UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANÁLISE TEÓRICA DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS MATRIZES DE Y_2O_3, YF_3 E $Y_7O_6F_9$ DOPADAS COM Nd^{3+} VIA MODELAGEM COMPUTACIONAL

RENATO WILLY VIEIRA DE OLIVEIRA

São Cristóvão – SE

Janeiro de 2026

RENATO WILLY VIEIRA DE OLIVEIRA

ANÁLISE TEÓRICA DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS MATRIZES DE Y_2O_3, YF_3 E $Y_7O_6F_9$ DOPADAS COM Nd^{3+} VIA MODELAGEM COMPUTACIONAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Mário Ernesto Giroldo Valerio

São Cristóvão – SE

Janeiro de 2026

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

"Análise teórica das propriedades térmicas das matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ dopadas com Nd^{3+} via modelagem computacional"

por

Renato Willy Vieira de Oliveira

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

Documento assinado digitalmente
MARIO ERNESTO GIROLDO VALERIO
Data: 05/02/2026 11:56:37-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
MARCOS ANTONIO COUTO DOS SANTOS
Data: 06/02/2026 17:32:39-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

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

Documento assinado digitalmente
RICARDO OLIVEIRA FREIRE
Data: 09/02/2026 16:43:45-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
(DQI-UFS)

"*O sonho das pessoas nunca morrerá! Existem três coisas que não podem ser interrompidas: o sonho dos homens, o fluxo do tempo e a vontade herdada. Enquanto as pessoas continuarem buscando o sentido da liberdade, tudo isso jamais deixará de existir*."

Gol D. Roger

Dedico este trabalho à minha mãe, Carla Souza e ao meu pai, Gildo Alves.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Gildo Alves de Oliveira e Carla Souza Vieira de Oliveira, por todo carinho, educação e por me darem apoio total em cada uma das minhas decisões. Minhas realizações e conquistas jamais poderiam ser alcançadas sem a criação que vocês me deram e dão. Amo vocês! À minha mulher, Nathalia Thais Fontes Santos, por tanto que compartilhamos e compartilharemos. Sou e serei sempre grato por te ter como meu par! Ao meu irmão, Pedro Francisco e à minha sobrinha, Nicole Elisa. Poder estar com vocês ao longo de cada dia é sempre motivo de grande alegria para mim.

Aos meus amigos, os quais posso sempre contar, Alessandro, Ingrid, Bruno, Galileu e Juliana. A vida fica muito mais feliz ao saber que tenho comigo tais amizades.

Aos meus amigos e colegas de curso e de laboratório, Antônio, William, Nicole, Luís Davi, Lucas, Murilo, Hugo e Nadine. Obrigado pela amizade e por contribuírem com o aprendizado compartilhado.

À equipe do laboratório de preparação e caracterização de materiais, LPCM, e a todos os colegas de laboratório pela dedicação em compartilhar os frutos dos seus estudos conosco. Em especial, à Bárbara, por sempre me ajudar a entender um pouco mais dos materiais abordados nesse presente trabalho.

Agradeço aos professores Stoian Zlatev, Marcos Vinícius, Márcio Alencar, Gerson Cortês, Ronaldo Santos e a cada um dos professores do núcleo de pós graduação em física, por todo conhecimento transmitido em sala de aula e que contribuíram com minha formação e pós-graduação. Em especial, à professora Zélia Macedo pela dedicação em contribuir com meu progresso científico ao longo desses anos.

Aos meus coorientadores, Giordano Bispo, Anderson Lira e Eduily Freire, por terem me instruído tanto desde os primeiros passos até os avanços dessa pesquisa. Meu muito obrigado.

Agradeço majoritariamente ao meu orientador, professor Mário Ernesto Giroldo Valerio, por ter me ensinado tanto, com tamanha dedicação, nesse curto espaço de tempo que é o mestrado. Por cada reunião e instruções, ideias elaboradas e novas propostas para que chegássemos até aqui. Deixo aqui expressa a minha felicidade por ter sido orientado por ti. Muito obrigado!

À FAPITEC e à Universidade Federal de Sergipe – UFS, por todo o suporte possibilitado para realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, foram aplicadas técnicas de modelagem computacional atomística clássica e estudo de teoria de campo cristalino para o caso das matrizes de óxido de ítrio (Y_2O_3), fluoreto de ítrio (YF_3) e V-oxifluoreto de ítrio ($Y_7O_6F_9$) dopadas com o íon lantanídeo de neodímio (Nd^{3+}) sob a ótica de variações termométricas dentro da escala de temperatura de 273 K a 373 K cujas aplicações se baseiam em termometria na janela biológica. O estudo baseou-se, inicialmente, no modelo de potenciais interatômicos e o método de minimização da energia da rede. No conjunto de potenciais foi obtida, para simular as estruturas cristalinas abordadas, uma concordância acima de 97,9% para o $Y_7O_6F_9$, 98,7% para o Y_2O_3 e 98% para o YF_3 dentre as escalas térmicas propostas. A partir disso, a incorporação do íon Nd^{3+} foi realizada seguindo o método de Mott-Littleton, por meio de substituição isovalente, na qual o íon de neodímio substituirá diretamente o íon Y^{3+} das matrizes. Para as redes de Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$, foram avaliados os sítios de Y^{3+} com maiores probabilidades de incorporação do neodímio na matriz. Desses resultados, foi possível notar que o primeiro sítio de Y^{3+} (Y1) terá menor energia de solução na matriz de Y_2O_3, já para a matriz de $Y_7O_6F_9$, os sítios de Y1 e Y2 possuem probabilidades semelhantes de incorporação do neodímio. O YF_3 apresenta apenas um Y^{3+} disponível. A partir do estudo de modelagem atomística, foi possível realizar cálculos de teoria de campo cristalino para as matrizes cristalinas abordadas. O cálculo realizado consiste em aplicações de dois modelos dispostos na literatura para buscar os resultados dos parâmetros de campo cristalino, os modelos PCEM e SOM. Nesses cálculos, foi possível notar a interação eletrostática em cada matriz, e, após isso, cálculos de forças de campo cristalino foram realizados. As forças de campo cristalino foram calculadas a partir dos invariantes rotacionais. Desses cálculos, foi possível definir os limites das esferas de coordenações espectroscopicamente ativas do neodímio em cada sítio nas três matrizes cristalinas. Partindo dos parâmetros de campo cristalino, foram calculados os níveis de energia do estado fundamental do Nd^{3+}, $^4I_{9/2}$, e do estado excitado, $^4F_{3/2}$. Dos resultados obtidos para os níveis de energia, foi possível avaliar a sensibilidade térmica a partir da variação entre os níveis de energia do estado excitado correlacionando-os à estatística de Boltzmann.

Palavras-chave: Modelagem computacional, neodímio, variação térmica, matrizes cristalinas, parâmetros de campo cristalino, níveis de energia.

ABSTRACT

In this work, classical atomistic computational modeling techniques and crystal field theory studies were applied to the case of yttrium oxide (Y_2O_3), yttrium fluoride (YF_3), and yttrium V-oxyfluoride ($Y_7O_6F_9$) matrices doped with neodymium lanthanide ions (Nd^{3+}) from the perspective of thermometric variations within the temperature range of 273 K to 373 K, whose applications are based on thermometry in the biological window. The study was initially based on the interatomic potential model and the lattice energy minimization method. For the set of potentials used to simulate the crystal structures studied, an agreement above 97.9% was obtained for $Y_7O_6F_9$, 98.7% for Y_2O_3, and 98% for YF_3 within the proposed thermal scales. From this, the incorporation of the Nd^{3+} ion was carried out following the Mott-Littleton method, through isovalent substitution, in which the neodymium ion directly replaces the Y^{3+} ion in the matrices. For the Y_2O_3 and $Y_7O_6F_9$ lattices, the Y^{3+} sites with the highest probabilities of neodymium incorporation into the matrix were evaluated. From these results, it was possible to note that the first Y^{3+} site (Y1) will have the lowest solution energy in the Y_2O_3 matrix, while for the $Y_7O_6F_9$ matrix, the Y1 and Y2 sites have similar probabilities of neodymium incorporation. YF_3 has only one available Y^{3+}. From the atomistic modeling study, it was possible to perform crystal field theory calculations for the crystalline matrices studied. The calculation performed consists of applying two models found in the literature to obtain the results of the crystal field parameters, the PCEM and SOM models. In these calculations, it was possible to observe the electrostatic interaction in each matrix, and, after that, calculations of crystal field forces were performed. Crystal field forces were calculated from the rotational invariants. From these calculations, it was possible to define the limits of the spectroscopically active coordination spheres of neodymium at each site in the three crystalline matrices. Starting from the crystal field parameters, the energy levels of the ground state of Nd^{3+}, $^4I_{9/2}$, and the excited state, $^4F_{3/2}$, were calculated. From the results obtained for the energy levels, it was possible to evaluate the thermal sensitivity from the variation between the energy levels of the excited state, correlating them to Boltzmann statistics.

Keywords: Computational modeling, neodymium, thermal variation, crystalline matrices, crystal field parameters, energy levels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação dos dois tipos de sólidos. Ao lado esquerdo, o sólido cristalino. Ao lado direito, o sólido amorfo. Imagem retirada da referência [14]. 23
Figura 2.2: As sete classificações de sistemas cristalinos da rede de Bravais tridimensional. Na imagem, temos respectivamente: (a) cúbico; (b) tetragonal; (c) ortorrômbico; (d) monoclínico; (e) triclínico, (f) trigonal; (g) hexagonal. Figura retirada da referência [16]. 25
Figura 2.3: Interação de natureza iônica na formação de cátion e ânion. Figura retirada da referência [18]. 26
Figura 2.4: Modelo de polarizabilidade iônica proposto por Dick e Overhauser. A figura que representa o esquema polarizado, à direita, mostra o núcleo deslocado na horizontal em relação ao centro da casca a uma distância d devido a distorção do íon causada por campos internos. Figura retirada da referência [24]. 30
Figura 2.5: Representação do método de Mott-Littleton e a delimitação de suas regiões para o cálculo dos defeitos [30]. 36
Figura 3.1: Tabela periódica com os átomos terras raras em destaque. Figura retirada da referência [39]. 45
Figura 3.2: Amostras de minérios de zirconita, monazita, rutilo e ilmenita. Imagem sob efeito de zoom ótico de 50x. Referência [40]. 46
Figura 3.3: Estrutura cristalina cúbica do Y_2O_3. Imagem obtida por meio do *software* VESTA® [46]. 47
Figura 3.4: Matriz ortorrômbica do YF_3. Imagem obtida por meio do *software* VESTA® [46]. 48
Figura 3.5: Estrutura cristalina ortorrômbica do $Y_7O_6F_9$. Imagem obtida por meio do *software* VESTA® [46]. 49
Figura 3.6: Íon de neodímio e algumas de suas propriedades. Figura retirada da referência [31]. 50
Figura 3.7: Janela de absorção ótica em função do comprimento de onda dos materiais constituintes dos tecidos. Figura retirada da referência [55]. 50
Figura 4.1: Íon de neodímio, escolhido dentre a família dos lantanídeos. Na imagem, o íon de neodímio e algumas de suas propriedades calculadas a 20 ºC (293 K) são apresentados em destaque. Figura retirada e modificada a partir da referência [61]. 56

Figura 5.1: Variação percentual dos parâmetros de rede para a estrutura do $Y_7O_6F_9$ em função do aumento da temperatura, de 273 K à 373 K. 68
Figura 5.2: Variação percentual dos parâmetros de rede para a estrutura do YF_3 em função do aumento da temperatura, de 273 K à 373 K. 69
Figura 5.3: Variação percentual dos parâmetros de rede para a estrutura do Y_2O_3 em função do aumento da temperatura, de 273 K à 373 K. 69
Figura 5.4: Padrão de difração de raio X para a matriz de Y_2O_3 modelada à 0 K e 293 K. Gráfico apresentado com posição de pico em função da intensidade normalizada. 70
Figura 5.5: Padrão de difração de raio X para a matriz de YF_3 modelada à 0 K e 293 K. Gráfico apresentado com posição de pico em função da intensidade normalizada. 71
Figura 5.6: Padrão de difração de raio X para a matriz de $Y_7O_6F_9$ modelada à 0 K e 293 K. Gráfico apresentado com posição de pico em função da intensidade normalizada. 71
Figura 5.7: Energias de solução em função das temperaturas para o Y_2O_3 dopado com neodímio e substituído no sítio de Y1 e Y2, respectivamente. 80
Figura 5.8: Energias de solução em função das temperaturas para o YF_3 dopado com neodímio. 82
Figura 5.9: Energias de solução para cada um dos sítios de Y^{3+} disponíveis e calculados em função das temperaturas para o $Y_7O_6F_9$ dopado com neodímio obtido a partir do Nd_2O_3 precursor. 85
Figura 5.10: Energias de solução para cada um dos sítios de Y^{3+} disponíveis e calculados em função das temperaturas para o $Y_7O_6F_9$ dopado com neodímio obtido a partir do NdF_3 precursor. 85
Figura 5.11: Comparação entre energias de solução para a entrada do neodímio no sítio de Y1 do $Y_7O_6F_9$ partindo de Nd_2O_3 como precursor, representada em quadrado vermelho, e, partindo de NdF_3 como precursor, representada em quadrado azul. Resultados analisados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K. 87
Figura 5.12: Comparação entre as energias de solução para a entrada do neodímio no sítio de Y2 do $Y_7O_6F_9$ partindo de Nd_2O_3 como precursor, representada em quadrado vermelho, e, partindo de NdF_3 como precursor, representada em quadrado azul. Resultados analisados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K. 88
Figura 5.13: Comparação entre as energias de solução para a entrada do neodímio no sítio de Y3 do $Y_7O_6F_9$ partindo de Nd_2O_3 como precursor, representada em quadrado vermelho, e, partindo de NdF_3 como precursor, representada em quadrado azul. Resultados analisados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K. 88

Figura 5.14: Comparação entre as energias de solução para a entrada do neodímio no sítio de Y4 do $Y_7O_6F_9$ partindo de Nd_2O_3 como precursor, representada em quadrado vermelho, e, partindo de NdF_3 como precursor, representada em quadrado azul. Resultados analisados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K. 89
Figura 5.15: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y1 da matriz de Y_2O_3. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin. 92
Figura 5.16: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y2 da matriz de Y_2O_3. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin. 93
Figura 5.17: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – F no sítio de Y^{3+} da matriz de YF_3. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin. 96
Figura 5.18: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y1 da matriz de $Y_7O_6F_9$. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin. 97
Figura 5.19: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y2 da matriz de $Y_7O_6F_9$. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin. 98
Figura 5.20: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y3 da matriz de $Y_7O_6F_9$. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin. 98
Figura 5.21: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y4 da matriz de $Y_7O_6F_9$. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin. 99
Figura 5.22: Variações percentuais dos ângulos formados por O – Nd – O nas matrizes de Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$ dopados com Nd^{3+} avaliados nas condições de temperatura de 273 K e 373 K. 102
Figura 5.23: Variações percentuais dos ângulos formados por F – Nd – F nas matrizes de Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$ dopados com Nd^{3+} avaliados nas condições de temperatura de 273 K e 373 K. 102
Figura 5.24: Variações percentuais dos ângulos formados por F – Nd – O na matriz de $Y_7O_6F_9$ dopado com Nd^{3+}. Variações avaliadas nas condições de temperatura de 273 K e 373 K. ... 103
Figura 5.25: Força cumulativa do campo cristalino S_{4f} sentida pelos elétrons 4f do Nd^{3+} em função da distância ao íon de neodímio inserido no sítio de Y1 do Y_2O_3. Unidades apresentadas em 10^{-3} Hartree por angstrom. 112

Figura 5.26: Força cumulativa do campo cristalino S_{4f} sentida pelos elétrons 4f do Nd^{3+} em função da distância ao íon de neodímio inserido no YF_3. Unidades apresentadas em 10^{-3} Hartree por angstrom. 113
Figura 5.27: Força cumulativa S4f em função da distância ao íon de neodímio inserido no Y1 do $Y_7O_6F_9$. Unidades apresentadas em 10^{-3} Hartree por angstrom. 114
Figura 5.28: Força cumulativa S4f em função da distância ao íon de neodímio inserido no Y2 do $Y_7O_6F_9$. Unidades apresentadas em 10^{-3} Hartree por angstrom. 115
Figura 5.29: Força cumulativa S4f em função da distância ao íon de neodímio inserido no Y3 do $Y_7O_6F_9$. Unidades apresentadas em 10^{-3} Hartree por angstrom. 115
Figura 5.30: Subníveis de energia do estado fundamental do Nd^{3+} ($4I_{9/2}$) nos sítios das matrizes cristalinas calculadas pelo método PCEM comparados aos dados experimentais. Energias apresentadas em unidades cm^{-1}. Acima, em parêntese, é reportada a quantidade de íons na primeira esfera de coordenação. Dados experimentais retirados das referências [70, 69, 8]. 118
Figura 5.31: Subníveis de energia do estado fundamental do Nd^{3+} ($4I_{9/2}$) nos sítios das matrizes cristalinas calculadas pelo método SOM comparados aos dados experimentais. Energias apresentadas em unidades cm^{-1}. Acima, em parêntese, é reportada a quantidade de íons na primeira esfera de coordenação. Dados experimentais retirados das referências [70, 69, 8]. 119
Figura 5.32: Comparação da variação de energia em função de k_bT para o neodímio em cada uma das matrizes disponíveis. Resultados apresentados para o modelo PCEM, sob condição de temperatura de 293 K e em unidades meV. 121
Figura 5.33: Comparação da variação de energia em função de k_bT para o neodímio em cada uma das matrizes disponíveis. Resultados apresentados para o modelo SOM, sob condição de temperatura de 293 K e em unidades meV. 122

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Cargas elétricas dos compostos que formam as estruturas do $Y_7O_6F_9$, YF_3 e Y_2O_3. 65

Tabela 5.2: Parâmetros da polarizabilidade iônica. 66

Tabela 5.3: A, ρ e C ajustados para as interações do potencial de Buckingham com o raio de corte definido em 20 Å. 67

Tabela 5.4: Comparativo entre os parâmetros de rede experimentais e simulados para o $Y_7O_6F_9$, Y_2O_3 e YF_3 analisados nas temperaturas de 273 K e 373 K. 67

Tabela 5.5: Comprimento de ligação, em unidades Å, das interações Y – O na matriz do Y_2O_3. 72

Tabela 5.6: Comprimento de ligação, em unidades Å, das interações Y – F na matriz do YF_3. 73

Tabela 5.7: Comprimento de ligação, em unidades Å, das interações Y – O na matriz do $Y_7O_6F_9$. 74

Tabela 5.8: Comprimento de ligação, em unidades Å, das interações Y – F na matriz do $Y_7O_6F_9$. 75

Tabela 5.9: A, ρ e C ajustados para as interações do potencial de Buckingham das estruturas de NdF_3 e Nd_2O_3. Raio de corte definido como 20 Å. A carga utilizada para o neodímio na interação de Coulomb foi mantida em 3,00 *e*. 76

Tabela 5.10: Comparativo feito entre os parâmetros de rede do óxido de neodímio e fluoreto de neodímio experimental e simulado à 293 K. 77

Tabela 5.11: Reação de estado sólido e equações de energia de solução para as matrizes de Y_2O_3 e YF_3. E_{sol} refere-se à energia de solução, enquanto o termo E_d é utilizado para representar energia de formação do defeito na rede. 79

Tabela 5.12: Energias de solução do Y_2O_3 dopado com neodímio e substituído no sítio de Y1 e no sítio de Y2. Os resultados são apresentados em unidades de elétron-volts, em função das temperaturas abordadas em Kelvin. 80

Tabela 5.13: Energias de solução do YF_3 dopado com neodímio e substituído no sítio de Y^{3+}. Unidades em elétron-volts e apresentados em função das temperaturas abordadas em Kelvin. 82

Tabela 5.14: Energias de solução do $Y_7O_6F_9$ dopado com neodímio e substituído nos quatro sítios de Y^{3+} disponíveis calculados a partir do Nd_2O_3 precursor. Unidades em elétron-volts e apresentadas em função das temperaturas abordadas em Kelvin. 83
Tabela 5.15: Energias de solução do $Y_7O_6F_9$ dopado com neodímio e substituído nos quatro sítios de Y^{3+} disponíveis calculados a partir do NdF_3 como precursor. Unidades em elétron-volts e apresentados em função das temperaturas abordadas em Kelvin. 84
Tabela 5.16: Probabilidades de ocorrência de ocupação do íon de neodímio em cada sítio de $Y_7O_6F_9$ disponível. Resultados obtidos pelas duas principais rotas de obtenção do Nd^{3+} na rede e parametrizados à 293 K. 86
Tabela 5.17: Número de interações da primeira esfera de coordenação do neodímio quando inserido nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$. 90
Tabela 5.18: Distâncias interatômicas médias, em angstrons, da ligação Nd – O inserido no sítio de Y1 na matriz do Y_2O_3. Cálculos realizados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K. 92
Tabela 5.19: Distâncias interatômicas médias, em angstrons, da ligação Nd – O inserido no sítio de Y2 na matriz do Y_2O_3. Cálculos realizados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K. 94
Tabela 5.20: Distâncias interatômicas médias, em angstrons, da ligação Nd – F inserido no sítio de Y^{3+} na matriz do YF_3. Cálculos realizados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K. 95
Tabela 5.21: Distâncias interatômicas médias, em angstrons, da ligação Nd – O inserido em cada sítio de Y disponível na matriz do $Y_7O_6F_9$. Cálculos realizados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K. 97
Tabela 5.22: Distâncias interatômicas médias, em angstrons, da ligação Nd – F inserido em cada sítio de Y disponível na matriz do $Y_7O_6F_9$. Cálculos realizados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K. 100
Tabela 5.23: Variações percentuais para ângulos diedros presentes nas matrizes de YF_3 e $Y_7O_6F_9$ formados por interação F – Nd – F – Y e avaliados entre as temperaturas de 273 K e 373 K. Variações percentuais apresentadas em módulo. 104
Tabela 5.24: Resultados de variações percentuais para ângulos diedros presentes nas matrizes de Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$ formados por interação O – Nd – O – Y e avaliados entre as temperaturas de 273 K e 373 K. Variações percentuais apresentadas em módulo. 104

Tabela 5.25: Resultados de variações percentuais para ângulos diedros presentes na matriz de $Y_7O_6F_9$ formados por interação F – Nd – O – Y e avaliados entre as temperaturas de 273 K e 373 K. Variações percentuais apresentadas em módulo.....105
Tabela 5.26: Resultados de variações percentuais para ângulos diedros presentes na matriz de $Y_7O_6F_9$ formados por interação O – Nd – F – Y e avaliados entre as temperaturas de 273 K e 373 K. Variações percentuais apresentadas em módulo.....105
Tabela 5.27: Parâmetros de campo cristalino para o Y_2O_3 dopado com Nd^{3+} calculado a partir do modelo PCEM e SOM e comparados a dados fenomenológicos da literatura [68]. Resultados obtidos sob condição de temperatura de 293 K, apresentados para $q \geq 0$, unidades em cm^{-1}. 108
Tabela 5.28: Parâmetros de campo cristalino para o YF_3 dopado com Nd^{3+} calculado a partir do modelo PCEM e SOM e comparados a dados fenomenológicos da literatura [37]. Resultados obtidos sob condição de temperatura de 293 K, apresentados para $q \geq 0$, unidades em cm^{-1}. 109
Tabela 5.29: Parâmetros de campo cristalino para os três sítios de Y^{3+} do $Y_7O_6F_9$ dopado com Nd^{3+} calculado a partir do modelo PCEM e SOM. Resultados obtidos sob condição de temperatura de 293 K, apresentados para $q \geq 0$, unidades em cm^{-1}. 110
Tabela 5.30: Forças totais de campo cristalino para o Y_2O_3:Nd^{3+} (Y1) medidas pelos modelos PCEM e SOM e avaliados em primeiros vizinhos e em um grupo de cinquenta íons mais próximos do Nd^{3+}. Resultados apresentados em cm^{-1}. 111
Tabela 5.31: Força total de campo cristalino para o YF_3:Nd^{3+} medidos pelos modelos PCEM e SOM e avaliados em primeiros vizinhos e em um grupo de cinquenta íons mais próximos do Nd^{3+}. Resultados apresentados em cm^{-1}. 113
Tabela 5.32: Força total de campo cristalino para o $Y_7O_6F_9$:Nd^{3+} em cada um dos sítios de Y^{3+} disponíveis medidos pelos modelos PCEM e SOM e avaliados em primeiros vizinhos e em um grupo de cinquenta íons mais próximos do Nd^{3+}. Resultados apresentados em cm^{-1}. 114
Tabela 5.33: Subníveis de energia do estado fundamental do neodímio calculados na matriz de Y_2O_3 a partir do modelo PCEM e modelo SOM comparados aos dados experimentais retirados da literatura [69]. Resultados apresentados em cm^{-1}. 117
Tabela 5.34: Subníveis de energia do estado fundamental do neodímio calculados na matriz de YF_3 a partir do modelo PCEM e modelo SOM comparados aos dados experimentais retirados da literatura [70]. Resultados apresentados em cm^{-1}. 117
Tabela 5.35: Subníveis de energia do estado fundamental do neodímio calculados no sítio de Y1 na matriz de $Y_7O_6F_9$ a partir do modelo PCEM e modelo SOM.....117

Tabela 5.36: Subníveis de energia do estado fundamental do neodímio calculados no sítio de Y2 na matriz de $Y_7O_6F_9$ a partir do modelo PCEM e modelo SOM. 118
Tabela 5.37: Subníveis de energia do estado fundamental do neodímio calculados no sítio de Y3 na matriz de $Y_7O_6F_9$ a partir do modelo PCEM e modelo SOM. 118
Tabela 5.38: Subníveis de energia correspondentes ao estado $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} nas três matrizes cristalinas abordadas e suas respectivas variações de energia ΔE. Resultados correspondentes ao modelo PCEM e apresentados em unidades meV. 120
Tabela 5.39: Subníveis de energia correspondentes ao estado $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} nas três matrizes cristalinas abordadas e suas respectivas variações de energia ΔE. Resultados correspondentes ao modelo SOM e apresentados em unidades meV. 120

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 20

1.1 Considerações iniciais 20

1.2 Objetivos 21

1.3 Estrutura da dissertação 22

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 23

2.1 Sólidos cristalinos: 23

2.1.1 Rede de Bravais 24

2.1.2 Ligações iônicas 25

2.2 Energia da rede 26

2.3 Potenciais interatômicos 27

2.3.1 Potencial de Coulomb 28

2.3.2 Potencial de Buckingham 29

2.4 Polarizabilidade iônica 29

2.5 Minimização da energia da rede 31

2.6 Efeito térmico 32

2.7 Defeito extrínseco 35

2.7.1 Cálculo da energia do defeito extrínseco na matriz 36

2.8 Teoria de campo cristalino 38

2.8.1 Potencial do campo cristalino 38

2.8.2 Modelo eletrostático de carga pontual (PCEM) 41

2.8.3 Modelo de sobreposição simples (SOM) 42

2.8.4 Invariantes de Wybourne 44

3 REVISÃO DA LITERATURA 45

3.1 Íons terras raras 45

3.2 Óxido de ítrio 47

3.3 Fluoreto de ítrio 47
3.4 Oxifluoreto de ítrio 48
3.5 Neodímio 49
4 METODOLOGIA 51
4.1 Definição dos materiais estudados 51
4.2 Potenciais interatômicos 52
4.3 Escolha do conjunto de temperaturas 55
4.4 Simulação da entrada do dopante na rede cristalina 55
4.5 Estudo das variações das distâncias interatômicas 58
4.6 Estudo das variações angulares e ângulos diédricos 58
4.7 Estudo de campos cristalinos. 59
4.8 Modelo PCEM x Modelo SOM 62
4.9 Cálculo dos níveis de energia 62
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 64
5.1 Simulação da estrutura de rede perfeita 64
5.1.1 Potenciais interatômicos e parâmetros de potenciais 65
5.1.2 Parâmetros de rede das estruturas simuladas 67
5.1.3 Cálculo dos padrões de difração de Raio-X 69
5.1.4 Cálculo das distâncias entre íons na matriz perfeita 71
5.2 Cálculo do dopante de neodímio nas matrizes cristalinas 75
5.2.1 Parâmetros de rede para o óxido de neodímio e fluoreto de neodímio 75
5.2.2 Abordagem computacional para cálculo do dopante 77
5.2.3 Dopagem substitucional e energia de solução 78
5.3 Comportamento estrutural do neodímio nas redes cristalinas 89
5.3.1 Estudo dos primeiros vizinhos do dopante de neodímio 90
5.3.2 Distâncias interatômicas entre o par Nd – átomo ligante nas redes cristalinas 91

5.3.3 Ângulos formados entre átomo ligante – dopante – átomo ligante nas redes cristalinas 101

5.3.4 Ângulos diedros formados entre planos de átomo ânion – dopante – ânion – ítrio 103

5.4 Parâmetros de campo cristalino do neodímio e átomos ligantes nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ 106

5.4.1 Cálculos de parâmetros de campo cristalino (C.F.P) 106

5.4.2 Forças de campo cristalino por meio dos invariantes de Wybourne 111

5.5 Níveis de energia e aplicações termométricas 116

5.5.1 Níveis Stark 116

5.5.2 Transições entre $^4I_{9/2}$ e $^4F_{3/2}$ 119

6 CONCLUSÕES 123

7 PERSPECTIVAS 125

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 126

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Do ponto de vista biológico, alterações na estrutura genética das células causam a proliferação descontrolada e imortalidade celular, permitindo manifestações tumorais [1]. Tumores celulares podem ser detectáveis a partir de variações térmicas quando comparados a células sadias, contudo, há limitações impostas aos exames de detecção: apenas manifestações tumorais maiores que 2 cm podem ser detectáveis em exames de imagem técnica, dos quais, os equipamentos atuais mais modernos não são capazes de detectar regiões menores [2]. Tal limitação inerente aos equipamentos faz com que seja necessária a busca por materiais que possuem melhores adaptações para aplicações termométricas de maneira não invasiva. Nesse contexto, estudamos matrizes inorgânicas à base de óxidos e fluoretos, cujas propriedades de tais matrizes podem, ao serem hospedados por íons lantanídeos, potencializar aplicações luminescentes [3].

Matrizes de óxidos vem sendo estudadas na literatura pelas possibilidades em formar compostos combinados a íons lantanídeos de modo que estes apresentam boas estabilidades químicas e térmicas [4]. Já compostos fluoretos, quando combinados a íons lantanídeos, costumam apresentar alta transparência óptica e energias de fônons baixas [5], características de interesse predominante em áreas de termometria óptica, uma vez que tais características possibilitam o aumento da eficiência luminescente [6]. Uma outra propriedade que materiais fluoretos apresentam parte do fator eletronegativo do flúor, cujo efeito resulta na maior energia de absorção de *gap* em relação à maioria dos materiais óxidos [6]. Além das matrizes apresentadas, materiais de oxifluoreto de lantanídeos vêm aparecendo em fontes da literatura como matrizes que possuem características que combinam as boas qualidades de óxidos e de fluoretos. Dessa maneira, tornam-se bons hospedeiros para íons terras-raras [5].

A boa escolha de íons lantanídeos a serem inseridos potencializam as propriedades ópticas da matriz cristalina a ser utilizada. Dentre a família dos lantanídeos, o íon de neodímio (Nd^{3+}) se destaca de modo que, compostos dopados com tal íon apresentam emissão e excitação em regiões características, conhecidas como janela biológica (650nm - 950nm) [7-8].

Para além das escolhas das matrizes cristalinas e dopantes, as técnicas abordadas em estudo se mostram cruciais. Simulações computacionais têm obtido grandes destaques, uma vez que a partir dessas, é possível prever características intrínsecas dos materiais e propriedades externas às matrizes, como o estudo da inclusão de íons dopantes na matriz cristalina. Ademais,

simulações computacionais permitem auxiliar no entendimento de resultados experimentais, prevendo propriedades e até mesmo reduzindo custos de materiais consumidos [9].

Existem, corriqueiramente, três técnicas de modelagem computacional para matrizes cristalinas em dados literários, estas são: a modelagem clássica, modelagem quântica e a modelagem estatística [10]. Nesse trabalho, basearemos nosso estudo na técnica de modelagem computacional clássica estática, por meio da natureza iônica dos ligantes na matriz, a partir do método de minimização de energia. As matrizes aqui estudadas serão dopadas com íon Nd^{3+}, devido as possibilidades de interações na janela biológica.

Além das técnicas de modelagem computacional utilizadas para simular comportamento de íons lantanídeos, estudos de campo cristalino podem auxiliar no entendimento de propriedades intrínsecas das matrizes analisadas e o efeito nas vizinhanças dos ligantes na rede. A teoria de campo cristalino (TCC) parte inicialmente dos trabalhos propostos por Bethe, em 1929, que propõe, juntamente aos referentes conhecimentos de teoria quântica do início do século XX, explicações aos desdobramentos dos níveis de energia dos íons lantanídeos [11]. Para Bethe, o comportamento das interações entre o íon lantanídeo e os ligantes na rede cristalina ocorreriam de natureza eletrostática [12].

Ao longo do século XX, novos modelos de teoria de campo cristalino foram propostos para a analisar tais interações envolvendo espectroscopia dos íons metálicos centrais e seus ligantes a partir da disposição geométrica e cargas.

Nesse presente trabalho, propomos a análise das propriedades das matrizes de óxido de ítrio (Y_2O_3), fluoreto de ítrio (YF_3) e V-oxifluoreto de ítrio ($Y_7O_6F_9$) dopadas com o íon lantanídeo de Nd^{3+} por meio de modelagem computacional clássica e teoria de campo cristalino.

1.2 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo a análise da eficiência termométrica luminescente aplicada à janela biológica para as matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ quando incorporadas por íon dopante de Nd^{3+}. Para alcançar tal objetivo, partiremos dos seguintes objetivos:

i. Reproduzir as matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ relaxadas por simulação computacional em condições de temperatura de 273 K a 373 K;
ii. Inserção do íon de neodímio trivalente nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ com variações de temperatura;
iii. Estudar o efeito de variações de comprimento e ângulos nas redes à medida que o efeito de variação térmica é inserido;

iv. Analisar, por teoria de campo cristalino, as matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ dopadas com neodímio, a simetria e força de campo cristalino dispostas em cada rede;

v. Analisar o desdobramento entre os níveis de energia para o neodímio inserido em cada matriz abordada e o efeito do desdobramento para aplicações termométricas.

1.3 Estrutura da dissertação

Esse trabalho será composto por 6 capítulos, aos quais serão remetidos estudos de base teórica, os métodos utilizados e os resultados via modelagem computacional e resultados a partir das aplicações de teoria de campo cristalino. Desse modo, teremos:

No capítulo 2 – são apresentados os primeiros conceitos, teorias e fundamentações às quais servirão como base para compreensão das propriedades dos materiais trabalhados.

No capítulo 3 – é proposta uma rápida revisão da literatura acerca das matrizes cristalinas utilizadas e as características remetentes ao íon dopante de neodímio.

No capítulo 4 – é apresentado todo o conjunto de metodologia que regerão as técnicas utilizadas para realização do presente estudo.

No capítulo 5 – serão discutidos os resultados obtidos ao longo do trabalho.

No capítulo 6 – apresentam-se, nesse capítulo, as conclusões e considerações finais.

No capítulo 7 – serão dispostas as referências utilizadas ao longo de todo o trabalho.

Ao fim do trabalho, são apresentados apêndices com informações acerca de códigos computacionais desenvolvidos e utilizados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sólidos cristalinos:

No estudo das estruturas da matéria, podemos classificar a estrutura sólida a partir de duas maneiras: a estrutura de sólidos regulares e periódicos, que são os chamados sólidos cristalinos, e, os sólidos irregulares, com estrutura que não apresenta periodicidade contínua, os chamados sólido amorfos. As diferenciações entre ambos os tipos são evidenciadas a partir de observações em larga escala da rede. [13].

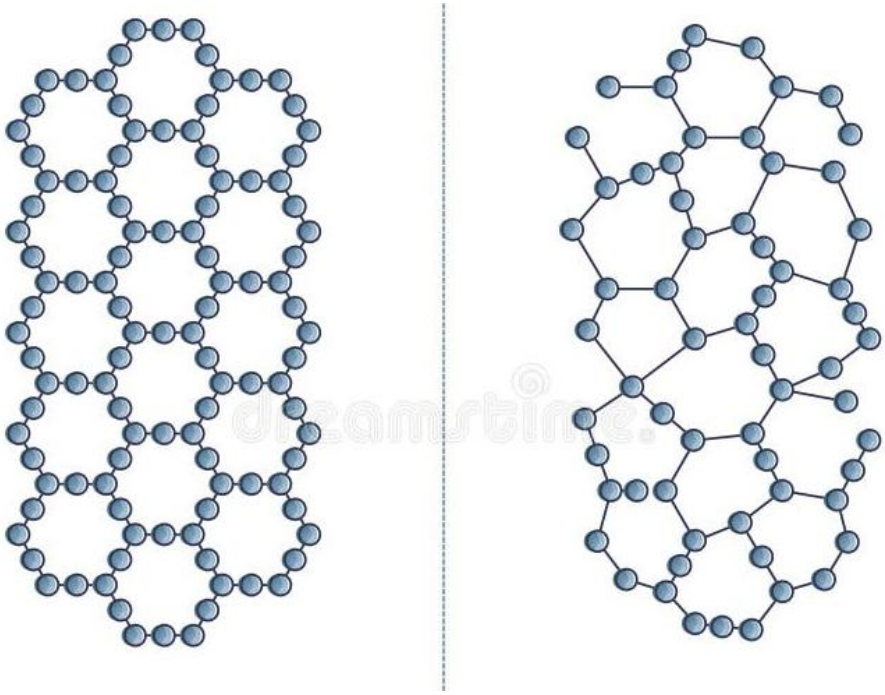

Figura 2.1: Representação dos dois tipos de sólidos. Ao lado esquerdo, o sólido cristalino. Ao lado direito, o sólido amorfo. Imagem retirada da referência [14].

Podemos considerar o sólido como sendo uma grande molécula cujas forças que ocorrem entre os átomos ocorrerão a partir da sua interação eletrônica e sua estrutura será descrita a partir da organização entre o núcleo, composto de prótons e nêutrons, e os elétrons, compondo um sistema quanticamente estável [15]. Abordaremos nesse presente trabalho apenas os compostos sólidos com organização de rede cristalina.

2.1.1 Rede de Bravais

Os conceitos de rede de Bravais surgem a partir do século XIX pelo físico francês Auguste Bravais, no qual descreve que, independentemente da orientação e ponto em que seja observada, a rede infinita de pontos e arranjos se parecerá exatamente a mesma [16].

Podemos descrever, também, a rede de Bravais como um conjunto de pontos com vetores de posição $\vec{R}$, no qual:

$$\vec{R} = n_1.\vec{a}_1 + n_2.\vec{a}_2 + n_3.\vec{a}_3, \tag{2.1}$$

em quem $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são os três vetores unitários quaisquer, linearmente independentes entre si e não-coplanares. Já n_1, n_2 e n_3 assumem quaisquer termos distintos inteiros.

Numa rede de Bravais, podemos observar os pontos dispostos de maneira mais próxima a um outro determinado ponto da rede conhecido. Estes serão conhecidos como primeiros vizinhos daquele ponto, e, tais pontos representarão o número de coordenação desse íon destacado.

Além dos conceitos apresentados até o momento, podemos destacar, no âmbito das redes cristalinas, a célula unitária primitiva e a célula unitária convencional. A célula unitária primitiva se refere ao menor volume do espaço que, ao ser transladado em qualquer direção, permite reproduzir todos os pontos da rede cristalina sem se superpor ou deixar espaços vazios. Já o conceito de célula unitária convencional, partimos de uma célula unitária que consegue preencher todo o espaço da rede de Bravais, sem superposição, quando esta é transladada por um subconjunto de vetores da rede.

Para o estudo de sólidos cristalinos sob a ótica das redes de Bravais, podemos considerar as possibilidades de simetrias que mantêm um determinado ponto fixo na rede de Bravais, essas são conhecidas como classificações de sistemas cristalinos. Existem sete formas possíveis de classificar as redes de Bravais, cujas diferenciações são dadas a partir das variações nas simetrias dos eixos (a, b, c), ângulos interaxiais (α, β, γ) e seus complementares (λ, μ, ν) [17]. Os sete sistemas cristalinos são dados por: rede cúbica, tetragonal, hexagonal, trigonal, ortorrômbica, monoclínica e triclínica. Se considerarmos o efeito da simetria translacional na rede de Bravais, teremos assim quatorze subdivisões dos sistemas cristalinos, conhecidos como grupos espaciais da rede de Bravais.

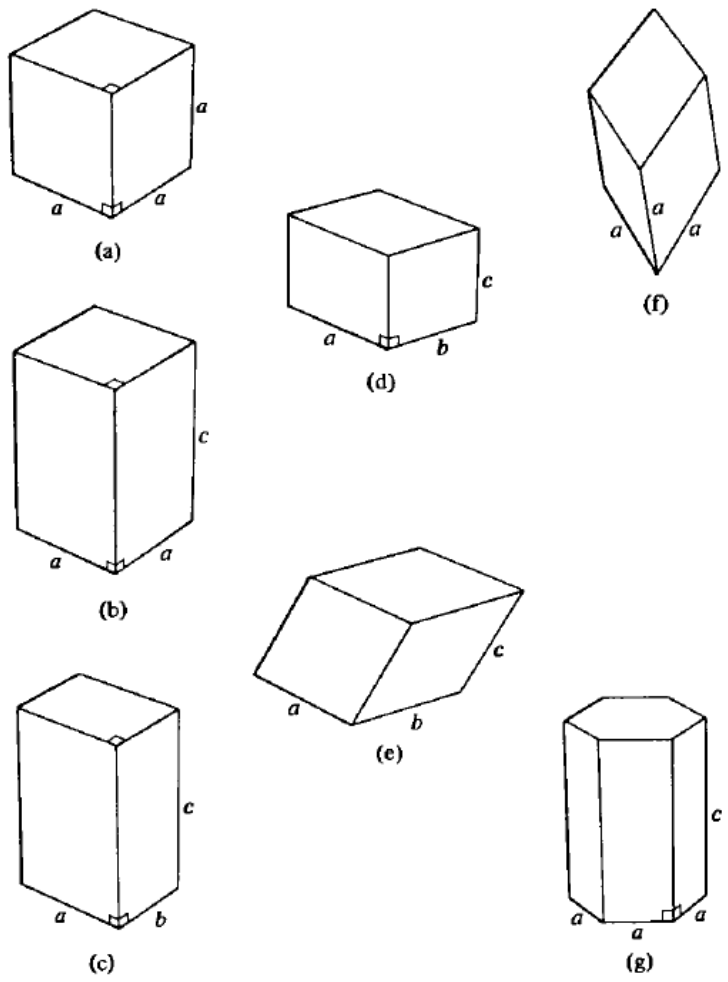

Figura 2.2: As sete classificações de sistemas cristalinos da rede de Bravais tridimensional. Na imagem, temos respectivamente: (a) cúbico; (b) tetragonal; (c) ortorrômbico; (d) monoclínico; (e) triclínico, (f) trigonal; (g) hexagonal. Figura retirada da referência [16].

No presente trabalho, abordaremos as matrizes de óxido de ítrio de matriz cúbica, fluoreto de ítrio e V-oxifluoreto de ítrio de matrizes ortorrômbicas. A rede cúbica é o sistema cristalino formado por vetores iguais, $a = b = c$ e ângulos iguais, $\alpha = \beta = \gamma$. Já as redes descritas ortorrômbicas, são formadas por $a \neq b \neq c$ e ângulos retos, $\alpha = \beta = \gamma$.

2.1.2 Ligações iônicas

Em sólidos cristalinos, podemos ter diferentes tipos de ligações ocorrendo em suas redes, como ligações iônicas, covalentes e metálicas [15]. Em sólidos iônicos, temos o agrupamento tridimensional de íons que se intercalam a partir do efeito das cargas elétricas, de cargas positivas e negativas ao longo do espaço da rede. Essas ligações ocorrem entre os metais e ametais ou metais e hidrogênio. Nessas interações, os metais tendem a doar elétrons, enquanto

os ametais tendem a receber elétrons, processo no qual leva os elementos a estabilidade química. Por tal interação, são formados os cátions e os ânions.

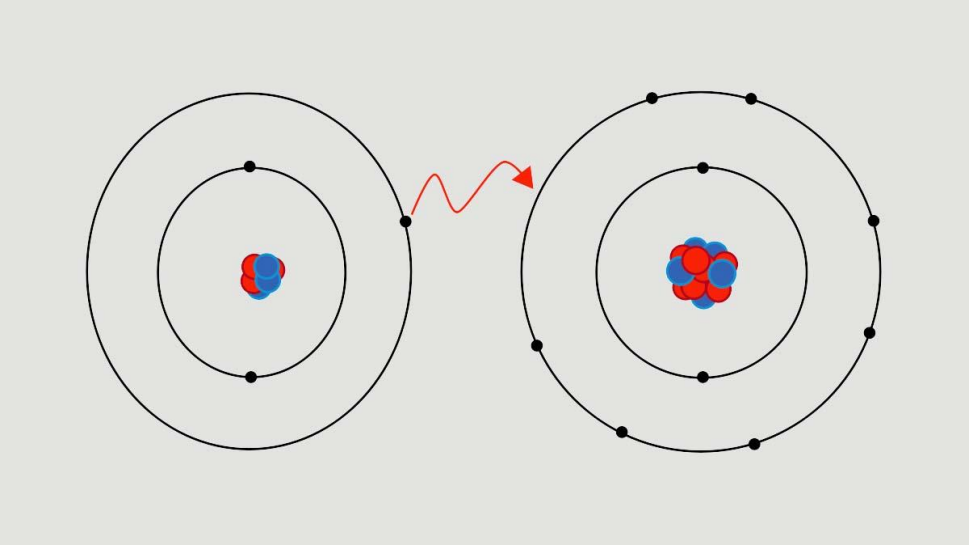

Figura 2.3: Interação de natureza iônica na formação de cátion e ânion. Figura retirada da referência [18].

Como os elétrons são totalmente ocupados na ligação iônica, é de característica desse tipo de ligação possuir má condutividade elétrica e de calor no estado sólido, sendo assim denominados na literatura de materiais isolantes. Contudo, o interesse por tais materiais vem das suas propriedades ópticas, nas quais suas transições eletrônicas tendem a regiões espectrais no infravermelho e ultravioleta [13].

2.2 Energia da rede

A energia de rede se refere à energia necessária para manter a estrutura do sólido coesa. Tal energia é tida como a energia fundamental de um sólido em matriz cristalina e a partir dela que se torna possível basear os estudos teóricos via modelagem, associada a propriedades físicas e químicas intrínsecas dos materiais [19]. As aplicações da energia da rede se baseiam em considerar as energias dos sólidos dadas por energia potencial dos átomos quando estes estão em posições de equilíbrio do sistema, e, tal energia, será representada a partir da diferença da energia de interação entre os átomos da rede com a energia individual de cada átomo da matriz.

Para as equações que descreverão a energia da rede do sólido, partiremos, inicialmente, da energia de interação dos átomos, ao qual chamamos de U^{int} que descreverá a energia

potencial dos átomos na rede. Assim, U^{int} será a soma de energia da rede para um sistema com N átomos. Dessa maneira, teremos:

$$U^{int} = \sum_{i=1}^{N} U_i + \frac{1}{2!}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} U_{ij} + \frac{1}{3!}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} U_{ijk} + \cdots \qquad (2.2)$$

A equação 2.2 descreve, primeiramente, o termo U_i que representa a energia individual de um átomo qualquer na rede. O segundo termo é responsável por representar a interação do par de átomos na rede. O terceiro termo representará a interação de três átomos e assim sucessivamente. Os termos i, j e k serão os índices que representam a quantidade de átomos dispostos na interação descrita. Como a contribuição dos termos de ordem maiores de interações decairá em função do inverso do fatorial de N, termos que descrevem interações maiores de átomos não serão necessariamente relevantes para o termo total de U^{int}.

Já a energia de coesão será dada pela diferença entre as energias de interação (U^{int}) e individual de cada átomo da rede (U_i), de modo que U será:

$$U = U^{int} - \sum_{i=1}^{N} U_i, \qquad (2.3)$$

e, ao substituirmos os termos de U^{int} na equação da energia de coesão, teremos:

$$U = \frac{1}{2!}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} U_{ij} + \frac{1}{3!}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} U_{ijk} + \cdots \qquad (2.4)$$

A equação apresentada em 2.4 nos remete a considerar que a energia de rede não possuirá relação com a energia de átomos isolados. Somente consideraremos interações entre pares de átomos ou agrupamento em sua rede.

2.3 Potenciais interatômicos

Os potenciais interatômicos nada mais são do que funções matemáticas que descrevem a energia potencial de um sistema correlacionado à distância relativa de cada átomo interagindo na rede [20]. Tais potenciais podem ser descritos de duas formas, os potenciais ditos de curto

alcance e de longo alcance. Nesse estudo, descreveremos apenas o potencial de Coulomb e o potencial de Buckingham, uma vez que as matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ podem ser perfeitamente descritas a partir da utilização de ambos os potenciais.

2.3.1 Potencial de Coulomb

Como exemplificado anteriormente, trabalhamos com três matrizes de sólidos iônicos, cujos íons interagem a partir da ação de atração e repulsão em suas redes. Em sólidos iônicos, a interação Coulombiana corresponde a cerca de 90% da energia total na rede. Sua relação é bastante conhecida do eletromagnetismo clássico, no qual se determina como é dada a interação do íon com os demais na rede em função das distâncias. Sua equação é dada por:

$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\xi_0 r_{ij}}, \tag{2.5}$$

em que q_i e q_j representam as cargas dos íons interagentes, ξ_0 é a permissividade no vácuo e r_{ij} representa a distância entre os íons. Essa distância possuirá a relação dada por:

$$r_{ij} = |r_i - r_j| \tag{2.6}$$

Embora muito abrangente na literatura e conhecida mundialmente, a equação 2.5 apresenta alguns problemas na ordem de convergência ao tratarmos de um sistema clássico tridimensional. Pelas equações 2.4 e 2.5, um determinado íon interagindo com outros na rede cuja área superficial é grande, é esperado que a energia potencial decresça, contudo, classicamente, esse efeito não é observado. Assim, o físico alemão Paul Peter Ewald, em 1921, propôs correções matemáticas para esse efeito na energia de Coulomb [21]. Conhecido como método de Ewald, é proposta uma série de distribuições gaussianas nas quais a energia de Coulomb tende a convergir a partir da separação em três expressões. Estas são:

$$U^{real} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} erfc\left(\eta^{\frac{1}{2}} r_{ij}\right), \tag{2.7}$$

$$U^{recíproca} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\sum_{G}\frac{4\pi}{V} q_i q_j \exp\left(iG.r_{ij}\right)\frac{\exp\left(-\frac{G^2}{4\eta}\right)}{G^2}, \tag{2.8}$$

$$U^{auto} = \sum_{i=1}^{N} {q_i}^2 \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{2.9}$$

$$U_{ij}^{Coulomb} = U_{ij}^{real} + U_{ij}^{recíproca} + U_{ij}^{auto} \tag{2.10}$$

Nestas expressões, U^{real} é a função que possui dependência das cargas iônicas, $U^{recíproca}$ é a função que depende do volume V dado na célula unitária, da densidade de estados e do vetor G da rede recíproca, e, a equação de U^{auto}, representa a correção necessária pela distribuição gaussiana. Logo, $U^{Coulomb}$ será a soma dos três termos obtidos [21].

2.3.2 Potencial de Buckingham

Para descrições totalitárias dos potenciais interatômicos que regem as reações presentes nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$, devemos apresentar, além do potencial de Coulomb, o potencial de curto alcance conhecido como potencial de Buckingham [15]. No potencial de Coulomb, as reações de atração apresentadas podem violar relações propostas na mecânica quântica, como o princípio de exclusão de Pauli, no qual dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico [15]. Assim, dentro de um sólido, devem haver mecanismos de repulsão que impeçam os íons de cargas opostas a se aproximarem de maneira irreal na rede. Desse modo, avalia-se o potencial de Buckingham, no qual surgem termos de repulsões entre as nuvens eletrônicas e termos atrativos de interações mais fracas. Tal potencial foi proposto Richard Buckingham em 1938 e sua equação é dada por:

$$U_{ij}^{Buckingham} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \tag{2.11}$$

No primeiro termo da equação, representado pela exponencial, temos o termo da repulsão entre as nuvens eletrônicas dos íons. O segundo termo da equação indica atrações de ordens mais fracas, como a interação via dipolo induzido [15]. Já os termos A_{ij}, ρ_{ij} e C_{ij} são constantes e ajustáveis na modelagem.

2.4 Polarizabilidade iônica

Buscando descrever, no processo de modelagem computacional clássica, a estrutura cristalina do sólido de maneira mais fidedigna, devemos partir não somente de interações que

ocorrem entre pares ou grupos de íons na rede, mas também das interações que ocorrem dentro do próprio íon. Assim, consideramos o efeito da polarizabilidade iônica. Esse efeito é responsável por influenciar as constantes elásticas e dielétricas, além de potencializar a formação de alguns tipos de defeitos na estrutura do sólido.

É possível encontrar na literatura alguns modelos de cálculos que abordam o efeito da polarizabilidade iônica partindo das distorções causadas pelas nuvens eletrônicas em torno dos núcleos dos íons. Entre os modelos, consideramos a utilização do modelo conhecido por "*shell model*", desenvolvido por B. G. Dick Jr. e A. W. Overhauser, em 1958 [22].

A partir desse modelo, consideraremos o íon como dividido em duas partes, uma parte *core*, responsável pelo núcleo (co*re*) do íon e os elétrons mais internos da camada de valência, no qual a carga associada a este será q_c e, como é previsto na teoria do modelo atômico de Rutherford, em 1911, este possuirá toda a massa associada ao íon [23]. A segunda parte seria a casca (*shell*), a qual será associada aos elétrons mais externos da camada de valência, cuja carga será q_s. As partes *core* e *shell* apresentadas estarão associadas a uma mola fictícia cuja massa será desprezível e sua constante elástica dada por k. Podemos ver abaixo a equação que descreve a polarizabilidade iônica no vácuo, representada por α, e, em seguida, um esquema ilustrativo do modelo de polarizabilidade shell model.

$$\alpha = \frac{q_s^2}{k} \tag{2.12}$$

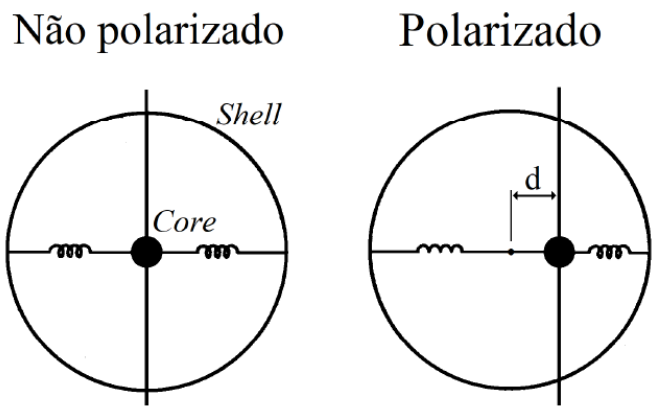

Figura 2.4: Modelo de polarizabilidade iônica proposto por Dick e Overhauser. A figura que representa o esquema polarizado, à direita, mostra o núcleo deslocado na horizontal em relação

ao centro da casca a uma distância d devido a distorção do íon causada por campos internos. Figura retirada da referência [24].

2.5 Minimização da energia da rede

Descrições fundamentais do estudo de modelagem atomística partem do princípio de minimização da energia, para isso, é necessário que o sistema esteja em equilíbrio e a resultante das forças totais dentro do sistema sejam zero. Dessa maneira, utilizamos como parâmetros o método de minimização da energia da rede para calcular as posições finais dos íons e, posteriormente, comparar as estruturas simuladas relaxadas com os modelos experimentais obtidos via literatura. A utilidade central por trás do método se baseia na convergência entre as estruturas e a boa reprodutibilidade da simulação com os parâmetros adotados.

Primeiramente, consideraremos a minimização de energia da rede dada quando o modulo da força média entre os íons que constituem a matriz cristalina for nulo ou muito próximo de zero. Essa energia será dada pela primeira derivada da energia, onde $\partial U/\partial \vec{r} \cong 0$. A partir disso, aplicamos a segunda derivada da energia U em relação à posição $\vec{r}$ para encontrar a posição de mínimo na matriz do sólido. Desse modo, temos a expressão de energia dada por uma série de Taylor até a segunda ordem, a qual:

$$U(\vec{r} + \delta\vec{r}) = U(\vec{r}) + \frac{\partial U}{\partial \vec{r}}\delta\vec{r} + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 U}{\partial \vec{r}^2}(\delta\vec{r})^2 , \tag{2.13}$$

em que $\vec{r}$ será a posição inicial e $\delta\vec{r}$ será uma pequena variação da posição inicial em função da relaxação do sistema. Calculando a derivada de $U(\vec{r} + \delta\vec{r})$ e considerando apenas os termos de até segunda ordem na equação 2.13, teremos:

$$\frac{\partial U(\vec{r} + \delta\vec{r})}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial U}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial^2 U}{\partial \vec{r}^2}(\delta\vec{r}) + \frac{1}{2!}\frac{\partial^3 U}{\partial \vec{r}^3}(\delta\vec{r})^2, \tag{2.14}$$

onde a primeira derivada é conhecida como vetor gradiente g e a segunda derivada é a matriz de Hessiana H.

Visando os melhores ajustes para a modelagem computacional atomística, partimos da minimização de energia com base na teoria conhecida como método de Newton-Raphson [25]. Nesse modelo, minimizaremos a função a partir da convergência dos seus pontos [25], no qual

determinaremos as próximas posições $\delta\vec{r}$ seguindo a posição do íon anterior. Se $\delta\vec{r} = \vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n$ na equação 2.14, então teremos que

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n - H^{-1}g, \tag{2.15}$$

sendo n o número da iteração, $\vec{r}_n$ a posição anterior do íon e $\vec{r}_{n+1}$ a posição nova gerada pelo método após a iteração. Serão realizadas n repetições deste método até que se atinja o ponto de mínima energia da rede.

2.6 Efeito térmico

Como já dissertado em pesquisa anterior [9], os fenômenos térmicos são evidenciados em diversas áreas do mundo, ocorrendo de diversas formas, seja através de processos práticos como as alterações climáticas mediante variação da temperatura, ou até mesmo em processos mais complexos, como o funcionamento de máquinas térmicas, como uma geladeira retirando calor do ambiente interno.

A forma de mensurar a energia produzida por esses efeitos térmicos é a temperatura. A temperatura representa o grau de agitação dos átomos, íons e moléculas de um sistema. Os sistemas que apresentam maior temperatura são aqueles que apresentam maior grau de agitação molecular, seja por agitação rotacional, translacional ou vibracional [26]. Nas escalas de medições térmicas, estabelecemos medidas em Kelvin (K) e não há um limite superior para a escala de temperatura. No entanto, existe um limite inferior, sendo que o ponto de menor temperatura considerável para um sistema é o estado de zero absoluto (0 K), onde, neste estado, todas as partículas tem energia mínima [26].

Até o momento, este presente trabalho considerou as interações dos íons na rede estando à temperatura de 0 K, definido como “modelo de rede estática”. Contudo, sistemas em condições de zero absoluto não são fielmente observados na natureza. Assim, é fundamental a incrementação de fenômenos térmicos ao estudo por meio de variações térmicas.

Inicialmente, podemos propor a inclusão do efeito térmico na modelagem computacional por meio de aproximações harmônicas, pela qual adicionaremos uma perturbação harmônica na energia da rede, incluindo nesse processo os movimentos oscilatórios do sistema, semelhantemente ao oscilador harmônico simples [27].

Num sólido cristalino real, podemos ter mecanismos de variações de temperatura e pressão, desse modo, um modelo viável que adota o comportamento descrito e prescreve as

variações mencionadas é o modelo da energia livre de Gibbs. O físico e químico norte-americano Josiah Willard Gibbs, no ano de 1883, apresentou o estudo da energia como função dependente da termodinâmica, a qual recebeu o nome de energia livre de Gibbs. Sua função é dada por:

$$G = F + pV, \tag{2.16}$$

em que F é a energia livre de Helmholtz, p será a pressão e V o volume da célula abordada. Devido processos de transformações do estado sólido, as variações de pressão e volume serão pequenas, motivo ao qual poderemos aproximar a equação que descreve a energia livre de Gibbs pela equação de Helmholtz. Logo, $G \cong F$. Assim, teremos:

$$G \cong \mathrm{F} = -k_B T ln(Z)\,, \tag{2.17}$$

onde k_b será a constante de Boltzmann e Z uma função de partição, relação observada na literatura em estudos de física estatística [28]. A função Z será dada por:

$$Z = \sum_i exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \tag{2.18}$$

em que i é um nível de energia E_i de cada um dos estados microscópicos.

Para o caso de um cristal perfeito cujo número de átomos seja igual a N em uma aproximação tridimensional, pelos quais os estados microscópicos sejam dados por $3N$ números quânticos n_i, e $3N$ representa o número total de graus de liberdade, devemos ter a energia da rede dada por:

$$E_{n_i} = U^{rede} + \sum_{i=1}^{3N}\left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i\,, \tag{2.19}$$

para o qual ω_i a frequência fundamental, T a temperatura, U^{rede} a energia interna da rede e $\hbar$ é a constante reduzida de Planck.

Substituindo a expressão da energia En_i na função de partição Z, resultaremos em:

$$Z = exp\left(-\frac{U^{rede}}{k_B T}\right)\prod_{i=1}^{3N}\frac{exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right)}{1 - exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)}. \qquad (2.20)$$

Através das propriedades matemáticas do logaritmo natural, como:

$$ln(xy) = ln(x) + ln(y) \quad ; \qquad ln\left(\frac{x}{y}\right) = ln(x) - ln(y)$$

$$ln(e^x) = x \quad ; \qquad ln\left(\prod_i^N x_i\right) = \sum_i^N ln(x_i)$$

e considerando o caso de substituição de Z na função da energia livre de Gibbs para o qual são aplicadas as propriedades matemáticas dos logaritmos descritas acima, temos:

$$G \approx F = U^{rede} + \sum_{i=1}^{3N}\left\{\frac{\hbar\omega_i}{2} + k_B T ln\left[1 - exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)\right]\right\}. \qquad (2.21)$$

A equação 2.21 retrata a energia livre de Gibbs como dependente da energia interna de rede à temperatura de 0 K junto ao termo de perturbação harmônica. O primeiro termo dentro do somatório indica a energia do ponto zero do estado fundamental, já o segundo termo, corresponderá à energia de excitação dos osciladores com dependência da unidade de temperatura.

Tendo em vista a condição de um sistema estatístico, a equação 2.21 consegue, de maneira satisfatória, representar os cálculos envolvendo efeitos de temperatura no estudo da modelagem computacional. Contudo, tal equação sofre limitações ao serem exploradas temperaturas elevadas, pois, nessas temperaturas, o grau de agitação na rede se torna de caráter sumário, logo, para um sistema que pode estar fora de equilíbrio pelo efeito térmico, é necessário adicionar, à equação 2.21, termos que não corresponderão ao movimento harmônico. Nesse estudo, trabalharemos com condições de temperatura próximas à temperatura ambiente, sendo assim, não será preciso adicionar o efeito das posições fora do equilíbrio.

2.7 Defeito extrínseco

Do ponto de vista estrutural, tratamos o sólido cristalino até o momento como um sólido de matriz perfeita. Contudo, devemos presumir que na natureza esse sistema pode ser encontrado naturalmente fora do seu ponto de equilíbrio pela presença de defeitos em sua rede. Os defeitos podem ser observados como advindos do próprio material, como falhas locais que geram espaçamentos distorcidos da sua rede periódica, esses são chamados de defeitos intrínsecos, ou mesmo defeitos externos, como íons de diferentes espécies químicas adentrando a estrutura cristalina, os quais são classificados como defeitos extrínsecos.

Conceitualmente, definimos defeito em sólidos cristalinos como as diferenças em comportamentos no arranjo estrutural quando comparado à estrutura do sólido cristalino perfeito [16]. Esses defeitos podem ser apresentados de duas formas: defeitos pontuais e defeitos extensos. Defeitos pontuais são aqueles que, sugestivamente, ocorrem em um determinado ponto da rede cristalina do sólido, já os defeitos extensos aparecem como grandes falhas que podem ser observados em larga escala, se estendendo em até mesmo três dimensões do sólido.

Um defeito extrínseco é um defeito pontual no qual haverá a presença de um íon de propriedades químicas distintas que adentrará em uma posição na rede cristalina do sólido. Tais íons serão chamados de impurezas ou dopantes. O conceito entre impurezas e dopantes é apresentado a partir da finalidade esperada. Quando a entrada do defeito ocorre de maneira intencional, temos assim a dopagem, e, quando corre de maneira não intencional, dizemos que se trata de impureza.

Um conceito fundamental de análise de incorporação de defeitos extrínsecos na rede se refere à análise de das características químicas e estruturais do material que adentrará a rede, como raio iônico e cargas efetivas. Se o material dopante possuir características compatíveis de raio iônico e carga de um dos íons da estrutura que compõe o sólido cristalino, será menos custoso o processo de tal íon adentrar na rede.

Nesse estudo, abordaremos conceitos e resultados do defeito extrínseco do tipo pontual, pelo qual o íon dopante de neodímio trivalente adentrará as matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$, cuja compatibilidade ao íon de ítrio permite que a dopagem seja substitucional, sem necessidade de compensação de cargas. Ainda assim, tal dopante aplicará distorções locais em suas redes, como veremos no capítulo de resultados.

2.7.1 Cálculo da energia do defeito extrínseco na matriz

Consideramos inicialmente a menor energia de rede relaxada das matrizes puras. Agora, devemos considerar os cálculos de relaxação da rede quando esta apresenta o dopante em sua matriz cristalina. Os íons próximos ao defeito tenderão a sofrer o efeito da relaxação, isso implicará na minimização da energia da estrutura.

No processo de delimitações das regiões mais próximas que sentirão maior efeito da entrada do dopante, utilizaremos, no cálculo de simulação computacional, o método de Mott-Littleton [29]. Nessa estratégia, adotamos duas regiões para um defeito diluído em um sólido de matriz infinita, uma região I, que sentirá maior efeito da presença do dopante, e, uma região II que sentirá de maneira menos intensa o efeito do dopante. A região II pode ser subdividida em duas regiões, a região IIa, a qual são sentidas leves perturbações causadas pelo defeito e a região IIb, cuja influência do defeito não resultará em novas perturbações e o sólido se comportará como um dielétrico contínuo [29].

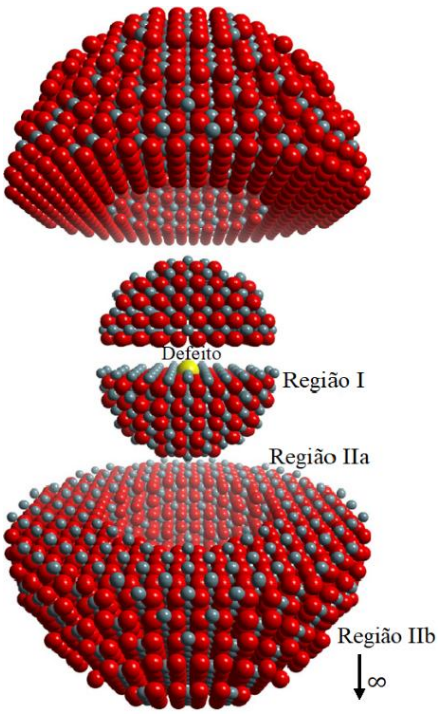

Figura 2.5: Representação do método de Mott-Littleton e a delimitação de suas regiões para o cálculo dos defeitos [30].

Para efetividade de simulações computacionais por estratégia de Mott-Littleton, devemos delimitar com boa correspondência o tamanho da região I, uma vez que essa

influenciará na interação do defeito com os íons da região IIa. Para a escolha da região I com devida proporção, pode-se calcular o tamanho do raio da célula unitária para então saber o tamanho necessário para que a região I possua de modo a englobar toda a célula unitária.

A energia da rede com a presença do dopante será dada por:

$$U_D = U_I(x) + U_{I-II}(x,\xi) + U_{II}(\xi), \tag{2.22}$$

em que U_I representa a energia de interação e $\vec{x}$ o vetor de posição de todos os íons da região I. U_{II} é a energia da região II, $\vec{\xi}$ o vetor deslocamento da região II em função das novas posições dos íons da região I. Por fim, $U_{I\text{-}II}$ é a energia advinda da interação entre a região I e a região II.

Devido à baixa atuação das forças resultantes dos íons contidos na região II, podemos utilizar aproximação harmônica para representa-la e sua energia U_{II} passará a ser:

$$U_{II} = \frac{1}{2}\xi^T.H_{II}.\xi\,, \tag{2.23}$$

no qual H_{II} representa a matriz Hessiana para a região II. Ao fazer uso da relação dada pela condição de equilíbrio para a rede em relação aos deslocamentos que ocorrem na região II, teremos, portanto:

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = \frac{\partial U_{I-II}(x,\xi)}{\partial \xi} + H_{II}.\xi = 0\,, \tag{2.24}$$

Substituindo os novos termos de U_{II} e $\partial U/\partial \xi$ na equação que representa a minimização da energia com defeito, U_D, temos:

$$U_D = U_I(x) + U_{I-II}(x,\xi) - \frac{1}{2}\left[\frac{\partial U_{I-II}(x,\xi)}{\partial \xi}\right].\xi\,, \tag{2.25}$$

A energia de formação do defeito (U_{def}) será dada pela energia da rede com defeito U_d menos a energia da rede perfeita U_p. Assim:

$$U_{def} = U_d - U_p\,. \tag{2.26}$$

As equações apresentadas nesse presente tópico até o presente momento tiveram como base trabalhos acadêmicos advindos da literatura, dos quais, mais precisamente, foram retiradas de [27, 31].

2.8 Teoria de campo cristalino

A teoria do campo cristalino, ou no inglês, *Crystal field theory* (CFT), parte do fim da década de 1920 em estudos iniciais propostos por Hans Bethe, no trabalho intitulado "*Termaufspaltung in Kristallen*" [12], ou, em tradução direta "Separação de termos em cristais". A ideia baseia-se, primeiramente, em descrever as interações internas presentes nas matrizes cristalinas de maneira puramente eletrostática, por meio de relações clássicas de energia potencial presentes na lei de Coulomb [32]. Nessa teoria, para que o modelo funcione, partimos de considerações como as cargas pontuais, e, aos orbitais dos íons metálicos, descritos no centro do campo cristalino, devem ser atribuídas nuvens eletrônicas de cargas negativas [32]. Mais tarde, tal teoria passou a ser aprofundada e consolidada por demais pesquisadores, como J. D. Van Vleck, em 1932 e futuramente, K. W. H Stevens, em 1952. Os conceitos de teoria de campo cristalino passam a ser mais trabalhados a partir das notações aplicadas por B. G. Wybourne, em 1965.

2.8.1 Potencial do campo cristalino

Se considerarmos, inicialmente, o hamiltoniano para o íon livre, H_{IL} , devemos apresentar uma parte da equação que descreverá o campo central e termos que consideram interações de spin-órbita, onde são tratadas como efeito perturbativo do próprio campo central [11]. Porém, ao considerarmos a incorporação de um íon lantanídeo nas redes cristalinas, devemos então dispor de uma interação que descreva, por teoria de perturbação, o efeito da nuvem eletrônica dos elétrons 4*f* desse íon lantanídeo em relação a todos os íons dispostos na rede. Assim, devemos considerar o hamiltoniano do campo cristalino, H_{CC}, como uma das interações mais importantes para o hamiltoniano total [33]. O H_{CC} será dado por:

$$H_{CC} = \sum_{i,j} \frac{eq_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}, \tag{2.27}$$

em que q_j corresponderá à carga relacionada aos vizinhos do íon central, e a carga elementar, $\vec{r}_i$ descreverá a posição dos elétrons $4f$ e $\vec{R}_j$ será a distância entre o íon central, nesse caso, o íon lantanídeo e os primeiros vizinhos ligantes.

Dessa forma, teremos o hamiltoniano total como a soma entre o hamiltoniano do íon livre mais a contribuição do hamiltoniano de campo cristalino. Assim:

$$H_T = H_{IL} + H_{CC}. \tag{2.28}$$

Como, nesse presente trabalho, buscaremos aprofundar conhecimentos acerca dos parâmetros de campo cristalino, podemos considerar, por aproximação, que o hamiltoniano total será descrito apenas pelo hamiltoniano de campo cristalino. Da equação descrita em 2.27, podemos aplicar o teorema da adição dos harmônicos esféricos, dos quais Condon & Shortley [34], tratam relações diretas entre os harmônicos esféricos como componentes de tensores esféricos. Portanto, de modo a expandir o denominador da equação 2.27, teremos:

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} = \sum_{l,m} \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right) \frac{r^l}{r^{l+1}} \Upsilon^*_{l,m}(\Omega_j) \Upsilon_{l,m}(\Omega_i), \tag{2.29}$$

da equação, temos Ω_j referente às coordenadas (θ_j, φ_j) e Ω_i referente às coordenadas (θ_i, φ_i) do íon central à vizinhança, respectivamente.

O teorema de Racah surge, fundamentalmente, no início da década de 1940 pelo físico Giulio Racah, em uma série de trabalhos acerca da teoria algébrica do momento angular [35]. O teorema de Racah serve como uma ponte formal entre as descrições dos harmônicos esféricos, os operadores quânticos e a proposta do hamiltoniano do campo cristalino, H_{CC}. Ao aplicarmos o teorema do tensor esférico de Racah, $C_q^k(\Omega_i)$, ao harmônico esférico, $\Upsilon_{l,m}(\Omega_i)$, podemos escrever:

$$C_q^k(\Omega_i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \Upsilon_{k,q}(\Omega_i). \tag{2.30}$$

Assim, será possível reescrever o termo do hamiltoniano de campo cristalino com relação às novas notações, de modo que teremos:

$$H_{CC} = \sum_{k,q,i} \gamma_q^k r_{i_q}^k C_q^k(\Omega_i), \tag{2.31}$$

em que,

$$\gamma_q^k = \sum_j \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} g_j e^2 \frac{\gamma_{k,q}^*(\Omega_i)}{R_j^{k+1}}. \tag{2.32}$$

Nessa equação, g_j será a valência atribuída aos primeiros vizinhos do íon central e a soma em k vai de $k > 0$ e $-k \leq q \leq k$ [11].

Das equações apresentadas em 2.29 – 2.32, podemos notar que a interação do campo cristalino com dependência dos harmônicos esféricos possui γ_q^k correlacionada aos primeiros vizinhos e o termo $r_{i_q}^k C_q^k(\Omega_i)$ dependerá apenas do íon central. Dessa maneira, teremos uma equação para abordar campo cristalino que parte da posição cristalográfica dos íons na rede e das distâncias entre o íon central com os demais primeiros ligantes. Portanto, o estudo envolvendo simulação computacional atomística torna-se possível.

Considerando o campo cristalino perturbativo para íons centrais da família dos lantanídeos, cuja configuração eletrônica trará $4f_n$, podemos definir os subníveis de energia a partir da diagonalização dos elementos da matriz do campo cristalino. Primeiramente, trataremos $|\psi_{A\alpha}\rangle$ como uma base de autoestados que calculam os elementos de matriz do hamiltoniano cristalino, dados por $\langle\psi'_{A\alpha}|H_{CC}|\psi_{A\alpha}\rangle$, em que Aα será o conjunto de bons números quânticos do $4f_n$. Se separarmos a parte radial da parte angular, poderemos, portanto, reescrever a função de estado da seguinte forma:

$$\psi_{A\alpha}\rangle = |r_i\rangle|\Phi\rangle, \tag{2.33}$$

em que $|r_i\rangle$ corresponderá à parte radial dos elétrons de estado 4f e a parte angular dos elétrons 4f será dada pela função de onda angular $|\Phi\rangle$. Expandindo o termo de H_{CC} no elemento de matriz, teremos:

$$\langle\psi'_{A\alpha}|H_{CC}|\psi_{A\alpha}\rangle = \langle r_i| \sum_{k,q,i,j} \gamma_q^k r_{i_q}^k C_q^k(\Omega_i)|r_i\rangle|\,|\Phi\rangle = \sum_{k,q,j} \langle r^k\rangle \gamma_q^k(j) \langle\Phi|\textstyle\sum_i C_q^k(i)\,|\Phi\rangle \tag{2.34}$$

A partir do momento em que temos todos os elétrons do íon central no mesmo orbital 4f, podemos assim definir que todos eles estarão sob mesmo índice, logo o índice *i* do somatório pode ser removido. De modo que podemos reescrever a equação 2.34 admitindo um parâmetro de campo cristalino, B_q^k que será o produto do termo $\langle r^k \rangle$ pelo γ_q^k. Já o termo restante, será, como já descrito, o tensor esférico de Racah, de maneira que teremos o potencial de perturbação do campo cristalino escrito por:

$$V_{CC} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(\Omega_i). \tag{2.33}$$

O termo $\langle r^k \rangle$ descreverá o momento radial da posição esperada do elétron no estado 4f, resultantes de aplicações de Dirac-Fock. Como veremos em continuidade neste presente trabalho, adotaremos para os cálculos de simulação computacional atomística os termos $\langle r^k \rangle$ dispostos na literatura de acordo com o padrão de referência de A. J. Freemann, 1962 [36].

Poderemos notar, a partir dos cálculos apresentados no capítulo de resultados, que o parâmetro de campo cristalino, B_q^k, será o termo buscado através de cálculos computacionais e apresentado ao longo deste trabalho. Em suma, o parâmetro de campo cristalino será disposto de acordo com dois modelos trabalhados. O modelo eletrostático de carga pontual (PCEM), em tradução direta do inglês, *Point Charge Eletrostatic Model*, e, o modelo de sobreposição simples (SOM), ou, do inglês, *Simple Overlap Model*. A seguir, exibiremos a diferença entre cada modelo.

2.8.2 Modelo eletrostático de carga pontual (PCEM)

Partindo das equações dispostas no trabalho de Bethe [12], foram propostas as bases do sistema que descreveria o comportamento do campo cristalino como um íon central interagindo com os demais íons vizinhos de maneira puramente eletrostática, em que as interações ocorrem entre dipolos elétricos. O modelo inicial parte de considerações de cargas pontuais exatamente nos pontos cujos íons são dispostos na rede e os termos das cargas são correlacionadas às valências dos íons que compõem os materiais.

Tal modelo serve de base a todos os avanços no estudo de campo cristalino e é utilizado até hoje com algumas limitações. Para estudos teóricos, o modelo serve como base para indicar simetrias locais e propriedades estruturais. Porém, quando há a necessidade de implementar tal

modelo junto aos dados experimentais relatados, o PCEM tem se apresentado discrepante [11]. A equação base que descreve o parâmetro de campo cristalino é apresentada abaixo:

$$B_q^k = \langle r^k \rangle \left(\sum_i \frac{Z_i e^2}{R_i^{k+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \Upsilon_k^{q*}(\theta_i, \varphi_i) \right), \tag{2.34}$$

em que R_i^{k+1} será a distância, em angstrons, do íon central a cada um dos íons ligantes da matriz cristalina.

Para o caso de um sistema abordado nesse trabalho, como o dopante de neodímio na matriz do YF_3, adota-se, no modelo PCEM, fatores de carga como Nd = +3, F = -1 e Y = +3. Além do problema de superestimação das cargas que esse modelo apresenta, ainda há o fator de decaimento do raio produzido entre os ligantes ao íon central na rede para termos de k > 2. Quando k = 6, temos R_i^7, o que resulta na redução acentuada dos parâmetros de campo cristalino. Em dados experimentais advindos da literatura, o termo de B_q^6 produz resultados, em módulo, entre 700 a 900 cm^{-1} [37]. Já os cálculos realizados pelo modelo PCEM para B_q^6, temos resultados dez vezes menores.

2.8.3 Modelo de sobreposição simples (SOM)

Tendo em vista a problemática apresentada pelo modelo anterior, surge assim, a partir dos trabalhos propostos por Oscar Malta, em 1982, o modelo conhecido como modelo de sobreposição simples [38]. Nesse modelo, passa a ser levada em consideração a carga efetiva, não mais a carga dada a partir da valência. Além disso, passamos a considerar que o efeito da carga pode não estar necessariamente na mesma posição dos íons ligantes, mas sim em uma provável região entre o íon central e os íons ligantes. Para Malta:

"O potencial de perturbação eletrostático é produzido por uma distribuição espacial da carga $g_\mu e$ do μ-ésimo ligante situado numa distribuição R_μ do i-ésimo elétron do íon central."

De tal premissa, é possível afirmar que o potencial perturbativo será:

$$V = \sum_{\mu,i} \frac{g_\mu e^2}{|\vec{R}_\mu - \vec{r}_i|}. \tag{2.35}$$

As principais diferenças apresentadas pelo modelo SOM que o destaca do modelo PCEM se referem a:

i. A energia potencial dos elétrons será considerada equivalente à criada por cargas distribuídas em regiões centradas entre o íon central e os íons ligantes vizinhos, do qual interagem por metal – ligante.
ii. A carga total de uma determinada região será $g_\mu e \rho_\mu$, em que ρ_μ será a sobreposição orbital presente entre o íon metálico central e o μ-ésimo ligante e g_μ é um fator de carga.
iii. A sobreposição orbital, ρ_μ, dependerá diretamente do íon ligante e da distância do metal para a tal íon ligante. Podemos descrever tal sobreposição a partir de:

$$\rho_\mu = \rho_0 \left({R_0}/{R_\mu} \right)^{3,5}, \tag{2.36}$$

ao qual, ρ_0 = 0,05 e R_0 será o raio da interação metal – ligante mais próxima da rede. O termo R_μ será o raio de interação metal – ligante buscado.

Um termo que correlaciona as distâncias que as cargas efetivas podem estar em relação à sobreposição do íon central e aos íons ligantes é dado por:

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_\mu}, \tag{2.37}$$

o fator "+" é dado quando temos o raio do íon central, nesse caso o íon metálico central, é maior que o raio do íon ligante. Do mesmo modo, o fator "–" é dado quando o raio do íon metálico central é menor do que o raio do íon ligante.

O hamiltoniano do campo cristalino apresentado pelo método SOM será dado por:

$$H_{CC} = \sum_{i,j} \frac{g_j e^2 \rho_j}{|\vec{r}_i - \left({\vec{R_j}}/{2\beta_j} \right)|}. \tag{2.38}$$

Dessa maneira, podemos escrever a equação do parâmetro de campo cristalino pelo modelo SOM a partir do termo esperado do hamiltoniano da equação 2.38. Sua equação será correlacionada à expressão primaria do cálculo de B_q^k presente no modelo PCEM, ao qual teremos:

$$B_q^k(SOM) = \rho(2\beta)^{k+1} B_q^k(PCEM), \tag{2.39}$$

através dos primeiros termos apresentados na equação 2.39, é possível afirmar que as correções necessárias que o modelo PCEM necessitava, foram devidamente satisfeitas para um estudo majoritariamente teórico, uma vez que, a partir de tais correções, termos de ordem k > 2 não tendem a reduzir drasticamente, como veremos no capítulo dos resultados apresentados.

2.8.4 Invariantes de Wybourne

Uma maneira de apresentar a força de campo cristalino a partir dos parâmetros de campo cristalino calculados é através de termos invariantes rotacionais. Foi inicialmente proposta e popularizada por Wybourne, 1965 [33], em seus trabalhos sobre teoria de grupos e espectroscopia, cuja notação passa a receber seu nome, assim chamada de termos invariantes de Wybourne. A ideia consiste em representar os termos dos parâmetros de campo cristalino em um termo unitário com dependência de k chamado de força de campo cristalino S_k. Para elétrons 4f e 5f, teremos k = 2, 4 ou 6. Enquanto, para elétrons 3d, teremos k = 2 ou 4. Tal equação é dada por:

$$S_k = \left[\frac{1}{2k+1} \sum_{q=-k}^{q=k} |B_q^k|^2 \right]^{1/2}, \tag{2.40}$$

assim, a partir da equação 2.40, temos a força relativa aos parâmetros de Wybourne. Contudo, ainda é possível apresentar a força total do campo cristalino a partir da contribuição de cada termo S_k, de modo que teremos:

$$S = \left[\frac{1}{n} \sum_k S_k^2 \right]^{1/2}. \tag{2.41}$$

A equação 2.41 aborda a força total dada pelo campo cristalino sentido pelo íon central em relação à sua vizinhança. Veremos, no capítulo de resultados, como a força total de campo cristalino é apresentada para o íon central de neodímio trivalente inserido em cada uma das matrizes abordadas nesse trabalho.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, realizaremos uma revisão dos materiais e aparatos trabalhados com base em dados retirados da literatura a fim de nortear o presente estudo. Assim, partimos de conceitos dos íons terras raras, matrizes de óxido de ítrio (Y_2O_3), fluoreto de ítrio (YF_3) e oxifluoreto de ítrio ($Y_7O_6F_9$), bem como a importância da escolha do íon dopante de neodímio (Nd^{3+}). Além disso, destacamos conceitos revisionais de campos cristalinos trabalhados.

3.1 Íons terras raras

Os íons terras raras representam um grupo de dezessete elementos da tabela periódica que apresentam um conjunto de propriedades de interesse em aplicações industriais e tecnológicas. Esses materiais são constituídos pelos átomos da família dos lantanídeos mais os átomos de ítrio (Y) e escândio (Sc), cujas semelhanças químicas os tornam correlacionáveis aos lantanídeos.

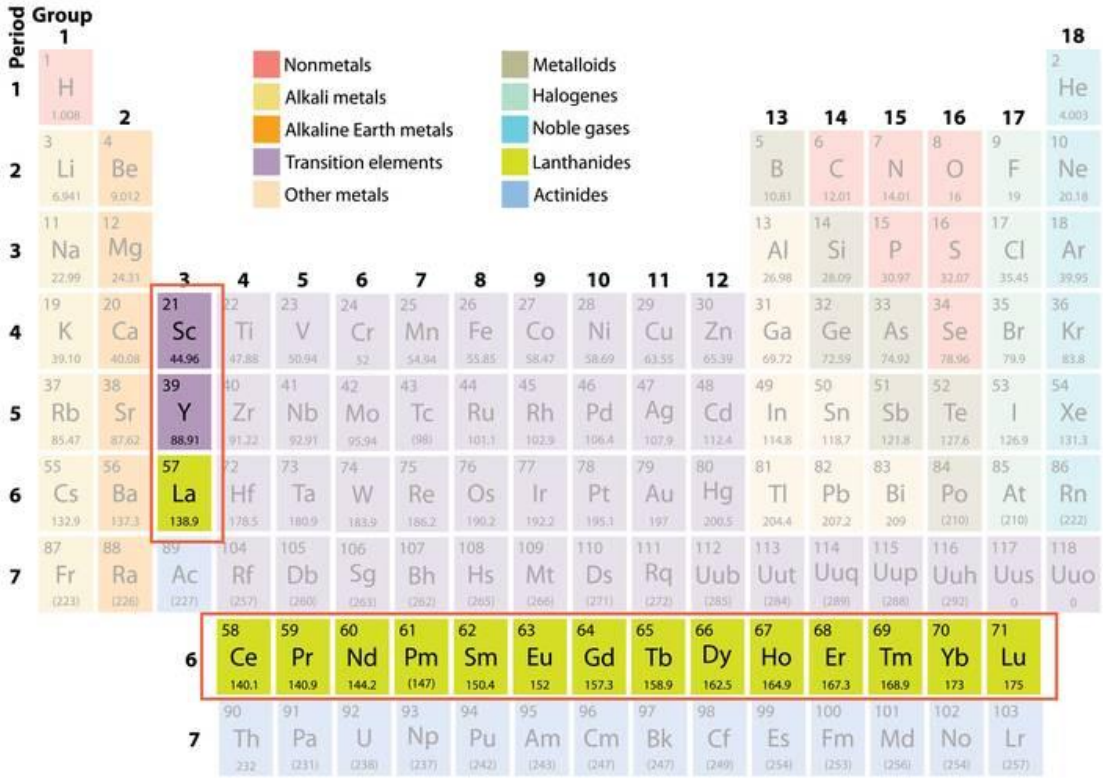

Figura 3.1: Tabela periódica com os átomos terras raras em destaque. Figura retirada da referência [39].

Os terras raras, apesar do nome, não são precisamente raros. Sua aparição na natureza é relativamente grande. No Brasil, o início das explorações desses materiais começou por volta de 1940 [40]. Tais compostos podem ser obtidos majoritariamente a partir do minério de monazita, mas também podem ser observados em outros tipos de minerais pesados úteis, como zirconita, rutilo e ilmenita [40, 41]. Dados do departamento nacional de produção mineral (DNPM) apresentam as principais utilizações dos materiais terras raras no Brasil nas últimas décadas, como em catalizadores de automóveis, polimento de vidros e lentes especiais, imãs permanentes para motores miniaturizados, ressonância magnética nuclear, dentre outros [41].

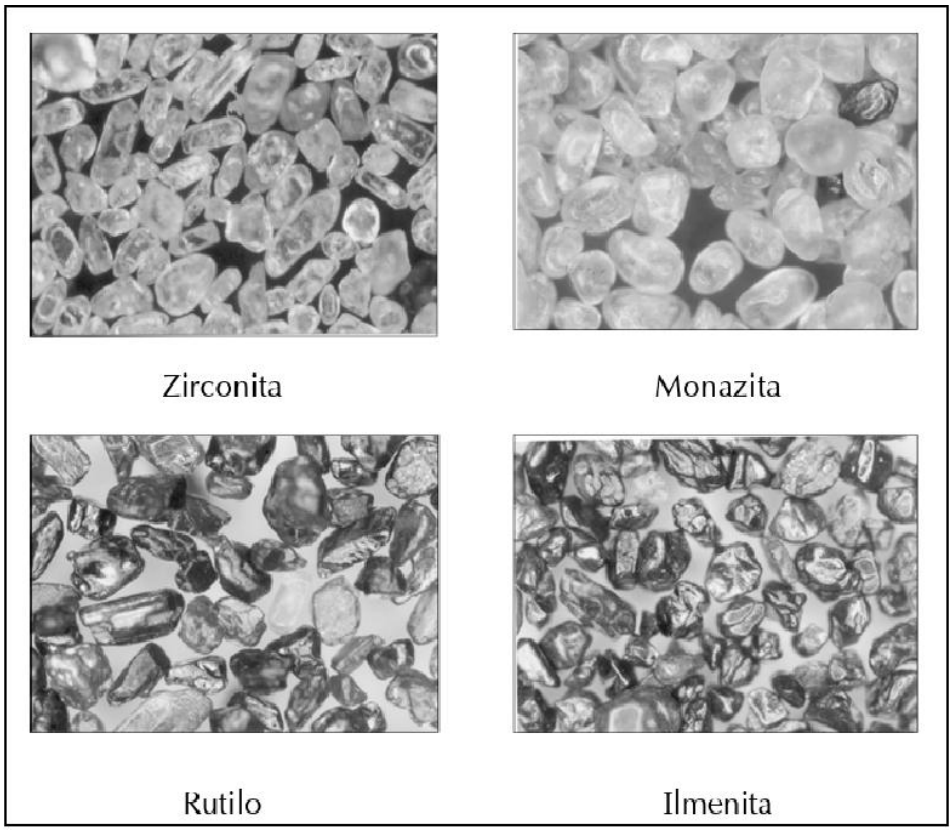

Figura 3.2: Amostras de minérios de zirconita, monazita, rutilo e ilmenita. Imagem sob efeito de zoom ótico de 50x. Referência [40].

Neste presente trabalho, abordaremos as matrizes de óxido de ítrio (Y_2O_3), fluoreto de ítrio (YF_3) e oxifluoreto de ítrio na fase Vernier ($Y_7O_6F_9$) via modelagem computacional clássica estática. Esses três compostos possuem características comuns que potencializam suas aplicações em áreas tecnológicas, como boas matrizes hospedeiras para íons terras raras devido a semelhança entre os raios iônicos do ítrio e demais terras raras, e, após dopados, apresentam

ótimas propriedades luminescentes. As características particulares de cada um dos três materiais serão apresentadas abaixo.

3.2 Óxido de ítrio

A matriz cristalina do óxido de ítrio, ou simplesmente ítria, aparece na literatura como material de estrutura cúbica de grupo espacial *Ia3*, cujos parâmetros de rede são a = b = c = 10,604 Å e α = β = γ = 90° [42]. Nessa rede, possuímos dois íons de Y^{3+} com características distintas, o primeiro com simetria local baixa, de multiplicidade 24d, (simetria local C2) [43], e, o segundo com simetria local mais expressiva, S6, com multiplicidade 8b [44]. Nas revisões literárias são destacados que ambos os sítios apresentam seis íons de oxigênio ligados ao íon central do Y^{3+}. A Figura 3.3 apresenta a estrutura do Y_2O_3 retirado da referência [45].

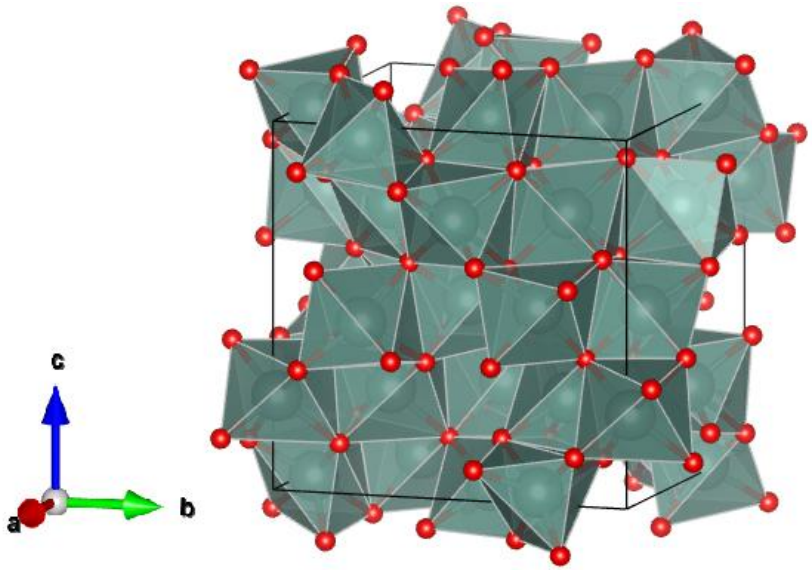

Figura 3.3: Estrutura cristalina cúbica do Y_2O_3. Imagem obtida por meio do *software* VESTA® [46].

O óxido de ítrio se destaca, na literatura, por apresentar uma rede com boa estabilidade química e térmica, sendo muito utilizado em indústrias optoeletrônicas. Sua matriz também possui boa transparência óptica que vai desde o ultravioleta ao infravermelho [47, 48].

3.3 Fluoreto de ítrio

A matriz cristalina do fluoreto de ítrio pode ser observada, nas revisões da literatura, apresentando mais de um tipo de simetria, contudo, aqui nos atentaremos à estrutura do YF_3 de

simetria ortorrômbica de grupo espacial *Pnma*, 62, com parâmetros de rede a = 6,353 Å, b = 6,850 Å e c = 4,393 Å, com ângulos α = β = γ = 90° [49]. Nessa célula unitária, temos quatro íons de Y^{3+} ligados a doze íons de F^{-1}., porém, cada íon de ítrio consegue manter, em sua esfera de coordenação, nove íons de flúor.

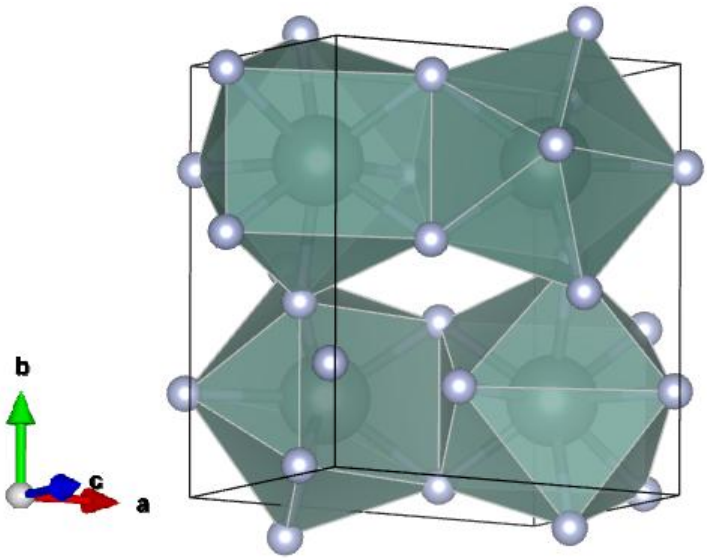

Figura 3.4: Matriz ortorrômbica do YF_3. Imagem obtida por meio do *software* VESTA® [46].

A matriz do fluoreto de ítrio é apresentada na literatura como um material de interesse devido suas propriedades de baixa energia de fônon, alta transparência óptica e um range de transmissão amplo [6].

3.4 Oxifluoreto de ítrio

Os materiais de oxifluoretos de lantanídeos apresentam diversos aspectos de interesses em aplicações industriais e tecnológicas devido suas propriedades luminescentes, assim, sua busca em estudos se torna crescente. Entre os tipos de estruturas para esses materiais, encontra-se a fase Vernier, cuja fórmula química é dada por $Ln_xO_{x-1}F_{x+2}$ ($5 \leq x \leq 9$). Dados cristalográficos dessa rede cristalina mostram que o grupo espacial depende do fator de *x*, embora sejam de simetria ortorrômbica. Quando temos o *x* de numeração ímpar, o grupo espacial será o Abm2, e, quando o *x* for de numeração par, o grupo espacial será Pbcm [50].

Nesse estudo, analisamos a matriz cristalina do oxifluoreto de ítrio na fase Vernier conhecido como $Y_7O_6F_9$, ou V-YOF. Seus parâmetros de rede são a = 5,423 Å, b = 38,624 Å e c = 5,527 Å, com ângulos α = β = γ = 90° [51].

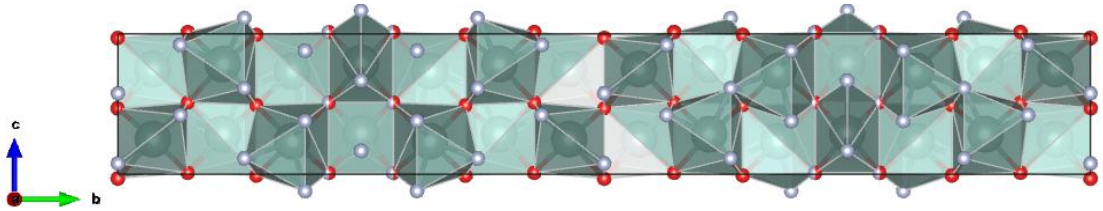

Figura 3.5: Estrutura cristalina ortorrômbica do $Y_7O_6F_9$. Imagem obtida por meio do *software* VESTA® [46].

A matriz cristalina do oxifluoreto de ítrio pode apresentar vantagens notáveis quando comparada às matrizes dos fluoretos e óxidos, como melhores estabilidades térmica e química que os fluoretos, e, energias de fônons mais baixas que os materiais óxidos [5]. Além disso, dados literários mostram essa rede como um material promissor para suportar boas concentrações de materiais corrosivos.

Devido suas propriedades destacadas, o material V-YOF tem se apresentado promissor em diversas aplicações tecnológicas, como em sensoriamento e aplicações em bio-imagens, aplicações fotovoltaicas, melhorias na eficiência de células solares, e, como fator sugestivo a esse presente trabalho, suas utilizações em termometria óptica [52].

3.5 Neodímio

Além das abordagens literárias envolvendo as matrizes cristalinas hospedeiras, devemos destacar a importância na escolha do íon terra rara dopante e ativador das propriedades luminescentes e térmicas. Para esse trabalho, utilizaremos o íon dopante de neodímio (Nd^{3+}).

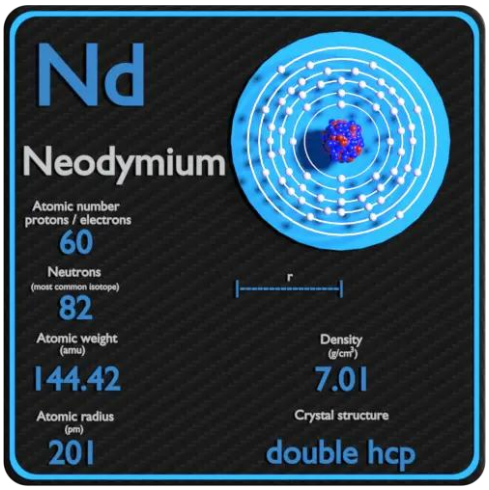

Figura 3.6: Íon de neodímio e algumas de suas propriedades. Figura retirada da referência [31].

A utilização do íon de neodímio se dá a partir das propriedades que ele gera às matrizes hospedeiras. Materiais dopados com íons de Nd^{3+} possuem excitação e emissão na primeira janela biológica (~650 – 950 nm). Nessa região, os constituintes dos tecidos possuem menor absorção ótica, o que resulta como efeito a maximização da profundidade de penetração da luz inserida no tecido e assim, otimizando a resposta ótica [54].

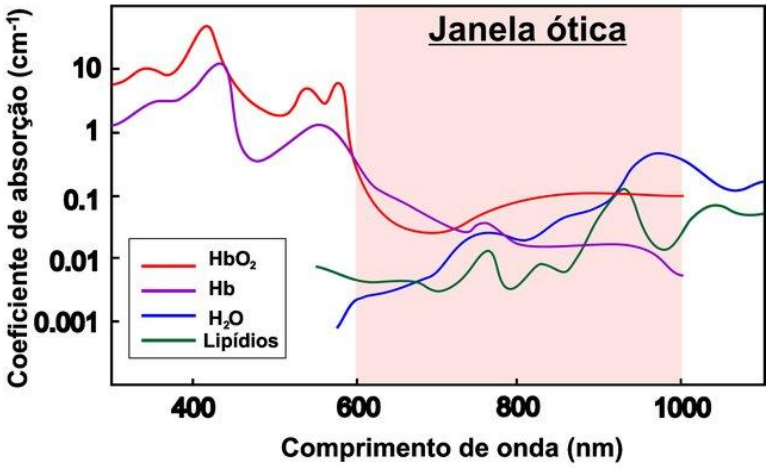

Figura 3.7: Janela de absorção ótica em função do comprimento de onda dos materiais constituintes dos tecidos. Figura retirada da referência [55].

O íon de neodímio trivalente apresenta características semelhantes ao cátion das matrizes dos Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$, ambos com grau de oxidação 3+, assim, sua dopagem ocorre de maneira isovalente. Tal íon de neodímio, como é de característica da maioria dos terras raras, apresenta a camada 4*f* parcialmente preenchida, o que resulta no efeito de luminescência. Pelo efeito das camadas posteriores à camada 4f, acontece o efeito da blindagem eletrônica neste íon. A configuração eletrônica do estado fundamental do íon de Nd^{3+} é $[Xe]4f^4 6s^2$, em que [Xe] é o gás nobre de xenônio [33].

O termo espectroscópico do estado fundamental para o íon de neodímio é $^4I_{9/2}$. As configurações dos números quânticos do íon de Nd^{3+} no estado fundamental são dadas por L = 6, S = 3/2 e J = |L – S| = 9/2, em que L é o momento angular orbital, S o spin e J trata-se do momento angular total.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo, discutiremos a metodologia aplicada ao presente trabalho para obtenção dos devidos resultados. Os cálculos abordados para as matrizes de óxido de ítrio, fluoreto de ítrio e V-oxifluoreto de ítrio foram realizados utilizando como método a modelagem computacional. Especificaremos aqui, todo o processo utilizado ao longo do estudo através de uma ordem cronológica, partindo de levantamentos bibliográficos para os materiais abordados, seguindo das parametrizações das estruturas com e sem dopantes e até mesmo, chegando a estudos mais complexos, como a utilização de códigos computacionais que realizem cálculos de simetria dos campos cristalinos informados.

4.1 Definição dos materiais estudados

Os materiais de óxido de ítrio e fluoreto de ítrio apresentam recorrentes pesquisas divulgadas em bancos de dados cristalográficos devido a suas propriedades intrínsecas para utilizações em física de materiais. Contudo, o oxifluoreto de ítrio, especificamente aqui conhecido como fase Vernier, $Y_7O_6F_9$, não é tão difundido no meio literário. Testes experimentais mostram que o $Y_7O_6F_9$ pode ser considerado uma fase intermediária entre as duas matrizes apresentadas inicialmente e é aquele que apresenta melhor respostas termométricas baseada na termometria luminescente aplicada à janela biológica [8]. Contudo, justificativas para tais comportamentos não são claras. Devido a esse fator, estudos computacionais foram desenvolvidos com o objetivo de identificar tais comportamentos de cada uma das redes cristalinas tendo em vista suas propriedades térmicas em matrizes perfeitas e quando dopadas com íons de neodímio trivalente.

Inicialmente, foi proposto um levantamento bibliográfico para o estudo dessas matrizes, com trabalhos que destacassem o comportamento das estruturas mediante seus grupos espaciais, seus parâmetros de rede, pontos de fusão e possíveis transições de fase em função de larga escala térmica.

O material de Y_2O_3 é aquele cuja estrutura pertence a uma rede cúbica, já o YF_3 pode ser observado como rede cúbica, rede ortorrômbica e até mesmo trigonal. O $Y_7O_6F_9$ apresenta estrutura pertencente à rede ortorrômbica. Visando aprofundar a semelhança entre tais matrizes para então podermos destacar divergências estruturais, nesse trabalho, demos preferência às estruturas de V-oxifluoreto de ítrio e fluoreto de ítrio da rede ortorrômbica e à rede cúbica do óxido de ítrio.

As matrizes cristalinas evidenciadas nesse estudo foram retiradas do banco de dados *ICSD* (*Inorganic Crystal Structure Database*, ou, em português, banco de dados de estrutura de cristais inorgânicos) [56]. Nesse banco de dados, é possível observar diversos tipos de artigos que abordam diferentes estruturas cristalinas, ou até mesmo uma estrutura com diferentes grupos espaciais e em diferentes temperaturas, contudo, para seu acesso, é necessário que o usuário possua conta vinculada a instituições adequadas às políticas de acesso do Portal Periódicos da Capes. Os compostos de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ foram retirados do banco de dados seguindo critérios de maior reprodutibilidade, maior fator de impacto e, também, mais recentes.

Após as definições das referências a serem utilizadas, passamos agora a analisar o conjunto de potenciais interatômicos que descreverão a interação entre os íons na rede cristalina. Em primeiro momento, buscamos na literatura, através de bancos de dados como *University College London* (Universidade de Londres), potenciais de Buckingham que descrevessem as interações do ítrio ligado ao flúor e ligado ao oxigênio e potenciais de Coulomb. Contudo, esses resultados serviram apenas como parâmetro inicial para o teste, uma vez que, dada a complexidade necessária para encontrar potenciais únicos que descrevessem o comportamento das três matrizes cristalinas abordadas, foram necessárias séries de ajustes, com um tempo total de cerca de cinco meses até obtê-los.

Os testes de convergência de potenciais para determinar os melhores ajustes nos cálculos de minimização da energia de rede foram realizados através do código GULP (*General Utilily Lattice Program*). A partir dele, foi realizada toda a parte de cálculo atomístico e seu acesso é feito de forma gratuita através da solicitação aos criadores pelo site oficial da Universidade de Curtin, em Bentley, Austrália. [57].

4.2 Potenciais interatômicos

De acordo com o que já foi referido no capítulo anterior, os potenciais interatômicos se referem às interações que os átomos e íons estão realizando dentro da matriz cristalina. Dessa maneira, em trabalhos de modelagem computacional, há a necessidade em adotar bons conjuntos de potenciais para que esses descrevam o modelo a ser observado ao longo do estudo.

As matrizes cristalinas abordadas nesse presente trabalho, Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$, tratam-se de compostos altamente ionizados, cuja principal interação entre os pares de íons vem do potencial de Coulomb, correspondente a 90% da interação total [27].

Mesmo apresentando a maior parte da energia interna da rede para essas matrizes, o potencial de Coulomb descreve interações de longo alcance, mas somente a partir dele não é possível reproduzir toda a interação na estrutura cristalina, uma vez que este falha em descrever

o comportamento de termos mais próximos e de segunda ordem. Assim, introduzimos o potencial de Buckingham, que torna possível levar em conta tais termos, e, além disso, descreve a repulsão entre as nuvens eletrônicas dos íons com cargas diferentes.

A partir desse modelo proposto, levando em consideração a natureza iônica das matrizes trabalhadas, podemos afirmar possuir o arcabouço necessário para descrever, de maneira satisfatória, o potencial interatômico das redes cristalinas utilizadas, cuja equação total é dada pela soma entre ambas. Logo:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \qquad (4.1)$$

em que o primeiro termo se refere ao potencial de Coulomb, o segundo termo refere-se às repulsões entre as nuvens eletrônicas de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e o terceiro termo descreve atrações de interações mais fracas a partir dos dipolos induzidos devido às forças de van der Waals [15]. O segundo e o terceiro parâmetro são aqueles introduzidos pelo potencial de Buckingham. As cargas dos íons da matriz cristalina são dadas por q_i e q_j, já o r_{ij} refere-se à distância entre os íons dessa matriz. Os parâmetros A_{ij} e ρ_{ij} descreverão, respectivamente, o tamanho e a dureza dos íons utilizados, já o C_{ij}, é aquele que descreverá o distanciamento entre o par de íons. Como mencionado anteriormente, esse conjunto de termos na equação 4.1 será suficiente para descrever o potencial interatômico e os parâmetros q_i, q_j, A_{ij}, ρ_{ij} e C_{ij} são aqueles que serão ajustáveis no processo dos cálculos da simulação computacional.

Para o estudo das matrizes de óxido de ítrio, fluoreto de ítrio e V-oxifluoreto de ítrio, precisaríamos definir potenciais únicos que correspondessem bem para as três estruturas simultaneamente, de modo que podemos considerar que os resultados advindos deste presente trabalho, levarão em conta que as três estruturas estão sob mesmo aspecto de parametrização dos potenciais.

Em primeiro passo, buscamos potenciais que correspondessem às estruturas abordadas e melhor se adequassem à reprodutibilidade do estudo, contudo, era necessário que tais potenciais respondessem bem em uma larga escala de temperatura, uma vez que o estudo visa abordar o comportamento das matrizes apresentadas em função de variações térmicas.

De acordo com os conceitos vistos no capítulo 2, utilizamos nesses cálculos a ideia da polarizabilidade iônica seguindo o modelo conhecido como "*shell model*". Nele, dividimos o íon com duas partes: uma parte mais próxima sendo chamada de *núcleo* com a massa associada

a ela e uma parte mais externa, sendo esta a *casca*. Para encontrar as constantes elásticas da mola para a interação do oxigênio e para a interação do flúor, consideradas no cálculo de estrutura relaxada, fizemos uso do código conhecido como ParamGULP [58]. Neste código, desenvolvido na *UFS* (Universidade Federal de Sergipe), em São Cristóvão, Brasil, é possível utilizar bibliotecas presentes no Python [59] para ajustar a minimização a partir de termos aleatórios, em que a cada termo, o código realiza todo o cálculo de minimização, e, caso não encontre bons resultados de parametrização, inicia nova tentativa.

Para definirmos o conjunto de potenciais como adequados para o estudo da simulação computacional dos compostos abordados, levamos em consideração alguns critérios. Em primazia, comparamos os parâmetros de rede dos materiais simulados aos dados experimentais obtidos via banco de dados do ICSD, e, os resultados dessa comparação são realizados pelo arquivo de saída do programa GULP. Não existem padrões para definirmos o grau de semelhança que os parâmetros simulados devem estar para serem considerados adequados, contudo, visando oferecer maior precisão ao estudo, definimos que a diferença percentual entre material experimental e simulado deveria estar na ordem de 2%. Outro fator que atesta a precisão no cálculo a ser considerado dentro do arquivo de saída do GULP é o gradiente de normalização, conhecido como *Gnorm*. Esse parâmetro leva em consideração fatores geométricos das coordenadas atômicas e define um limite de convergência para cada cálculo de matriz cristalina, buscando o mínimo de energia. Quando o Gnorm é grande, temos limitações no cálculo de relaxação, o que indica que a estrutura não apresenta o mínimo de energia relaxada. Termos de ordem muito baixa para esse Gnorm indicam a relaxação da estrutura no mínimo de energia potencial. A expressão para o gradiente de normalização pode ser dada por:

$$G_{norm} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} g_i^2}, \tag{4.2}$$

em que g_i é o gradiente de determinada coordenada e N é o número de graus de liberdade do sistema. [60].

Além dos fatores descritos, para validarmos o conjunto de potenciais trabalhados, analisamos duas etapas: padrões de difração de raios X das estruturas simuladas e distâncias interatômicas entre as ligações $Y - O$ e $Y - F$, assim, comparamo-las com os dados cristalográficos correspondentes. Para essas etapas, fazemos uso do programa VESTA [46].

Nele, é possível visualizar em modelo tridimensional as estruturas cristalinas, suas simetrias, distâncias e até mesmo ângulos das ligações.

4.3 Escolha do conjunto de temperaturas

O estudo da modelagem computacional desenvolvido aqui, visa abordar explicações teóricas do efeito da variação de temperatura nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ para análise das aplicações termométricas desses compostos. Sob essa ótica, definimos o conjunto de temperaturas de acordo com o padrão utilizado na literatura para estudos de termometria luminescente para aplicações biológicas, entre 273K e 373K.

Dessa maneira, escolhemos separar as faixas de temperatura em três grupos de controle. O primeiro sendo compreendido de 273 K à 303 K, cujas variações nos cálculos serão da ordem de 5 K. Já o segundo grupo, é aquele que compreende a janela biológica, região térmica observada para os tecidos e órgãos, entre 303 K à 333 K. Nele, será necessário maior refinamento nos cálculos produzidos via simulação computacional, variando assim a temperatura em 3 K. E, por fim, no terceiro grupo, compreendido entre 333 K à 373 K, retomaremos as variações de 5 K. Tal rigor nos cálculos realizados serve como fator de análise a fim de compreender eventuais mudanças estruturais nas matrizes cristalinas dos compostos abordados. Ao todo, possuiremos vinte e cinco faixas de temperatura para cada cálculo realizado.

4.4 Simulação da entrada do dopante na rede cristalina

Uma vez validado o arcabouço necessário para a realização da relaxação das estruturas cristalinas simuladas, foi possível avançar nesse estudo de forma a considerar a entrada do dopante nas matrizes.

Como já abordado em capítulos anteriores, o conceito de defeito extrínseco refere-se a entrada de um íon com propriedades químicas e estruturais diferentes dos íons que constituem a rede cristalina. Tal íon pode ser identificado como dopante ou impureza. Neste trabalho, abordamos apenas o defeito extrínseco de neodímio na forma de dopante nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$.

A escolha do íon de neodímio se deve por esse material potencializar as matrizes a quais ele é inserido, resultando em emissões e excitações desses compostos na primeira janela biológica (650nm à 950nm) [54]. Tal região é de interesse para aplicações termométricas, uma

vez que nela, os constituintes dos tecidos possuem menor absorção óptica, o que gera aumento na profundidade de penetração da luz incidida, resultando na maior resposta óptica.

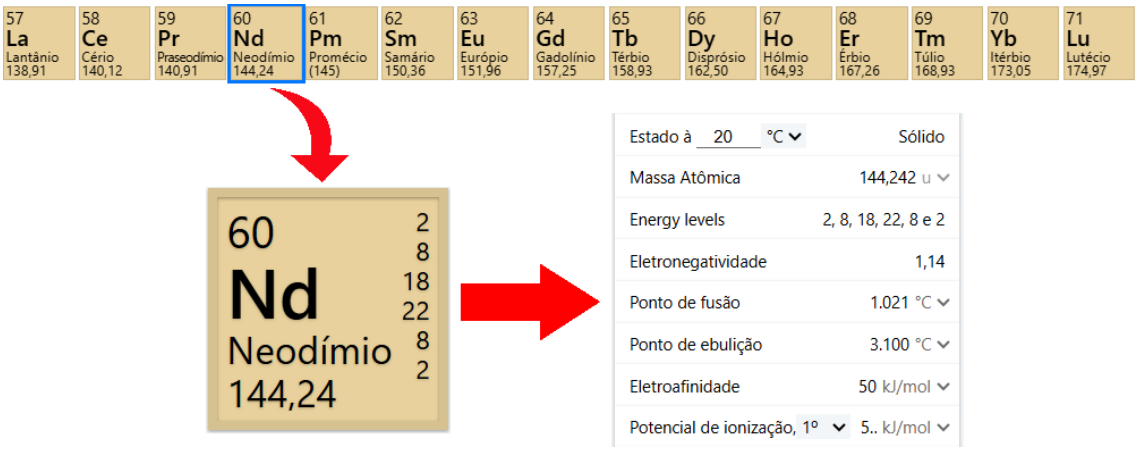

Figura 4.1: Íon de neodímio, escolhido dentre a família dos lantanídeos. Na imagem, o íon de neodímio e algumas de suas propriedades calculadas a 20 ºC (293 K) são apresentados em destaque. Figura retirada e modificada a partir da referência [61].

Para a realização da entrada do íon dopante de neodímio nas estruturas de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ partimos da estratégia conhecida como método de Mott-Littleton. De acordo com o abordado no capítulo 2, tal método consiste em definir o íon dopante como centro de um sólido de matriz infinita. Essa matriz terá duas regiões: a região I, mais próxima ao defeito, e, a região IIa, mais afastada, cuja interação com o defeito é precisamente mais fraca.

Para o estudo da dopagem pelo método apresentado, em primeiro passo, realizamos o cálculo de volume das matrizes a fim de definirmos os tamanhos das regiões. Tratamos, entre os compostos abordados, de uma estrutura muito grande como o $Y_7O_6F_9$, cujos vetores são a = 5,423 Å, b = 38,626 Å e c = 5,527 Å, e assim, precisaríamos de regiões maiores para os cálculos computacionais. Consequentemente, após testes de convergência e do volume da esfera, definimos que para essa estrutura, as regiões I e IIa deveriam ser iguais à 19 e 21 Å. Objetivando manter o máximo de proximidade entre todas as abordagens computacionais nesse estudo para as três matrizes propostas para só então analisarmos suas diferenças, definimos para as matrizes de YF_3 e Y_2O_3, tamanhos de regiões maiores que o necessário para seus respectivos volumes, contudo, sem elevar o custo computacional para estas. Assim, temos as regiões I e IIa sendo iguais, respectivamente, à 18 e 21 Å. Dessa forma, possuímos regiões próximas entre si, configurando parâmetros adequados para o presente trabalho.

A partir da escolha do íon dopante e do conjunto de parâmetros até aqui estabelecidos, definimos como proposta para o cálculo da entrada do defeito, a "dopagem substitucional". Nela, o íon dopante de neodímio passará a ocupar um sítio de um íon da matriz cristalina. Devido aspectos como proximidade entre os raios iônicos e equivalência dos estados de oxidação (+3) [62], o íon de neodímio substituirá os íons de ítrio sem alterar significativamente o volume da célula unitária. Tal dopagem é conhecida como isovalente. Assim, as expressões que abordam esse comportamento são definidas a seguir:

$$\begin{gathered} NdF_3 + Y_Y \longrightarrow (Nd_Y) + YF_3\,, \\ {}^1/_2\, Nd_2O_3 + Y_Y \rightarrow Nd_Y + {}^1/_2\, Y_2O_3. \end{gathered} \tag{4.3}$$

As equações apresentadas em 4.3 tratam das reações de estado sólido. No lado esquerdo de ambas, temos os reagentes e um íon de Y^{3+} em seu próprio sítio. Ao lado direito da reação, temos os produtos, com o íon de Nd^{3+} ocupando o sítio que antes pertencia ao ítrio e a formação das respectivas moléculas das matrizes apresentadas.

As equações apresentadas em 4.3 são exemplos de substituições isovalentes, onde o íon dopante estará ocupando o sítio do íon terra rara da matriz sem a necessidade de qualquer mecanismo de compensação de cargas.

A partir das reações de estado sólido, podemos então analisar as energias de solução da dopagem do neodímio nas matrizes. As equações que descreverão essas energias são dadas por:

$$\begin{gathered} E = E_{def.} + E_{YF3} - E_{NdF3}\,, \\ E = E_{def.} + {}^1/_2\, E_{Y2O3} - {}^1/_2\, E_{Nd2O3}. \end{gathered} \tag{4.4}$$

O primeiro termo representa a energia de formação do defeito na forma de dopagem substitucional do íon de neodímio no ítrio, já o segundo termo, expressa a adição da energia de formação da molécula. A terça parte da equação refere-se à energia da molécula utilizada como precursora do dopante, cujo sinal negativo advém da saída do dopante na solução ao fim da reação.

Nota-se, nas equações 4.3 e 4.4, que estas expressam o comportamento das matrizes de fluoreto de ítrio e óxido de ítrio, respectivamente. Para descrever as energias de solução para a matriz cristalina do V-oxifluoreto de ítrio, aderimos à ideia de que o processo dos cálculos será realizado sem a necessidade da criação da molécula no estado de reação. Assim, o neodímio

passaria a entrar na estrutura do $Y_7O_6F_9$ ora pela reação do NdF_3 como molécula precursora, ora pelo Nd_2O_3 precursor. Logo, passaremos a executar os testes levando em consideração as mesmas energias de formações das moléculas substituídas e as energias de formação dos dopantes precursores de acordo com as expressões já descritas. Dessa maneira, realizaremos os cálculos distintamente para ambas as equações nas vinte e cinco faixas de temperatura abordadas.

Devemos analisar que os cálculos realizados para encontrar as energias de solução levam em consideração cada um dos sítios de Y^{3+} disponíveis para a dopagem substitucional do Nd^{3+} nas matrizes cristalinas. Aqui, o material de fluoreto de ítrio é o único que possui apenas um sítio de ítrio disponível. O óxido de ítrio possui dois sítios para a dopagem. Já o V-oxifluoreto de ítrio possui um total de quatro sítios de Y^{3+}.

4.5 Estudo das variações das distâncias interatômicas

Para a realização do estudo das distâncias entre íons para cada uma das matrizes cristalinas abordadas, tomamos como parâmetro o comportamento que tais íons ligantes de oxigênio e flúor exercem em relação ao neodímio (dopante e íon central), em função do aumento gradativo da temperatura.

Assim, passamos a buscar, através dos arquivos de saída do GULP para as estruturas dopadas com neodímio, as posições relativas de cada íon da região I, de acordo com os conceitos informados anteriormente para o método de Mott-Littleton. Definimos como padrão um total de duzentos íons iniciais para o arquivo das posições. Em seguida, geramos o arquivo a ser visualizado utilizando o programa VESTA.

Uma vez definida a estrutura com o dopante ao centro, o programa VESTA realiza o cálculo das distâncias em angstrons em que cada ligante está em relação ao íon de neodímio. Realizamos assim, o cálculo da distância dos íons ligantes para cada um dos sítios disponíveis dentre as três estruturas cristalinas estabelecidas analisadas para as vinte e cinco temperaturas compreendidas entre 273 K e 373 K.

4.6 Estudo das variações angulares e ângulos diédricos

Visando promover um estudo amplo das variações estruturais do neodímio nas matrizes de YF_3, Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$ em função da temperatura, realizamos cálculos de variações angulares. Essa análise segue o mesmo padrão destacado no tópico 4.5. Nele, utilizamos as posições das

respectivas regiões I. Após isso, fazemos uso novamente do programa VESTA e buscamos alterações angulares que ocorrem em cada íon em função da variação térmica.

Para otimizar o estudo das variações angulares, utilizamos a ferramenta MERCURY [63], *software* que permite visualizar estruturas cristalinas em modelos tridimensionais e explorar empacotamentos cristalinos. Para acessá-lo, basta criar uma conta via site da CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*) e solicitar acesso à versão gratuita. Contudo, é necessário que o usuário possua vínculo com instituições de estudo ou empresas credenciadas. Através dessa ferramenta, é possível calcular, mais facilmente, os ângulos dispostos para cada estrutura cristalina abordada.

Sob a mesma ótica apresentada acima, realizamos o estudo dos ângulos diédricos. Utilizamos o *software* MERCURY e, a partir dele, tabelamos cada um dos ângulos advindos da combinação de dois planos formados.

Ao tratarmos de interações angulares formadas pelos ânions ligados ao íon de neodímio trivalente e tratarmos também dos ângulos formados entre dois planos para ambos os programas, VESTA e MERCURY, os resultados são apresentados em duas casas decimais. Desse modo, variações mínimas de temperatura não apresentarão modificações angulares expressivas. Dessa forma, destacamos o estudo dos ângulos compreendidos em duas faixas de temperatura, 273 K e 373 K.

Consideramos nesses cálculos os ângulos que mantivessem o neodímio ao centro dos ligantes, como exemplo: Flúor01 – Neodímio – Flúor02. Já para os ângulos diédricos, consideramos tais resultados trabalhados entre planos que mantivessem, pelo menos em um dos planos, o neodímio como centro dos ligantes, exemplo: Flúor01 – Neodímio – Flúor02 – Y1.

4.7 Estudo de campos cristalinos.

Além dos tópicos já exemplificados acima, que promovem análises do ponto de vista estrutural, buscamos também novas abordagens a partir de estudo dos parâmetros de campo cristalino das estruturas apresentadas.

Para esse estudo, tomamos como método a teoria do Hamiltoniano de Campo Cristalino (HCC) de acordo com as notações de Wybourne [33] como já apresentada no capítulo 2, cuja equação será:

$$H_{CC} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^{(k)}, \tag{4.5}$$

em que B_q^k serão os parâmetros de interação para a simetria do campo cristalino e $C_q^{(k)}$ é o operador do tensor esférico para as configurações eletrônicas $4f_n$ [64].

Para abranger a força e simetria gerada pelos ligantes ao redor do íon central de neodímio, avaliamos os componentes da expressão do B_q^k como sendo:

$$B_q^k = < r^K >. A_k^q. \tag{4.6}$$

Nessa expressão, adotamos o momento radial dos elétrons do íon de neodímio, $\langle r^k \rangle$, de acordo com os trabalhos propostos por (Freemann, 1962) [36]. Cujos termos foram, para k = 2, 4 e 6: $\langle r^2 \rangle$ = 1,001; $\langle r^4 \rangle$ = 2,401 e $\langle r^6 \rangle$ = 12,396. O termo A_k^q será dado por:

$$A_k^q = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i \frac{Z_i e^2}{R_i^{k+1}} . \Upsilon_k^{q*}(\theta_i, \phi_i). \tag{4.7}$$

Como já expressado anteriormente, $Z_i.e^2$ será a interação eletrostática fundamental para os ligantes em relação ao íon central, nesse estudo sendo o íon de Nd^{3+}, o termo R^{k+1} tratará do decaimento radial do campo cristalino analisado, e, por fim, o $\Upsilon_k^{q*}(\theta_i, \phi_i)$ expressará o harmônico esférico. Dessa maneira, possuímos o arcabouço matemático necessário para calcular os termos dos parâmetros de campo cristalino.

Uma vez explicitada a equação 4.7, verificamos inicialmente a padronização utilizada em coordenadas esféricas. Assim, fazia-se imediata a necessidade em converter os parâmetros obtidos nos arquivos de dopagem das matrizes via GULP para um referencial esférico e com posições relativas ao íon dopante de neodímio, mantendo-o ao centro do espaço descrito, no ponto zero.

Em primeiro passo, retiramos dados fracionados das posições dos íons de cada sítio das matrizes cristalinas e os transformamos em coordenadas cartesianas em referencial ao íon de neodímio. Para realização das transformações, utilizamos o Excel, programa de computador desenvolvido pela Microsoft Corporation, versão 2509, ano 2021.

Para a conversão das posições cartesianas dos íons mencionados, desenvolvemos *scripts* que primeiramente leem, a partir de cada coluna das posições cartesianas, e realizam os cálculos da conversão, devolvendo, em colunas, as coordenadas esféricas em unidades de angstrons e radianos. As equações utilizadas no script para a conversão são dadas por:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2};$$
$$\theta = \arccos(z/r); \qquad (4.8)$$
$$\varphi = \mathrm{arctg}(y/x).$$

A linguagem de programação utilizada para operar os cálculos nos *scripts* descritos é o Python, linguagem de programação sob licença da *Python Software Foundation License* e obtido de forma gratuita via site oficial. Aqui, fazemos uso da versão 3.10.11, com utilização de bibliotecas math e pandas.

Condicionamos os testes de simetria de campo cristalino à faixa de temperatura de 293 K, e, após obtenção de cada posição em coordenadas esféricas dos íons relativos ao neodímio para cada um dos sítios de Y^{3+} nas matrizes cristalinas abordadas, realizamos assim os cálculos propostos.

Para o desenvolvimento dos scripts em Python utilizados na abordagem de cálculo dos parâmetros de campo cristalino, foi empregado o uso do modelo de linguagem DeepSeek (versão atualizada em 2024), desenvolvido pela DeepSeek Company. O modelo se mostrou crucial ao estruturar os códigos necessários, sendo preciso correções de termos advindos da literatura e equações abordadas A validação teórica do estudo e os devidos ajustes necessários foram realizados pelo autor por meio de *prompts* instrutivos de operação.

O código gerado foi suficiente para ler cada íon ligante impresso em função das coordenadas esféricas obtidas e calcular o parâmetro de campo cristalino do ligante ao íon central. Após isso, o código apresentará os vinte e sete termos de B_q^k para cada íon ligante e apresentará a soma total dos B_q^k's para uma determinada esfera de coordenação de primeiros vizinhos ligantes.

Após isso, realizamos os testes das forças de campo cristalino, S_k, segundo notações de Wybourne [33]. Nessa análise, utilizamos os resultados já calculados para os parâmetros de campo cristalino, B_q^k, e, a partir deles, calculamos os termos S_k como uma soma cumulativa dos termos de parâmetros de campo cristalino. O script utilizado nesse cálculo foi desenvolvido novamente com auxílio do DeepSeek, cujo código lerá os termos de B_q^k's de cada íon e, a cada iteração, será dado um somatório do i-ésimo B_q^k mais os seus antecessores e a partir disso será calculado o termo invariante de Wybourne S_k e a força total de campo cristalino S.

Os resultados gerados pelo script serão apresentados em função do k ($k = 2,4,6$) e em unidades atômicas Hartree, contudo, por padronização da literatura, estes dados serão

convertidos, neste trabalho, para unidades de cm^{-1}. Ao final desse presente estudo, disponibilizaremos cada um dos scripts utilizados através dos Apêndices.

4.8 Modelo PCEM x Modelo SOM

Como já abordado no capítulo 2, os modelos PCEM e SOM apresentam divergências em suas equações que regem os métodos. O modelo PCEM trata de íons ligantes como esferas de cargas pontuais cujos termos são dados a partir da valência de cada tipo de íon. Já no SOM, temos as cargas distribuídas a partir de uma relação da posição entre o íon metálico central e íons ligantes, cujas cargas são dadas a partir de uma relação de carga efetiva correlacionada à sobreposição orbital [38].

De maneira análoga ao que foi mostrado ao passo anterior, dividimos os cálculos de parâmetros de campo cristalino em duas etapas, uma parte feita a partir do modelo PCEM e outra a partir do modelo SOM. Assim, ajustamos os *scripts* para apresentar separadamente cada cálculo de parâmetros em função do modelo proposto à escolha do autor. O primeiro (PCEM), utilizamos a entrada com o tipo de íon, sua respectiva carga e as suas posições em coordenadas esféricas em relação ao íon central. Já ao segundo script, gerado para corresponder ao modelo SOM, utilizamos a entrada com íon numerado, o tipo de íon ligante e suas posições em coordenadas esféricas. As cargas efetivas (g_μ) e sobreposição orbital (ρ_μ) foram obtidas de acordo com as tabelas de referência [38], ou mesmo calculadas a partir da equação apresentada 2.36, no capítulo 2. Os dados apresentados no padrão literário [38] foram utilizados na confecção do script para calcular os parâmetros de campo cristalino a partir do modelo SOM para as cargas e sobreposições orbitais.

4.9 Cálculo dos níveis de energia

Além dos cálculos realizados para parâmetros de campo cristalino, realizamos uma abordagem qualitativa de tais parâmetros através das suas correspondências em relação aos níveis de energia e os comparamos aos dados literários. O objetivo partia da pressuposição que os B_q^k's poderiam corresponder, do ponto de vista espectroscópico, aos resultados de estudos experimentais.

Desse modo, utilizamos o *software* Spectre, um programa para calcular propriedades espectroscópicas em íons terras raras em matrizes cristalinas, desenvolvido por A. T. BOOTHROYD (1990-2014) [65]. Nesse programa, entramos com os vinte e sete parâmetros de campo cristalino dados pelo somatório de B_q^k dos primeiros vizinhos em unidades

milielétron-Volt (meV). O programa Spectre passará então a calcular os níveis de energia a partir do hamiltoniano de um único íon, no qual:

$$H = H_0 + H_{CC} + H_{ex} + H_Z. \tag{4.9}$$

Em que o termo H_0 corresponderá ao hamiltoniano do íon livre, H_{CC} será o hamiltoniano de campo cristalino, H_{ex} será a interação com campo de troca e por fim, H_Z será o hamiltoniano do campo de magnético externo a partir da interação de Zeeman.

Para os cálculos de níveis de energia no campo cristalino, o programa Spectre adota não somente um único *J*, mas toda a base de acoplamento intermediário do multipleto $^{2S+1}L_j$ do conjunto $4f_n$ que descreverá o desdobramento máximo de campo cristalino em termos de ΔE. A base do acoplamento será dada por $|\alpha LSJM_J\rangle$. Os parâmetros de íons livres são dados de acordo com a referência [66]. O programa será responsável por gerar a mistura de diferentes multipletos *J*, e, dos pares de estado de base. O Spectre então calculará o Hamiltoniano a partir de:

$$\langle i|H|j\rangle = \langle i|H_0|j\rangle + \sum_{k,q} B_q^k \langle i|C_q^k|j\rangle. \tag{4.10}$$

Uma vez obtida a matriz completa que descreverá o hamiltoniano total do íon por meio do hamiltoniano de íon livre e hamiltoniano de campo cristalino, pode-se diagonalizar numericamente os termos por meio de:

$$Hv_n = E_n v_n. \tag{4.11}$$

Em que os autovalores E_n serão os níveis de energia correspondentes e retornáveis na saída do programa, que apresentará desde os multipletos de subníveis de estado fundamental aos dados dos níveis de estados excitados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, abordaremos os resultados obtidos ao longo deste trabalho visando o estudo das estruturas de V-oxifluoreto de ítrio, óxido de ítrio e fluoreto de ítrio via modelagem computacional. Em primeiro passo, serão apresentados os cálculos dos potenciais interatômicos seguido do comportamento dos parâmetros de rede para cada uma das estruturas de rede perfeita analisadas sob as condições de temperatura de 273K à 373K. Em seguida, apresentaremos os resultados advindos da incorporação do íon dopante de neodímio nas três matrizes estudadas nas faixas de temperaturas abordadas. Tal cálculo faz uso da estratégia conhecida como método de Mott-Littleton. Uma vez referida a introdução do dopante, sucedemos com o cálculo das energias de formação e energia de solução para tais matrizes. E, conseguinte, desenvolveremos o estudo das mudanças nas distâncias interatômicas entre dopante – ligante, as variações angulares formadas pelo conjunto ligante – dopante – ligante e as torções angulares geradas a partir da interação ligante – dopante – ligante – ítrio, levando em conta as variações térmicas abordadas. Por fim, desenvolveremos uma análise da simetria envolvendo os parâmetros de campo cristalino do íon de neodímio inserido em cada uma das matrizes, por meio de dois métodos teóricos, apresentando suas divergências e correlações, e, seus respectivos termos de força de campo cristalino.

5.1 Simulação da estrutura de rede perfeita

Em primeiro momento, utilizamos o banco de dados cristalográficos do ICSD [32] para identificar as posições das estruturas cristalinas do $Y_7O_6F_9$, Y_2O_3 e YF_3. Em seguida, buscamos na literatura, a partir do banco de dados online da *University College London* (UCL), potenciais interatômicos do tipo Coulomb e Buckingham, uma vez que tais materiais são altamente ionizados, para criar os arquivos de entrada dos compostos. Contudo, os parâmetros dos potenciais careciam de ajustes empíricos para a reprodução dos materiais cristalinos. Dessa forma, após ajustes de tais potenciais, os arquivos de entrada foram criados de maneira a reproduzir os três compostos cristalinos com concordância de cerca de 98% em relação aos dados advindos da literatura. Tal resultado garante reprodutibilidade na modelagem computacional para as três matrizes, tendo em vista todo o conjunto de temperaturas abordadas, entre 273K e 373K, com variações realizadas entre 3K e 5K.

As variações percentuais nos parâmetros de rede para as temperaturas mais elevadas, como 373K, não mostraram grandes discrepâncias quando comparadas às temperaturas mais

baixas, 273 K, ocorrendo um leve aumento com ordem de até 0,19%. Já quando comparamos os resultados obtidos em maiores temperaturas com os resultados na condição de temperatura de 0 K, temos variações um pouco maiores, de cerca de 0,78%. Tais diferenças percentuais, apesar de pequenas, já eram previstas teoricamente, pois, ao aumentarmos as temperaturas, o grau de agitação das moléculas varia e tem-se um aumento no espaçamento entre os pares de íons na rede cristalina. Assim, ao avaliarmos os parâmetros de rede e definirmos um padrão de confiabilidade de cerca de 98%, foi possível obter um conjunto de potenciais que reproduzissem os três materiais abordados ao longo de toda a análise de variação térmica com alta concordância e sem a presença de defeitos na rede.

5.1.1 Potenciais interatômicos e parâmetros de potenciais

Na abordagem dos compostos V-oxifluoreto de ítrio, óxido de ítrio e fluoreto de ítrio, utilizamos potenciais conhecidos como potencial de Coulomb e potencial de Buckingham, pois tratamos de compostos de natureza iônica.

Para o potencial de Coulomb, definimos as cargas dos elétrons (*e*) para os íons que compõem as três matrizes analisadas. A tabela 5.1 apresenta as cargas.

Espécie	Polarizabilidade	Carga (*e*)
Y	core	3,00
O	core	0,86902
O	shell	-2,86902
F	core	0,59
F	shell	-1,59

Tabela 5.1: Cargas elétricas dos compostos que formam as estruturas do $Y_7O_6F_9$, YF_3 e Y_2O_3.

Como podemos observar na Tabela 5.1, apenas o cátion de Y^{3+} foi tratado sem a polarizabilidade iônica, pois afirmamos que tal íon se comporta como uma esfera rígida. Para os outros compostos, ânions de O^{-2} e F^{-1}, foi aplicado o efeito da polarizabilidade iônica, de modo que a soma entre as interações de *core* e *shell* são iguais à carga do íon.

De acordo com o que foi apresentado ao longo do capítulo 2, tratamos aqui a polarizabilidade iônica utilizando o modelo conhecido como "*shell model*". Nele, seguimos o princípio de deformações que ocorrem nas nuvens eletrônicas dos compostos. Assim, dividimos os ânions em duas partes. Uma parte *core*, contendo o núcleo e os elétrons internos, e uma parte *shell*,

onde temos a camada mais externa. Para os íons de F^{-1} e O^{-2}, temos os dados trabalhados para o acoplamento *core-shell* na Tabela 5.2.

Acoplamento	k_{cs}[ev/Å^2]
$F_{core} - F_{shell}$	41,73
$O_{core} - O_{shell}$	77,11

Tabela 5.2: Parâmetros da polarizabilidade iônica.

Tais resultados utilizados para a polarizabilidade iônica foram adquiridos com o auxílio de um programa conhecido como ParamGULP [34]. A partir desse programa, podemos testar uma série de ajustes automáticos, de modo a buscar o ponto de melhor otimização para as estruturas.

Quando tratamos do potencial de Buckingham, temos uma interação de curto alcance entre os pares de íons na rede. Para tais cálculos, definimos o raio de corte (RC), ou seja, o limite da distância entre esses pares de íons, sendo igual à 20 Å.

Para avaliarmos todas as possibilidades de interações entre pares de íons, adotamos potenciais do tipo *shell – shell* para os ânions de O^{-2} e F^{-1}. Tal cálculo reflete o mecanismo de superposição das nuvens eletrônicas dos íons mais próximos na rede. Cada par de interação do potencial de Buckingham é apresentado na Tabela 5.3.

Potencial de Buckingham			
Interação	A [*eV*]	ρ [*Å*]	C [ev.Å^6]
$Y_{core} - O_{shell}$	2029,0287	0,3311	0,00
$Y_{core} - F_{shell}$	1514,6209	0,3023	0,00
$O_{shell} - O_{shell}$	22822,0	0,149	46,084
$F_{shell} - O_{shell}$	35000,00	0,175	15,40
$F_{shell} - F_{shell}$	1127,7	0,2753	15,83

Tabela 5.3: A, ρ e C ajustados para as interações do potencial de Buckingham com o raio de corte definido em 20 Å.

5.1.2 Parâmetros de rede das estruturas simuladas

Para a obtenção dos parâmetros de rede para os três compostos abordados via modelagem computacional clássica, verificamos os limites de variações percentuais máximos que tais estruturas poderiam ter em relação aos dados experimentais obtidos via literatura. Comumente, definimos tais resultados como em torno de 2% à 3% de variação percentual.

A Tabela 5.4 apresenta o comparativo dos parâmetros de rede para as estruturas advindas da literatura para o $Y_7O_6F_9$ [51], Y_2O_3 [45] e YF_3 [49] e os dados simulados via cálculo de relaxação da rede cristalina. Tal tabela apresenta a menor e a maior faixa de temperatura abordada ao longo de todo estudo computacional, sendo estas, respectivamente, 273K e 373K. Os dados experimentais para os três compostos foram determinados em 293K.

Parâmetro	Experimental	Calc. 273K	Δ%	Calc. 373K	Δ%
		$Y_7O_6F_9$			
Volume	1155,716 Å^3	1172,60 Å^3	1,46	1174,47 Å^3	1,62
a	5,420 Å	5,311 Å	-2,01	5,314 Å	-1,96
b	38,580 Å	39,184 Å	1,56	39,227 Å	1,68
c	5,527 Å	5,635 Å	1,95	5,634 Å	1,94
		Y_2O_3			
Volume	1192,297 Å^3	1239,28 Å^3	3,94	1240,743 Å^3	4,06
a = b = c	10,604 Å	10,741 Å	1,30	10,746 Å	1,34
		YF_3			
Volume	191,422 Å^3	186,838 Å^3	-2,39	187,293 Å^3	-2,16
a	6,354 Å	6,397 Å	0,69	6,410 Å	0,88
b	6,855 Å	6,778 Å	-1,12	6,783 Å	-1,05
c	4,395 Å	4,309 Å	-1,96	4,308 Å	-1,99

Tabela 5.4: Comparativo entre os parâmetros de rede experimentais e simulados para o $Y_7O_6F_9$, Y_2O_3 e YF_3 analisados nas temperaturas de 273 K e 373 K.

Os parâmetros de rede para as três estruturas simuladas apresentam uma concordância de cerca de 98% ou maior em ambas as condições de temperatura abordadas. Tal resultado expressa uma concordância satisfatória aos dados da literatura. Assim, podemos afirmar não haver grandes diferenças estruturais aos pares das ligações iônicas, posições e distâncias interatômicas, bem como os ângulos formados quando estes são comparados aos resultados experimentais.

Os parâmetros de rede foram observados ao longo de toda análise térmica, na qual verificamos 25 temperaturas, compreendidas entre 273 K até 373 K com variações de 5 K e 3 K de acordo ao critério apresentado no capítulo 4.

As variações percentuais dos parâmetros de rede para as estruturas de $Y_7O_6F_9$, YF_3 e Y_2O_3 serão apresentadas a partir dos gráficos das figuras 5.1 a 5.3. Para tal estudo, adotamos o ponto em que a temperatura é igual à 293 K como referência dos cálculos, uma vez que os dados cristalográficos das matrizes retiradas da literatura foram determinados em tal temperatura.

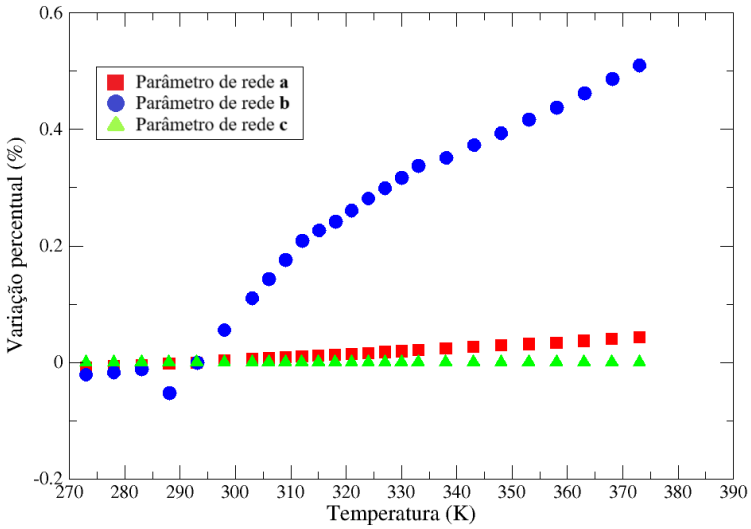

Figura 5.1: Variação percentual dos parâmetros de rede para a estrutura do $Y_7O_6F_9$ em função do aumento da temperatura, de 273 K à 373 K.

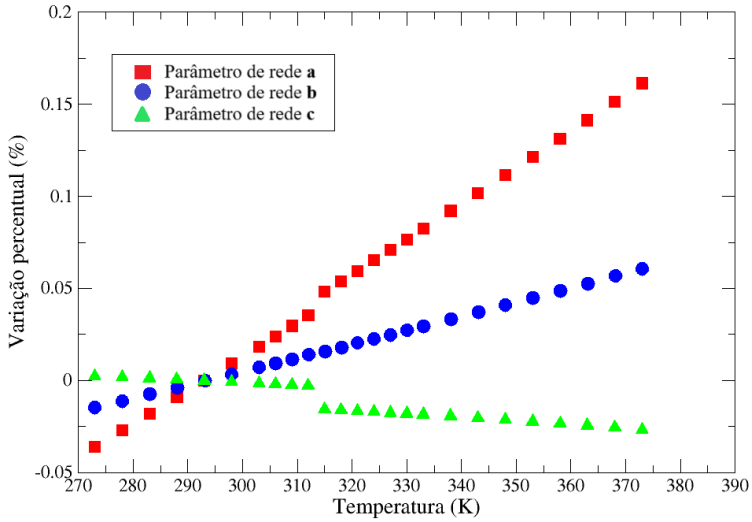

Figura 5.2: Variação percentual dos parâmetros de rede para a estrutura do YF_3 em função do aumento da temperatura, de 273 K à 373 K.

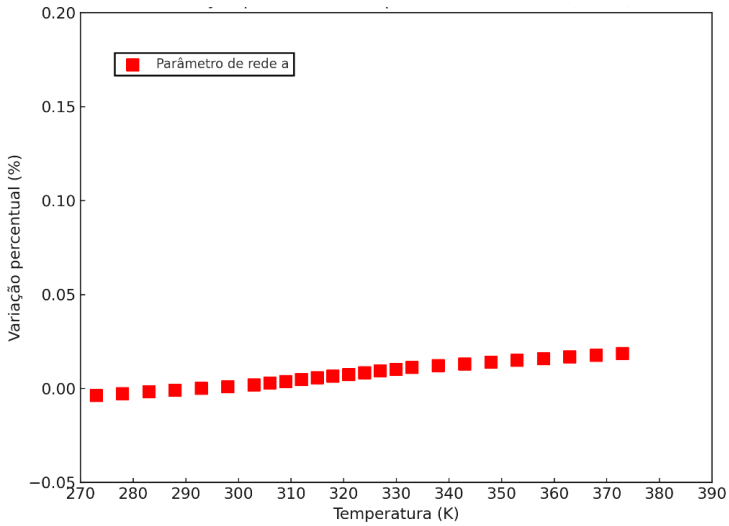

Figura 5.3: Variação percentual dos parâmetros de rede para a estrutura do Y_2O_3 em função do aumento da temperatura, de 273 K à 373 K.

5.1.3 Cálculo dos padrões de difração de Raio-X

Para validar o conjunto de potenciais obtidos que propusemos, podemos observar, também, a similaridade dos padrões de difração de Raio-X entre as estruturas calculadas via modelagem e o dado cristalográfico adquirido via literatura (ICSD). Nesse esquema, faz-se possível identificar se há pontos de variações significativas entre as estruturas simuladas que não conferem aos dados do ICSD.

Nessa análise, partimos do cálculo da estrutura relaxada das matrizes cristalinas sem a presença de defeitos e analisamos estas em duas condições térmicas: a temperatura idealizada para esses estudos, ou seja, 0 K, e, a temperatura exposta no banco de dados das três matrizes cristalinas, 293 K. Após tal etapa, utilizamos o programa VESTA para gerar os padrões de difração de raios X.

De acordo com os parâmetros de rede apresentados em 5.1.2, tivemos variações de cerca de 2% ou menor entre os dados simulados e os padrões literários para as estruturas de óxido de ítrio, fluoreto de ítrio e V-oxifluoreto de ítrio. Dessa forma, podemos esperar leves diferenças entre os padrões de posições dos picos de difração de raios X.

Como poderemos observar ao longo dos gráficos dos padrões de difração de raios X expostos para as matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ nas Figuras 5.4 – 5.6, todos os picos principais existentes nos dados cristalográficos coexistem também nas estruturas calculadas, com leves variações nas posições dos picos entre os dados cristalográficos e os materiais simulados. Podemos avaliar o grau de similaridade entre as intensidades dos picos relatadas, em ambas as condições de temperatura, aos dados retirados da literatura. Tais resultados reafirmam o grau de confiabilidade dos cálculos computacionais envolvendo o conjunto de potenciais desenvolvidos.

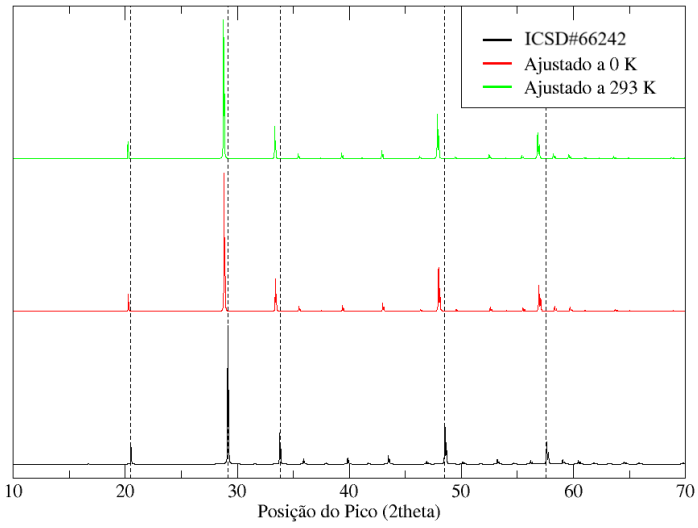

Figura 5.4: Padrão de difração de raio X para a matriz de Y_2O_3 modelada à 0 K e 293 K. Gráfico apresentado com posição de pico em função da intensidade normalizada.

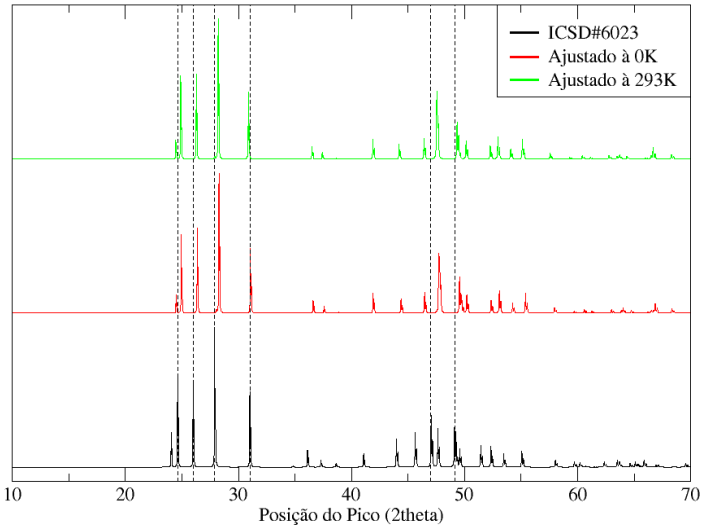

Figura 5.5: Padrão de difração de raio X para a matriz de YF_3 modelada à 0 K e 293 K. Gráfico apresentado com posição de pico em função da intensidade normalizada.

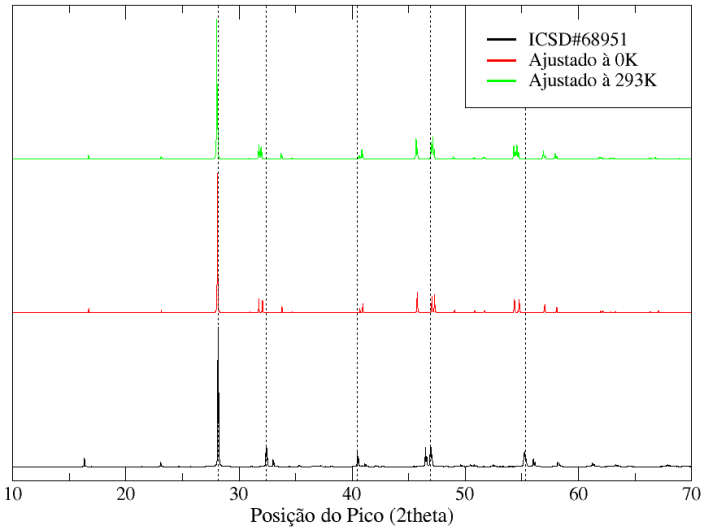

Figura 5.6: Padrão de difração de raio X para a matriz de $Y_7O_6F_9$ modelada à 0 K e 293 K. Gráfico apresentado com posição de pico em função da intensidade normalizada.

5.1.4 Cálculo das distâncias entre íons na matriz perfeita

Uma outra análise que visa avaliar a efetividade dos potenciais trabalhados ao longo do estudo, se refere à análise das distâncias interatômicas entre íons vizinhos na rede das estruturas simuladas e comparados aos dados obtidos via literatura. Os materiais de Y_2O_3 e YF_3 fazem diversas ligações envolvendo o Y – O e o Y – F, respectivamente, já o material do V-oxifluoreto de ítrio é o único no qual o Y apresenta ligações envolvendo tanto o oxigênio quanto o flúor.

Dessa maneira, apresentamos nas Tabelas 5.5 a 5.7 o comprimento de ligação entre os íons de ítrio e os primeiros vizinhos. Para atestar maior exatidão no comparativo dos materiais simulados em relação aos obtidos via literatura, utilizamos duas faixas de temperaturas fixas para o estudo, a temperatura de 0 K e a temperatura de 293 K. A escolha da primeira faixa de temperatura é associada ao estado de menor energia da rede, na qual temos o modelo mais idealizado. Já a temperatura de 293 K foi adotada uma vez que os dados cristalográficos retirados da literatura são apresentados nessa faixa térmica. Assim, temos a interação Y_2O_3:

Ligação Y – O para o Y_2O_3				
Matriz	Ligação	Exper.	Sim. 0 K	Sim. 293 K
Y1 – O	(Y1-O1)	2,220 Å	2,252 Å	2,256 Å
	(Y1-O1)	2,220 Å	2,252 Å	2,256 Å
	(Y1-O1)	2,287 Å	2,312 Å	2,317 Å
	(Y1-O1)	2,287 Å	2,312 Å	2,317 Å
	(Y1-O1)	2,323 Å	2,357 Å	2,362 Å
	(Y1-O1)	2,323 Å	2,357 Å	2,362 Å
Y2 – O	(Y2-O1)	2,304 Å	2,310 Å	2,315 Å
	(Y2-O1)	2,304 Å	2,310 Å	2,315 Å
	(Y2-O1)	2,304 Å	2,310 Å	2,315 Å
	(Y2-O1)	2,304 Å	2,310 Å	2,315 Å
	(Y2-O1)	2,304 Å	2,310 Å	2,315 Å
	(Y2-O1)	2,304 Å	2,310 Å	2,315 Å

Tabela 5.5: Comprimento de ligação, em unidades Å, das interações Y – O na matriz do Y_2O_3.

Como podemos notar, as interações do Y – O na estrutura do Y_2O_3 apresentaram uma alta concordância em função das distâncias interatômicas em relação aos dados experimentais em ambas as temperaturas. As variações de tais comprimentos de ligantes dos materiais simulados aconteceram com diferença percentual abaixo de 2%, o que indica uma alta semelhança estrutural.

Partindo do mesmo cálculo, agora para a estrutura do YF_3, teremos o comportamento dos comprimentos entre ligantes vizinhos ao ítrio trivalente da estrutura simulada em relação ao dado experimental que mantêm um alto grau de concordância, com diferenças percentuais menores que 2% em ambas as condições de temperaturas analisadas.

Ligação Y – F para o YF_3				
Matriz	Ligação	Exper.	Sim. 0 K	Sim. 293 K
Y – F	(Y1-F1)	2,259 Å	2,209 Å	2,215 Å
	(Y1-F1)	2,260 Å	2,218 Å	2,228 Å
	(Y1-F2)	2,260 Å	2,263 Å	2,270 Å
	(Y1-F2)	2,260 Å	2,263 Å	2,270 Å
	(Y1-F2)	2,300 Å	2,279 Å	2,286 Å
	(Y1-F2)	2,300 Å	2,279 Å	2,286 Å
	(Y1-F2)	2,328 Å	2,311 Å	2,321 Å
	(Y1-F2)	2,328 Å	2,311 Å	2,321 Å

Tabela 5.6: Comprimento de ligação, em unidades Å, das interações Y – F na matriz do YF_3.

Já para a estrutura do $Y_7O_6F_9$, temos dois tipos de interações envolvendo o Y^{3+}, a interação Y – O e o Y – F, e, a célula unitária desse material trabalhado apresenta quatro ítrios. Assim, apresentaremos inicialmente as tabelas com as distâncias das interações de cada um dos ítrios com os oxigênios ligantes.

Os resultados advindos da comparação entre as distâncias dos ligantes Y – O simulados mostram que há um leve desvio na segunda ou primeira casa decimal em relação aos dados experimentais retirados da literatura, com as maiores variações percentuais ocorrendo em aproximadamente 4%, o que sugere, novamente, uma alta concordância estrutural. Como veremos a partir da Tabela 5.7, tais resultados são significativos para demonstrar a exatidão das estruturas simuladas em tal interação Y – O.

Outro aspecto que podemos analisar refere-se à semelhança estrutural entre cada íon de ítrio ligado aos oxigênios. Os ítrios na rede cristalina manterão ligação a quatro oxigênios, de acordo com a sua esfera de coordenação (Y≅ O = 2,4 Å).

Ligação Y – O para o $Y_7O_6F_9$				
Matriz	Ligação	Exper.	Sim. 0 K	Sim. 293 K
Y1 – O	(Y1-O1)	2,177 Å	2,251 Å	2,253 Å
	(Y1-O2)	2,226 Å	2,277 Å	2,279 Å
	(Y1-O2)	2,343 Å	2,314 Å	2,318 Å
	(Y1-O1)	2,380 Å	2,283 Å	2,286 Å
Y2 – O	(Y2-O3)	2,180 Å	2,338 Å	2,338 Å

	(Y2-O2)	2,253 Å	2,233 Å	2,233 Å
	(Y2-O2)	2,288 Å	2,259 Å	2,259 Å
	(Y2-O3)	2,310 Å	2,353 Å	2,353 Å
Y3 – O	(Y3-O3)	2,230 Å	2,208 Å	2,211 Å
	(Y3-O4)	2,300 Å	2,403 Å	2,406 Å
	(Y3-O3)	2,350 Å	2,238 Å	2,240 Å
	(Y3-O4)	2,370 Å	2,407 Å	2,419 Å
Y4 – O	(Y4-O4)	2,200 Å	2,286 Å	2,291 Å
	(Y4-O4)	2,200 Å	2,286 Å	2,291 Å
	(Y4-O4)	2,230 Å	2,318 Å	2,320 Å
	(Y4-O4)	2,230 Å	2,318 Å	2,320 Å

Tabela 5.7: Comprimento de ligação, em unidades Å, das interações Y – O na matriz do $Y_7O_6F_9$.

Apresentamos em sequência a Tabela 5.8, que representará as interações de Y – F na rede do $Y_7O_6F_9$. Nela, podemos notar as particularidades de cada um dos quatro sítios de ítrio disponíveis e como é proposta sua esfera de coordenação.

Os pontos de maiores variações percentuais para os ligantes de Y – F acontecerão abaixo de 4%. Novamente, tais resultados garantem a adequação do conjunto de potenciais aos quais trabalhamos. Após o cálculo de relaxação da estrutura, os íons de F^{-1}, especificamente identificados como F5, que antes faziam parte da segunda esfera de coordenação (*Y4 – F5* = 2,532 Å), tiveram suas distâncias ao ítrio reduzidas de modo a aparecer na primeira esfera de coordenação de 2,1 Å – 2,5 Å. Com esse resultado, temos uma estrutura simulada do Y4 que apresentou o mesmo número de ligantes de íons de F^{1-} e íons de O^{2-}.

Ligação Y – F para o $Y_7O_6F_9$				
Matriz	Ligação	Exper.	Sim. 0 K	Sim. 293 K
Y1 - F	(Y1-F3)	2,272 Å	2,210 Å	2,210 Å
	(Y1-F2)	2,292 Å	2,227 Å	2,229 Å
Y2 – F	(Y2-F3)	2,316 Å	2,237 Å	2,237 Å
	(Y2-F4)	2,330 Å	2,224 Å	2,224 Å
	(Y2-F4)	2,350 Å	–	–
Y3 – F	(Y3-F5)	2,247 Å	2,195 Å	2,198 Å

	(Y3-F5)	2,300 Å	2,332 Å	2,333 Å
	(Y3-F4)	2,340 Å	2,259 Å	2,263 Å
Y4 – F	(Y4-F6)	2,280 Å	2,143 Å	2,142 Å
	(Y4-F6)	2,300 Å	2,214 Å	2,213 Å
	(Y4-F5)	–	2,427 Å	2,444 Å
	(Y4-F5)	–	2,427 Å	2,444 Å

Tabela 5.8: Comprimento de ligação, em unidades Å, das interações Y – F na matriz do $Y_7O_6F_9$.

Dessa forma, a partir dos resultados observados nos parâmetros de rede para as três estruturas simuladas e nas semelhanças entre as distâncias dos ligantes Y – O e Y – F, podemos afirmar haver um bom modelo para o estudo da modelagem computacional clássica e, portanto, suceder tal estudo, ao qual incorporaremos o íon de neodímio, por meio de dopagem substitucional, na rede cristalina das estruturas do $Y_7O_6F_9$, Y_2O_3 e YF_3.

5.2 Cálculo do dopante de neodímio nas matrizes cristalinas

Após atestar os potenciais a serem trabalhados ao longo do estudo, podemos assim passar para a análise da dopagem substitucional do neodímio nas redes cristalinas dos $Y_7O_6F_9$, Y_2O_3 e YF_3. Como já mencionado, o íon de neodímio possui semelhanças estruturais e de graus de oxidação com o íon de ítrio, ambos do tipo 3+, assim, a dopagem ocorre de maneira ao íon de neodímio se alocar em um sítio de ítrio disponível, por meio de substituição isovalente.

5.2.1 Parâmetros de rede para o óxido de neodímio e fluoreto de neodímio

Para a dopagem substitucional do neodímio nas matrizes cristalinas abordadas a partir do estudo da modelagem computacional clássica, precisamos adotar potenciais que definam as interações envolvendo o neodímio com os ânions de F^{1-} e O^{2-} da rede para usarmos como dopantes nos arquivos de entrada da simulação.

Em um primeiro momento, buscamos dados cristalográficos utilizando como ferramenta de busca o *ICSD*. As estruturas cristalinas abordadas para o Nd_2O_3 e NdF_3 foram, respectivamente, o *ICSD#28180* e *ICSD#63050*, ambas pertencentes ao grupo espacial trigonal. A partir dos dados cristalográficos, criamos um arquivo de entrada em que nele fizemos testes de ajustes de potenciais envolvendo a interação Nd – F para a estrutura do NdF_3. Mantivemos

os potenciais envolvendo a interação das cascas F – F de acordo com o apresentado na Tabela 5.3.

Na interação do Nd – O para a estrutura do Nd_2O_3, retiramos os potenciais utilizados da literatura como apresentado em [67]. E, novamente, mantivemos os resultados envolvendo os ânions de O^{-2}, O – O, como já apresentado na Tabela 5.3. Assim, temos:

Potencial de Buckingham para NdF_3			
Interação	A [*eV*]	ρ [*Å*]	C [ev.Å^6]
$Nd_{core} – F_{shell}$	2528,4227	0,2952	0,00
Potencial de Buckingham para Nd_2O_3			
$Nd_{core} – O_{shell}$	1989,20	0,3430	22,59

Tabela 5.9: A, ρ e C ajustados para as interações do potencial de Buckingham das estruturas de NdF_3 e Nd_2O_3. Raio de corte definido como 20 Å. A carga utilizada para o neodímio na interação de Coulomb foi mantida em 3,00 *e*.

Um comparativo envolvendo os resultados dos parâmetros de rede do óxido de neodímio e fluoreto de neodímio que apresenta os resultados experimentais e simulados é mostrado na Tabela 5.10. Nela, podemos verificar também os ângulos das estruturas e o volume da rede.

A partir dessas simulações realizadas com os potenciais apresentados na Tabela 5.10, obtivemos resultados que apresentaram, para os parâmetros de rede e o volume da estrutura, concordância superior à 98% dos materiais calculados via modelagem em relação aos dados experimentais retirados da literatura. A escolha da temperatura utilizada na simulação foi novamente de 293 K, uma vez que o dado cristalográfico experimental retirado da literatura foi realizado nessa faixa térmica.

Ao longo do estudo da modelagem computacional, realizamos os cálculos das estruturas de Nd_2O_3 e NdF_3 em várias faixas de temperaturas compreendidas entre 273 K e 373 K, contudo os parâmetros de rede simulados em todos os testes mantiveram variações percentuais abaixo de 2%, o que reafirma a alta concordância obtida nos potenciais apresentados.

Parâmetro	Exper.	Calc. 293 K	Δ%
	Nd_2O_3		
Volume	76,249	76,970	0,950
a = b	3,831	3,815	-0,410
c	5,999	6,106	1,780
α = β	90,000	90,000	0,000
γ	120,000	120,00	0,000
	NdF_3		
Volume	308,158	311,673	1,140
a = b	7,030	7,088	0,830
c	7,200	7,163	-0,520
α = β	90,000	90,000	0,000
γ	120,000	120,00	0,000

Tabela 5.10: Comparativo feito entre os parâmetros de rede do óxido de neodímio e fluoreto de neodímio experimental e simulado à 293 K.

5.2.2 Abordagem computacional para cálculo do dopante

Como mencionado nos capítulos anteriores, o estudo da dopagem do neodímio nas matrizes do V-oxifluoreto de ítrio, óxido de ítrio e fluoreto de ítrio passa pelo método de diluição infinita. Nele, fazemos uso do método de Mott-Littleton, no qual alocamos o dopante de neodímio no centro da matriz abordada e definimos as regiões I, região mais próxima do defeito, e a região IIa, a qual sente pouca ou nenhuma interação com o defeito na rede.

Através de cálculos de convergência e de volume da esfera, verificamos que a estrutura do $Y_7O_6F_9$, por possuir uma célula unitária com b = 38,624 Å, precisaria de um tamanho de região I igual ou superior a 19 Å. Assim, definimos as regiões I e IIa iguais a 19 e 21 Å, respectivamente. As matrizes de Y_2O_3 e YF_3 possuem célula unitária com tamanhos de regiões muito menores quando comparados ao $Y_7O_6F_9$, contudo, para manter uma aproximação à primeira estrutura e evitar o alto custo computacional que teríamos ao utilizar a região I em 19 Å, definimos as regiões I e IIa iguais a 18 e 21 Å, respectivamente. Assim, temos valores que contemplam as estruturas estudadas de maneira satisfatória e sem necessariamente prolongar o custo computacional.

Testes de tempo de processamento em função do tamanho da região I adotada foram realizados utilizando um computador Dell G15 5520, modelo Intel Core i5-12500H (12

núcleos, 16 threads, até 4.5 GHz) e 16 GB de memória RAM DDR5. Nele, observamos que ao utilizarmos os tamanhos da região I e IIa em 18 e 21 Å para as estruturas de Y_2O_3 e YF_3, tínhamos resultados das dopagens com tempo médio de 25 e 15 minutos, respectivamente. Já os testes realizados com o tamanho de região I igual a 19 Å, o custo computacional, ao final do processo que visava analisar as estruturas sob todas as vinte e cinco temperaturas abordadas entre 273K e 373K, nos remeteria a um gasto de tempo de 22,3 horas a mais.

Para o estudo envolvendo a dopagem de neodímio no $Y_7O_6F_9$, uma região I maior que 15 Å não era possível ser realizado com o mesmo processamento utilizado no Y_2O_3 e YF_3, devido ao tamanho de sua célula unitária. Desse modo, foi-se necessário uso de um computador modelo Ryzen 7 8700G (16 núcleos, 32 threads) e 32 GB de memória RAM.

5.2.3 Dopagem substitucional e energia de solução

Ao tratar a dopagem substitucional no estudo de defeitos extrínsecos, leva-se em consideração os termos de energia de formação do defeito na rede cristalina, ao qual, nesse trabalho, estará atrelado ao método de diluição infinita. Como já mencionado anteriormente, ao longo desse estudo, visamos realizar a dopagem substitucional de um íon de Nd^{3+} no sítio de Y^{3+}, uma vez que estes possuem semelhanças eletrônicas e estruturais.

Os cálculos computacionais foram realizados de maneira a configurar o dopante em cada um dos sítios de ítrio disponíveis nas matrizes e estudados ao longo das vinte e cinco faixas de temperatura escolhidas entre 273 K e 373 K. Para a rede cristalina do YF_3, temos apenas um sítio de ítrio para a dopagem substitucional. Para o Y_2O_3, temos dois sítios de ítrio disponíveis, e, para a matriz do $Y_7O_6F_9$, temos um total de quatro sítios de ítrio disponíveis para dopagem.

O método que rege o estudo da dopagem leva em consideração a reação de estado sólido na rede, e, cada matriz possuirá sua equação de energia de solução, ao qual seus cálculos são desenvolvidos levando em consideração cada uma das temperaturas abordadas. A Tabela 5.11 apresenta as equações de reações químicas e as equações de energia de solução das matrizes de Y_2O_3 e YF_3, respectivamente.

	Reação do estado sólido Equação de energia de solução
Y_2O_3	$Y_Y + {}^1/_2 . Nd_2O_3 \rightarrow Nd_Y + {}^1/_2 . Y_2O_3$ $E_{sol} = E_d + {}^1/_2 . E_{Y2O3} - {}^1/_2 . E_{Nd2O3}$

YF_3	$Y_Y + NdF_3 \rightarrow Nd_Y + YF_3$ $E_{sol} = E_d + E_{YF3} - E_{NdF3}$

Tabela 5.11: Reação de estado sólido e equações de energia de solução para as matrizes de Y_2O_3 e YF_3. E_{sol} refere-se à energia de solução, enquanto o termo E_d é utilizado para representar energia de formação do defeito na rede.

Dessa maneira, iniciando com a rede cristalina do Y_2O_3 dopado com Nd no sítio de Y1 e Y2, temos os comportamentos de energia de solução:

Temperatura	Sítio de Y1	Sítio de Y2
273 K	-11,2484	-0,2875
278 K	-11,2489	-0,2876
283 K	-11,2494	-0,2878
288 K	-11,2499	-0,2879
293 K	-11,2505	-0,2881
298 K	-11,251	-0,2882
303 K	-11,2516	-0,2884
306 K	-11,2519	-0,2885
309 K	-11,2523	-0,2886
312 K	-11,2526	-0,2887
315 K	-11,253	-0,2888
318 K	-11,2533	-0,2889
321 K	-11,2537	-0,2891
324 K	-11,254	-0,2892
327 K	-11,2544	-0,2893
330 K	-11,2548	-0,2894
333 K	-11,2551	-0,2896
338 K	-11,2558	-0,2898
343 K	-11,2564	-0,2900
348 K	-11,257	-0,2902
353 K	-11,2583	-0,2905
358 K	-11,2583	-0,2907
363 K	-11,259	-0,2910

368 K	-11,2597	-0,2912
373 K	-11,2604	-0,2914

Tabela 5.12: Energias de solução do Y_2O_3 dopado com neodímio e substituído no sítio de Y1 e no sítio de Y2. Os resultados são apresentados em unidades de elétron-volts, em função das temperaturas abordadas em Kelvin.

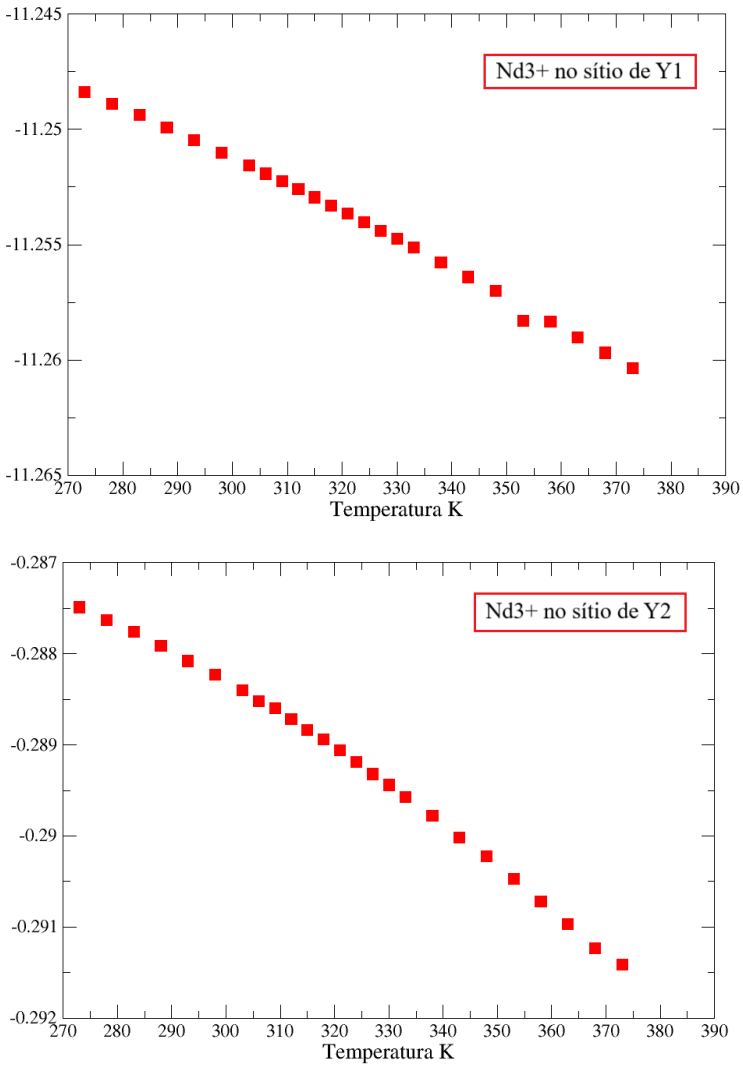

Figura 5.7: Energias de solução em função das temperaturas para o Y_2O_3 dopado com neodímio e substituído no sítio de Y1 e Y2, respectivamente.

Como podemos observar, os resultados de energia de solução para o neodímio adentrando o sítio de Y1 são muito menores que quando comparados à dopagem no sítio de Y2. Tal fator é o indicativo que, na rede do Y_2O_3, há um sítio preferencial para esse dopante. Embora inicialmente baixos nas primeiras temperaturas analisadas, nota-se também como essa energia

de solução tende a diminuir à medida que incrementamos a temperatura. Esse comportamento é correspondente à ideia inicial da maior desordem gerada na rede pelo aumento térmico facilitar a entrada de um dopante. Já para o fluoreto de ítrio, teremos apenas um sítio de Y^{3+} disponível. Assim, utilizando a equação de energia de solução expressa na Tabela 5.11, temos:

Temperatura	Sítio de Y (YF_3)
273 K	0,1808
278 K	0,1806
283 K	0,1803
288 K	0,1801
293 K	0,1799
298 K	0,1796
303 K	0,1794
306 K	0,1793
309 K	0,1791
312 K	0,1787
315 K	0,1784
318 K	0,1783
321 K	0,1782
324 K	0,1781
327 K	0,1779
330 K	0,1778
333 K	0,1777
338 K	0,1773
343 K	0,1771
348 K	0,1768
353 K	0,1764
358 K	0,1762
363 K	0,1760
368 K	0,1757
373 K	0,1755

Tabela 5.13: Energias de solução do YF_3 dopado com neodímio e substituído no sítio de Y^{3+}. Unidades em elétron-volts e apresentados em função das temperaturas abordadas em Kelvin.

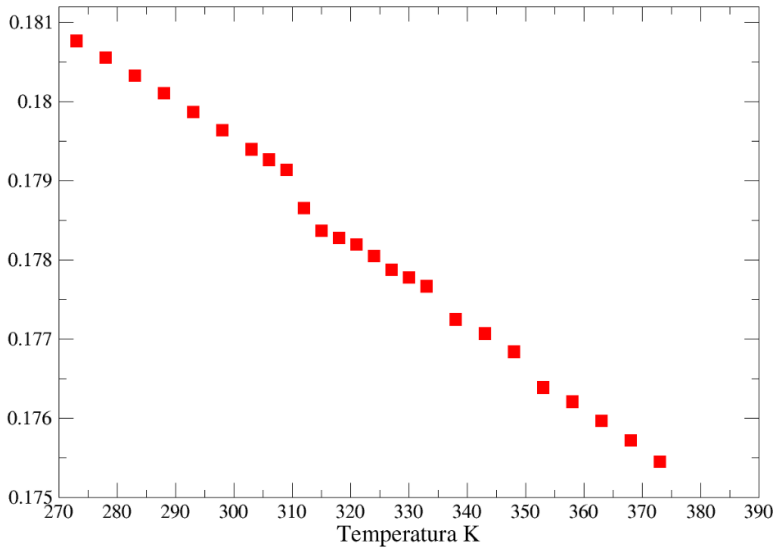

Figura 5.8: Energias de solução em função das temperaturas para o YF_3 dopado com neodímio.

Como podemos observar na Figura 5.8 e assumindo os resultados tabelados acima, o comportamento da estrutura do fluoreto de ítrio dopado com neodímio apresenta energias de solução positivas, contudo, próximas de zero. Nota-se, novamente, a diminuição da energia de solução em função do aumento da temperatura, em que a energia no ponto de maior temperatura apresenta uma variação próxima a 3% em relação à de menor temperatura.

Para os cálculos do $Y_7O_6F_9$ dopado com neodímio, tomamos como proposta a entrada do neodímio na rede partindo de um composto de óxido de neodímio, Nd_2O_3, e, também, do composto de fluoreto de neodímio, NdF_3. Assim, partiremos de ambas as equações de reação do estado sólido e de energia de solução, contudo, o termo E_d agora será dado pela energia de formação do defeito na rede do V-oxifluoreto de ítrio obtido em cada faixa de temperatura abordada.

Nesse material, tem-se uma matriz com quatro sítios de Y^{3+} disponíveis, logo, a dopagem substitucional acontecerá em cada um desses sítios e será calculada em função das vinte e cinco temperaturas abordadas mediante as equações apresentadas na Tabela 5.11. Ou seja, o cálculo da dopagem do neodímio partirá, primeiramente, do Nd^{3+} adentrando pela reação de estado sólido do Nd_2O_3 como precursor, e, em seguida, por reação do estado sólido NdF_3 precursor. Assim, temos:

$E_{sol} = E_{d(Y7O6F9)} + {}^{1}/_{2} . E_{Y2O3} - {}^{1}/_{2} . E_{Nd2O3}$				
Temperatura	Sítio de Y1	Sítio de Y2	Sítio de Y3	Sítio de Y4
273 K	-0.0754	-0,0795	-0,0475	0,1403
278 K	-0,0755	-0,0797	-0,0478	0,1399
283 K	-0,0756	-0,0799	-0,0481	0,1396
288 K	-0,0759	-0,0802	-0,0485	0,1391
293 K	-0,0760	-0,0804	-0,0488	0,1387
298 K	-0,0762	-0,0806	-0,0492	0,1383
303 K	-0,0763	-0,0808	-0,0495	0,1379
306 K	-0,0764	-0,0810	-0,0497	0,1376
309 K	-0.0767	-0,0813	-0,0501	0,1372
312 K	-0,0768	-0,0814	-0,0503	0,1369
315 K	-0,0770	-0,0817	-0,0506	0,1366
318 K	-0,0771	-0,0818	-0,0507	0,1364
321 K	-0,0774	-0,0821	-0,0511	0,1360
324 K	-0,0774	-0,0822	-0,0513	0,1358
327 K	-0,0775	-0,0824	-0,0515	0,1355
330 K	-0,0777	-0,0825	-0,0517	0,1352
333 K	-0,0778	-0,0827	-0,0520	0,1350
338 K	-0,0780	-0,0830	-0,0524	0,1345
343 K	-0,0783	-0,0833	-0,0528	0,1340
348 K	-0,0785	-0,0836	-0,0532	0,1335
353 K	-0,0788	-0,0839	-0,0536	0,1330
358 K	-0,0790	-0,0843	-0,0541	0,1325
363 K	-0,0793	-0,0846	-0,0545	0,1319
368 K	-0,0796	-0,0850	-0,0550	0,1314
373 K	-0,0799	-0,0854	-0,0554	0,1309

Tabela 5.14: Energias de solução do $Y_7O_6F_9$ dopado com neodímio e substituído nos quatro sítios de Y^{3+} disponíveis calculados a partir do Nd_2O_3 precursor. Unidades em elétron-volts e apresentadas em função das temperaturas abordadas em Kelvin.

$E_{sol} = E_{d(Y7O6F9)} + E_{YF3} - E_{NdF3}$				
Temperatura	Sítio de Y1	Sítio de Y2	Sítio de Y3	Sítio de Y4
273 K	-0,1612	-0,1653	-0,1334	0,0545
278 K	-0,1607	-0,1649	-0,1331	0,0547
283 K	-0,1603	-0,1645	-0,1328	0,0549
288 K	-0,1599	-0,1642	-0,1326	0,0551
293 K	-0,1594	-0,1638	-0,1323	0,0553
298 K	-0,1590	-0,1634	-0,1320	0,0555
303 K	-0,1585	-0,1630	-0,1316	0,0557
306 K	-0,1582	-0,1628	-0,1315	0,0558
309 K	-0,1582	-0,1627	-0,1315	0,0557
312 K	-0,1578	-0,1625	-0,1313	0,0559
315 K	-0,1576	-0,1623	-0,1312	0,0560
318 K	-0,1573	-0,1620	-0,1310	0,0562
321 K	-0,1572	-0,1619	-0,1309	0,0562
324 K	-0,1569	-0,1616	-0,1307	0,0563
327 K	-0,1566	-0,1614	-0,1306	0,0565
330 K	-0,1563	-0,1612	-0,1304	0,0566
333 K	-0,1560	-0,1609	-0,1302	0,0568
338 K	-0,1556	-0,1605	-0,1300	0,0569
343 K	-0,1551	-0,1601	-0,1296	0,0572
348 K	-0,1547	-0,1598	-0,1294	0,0574
353 K	-0,1542	-0,1543	-0,1291	0,0576
358 K	-0,1537	-0,1590	-0,1288	0,0578
363 K	-0,1533	-0,1586	-0,1285	0,0580
368 K	-0,1528	-0,1582	-0,1282	0,0582
373 K	-0,1524	-0,1578	-0,1279	0,0584

Tabela 5.15: Energias de solução do $Y_7O_6F_9$ dopado com neodímio e substituído nos quatro sítios de Y^{3+} disponíveis calculados a partir do NdF_3 como precursor. Unidades em elétron-volts e apresentados em função das temperaturas abordadas em Kelvin.

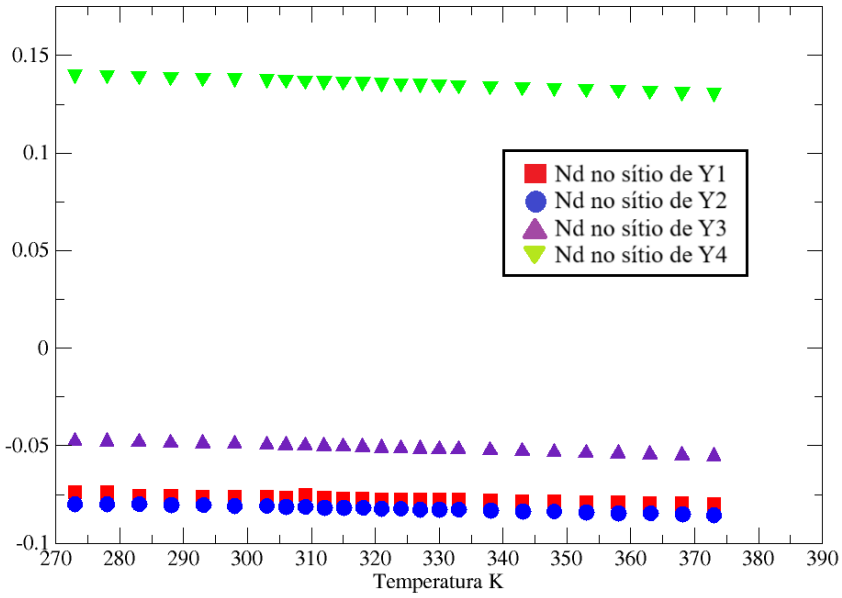

Figura 5.9: Energias de solução para cada um dos sítios de Y^{3+} disponíveis e calculados em função das temperaturas para o $Y_7O_6F_9$ dopado com neodímio obtido a partir do Nd_2O_3 precursor.

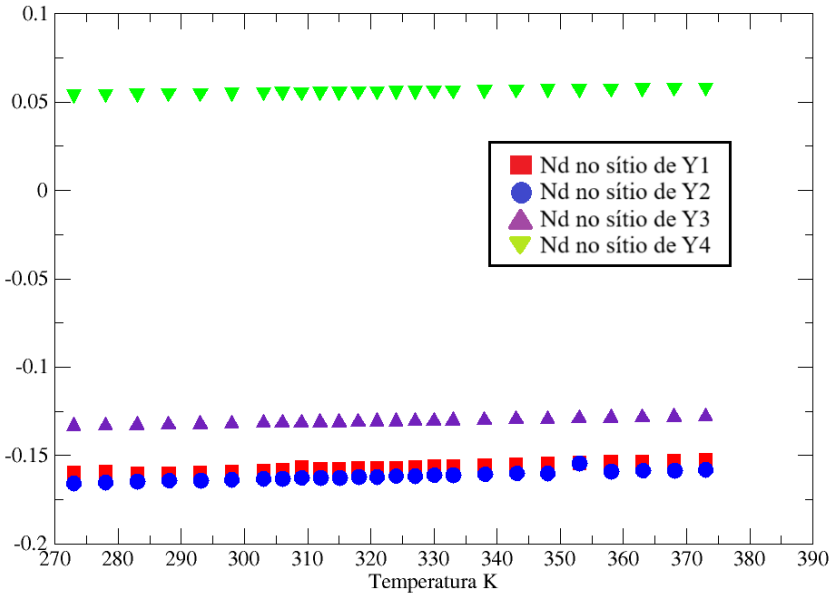

Figura 5.10: Energias de solução para cada um dos sítios de Y^{3+} disponíveis e calculados em função das temperaturas para o $Y_7O_6F_9$ dopado com neodímio obtido a partir do NdF_3 precursor.

De acordo com as Tabelas 5.15 e 5.16 e ao que foi apresentado nos gráficos das Figuras 5.9 e 5.10, notamos que o sítio preferencial para o neodímio entrar na rede do $Y_7O_6F_9$ a partir

do Nd_2O_3 e do NdF_3 ocorrem no Y2. Nota-se uma grande semelhança entre a energia de solução no sítio de Y1 em relação ao sítio de Y2, o que sugere que tal material pode apresentar dois sítios mais favoráveis, Y1 e Y2. O sítio de Y3 apresentou resultados mais altos para a dopagem, contudo, próximos aos de Y1 e Y2, o que indica uma probabilidade, mesmo que inferior, do neodímio adentrar tal sítio. Já o sítio de Y4 possui resultados de energia de solução de ordem muito superior aos referidos, sendo aquele com o maior custo energético.

Para calcular as porcentagens de ocupação do íon de neodímio nos sítios disponíveis na matriz do $Y_7O_6F_9$, fizemos uso das equações de física estatística que descrevem um ensemble canônico a partir das relações entre probabilidade e distribuição de Boltzmann [16]. Em tal equação, teremos P_j como probabilidade buscada, β expressa o inverso da constante de Boltzmann vezes a temperatura e Z será a função de partição, cujo termo corresponderá ao somatório de β vezes a energia do sistema. Temos:

$$P_j = \exp(-\beta E_j)/Z = \exp(-\beta E_j) \Big/ \sum_k \exp(-\beta E_k) \qquad (5.1)$$

Dessa forma, calculamos essa probabilidade de ocupação do neodímio nos sítios a partir de ambos os precursores, Nd_2O_3 e NdF_3, em temperatura fixa de 293 K. Assim,

NdF_3 precursor para obter o $Y_7O_6F_9$:Nd em cada sítio				
Tipo de sítio	Y1	Y2	Y3	Y4
Probabilidade	39,5%	47,0%	13,5%	0,0%
Nd_2O_3 precursor para obter o $Y_7O_6F_9$:Nd em cada sítio				
Tipo de sítio	Y1	Y2	Y3	Y4
Probabilidade	39,5%	47,1%	13,4%	0,0%

Tabela 5.16: Probabilidades de ocorrência de ocupação do íon de neodímio em cada sítio de $Y_7O_6F_9$ disponível. Resultados obtidos pelas duas principais rotas de obtenção do Nd^{3+} na rede e parametrizados à 293 K.

Seguindo a Tabela 5.16, podemos observar os sítios de Y1 e Y2 como aqueles com a maior probabilidade de ocupação pelo neodímio como sítios preferenciais, com cerca de 39,5% e 47%, respectivamente. Logo em seguida, o íon de Y3 aparece, com porcentagem mais baixa, mas ainda significativa, com aproximadamente 13,5%. Já o Y4, não possui probabilidade de

ocupação significativa, com aproximadamente 0% de ocupação do neodímio em ambos os casos de rota. A partir dessa tabela, podemos notar também que não há divergências significativas para as probabilidades de ocupação do neodímio nos quatro sítios de Y^{3+} na rede entre as rotas de obtenção destacadas.

Os mesmos testes de probabilidade de ocupação foram realizados em diferentes temperaturas para cada sítio de $Y_7O_6F_9$ disponível. Para estes cálculos, avaliamos o comportamento levando em consideração a maior temperatura definida nesse estudo, 373 K. Nessa perspectiva, obtivemos como resultado a diminuição da probabilidade de ocupação dos primeiros sítios, descritos como preferenciais, Y1 e Y2 (37,7% e 44,6%, respectivamente), à medida em que temos o aumento da probabilidade de ocupação do sítio de Y3 (17,6%). Estes testes podem indicar uma possível mudança de probabilidade de ocupação preferencial do neodímio na rede em função de temperaturas muito mais elevadas.

Um comparativo envolvendo as duas rotas de obtenção da dopagem pode ser observado nas Figuras 5.11-5.14. Nelas, observamos os cálculos de energia de solução levando em consideração os dois métodos de reação propostos: por rota do Nd_2O_3 precursor e por NdF_3 precursor. Tais resultados mostram que, para os quatro sítios de Y^{3+} disponíveis na rede, adentrar o Nd^{3+} na rede do $Y_7O_6F_9$ terá um custo energético mais favorável partindo do NdF_3 como precursor.

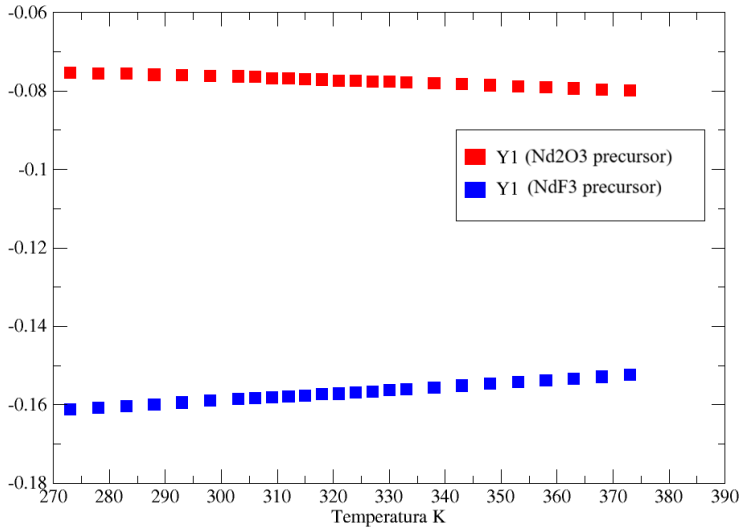

Figura 5.11: Comparação entre energias de solução para a entrada do neodímio no sítio de Y1 do $Y_7O_6F_9$ partindo de Nd_2O_3 como precursor, representada em quadrado vermelho, e, partindo

de NdF_3 como precursor, representada em quadrado azul. Resultados analisados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K.

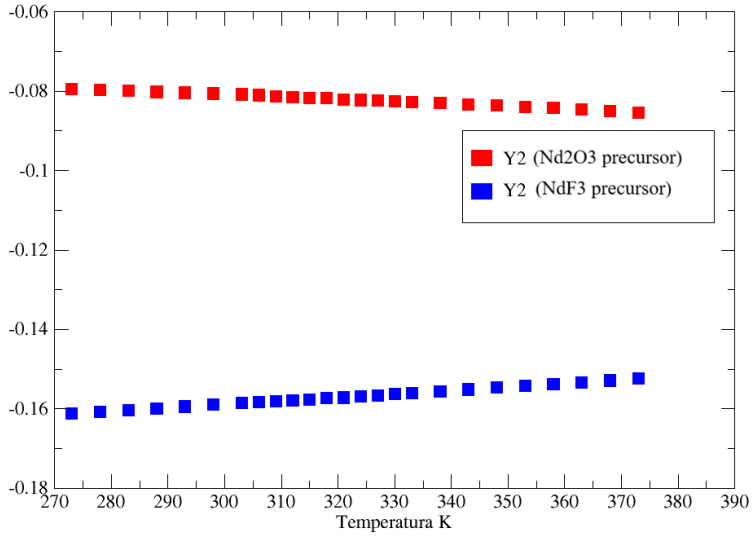

Figura 5.12: Comparação entre as energias de solução para a entrada do neodímio no sítio de Y2 do $Y_7O_6F_9$ partindo de Nd_2O_3 como precursor, representada em quadrado vermelho, e, partindo de NdF_3 como precursor, representada em quadrado azul. Resultados analisados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K.

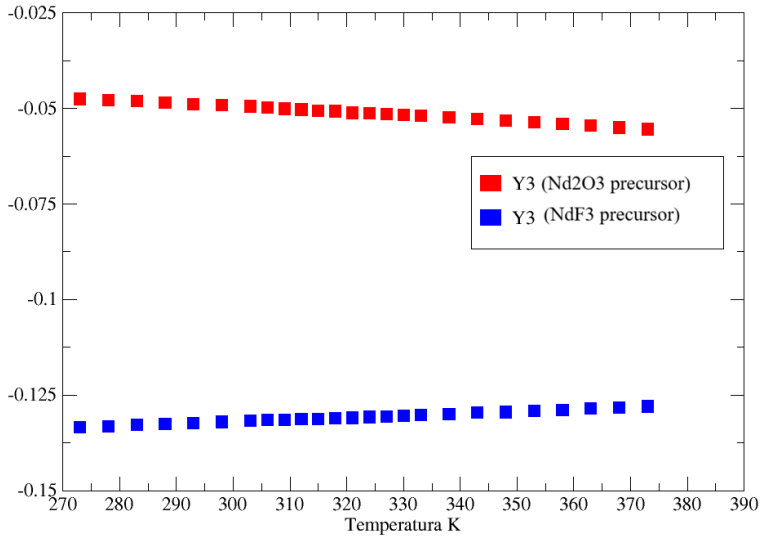

Figura 5.13: Comparação entre as energias de solução para a entrada do neodímio no sítio de Y3 do $Y_7O_6F_9$ partindo de Nd_2O_3 como precursor, representada em quadrado vermelho, e,

partindo de NdF_3 como precursor, representada em quadrado azul. Resultados analisados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K.

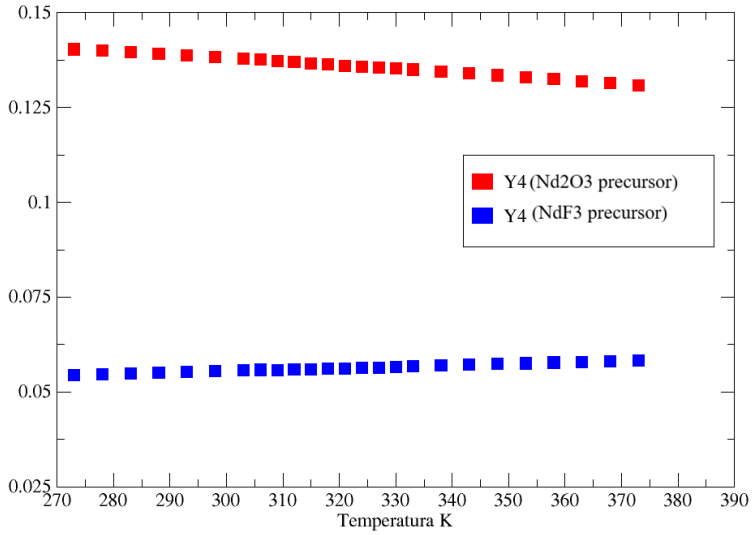

Figura 5.14: Comparação entre as energias de solução para a entrada do neodímio no sítio de Y4 do $Y_7O_6F_9$ partindo de Nd_2O_3 como precursor, representada em quadrado vermelho, e, partindo de NdF_3 como precursor, representada em quadrado azul. Resultados analisados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K.

Embora mais comumente o comportamento decrescente das energias de solução em função do aumento da temperatura, as energias de solução seguindo o método do NdF_3 como precursor para a entrada do Nd^{3+} na matriz apresentam termos maiores à medida em que aumentamos a temperatura. Tal comportamento é resultado da relação da equação do estado sólido utilizada na Tabela 5.15, pois, embora a energia de formação do neodímio na estrutura do $Y_7O_6F_9$ tenda a diminuir em função da temperatura, os termos referentes a energia da molécula do NdF_3, que são positivos, tendem a aumentar de maneira mais elevada, de modo a evidenciarmos tal comportamento em suas energias de solução.

5.3 Comportamento estrutural do neodímio nas redes cristalinas

Para além do estudo da dopagem substitucional, passamos agora a analisar as alterações que o neodímio faz nas redes das matrizes cristalinas, observando o comportamento entre seus vizinhos da primeira esfera de coordenação através de um estudo envolvendo as distâncias interatômicas entre o par neodímio – átomo ligante, os ângulos formados entre a interação átomo ligante – neodímio – átomo ligante e a formação dos chamados “ângulos diedros”.

5.3.1 Estudo dos primeiros vizinhos do dopante de neodímio

Para uma análise aprofundada das variações dos comprimentos envolvendo os primeiros ligantes ao íon central, as variações angulares e torções angulares, precisamos, inicialmente, descrever a esfera de coordenação a qual o íon de neodímio é inserido. Em primeiro momento, avaliamos o comportamento da primeira esfera de coordenação do neodímio estando ligado ao flúor (YF_3:Nd^{3+}), ao oxigênio (Y_2O_3:Nd^{3+}) e ligado a ambos na rede ($Y_7O_6F_9$:Nd^{3+}).

	nº de O^{2-} ligantes	nº de F^{1-} ligantes
Y_2O_3 (Y1)	6	–
Y_2O_3 (Y2)	6	–
YF_3	–	9
$Y_7O_6F_9$ (Y1)	4	2
$Y_7O_6F_9$ (Y2)	4	2
$Y_7O_6F_9$ (Y3)	4	5
$Y_7O_6F_9$ (Y4)	4	8

Tabela 5.17: Número de interações da primeira esfera de coordenação do neodímio quando inserido nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$.

Os números de ânions ligantes nas esferas de coordenação foram definidos, inicialmente, a partir das posições, em coordenadas esféricas, destes íons em relação ao íon central, Nd^{3+}. O raio envolvendo o íon neodímio e íon ligante foi calculado de acordo com a equação 4.8, presente no capítulo 4, que descreve o raio de uma esfera a partir das posições cartesianas do plano. Desse modo, foi possível notar o comportamento dos ânions ligantes de cada ítrio disponível para o neodímio trivalente adentrar.

Através dos resultados expostos na Tabela 5.17, podemos observar o comportamento da esfera de coordenação das matrizes estudadas. As grandes variações em função do sítio inserido acontecem na matriz do $Y_7O_6F_9$, em que a depender do ítrio, temos variações para o neodímio indo de 6 ligações (neodímio adentrando o sítio de Y1 ou Y2) até o máximo de 12 ligações com os ânions de O^{2-} e F^{1-} (neodímio adentrando o sítio de Y4).

Em um primeiro momento, definimos os números de primeiros vizinhos, como apresentados na Tabela 5.17, tendo em vista o comportamento da distância de tais ânions ao íon central. Veremos, ao longo desse capítulo, uma nova proposta para definições dos ânions

correspondentes à primeira esfera de coordenação baseado em parâmetros de forças de campo cristalino espectroscopicamente ativos por meio dos invariantes de Wybourne [22].

5.3.2 Distâncias interatômicas entre o par Nd – átomo ligante nas redes cristalinas

Passamos agora a observar o comportamento das distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos em relação ao neodímio. Tal análise é feita em temperaturas entre 273 K e 373 K, uma vez que desejamos identificar a natureza de expansão destes com o aumento da temperatura. Embora as variações entre cada átomo ligante ao neodímio trivalente tenham características próprias de expansão ou contração em função da temperatura, nesses resultados dispomos apenas o comprimento médio calculado para as distâncias interatômicas entre os ânions ligantes ao Nd^{3+} em função da temperatura para cada sítio de ítrio incorporado, uma vez que o comportamento médio pode servir de base para entendimento geral das matrizes.

Nd^{3+} no sítio de Y1 (Y_2O_3)	
Temperatura	Distância média Nd – O (Å)
273 K	2,3520
278 K	2,3520
283 K	2,3521
288 K	2,3521
293 K	2,3521
298 K	2,3522
303 K	2,3522
306 K	2,3523
309 K	2,3523
312 K	2,3523
315 K	2,3523
318 K	2,3524
321 K	2,3524
324 K	2,3524
327 K	2,3524
330 K	2,3525
333 K	2,3525
338 K	2,3525

343 K	2,3526
348 K	2,3526
353 K	2,3527
358 K	2,3527
363 K	2,3528
368 K	2,3528
373 K	2,3529

Tabela 5.18: Distâncias interatômicas médias, em angstrons, da ligação Nd – O inserido no sítio de Y1 na matriz do Y_2O_3. Cálculos realizados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K.

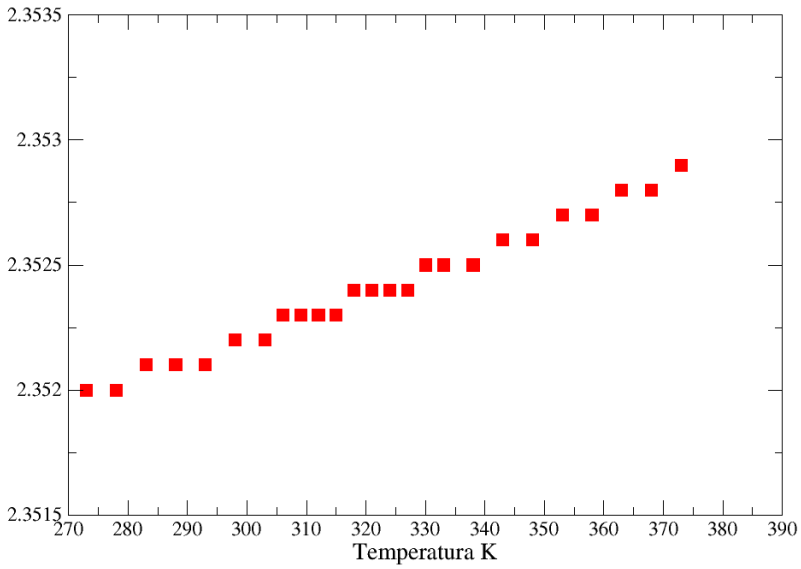

Figura 5.15: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y1 da matriz de Y_2O_3. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin.

Já para o neodímio adentrando o sítio de Y2 do Y_2O_3, temos uma estrutura do tipo cúbica disposta de alta simetria, em que cada íon de O^{2-} é equidistante ao íon de Nd^{3+}. Dessa maneira, a média é igual ao resultado individual das seis distâncias da ligação Nd – O. Assim, temos:

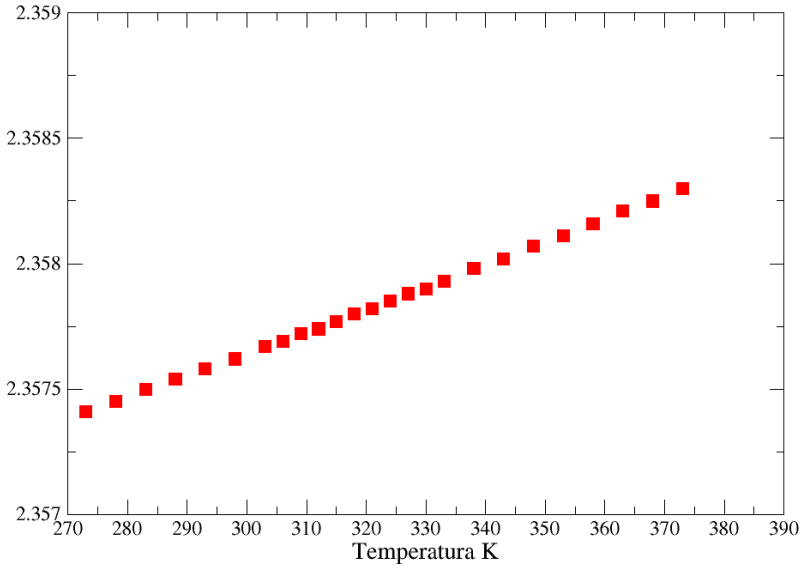

Figura 5.16: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y2 da matriz de Y_2O_3. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin.

Nd^{3+} no sítio de Y2 (Y_2O_3)	
Temperatura	Distância média Nd – O (Å)
273 K	2,3574
278 K	2,3575
283 K	2,3575
288 K	2,3575
293 K	2,3576
298 K	2,3576
303 K	2,3577
306 K	2,3577
309 K	2,3577
312 K	2,3577
315 K	2,3578
318 K	2,3578
321 K	2,3578
324 K	2,3579
327 K	2,3579
330 K	2,3579

333 K	2,3579
338 K	2,3580
343 K	2,3580
348 K	2,3581
353 K	2,3581
358 K	2,3582
363 K	2,3582
368 K	2,3583
373 K	2,3583

Tabela 5.19: Distâncias interatômicas médias, em angstrons, da ligação Nd – O inserido no sítio de Y2 na matriz do Y_2O_3. Cálculos realizados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K.

Observamos, através das Tabelas 5.18 e 5.19, que as variações nos comprimentos para as ligações Nd – O no sítio de Y1 e no sítio de Y2 para o Y_2O_3 dopado com neodímio são devidamente proporcionais, com comportamento de expansão mínimo na quarta casa decimal à medida que incrementamos a temperatura.

Já o comportamento da interação Nd – F na matriz do YF_3 dopado com neodímio é apresentado na Tabela 5.20.

Nd^{3+} no sítio de Y (YF_3)	
Temperatura	Distância média *Nd – F* (Å)
273 K	2,3898
278 K	2,3899
283 K	2,3900
288 K	2,3901
293 K	2,3902
298 K	2,3902
303 K	2,3904
306 K	2,3905
309 K	2,3905
312 K	2,3906
315 K	2,3907

318 K	2,3907
321 K	2,3908
324 K	2,3908
327 K	2,3909
330 K	2,3910
333 K	2,3910
338 K	2,3911
343 K	2,3912
348 K	2,3913
353 K	2,3914
358 K	2,3915
363 K	2,3917
368 K	2,3918
373 K	2,3919

Tabela 5.20: Distâncias interatômicas médias, em angstrons, da ligação Nd – F inserido no sítio de Y^{3+} na matriz do YF_3. Cálculos realizados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K.

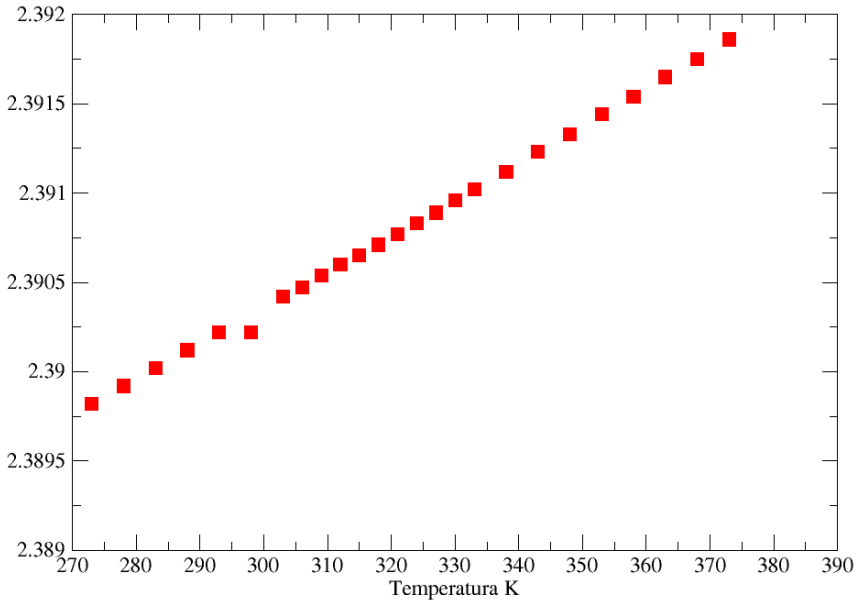

Figura 5.17: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – F no sítio de Y^{3+} da matriz de YF_3. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin.

Como podemos observar, as médias entre as nove interações de Nd – F na rede do YF_3 dopado com neodímio apresentam variações, em função da temperatura, na quarta casa decimal, contudo, os resultados individuais de cada interação envolvendo Nd – F para os nove átomos de F^- apresentam variações mais acentuadas que não podem ser identificadas observando somente o comportamento médio, com mudanças de comprimento dos ligantes acontecendo na terceira casa decimal.

Para a matriz de $Y_7O_6F_9$ dopado com neodímio, faremos uma análise das distâncias médias dos ligantes Nd – O para os quatro sítios de ítrio incorporados pelo neodímio, e, em seguida, para os ligantes Nd – F. Assim, temos:

Distâncias médias Nd – O para o $Y_7O_6F_9$ dopado com Nd^{3+}				
Temperatura	Sítio de Y1	Sítio de Y2	Sítio de Y3	Sítio de Y4
273 K	2,3212	2,3294	2,3561	2,3581
278 K	2,3212	2,3294	2,3562	2,3582
283 K	2,3213	2,3295	2,3562	2,3582
288 K	2,3213	2,3296	2,3563	2,3583
293 K	2,3214	2,3296	2,3564	2,3584
298 K	2,3214	2,3297	2,3565	2,3585
303 K	2,3215	2,3297	2,3565	2,3585
306 K	2,3215	2,3298	2,3566	2,3586
309 K	2,3215	2,3298	2,3566	2,3586
312 K	2,3216	2,3298	2,3567	2,3587
315 K	2,3216	2,3299	2,3567	2,3587
318 K	2,3216	2,3299	2,3567	2,3587
321 K	2,3217	2,3299	2,3568	2,3588
324 K	2,3217	2,3300	2,3568	2,3588
327 K	2,3217	2,3300	2,3569	2,3589
330 K	2,3218	2,3300	2,3569	2,3589
333 K	2,3218	2,3301	2,3570	2,3589

338 K	2,3219	2,3301	2,3570	2,3590
343 K	2,3219	2,3302	2,3571	2,3591
348 K	2,3220	2,3302	2,3572	2,3591
353 K	2,3220	2,3303	2,3573	2,3592
358 K	2,3221	2,3304	2,3573	2,3593
363 K	2,3221	2,3304	2,3574	2,3594
368 K	2,3222	2,3305	2,3575	2,3594
373 K	2,3222	2,3305	2,3576	2,3595

Tabela 5.21: Distâncias interatômicas médias, em angstrons, da ligação Nd – O inserido em cada sítio de Y disponível na matriz do $Y_7O_6F_9$. Cálculos realizados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K.

Para os gráficos do comportamento médio das distâncias interatômicas entre Nd – O para cada sítio, temos:

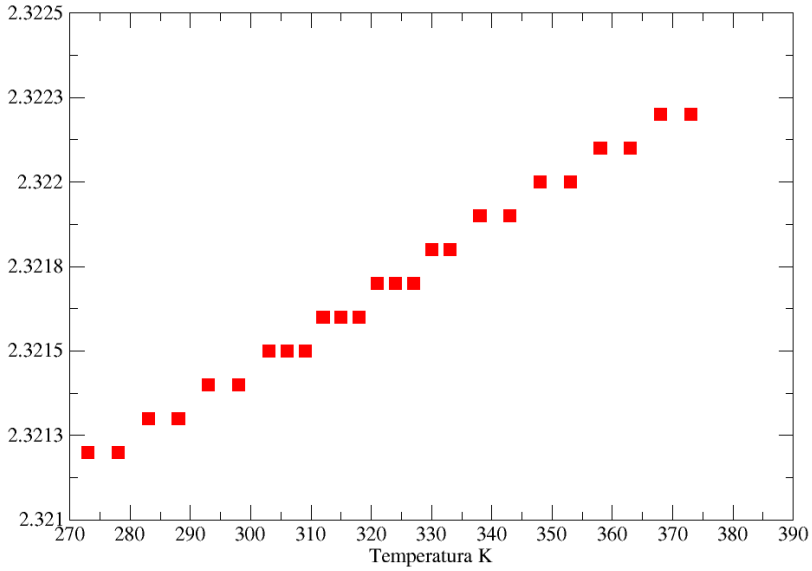

Figura 5.18: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y1 da matriz de $Y_7O_6F_9$. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin.

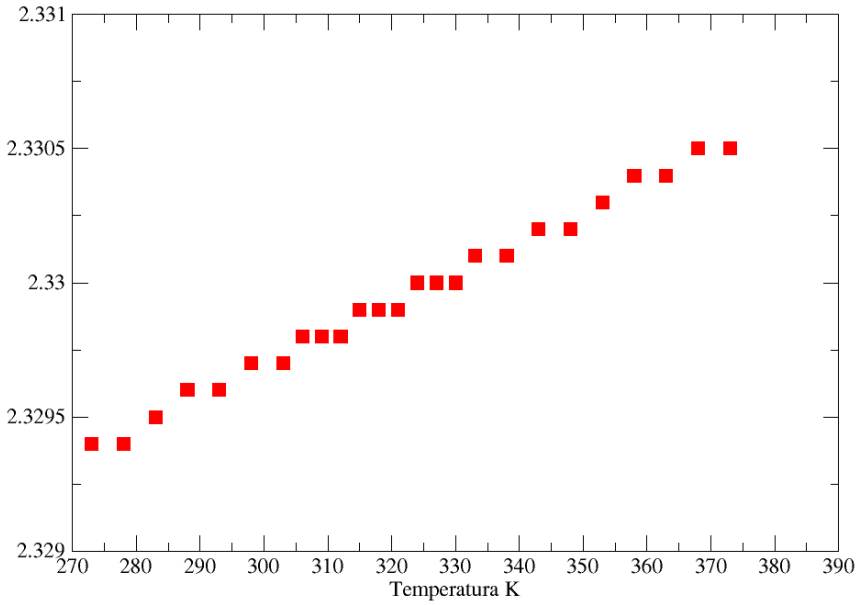

Figura 5.19: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y2 da matriz de $Y_7O_6F_9$. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin.

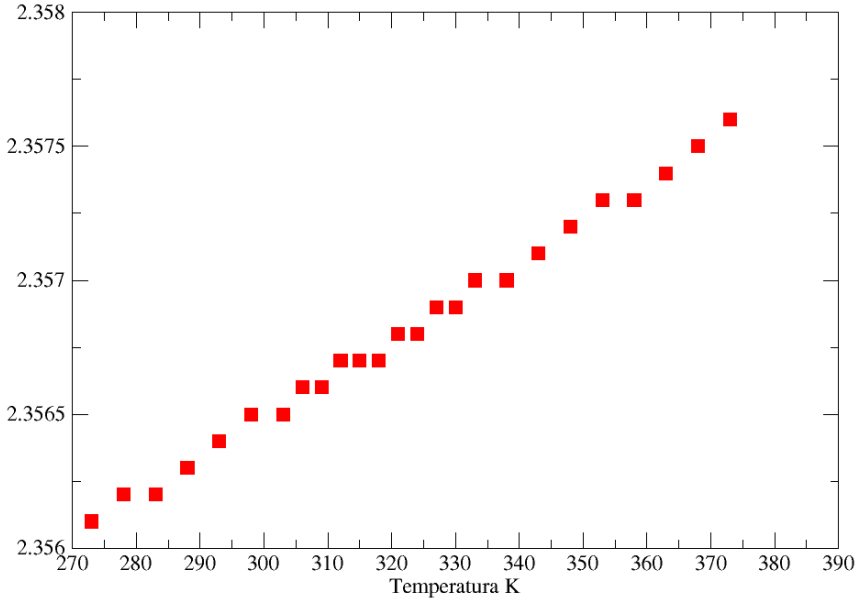

Figura 5.20: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y3 da matriz de $Y_7O_6F_9$. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin.

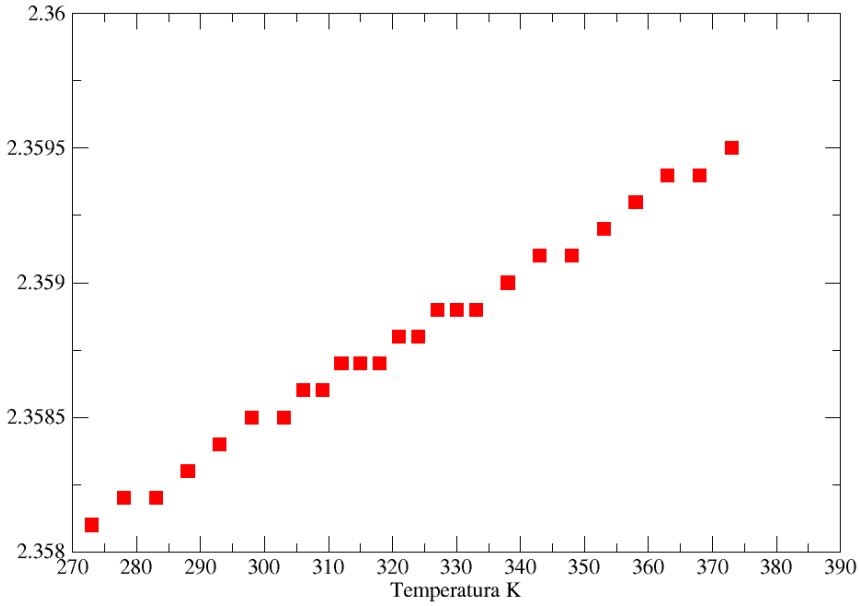

Figura 5.21: Distância interatômica média em função da temperatura para a interação Nd – O no sítio de Y4 da matriz de $Y_7O_6F_9$. Distâncias apresentadas em angstrons e temperatura dada em Kelvin.

Como podemos observar a partir da Tabela 5.21 e dos gráficos (5.18 a 5.21), há um comportamento de expansão no comprimento das ligações entre Nd – O à medida que acrescemos a temperatura, contudo, o comportamento dessa variação ocorre em torno de uma unidade na quarta casa decimal, de maneira contínua.

As distâncias interatômicas médias envolvendo Nd – F serão feitas levando o mesmo princípio utilizado anteriormente, contudo, tais termos sofrem a influência do número de ligantes na esfera de coordenação. Como já mencionado, o $Y_7O_6F_9$ dopado com Nd^{3+} sofre variações na esfera de coordenação a depender do sítio de ítrio. Essas variações ocorrem entre o número de átomos de F^- ligados ao neodímio trivalente. Tais variações no número de F^- influenciarão diretamente o comportamento das distâncias médias apresentadas a seguir.

Distâncias médias Nd – F para o $Y_7O_6F_9$ dopado com Nd^{3+}				
Temperatura	Sítio de Y1	Sítio de Y2	Sítio de Y3	Sítio de Y4
273 K	2,3665	2,3713	2,3561	2,3581
278 K	2,3661	2,3713	2,3562	2,3582
283 K	2,3661	2,3713	2,3562	2,3582
288 K	2,3661	2,3713	2,3563	2,3583

293 K	2,3664	2,3713	2,3564	2,3584
298 K	2,3660	2,3713	2,3565	2,3585
303 K	2,3660	2,3713	2,3565	2,3585
306 K	2,3660	2,3713	2,3566	2,3586
309 K	2,3660	2,3713	2,3566	2,3586
312 K	2,3659	2,3713	2,3567	2,3587
315 K	2,3659	2,3713	2,3567	2,3587
318 K	2,3659	2,3713	2,3567	2,3587
321 K	2,3662	2,3713	2,3568	2,3588
324 K	2,3659	2,3713	2,3568	2,3588
327 K	2,3658	2,3713	2,3569	2,3589
330 K	2,3662	2,3713	2,3569	2,3589
333 K	2,3658	2,3713	2,3570	2,3589
338 K	2,3658	2,3713	2,3570	2,3590
343 K	2,3658	2,3713	2,3571	2,3591
348 K	2,3657	2,3713	2,3572	2,3591
353 K	2,3657	2,3713	2,3573	2,3592
358 K	2,3657	2,3713	2,3573	2,3593
363 K	2,3660	2,3713	2,3574	2,3594
368 K	2,3660	2,3713	2,3575	2,3594
373 K	2,3656	2,3713	2,3576	2,3595

Tabela 5.22: Distâncias interatômicas médias, em angstrons, da ligação Nd – F inserido em cada sítio de Y disponível na matriz do $Y_7O_6F_9$. Cálculos realizados em função das temperaturas escolhidas entre 273 K e 373 K.

De acordo com o observado na Tabela 5.22, as distâncias médias do neodímio – átomos ligantes no sítio de Y2 se mantem constante, uma vez que os dois átomos ligantes de flúor na sua primeira esfera de coordenação crescem ordenadamente, em função do aumento da temperatura, uma unidade na quarta casa decimal. Os ligantes nos demais sítios de Y^{3+} apresentam variações discretas no comportamento em função da temperatura.

5.3.3 Ângulos formados entre átomo ligante – dopante – átomo ligante nas redes cristalinas

Para o estudo das variações angulares nas respectivas matrizes cristalinas dopadas com o íon de neodímio, visamos observar o comportamento no intervalo de temperaturas de 273 K e 373 K, uma vez que temperaturas mais próximas umas das outras resultam variações menores entre ângulos e, de acordo com as limitações de duas casas decimais do *software* VESTA [30], geram variações não expressivas.

Dessa maneira, podemos avaliar o comportamento de variação angular em função da temperatura entre ligantes de oxigênio e neodímio para as matrizes de Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$ dopados com neodímio trivalente e em seguida, a variação angular por temperatura presente nas ligações de flúor e neodímio nas matrizes de YF_3 e $Y_7O_6F_9$. O material de $Y_7O_6F_9$ será o único a apresentar ângulos formados por interação de oxigênio e flúor na mesma rede.

Observaremos, a partir da Figura 5.22, que o sítio de Y1 para o $Y_7O_6F_9$ foi aquele que apresentou os maiores variações percentuais em módulo, o que indica que o neodímio dopado nesse sítio sentirá o efeito das variações térmicas mais fortemente em sua rede por meio de reorganizações de posições dos íons. Já ambos os sítios de ítrio dopados com Nd^{3+} no Y_2O_3 sentem de maneira muito fraca tal efeito angular, permanecendo praticamente invariantes. Tal efeito ocorre também devido à alta simetria, de natureza cúbica presente na estrutura de sua rede.

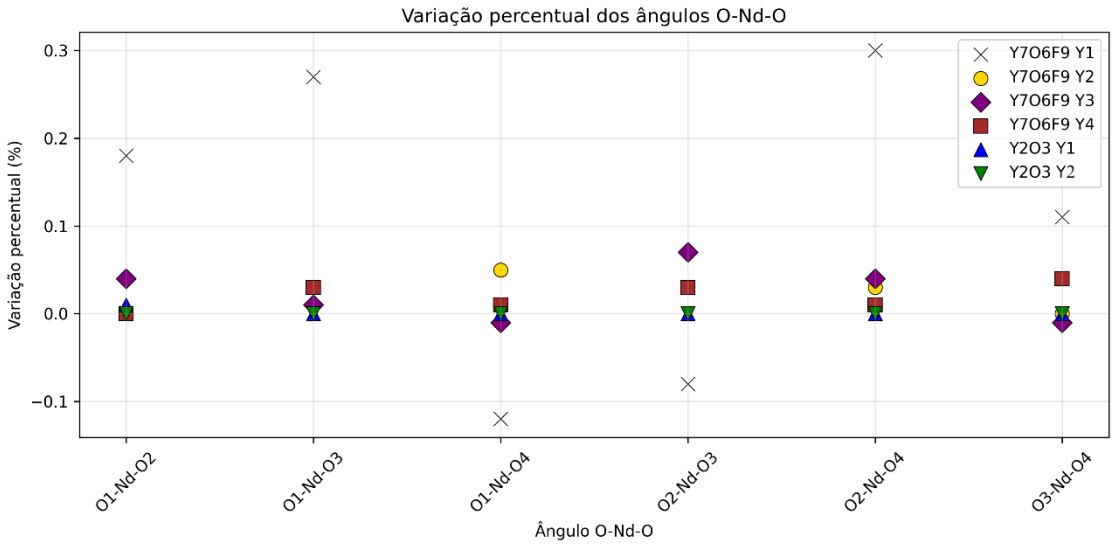

Figura 5.22: Variações percentuais dos ângulos formados por O – Nd – O nas matrizes de Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$ dopados com Nd^{3+} avaliados nas condições de temperatura de 273 K e 373 K.

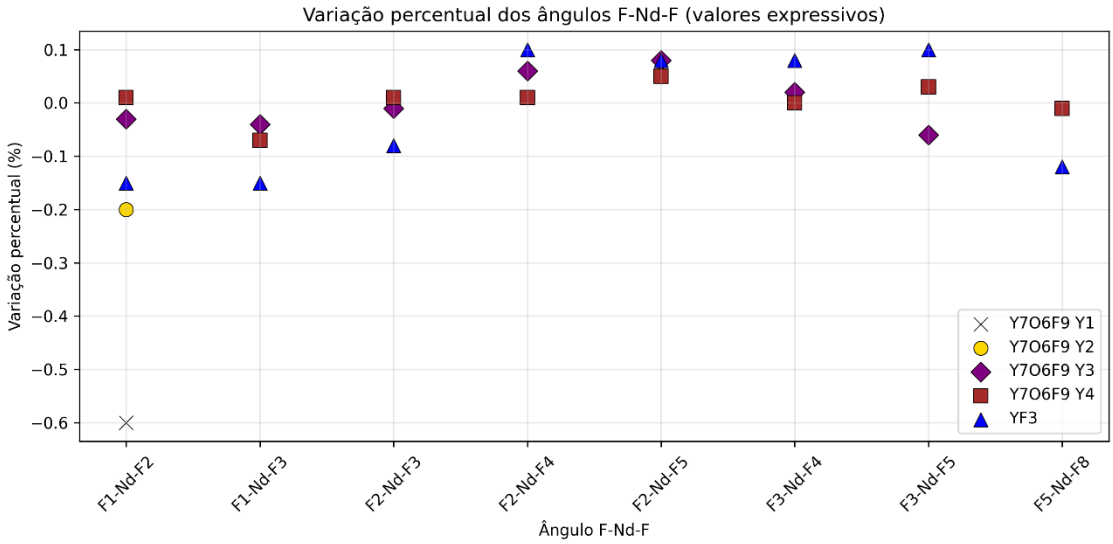

Figura 5.23: Variações percentuais dos ângulos formados por F – Nd – F nas matrizes de Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$ dopados com Nd^{3+} avaliados nas condições de temperatura de 273 K e 373 K.

Em destaque na Figura 5.23, é possível evidenciar que as primeiras interações de ângulos formados de F^- e Nd^{3+} apresentam maiores variações nos sítios de Y1 e Y2 para o $Y_7O_6F_9$. Em seguida, as variações angulares formadas pelo YF3 apresentaram resultados mais expressivos quando comparados aos sítios de Y3 e Y4 do $Y_7O_6F_9$.

Como podemos notar, de acordo com as Figuras 5.22 e 5.23, os ângulos formados pelos íons fluoretos com Nd^{3+} apresentam variações angulares em função da temperatura mais destacadas do que os formados por oxigênio e neodímio. Isso ocorre devido a posições de maiores simetrias envolvendo os quatro íons óxidos presentes na rede do $Y_7O_6F_9$ e seis na rede do Y_2O_3. Os íons fluoretos na primeira esfera de coordenação do $Y_7O_6F_9$ nos dois sítios mais prováveis de ocorrer a dopagem substitucional de neodímio possuem posições mais assimétricas, gerando maiores variações angulares em função da temperatura.

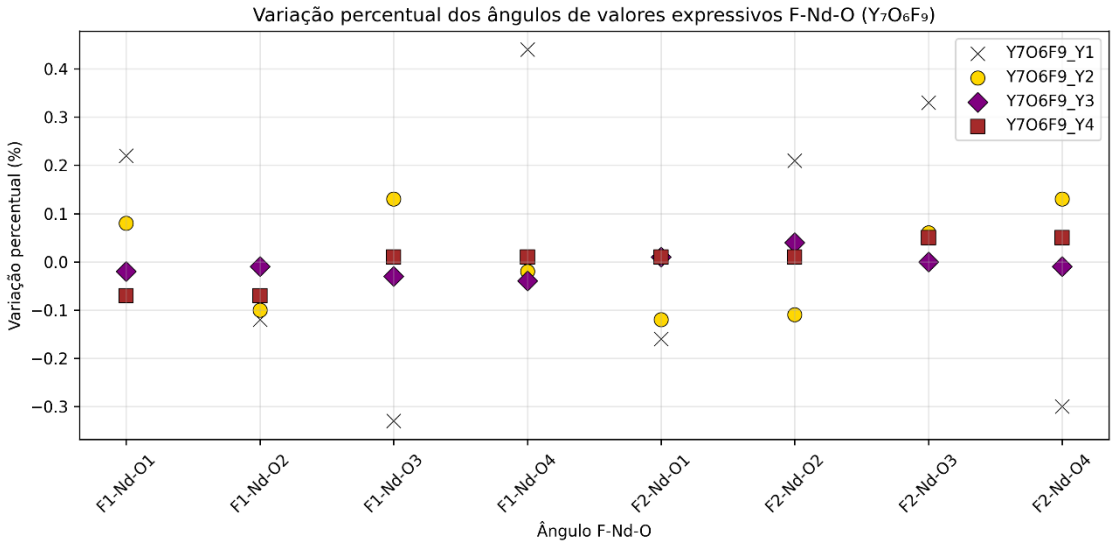

Figura 5.24: Variações percentuais dos ângulos formados por F – Nd – O na matriz de $Y_7O_6F_9$ dopado com Nd^{3+}. Variações avaliadas nas condições de temperatura de 273 K e 373 K.

De acordo com o gráfico da Figura 5.24, onde temos os resultados mais expressivos para os ângulos formados entre os íons fluoretos e óxidos relativos ao neodímio trivalente presentes na matriz de $Y_7O_6F_9$. Nele, podemos observar o comportamento do sítio de Y1 como aquele que apresenta as maiores variações percentuais angulares. Logo após, temos as variações angulares do neodímio no sítio de Y2 como aquelas de expressividade secundária.

5.3.4 Ângulos diedros formados entre planos de átomo ânion – dopante – ânion – ítrio

Seguindo os mesmos princípios de verificação das variações que as matrizes cristalinas abordadas dopadas com neodímio sofrem à medida que incrementamos a temperatura, com o objetivo de identificar a sensibilidade de tais materiais ao efeito térmico, observaremos agora as variações causadas na intersecção formada por dois planos de mesma aresta, conhecida como ângulo diedro. Nesse estudo, mantivemos a abordagem em duas escalas de temperaturas mais distintas e os efeitos de variações foram calculados a partir da mesma expressão de variação percentual presente na equação 5.2.

Para atestar o comportamento dos ângulos diedros em diferentes temperaturas, fizemos uso do *software* MERCURY [39], e, em seguida, distribuímos em tabelas, a partir da equação 5.2, as variações percentuais de cada sítio das matrizes cristalinas dopadas, comparando as variações percentuais mínimas e máximas para cada tipo de interação de cada um dos íons com

dopantes e ítrios, e, apresentamos a média geral dessa interação. Assim, em primeiro momento, avaliamos os ângulos diedros formados por flúor – neodímio – flúor – ítrio:

Ângulos diedros formados por F – Nd – F – Y			
Matriz	Variação mínima	Variação máxima	Variação média
YF_3	0,000%	0,140%	0,030%
$Y_7O_6F_9$ (Y1)	0,000%	5,710%	0,950%
$Y_7O_6F_9$ (Y2)	0,000%	0,850%	0,210%
$Y_7O_6F_9$ (Y3)	0,000%	1,610%	0,150%
$Y_7O_6F_9$ (Y4)	0,000%	0,430%	0,004%

Tabela 5.23: Variações percentuais para ângulos diedros presentes nas matrizes de YF_3 e $Y_7O_6F_9$ formados por interação F – Nd – F – Y e avaliados entre as temperaturas de 273 K e 373 K. Variações percentuais apresentadas em módulo.

Tendo em vista os resultados da Tabela 5.23, podemos verificar o sítio de Y1 para o $Y_7O_6F_9$ como aquele que possui as maiores variações percentuais angulares em função da temperatura. Em seguida, o comportamento do Y2 apresenta maiores variações média. O sítio de Y4 do $Y_7O_6F_9$ e a matriz do YF_3 apresentaram variações de ordens muito mais fracas, sendo possível uma nova noção ao efeito de incorporação térmica por parte desses sítios nas matrizes.

Ângulos diedros formados por O – Nd – O – Y			
Matriz	Variação mínima	Variação máxima	Variação média
Y_2O_3 (Y1)	0,000%	0,140%	0,015%
Y_2O_3 (Y1)	0,000%	0,130%	0,034%
$Y_7O_6F_9$ (Y1)	0,000%	8,060%	0,730%
$Y_7O_6F_9$ (Y2)	0,000%	0,880%	0,150%
$Y_7O_6F_9$ (Y3)	0,000%	0,580%	0,089%
$Y_7O_6F_9$ (Y4)	0,000%	0,570%	0,090%

Tabela 5.24: Resultados de variações percentuais para ângulos diedros presentes nas matrizes de Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$ formados por interação O – Nd – O – Y e avaliados entre as temperaturas de 273 K e 373 K. Variações percentuais apresentadas em módulo.

Já os ângulos diedros formados pela interação do oxigênio com neodímio e ítrio, percebemos comportamentos de variações mais intensas no Y1 do $Y_7O_6F_9$ quando comparado aos outros sítios e outras matrizes. As variações causadas pelos sítios de Y^{3+} no Y_2O_3 devido efeito da temperatura tendem a ser discretas, com média abaixo de 0,04%. Esse comportamento pode ser um reflexo da alta simetria (simetria cúbica) a qual essa matriz cristalina pertence.

Para abordar todos os aspectos para esses ângulos formados a partir de dois planos, precisamos analisar também o comportamento dessas variações quando são analisadas a partir da interação do flúor e oxigênio em relação ao neodímio e ítrio. Tais ângulos formados são passíveis de análise apenas para a rede do $Y_7O_6F_9$. Dessa maneira, observaremos o comportamento dos ângulos diedros formados por **flúor – neodímio – oxigênio – ítrio** e, em seguida, **oxigênio – neodímio – flúor – ítrio**. Assim:

Ângulos diedros formados por F – Nd – O – Y			
Matriz	Variação mínima	Variação máxima	Variação média
$Y_7O_6F_9$ (Y1)	0,020%	3,770%	0,550%
$Y_7O_6F_9$ (Y2)	0,000%	1,880%	0,230%
$Y_7O_6F_9$ (Y3)	0,000%	1,610%	0,090%
$Y_7O_6F_9$ (Y4)	0,000%	0,570%	0,110%

Tabela 5.25: Resultados de variações percentuais para ângulos diedros presentes na matriz de $Y_7O_6F_9$ formados por interação F – Nd – O – Y e avaliados entre as temperaturas de 273 K e 373 K. Variações percentuais apresentadas em módulo.

Ângulos diedros formados por O – Nd – F – Y			
Matriz	Variação mínima	Variação máxima	Variação média
$Y_7O_6F_9$ (Y1)	0,030%	3,310%	0,860%
$Y_7O_6F_9$ (Y2)	0,020%	4,350%	0,380%
$Y_7O_6F_9$ (Y3)	0,006%	0,580%	0,120%
$Y_7O_6F_9$ (Y4)	0,000%	0,750%	0,130%

Tabela 5.26: Resultados de variações percentuais para ângulos diedros presentes na matriz de $Y_7O_6F_9$ formados por interação O – Nd – F – Y e avaliados entre as temperaturas de 273 K e 373 K. Variações percentuais apresentadas em módulo.

Como podemos observar, de acordo com as Tabelas 5.23 - 5.26, ambos os sítios de Y^{3+} mais energeticamente favoráveis para ocorrer a dopagem substitucional no $Y_7O_6F_9$, Y1 e Y2, são aqueles que possuem as maiores variações nos ângulos diedros por efeito da mudança térmica dentre todas as análises, com variações percentuais máximas de 8,06% e 4,35%, respectivamente. Esse comportamento é um possível indicativo da maior sensibilidade térmica para essa matriz cristalina, em detrimento às matrizes de YF_3 e Y_2O_3, cujo comportamento de variação percentual máxima, para ambas as matrizes, foi de apenas 0,14%.

5.4 Parâmetros de campo cristalino do neodímio e átomos ligantes nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$

Para além dos resultados de aspectos estruturais apresentados via modelagem computacional clássica, buscamos também abordar uma análise envolvendo parâmetros e forças de campo cristalino para o íon de neodímio dopado nas três matrizes cristalinas apresentadas. Nesses cálculos, visamos investigar a esfera de coordenação do dopante ligado a cada uma das matrizes e seus parâmetros de campo cristalino do estado 4f para as estruturas dopadas com Nd^{3+}. Os cálculos foram realizados via Python [35] cujas equações são veiculadas a dois modelos, o *point charge eletrostatic model* (PCEM) [22] e o *simple overlap model* (SOM) [27] e os comparamos a resultados experimentais dos parâmetros de campo cristalino fenomenológicos obtidos via literatura.

5.4.1 Cálculos de parâmetros de campo cristalino (C.F.P)

Em um primeiro momento, realizamos a busca do conjunto de dados apresentados na literatura para as constantes e parâmetros efetivos de aplicações nas equações de campo cristalino pelo método PCEM. Definimos cada constante de modo a apresentarem resultados em unidades de Hartree e Bohr, de acordo com padrões literários e revisionais teóricos. Já no método SOM, os parâmetros de carga efetiva reduzida (**g_eff**) e sobreposições orbitais (**ρ**) para cada íon ligante ao dopante foram retirados da referência literária [27] e/ou ajustados para o tipo de dopante ou tipo de matriz cristalina utilizada de acordo com a equação para estimativa de sobreposição orbital do dopante na rede cristalina [27].

$$\rho_\mu = \rho_0 \left({}^{R_0}\!/_{R_\mu} \right)^{3,5}. \qquad (5.2)$$

Para os resultados de parâmetros de campo cristalino do Y_2O_3 dopado com Nd^{3+} pelo modelo SOM, utilizamos a equação 5.4 para calcular o resultado previsto para ρ_μ a partir da referência [27] e assim, definimos igual a 0,06. Os demais termos de ρ_μ para as matrizes de YF_3 e $Y_7O_6F_9$ dopados com Nd^{3+} foram retirados da literatura [27].

Os momentos radiais para o elétron do íon metálico de neodímio, em ambos os modelos teóricos, foram utilizados de acordo com as tabelas calculadas nos trabalhos de Freemann, 1962 [25]. As equações que norteiam os cálculos de parâmetros de campo cristalino (B_q^k) e forças de campo cristalino (S_k) foram apresentadas no capítulo 3. Os cálculos realizados pelo método PCEM estão ajustados de acordo com os trabalhos de Wybourne [22].

O modelo teórico PCEM, de acordo com a equação apresentada em 2.34 no capítulo 2, cujo termo A_k^q será dividido pelo raio (**R**) entre o ligante e íon central elevado a um expoente igual a 2k + 1, prevê resultados que são superestimados para k = 2 e subestimados para k = 6. Por esses fatores, temos o parâmetro de campo cristalino resultante da soma de contribuição dos íons observados na primeira esfera de coordenação do YF_3:Nd^{3+}, Y_2O_3:Nd^{3+} e $Y_7O_6F_9$:Nd^{3+} com resultados mais baixos para termos de B_q^6. Já pelo modelo SOM, tem-se correções para esses fatores de decaimento dos termos de ordem superior, aplicando ajustes em constantes **ρ** e cargas efetivas **g_eff** para alinhamentos aos resultados experimentais.

Uma vez ajustado o arcabouço necessário para os cálculos de parâmetros de campo cristalino, podemos assim apresentar os primeiros conjuntos de resultados pelos dois modelos, comparando-os à resultados literários. Os parâmetros de campo cristalino apresentados aqui levam em consideração as esferas de coordenação do neodímio nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ de acordo ao apresentado na Tabela 5.17. Tais resultados iniciais foram realizados considerando a temperatura em faixa ambiente de 293 K. Consideramos também apresentar os resultados de parâmetros de campo cristalino somente nos sítios de Y^{3+} cuja probabilidade de ocupação do Nd^{3+} seja superior a 0%. Assim, temos inicialmente o Y_2O_3 com ocupação do Nd^{3+} ocorrendo 100% no Y1 disponível.

Pelos modelos teóricos apresentados para a soma total da 1ª esfera de coordenação dos parâmetros de campo cristalino do Y_2O_3:Nd^{3+} pelo PCEM e SOM, temos comportamentos dos termos B_q^k's semelhantes em termos de ordens baixas, porém, como esperado pelos modelos, temos maiores discrepâncias surgindo em k = 6, onde o modelo SOM apresenta resultados mais adequados quando comparados aos padrões literários. Nesse material, temos o comportamento de maiores parâmetros de campo cristalino, em módulo, para os termos de B_q^4. Esses são os

termos hexadecapolares, cujos termos de ordem mais expressiva são sentidos pelo efeito de maior simetria do material (simetria cúbica).

$Y_2O_3:Nd^{3+}$ (Y1)			
C. F. P.	PCEM	SOM	Fenomenológico
B(2,0)	316	141	-106
B(2,1)	10 + 2076i	4 + 502i	–
B(2,2)	580 – 3i	93 – 1i	-831
B(4,0)	1291	1332	-1564
B(4,1)	2 – 187i	7 – 228i	–
B(4,2)	180 – 20i	176 – 26i	-1772 + 14i
B(4,3)	-11 + 1010i	-13 + 1094i	–
B(4,4)	667 + 4i	719 + 8i	–
B(6,0)	-197	-981	133
B(6,1)	-3 + 16i	-17 + 99i	–
B(6,2)	-3 – 1i	12 – 9i	–
B(6,3)	1 + 19i	2 +35i	–
B(6,4)	267	1243 + 8i	–
B(6,5)	2 + 16i	15 + 87i	–
B(6,6)	29 + 2i	178 + 7i	–

Tabela 5.27: Parâmetros de campo cristalino para o Y_2O_3 dopado com Nd^{3+} calculado a partir do modelo PCEM e SOM e comparados a dados fenomenológicos da literatura [68]. Resultados obtidos sob condição de temperatura de 293 K, apresentados para $q \geq 0$, unidades em cm^{-1}.

Já no material de $YF_3:Nd^{3+}$ apresentado na Tabela 5.28, observamos, pelo modelo PCEM, resultados mais expressivos para os termos de k = 2 quando comparados aos demais. Já pelo modelo SOM e dados retirados da literatura, temos os B_q^2 (termos quadrupolares), e B_q^6 (termos 64-polos) como os de maiores contribuições no campo total.

Uma análise dos parâmetros de campo cristalino da estrutura do $YF_3:Nd^{3+}$ na Tabela 5.28 nos remete a observar que a contribuição imaginária dos parâmetros B_q^k é igual a zero para cada termo apresentado, decorrendo apenas contribuições no espaço real. Isso tem como efeito a diminuição dos graus de liberdade da rede do material, afetando a contribuição de povoamento do estado desse íon dopante na matriz.

$YF_3:Nd^{3+}$			
C. F. P.	PCEM	SOM	Fenomenológico
B(2,0)	1483	676	-268
B(2,1)	-1191	-603	–
B(2,2)	-534	-147	-16
B(4,0)	-109	-154	552
B(4,1)	-258	-526	–
B(4,2)	-132	-222	530
B(4,3)	195	325	–
B(4,4)	-148	-308	541
B(6,0)	34	234	763
B(6,1)	87	594	–
B(6,2)	-93	-681	895
B(6,3)	-86	-122	–
B(6,4)	40	316	-551
B(6,5)	45	366	–
B(6,6)	84	604	806

Tabela 5.28: Parâmetros de campo cristalino para o YF_3 dopado com Nd^{3+} calculado a partir do modelo PCEM e SOM e comparados a dados fenomenológicos da literatura [37]. Resultados obtidos sob condição de temperatura de 293 K, apresentados para $q \geq 0$, unidades em cm^{-1}.

Para o material de $Y_7O_6F_9$ dopado com Nd^{3+} nos três primeiros sítios de Y^{3+} disponíveis com probabilidade de ocupação diferente de zero, temos para o modelo PCEM e SOM.

De acordo com os resultados tabelados em 5.29, pode-se analisar, inicialmente, as semelhanças relativas aos parâmetros de campo cristalino do neodímio nos sítios de Y1 e Y2 da rede do $Y_7O_6F_9$ apresentado. O neodímio em ambos os sítios possui dois íons fluoretos e quatro íons óxidos em sua primeira esfera de coordenação. Esses resultados muito próximos nos parâmetros de campo cristalino, alinhados aos resultados de energia de solução também muito próximos observados nas Tabelas 5.14 – 5.15 podem indicar que, do ponto de vista espectroscópico, a matriz pode apresentar equivalência intensa para ambos os sítios de Y1 e Y2 de modo a se comportarem como um único sítio de Y^{3+}.

	$Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$ (Y1)		$Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$ (Y2)		$Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$ (Y3)	
C. F. P.	PCEM	SOM	PCEM	SOM	PCEM	SOM
B(2,0)	-145	425	-170	366	-1324	-217
B(2,1)	122 + 1439i	78 + 809i	410 – 1510i	202 – 784i	-398 + 912i	-207 + 430i
B(2,2)	1417 – 121i	234 – 112i	1381 + 268i	176 + 215i	658 + 822i	-52 + 252i
B(4,0)	1138	1481	1124	1401	1256	1670
B(4,1)	-27 – 70i	-58 – 313i	-75 + 66i	-120 + 286i	-335 – 105i	-594 – 345i
B(4,2)	242 – 50i	290 – 98i	233 + 194i	245 + 375i	159 – 273i	170 – 370i
B(4,3)	29 + 164i	72 + 540i	107 – 149i	258 – 495i	258 + 20i	576 + 198i
B(4,4)	673 – 57i	1149 – 127i	626 + 144i	977 + 294i	649 – 293i	919 – 607i
B(6,0)	-133	-1055	-128	-953	-106	-738
B(6,1)	4 + 10i	37 + 203i	5 – 4i	21 – 146i	35 – 5i	278 + 77i
B(6,2)	-27 + 3i	-104 + 55i	-22 – 13i	-47 – 192i	-16 – 34i	-46 – 272i
B(6,3)	4 – 30i	-416i	15 + 28i	-10 + 345i	64 – 53i	264 – 577i
B(6,4)	290 – 11i	1809 – 75i	276 + 30i	1617 + 195i	307 – 79i	1831 – 587i
B(6,5)	-13 – 7i	-140 – 171i	-38 – 3i	-292 + 40i	70 + 27i	-414 + 240i
B(6,6)	-31	-30 – 6i	-33 + 4i	-59 + 101i	-28 – 27i	-127 – 351i

Tabela 5.29: Parâmetros de campo cristalino para os três sítios de Y^{3+} do $Y_7O_6F_9$ dopado com Nd^{3+} calculado a partir do modelo PCEM e SOM. Resultados obtidos sob condição de temperatura de 293 K, apresentados para $q \geq 0$, unidades em cm^{-1}.

Apesar de sua esfera de coordenação com cinco íons de flúor e quatro íons óxidos, o Nd^{3+} no sítio de Y3 ainda apresenta parâmetros de campo cristalino próximos aos sítios de Y1 e Y2, com semelhanças maiores nos resultados obtidos via modelo PCEM.

Pelo modelo SOM, temos termos de parâmetros de campo cristalino maiores acontecendo nos termos de B_q^4 e B_q^6, com fortes contribuições dos termos imaginários. Já os parâmetros calculados pelo método PCEM, as contribuições são mais destacáveis em B_q^2 e B_q^4. Esse efeito de divergência entre as contribuições mais fortes pelo modelo PCEM e SOM se deve pelo efeito das cargas elementares e efetivas utilizadas nos modelos, principalmente para o íon de oxigênio com eletronegatividade alta, -2,0*e* e -0,8*e*, respectivamente. Como o $Y_7O_6F_9$ possui quatro íons de O^{2-} ligados ao Nd^{3+} nos três sítios de Y^{3+}, tem-se efeito de variações destacáveis entre os modelos.

5.4.2 Forças de campo cristalino por meio dos invariantes de Wybourne

Uma maneira de analisarmos o efeito da soma das cargas dos íons interagentes no campo cristalino sentido pelo íon central, neste trabalho sendo o íon de neodímio, é através da força de campo cristalino. Nele, utilizamos as equações 4.9 e 4.10 presentes no capítulo anterior que expressam a força S_k do invariante rotacional e a força total escalar (S) de acordo com as normalizações de Wybourne [22]. Tal força total para o íon de neodímio será compreendida no estado eletrônico 4f, assim:

$$S_{4f} = \left(\frac{1}{3}.\sum_{2,4,6} S_k\right)^{1/2} \tag{5.3}$$

A partir das equações apresentadas no capítulo anterior e a partir da equação 5.4, calculamos a força total de campo cristalino para o neodímio substituído em cada sítio de ítrio nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ cuja probabilidade de ocupação seja maior que 0%.

Nesses cálculos, abordamos a força total cumulativa de um grupo de cinquenta íons mais próximos do íon central de neodímio e utilizamos desses resultados para identificar o efeito da força de campo cristalino sentida pelo Nd^{3+} a partir da primeira esfera de coordenação de cada matriz cristalina e com as demais esferas de coordenação. Assim, primeiramente para o sítio de Y1 do Y_2O_3, temos:

	Y_2O_3:Nd^{3+}(Y1)	
Tipo de modelo	PCEM	SOM
1ª esfera de coordenação	898	584
50 vizinhos	797	580

Tabela 5.30: Forças totais de campo cristalino para o Y_2O_3:Nd^{3+} (Y1) medidas pelos modelos PCEM e SOM e avaliados em primeiros vizinhos e em um grupo de cinquenta íons mais próximos do Nd^{3+}. Resultados apresentados em cm^{-1}.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.30, podemos observar que, pelo modelo PCEM, temos resultados muito mais expressivos do que ao compararmos com os resultados obtidos pelo modelo SOM. Tais resultados são esperados, uma vez que o modelo PCEM trata de cargas elementares puramente eletrostáticas, com O = -2 e Y = +3, resultando

em um efeito mais expressivo. Já no SOM, temos cargas elementares efetivas, cujas cargas são correlacionadas a um fator de sobreposição íon central aos íons ligantes, assim, para o Y_2O_3, temos O = -0,9 e Y = +1. Os dados comparativos das forças totais cumulativas do campo cristalino em função da distância ao íon de neodímio na rede do Y_2O_3 podem ser observados a partir da Figura 5.25. Nela, e em comportamento padrão para os gráficos de força de campo cristalino, utilizaremos em caixa vermelha a representação da primeira esfera de coordenação, em caixa azul, representação da segunda esfera de coordenação, e, em roxo, serão apresentados os demais íons interagentes ao neodímio. Logo:

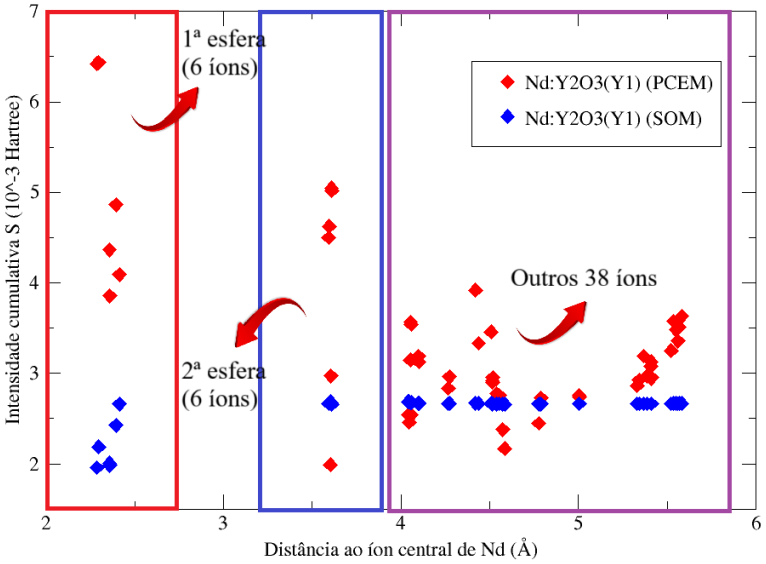

Figura 5.25: Força cumulativa do campo cristalino S_{4f} sentida pelos elétrons 4f do Nd^{3+} em função da distância ao íon de neodímio inserido no sítio de Y1 do Y_2O_3. Unidades apresentadas em 10^{-3} Hartree por angstrom.

Para a matriz de YF_3 dopada com Nd^{3+}, consideramos, para o método SOM, os termos de carga efetiva dos íons e ρ de acordo com os identificados na literatura [38], assim, as forças cumulativas comparando os dois modelos para a primeira esfera de coordenação e para os demais quarenta e um íons serão dadas por:

	$YF_3:Nd^{3+}$	
Tipo de modelo	PCEM	SOM
1ª esfera de coordenação	621	443
50 vizinhos	379	423

Tabela 5.31: Força total de campo cristalino para o $YF_3:Nd^{3+}$ medidos pelos modelos PCEM e SOM e avaliados em primeiros vizinhos e em um grupo de cinquenta íons mais próximos do Nd^{3+}. Resultados apresentados em cm^{-1}.

Como poderemos observar na Figura 5.26, a força S para o $YF_3:Nd^{3+}$ tende a convergir rapidamente pelo modelo SOM, contudo, pelo modelo PCEM, por possuir cargas maiores dadas pela valência de cada íon, seria necessário a adição de mais íons ligantes na rede para observarmos o efeito da convergência da força de campo cristalino em função de distâncias maiores.

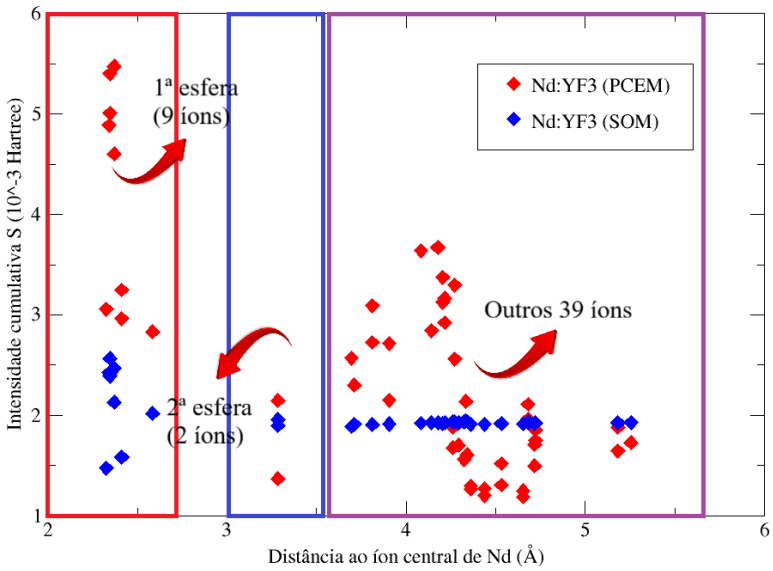

Figura 5.26: Força cumulativa do campo cristalino S_{4f} sentida pelos elétrons 4f do Nd^{3+} em função da distância ao íon de neodímio inserido no YF_3. Unidades apresentadas em 10^{-3} Hartree por angstrom.

Por fim, podemos observar o comportamento da força de campo cristalino do neodímio inserido nos três sítios de Y^{3+} do $Y_7O_6F_9$ cuja probabilidade de ocupação seja maior que 0%. Assim, temos:

	$Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$(Y1)		$Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$(Y2)		$Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$(Y3)	
Tipo de modelo	PCEM	SOM	PCEM	SOM	PCEM	SOM
1ª esfera de coordenação	802	733	827	689	723	749
50 vizinhos	665	709	844	672	604	735

Tabela 5.32: Força total de campo cristalino para o $Y_7O_6F_9$:Nd^{3+} em cada um dos sítios de Y^{3+} disponíveis medidos pelos modelos PCEM e SOM e avaliados em primeiros vizinhos e em um grupo de cinquenta íons mais próximos do Nd^{3+}. Resultados apresentados em cm^{-1}.

De acordo com o que foi apresentado na Tabela 5.32, podemos observar o comportamento das forças para os três sítios de Y^{3+} aos quais acomodarão o íon de Nd^{3+}. O neodímio inserido no sítio de Y2 é aquele que possuirá a maior intensidade observada para os resultados obtidos via modelo PCEM, já para as forças previstas pelo modelo SOM, temos o sítio de Y3 como aquele que possui maior força de campo cristalino. Para ambos os modelos abordados, os três sítios de Y^{3+} aos quais o neodímio é inserido apresentaram resultados de forças totais semelhantes, com resultados mais próximos quando observamos a força do campo elétrico gerado na primeira esfera de coordenação.

Poderemos notar o comportamento das forças de campo cristalino para o neodímio adentrando cada um dos três sítios de ítrio disponíveis por ambos os modelos, PCEM e SOM.

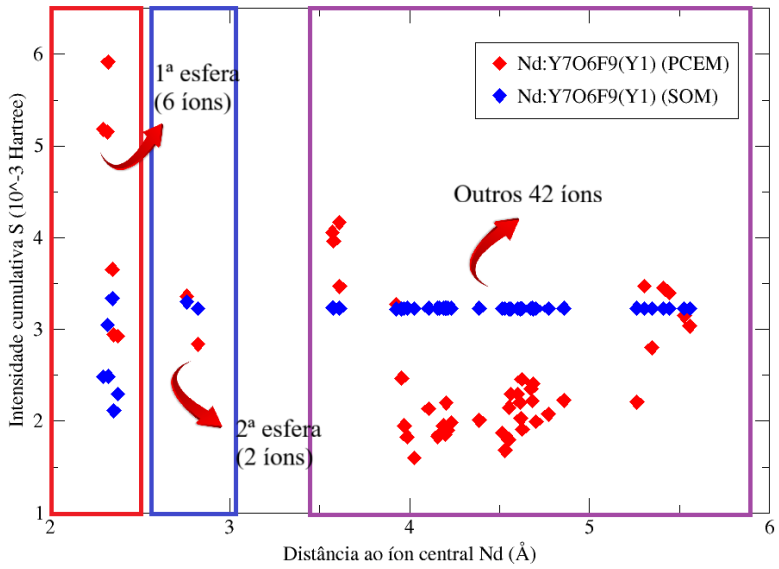

Figura 5.27: Força cumulativa S4f em função da distância ao íon de neodímio inserido no Y1 do $Y_7O_6F_9$. Unidades apresentadas em 10^{-3} Hartree por angstrom.

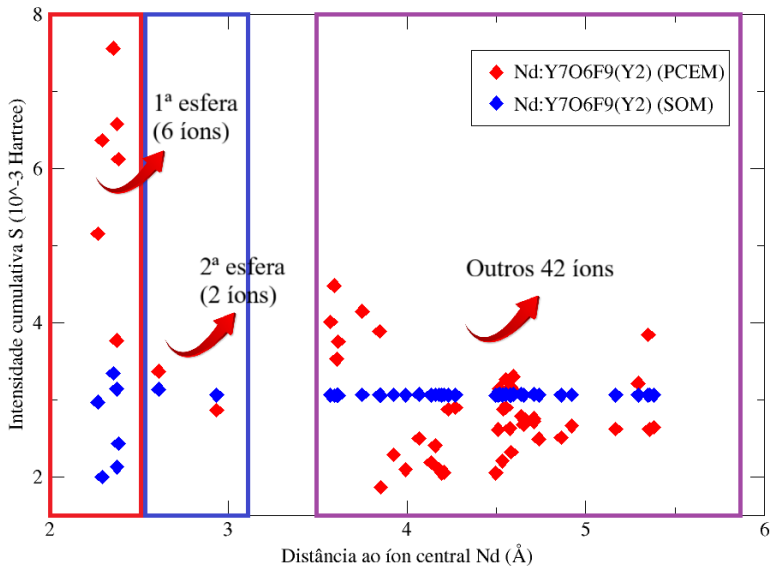

Figura 5.28: Força cumulativa S4f em função da distância ao íon de neodímio inserido no Y2 do $Y_7O_6F_9$. Unidades apresentadas em 10^{-3} Hartree por angstrom.

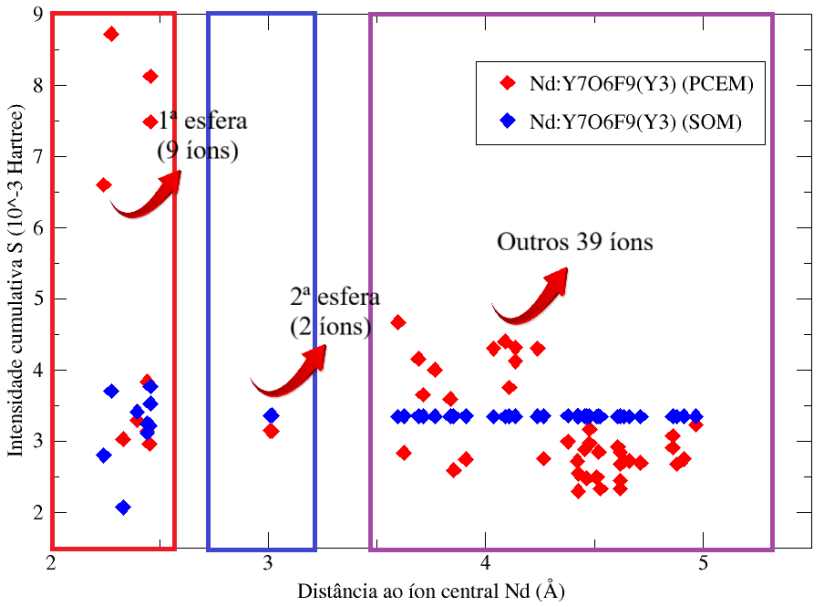

Figura 5.29: Força cumulativa S4f em função da distância ao íon de neodímio inserido no Y3 do $Y_7O_6F_9$. Unidades apresentadas em 10^{-3} Hartree por angstrom.

Em conformidade ao que foi apresentado nas Tabelas 5.30 - 5.32 e Figuras 5.25 - 5.29, podemos destacar a efetividade do estudo de forças de campo cristalino para definir as esferas de coordenações do neodímio dopado nas matrizes apresentadas, uma vez que o comportamento da força total do campo cristalino, em íons mais distantes, tende a convergir a resultados bem

definidos. O modelo SOM foi aquele que apresentou maiores concordâncias nessa parametrização das esferas de coordenação.

Comparando as forças de campo cristalino do neodímio nas matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$, é possível notar que há, efetivamente, divergências entre os modelos apresentados. No modelo eletrostático do PCEM, temos o Nd^{3+} no sítio de Y1 da matriz do Y_2O_3 como aquela com a maior força de campo cristalino, 898 cm^{-1} na primeira esfera de coordenação do neodímio. Já a partir do modelo de sobreposição eletrônica no SOM, o Nd^{3+} dopado nos sítios de Y^{3+} apresentaram forças de campo cristalino maiores, com o neodímio no sítio de Y3 sendo aquele com o maior resultado de S na primeira esfera de coordenação, 749 cm^{-1}.

5.5 Níveis de energia e aplicações termométricas

Aqui, passaremos a analisar, do ponto de vista espectroscópico, o íon de neodímio trivalente nas matrizes simuladas visando responder questões propostas inicialmente para efeitos de sensibilidade térmica por ideais de termometria óptica baseados na estatística de Boltzmann. Primeiramente, observaremos o comportamento dos níveis Stark das matrizes simuladas e compararemos aos dados reportados na literatura, e, uma vez possuindo boa concordância, passaremos a analisar a representação da diferença de energia dada no primeiro estado excitado do íon de neodímio trivalente como resposta à dúvida inicial recorrente às aplicações termométricas entre todas as três matrizes. Os cálculos dos níveis Stark foram realizados mediante o conjunto de parâmetros de campo cristalino desenvolvidos para cada matriz cristalina nesse estudo e abordados através do programa *Spectre* [65].

5.5.1 Níveis Stark

A partir dos resultados envolvendo os parâmetros de campo cristalino, B_q^k, das matrizes, foi possível aplicá-los em programa de espectroscopia para íons terras raras em cristais. Dessa maneira, calculamos os subníveis de energia do estado fundamental do neodímio nas redes de YF_3, Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$ a partir do *software* Spectre [65]. Adotamos os parâmetros de campo cristalino para ambos os modelos, PCEM e SOM nesses cálculos.

O estado fundamental do neodímio possuirá os números quânticos L = 6, S = 3/2 e J = 9/2, assim, o termo espectroscópico será o $^4I_{9/2}$. Os níveis Stark do estado fundamental corresponderão a cinco dupletos Z1 ao Z5. Os resultados são comparados aos dados experimentais obtidos via literatura.

$Y_2O_3:Nd^{3+}$					
Níveis Stark	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Experimental	0,0	28	265	457	641
PCEM	0,0	109	233	469	649
SOM	0,0	236	338	511	630

Tabela 5.33: Subníveis de energia do estado fundamental do neodímio calculados na matriz de Y_2O_3 a partir do modelo PCEM e modelo SOM comparados aos dados experimentais retirados da literatura [69]. Resultados apresentados em cm^{-1}.

$YF_3:Nd^{3+}$					
Subníveis Stark	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Experimental	0,0	125	289	344	438
PCEM	0,0	130	264	371	452
SOM	0,0	110	197	387	469

Tabela 5.34: Subníveis de energia do estado fundamental do neodímio calculados na matriz de YF_3 a partir do modelo PCEM e modelo SOM comparados aos dados experimentais retirados da literatura [70]. Resultados apresentados em cm^{-1}.

Já para o V-oxifluoreto de ítrio, os resultados advindos de dados da literatura são apresentados de acordo com a referência [8], assim, comparamos os níveis de energia do estado fundamental do Nd^{3+} nessa matriz aos dados calculados teoricamente nesse estudo para o Nd^{3+} substituindo os três sítios de Y^{3+} disponíveis na rede. Assim:

$Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$ (Y1)					
Subníveis Stark	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Experimental	0,0	380	513	530	660
PCEM	0,0	153	264	423	638
SOM	0,0	317	458	743	813

Tabela 5.35: Subníveis de energia do estado fundamental do neodímio calculados no sítio de Y1 na matriz de $Y_7O_6F_9$ a partir do modelo PCEM e modelo SOM.

$Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$ (Y2)					
Subníveis Stark	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Experimental	0,0	380	513	530	660
PCEM	0,0	167	277	434	656
SOM	0,0	291	435	671	758

Tabela 5.36: Subníveis de energia do estado fundamental do neodímio calculados no sítio de Y2 na matriz de $Y_7O_6F_9$ a partir do modelo PCEM e modelo SOM.

$Y_7O_6F_9:Nd^{3+}$ (Y3)					
Subníveis Stark	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
Experimental	0,0	380	513	530	660
PCEM	0,0	191	271	334	585
SOM	0,0	375	444	790	881

Tabela 5.37: Subníveis de energia do estado fundamental do neodímio calculados no sítio de Y3 na matriz de $Y_7O_6F_9$ a partir do modelo PCEM e modelo SOM.

Figura 5.30: Subníveis de energia do estado fundamental do Nd^{3+} ($^4I_{9/2}$) nos sítios das matrizes cristalinas calculadas pelo método PCEM comparados aos dados experimentais. Energias apresentadas em unidades cm^{-1}. Acima, em parêntese, é reportada a quantidade de íons na primeira esfera de coordenação. Dados experimentais retirados das referências [70, 69, 8].

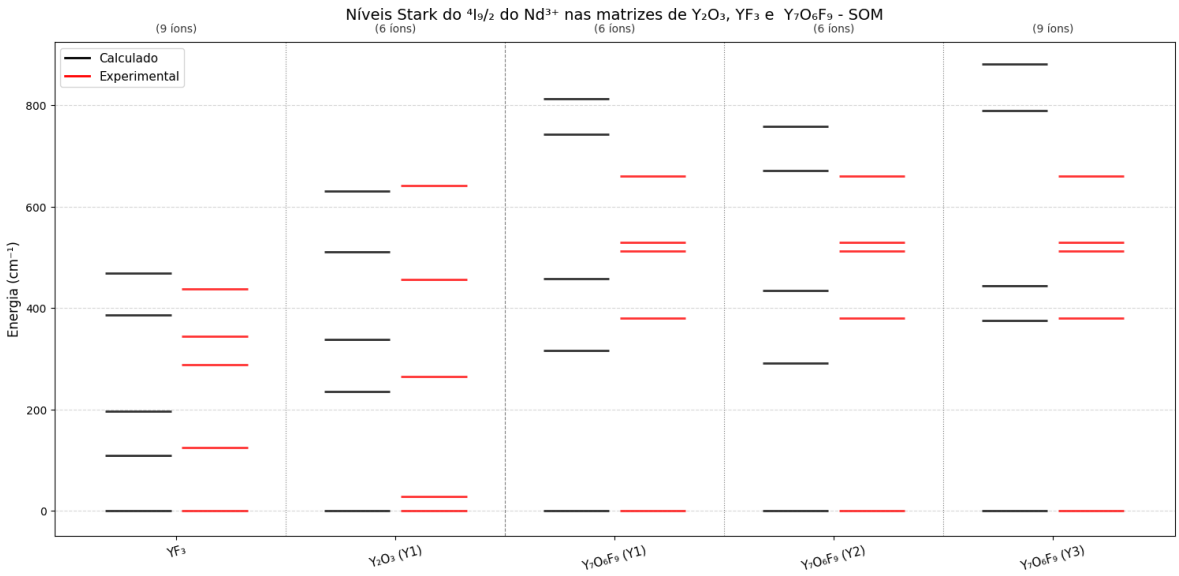

Figura 5.31: Subníveis de energia do estado fundamental do Nd^{3+} ($4I_{9/2}$) nos sítios das matrizes cristalinas calculadas pelo método SOM comparados aos dados experimentais. Energias apresentadas em unidades cm^{-1}. Acima, em parêntese, é reportada a quantidade de íons na primeira esfera de coordenação. Dados experimentais retirados das referências [70, 69, 8].

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 5.33 – 5.37 e das Figuras 5.30 – 5.31, podemos notar diferentes níveis Stark para o neodímio trivalente em cada matriz a depender do modelo adotado. Como podemos observar, ambos os modelos se mostraram significativos para reproduzir tais subníveis de energia do neodímio. Desse modo, foi possível afirmar termos bons conjuntos de parâmetros de campo cristalino que representarão dados espectroscópicos das matrizes estudadas teoricamente.

5.5.2 Transições entre $^4I_{9/2}$ e $^4F_{3/2}$

Como já foi apresentado no capítulo 3, o neodímio possui, no estado fundamental, número quântico de spin S igual a 3/2, mas seu número quântico correspondente ao momento angular L é igual a 6, assim, J é 9/2. No processo de transição entre o nível de energia do estado fundamental e o nível excitado por absorção, teremos a transição dada por S igual a 3/2, mas o L é igual a 3, assim, J é 3/2. Logo, o estado de transição é o $^4F_{3/2}$. Nesse estado, o neodímio possui dois níveis Stark, o R1, subnível inferior, e o R2, subnível superior.

Realizamos, a partir do *software* Spectre, o cálculo dos níveis Stark do estado $^4F_{3/2}$, no qual os termos individuais e a diferença entre os subníveis R1 e R2 são apresentados tendo em vista os dois modelos abordados, o PCEM e SOM. Como as comparações futuras envolvendo

estados de populações a partir de relações térmicas, usaremos nas tabelas as notações em unidades meV. Utilizando inicialmente os resultados obtidos a partir do modelo PCEM:

	R1	R2	ΔE
YF_3	1410	1454	44
Y_2O_3 (Y1)	1399	1466	67
$Y_7O_6F_9$ (Y1)	1401	1469	68
$Y_7O_6F_9$ (Y2)	1401	1469	68
$Y_7O_6F_9$ (Y3)	1411	1461	50

Tabela 5.38: Subníveis de energia correspondentes ao estado $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} nas três matrizes cristalinas abordadas e suas respectivas variações de energia ΔE. Resultados correspondentes ao modelo PCEM e apresentados em unidades meV.

Para a representação dos subníveis correspondentes ao estado $^4F_{3/2}$ a partir dos parâmetros de campo cristalino obtidos via modelo SOM, temos:

	R1	R2	ΔE
YF_3	1432	1452	20
Y_2O_3 (Y1)	1452	1465	13
$Y_7O_6F_9$ (Y1)	1467	1490	23
$Y_7O_6F_9$ (Y2)	1461	1483	22
$Y_7O_6F_9$ (Y3)	1479	1494	15

Tabela 5.39: Subníveis de energia correspondentes ao estado $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} nas três matrizes cristalinas abordadas e suas respectivas variações de energia ΔE. Resultados correspondentes ao modelo SOM e apresentados em unidades meV.

Como podemos notar através do comparativo entre os modelos gerados nas Tabelas 5.38 e 5.39, temos uma variação de energia ΔE muito superestimada no modelo PCEM. Já no modelo SOM, os comportamentos foram mais aproximados. Em ambos, os dois sítios preferenciais do $Y_7O_6F_9$, Y1 e Y2, para os quais o neodímio foi realocado apareceram com maiores resultados de variações entre os subníveis R1 e R2.

Após apresentadas as tabelas dos subníveis do $^4F_{3/2}$, podemos assim considerar a relação expressa para determinação da sensibilidade a partir da variação entre os subníveis R2 e R1, ao qual compararemos com os resultados estabelecidos de energia térmica média à temperatura 293 K, e a constante de Boltzmann, segundo o sistema internacional de medidas, pode ser representada por "k_b". Assim, teremos a relação de razão entre $\Delta E/k_bT$ apresentada nos gráficos abaixo:

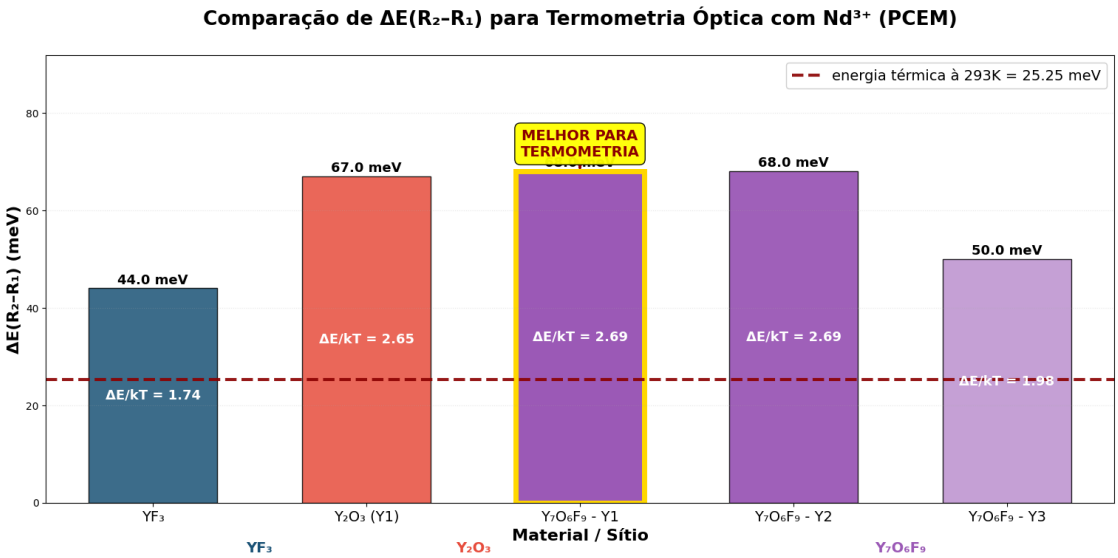

Figura 5.32: Comparação da variação de energia em função de k_bT para o neodímio em cada uma das matrizes disponíveis. Resultados apresentados para o modelo PCEM, sob condição de temperatura de 293 K e em unidades meV.

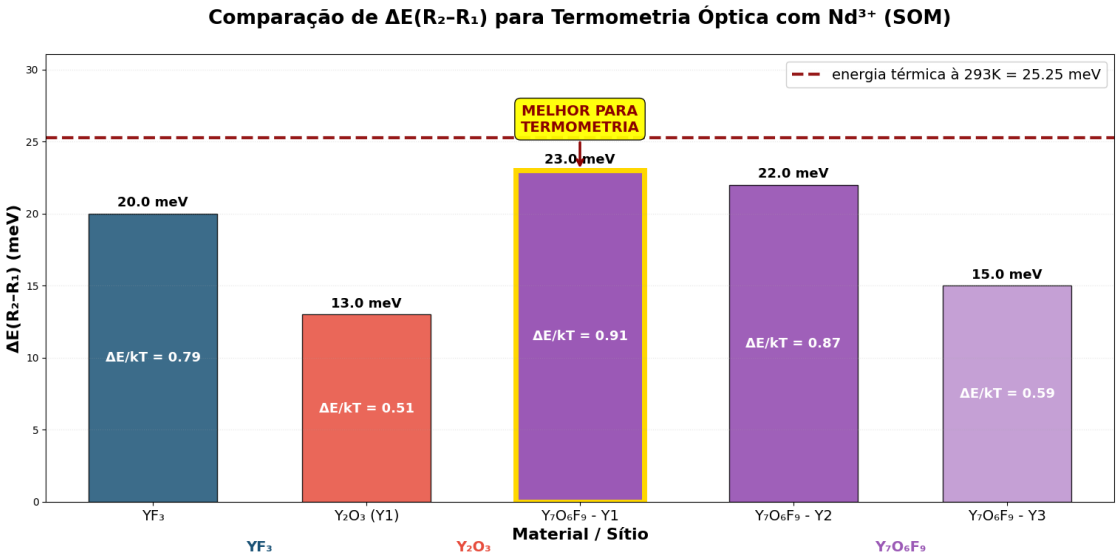

Figura 5.33: Comparação da variação de energia em função de k_bT para o neodímio em cada uma das matrizes disponíveis. Resultados apresentados para o modelo SOM, sob condição de temperatura de 293 K e em unidades meV.

Como podemos notar, o comportamento expresso no modelo PCEM tende a superestimar a diferença entre os desdobramentos do estado $^4F_{3/2}$, enquanto o modelo SOM prevê um sistema de desdobramento mais distribuído, o que colabora com as redistribuições termométricas de ocupação das populações entre os níveis. Tal característica nos permite afirmar que o modelo SOM foi aquele que melhor representou os desdobramentos reais observados para os materiais.

Do ponto de vista termométrico, os resultados apresentados mostraram que o efeito da diferença esperada dos subníveis R2 e R1 do estado excitado $^4F_{3/2}$ para o neodímio na matriz do $Y_7O_6F_9$ é maior nos dois sítios mais prováveis, Y1 e Y2, do que para o neodímio nas matrizes de Y_2O_3 e YF_3. Tal resultado se apresenta como um indicativo de maior efeito de sensibilidade térmica em termometria aplicada à janela biológica, uma vez que o Nd^{3+}:$Y_7O_6F_9$ passa a ter a população quase totalmente acessível em temperaturas próximas de 293 K. O Nd^{3+} nas matrizes de Y_2O_3 e YF_3 possuirá populações acessíveis em temperaturas muito inferiores à faixa de temperatura da janela biológica, o que, de acordo com os princípios de termometria óptica baseada na estatística de Boltzmann, não é, como um todo, viável.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizamos cálculos computacionais atomísticos das matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ puras e dopadas com íons de neodímio trivalente em função de escalas de temperaturas compreendidas entre 273 K e 373 K. Utilizamos como base o método de minimização de energia da rede. Um conjunto de potenciais únicos para as três matrizes apresentadas foi parametrizado empiricamente, partindo de resultados inicialmente reportados na literatura para as interações Y – O e Y – F. Os parâmetros de rede foram reproduzidos com concordância maior que 98% para o Y_2O_3 e para o YF_3, e, concordância maior que 97,8% para o $Y_7O_6F_9$. As matrizes mantiveram as porcentagens de proximidade aos dados experimentais apresentadas dentre todas as faixas de temperatura abordadas.

O íon dopante de Nd^{3+} foi introduzido nas três matrizes apresentadas por meio de substituição isovalente, em que este será alocado nos sítios de ítrio. Com exceção do sítio de Y4 da rede do $Y_7O_6F_9$ e do Y^{3+} na rede do YF_3, as energias de solução da dopagem do neodímio nas redes apresentadas são negativas. Tal resultado indica uma preferência em manter o íon de neodímio adentrado nos sítios que antes pertenciam ao ítrio nas matrizes cristalinas. Obtivemos, a partir das energias de solução das dopagens, os sítios de Y1 do Y_2O_3 e Y1 e Y2 para o $Y_7O_6F_9$ como os sítios preferenciais para o neodímio adentrar. Os cálculos de energias de solução foram realizados em função da variação de temperatura entre 273 K e 373 K. O mesmo comportamento de sítios preferenciais foi observado em toda análise térmica.

Após a incorporação do dopante nas redes cristalinas apresentadas, passamos a observar o comportamento das distâncias dos íons fluoretos e óxidos ao dopante de Nd^{3+} nas três matrizes apresentadas e o quanto a variação de temperatura desloca os ligantes. As maiores variações médias em função do aumento de temperatura ocorreram na interação Nd – F para o YF_3 dopado com Nd^{3+}. A interação F – Nd – F na primeira vizinhança do dopante mostra que o Nd^{3+} nos sítios de Y1 e Y2 do $Y_7O_6F_9$ apresentaram as maiores variações angulares médias em função da diferença térmica. Para ambas as interações F – Nd – F – Y e O – Nd – O – Y nos ângulos diedros analisados em diferentes temperaturas, obtivemos maiores variações percentuais nos sítios de Y1 e Y2 da matriz de $Y_7O_6F_9$ dopada com Nd^{3+}.

Os parâmetros de campo cristalino foram calculados para as três matrizes abordadas de acordo com as equações dispostas na literatura sob notações de Wybourne. Seguimos como modelos a serem utilizados, o modelo PCEM e o modelo SOM. Observamos que os parâmetros calculados a partir do SOM apresentaram resultados mais condizentes aos dados experimentais. Após isso, calculamos as forças dos campos cristalinos (S) a partir dos invariantes de

Wybourne. Os cálculos dos invariantes de Wybourne nos campos cristalinos mostraram que o neodímio nas matrizes de Y_2O_3 e $Y_7O_6F_9$ apresentaram campo cristalino mais forte, em cm^{-1}, pelo modelo PCEM, enquanto que, avaliando pelo modelo SOM, o campo cristalino mais forte é observado na matriz de $Y_7O_6F_9$. Os resultados das forças nos permitiram, também, observar as delimitações de esferas de coordenação para cada sítio de Y^{3+} ao qual o Nd^{3+} foi inserido para as três matrizes cristalinas. O modelo SOM mostrou que o campo elétrico na matriz cristalina das três redes pode ser definido a partir da primeira esfera de coordenação. No modelo PCEM, as cargas pontuais elementares afetam mais a rede, mas o comportamento do campo elétrico tende a ser definido a partir de esferas de coordenação subjacentes.

Utilizando os dados advindos dos parâmetros de campo cristalino do neodímio trivalente nas matrizes, foi possível calcular os níveis de energia dos estados fundamentais e compara-los aos dados experimentais com boa exatidão. O neodímio apresenta, no estado fundamental, cinco dupletos nos níveis Stark, do Z1 ao Z5, em cada uma das matrizes inseridas. Além disso, foi possível calcular os níveis de energia dos estados excitados para a configuração eletrônica $4F_{3/2}$, com dois dupletos, R1 e R2. A variação de energia ΔE foi calculada e correlacionada à sensibilidade térmica a partir de princípios termométricos da estatística de Boltzmann. Nesse passo, verificamos que a as populações acessíveis para o neodímio nas matrizes de Y1 e Y2 do $Y_7O_6F_9$ foram as que melhor se adequaram ao fator de temperatura de termometria para aplicações biológicas, compreendidas entre 273 K e 373 K.

Os resultados aqui dispostos podem servir como repertório teórico para buscar explicar efeitos observados experimentalmente para as matrizes de Y_2O_3, YF_3 e $Y_7O_6F_9$ dopados com Nd^{3+}. A análise de cada matriz nos revela que a maioria dos resultados de variações térmicas acontecem no neodímio inserido nos sítios Y1 e Y2 do V-oxifluoreto de ítrio, o que sugere maior sensibilidade às mudanças térmicas. Os efeitos de forças de campo cristalino ocorrem com maior expressividade novamente nessa matriz. Não distante, os testes de sensibilidade térmica por termometria baseada nas estatísticas de Boltzmann mostram novamente as matrizes de Y1 e Y2 do $Y_7O_6F_9$ como mais adequadas a reproduzir o efeito térmico. Concomitantemente aos demais comportamentos observados, pode-se sugerir uma possível explicação às maiores sensibilidades térmicas luminescentes para o $Y_7O_6F_9$:Nd^{3+} previstas em resultados da literatura.

7 PERSPECTIVAS

1. Desenvolver, por modelagem computacional e teoria de campo cristalino, o efeito de sensibilidade térmica de novas matrizes dopadas com Nd3+, como LaF_3, YAG, YVO_4.
2. Reproduzir, por modelagem computacional e teoria de campo cristalino, o efeito de sensibilidade térmica para novos materiais dopados com outros íons ln^{3+}.
3. Comparar tais resultados obtidos via modelagem computacional para os novos materiais simulados com os dados advindos da literatura.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER (Brasil), **Como se comportam as células cancerígenas?** INCA, Rio de Janeiro, 2022. Disponível em: https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/cancer/como-surge-o-cancer/como-se-comportam-as-celulas-cancerosas.

[2] GEETHA, P.; UMAMAHESWARI, S. Heat transfer capacity in millimeter size breast cancer cells analysis through thermal imaging and FDNCNN for primary stage identification, **Biomedical Signal Processing and Control**, v. 80, n. P2, p. 104361, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.bspc.2022.104361.

[3] DEL ROSAL, B., et al., Neodymium-doped nanoparticles for infrared fluorescence bioimaging: The role of the host, **Journal of applied physics**, 118, 143104, 2015.

[4] YANG, J., et al., Y_2O_3:Eu^{3+} Microspheres: Solvothermal Synthesis and Luminescence Properties, **Crystal growth & design**, vol. 7, 730-735, 2007.

[5] MA, M., et al., Intense ultraviolet and blue upconversion emissions in Yb^{3+}–Tm^{3+} codoped stoichiometric $Y_7O_6F_9$ powder, ScienceDirect, **Physica B: Condensed Matter**, 406, 2011.

[6] ANDRADE, A. B. **Síntese, caracterização estrutural e óptica de compostos fosfato e fluoretos micro e nanoestruturados**, Universidade Federal de Sergipe, 2016.

[7] KOLESNIKOV, I. E., et al., New strategy for thermal sensitivity enhancement of Nd^{3+}-based ratiometric luminescence thermometers, **Journal of Luminescence**, 192, 2017.

[8] CRUZ, B. M., **Influência do teor de oxigênio nas propriedades estruturais e ópticas do sistema YF – YOF aplicável em sensores ópticos sem contato**, Universidade Federal de Sergipe, 2024.

[9] OLIVEIRA, R. W. V., **Estudos dos casos de defeitos extrínsecos e intrínsecos no LaF3 via modelagem computacional**, Universidade Federal de Sergipe, 2023.

[10] MATYSZCZAK, G., et al., Mathematical Modeling of Properties and Structures of Crystals: From Quantum Approach to Machine Learning, **Crystals**, 15 (1), 61, 2025.

[11] MATOS, H. L. L., **Determinação de estrutura local em cristais de alta simetria dopado com íon Eu^{3+}**. Universidade Federal de Sergipe, 2014.

[12] BETHE, H. A., Splitting of terms in crystal, **Ann Physik**, vol. 3, 1929.

[13] MUNIZ, S. R., **Estrutura da Matéria**. USP/UNIVESP, 2012. Disponível em: https://www.studocu.com/pt-br/document/instituto-federal-de-educacao-ciencia-e-tecnologia-sao-paulo/estrutura-da-materia/plc0003-01-anotacoes-sobre-a-aula-de-estrutura-da-materia/14736372

[14] VECTORMINE., Dreamstime.com. Disponível em: https://pt.dreamstime.com/s%C3%B3lidos-cristalinos-versus-amorfos-com-diagrama-de-estrutura-materiais-s%C3%B3lido-cristalino-amorfo-como-material-e-propriedades-image237077295. Acesso em dezembro, 2025.

[15] EISBERG, R. M. & RESNICK, R., **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**, Rio de Janeiro: Campus, 1994.

[16] ASCHROFT, N. W. and MERMIN**,** N. D., **Solid State Physics**, Saunders College International Edition, 1976.

[17] GAMBARDELLA, M. T. P., **Eixos cristalográficos e sistemas cristalinos**, Universidade de São Paulo. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://cristal.iqsc.usp.br/files/Cap-4-Eixos-e-Sistemas.pdf

[18] PORTAL EDUCAÇÃO, **Característica da Ligação Iônica**. Disponível em: https://blog.portaleducacao.com.br/caracteristicas-da-ligacao-ionica/. Acesso em dezembro, 2025.

[19] CATLOW, C. R. A. & MACKRODT, W. C., **Computer simulation of solids**, vol. 166, 1982.

[20] NOVÔA, M. T., **Desenvolvimento de potenciais interatômicos baseados em aprendizado de máquina aplicados a nanofilamentos de carbono**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2023.

[21] EWALD, P. P., Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, **Annalen der Physik**, 64, 253–287, 1921.

[22] DICK JR**,** B. G., OVERHAUSER. A. W., Theory of the dielectric constants of álcali halide crystals, **Physical Review**, 112.1:90, 1958.

[23] RUTHERFORD, E., **The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom**, 1911.

[24] FREIRE, E. B. V., **Estudo dos defeitos pontuais nos silicatos de cádmio $CdSiO_3$, Cd_2SiO_4 e Cd_3SiO_5**, Universidade Federal de Sergipe, 2022.

[25] BARROSO, L. C. et al., **Cálculo Numérico (com Aplicações)**, 2ª edição, Editora Harbra, São Paulo, 1987.

[26] HELERBROCK, R., **Temperatura.** Mundo educação. Disponível em https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/temperatura-calor.htm.

[27] BISPO, G. F. C., **Defeitos induzidos por terras raras divalentes e trivalentes no $Sr_4Al_{14}O_{25}$**, Universidade Federal de Sergipe, 2012.

[28] SALINAS, S. R. A., **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.

[29] MOTT, N. F., LITTLETON, M. J., *Conduction in polar crystals*. I. Electrolytic conduction in solid salts, **Transactions of the Faraday Society**, 34, p. 485-499, 1938.

[30] 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**, 406.3, 293-303, 2010.

[31] SANTOS, A. L. S., **Estudo de casos de defeitos intrínsecos e extrínsecos nos silicatos Lu_2SiO_5 e Y_2SiO_5 via modelagem computacional**, Universidade Federal de Sergipe, 2022.

[32] AWAN, A., LANCASHIRE, R. J., MCCUSKER, C., **Crystal Field Theory**. LibreTextsChemistry. Disponível em https://chem.libretexts.org/Courses/Colorado_College/CH275_Foundations_of_Inorganic/11%3A_Coordination_Compound_Bonding/11.01%3A_Crystal_Field_Theory/.

[33] WYBOURNE, B. G., **Spectroscopic Properties of Rare Earths**, New York: John Wiley & Sons, 1965.

[34] CONDON, E. U. & SHORTLEY, G. H., **The theory of atomic spectra**, Cambridge University Press, Cambridge, 1935.

[35] RACAH, G., Theory of Complex Spectra II, **Physical Review**, 62, 438-462, 1942.

[36] FREEMANN, A. J., Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions, **Materials Research Laboratory**, Massachusetts, 1962.

[37] TAN, M. C. et al., Synthesis and optical properties of infrared-emitting YF3:Nd nanoparticles, **Journal of Applied Physics**, 2009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1063/1.3168442.

[38] MALTA, O. & COUTO DOS SANTOS, M. & PORCHER, P., Relationship between phenomenological crystal field parameters and the crystal structure: The simple overlap model, **Royal Society of Chemistry**, 1998.

[39] SANTOS, L. V., **O que são elementos de terras raras? A ciência responde**, TecMundo, 2025. Disponível em: https://www.tecmundo.com.br/ciencia/403901-o-que-sao-elementos-de-terras-raras-a-ciencia-responde.htm.

[40] ROSENTAL, S., **Terras raras**, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2008. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1140/1/36%20TERRAS%20RARAS%20ok.pdf

[41] REZENDE, M. M., **Terras raras**, Ministério de Minas e Energia (DNPM), 2007. Disponível em: chrome-

extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2007/terras_raras_sm2007.pdf

[42] KUMAR, Y., PAL, M., HERRERA, M., MATHEW, X., Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of Y_2O_3 nanophosphors: A detailed study of structural and optical properties, **Optical Materials**, 60, 2016.

[43] DIEGO-RUCABADO, A. et al., A Comparative Study on Luminescence Properties of Y_2O_3: Pr^{3+} Nanocrystals Prepared by Different Synthesis Methods, Nanomaterials, **MDPI Journal**, 2020.

[44] MING, W., SHI, H., DU, M., *Doping Y_2O_3 with Mn^{4+} for energy-efficient lighting*, **Royal Society of Chemistry**, 2018.

[45] SMRCOK, L. & DURIS, P., **Rietveld refinement of Y_2O_3 – comparison of two profile functions, X-ray and neutron structure analysis in materials science**, 1987.

[46] MOMMA, K. & IZUMI, F., "VESTA 3 para visualização tridimensional de dados de cristal, volumétricos e morfológicos", **J. Appl. Crystallogr**., 44, 1272–1276 (2011).

[47] JAYARAMAIAH, J. R., LAKSHMINARASAPPA, B. N., NAGABHUSHANA, B. M., Luminescence studies of europium doped yttrium oxide nano phosphor, **Sensors and Actuators B**, 173, 2012.

[48] SANTOS, N. S., **Efeito da concentração de Eu^{3+} e Tb^{3+} na luminescência do Y_2O_3 produzido pela rota sol gel utilizando matéria orgânica da água de rio**, Universidade Federal de Sergipe, 2024.

[49] CHEETHAM, A. K. & NORMAN, N., The Structures of Yttrium and Bismuth Trifluorides by Neutron Diffraction, **Series A: Physical and Inorganic Chemistry**, 28, 1974.

[50] XIANG, G., et al., Multicolor luminescence properties of $Ln_7O_6F_9$: RE^{3+} (Ln = Y, Lu; RE = Pr, Sm and Eu) nano-rods with bifurcation, Journal of Alloys and Compounds, 2016.

[51] BEVAN, D. J. M.; MOHYLA, J.; HOSKINS, B. F.; STEEN, R. J., The crystal structures of some Vernier phases in the yttrium oxide - fluoride system, **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, 27, 1990.

[52] WANG, Y., et al., Ho^{3+}/Yb^{3+} codoped Vernier phase $Y_7O_6F_9$ powders with efficient near-infrared quantum cutting, intense upconversion and downshifting from visible to mid-infrared, **Infrared Physics & Technology**, 2019.

[53] Material Properties contributors, '**Periodic Table – Symbol Nd'**, Material Properties, Disponível em: https://material-properties.org/neodymium-periodic-table-atomic-number-mass-radius-density/.

[54] KOLESNIKOV, I. E., et al., New strategy for thermal sensitivity enhancement of Nd^{3+} -based ratiometric luminescence thermometers, **Journal of Luminescence**, 192, 2017.

[55] SOTO, A. F. Q., **Espectroscopia óptica difusa multiespectral para aplicações biomédicas**, Universidade Estadual de Campinas, 2016.

[56] FIZ KARLSRUHE; NIST. **Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)**. Disponível em: ICSD website.

[57] GALE, J. D., **General Utility Lattice Program (GULP)**. Versão 6.0. Curtin University, Austrália, 2003.

[58] DUTRA, José Diogo L., et al. "ParamGULP: An efficient Python code for obtaining interatomic potential parameters for General Utility Lattice Program." **Computer Physics Communications** 265 (2021): 107996.

[59] PYTHON SOFTWARE FOUNDATION**.** Python. Versão 3.10.11. [S.l.], 2021. Disponível em: www.python.org. Acesso em 10 de jan. de 2025.

[60] GALE, J. D., **General Utility Lattice Program (GULP)**. Versão 4.0. Curtin University, Austrália, 2003.

[61] DAYAH, M., **Tabela periódica – Ptable**, [SI], 1997. Disponível em: https://ptable.com/#Propriedade.

[62] GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A., **Chemistry of the Elements**, 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

[63] CSD COMMUNITY, **Mercury 2025.1.1** (Build 44549), (2001-2025). Acesso em 30 de maio de 2025.

[64] REID, M. F., **Theory of Rare-Earth Eletronic Structure and Spectroscopy**, Universidade de Canterbury, Nova Zelândia, 2016.

[65] BOOTHROYD, A. T., **Spectre – A program for calculating spectroscopic properties of rare earth ions in crystals**, (1990-2014).

[66] CARNALL, W. T., FIELDS, P. R., RAJNAK, K., Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, and Tm^{3+}, **The Journal of Chemical Physics**, 49, 1968.

[67] ARAUJO, R. M., et al., A computational study of intrinsic and extrinsic defects in LiNbO3, **IOPSCIENCE**, 2007.

[68] CHANG, N. C., Energy levels and crystal-field splittings of Nd^{3+} in yttrium oxide, **The Journal of Chemistry Physics** 44, 4044, 1966.

CHANG, N. C., GRUBER, J. B., LEAVITT, R. P., MORRISON, C. A., Optical spectra, energy levels, and crystalfield analysis of tripositive rare earth ions in Y2O3. I. Kramers ions in C2 sites, **The Journal of Chemistry Physics**, 76, 3877, 1982.

[69] NASH, K. L., et al., Intensity analysis and energy-level modeling of Nd^{3+} in Nd^{3+}:Y_2O_3 nanocrystals in polymeric hosts, **Journal of Applied Physics**, 2009.

[70] CHEN, D., et al., Spectroscopic and stimulated emission characteristics of Nd^{3+} in transparent glass ceramic embedding β-YF_3 nanocrystals, **Journal of Applied Physics**, 2007.

APÊNDICE A

Código Python para cálculo de parâmetros de campo cristalino via modelo PCEM a partir das coordenadas esféricas e cargas de valência

```
import numpy as np
from scipy.special import sph_harm
import argparse
import sys
import traceback

# ================================================================
# Constantes e parâmetros físicos
# ================================================================

ANGSTROM_TO_BOHR = 1.8897261246257702
E2_EV_ANGS = 14.3996
E2_HARTREE_BOHR = 1.0

# Momentos radiais <r^k> para Nd3+ – Freeman, 1962
R_K_ND = {
    2: 1.001,
    4: 2.401,
    6: 12.396
}

# Fatores de blindagem eletrônica (Nd3+) para serem alteradas caso utilizadas
SIGMA_K_ND = {
    2: 0.0,
    4: 0.0,
    6: 0.0
}

# ================================================================
```

```
# Funções auxiliares
# ==================================================================

def read_ligantes_from_file(filename):
    ligantes = []
    with open(filename, "r") as f:
        for line in f:
            if not line.strip() or line.strip().startswith("#"):
                continue
            parts = line.split()
            if len(parts) != 5:
                raise ValueError(f"Linha inválida em {filename}: {line}")
            nome = parts[0]
            Z = float(parts[1])
            R_ang = float(parts[2])
            theta = float(parts[3])   # já em radianos
            phi = float(parts[4])     # já em radianos
            R_bohr = R_ang * ANGSTROM_TO_BOHR
            ligantes.append((nome, Z, R_bohr, theta, phi))
    return ligantes


def calcular_Bkq_por_ligante(ligantes, r_k, e2, sigma_k, aplicar_blindagem=True):
    resultados = {}
    for nome, Z, R, theta, phi in ligantes:
        B = {}
        for k in (2, 4, 6):
            fator = np.sqrt(4 * np.pi / (2 * k + 1))
            blindagem = (1.0 - sigma_k[k]) if aplicar_blindagem else 1.0
            for q in range(-k, k + 1):
                valor = e2 * r_k[k] * Z * fator * sph_harm(q, k, phi, theta) / (R ** (k + 1))
                valor *= (-1)**q
                valor *= blindagem
                B[(k, q)] = valor
```

```
        resultados[nome] = B
    return resultados


def invariantes_gerais(resultados):
    B_total = {}
    for k in (2, 4, 6):
        for q in range(-k, k + 1):
            soma = 0 + 0j
            for B in resultados.values():
                soma += B[(k, q)]
            B_total[(k, q)] = soma

    S = {}
    for k in (2, 4, 6):
        soma = 0.0
        for q in range(-k, k + 1):
            soma += abs(B_total[(k, q)]) ** 2
        S[k] = np.sqrt(soma / (2 * k + 1))
    return S


# ==================================================================
# Execução principal
# ==================================================================

def main():
    parser = argparse.ArgumentParser(description="Cálculo individual de parâmetros Bkq de campo cristalino por ligante (com opção de blindagem eletrônica)")
    parser.add_argument("--input", "-i", required=True, help="Arquivo de entrada (ligantes.txt)")
    parser.add_argument("--units", choices=["atomic", "eV"], default="atomic", help="Unidades de saída")
```

```
    parser.add_argument("--shielding", choices=["on", "off"], default="on", help="Ativa ('on')
ou desativa ('off') a blindagem eletrônica 4f")
    args = parser.parse_args()

    ligantes = read_ligantes_from_file(args.input)

    if args.units == "atomic":
        e2 = E2_HARTREE_BOHR
        unidade = "Hartree"
    else:
        e2 = E2_EV_ANGS / ANGSTROM_TO_BOHR
        unidade = "eV"

    aplicar_blindagem = (args.shielding == "on")

    resultados = calcular_Bkq_por_ligante(ligantes, R_K_ND, e2, SIGMA_K_ND,
aplicar_blindagem)
    S = invariantes_gerais(resultados)

    print("\n=== Resultados individuais de B(k,q) por ligante ===")
    print(f"Blindagem eletrônica: {'Ativada' if aplicar_blindagem else 'Desativada'}\n")

    for nome, B in resultados.items():
        print(f"\n{nome}:")
        for (k, q), val in sorted(B.items()):
            print(f"  B({k},{q:+d}) = {val.real:.6e} + {val.imag:.6e}j  [{unidade}]")

    print("\n=== Invariantes de Wybourne (S_k) ===")
    for k in (2, 4, 6):
        print(f"S{k} = {S[k]:.6e}  [{unidade}]")


if __name__ == "__main__":
    try:
```

```
    main()
except Exception:
    traceback.print_exc()
    sys.exit(1)
```

Código Python para cálculo de parâmetros de campo cristalino via modelo SOM a partir das coordenadas esféricas

```
import numpy as np
from scipy.special import sph_harm
import argparse
import sys
import traceback

# ================================================================
# Constantes e parâmetros físicos
# ================================================================

# Conversões
ANGSTROM_TO_BOHR = 1.8897261246257702
HARTREE_TO_CM = 219474.63  # cm⁻¹ por Hartree

# Momentos radiais <r^k> para Nd3+ – Freeman, 1962
R_K_ND = {
    2: 1.001,
    4: 2.401,
    6: 12.396
}

# Parâmetros SOM do artigo (Tabelas 1-5)
# (Alteráveis por estrutura)
# EXEMPLO
PARAMS_SOM = {
    'O': {'g_eff': -0.9, 'rho_0': 0.06},
    'F': {'g_eff': -0.9, 'rho_0': 0.05},
    'Cl': {'g_eff': -0.9, 'rho_0': 0.07},
    'Br': {'g_eff': -1.0, 'rho_0': 0.07},
    'I': {'g_eff': -1.0, 'rho_0': 0.07},
    'Y': {'g_eff': +1.0, 'rho_0': 0.05}
```

```
}

# ==================================================================
# Funções do Simple Overlap Model
# ==================================================================

def read_ligantes_SOM(filename):
    ligantes = []
    with open(filename, "r") as f:
        for line in f:
            if not line.strip() or line.strip().startswith("#"):
                continue
            parts = line.split()
            if len(parts) != 5:
                raise ValueError(f"Linha inválida em {filename}: {line}")

            nome = parts[0]
            tipo = parts[1]          # Tipo do ligante (O, F, Cl, etc.)
            R_ang = float(parts[2])
            theta = float(parts[3])   # em radianos
            phi = float(parts[4])     # em radianos
            R_bohr = R_ang * ANGSTROM_TO_BOHR

            # Verifica se o tipo é conhecido
            if tipo not in PARAMS_SOM:
                print(f"AVISO: Tipo '{tipo}' não encontrado nos parâmetros SOM. Usando valores
padrão para F.")
                tipo = 'F'  # fallback para flúor

            ligantes.append((nome, tipo, R_bohr, theta, phi))
    return ligantes


def calcular_R0(ligantes):
```

```
    return min(R for _, _, R, _, _ in ligantes)


def calcular_Bkq_SOM_por_ligante(ligantes, r_k, unidades='Hartree'):

    # Determina R0
    R0 = calcular_R0(ligantes)

    if unidades == 'cm-1':
        fator_conversao = HARTREE_TO_CM
    else:  # Hartree
        fator_conversao = 1.0

    resultados = {}
    info_ligantes = {}

    # Contribuição de cada ligante
    for nome, tipo, R, theta, phi in ligantes:
        # Parâmetros SOM para este tipo de ligante
        g_eff = PARAMS_SOM[tipo]['g_eff']
        rho_0 = PARAMS_SOM[tipo]['rho_0']

        # Overlap dependente da distância
        rho_mu = rho_0 * (R0 / R) ** 3.5

        # Fator beta para covalência
        beta_mu = 1.0 / (1.0 - rho_mu)

        # Armazena informações do ligante
        info_ligantes[nome] = {
            'tipo': tipo,
            'R_angstrom': R / ANGSTROM_TO_BOHR,
            'g_eff': g_eff,
            'rho_mu': rho_mu,
```

```
            'beta_mu': beta_mu
        }

        # Calcula Bkq para este ligante
        B_ligante = {}
        for k in (2, 4, 6):
            amplificacao = (2.0 * beta_mu) ** (k + 1)

            fator_geometrico = np.sqrt(4.0 * np.pi / (2 * k + 1))

            for q in range(-k, k + 1):
                # Harmônica esférica
                Ykq = sph_harm(q, k, phi, theta)

                contrib = (r_k[k] * g_eff * rho_mu * amplificacao *
                           fator_geometrico * Ykq / (R ** (k + 1)))

                contrib *= fator_conversao

                B_ligante[(k, q)] = contrib

        resultados[nome] = B_ligante

    return resultados, info_ligantes, R0


def calcular_Bkq_totais(resultados):
    B_total = {}

    for k in (2, 4, 6):
        for q in range(-k, k + 1):
            B_total[(k, q)] = 0.0 + 0j

    for B_ligante in resultados.values():
```

```
        for (k, q), valor in B_ligante.items():
            B_total[(k, q)] += valor

    return B_total


def invariantes_Wybourne(B_total):
    S = {}
    for k in (2, 4, 6):
        soma = 0.0
        for q in range(-k, k + 1):
            soma += abs(B_total[(k, q)]) ** 2
        S[k] = np.sqrt(soma / (2 * k + 1))
    return S


def forca_total_campo_cristalino(S):
    return np.sqrt((S[2]**2 + S[4]**2 + S[6]**2) / 3)


# ================================================================
# Execução principal
# ================================================================

def main():
    parser = argparse.ArgumentParser(
        description="Cálculo de parâmetros de campo cristalino pelo Simple Overlap Model
(SOM)"
    )
    parser.add_argument("--input", "-i", required=True,
                        help="Arquivo de entrada no formato: Nome Tipo R(Å) theta(rad) phi(rad)")
    parser.add_argument("--units", choices=["Hartree", "cm-1"], default="Hartree",
                        help="Unidades de saída (default: Hartree)")
```

```
    args = parser.parse_args()

    ligantes = read_ligantes_SOM(args.input)

    resultados, info_ligantes, R0 = calcular_Bkq_SOM_por_ligante(ligantes, R_K_ND,
args.units)

    B_total = calcular_Bkq_totais(resultados)
    S = invariantes_Wybourne(B_total)
    S_total = forca_total_campo_cristalino(S)

    print(f"=== Simple Overlap Model - Resultados por Ligante ===")
    print(f"Blindagem eletrônica: Incorporada no modelo SOM\n")

    for nome in resultados:
        B_ligante = resultados[nome]
        info = info_ligantes[nome]

        print(f"{nome}:")
        for k in (2, 4, 6):
            for q in range(-k, k + 1):
                val = B_ligante[(k, q)]
                # Formata o sinal de q igual ao seu arquivo
                sinal_q = "+" if q >= 0 else ""
                print(f"  B({k},{sinal_q}{q}) = {val.real:.6e} + {val.imag:.6e}j  [{args.units}]")
        print()

    print(f"\n=== Parâmetros SOM por Ligante ===")
    print(f"R0 (menor distância): {R0/ANGSTROM_TO_BOHR:.4f} Å\n")

    for nome, info in info_ligantes.items():
        print(f"{nome} ({info['tipo']}): R = {info['R_angstrom']:.4f} Å, "
              f"g_eff = {info['g_eff']}, ρ = {info['rho_mu']:.4f}, β = {info['beta_mu']:.4f}")
```

```
    print(f"\n=== Invariantes de Wybourne ===")
    for k in (2, 4, 6):
        print(f"S{k} = {S[k]:.6e}  [{args.units}]")

    print(f"\nForça total do campo cristalino: S = {S_total:.6e}  [{args.units}]")

    print(f"\n=== Parâmetros B(k,q) Totais ===")
    for k in (2, 4, 6):
        print(f"\nOrdem k = {k}:")
        for q in range(-k, k + 1):
            val = B_total[(k, q)]
            # Mostra apenas componentes significativos
            if abs(val) > 1e-10:
                sinal_q = "+" if q >= 0 else ""
                print(f"  B({k},{sinal_q}{q}) = {val.real:.6e} + {val.imag:.6e}j  [{args.units}]")


if __name__ == "__main__":
    try:
        main()
    except Exception as e:
        print(f"Erro: {e}")
        traceback.print_exc()
        sys.exit(1)
```

Código Python para cálculo de forças cumulativa por íon do campo cristalino via a partir dos resultados de parâmetros de campo cristalino

```
import re
import numpy as np
import sys

def extrair_dados_bkq(arquivo):
    with open(arquivo, "r", encoding="utf-8") as f:
        conteudo = f.read()

    blocos = re.split(r"\n(?=[A-Za-z]+\d+:)", conteudo)
    dados = {}

    for bloco in blocos:
        match_ion = re.match(r"([A-Za-z]+\d+):", bloco)
        if not match_ion:
            continue
        ion = match_ion.group(1)
        linhas_b = re.findall(
            r"B\((\d+),([+-]?\d+)\)\s*=\s*([-\deE\.+]+)\s*\+\s*([-\deE\.+]+)j",
            bloco
        )
        valores = {}
        for k, q, re_part, im_part in linhas_b:
            valor = complex(float(re_part), float(im_part))
            valores[(int(k), int(q))] = valor
        dados[ion] = valores

    return dados

def calcular_invariantes_cumulativos_corrigido(dados):
    resultados = []
    ions = list(dados.keys())
```

```
# Dicionário para armazenar SOMAS CUMULATIVAS dos B(k,q) COMPLEXOS
B_cumulativo = {}

print(f"\n{'='*110}")
print(f"{'INTERAÇÃO':<12}{'ÍON ATUAL':<10}{'TOTAL ÍONS':<12}{'S₂ (Hartree)':<18}{'S₄ (Hartree)':<18}{'S₆ (Hartree)':<18}{'S₄f (Hartree)':<18}")
print(f"{'-'*110}")

for i in range(len(ions)):
    # PASSO 1: Soma os B(k,q) COMPLEXOS do íon atual aos cumulativos
    ion_atual = ions[i]
    for (k, q), valor in dados[ion_atual].items():
        if (k, q) not in B_cumulativo:
            B_cumulativo[(k, q)] = valor
        else:
            B_cumulativo[(k, q)] += valor

    # PASSO 2: Calcula os invariantes para os B(k,q) CUMULATIVOS
    S = {}
    for k in [2, 4, 6]:
        # Filtra os B(k,q) cumulativos para o k atual
        Bkq_cumulativos = [B_val for (k_val, q), B_val in B_cumulativo.items() if k_val == k]

        if Bkq_cumulativos:
            # CORRETO: Calcula |B(k,q)|² APÓS a soma dos B complexos
            soma_quadrados = sum(abs(B)**2 for B in Bkq_cumulativos)
            Sk = np.sqrt((1 / (2 * k + 1)) * soma_quadrados)
        else:
            Sk = 0.0
        S[k] = Sk

    # PASSO 3: Calcula S4f
    S4f = np.sqrt((1/3) * (S[2]**2 + S[4]**2 + S[6]**2))
```

```
        resultados.append({
            'interacao': i + 1,
            'ion_atual': ions[i],
            'total_ions': i + 1,
            'S2': S[2],
            'S4': S[4],
            'S6': S[6],
            'S4f': S4f,
            'B_cumulativo': B_cumulativo.copy()
        })

print(f"{i+1:<12}{ions[i]:<10}{i+1:<12}{S[2]:<18.6e}{S[4]:<18.6e}{S[6]:<18.6e}{S4f:<18.
6e}")

        print(f"\nDetalhes interação {i+1} - Íon {ions[i]}:")
        print(f"  S₂  = {S[2]:.6e} Hartree")
        print(f"  S₄  = {S[4]:.6e} Hartree")
        print(f"  S₆  = {S[6]:.6e} Hartree")
        print(f"  S₄f = {S4f:.6e} Hartree")

        print(f"  B(k,q) cumulativos (amostra):")
        for (k, q), B_val in list(B_cumulativo.items())[:2]:
            print(f"    B({k},{q}) = {B_val.real:.6e} + {B_val.imag:.6e}j")
            print(f"      |B({k},{q})|² = {abs(B_val)**2:.6e}")
        print("-" * 110)

    return resultados, ions

def salvar_resultados_cumulativos(resultados, nome_arquivo="invariantes_cumulativos.txt"):
    with open(nome_arquivo, "w", encoding="utf-8") as f:
        f.write("=== CÁLCULO CUMULATIVO DOS INVARIANTES DE WYBOURNE
===\n\n")
        f.write("Fórmulas utilizadas:\n")
```

```
f.write("S_k = √[ (1/(2k+1)) × Σ|B(k,q)|² ]\n")
f.write("S₄f = √[ (1/3) × (S₂² + S₄² + S₆²) ]\n\n")

f.write(f"{'Interação':<12}{'Íon Atual':<10}{'Total Íons':<12}{'S₂ (Hartree)':<18}{'S₄ (Hartree)':<18}{'S₆ (Hartree)':<18}{'S₄f (Hartree)':<18}\n")
f.write("-" * 110 + "\n")

for res in resultados:

f.write(f"{res['interacao']:<12}{res['ion_atual']:<10}{res['total_ions']:<12}{res['S2']:<18.6e}{res['S4']:<18.6e}{res['S6']:<18.6e}{res['S4f']:<18.6e}\n")

f.write("-" * 110 + "\n")

final = resultados[-1]
f.write(f"\nRESUMO FINAL (todos os {final['total_ions']} íons):\n")
f.write(f"S₂  = {final['S2']:.6e} Hartree\n")
f.write(f"S₄  = {final['S4']:.6e} Hartree\n")
f.write(f"S₆  = {final['S6']:.6e} Hartree\n")
f.write(f"S₄f = {final['S4f']:.6e} Hartree\n")

total_sk = final['S2']**2 + final['S4']**2 + final['S6']**2
if total_sk > 0:
    f.write(f"\nContribuição relativa:\n")
    f.write(f"S₂/S_total  = {final['S2']**2/total_sk*100:.1f}%\n")
    f.write(f"S₄/S_total  = {final['S4']**2/total_sk*100:.1f}%\n")
    f.write(f"S₆/S_total  = {final['S6']**2/total_sk*100:.1f}%\n")

f.write(f"\nEvolução dos invariantes:\n")
f.write(f"Primeira interação (1 íon):\n")
f.write(f"  S₄f = {resultados[0]['S4f']:.6e} Hartree\n")
f.write(f"Última interação ({final['total_ions']} íons):\n")
f.write(f"  S₄f = {final['S4f']:.6e} Hartree\n")
if resultados[0]['S4f'] > 0:
```

```
        variacao = ((final['S4f'] - resultados[0]['S4f']) / resultados[0]['S4f']) * 100
        f.write(f"Variação total: {variacao:+.1f}%\n")

    print(f"\nArquivo '{nome_arquivo}' salvo com sucesso!")

# ============================
# Execução principal
# ============================
def main():
    # Verifica se o arquivo foi passado como argumento
    if len(sys.argv) > 1 and sys.argv[1] == "--input":
        arquivo = sys.argv[2]
    else:
        arquivo = "Resultados_6.txt"

    print("EXTRAINDO DADOS DOS PARÂMETROS B(k,q)...")
    dados = extrair_dados_bkq(arquivo)

    print(f"\nForam encontrados {len(dados)} íons:")
    for ion in dados.keys():
        print(f"  - {ion}")

    print("\nCALCULANDO INVARIANTES CUMULATIVOS (MÉTODO
CORRIGIDO)...")
    resultados, ions = calcular_invariantes_cumulativos_corrigido(dados)

    print(f"\n{'='*60}")
    print("RESUMO DO CÁLCULO CUMULATIVO CORRIGIDO")
    print(f"{'='*60}")

    salvar_resultados_cumulativos(resultados)

    print("\nConteúdo do arquivo salvo:")
    with open("invariantes_cumulativos.txt", "r", encoding="utf-8") as f:
```

```
        print(f.read())

if __name__ == "__main__":
    main()
```