eu_{Ca}^{\bullet Allan}$	$Ca_S'''$			
$E_{form.}$ (eV)	-16,74	-12,69	322,00			
Vacâncias	$V_{Ca}''$	$V_{Ca}'' Allan$	$V_S''''$			
$E_{form.}$ (eV)	23,37	23,73	346,04			
Interstícios	$O_i''$					
configuração	$p1$	$p2$	$p3$	$p4$	$p5$	$p6$
$E_{form.}$ (eV)	*	-8,35	-10,98	-2,34	*	-13,44

\* Não convergiu

Tabela 10: Energia de formação dos defeitos ligados para a substituição do  $Eu^{3+}$  em sítios de  $Ca^{2+}$

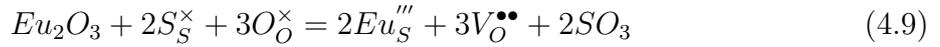
Interstícios	$2Eu_{Ca}^{\bullet} + O_i''$				
configuração	$p2$	$p3$	$p4$	$p6$	
$E_{form.}$ (eV)	-49,13	-51,49	*	-51,51	
Vacâncias	$2Eu_{Ca}^{\bullet} + V_{Ca}''$				
configuração	$p7$	$p8$	$p9$	$p10$	
$E_{form.}$ (eV)	-12,08	-12,20	-12,56	-12,40	

\* Não convergiu

#### 4.2.2 Dopagem com o $Eu^{3+}$ no sítio de $S^{6+}$

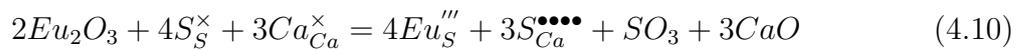
Utilizou-se os quatro mecanismos de compensação de carga para a substituição de  $Eu^{3+}$  no sítio de  $Ca^{2+}$  de forma análoga à substituição no sítio de  $S^{6+}$ .

(e) Compensação por vacância de oxigênio: substituição de dois  $Eu^{3+}$  nos sítios de  $S^{6+}$  compensados por três vacâncias de oxigênio.

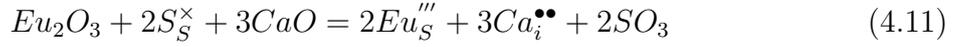


Como a estrutura de *Kirfel e Will* [68] possui dois oxigênios não equivalentes deve-se calcular a energia para a formação das vacâncias de O(1) e de O(2) separadamente.

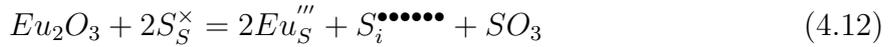
(f) Compensação por anti-sítio de enxofre: substituição de quatro  $Eu^{3+}$  nos sítios de  $S^{6+}$  compensados através de três substituições enxofres nos sítios de cálcio.



(g) Compensação por cálcio intersticial: substituição de dois  $Eu^{3+}$  nos sítios de  $S^{6+}$  compensados por três cálcios intersticiais.



(h) Compensação por enxofre intersticial: substituição de dois  $Eu^{3+}$  nos sítios de  $S^{6+}$  compensados por um enxofre intersticial.



A Tabela 11 exibe os valores das energias de formação para os defeitos não ligados das reações acima. Essas energias apresentaram valores elevados e não foi possível simular boa parte dos defeitos, por isso não houve necessidade do cálculo dos defeitos ligados. Isso já é um indício da baixa probabilidade de dopagem com o  $Eu^{3+}$  em sítios de  $S^{6+}$ . Confirma-se tal análise após o cálculo das energias de solução.

Tabela 11: Energia de formação dos defeitos não-ligados para a substituição do  $Eu^{3+}$  em sítios de  $S^{6+}$

Substitucionais	$Eu_S'''$	$S_{Ca}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$				
$E_{form.}$ (eV)	297,66	★				
Vacâncias	$V_{O(1)}^{\bullet\bullet}$	$V_{O(2)}^{\bullet\bullet}$				
$E_{form.}$ (eV)	★	17,42				
Interstício	$Ca_i^{\bullet\bullet}$					
configuração	p1	p2	p3	p4	p5	p6
$E_{form.}$ (eV)	-9,16	-10,98	-12,73	-8,17	-12,61	-12,61
Interstício	$S_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet}$					
configuração	p1	p2	p3	p4	p5	p6
$E_{form.}$ (eV)	★	★	★	★	★	★

★ Não convergiu

### 4.2.3 Energia de solução

As expressões 4.13 a 4.20 exibem as energias de solução para todas as reações consideradas nos tópicos anteriores. Em seguida, a Tabela 12 e 13 exibem os valores das energias de solução.

(a)  $Eu_{Ca}^\bullet$ ; Compensação por oxigênio intersticial.

$$\begin{aligned} E_{Sol.} &= 2E_{form.}(Eu_{Ca}^\bullet) + E_{form.}(O_i'') + 2E_{rede}(CaO) - E_{rede}(Eu_2O_3) \\ E_{Sol.}^{Lig.} &= E_{form.}(2Eu_{Ca}^\bullet + O_i'') + 2E_{rede}(CaO) - E_{rede}(Eu_2O_3) \end{aligned} \quad (4.13)$$

(b)  $Eu_{Ca}^\bullet$ ; Compensação por vacância de cálcio.

$$\begin{aligned} E_{Sol.} &= 2E_{form.}(Eu_{Ca}^\bullet) + E_{form.}(V_{Ca}''') + 3E_{rede}(CaO) - E_{rede}(Eu_2O_3) \\ E_{Sol.}^{Lig.} &= E_{form.}(2Eu_{Ca}^\bullet + V_{Ca}''') + 2E_{rede}(CaO) - E_{rede}(Eu_2O_3) \end{aligned} \quad (4.14)$$

A energia de solução utilizando os potenciais deste trabalho estará denominada como *configuração I* na Tabela 12, enquanto que o cálculo devido à utilização do  $Eu_{Ca}^\bullet^{Allan}$  com a  $V_{Ca}''^{Allan}$  estará denominada como *configuração II* e sinalizado na cor laranja.

(c)  $Eu_{Ca}^\bullet$ ; Compensação por vacância de enxofre.

$$E_{Sol.} = 6E_{form.}(Eu_{Ca}^\bullet) + E_{form.}(V_S''''') + 6E_{rede}(CaO) + E_{rede}(SO_3) - 3E_{rede}(Eu_2O_3) \quad (4.15)$$

(d)  $Eu_{Ca}^\bullet$ ; Compensação por anti-sítio de enxofre.

$$E_{Sol.} = 4E_{form.}(Eu_{Ca}^\bullet) + E_{form.}(Ca_S''''') + 3E_{rede}(CaO) + E_{rede}(SO_3) - 2E_{rede}(Eu_2O_3) \quad (4.16)$$

(e)  $Eu_S'''$ ; Compensação por vacância de oxigênio.

$$E_{Sol.} = 2E_{form.}(Eu_S''') + 3E_{form.}(V_O''') + 2E_{rede}(SO_3) - E_{rede}(Eu_2O_3) \quad (4.17)$$

(f)  $Eu_S'''$ ; Compensação por anti-sítio de enxofre.

$$E_{Sol.} = 4E_{form.}(Eu_S''') + 3E_{form.}(S_{Ca}''''') + E_{rede}(SO_3) + 3E_{rede}(CaO) - 2E_{rede}(Eu_2O_3) \quad (4.18)$$

(g)  $Eu_S'''$ ; Compensação por cálcio intersticial.

$$E_{Sol.} = 2E_{form.}(Eu_S''') + 3E_{form.}(Ca_i''') + 2E_{rede}(SO_3) - E_{rede}(Eu_2O_3) - 3E_{rede}(CaO) \quad (4.19)$$

(h)  $Eu_S'''$ ; Compensação por enxofre intersticial.

$$E_{Sol.} = 2E_{form.}(Eu_S''') + E_{form.}(S_i''''') + E_{rede}(SO_3) - E_{rede}(Eu_2O_3) \quad (4.20)$$

De acordo com os resultados, não há possibilidade do  $Eu^{3+}$  substituir o  $S^{6+}$ , isso corrobora a hipótese abordada no início da seção. Dentre as reações que o  $Eu^{3+}$  substitui o  $Ca^{2+}$  os defeitos mais espontâneos são os que estão destacados em verde na Tabela 12. Note que a energia necessária para formar o  $Eu_{Ca}^\bullet^{Allan}$  é quase o dobro da energia de formação do  $Eu_{Ca}^\bullet$  deste trabalho.

Tabela 12: Energia de solução para as reações  $Eu_{Ca}^{\bullet}$ 

Reação	$2Eu_{Ca}^{\bullet} + O_i''$					
configuração	p1	p2	p3	p4	p5	p6
$E_{Sol.}$ (eV)	*	15,32	12,68	21,32	*	10,22
$E_{Sol.}^{Lig.}$ (eV)		8,01	<b>5,65</b>	*		<b>5,63</b>
Reação	$2Eu_{Ca}^{\bullet} + V_{Ca}''$					
configuração	I	II	p7	p8	p9	p10
$E_{Sol.}$ (eV)	<b>9,68</b>	<b>18,14</b>				
$E_{Sol.}^{Lig.}$ (eV)			7,71	7,59	<b>7,23</b>	<b>7,39</b>
Reação	$6Eu_{Ca}^{\bullet} + V_S''''$			$4Eu_{Ca}^{\bullet} + Ca_S''''$		
$E_{Sol.}$ (eV)	48,77			38,42		

\* Não convergiu

 Tabela 13: Energia de solução para as reações  $Eu_S'''$ 

Reação	$2Eu_S''' + 3V_O^{\bullet\bullet}$		$4Eu_S''' + 3S_{Ca}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$			
configuração	$V_{O(1)}$	$V_{O(2)}$				
$E_{Sol.}$ (eV)	42,93	*			*	
Reação	$2Eu_S''' + 3Ca_i^{\bullet\bullet}$					
configuração	p1	p2	p3	p4	p5	p6
$E_{Sol.}$ (eV)	75,27	69,78	64,56	78,23	64,91	64,91
Reação	$2Eu_S''' + S_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet}$					
configuração	p1	p2	p3	p4	p5	p6
$E_{Sol.}$ (eV)	*	*	*	*	*	*

\* Não convergiu

### 4.3 $CaSO_4 : Eu^{3+}$

Após discutida qual reação e qual mecanismo de compensação de carga é o mais provável em ser formado, Selecionou-se os prováveis sítios e seus primeiros vizinhos para as previsões dos parâmetros de campo cristalino e, por consequência, dos níveis de energia do  ${}^7F_1$ .

Um dos critérios para selecionar os sítios é comparar as distâncias  $Eu^{3+} - O^{2-}$  com as descritas no trabalho de *Shannon* [43]. Isso não será possível, pois todas as simulações apresentam valores que diferem bastante dos exibidos por *Shannon* [43]. Se desconsideramos essas interações “distantes” o íon central  $Eu^{3+}$  terá menos de seis ligantes. Porém, seis primeiros vizinhos é a configuração mínima para estabilizar o íon  $Eu^{3+}$ . Por exemplo, se tomarmos as distâncias  $Eu^{3+} - O^{2-}$  do trabalho de *Shannon* [43] como absolutas o sítio do  $Eu^{3+}$  inserido no  $CaSO_4^{Allan}$  terá somente dois primeiros vizinhos.

Para explicar tal distorção devemos relembrar que houve um aumento de mais de 4% no volume da célula unitária de ambos sulfatos simulados. Além disso, é razoável pensar

que a inserção de um íon  $3+$  em um ambiente  $2+$  irá causar distorções no sítio local e suas vizinhanças.

Analisando as simulações puras e dopadas do sulfato de cálcio notou-se que no  $CaSO_4^{Allan}$  as quatro interações  $Ca^{2+} - O^{2-}$  mais próximas aproximaram-se ainda mais e as quatro interações mais distantes afastaram-se ainda mais. A simulação utilizando os parâmetros obtidos neste trabalho aumentou todas as distâncias  $Ca^{2+} - O^{2-}$ . Entretanto, como exibe a Tabela 14, as distâncias  $Eu^{3+} - O^{2-}$  aumentam em até 6,83% quando há a dopagem com o íon  $Eu^{3+}$  no  $CaSO_4^{Allan}$ , enquanto que no caso onde dopar-se o  $Eu^{3+}$  no  $CaSO_4$  deste trabalho as distâncias  $Eu^{3+} - O^{2-}$  quase não variam em comparação com as distâncias  $Ca^{2+} - O^{2-}$ . O sinal negativo dos erros indica diminuição da distância comparada.

Tabela 14: Distâncias entre o IC e os seus oito PV nos  $CaSO_4$

PV	$CaSO_4^{[66]}$	$CaSO_4$	$CaSO_4^{Allan}$ (*)	$CaSO_4 : Eu^{3+}$	$CaSO_4 : Eu^{3+Allan}$ (**)
$O_8$	2,563	2,703 (5,46 %)	2,643 (3,12 %)	2,710 (0,26 %)	2,711 (2,51 %)
$O_7$	2,563	2,703 (5,46 %)	2,643 (3,12 %)	2,710 (0,26 %)	2,711 (2,51 %)
$O_6$	2,510	2,694 (7,33 %)	2,605 (3,78 %)	2,694 (0,00 %)	2,685 (2,98 %)
$O_5$	2,510	2,694 (7,33 %)	2,605 (3,78 %)	2,694 (0,00 %)	2,685 (2,98 %)
$O_4$	2,464	2,477 (0,53 %)	2,441 (-0,93 %)	2,437 (-1,64 %)	2,620 (6,83 %)
$O_3$	2,464	2,477 (0,53 %)	2,441 (-0,93 %)	2,437 (-1,64 %)	2,620 (6,83 %)
$O_2$	2,347	2,372 (1,07 %)	2,343 (-0,17 %)	2,358 (-0,59 %)	2,466 (4,99 %)
$O_1$	2,347	2,372 (1,07 %)	2,343 (-0,17 %)	2,358 (-0,59 %)	2,466 (4,99 %)

(\*) erros dessa coluna relacionam as estruturas simuladas pura com a experimental.

(\*\*) erros dessa coluna relacionam as estruturas dopadas com suas respectivas estruturas puras.

Há alguns trabalhos relatando que as distâncias  $Dy^{3+} - O^{2-}$  são menores do que as distâncias  $Ca^{2+} - O^{2-}$  quando dopado no  $CaSO_4$  [77, 78]. Esse efeito é justificado por conta do raio iônico do  $Dy^{3+}$  ser menor que o raio iônico do  $Ca^{2+}$ .

Tabela 15: Raios iônicos dos  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Ca^{2+}$  em relação ao número de coordenação

Íon	Número de coordenação	Raio iônico (Å)	Íon	Número de coordenação	Raio iônico (Å)
$Dy^{3+}$	VI	0,912	$Eu^{3+}$	VI	0,947
	VII	0,970		VII	1,010
	VIII	1,027		VIII	1,070
	IX	1,083		IX	1,120

Íon	Número de coordenação	Raio iônico (Å)
$Ca^{2+}$	VI	1,000
	VII	1,060
	VIII	1,120
	IX	1,180
	X	1,230
	XII	1,340

Fonte: Shannon [43]

Conforme mostra a Tabela 15,  $r_{Dy^{3+}} < r_{Eu^{3+}} < r_{Ca^{2+}}$ , e, portanto, as distâncias  $Eu^{3+} - O^{2-}$  é menor que as distâncias  $Ca^{2+} - O^{2-}$ , porém a variação não é tão acentuada como nos casos  $Dy^{3+} - O^{2-}$ . Isto é verificado na Tabela 14, indicando confiabilidade no uso dos potenciais deste trabalho.

Levando em consideração as distorções das simulações do  $CaSO_4$  e da dopagem com o  $Eu^{3+}$  no cristal selecionou-se quatro prováveis sítios com o menor grau de distorção possível e com oito oxigênios como primeiros vizinhos no intuito de tentar manter a configuração exibida pelo sítio de  $Ca^{2+}$  no  $CaSO_4$ .

Nos casos em que os mecanismos de compensação de carga são ligados ao defeito substitucional a distorção é naturalmente mais evidente, como mostra a Figura 18 para a simulação do oxigênio intersticial ligado na posição  $p3$ .

O espectro de emissão referente às transições do  $Eu^{3+}$  (Figura 19) disponibilizado por Danilo Junot exibe nenhum pico da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , três picos bem definidos da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , dois picos bem definidos da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e dois picos da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ . De acordo com *Tanner (2010)* [53] não há qualquer grupo pontual que corresponderá a essa configuração de picos, sugerindo que a simetria local do  $Eu^{3+}$  é distorcida.

Além do desdobramento total do nível espectrocópico  ${}^7F_1$  é importante notar que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  mais intensa que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Essas características são observadas em sítios locais que apresentam baixa simetria. Através da previsão dos parâmetros de campo cristalino pode-se constatar essa análise.

Figura 18: Distorção da rede devido à simulação de um oxigênio intersticial na posição  $p3$  ligado aos dois európios

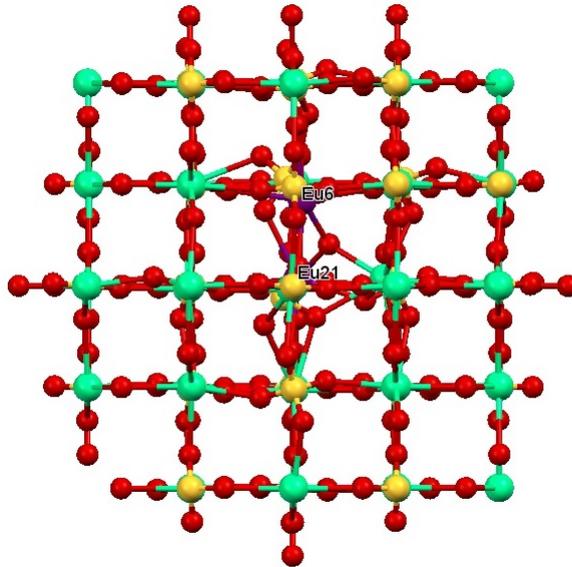
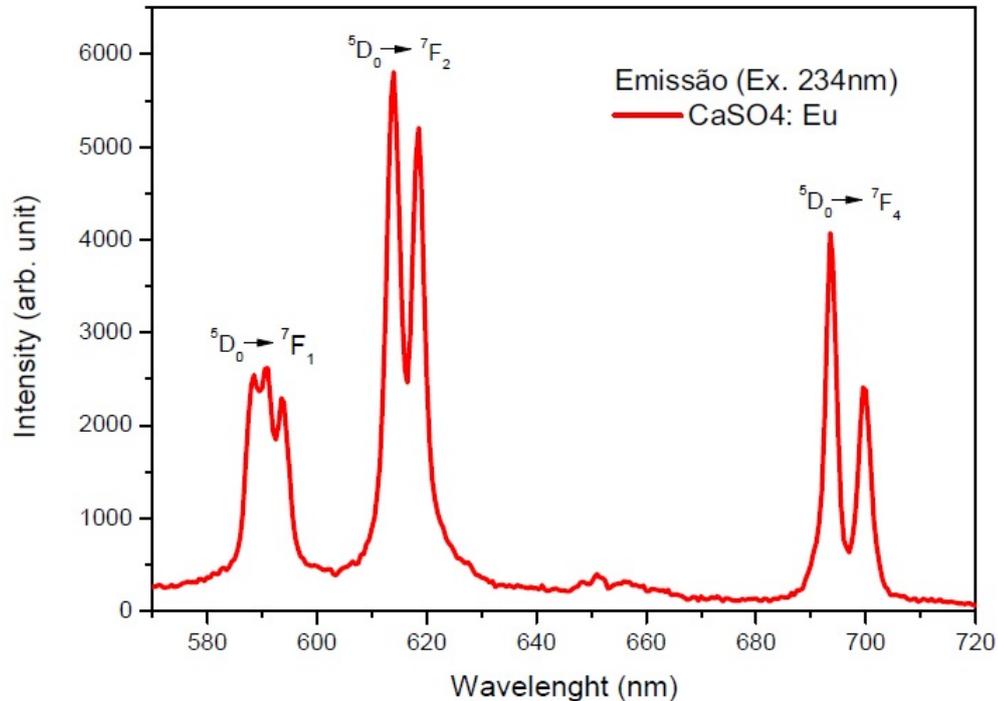


Figura 19: Espectro de emissão do  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  com 0,01% de  $Eu^{3+}$ 

Fonte: Junot, D. O. (2013) [31]

#### 4.4 Previsão dos níveis de energia do ${}^7F_1$

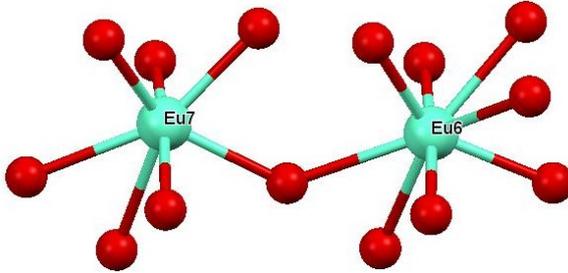
Os sítios foram classificados da seguinte forma: Sítio I -  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  não distorcido, ou seja, o  $Eu^{3+}$  é inserido em um sítio de  $Ca^{2+}$  no  $CaSO_4$  deste trabalho com ausência de qualquer distorção; Sítio II -  $CaSO_4 : Eu^{3+Allan}$  compensado por vacância de cálcio não-ligado; Sítio III -  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  compensado por vacância de cálcio não-ligado; Sítio IV -  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  compensando por vacância de cálcio ligado na configuração  $p10$ ; Sítio V -  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  compensado por oxigênio intersticial ligado na configuração  $p6$ . A numeração dos sítios está em ordem crescente de espontaneidade de formação.

De acordo com as reações 4.5 e 4.6 há dois sítios com o íon  $Eu^{3+}$  para as compensações de carga por vacância de cálcio e por oxigênio intersticial do tipo ligado. Como está ilustrado na Figura 20, os sítios IV e V são, respectivamente, referentes ao Eu6 e o Eu12.

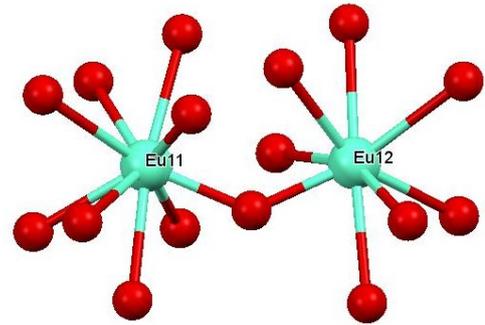
Os eixos de simetria são ilustrados através de centróides, os PV que estiverem representados pela mesma cor indicam que são equivalentes de acordo com o MENN e a unidade dos níveis de energia e do desdobramento total é  $cm^{-1}$ .

Figura 20: Sítios formados com compensação de defeitos ligados

(a) Vacância de  $Ca^{2+}$  ligado na posição  $p9$



(b)  $O^{2-}$  intersticial ligado na posição  $p5$

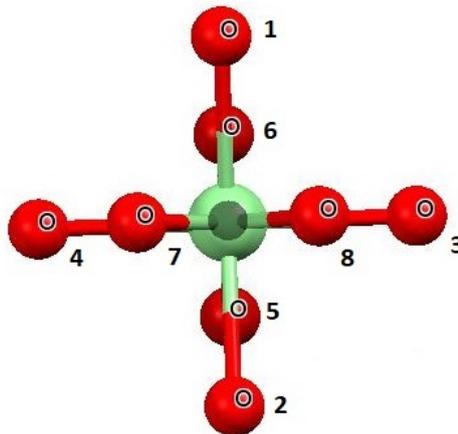


#### 4.4.1 Sítio I

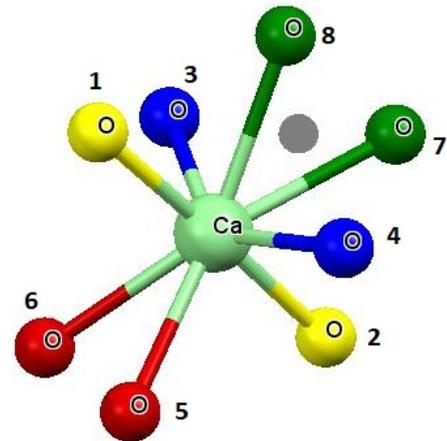
A Figura 21 ilustra o eixo de simetria e os primeiros vizinhos equivalentes de acordo com as considerações do MENN e com as operações de simetria do grupo espacial  $C_{2v}$ , um dos grupos pontuais possíveis baseado na análise do espectro da Figura 19 através das configurações de picos descrita por *Tanner*. Cada par de oxigênios equivalentes possuem um fator de carga  $g_j$  ( $j = 1, 2, 3$  e  $4$ ). Exibe-se as coordenadas espaciais na Tabela 16 e através delas em conjunto dos fatores de cargas chegou-se aos  $B_q^2$  e às previsões dos níveis de energia exibidos na Tabela 17.

Figura 21: Sítio I

(a) Eixo de simetria



(b) Oxigênios equivalentes



O parâmetro  $B_1^2$  mostrou-se nulo, comportamento este necessário para descartar grupos pontuais de extrema baixa simetria. A soma dos fatores de carga está dentro do intervalo previsto utilizando o BLIM ( $3,9791 \leq gEu \leq 4,5196$ ) e o erro das previsões é abaixo de 10%. Evidencia-se que o nível fundamental está acima do baricentro.

Tabela 16: Coordenadas espaciais dos PV e seus respectivos fatores de carga para o sítio I

PV	$g_j$	$R (\cdot 10^{-8} \text{ cm})$	$\theta (\cdot \frac{\pi}{180})$	$\phi (\cdot \frac{\pi}{180})$
$O_8$	$g_1 = 0,61$	2,703	25,03	0
$O_7$	$g_1 = 0,61$	2,703	25,03	-180
$O_6$	$g_2 = 0,59$	2,694	154,76	90
$O_5$	$g_2 = 0,59$	2,694	154,76	-90
$O_4$	$g_3 = 0,46$	2,477	70,93	90
$O_3$	$g_3 = 0,46$	2,477	70,93	-90
$O_2$	$g_4 = 0,42$	2,372	90,81	0
$O_1$	$g_4 = 0,42$	2,372	90,81	180

Tabela 17:  $B_q^2$  e níveis de energia previstos para o sítio I

	$g_{Eu}$	$ B_0^2 $	$ B_1^2 $	$ B_2^2 $	$E_{ 0\rangle}$	$E_{ +1\rangle}$	$E_{ -1\rangle}$	$\Delta E$
<i>Experimental</i> <sup>[77]</sup>					398	315	249	149
<i>Teórico</i>	4,16	431	0	87	405	317	240	152

#### 4.4.2 Sítio II

A Figura 22 ilustra o eixo de simetria e os primeiros vizinhos equivalentes de acordo com as considerações do MENN e com as operações de simetria do grupo espacial  $C_{2v}$ . Cada par de oxigênios equivalentes possuem um fator de carga  $g_j$ . Exibe-se as coordenadas espaciais estão na Tabela 18 e exibe-se os  $B_q^2$  e as previsões dos níveis de energia na Tabela 19.

Figura 22: Sítio II

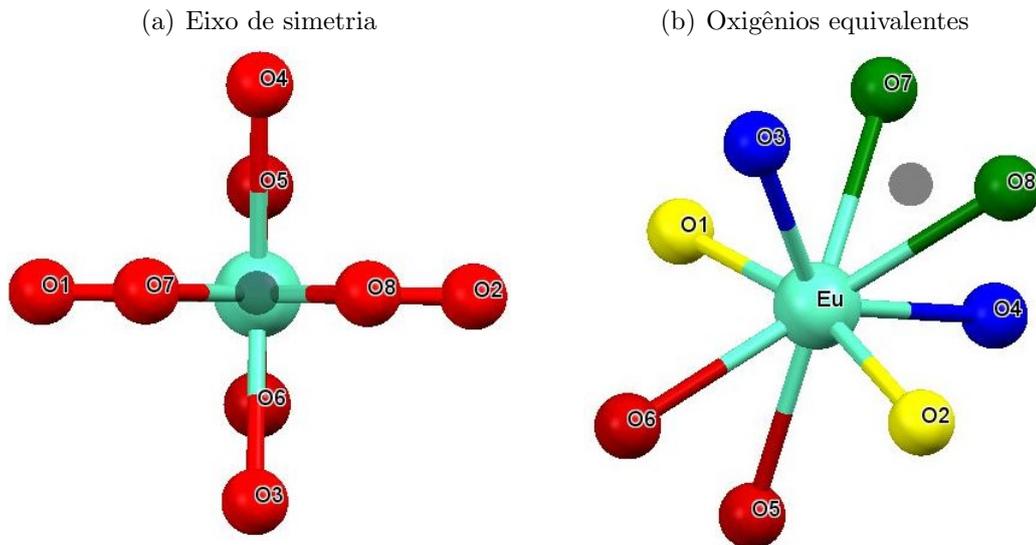


Tabela 18: Coordenadas espaciais dos PV e seus respectivos fatores de carga para o sítio II

PV	$g_j$	$R (\cdot 10^{-8} \text{ cm})$	$\theta (\cdot \frac{\pi}{180})$	$\phi (\cdot \frac{\pi}{180})$
$O_8$	$g_1 = 0,53$	2,711	27,61	180
$O_7$	$g_1 = 0,53$	2,711	27,61	0
$O_6$	$g_2 = 0,50$	2,685	152,37	-90
$O_5$	$g_2 = 0,50$	2,685	152,37	90
$O_4$	$g_3 = 0,46$	2,620	65,41	-90
$O_3$	$g_3 = 0,46$	2,620	65,41	90
$O_2$	$g_4 = 0,38$	2,466	97,15	180
$O_1$	$g_4 = 0,38$	2,466	97,15	0

Tabela 19:  $B_q^2$  e níveis de energia previstos para o sítio II

	$gEu$	$ B_0^2 $	$ B_1^2 $	$ B_2^2 $	$E_{ 0\rangle}$	$E_{ +1\rangle}$	$E_{ -1\rangle}$	$\Delta E$
<i>Experimental</i> <sup>[77]</sup>					398	315	249	149
<i>Teórico</i>	3,74	437	0	79	406	313	242	153

O parâmetro  $B_1^2$  mostrou-se nulo, descartando os grupos pontuais de extrema baixa simetria. A soma dos fatores de carga está dentro do intervalo previsto utilizando o BLIM ( $3,713 \leq gEu \leq 4,2063$ ) e o erro das previsões é abaixo de 10%. Evidencia-se que o nível fundamental está acima do baricentro.

#### 4.4.3 Sítio III

A Figura 23 ilustra o eixo de simetria e os primeiros vizinhos equivalentes de acordo com as considerações do MENN e com as operações de simetria do grupo espacial  $C_{2v}$ . Cada par de oxigênios equivalentes possuem um fator de carga  $g_j$ . Exibe-se as coordenadas espaciais estão na Tabela 20 e exibe-se os  $B_q^2$  e as previsões dos níveis de energia na Tabela 21.

Tabela 20: Coordenadas espaciais dos PV e seus respectivos fatores de carga para o sítio III

PV	$g_j$	$R (\cdot 10^{-8} \text{ cm})$	$\theta (\cdot \frac{\pi}{180})$	$\phi (\cdot \frac{\pi}{180})$
$O_8$	$g_1 = 0,57$	2,710	25,08	180
$O_7$	$g_1 = 0,57$	2,710	25,08	0
$O_6$	$g_2 = 0,55$	2,694	154,65	-90
$O_5$	$g_2 = 0,55$	2,694	154,65	90
$O_4$	$g_3 = 0,38$	2,437	70,98	90
$O_3$	$g_3 = 0,38$	2,437	70,98	-90
$O_2$	$g_4 = 0,37$	2,358	90,89	0
$O_1$	$g_4 = 0,37$	2,358	90,89	-180

Figura 23: Sítio III

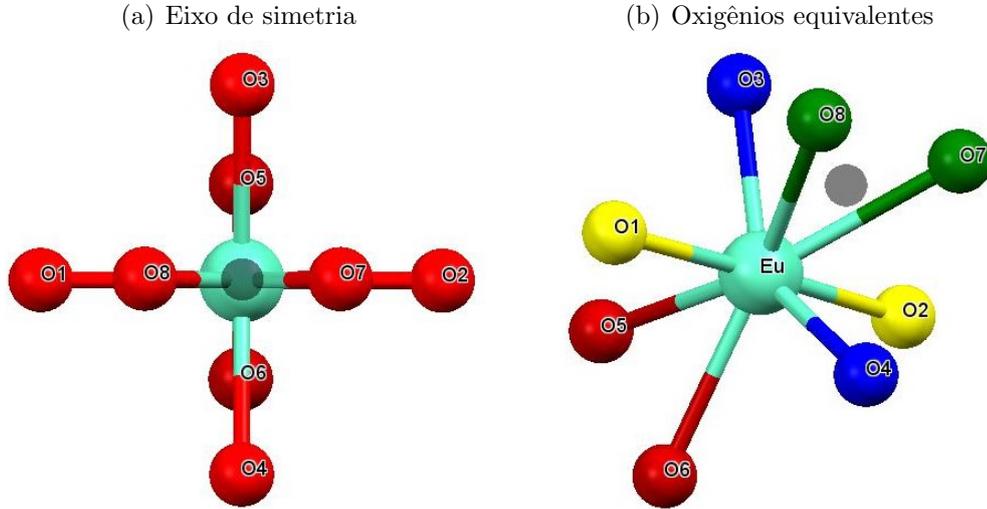


Tabela 21:  $B_q^2$  e níveis de energia previstos para o sítio III

	$g_{Eu}$	$ B_0^2 $	$ B_1^2 $	$ B_2^2 $	$E_{ 0\rangle}$	$E_{ +1\rangle}$	$E_{ -1\rangle}$	$\Delta E$
<i>Experimental</i> <sup>[77]</sup>					398	315	249	149
<i>Teórico</i>	3,74	426	0	88	404	318	239	150

O parâmetro  $B_1^2$  mostrou-se nulo, descartando os grupos pontuais de extrema baixa simetria. A soma dos fatores de carga está dentro do intervalo previsto utilizando o BLIM ( $3,71 \leq g_{Eu} \leq 4,4882$ ) e o erro das previsões é abaixo de 10%. Evidencia-se que o nível fundamental está acima do baricentro.

#### 4.4.4 Sítio IV

A Figura 24 ilustra o eixo de simetria e os primeiros vizinhos equivalentes de acordo com as considerações do MENN e com as operações de simetria do grupo espacial  $C_{2v}$ . Cada par de oxigênios equivalentes possuem um fator de carga  $g_j$ . Exibe-se as coordenadas espaciais estão na Tabela 22 e exibe-se os  $B_q^2$  e as previsões dos níveis de energia na Tabela 23.

O parâmetro  $B_1^2$  não é mais nulo devido à aparição de distorções no sítio local. Analisando a magnitude do  $B_1^2$  percebe-se que equivale a 7% da magnitude do  $B_0^2$ . Pode-se considerar o parâmetro  $B_1^2$  desprezível, pois não atua de forma relevante para o cálculo do parâmetro de intensidade, descartando os grupos pontuais de extrema baixa simetria. A soma dos fatores de carga está dentro do intervalo previsto utilizando o BLIM ( $3,59 \leq g_{Eu} \leq 4,6811$ ) e o erro das previsões é abaixo de 10%. Evidencia-se que o nível fundamental está acima do baricentro.

Figura 24: Sítio IV

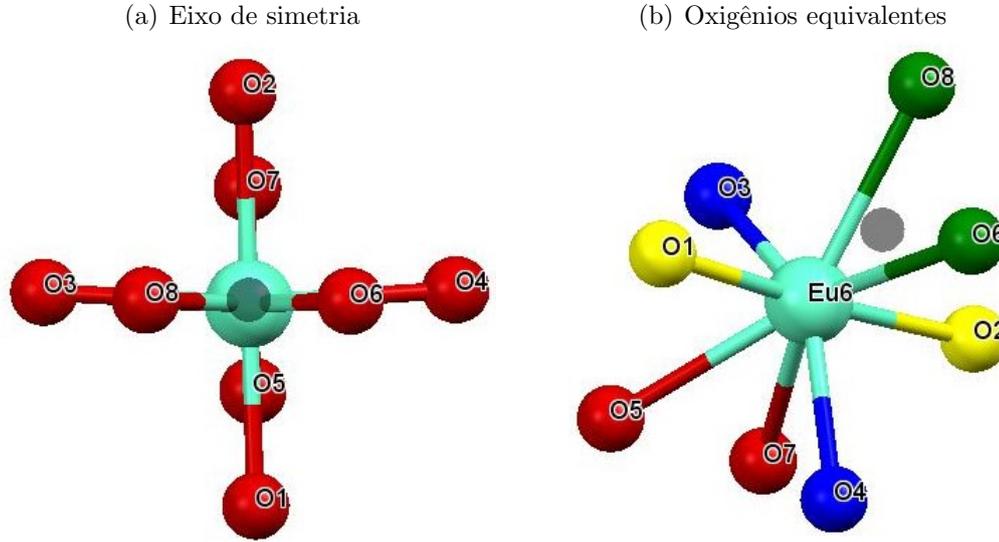


Tabela 22: Coordenadas espaciais dos PV e seus respectivos fatores de carga para o sítio IV

PV	$g_j$	$R (\cdot 10^{-8} \text{ cm})$	$\theta (\cdot \frac{\pi}{180})$	$\phi (\cdot \frac{\pi}{180})$
$O_8$	$g_1 = 0,59$	2,789	24,43	-89,67
$O_7$	$g_2 = 0,57$	2,750	149,65	178,88
$O_6$	$g_1 = 0,59$	2,696	25,10	85,42
$O_5$	$g_2 = 0,57$	2,653	160,03	0,70
$O_4$	$g_3 = 0,40$	2,455	108,25	92,59
$O_3$	$g_3 = 0,40$	2,437	108,81	-95,80
$O_2$	$g_4 = 0,37$	2,402	84,47	179,68
$O_1$	$g_4 = 0,37$	2,293	90,55	0

Tabela 23:  $B_q^2$  e níveis de energia previstos para o sítio IV

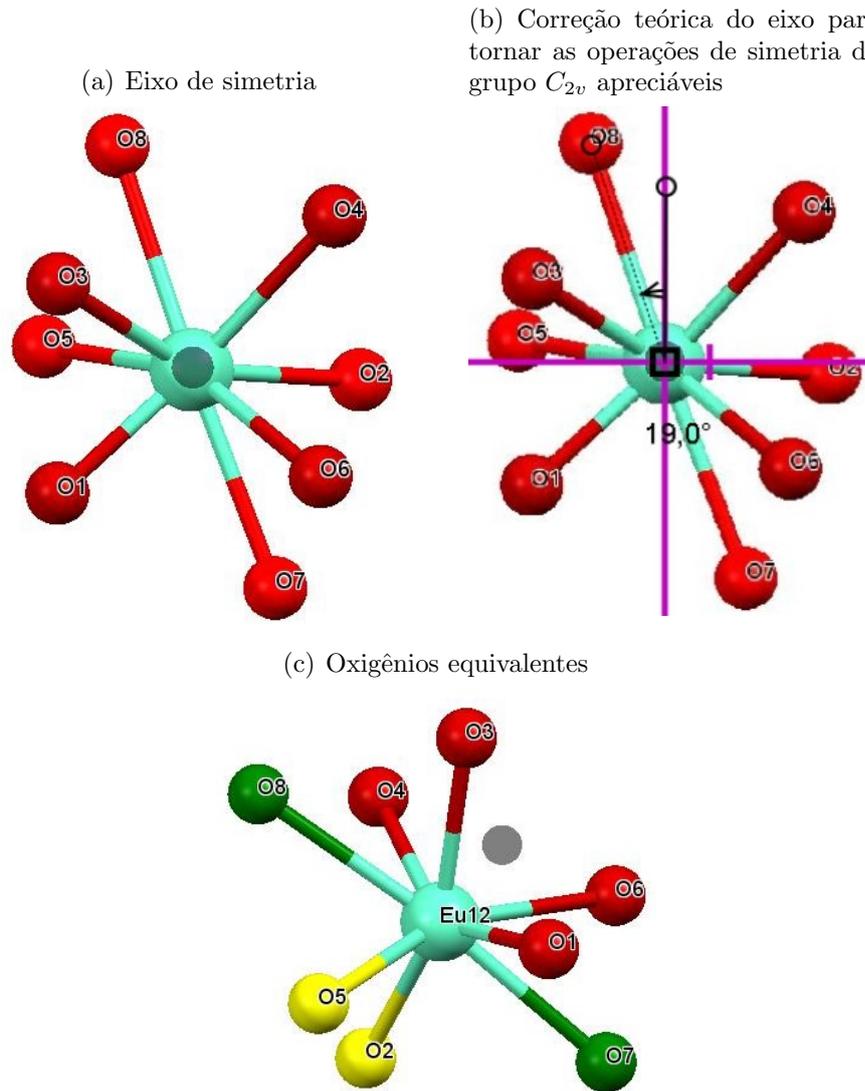
	$g_{Eu}$	$ B_0^2 $	$ B_1^2 $	$ B_2^2 $	$E_{ 0\rangle}$	$E_{ +1\rangle}$	$E_{ -1\rangle}$	$\Delta E$
<i>Experimental</i> <sup>[77]</sup>					398	315	249	149
<i>Teórico</i>	3,86	419	30	91	403	320	239	149

#### 4.4.5 Sítio V

O sítio V é o mais espontâneo e o mais distorcido. Para ser possível aplicar as operações de simetria do grupo  $C_{2v}$  é necessário rotacionar os oxigênios O7 e O8 em aproximadamente  $19^\circ$  no sentido horário, essa previsão foi feita através do software *Tracker<sup>TM</sup>*. A Figura 25 ilustra o eixo de simetria, a rotação e os primeiros vizinhos equivalentes de acordo com as considerações do MENN e com as operações de simetria do grupo  $C_{2v}$ . Levando em consideração as devidas distorções, o sítio exibe dois pares de oxigênios equivalentes e um quarteto de oxigênios equivalentes. Portanto, houveram três fatores de

carga  $g_j$ , um para cada par ( $g_1$  e  $g_2$ ) e um para o quarteto ( $g_3$ ). Exibe-se as coordenadas espaciais na Tabela 24 e exibe-se os  $B_q^2$  e as previsões dos níveis de energia na Tabela 25.

Figura 25: Sítio V



O parâmetro  $B_1^2$  não é mais nulo devido à aparição de distorções no sítio local. Analisando a magnitude do  $B_1^2$  percebe-se que equivale a 12% da magnitude do  $B_0^2$ . Ainda assim, pode-se considerar o parâmetro  $B_1^2$  desprezível, pois não atua de forma relevante para o cálculo do parâmetro de intensidade, descartando os grupos pontuais de extrema baixa simetria. A soma dos fatores de carga está dentro do intervalo previsto utilizando o BLIM ( $3,5225 \leq gEu \leq 5,0072$ ) e o erro das previsões é abaixo de 10%. Evidencia-se que este é o único sítio onde o nível fundamental está abaixo do baricentro.

Tabela 24: Coordenadas espaciais dos PV e seus respectivos fatores de carga para o sítio V

PV	$g_j$	$R (\cdot 10^{-8} \text{ cm})$	$\theta (\cdot \frac{\pi}{180})$	$\phi (\cdot \frac{\pi}{180})$
$O_8$	$g_1 = 0,59$	2,838	95,20	177,46
$O_7$	$g_1 = 0,59$	2,791	89,62	0
$O_6$	$g_2 = 0,41$	2,744	46,97	28,17
$O_5$	$g_3 = 0,36$	2,729	139,48	-121,46
$O_4$	$g_2 = 0,41$	2,702	66,23	116,39
$O_3$	$g_2 = 0,41$	2,586	46,58	-142,48
$O_2$	$g_3 = 0,36$	2,568	128,58	66,90
$O_1$	$g_2 = 0,41$	2,195	82,97	-67,88

Tabela 25:  $B_q^2$  e níveis de energia previstos para o sítio IV

	$g_{Eu}$	$ B_0^2 $	$ B_1^2 $	$ B_2^2 $	$E_{ 0\rangle}$	$E_{ +1\rangle}$	$E_{ -1\rangle}$	$\Delta E$
<i>Experimental</i> <sup>[77]</sup>					249	398	315	149
<i>Teórico</i>	3,54	-426	50	82	237	399	325	151

#### 4.4.6 Análise geral

As interpretações possíveis para os resultados exibidos acima serão abordadas neste tópico. A primeira delas é a relação direta entre o sinal do parâmetro  $B_0^2$  e a posição do nível fundamental. Nota-se nos primeiros quatro sítios que o sinal positivo do parâmetro prevê o nível fundamental acima do baricentro e no sítio V o sinal negativo do parâmetro prevê o nível abaixo do baricentro.

Ainda discutindo o sinal do  $B_0^2$ , percebeu-se que o aumento da distorção do sítio poderia inverter o sinal do parâmetro. Foram realizadas previsões para os sítios III e IV com seis primeiros vizinhos. Desta forma retira-se os vizinhos mais distantes melhorando a distorção da grandeza  $R$ , mas distorce-se simetricamente o sítio comparado ao sitio com oito vizinhos, como ilustram as Figura 26 e a Figura 27.

Tabela 26:  $B_q^2$  e níveis de energia previstos para os sítio com 6 PV

	$ B_0^2 $	$ B_1^2 $	$ B_2^2 $	$E_{ 0\rangle}$	$E_{ +1\rangle}$	$E_{ -1\rangle}$	$\Delta E$
Sítio III(6)	-438,43	0	81,05	235	400	327	153
Sítio IV(6)	-278,09	231,66	79,64	266	384	312	150

Nota-se na Tabela 26 que o sinal do parâmetro  $B_0^2$  de ambos os sítios é negativo, mesmo que o eixo do sítio III(6) não apresente distorção quando comparado com o eixo do próprio sítio com oito primeiros vizinhos, porém a falta de dois oxigênios distorce a equivalência de cargas do sitio. A análise do sítio IV(6) deve-se considerar ainda a

Figura 26: Sítio III com 6 PV

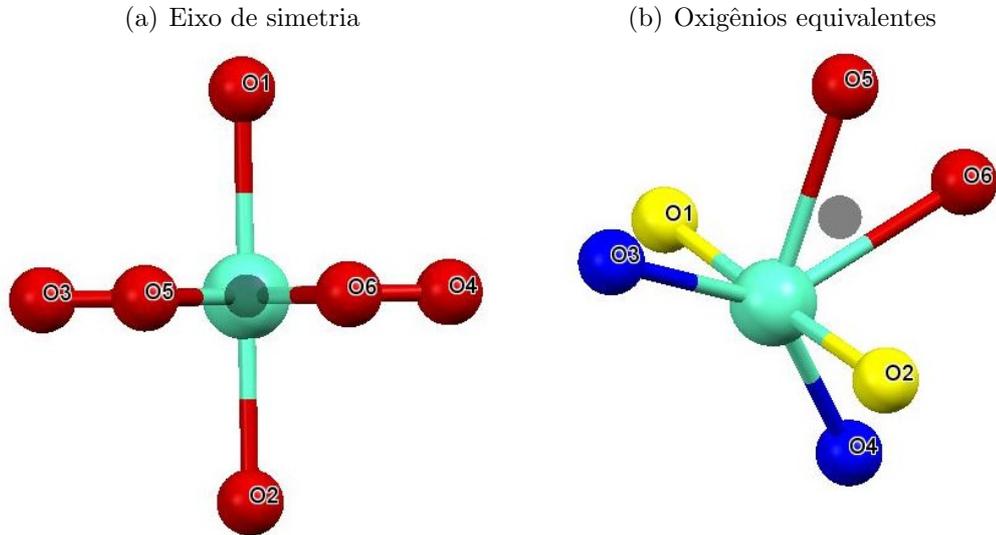
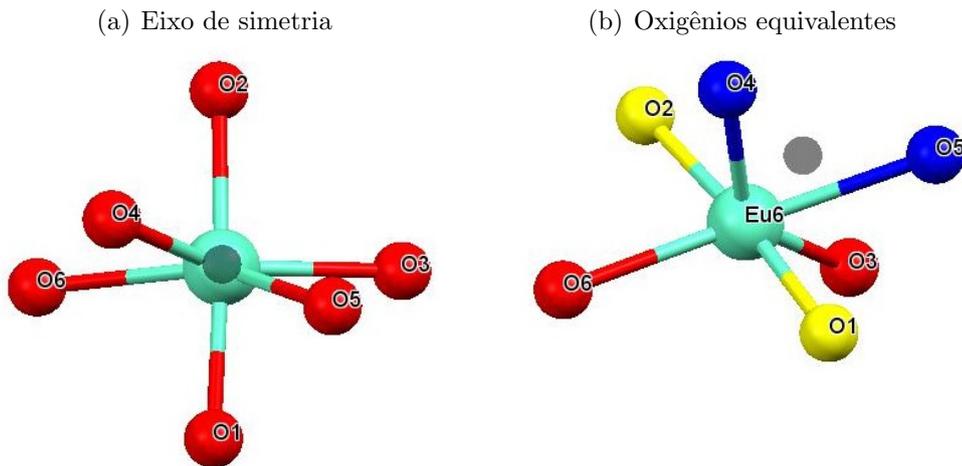


Figura 27: Sítio IV com 6 PV

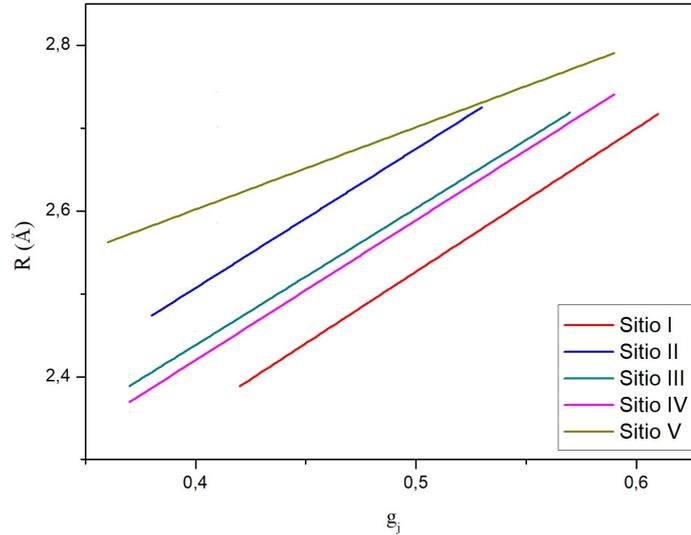


relevância do parâmetro  $B_1^2$ , comportamento esse que classifica o sítio com os grupos pontuais triclinicos ( $C_i$  ou  $C_1$ ) e que justifica a distorção do eixo exibida na Figura 27.

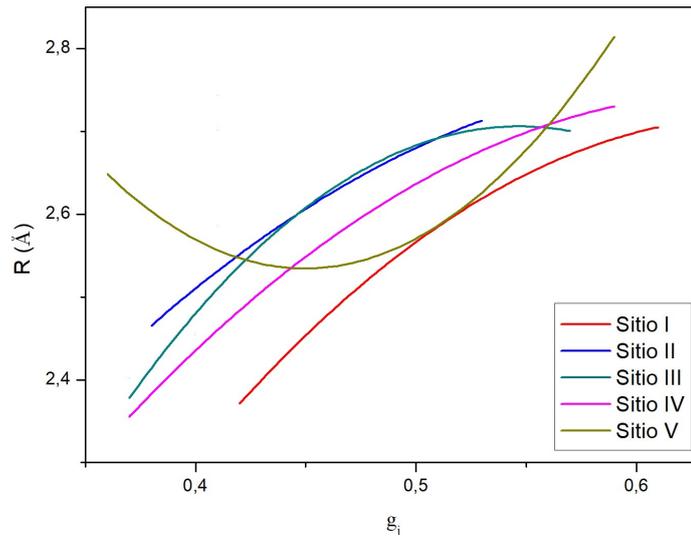
A respeito da carga total de interação do íon  $Eu$ , os valores de todos os cinco sítios estão de acordo com seus respectivos intervalos calculados pelo BLIM e corrobora com a proposição (iii) do MENN. A Figura 28 mostra que os fatores de carga possuem relação crescente com a grandeza  $R$  (com exceção ao ajuste de segunda ordem do sítio V devido ao menor  $g_{Eu}$  não estar relacionado ao  $R_{min}$ ). Tal comportamento já foi abordado em outros trabalhos [17, 79, 80] e há publicado uma relação diretamente proporcional das duas grandezas por *Malta et al.* [81]. Ainda não está claro a razão desta proporção direta, entretanto, os resultados deste trabalho sugerem que não há ligação entre essa proporção e o sinal ou magnitude do parâmetro  $B_0^2$ .

Figura 28: Relação entre os fatores de carga e as distâncias Eu-PV

(a) Ajuste de primeira ordem



(b) Ajuste de segunda ordem

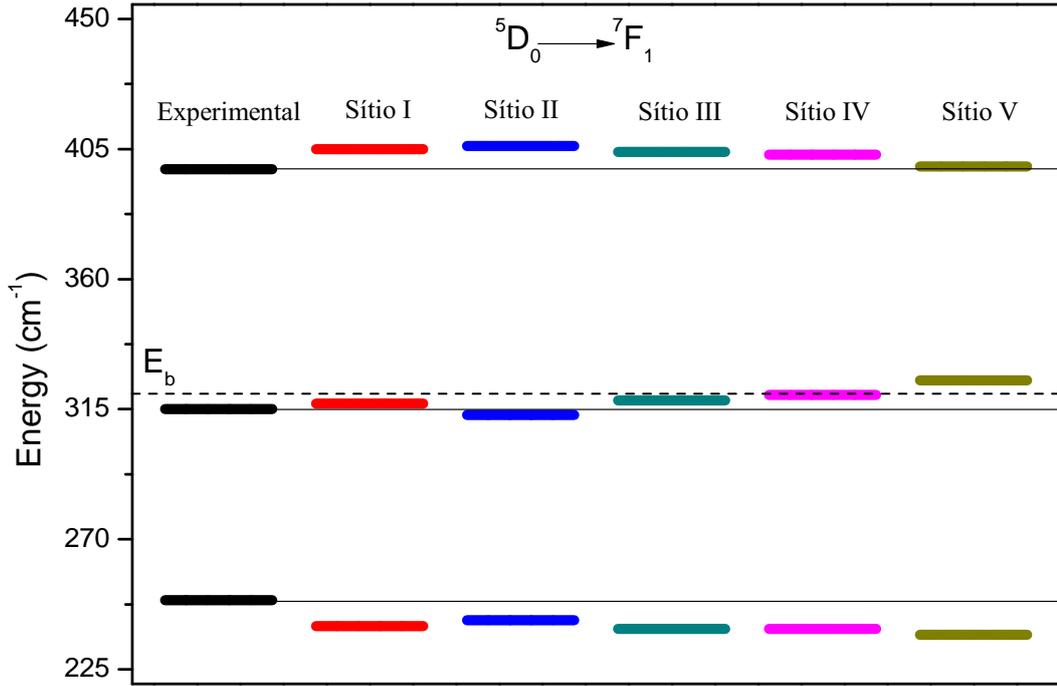


Por fim, pôde-se prever de modo satisfatório os níveis de energia do  ${}^7F_1$  utilizando o SOM com auxílio do MENN. As previsões onde o nível fundamental está acima ou abaixo do baricentro e dos níveis  $E_{|\pm 1\rangle}$  são ambas possíveis. O  $E_{|0\rangle}$  não estará entre os dois níveis desdobrados se o parâmetro  $B_2^2$  for até no máximo 21,8% da magnitude do  $B_0^2$ , como pode-se ver nas expressões 2.20.

Através da Figura 29 nota-se as variações dos níveis teóricos em relação ao baricentro e aos níveis definidos no espectro da Figura 19. Isso é esperado, visto que considera-se percentual de erro em até 10%. Percebe-se que somente o sítio V exhibe dois níveis acima

do baricentro ( $E_b = 321 \text{ eV}$ ) e a inversão dos desdobramentos ( $\Delta E_{0,-1} > \Delta E_{-1,+1}$ ). Isso demonstra a baixa probabilidade em representar o caso real, porém esse sítio é o que possui maior probabilidade de ser formado.

Figura 29: Desdobramento do  ${}^7F_1$  em todos os sítios estudados



O comportamento exibido nos sugere que o espectro da Figura 19 advém de algum sítio compensando por vacância de  $Ca^{2+}$ . Atrelando isso à energia de formação de defeito, o sítio IV é o mais provável a representar o caso real. Isso não significa descartar a possibilidade de formação do sítio V, pois pode-se observar a inversão dos desdobramentos mudando parâmetros experimentais [82]

## 4.5 Discussão sobre a simetria

Como exibido, os cinco sítios são caracterizados pelas operações de simetria do grupo pontual  $C_{2v}$ , considerando as devidas distorções para o sítio V. Porém, de acordo com essa simetria, haveria necessidade que o espectro apresentasse a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  [39, 53].

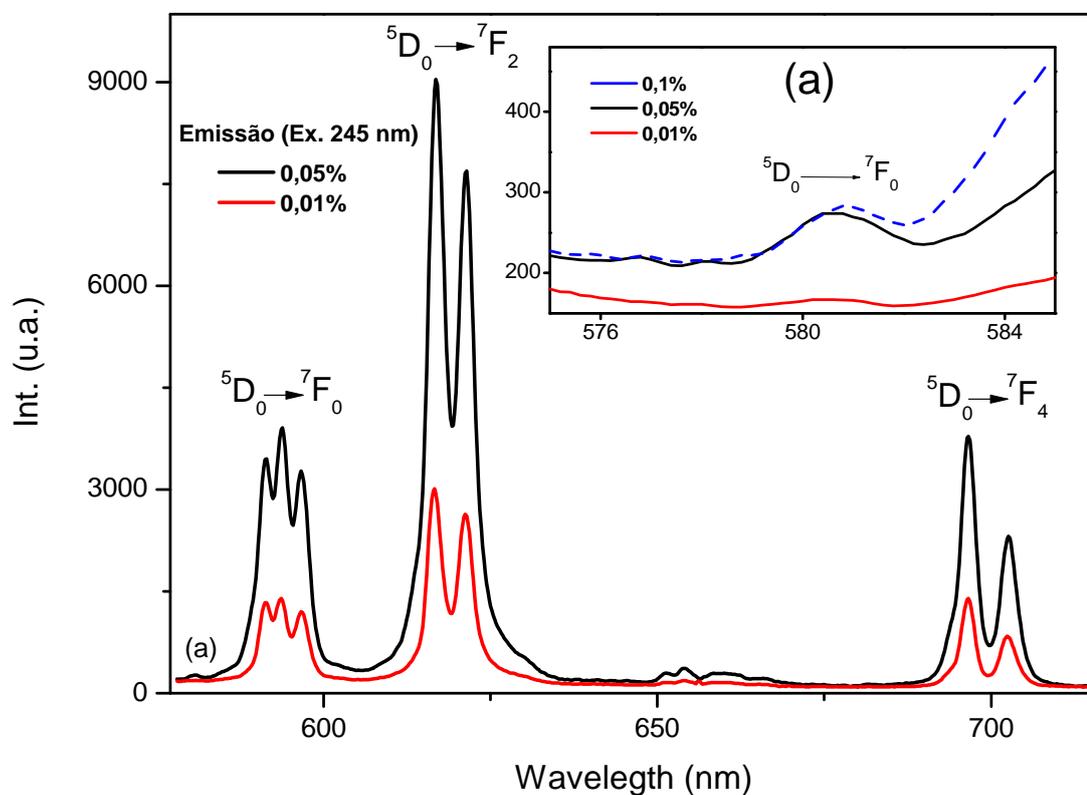
O trabalho de Ciobanu *et al.* [83] apresenta o estudo das propriedades luminescentes da hidroxiapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) dopado com  $Eu^{3+}$ . Nele há um espectro de emissão evidenciando o aumento da intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  com o aumento

da dopagem. Usando desta premissa, Danilo Junot disponibilizou-nos três amostras de  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  com dopagem de 0,01%, 0,05% e 0,1% de  $Eu^{3+}$ .

Nós fizemos cinco medidas fluorescentes de emissão no intervalo de 575 nm a 585 nm com comprimento de onda de excitação em 245 nm e no fim as medidas foram sobrepostas em uma única, para cada amostra. A abertura de fenda para emissão e excitação foram, respectivamente, 2 nm e 2,5 nm, o tempo de resposta foi de 2 segundos, a sensibilidade do detector foi a maior possível e o escaneamento foi feito no intervalo de 0,2 nm com velocidade de 20 nm/min. Utilizou-se o espectrofluorímetro *Jasco - FP-8600* disponibilizado no *Centro de Laboratórios de Química Multiusuários II* no departamento de química da UFS.

Utilizando o programa *OriginPro 8* para plotar os gráficos de emissão, constatou-se a presença da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  a partir da amostra de 0,05% de  $Eu^{3+}$ , como ilustra a Figura 30. Com isso, mediu-se o espectro de emissão no intervalo de 578 nm a 715 nm para todas as amostras utilizando os mesmos parâmetros descritos no parágrafo anterior. Não foi possível datar o espectro da amostra de 0,1% de dopante, pois a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ultrapassou o limite do espectrofluorímetro.

Figura 30: Presença da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  com o aumento da dopagem



Porém, o espectro característico dos grupos simétricos do tipo  $C$  ( $C_n, C_{nv}, \dots$ ) apresentam a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  semelhante ou até maior que a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  [84 - 86]. O trabalho de *Malta et al.* [86] apresenta o valor da razão entre intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  com a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em torno de 0,015 para esses grupos. Fazendo o cálculo da área abaixo da curva das duas transições determinou-se que a razão de suas intensidades vale 0,0016, dez vezes menor que o valor proposto por *Malta et al.* [86].

Ainda analisando a intensidade das transições, os espectros característicos das simetrias  $D_n$  apresentam, em geral, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  mais intensa que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  [87, 88], além da ausência da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  por regra de seleção.

Baseado nessa discussão e revisando a tabela exibida por *Tanner* [53] a simetria  $D_2$  é a que mais aproxima-se do espectro do  $CaSO_4 : Eu^{3+}$ . Entretanto, baseado na presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  e nas operações de simetria abordadas na seção anterior é razoável considerar que a simetria  $C_{2v}$  descreve o(s) sítio(s) local(is). Conclui-se, portanto, que a simetria distorcida que sítio luminescente do  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  apresenta é uma combinação das simetrias  $D_2$  e  $C_{2v}$ . Sítios de  $Eu^{3+}$  no  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  com simetria  $C_{2v}$  já foram abordados no trabalho de *Danby e Manson* [89] através dos termos dos operadores de Stevens. Além disso, esse trabalho observa quatro sítios de  $Eu_{Ca}^{\bullet}$ . É provável que algum desses sítios apresente simetria  $D_2$ , corroborando com nossas previsões.

## Capítulo 5

### Conclusões e perspectivas

## 5 Conclusões e perspectivas

### 5.1 Conclusões

O estudo dissertado apresentou previsões relacionadas à espectroscopia do íon  $Eu^{3+}$  no  $CaSO_4$  baseadas nos preceitos do SOM auxiliado do MENN. A análise decorreu a partir de simulações clássicas utilizando o GULP, desconsiderando efeitos de temperatura e pressão. Desenvolveu-se um novo conjunto de potenciais de curto alcance para a simulação do  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  e seus óxidos precursores ( $CaO$ ,  $SO_3$  e  $Eu_2O_3$ ). Esse novo conjunto mostrou ser mais oportuno para o estudo amplo da energia de formação do defeito extrínseco atrelado à dopagem com o  $Eu^{3+}$  do que o conjunto encontrado na literatura. Desta forma foi possível demonstrar que o íon  $Eu^{3+}$  deve substituir o íon  $Ca^{2+}$ . Dentre os defeitos intrínsecos possíveis para compensar a carga  $+1$ , os mais prováveis em ordem crescente de probabilidade foram a vacância de  $Ca^{2+}$  do tipo não ligado utilizando o conjunto parametrizado por *Allan et al.* [65] (único defeito possível de ser calculado com seu potencial), vacância de  $Ca^{2+}$  do tipo não ligado utilizando o conjunto descrito neste trabalho, vacância de  $Ca^{2+}$  do tipo ligado e interstício de  $O^{2-}$  do tipo ligado. A baixa energia de formação dos defeitos utilizando o novo conjunto de potenciais afirma ser fidedigno seu uso. Determinou-se um sítio para cada forma provável de compensação de carga. Todos foram selecionados com oito primeiros vizinhos, considerando a menor distorção possível da grandeza  $R$ . Além desses quatro sítios, considerou-se um possível sítio dito não-distorcido, ou seja, o  $Eu^{3+}$  substituiria o  $Ca^{2+}$  sem causar qualquer distorção. Foi utilizado o grupo de simetria  $C_{2v}$  para o uso do MENN no cálculo dos parâmetros de campo cristalino descrito pelo SOM. Desta forma denotaram-se quatro fatores de carga para cada par de oxigênio nos sítios I a IV. Para o sítio V denotaram-se três fatores de carga. Pudemos constatar de modo geral a proporção direta entre a magnitude dos fatores de carga e a distância Eu-PV. Percebeu-se que a mudança do sinal do parâmetro  $B_0^2$  não tem ligação com a linearidade dessas duas grandezas. O sinal do  $B_0^2$  indicou claramente o posicionamento do nível fundamental  $E_{|0\rangle}$  em relação ao baricentro do nível degenerado. Notou-se, curiosamente, a inversão do sinal do  $B_0^2$  com o aumento da distorção do sítio local. Por conta disso, é possível considerar que ambas as configurações, nas quais o  $E_{|0\rangle}$  posiciona-se acima ou abaixo do baricentro, são plausíveis. O sítio V ( $E_{|0\rangle}$  abaixo do baricentro, porém, apresentou inversão da magnitude dos desdobramentos entre os níveis quando comparado com o espectro de emissão. Isso nos sugeriu que a dopagem com o  $Eu^{3+}$  dá-se compensada por uma vacância de  $Ca^{2+}$ . Sendo assim, o sítio IV apresenta ser o mais provável a representar o caso experimental apresentado, não descartando a

possibilidade de formação do sítio V por exibir a menor energia de formação. Por fim, pudemos concluir que o grupo de simetria local do  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  é combinação do grupo  $D_2$  com o grupo  $C_{2v}$ , justificando a distorção visualizada nos sítios simulados e ilustrada através das configurações de picos nas transições do espectro de emissão. Utilizando a premissa de que a intensidade das transições aumenta com o aumento da dopagem, observamos experimentalmente a existência da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  a partir da amostra formada com 0,05% de  $Eu^{3+}$ . Essa transição é característica do grupo  $C_{2v}$ , mas a relação de intensidade entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é característica do grupo  $D_2$ , concluindo na combinação dos grupos pontuais e nos sugerindo a existência de mais de um sítio.

## 5.2 Perspectivas

- Simular outros cristais do grupo sulfato com o conjunto de potenciais abordado neste trabalho e considerando efeitos de temperatura e pressão.
- Aplicar o MENN nos demais cristais que contém o grupo sulfato e dopado com  $Eu^{3+}$ .
- Realizar um estudo sistemático sobre o recobrimento  $\rho$  das funções de onda no  $CaSO_4 : Eu^{3+}$  e nos demais cristais que contém o grupo sulfato.
- Desenvolver soluções analíticas para prever os níveis  ${}^7F_J$  com  $J > 1$  para simetrias ortorrômbicas, triclinicas e monoclinicas a fim de complementar as investigações espectrocópicas.
- Buscar melhor compreensão das relações de intensidade das transições com os grupos pontuais de simetria.

## Bibliografia

1. LIU, G. Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 1635-1652, 2015.
2. GUAN, H.; SHENG, Y.; XU, C.; DAI, Y.; XIE, X.; ZOU, H. Energy transfer and tunable multicolor emission and paramagnetic properties of GdF<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup> phosphors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 19807-19819, 2016.
3. TAMRAKAR, R. K.; UPADHYAY, K. Variation in structural and photoluminescence behavior of the Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> rare earth doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor: a comparative approach. *Materials Technology*, 2018
4. CHEN, W.; MOFARAH, S. S.; HANAOR, D. A. H.; KOSHY, P.; CHEN, H.; JIANG, Y.; SORRELL, C. C. Enhancement of Ce/Cr Codopant Solubility and Chemical Homogeneity in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles through Sol-Gel versus Pechini Syntheses. *Inorg. Chem.*, 2018
5. ZIARATIL, A.; SOBHANI-NASAB, A.; RAHIMI-NASRABADI, M.; GANJALI, M. R.; BADIEIL, A. Sonication method synergism with rare earth based nanocatalyst: preparation of NiFe<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>4</sub> nanostructures and its catalytic applications for the synthesis of benzimidazoles, benzoxazoles, and benzothiazoles under ultrasonic irradiation. *Journal of Rare Earths*, Vol. 35, No. 4, P. 374, Apr. 2017
6. XU, C.; QU, X. Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications. *NPG Asia Materials*, 2014, Vol. 6.
7. BETHE, H. A. Splitting of terms in crystals. *Ann Physik*, Vol. 3, p. 133-206, 1929.
8. VAN VLECK, J. H. The puzzle of rare-earth spectra in solids. *J. Phys. Chem.*, Vol. 41, p. 67-80, 1937.
9. BROER, L. J. F.;GORTER, C. J.;HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions *Physica*, Vol. 11, p. 231-250, 1945.
10. JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, Vol. 127, p. 750-761, 1962.
11. OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, Vol. 37, No. 3, p. 511-520, 1962.
12. MALTA, O.L. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu<sup>3+</sup> system. A Simple Overlap Model. *Chemical Physics Letters*, Vol. 88, No. 3, 7 Maio 1982.

13. MALTA, O.L.; RIBEIRO, S.J.L.; FAUCHER, M.; PORCHER, P. Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu<sup>3+</sup> ion in crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 52, No. 4, p. 587-593, 1991.
14. PORCHER, P.; COUTO DOS SANTOS, M. A.; MALTA, O. L. Relationship between phenomenological crystal field parameters and the crystal structure: The simple overlap model. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 1, p. 397-405, 1999.
15. MALTA, O.L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chemical Physics Letters*, Vol. 87, No. 1, 12 Março 1982.
16. COUTO DOS SANTOS, M. A. Electrostatic equilibrium and charge factors in lanthanide complexes. *Chemical Physics Letters*, Vol. 455, p. 339-342, 5 Março 2008.
17. LIMA, H.; OLIVEIRA, Y.A.R.; SOUZA, A.S.; GONÇALVES, R.R.; COUTO DOS SANTOS, M. A. Determination of the Eu<sup>3+</sup> ion local structure in oxide and fluoride crystals. *Journal of Luminescence*, Vol. 170, p. 556-559, 2016.
18. COUTO DOS SANTOS, M. A. Symmetry and charge factor in Eu<sup>3+</sup> ion doped compounds. *AIP Conf. Proc.*, Vol. 1472, p. 121-129, 2012.
19. OLIVEIRA, Y.A.R.; LIMA, H.; SOUZA, A.S.; COUTO DOS SANTOS, M. A. An alternative description for the interaction between the Eu<sup>3+</sup> ion and its nearest neighbours. *Optical Materials*, Vol. 36, p. 655-657, 2014.
20. GALE, J. D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 93, No. 4, p. 629-637, 1997.
21. ISLAM, M. S.; FISHER, C. A. J. Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 43, No. 1, p. 185-204, 2014.
22. FROST, J. M.; BUTLER, K. T.; BRIVIO, F.; HENDON, C. H.; VAN SCHILFGAARDE, M.; WALSH, A. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, Vol. 14, No. 5, p. 2584-2590, 2014.
23. REZENDE, M. V. S.; MONTES, P. J. R.; VALERIO, M. E. G.; JACKSON, R. A. A computational and spectroscopic study of Dy<sup>3+</sup> doped BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors. *Optical Materials*, Vol. 83, p. 328-332, 2018.
24. SOUSA, A. M.; LIMA, A. F.; REZENDE, M. V. S. Atomistic simulation study of the ferroelectric and paraelectric phases of the hexagonal RMnO<sub>3</sub> (R = Er, Tm, Yb, Lu, In and Sc) family. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 269, p. 312-319, 2019.

25. MASSARO, F. R.; RUBBO, M.; AQUILANO, D. Theoretical Equilibrium Morphology of Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). 1. A Syncretic Strategy to Calculate the Morphology of Crystals. *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, No. 7, p. 2870-2878, 2010.
26. WANG, Y.; CAN, N.; TOWNSEND, P.D. Influence of Li dopants on thermoluminescence spectra of  $\text{CaSO}_4$  doped with Dy or Tm. *Journal of Luminescence*, Vol. 131, p. 1864-1868, 2011.
27. JUNOT, D.O.; BARROS, J.P.; CALDAS, L.V.E.; SOUZA, D.N. Thermoluminescent analysis of  $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Eu}$  crystal powder for dosimetric purposes, *Radiation Measurements*, 2016.
28. SALAH, N. Thermoluminescence of gamma rays irradiated  $\text{CaSO}_4$  nanorods doped with different elements. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 106, p. 40-45, 2015.
29. SHIVARAMAIAH, R.; LEEL, W.; NAVROTSKYL, A.; YU, D.; KIM, Paul.; WU, H.; HU, Z.; RIMAN, R.; ANDERKO, A. Location and stability of europium in calcium sulfate and its relevance to rare earth recovery from phosphogypsum waste. *American Mineralogist*, Vol. 101, p. 1854-1861, 2016
30. DAS, S.; REDDY, A. A.; PRAKASH, G. V. Near white light emission from  $\text{K}^+$  ion compensated  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  phosphors. *Ceramics International*, Vol. 38, p. 5769-5773, 2012.
31. JUNOT, D. O. *Análise das Propriedades Termoluminescentes e Exoeletrônicas de Dosímetros de  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$  com Adição de Prata*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2013.
32. ABRÃO, A.; Química e Tecnologia das Terras-Raras, [S.l.]: CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
33. SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, Vol. 37, No. 4, 753-760, 2014
34. GSCHNEIDNER, K. A. Jr. The Rare Earth Crisis-The Supply/Demand Situation for 2010-2015. Disponível em: <[www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/rare-earth-crisis.html](http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/rare-earth-crisis.html)>. Acesso em: 17 dez. 2018.
35. CONNELLY, N.G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R.M.; HUTTON, A.T. Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005, RSC Publishing: Cambridge, 2005. Disponível em: <[old.iupac.org/publications/books/rbook/Red\\_Book\\_2005.pdf](http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf)>. Acesso em: 17 dez. 2018.

36. LIU, G.; JACQUIER, B. Spectroscopic properties of rare earths in optical materials. [S.l.]: Springer, 2005.
37. WYBOURNE, B. G. Spectroscopic properties of rare earths. [S.l.]: Interscience, 1965
38. SMENTEK, L.; WYBOURNE, B. G. Optical spectroscopy of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 2007.
39. GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths. [S.l.]: Elsevier Science B, 1996.
40. FREEMAN, A. J.; DESCLAUX, J. P. Dirac-fock studies of some electronic properties of rare-earth ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 8, p. 119-129, 1978.
41. CARNALL, W.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. Energy level structures and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>. *The Johns Hopkins University*, Vol. 1, p. 34, 1970.
42. AUZEL, F.; MALTA, O. L. A scalar crystal field strength parameter for rare-earth ions: meaning and usefulness. *Journal Physique*, Vol. 44, p. 201-206, 1983.
43. SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, Vol. 32, No. 5, p. 751-767, 1976.
44. JØRGENSEN, C. K. Modern Aspects of Ligand Field Theory. [S.l.]: North Holland, 1971.
45. AXE, J. D.; BURNS, G. Influence of covalency upon rare-earth ligand field splittings. *Physical Review*, Vol. 152, p. 331-340, 1966.
46. OLIVEIRA, Y. A. R. *Contribuição ao estudo dos níveis de energia em sistemas contendo íons Ln<sup>3+</sup>*. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.
47. LIMA, H.; COUTO DOS SANTOS, M. A. Modelling the effective atomic number and the packing factor of polyatomic compounds: Applications to refractive index and dosimetry. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, p. 96-97, 2016
48. BATISTA, H. J.; LONGO, R. L. Improved point-charge model within the indo/s-ci method for describing the ligand excited states of lanthanide coordination compounds. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 90, p. 924-932, 2002.
49. WALTON, P. H. Chimie et théorie des groupes. [S.l.]: DeBoeck Université, 2001.

50. KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de Ciências dos Materiais. 23. ed. [S.l.]: Bookman, 2012.
51. Symmetry Resources at Otterbein University. Disponível em: <<http://symmetry.otterbein.edu/>>
52. OLIVEIRA, Y. A. R. *Estudo sistemático de parâmetros de campo cristalino em complexos de íons Eu<sup>3+</sup>*. Dissertação de Mestrado - Universidade federal de Sergipe, 2012.
53. TANNER, P. A. Lanthanide luminescence in solids. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (eds.). Lanthanide Luminescence. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2010, (Springer Series on Fluorescence, Vol. 7). p. 183-233.
54. LIMA, H. *Determinação da estrutura local de sítios do íon Eu<sup>3+</sup> com alta simetria em cristais*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.
55. GALE, J. D. General Utility Lattice Program: Manual - Version 3.4. 15 jan. 2009
56. REZENDE, M. V. S. *Produção, caracterização e modelagem computacional dos aluminatos de bário*. 232 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011.
57. CATLOW, C. R. A. Computer Modelling in Inorganic Crystallography. [S.l.]: Academic Press, 1996.
58. ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics. [S.l.]: Harcourt, 1976.
59. SANTOS, R. D. S. *Modelagem computacional dos defeitos substitucionais na hidroxiapatita*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2013.
60. KROGER, F. A.; VINK, H. J. Solid State Physics. Vol. 3, [S.l.]: Academic Press: New York, 1956.
61. Database of Published Interatomic Potential Parameters. Disponível em: <<http://www.ucl.ac.uk/klmc/Potentials/>>.
62. LEWIS, G. V.; CATLOW, C. R. A. Potential models for ionic oxides. *J.Phys.C Solid State Phys.*, Vol. 18, p. 1149-1161 1985
63. MOTT, N. F.; LITTLETON, M. J. Conduction in polar crystals, electrolytic conduction in solid salts. *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 34, p. 485-499, 1938.
64. LIDIARD, A. B.; NORGETT, M. J. Point defect in ionic crystals in computational solid state physics. *Plenum Press*, 1972.

65. READ, M.S.D; JACKSON, R.A. Derivation of enhanced potentials for uranium dioxide and the calculation of lattice and intrinsic defect properties. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 406, p. 293-303, 2010.
66. CATLOW, C. R. A. Theory of Simulation methods for lattice and defect energy calculations in crystal. *Computer simulation of Solids*, Vol. 166, p. 3-20, 1982.
67. ALLAN, N. L.; ROHL, A. L.; GAY, D. H.; CATLOW, C. R. A.; DAVEY, R. J.; MACKRODT, W. C. Calculated Bulk and Surface Properties of Sulfates. *Faraday Discuss.*, Vol. 95, p. 273-280, 1993.
68. KIRFEL, A.; WILL, G. Charge density in anhydrite, CaSO<sub>4</sub>, from X-ray and neutron diffraction measurements *Acta Crystallographica B*, Vol. 36, p. 2881-2890, 1980.
69. VERBRAEKEN, M.C.; SUARD, E.; IRVINE, J.T.S. Order and disorder in Ca<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> - a structural and thermal study. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, p. 2760-2770, 2011.
70. MCDONALD, W.S.; CRUICKSHANK, D.W.J. A refinement of the structure of S<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. *Acta Crystallographica*, Vol. 22, p. 48-51, 1967.
71. KOHLMANN, H.; HEIN, C.; KAUTENBURGER, R.; HANSEN, T. C.; RITTER, C.; DOYLE, S. Crystal structure of monoclinic samarium and cubic europium sesquioxides and bound coherent neutron scattering lengths of the isotopes <sup>154</sup>Sm and <sup>153</sup>Eu. *Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials*, Vol. 231, No. 9, p. 517-523, 2016.
72. GIRARD, S.; GALE, J.D.; MELLOTT-DRAZNIIEKS, C.; FÉREY, G. Derivation of Intermolecular Potentials for Gallophosphates from the GaPO<sub>4</sub>-Quartz Structure: Transferability Study to Gallosilicates and Zeotype Gallophosphates. *Chem. Mater.*, Vol. 13, p. 1732-1738, 2001.
73. DICK, B.G.; OVERHAUSER, A.W. Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. *Phys. Rev.*, Vol. 112, p. 90-130, 1958.
74. BUSH, T. S.; GALE, J. D.; CATLOW, C. R. A.; BATTLE, P. D. Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides. *J. Mater. Chem.*, Vol. 4, p. 831-837, 1994
75. MINERVINI, L.; GRIMES, R. W.; SICKAFUS, K. E. Disorder in Pyrochlore Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, p. 1873-1878, 2000.
76. SCHWERDTNER, W. M.; TOU, J. C.-M.; HERTZ, P. B. Elastic properties of single crystals of anhydrite. *Can. J. Earth Sci.*, Vol. 2, p. 673-683, 1965.

77. BAKSHI, A. K.; JHA, S. N.; OLIVI, L.; PHASE, D. M.; KHER, R. K.; BHATTACHARYYA, D. X-ray absorption spectroscopy and X-ray photoelectro spectroscopy studies of CaSO<sub>4</sub>:Dy thermoluminescent phosphors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 264, p. 109-116, 2007.
78. BHATTACHARYYA, D.; BAKSHI, A. K.; CIATTO, G.; AQUILANTI, G.; PRADHAN, A. S.; PASCARELLI, S. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study of CaSO<sub>4</sub>:Dy phosphors. *Solid State Communications*, Vol. 137, p. 650-653, 2006.
79. BEZERRA, M.F.O.; COUTO DOS SANTOS, M.A.; MONTEIL, A.; CHAUSSENDENT, S. Theoretical investigation of the 7F<sub>1</sub> level splitting in a series of Eu<sup>3+</sup> doped oxides matrixes. *Optical Materials*, Vol. 30, p. 1013-1016, 2008.
80. ALBUQUERQUE, R. Q.; ROCHA, G. B.; MALTA, O. L.; PORCHER, P. On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds. *Chemical Physics Letters*, Vol. 331, p. 519-525, 2000.
81. MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. *Chemical Physics*, Vol. 282, p. 21-30, 2002.
82. JUNOT, D. O.; RODRIGUES Jr, J.J.; SOUZA, D. N.; COUTO DOS SANTOS, M. A.; NUNES, L. A. O. The CaSO<sub>4</sub>:Eu-Ag composite material: Thermo-photoluminescence study. *Radiation Measurements*, Vol. 70, p. 1-4, 2014
83. CIOBANU, C. S.; ICONARU, S. L.; MASSUYEAU, F.; CONSTANTIN, L. V.; COSTESCU, A.; PREDOIL, D. Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Europium-Doped Hydroxyapatite Nanocrystalline Powders. *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2012, 2012.
84. BOTELHO, M. B. S.; GÁLVEZ-LÓPEZ, M. D.; COLA, L.; ALBUQUERQUE, R. Q.; CAMARGO, A. S. S. Towards the Design of Highly Luminescent Europium(III) Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 5064-5070, 2013.
85. MALTA, O. L.; ANTIC-FIDANCEV, E.; LEMAITRE-BLAISE, M.; MILICIC-TANG, A.; TAIBI, M. The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the 7F<sub>1</sub> manifold of the Eu<sup>3+</sup> ion in oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 228, p. 41-44, 1995.
86. MALTA, O. L.; COUTO DOS SANTOS, M. A.; THOMPSON, L. C.; ITO, N. K. Intensity parameters of 4f-4f transition in the Eu(dipivaloylmethanate)<sub>3</sub> 1, 10-phenanthroline complex. *Journal of Luminescence*, Vol. 69, p. 77-84, 1996.

- 
87. AMAR, N. B.; KOUBAA, T.; HASSAIRI, M. A.; KBAÏLI, I.; DAMMAK, M. Optical spectroscopy of Eu<sup>3+</sup> ions doped in YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystal. *J. Lumin.*, Vol. 160, p. 95-100, 2015.
88. MASSABNI, A.M.G.; MONTANDON, G.J.M.; COUTO DOS SANTOS, M.A. Synthesis and Luminescence Spectroscopy of YNbO<sub>4</sub> Doped with Eu(III). *Materials Research*, Vol. 1, No. 1, 1-4, 1998.
89. DANBY, R. J.; MANSON, N. B. A study of the rare earth ion sites in Gd<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> doped CaSO<sub>4</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, p. 5462-5470, 1984.