

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# ESTUDO DO CAMPO CRISTALINO EM OXIHALETOS DOPADOS COM ÍONS ${\rm Eu}^{3+}.$

Por

Irlan Marques Cunha Portela

São Cristovão-SE

2013

# ESTUDO DO CAMPO CRISTALINO EM OXIHALETOS DOPADOS COM ÍONS Eu<sup>3+</sup>.

Irlan Marques Cunha Portela

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos

São Cristovão-SE

2013

*"Ponha sua mão num forno quente por um minuto e isto lhe parecerá uma hora. Sente-*se ao lado de uma bela moça por uma hora e lhe parecerá um minuto. *Isto é relatividade"*.

(Albert Einstein)

### DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus e a meus pais Zil e Tonho.

#### AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me dar muita força e coragem nessa longa batalha, e por me guiar nessas rodovias perigosas.

A meus pais Zil e Tonho por terem me dado estimulo durante esses anos de estudo.

A meu orientador Marcos Couto pela oportunidade que me deu.

A Wilson da Guigg por me ajudar nos meus negócios.

A Adelmo por tirar muitas dúvidas, e me dar apoio nos momentos que pensei em desistir.

Aos colegas de pesquisa Pedro (mala), Yuri (negão), Everson e Ramon (vote, pois), pelas conversas sobre a pesquisa.

Ao grande amigo Adelino.

A Adicleison vela (coisa ruim), pela amizade e informações.

Ao professor André Maurício, pois sem ele não tinha tido a oportunidade de fazer o mestrado.

Ao secretário Álvaro pela amizade e informações prestadas.

A todos que direta ou indiretamente e que aqui não citei o nome me ajudaram.

A FAPITEC, CNPQ pela ajuda financeira.

A Deus por tudo.

#### **RESUMO**

Neste trabalho foram aplicados a uma série de cristais oxihaletos, a saber, GdOBr, LaOI, GdOCI, LaOCI, YOCI e LaOBr, todos dopados com o íon Eu<sup>3+,</sup> o Modelo Eletrostático de Cargas Pontuais, o Modelo de Recobrimento Simples e o Método dos Vizinhos Equivalentes, com o objetivo de discutir a magnitude das cargas dos íons halogênios nesta série. Usando a estrutura local do sítio luminescente, foram feitos cálculos de parâmetros do campo cristalino ( $B^k_q$ ) e do desdobramento do nível <sup>7</sup>F<sub>1</sub> ( $\Delta$ E). O modelo eletrostático de cargas pontuais, como esperado, levou a resultados satisfatórios apenas do ponto de vista qualitativo. Já com o modelo de recobrimento simples e com o método foi possível reproduzir  $\Delta$ E. As previsões mostram que o efeito dos íons O<sup>2-</sup> é dominante nas previsões dos B<sup>k</sup><sub>q</sub> e  $\Delta$ E e os fatores de carga dos halogênios são muito menores que os dos íons O<sup>2-</sup>, embora em alguns casos a carga dos primeiros vizinhos tenha sido maior que a valência respectiva, quando o modelo de recobrimento simples é aplicado, o que ainda não é completamente entendido.

Palavras Chave: cristais oxihaletos dopados com Eu<sup>3+</sup>, parâmetros de campo cristalino, modelo de recobrimento simples, método dos vizinhos equivalentes.

#### ABSTRACT

In this work we applied to a series of oxyhalides crystals, namely, GdOBr, LaOI, GdOCl, LaOCl, YOCl and LaOBr, all doped ion Eu<sup>3 +</sup>, the point charge electrostatic model (PCEM), the simple overlap model (SOM) and method of equivalent nearest neighbors (MENN), with the objective of discussing the magnitude of the charges of the ions in this halogens series. Using the local structure of luminescent site, calculations were made of the crystal field parameters and splitting of the <sup>7</sup>F<sub>1</sub> level. The point charge electrostatic model, as expected, led to satisfactory predictions only from the qualitative point of view. The simple overlap model and the method gave satisfactory predictions to all quantities uce the experimental splitting energy level <sup>7</sup>F<sub>1</sub>. It is shown that the effect of O<sup>2-</sup> ions is dominant in the calculation of crystal field parameters and charge factors of the halogens has been always smaller than those of O<sup>2-</sup> ions, although in some cases the NN charge factors was greater than the their valence, when the SOM is applied. This is not completely understood up to now.

Keywords: oxyhalides crystals doped with Eu<sup>3+</sup>, crystal field parameters, simple overlap model, method of equivalent nearest neighbors.

### SUMÁRIO

DEDICATÓRIAiv
AGRADECIMENTOSv
RESUMOvi
ABSTRACTvii
SUMÁRIOviii
LISTA DE FIGURASx
LISTA DE TABELASxii
CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS
1.1 Introdução2
1.2 Objetivos
CAPÍTULO II
ÍONS LANTANÍDEOS E CAMPO CRISTALINO
2.1 O íon lantanídeo5
2.2 O campo cristalino5
CAPÍTULO III
MODELOS E MÉTODO DE CAMPO CRISTALINO
3.1 Modelos10
3.2 O modelo eletrostático de cargas pontuais10
3.3 Parâmetros de campo cristalino12
3.4 Subníveis do ${}^{7}F_{1}$ em um campo cristalino14
3.5 Simetria e campo cristalino15
3.6 O modelo de recobrimento simples16
3.7 O método dos vizinhos equivalentes19

### CAPÍTULO IV

#### METODOLOGIA E CRISTAIS ESTUDADOS

4.1 Metodologia	21
4.2 Estruturas dos cristais oxihaletos	21

### CAPÍTULO V

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Cristal GdOBr:Eu <sup>3+</sup>	24
5.2 Cristal LaOI:Eu <sup>3+</sup>	
5.3 Cristal GdOCl:Eu <sup>3+</sup>	
5.4 Cristal YOCI:Eu <sup>3+</sup>	42
5.5 Cristal LaOCl:Eu <sup>3+</sup>	48
5.5 Cristal LaOBr:Eu <sup>3+</sup>	54
CAPÍTULO VI	
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	
6.1 Conclusões	62
6.2 Perspectivas	62

#### CAPÍTULO VII

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 Referências
---------------

### LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2.1 Diagrama de simetrias. O íon Eu <sup>3+</sup> como sonda espectroscópica [27]6
Figura 2.2.2: Distribuição radial dos orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd <sup>+</sup> [20]7
Figura 2.2.3: Desdobramento da configuração 4f de acordo com o hamiltoniano de interação
[14]7
Figura 2.2.4: Esquema dos níveis de energia do íon Eu <sup>3+</sup> livre [14]8
Figura 3.2.1: Estrutura local do Ln <sup>3+</sup> . 111
Figura 3.6.1: O desdobramento do nível <sup>7</sup> F <sub>1</sub> : PCEM comparado com experiência [18]16
Figura 3.6.2: Ilustração do SOM [16]17
Figura 3.7.1: Carga do Eu <sup>3+</sup> em função da distância [37]19
Figura 5.1.1: Estrutura do cristal GdOBr:Eu <sup>3+</sup> 24
Figura 5.1.2: Espectro de emissão do GdOBr:Eu <sup>3+</sup> a 77K [38]26
Figura 5.1.3: Relação entre o $\Delta E$ e a carga do oxigênio para o GdOBr, considerando o caso
1
Figura 5.1.4: Relação entre o $\Delta E$ e a carga do oxigênio para o GdOBr, considerando o caso
$2. \dots 28$
Figura 5.1.5: Relação entre o ΔE e a carga do oxigenio para o GdOBr, considerando o caso         3
Figura 5.2.1: Estrutura do cristal LaOI:Eu <sup>3+</sup>
Figura 5.2.2: Relação entre o AE e a carga do oxigênio para o LaOI, considerando o caso
1
Figura 5.2.3: Relação entre o $\Delta E$ e a carga do oxigênio para o LaOI, considerando o caso 2.
Figura 5.2.4: Relação entre o AE e a carga do oxigênio para o LaOL considerando o caso
3
Figura 5.3.1: Estrutura do cristal GdOCl:Eu <sup>3+</sup> 36

Figura 5.3.2: Espectro de emissão do GdOCl:Eu <sup>3+</sup> a 77K [39]
Figura 5.3.3: Relação entre o $\Delta E$ e a carga do oxigênio para o GdOCl, considerando o caso 1
Figura 5.3.4: Relação entre o $\Delta E$ e a carga do oxigênio para o GdOCl, considerando o caso
Figura 5.3.5: Relação entre o $\Delta E$ e a carga do oxigênio para o GdOCl, considerando o caso
Figura 5.4.1: Simetria local $C_{4v}$ ocupado pelo íon Eu <sup>3+</sup> no cristal YOC142 Figura 5.4.2: Espectro de emissão do YOCI:Eu <sup>3+</sup> a 77K [39]
Figura 5.4.3: Relação entre o $\Delta E$ e a carga do oxigênio para o YOCl, considerando o caso 1
Figura 5.4.4: Relação entre o ΔE e a carga do oxigênio para o YOCl, considerando o caso 246
Figura 5.4.5: Relação entre o $\Delta E$ e a carga do oxigênio para o YOCl, considerando o caso 346
Figura 5.5.1: Estrutura do cristal LaOCI:Eu <sup>3+</sup> 48 Figura 5.5.2: Espectro de emissão para o LaOCI:Eu <sup>3+</sup> a 77K [39]50
Figura 5.5.3: Relação entre o $\Delta E$ e a carga do oxigênio para o LaOCl, considerando o caso
Figura 5.5.4: Relação entre o ΔE e a carga do oxigênio para o LaOCl, considerando o caso 2
Figura 5.5.5: Relação entre o ΔE e a carga do oxigênio para o LaOCl, considerando o caso 3
Figura 5.6.1: Estrutura do cristal LaOBr:Eu <sup>3+</sup>
Figura 5.6.3: Relação entre o ∆E e a carga do oxigênio para o LaOBr, considerando o caso 1
Figura 5.6.4: Relação entre o ∆E e a carga do oxigênio para o LaOBr, considerando o caso 2

Figura	5.6.5:	Relação	entre o	ΔE e a	carga do	oxigênio	para o	LaOBr,	considerando	o caso
3										58

#### LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal GdOBr24	ł
Tabela 5.1.2: $B_{q}^{k} e \Delta E(em \ cm^{-1})$ : previsão (PCEM e SOM) e resultados [38] do cristal	
GdOBr:Eu <sup>3+</sup> 25	5
Tabela 5.1.3: Fatores de carga para o Cristal GdOBr.    25	,
Tabela 5.1.4: $B_{\alpha}^{k} e \Delta E$ (em cm <sup>-1</sup> ): previsão (MENN) e resultados [38] do cristal	
GdOBr:Eu <sup>3+</sup>	9
Tabela 5.1.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal GdOBr [38]30	)
Tabela 5.2.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal LaOI	
Tabela 5.2.2: $B_q^{\kappa} e \Delta E(em \ cm^{-1})$ : previsão (PCEM e SOM) e resultados (EXP) [38] do cristal	
GdOBr:Eu <sup>3+</sup>	Ĺ
Tabela 5.2.3: Fatores de carga para o cristal LaOI.    32	,
Tabela 5 2 4: $B_{\alpha}^{k} e \Delta E$ (em cm <sup>-1</sup> ) previsão (MENN) e resultados [38] do cristal LaOI: Eu <sup>3+</sup> 3 <sup>4</sup>	5
	, 
Tabela 5.2.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal LaOI [38]	5
Tabela 5.3.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal GdOCl	5
T = 1 + 5 + 2 + 2 = 0	
Tabela 5.3.2: B q e $\Delta E$ (em cm ): previsao (PCEM e SOM) e resultados [39] do cristal	_
GdOCI:Eu <sup>5+</sup>	/
Tabela 5.3.3: Fatores de carga para o Cristal GdOCl.    37	,
Tabela 5.3.4: $B_{q}^{k} e \Delta E$ (em cm <sup>-1</sup> ): previsão (MENN) e resultados [39] do cristal	
GdOCl:Eu <sup>3+</sup> 4	l
Tabela 5.3.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal GdOCl [39]4	1
Tabela 5.4.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal YOC1.    42	2
Tabela 5.4.2: $B^{k}$ , e AF (em cm <sup>-1</sup> ): previsão (PCFM e SOM) e resultados [39] do cristal	
$\mathbf{VOC}(\mathbf{E}\mathbf{u}^{3+})$	2
1001.Eu4.	,
Tabela 5.4.3: Fatores de carga para o Cristal YOCI.    43	,

Tabela 5.4.4: $B_q^k e \Delta E$ (em cm <sup>-1</sup> ): previsão (MENN) e resultados [39] do cristal YOCI: Eu <sup>3+</sup> . 47
Tabela 5.4.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal YOCl [39]47
Tabela 5.5.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal LaOCl
Tabela 5.5.2: $B_q^k e \Delta E(em \ cm^{-1})$ : previsão (PCEM e SOM) e resultados [39] do cristal
LaOCl:Eu <sup>3+</sup>
Tabela 5.5.3: Fatores de carga para o Cristal LaOCI.    49
Tabela 5.5.4: $B_q^k e \Delta E$ (em cm <sup>-1</sup> ): previsão (MENN) e resultados [39] do cristal
LaOCl:Eu <sup>3+</sup> 53
Tabela 5.5.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal LaOCl [39]53
Tabela 5.6.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal LaOBr.    55
Tabela 5.6.2: $B_q^k e \Delta E$ (em cm <sup>-1</sup> ): previsão (PCEM e SOM) e resultados [38] do cristal
LaOBr:Eu <sup>3+</sup> 55
Tabela 5.6.3: Fatores de carga para o Cristal LaOBr.    55
Tabela 5.6.4: $B_q^k e \Delta E$ (em cm <sup>-1</sup> ): previsão (MENN) e resultados [38] do cristal
LaOBr:Eu <sup>3+</sup>
Tabela 5.6.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal LaOBr [38]59
Tabela 5.6.6: Fatores de cargas para os cristais estudados.    60

# **Capítulo I Introdução e objetivos**

#### 1.1 Introdução

O uso de materiais (vidros, cristais e complexos) como hospedeiros de espécies opticamente ativas é importante devido às aplicações em amplificação e fibras ópticas, óptica não linear e guias de ondas, laser e dispositivos moleculares [1-7]. Íons lantanídeos trivalentes  $(Ln^{3+})$  são candidatos interessantes para aplicação óptica nas regiões ultravioleta (UV) próximo – Visível – infravermelho (IV) próximo por terem transições radiativas tão finas nesta região que podem ser interpretadas como monocromáticas [1,5]. Materiais nano-estruturados têm recebido extrema atenção, porque é possível produzir sistemas com alta eficiência quântica do tamanho de nanômetros e, naturalmente, os dispositivos criados com estes sistemas poderão ter aplicação nas áreas da saúde e em alta tecnologia [8].

Os elementos lantanídeos (Ln) têm sido há décadas objeto de interesse de cientistas e pesquisadores, pois, podem ser utilizados em diversos ramos da ciência e tecnologia, por exemplo, desde a biologia molecular até projetos de computação quântica, sendo também muito utilizados na produção de lasers, para aplicações em cirurgias, construção de monitores de computadores e TVs [9-10].

No entanto, esses elementos apresentam muitas peculiaridades, dificultando uma melhor compreensão de suas características intrínsecas. Os níveis de energia dos estados 4f<sup>N</sup> podem ser determinados através da teoria do campo cristalino (TCC) que descreve a interação entre o meio e os elétrons 4f. Apesar de na literatura existirem vários modelos para o estudo do campo cristalino, neste trabalho serão usados dois modelos teóricos e um método. O primeiro é conhecido como Modelo Eletrostático de Cargas Pontuais (PCEM), do inglês Point Charge Electrostatic Model. Como o próprio nome diz, esse modelo considera a interação entre o íon central (Ln<sup>3+</sup>) e seus primeiros vizinhos (PV) como uma interação puramente eletrostática, ou seja, não levando em conta os efeitos das ligações covalentes [12], e considera os PV como cargas pontuais localizadas na própria posição, cuja magnitude é a própria valência. Por fazer estas simplificações, é um modelo que apresenta previsões bastante discrepantes em relação aos resultados experimentais.

No entanto, o PCEM é um modelo que não pode ser ignorado, visto que apesar das discrepâncias, é um modelo qualitativamente satisfatório, porque respeita a teoria de grupos. Entretanto, os resultados são superestimados para o caso do  $B_q^2$  (2 a 3 vezes maiores). Com o intuito de aperfeiçoar as previsões do PCEM, Malta em 1982 apresentou o Modelo de Recobrimento Simples (SOM), do inglês Simple Overlap Model [13]. Neste modelo os

elétrons 4f interagem com uma distribuição de carga posicionada em uma pequena região a meia distância entre o  $Ln^{3+}$  e o PV. Esta carga é proporcional ao recobrimento entre os orbitais 4f e os orbitais do PV, o que introduz o caráter covalente das ligações químicas. O SOM faz previsões satisfatórias qualitativa e quantitativamente.

Em vários trabalhos o fator de carga utilizado nas previsões varia muito, incluindo fatores de cargas maiores que a valência do PV. [14, 18]. Devido a esse fato, recentemente foi publicado o Método dos Vizinhos Equivalentes (MENN), do inglês Method of Equivalent Nearest Neighbors (MENN) [15], que é baseado na simetria e no equilíbrio eletrostático do sítio luminescente, de modo que a soma dos fatores de carga não pode ser maior que a valência do Ln<sup>3+</sup>.

Nesse trabalho foram estudados cristais oxihaletos pelo fato de existir dados, tanto experimentais quanto de simulação fenomenológica publicados na literatura, sendo os dados experimentais obtidos diretamente dos espectros e os fenomenológicos foram feitos baseado em um hamiltoniano paramétrico. Em particular foi feito o estudo do nível  ${}^{7}F_{1}$  por que é um nível que apresentam transições bem definidas e já foi bastante testado.

#### **1.2 Objetivos**

Geral

Fazer um estudo sistemático de cristais oxihaletos (MOHa:Eu<sup>3+</sup>, M=Y, La, Gd; Ha= Cl, Br, I);

#### Específicos

- Fazer previsão de parâmetros de campo cristalino  $(B_q^k)$  e desdobramento no nível  ${}^7F_1$  $(\Delta E^7F_1)$  dos cristais oxihaletos;

- Estudar o comportamento dos fatores de carga do oxigênio e dos haletos.

# Capítulo II

# Íons lantanídeos e campo cristalino

#### 2.1 O íon lantanídeo

Os lantanídeos (Ln) são um grupo de catorze elementos que fazem parte do sexto período da tabela periódica, e são caracterizados pelo preenchimento progressivo da camada 4f. Esses elementos recebem esse nome devido ao primeiro elemento desse grupo, o Lantânio. Estes, juntamente com o ítrio (Y), escândio (Sc) e são também chamados de terras raras (TR), que, segundo a história, receberam esse nome porque os primeiros elementos foram encontrados na forma de óxidos que se assemelhavam a terras. Hoje é conhecido que o termo raras é inadequado, porque muitos destes existem em abundância na natureza, até mesmo mais que a prata que é um elemento tido como muito abundante [8, 20].

Todos os lantanídeos, em sua configuração fundamental são descritos pela estrutura eletrônica fechada do Xenônio,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ , e três ou mais elétrons externos ( $5d^16s^24f^N$  ou  $6s^24f^N$ , N=1,2,...,14) adicionados ao grupo de elétrons  $4f^N$ . Em seu estado trivalente o Ln perde os elétrons  $6s^2$  ou  $5d^16s^2$  restando a configuração fechada do Xenônio mais os elétrons  $4f^N$  [20].

Para o Ln os elétrons 4f são os mais energéticos. Se apenas a interação dos elétrons 4f com o núcleo for considerada, todos os estados da configuração  $4f^N$ , terão a mesma energia. A degenerescência da configuração  $4f^N$  é removida de acordo com as aproximações consideradas. Para o íon livre a degenerescência é removida devido à repulsão entre os elétrons 4f, que tem magnitude de  $10^4$  cm<sup>-1</sup>, e a interação spin – órbita de magnitude de  $10^3$  cm<sup>-1</sup> [21].

#### 2.2 O campo cristalino

No presente trabalho o interesse é estudar o comportamento do  $Ln^{3+}$  inserido em um meio químico, ou seja, sobre o efeito de um campo cristalino. Quando sob este efeito, o campo gerado pelos PV modifica a simetria esférica do íon. Sendo assim, considerações de simetria ao redor do  $Ln^{3+}$  devem ser analisadas. Este sob o efeito do campo cristalino, assume a simetria do sítio. Isso proporciona a mudança na degenerescência do multipleto  ${}^{2S+1}L_J$  em variados níveis de campo cristalino, conhecidos também como níveis Stark [23, 24, 25].

A quebra de degenerescência pode ocorrer total ou parcialmente dependendo da simetria ocupada pelo  $Ln^{3+}$ , ou seja, se o íon ocupa o sítio com alta simetria, esta é

parcialmente removida, como é o caso dos oxihaletos. No caso de sítio com baixa simetria local, a degenerescência será completamente removida [12]. No caso do íon  $Eu^{3+}$ , se conhecer o número de linhas que existem na transição do  ${}^{5}D_{0} - {}^{5}F_{0}$ , esta indica o número de sítios que o íon  $Eu^{3+}$  pode ocupar, e também o número de linhas da transição  ${}^{5}D_{0} - {}^{5}F_{1}$  indica a simetria local [26].

Em 2010 Tanner elaborou um estudo, partindo de uma determinada transição, a partir do seu número de linhas era possível prever a simetria do sítio. Este estudo foi feito tomando por bases as regras de seleção obtidas a partir da teoria de grupos, mostrando com isso a importância dos espectros de emissão [27]. A figura 2.2.1 mostra o diagrama que relaciona as possíveis simetrias a partir do número de subníveis de uma determinada transição.



Figura 2.2.1 Diagrama de simetrias. O íon Eu<sup>3+</sup> como sonda espectroscópica [27].

Estes espectros são bastante semelhantes aos espectros atômicos devido à blindagem sofrida pelos elétrons dos orbitais 4f pelos elétrons 5s e 5p, como pode ser visto na figura 2.2.2.



Figura 2.2.2: Distribuição radial dos orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd<sup>+</sup> [20].

Como pode ser visto na figura 2.2.3 é sabido que a interação dos elétrons 4f com o campo cristalino ( $H_{CC}$ ) é muito pequena e da ordem de  $10^2$  cm<sup>-1</sup>, ou seja, menor que a repulsão entre os elétrons 4f ( $H_C$ ) e a interação spin – órbita ( $H_{SO}$ ).



Figura 2.2.3: Desdobramento da configuração 4f de acordo com o hamiltoniano de interação [14].

O primeiro desdobramento é devido à repulsão eletrônica entre estes elétrons ( $H_C$ ), o segundo se deve ao fato da interação spin orbita ( $H_{SO}$ ), e o último a interação do campo

cristalino ( $H_{CC}$ ) [14]. Como os elétrons dos orbitais 4f são blindados,  $H_{CC}$  pode ser considerada uma perturbação. Essa blindagem traz consequências muito importantes e fazem com que os íons Ln sejam considerados como "especiais". Uma consequência é que o espectro de emissão e absorção dos íons se assemelhe com o espectro atômico, fazendo com que esses elementos tenham aplicação em lasers, pois seu espectro consiste de linhas bastante estreitas [1, 5].

As transições entre os estados 4f<sup>N</sup> ocorrem pelos mecanismos de dipolo elétrico (DE), seguido pelos mecanismos de dipolo magnético (DM), vibrônico e quadrupolo elétrico. Apesar das transições de DE serem as mais intensas elas deveriam ser proibidas pela regra de Laporte. Entretanto, a parte ímpar do campo cristalino mistura os estados 4f<sup>N</sup> com estados de configurações de paridades opostas. Isso foi proposto po Van Vleck que mostrou que estas ocorriam somente em sítios que tem centro de inversão, porque a parte ímpar do campo cristalino não se anulava, lembrando que as transições permitidas pelo mecanismo de DM ocorrem em qualquer simetria [28,29].

O íon  $\text{Eu}^{3+}$  foi escolhido devido às suas características como sonda espectroscópica, devido à particularidade de seu esquema de níveis de energia, uma vez que o seu principal nível emissor (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>), e o seu nível fundamental (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>) serem não degenerados [11]. A figura 2.2.4 mostra este esquema.



Figura 2.2.4: Esquema dos níveis de energia do íon  $Eu^{3+}$  livre [14].

# Capítulo III

# Modelos e método de campo cristalino

#### **3.1 Modelos**

Vários modelos para os cálculos desses parâmetros são encontrados na literatura, dentre eles o PCEM, o SOM, o Modelo se Superposição, o Modelo de recobrimento angular e o MENN. Nesse presente trabalho será utilizado para previsões dos  $B_q^k$  o PCEM, o SOM e o MENN, a partir destes, fazer previsões do desdobramento de energia do nível  ${}^7F_1$  ( $\Delta E^7F_1$ ), e fazer uma previsão das possíveis simetrias dos cristais estudados.

#### 3.2 O Modelo Eletrostático de Cargas Pontuais

Entre os modelos eletrostáticos de campo cristalino o PCEM é o mais simples. Este foi o primeiro modelo proposto com o intuito de analisar como se dava a interação entre os  $Ln^{3+}$  e sua vizinhança, sendo que a partir dele, modelos mais precisos foram sendo desenvolvidos. Este modelo parte inicialmente da suposição que a interação citada anteriormente é puramente eletrostática, desprezando o caráter covalente das ligações [12,20]. Esta interação pode ser descrita como várias cargas distribuídas em torno de um íon central ( $Ln^{3+}$ ). Segundo a eletrostática cargas geram ao seu redor um potencial eletrostático. Então o potencial gerado por essas cargas em torno do  $Ln^{3+}$ , pode ser descrito em função de uma densidade de cargas  $\rho(R)$ . A partir disso temos que o potencial  $V_{cc}$  entre os elétrons 4f e a vizinhança é dado por [12]:

$$V_{cc} = -e \int \frac{\rho(\mathbf{R})}{\left|\vec{R}_{j} - \vec{r}_{i}\right|} d\nu$$
(3.2.1)

 $\vec{r}_i$  o vetor posição do i-ésimo elétron 4f,  $R_j$  o vetor posição de cada volume de carga, dv o elemento de volume e e a carga elementar.

Considerando que a vizinhança é formada por cargas pontuais, ou seja, cargas com uma posição determinada situada nos PV, no qual vai gerar individualmente seu potencial, sendo que a soma de todos os potenciais gera um potencial resultante. Sendo assim o potencial em torno do  $\text{Ln}^{3+}$  será gerado por uma soma discreta de cargas, e não mais por uma densidade continua de cargas, como na equação 3.2.1. A figura 3.2.1 ilustra a interação entre o  $\text{Ln}^{3+}$  e sua vizinhança.



Figura 3.2.1: Estrutura local do Ln<sup>3+</sup>.

 $g_j$ e a carga do j-ésimo PV que está na posição  $\vec{R}_j$ . Portanto, o potencial do campo cristalino é descrito como:

$$V_{cc} = \sum_{i,j} \frac{e^2 g_j}{|\vec{r_i} - \vec{R_j}|}$$
(3.2.2)

Expandindo o denominador da equação (3.2.2) utilizando o teorema da adição para os harmônicos esféricos e separando a parte radial da parte esférica.  $\gamma_{l,m}$  são os harmônicos esféricos teremos:

$$\frac{1}{\left|\vec{r}_{i} - \vec{R}_{j}\right|} = \sum_{l,m} \frac{r_{i}^{l}}{R_{j}^{l+1}} \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right) Y_{l,m}^{*}(\theta_{j}, \phi_{j}) Y_{l,m}(\theta_{i}, \phi_{i})$$
(3.2.3)

Substituindo a equação (3.2.3) na equação (3.2.2), teremos:

$$V_{cc} = \sum_{i, j, l, m} \frac{e^2 g_j r_i^l}{R_j^{l+l}} \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right) Y_{l,m}^* \left(\theta_j, \phi_j\right) Y_{l,m} \left(\theta_i, \phi_i\right)$$
(3.2.4)

No entanto, é conveniente escrever o hamiltoniano acima na seguinte forma:

$$V_{cc} = \sum_{i, j, l, m} \frac{e^2 g_j r_i^l}{R_j^{l+l}} \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l,m} \left(\theta_i, \phi_i\right) \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} Y_{l,m}^* \left(\theta_j, \phi_j\right)$$
(3.2.5)

Podemos identificar o tensor esférico de Racah, que é dado por:

$$C_{\rm m}^{\rm l}(\theta_{\rm i},\phi_{\rm i}) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{\rm lm}(\theta_{\rm i},\phi_{\rm i})$$
(3.2.6)

E da Equação (3.2.5) definir:

$$\gamma_{\rm m}^{\rm l} = \sum_{j} e^2 q_j \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} \frac{Y_m^{l^*}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{l+1}}$$
(3.2.7)

Então temos que:

$$Vcc = \sum_{i,j,l,m} \gamma_m^l r_i^l C_m^l(\theta_i, \phi_i)$$
(3.2.8)

No hamiltoniano 3.2.8, observa-se que este é um produto de duas quantidades:  $\gamma_m^l$ , e depende da simetria do sítio em que se encontra o  $Ln^{3+}$  e  $r_i^l C_m^l(\theta_i, \phi_i)$  que depende do íon  $Ln^{+3}$ .

Tendo em mãos a estrutura cristalográfica do composto de interesse, podemos obter as coordenadas angulares e as distâncias  $R_j$ . Para o cálculo de  $\gamma_m^l$ , é necessário conhecer  $g_j$  (cargas efetivas do PV), que para o presente modelo é a própria valência do PV.

#### 3.3 Parâmetros de Campo Cristalino

O PCEM permite descrever a interação dos elétrons 4f com o campo cristalino de modo paramétrico. Considerando os elétrons 4f equivalentes podemos remover o indice i da parte radial e definir uma grandeza que depende apenas da parte radial da interação como:

$$B_m^l = \gamma_m^l \langle r^l \rangle \tag{3.3.1}$$

E a parte angular da interação é dado por:

$$c_m^l = \sum_i c_m^l \left(\theta_i, \phi_i\right)$$
(3.3.2)

Deste modo a equação 3.2.8 pode ser escrito da forma:

$$H_{CC} = \sum B_m^l C_m^l \tag{3.3.3}$$

A equação 3.3.3 pode ser separada em uma parte par (l par) e uma parte ímpar (l ímpar). Para determinarmos os níveis de energia do campo cristalino, basta usar a teoria de pertubação para estados degenerados. Deste modo é preciso encontrar os elementos de matriz do hamiltoniano do compo cristalino H<sub>CC</sub> e resolver o determinante secular. Para isto, consideramos uma determinada base de estados do íon Ln<sup>3+</sup> livre  $|\psi_{A\alpha}\rangle$ , sendo  $A\alpha$  números quânticos para os estados da configuração 4f<sup>N</sup>. O estado  $|\psi_{A\alpha}\rangle$  é escrito como produto de uma parte radial,  $|4f\rangle$ , e uma parte angular  $|JM\rangle$ . Por se tratar de estados de uma mesma configuração, a parte radial é igual para todos os estados 4f<sup>N</sup>. Logo, temos que o elemento de matriz do campo cristalino tem a parte radial igual para todos estados. O hamiltoniano do campo cristalino da seguinte forma [20]:

$$H_{CC} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^{(k)}$$
(3.3.4)

Neste hamiltoniano a parte radial dos estados da configuração $4f^N$  já estão contidadas nos parametros  $B_q^k$  definidos como:

$$B_q^k = \langle r^k \rangle \gamma_q^k \tag{3.3.5}$$

 $\langle r^k \rangle$  representa a integral radial da interação, e:

$$\langle r^k \rangle = \langle 4f | r^k | 4f \rangle \tag{3.3.6}$$

Os  $B_q^k$  são um termo do hamiltoniano que depende somente da parte radial do  $Ln^{3+}$ . Apesar de no hamiltoniano acima a princípio ser uma soma infinita em k e q, para obtermos os níveis de energia apenas alguns termos são considerados. Isto vem do fato que, para a parte angular da interação, o elemento de matrix  $\langle JM | C_q^{(k)} | JM \rangle$  em termos do operador unitário U<sup>k</sup> é dado por [12]:

$$\left\langle JM \left| C_q^{(k)} \right| JM \right\rangle = \left\langle l \left| \left| C^{(k)} \right| \right| l \right\rangle \left\langle JM \left| U^{(k)} \right| JM \right\rangle$$
(3.3.7)

Sendo:

$$\langle l||C^{k}||l'\rangle = -1^{l} [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.3.8)  
13

Para o  $Ln^{3+}$  temos 1=3, e utilizando as propriedades da desigualdade triangular dos símbolos 3j temos que ter k  $\leq$  6 e k tem que ser par. Deste modo, os valores possíveis de k para o cálculos de níveis são k=0, 2, 4, 6. O parâmetro com k=0 não é levado em conta para o desdobramento de níveis de energia, visto que, desloca de maneira igual todos os níveis. [12].

O número de parametros pode diminuir ainda mais quando o valor de J é pequeno. Esto ocorre porque o elemento de matrix  $\langle JM | U_q^{(k)} | JM \rangle$  é diferente de zero apenas para  $k \leq 2J$ . Um caso importante é para o desdobramente do <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, neste caso, J é igual a 1 e apenas B<sup>2</sup><sub>q</sub> vai causar o desdobramento de energia ( $\Delta E$ ) [12].

### 3.4 Subníveis do <sup>7</sup>F<sub>1</sub> em um campo cristalino

Quando o íon está livre os três estados do  ${}^{7}F_{1}$  são  ${}^{7}F_{10}$ ,  ${}^{7}F_{11}$  e  ${}^{7}F_{1-1}$  sendo estes degenerados. Quando é adicionada a interação com o campo cristalino a degenerescência é quebrada total ou parcialmente. Para encontrar os níveis do  ${}^{7}F_{1}$  em campo cristalino é preciso resolver o determinante secular dado abaixo [12]:

$$det \begin{vmatrix} H_{00} - E & H_{01} & H_{0-1} \\ H_{10} & H_{11} - E & H_{1-1} \\ H_{-10} & H_{-11} & H_{-1-1} - E \end{vmatrix} = 0$$
(3.4.1)

Para um campo cristalino em que  $B_1^2 e B_2^2$  são iguais a zero os únicos elementos de matriz diferentes de zero são  $H_{00} = \frac{2\sqrt{14}}{15} \langle 7F1 \| U^{(2)} \| 7F1 \rangle B_0^2 e H_{11} = H_{-1-1} = \frac{-\sqrt{14}}{15} \langle 7F1 \| U^{(2)} \| 7F1 \rangle B_0^2$ . Substituindo estes elementos em 3.4.1 obtêm que [12]:

$$E_{J=1(M=\pm 1)} = E_0 - \frac{\sqrt{14}}{15} \langle J \| U^{(2)} \| J \rangle B_0^2$$
(3.4.2)

$$E_{J=1(M=0)} = E_0(7F1) + \frac{2\sqrt{14}}{15} \langle J \| U^{(2)} \| J \rangle B_0^2$$
(3.4.3)

 $E_0(7F1)$  é a energia do estado <sup>7</sup>F<sub>1</sub> no íon livre. Deste modo, haverá um estado não degenerado com energia  $E_{1(M=0)}$  e um estado duplamente degenerado com energia  $E_{1(M=\pm 1)}$ .

Portanto, se o  ${}^{7}F_{1}$  se desdobra em apenas dois níveis o desdobramento máximo do nível é dado pela a diferença entre os dois níveis  $E_{1(M=0)}$  e  $E_{1(M=\pm 1)}$ , dependendo somente do  $B_{0}^{2}$ , logo teremos:

$$\Delta E(7F1) = \frac{\sqrt{14}}{5} \langle J \| U^{(2)} \| J \rangle B_0^2$$
(3.4.4)

#### 3.5 Simetria e campo cristalino

Resultados qualitativos da interação do íon com o campo cristalino pode ser obtido usando propriedades de simetria. Quando o íon está livre a sua simetria é esférica e a degenerecência de seus níveis é 2J+1. Quando o íon está em um campo cristalino a simetria esférica é total ou parcilamente removida e os estados J se desdobram. O número de níveis pode também ser determinados usando teoria de grupos. De modo geral, conhecendo-se o grupo de simetria a que o sítio pertence é possível determinar níveis de energia e as transições permitidas entre eles [11].

Para a simetria  $C_{4v}$  os únicos  $B_q^k$  diferentes de zero são os que contém q=0 e 4. Deste modo temos a seguinte hamiltoniana [12].

$$V^{\text{par}}(C_{4v}) = B^2_{\ 0}C^2_{\ 0+}B^4_{\ 0}C^4_{\ 0+}B^4_{\ 4}(C^4_{\ -4} + C^4_{\ 4}) + B^6_{\ 0}C^6_{\ 0} + B^6_{\ 4}(C^6_{\ -4} + C^6_{\ 4})$$
(3.5.1)

$$V^{impar}(C_{4v}) = B^{1}_{0}C^{1}_{0} + B^{3}_{0}C^{3}_{0} + B^{5}_{0}C^{5}_{0} + B^{5}_{4}(C^{5}_{-4} + C^{5}_{-4}) + B^{7}_{0}C^{7}_{0} + B^{7}_{4}(C^{7}_{-4} + C^{7}_{-4})$$
(3.5.2)

No hamiltoniano 3.5.1 todos os parâmetros são reais e apenas o  $B_4^4 e B_4^6$  dependem do ângulo  $\phi$ . A parte ímpar não é importante para cálculos de níveis de energia porque todos os elementos de matriz  $\langle 4fJM | H_{CC}^{(impar)} | 4fJM \rangle$  são nulos. Esta parte só é importante para cálculos de intensidade de transição o que não será calculado neste trabalho.

Nesta simetria o  $B_0^2$  pode ser determinado usando o desdobramento do  ${}^7F_1$  da equação (3.4.4). Conhecendo-se qual dos níveis é degenerado, é possível também determinar qual o sinal do  $B_0^2$ . Se o nível degenerado do  ${}^7F_1$  é o mais baixo o sinal do  $B_0^2$  é positivo e caso contrário será negativo [12]. Em uma simetria  $C_{4v}$  são observadas duas linhas na transição  ${}^5D_0$ - ${}^7F_1$ , uma para o estado duplamente degenerado e outra para o não degenerado[12].

#### 3.6 O Modelo de Recobrimento Simples

O PCEM, devido às aproximações adotadas, apresenta previsões bastante discrepantes de  $B_q^k e \Delta E$  comparados com os experimentais. Entretanto, do ponto de vista qualitativo, apresenta resultados satisfatórios , pois além de prever a simetria do sítio, através dos  $B_q^k$ , é base para modelos mais sofisticados. A figura 3.6.1 mostra as previsões de  $\Delta E$  em função do  $N_v$  [18].



Figura 3.6.1: O desdobramento do nível <sup>7</sup>F<sub>1</sub>: PCEM comparado com experiência [18].

Observa-se que o  $\Delta E$  previsto através do PCEM é da ordem de três vezes maior que os obtidos experimentalmente. Apesar da discrepância o comportamento linear do dedobramento do <sup>7</sup>F<sub>1</sub> em função do Nv foi reproduzido. Com o interesse em diminuir a discrepância entre as previsões obtidas pelo PCEM e os experimentais, Malta em 1982 propôs o SOM. Para isto ele tomou como ponto de partida algumas considerações que não foram consideradas pelo PCEM [13]: a primeira considera que os efeitos sofridos pelos elétrons 4f dos Ln<sup>3+</sup> quando inseridos em um meio químico se dá através de cargas distribuídas em pequenas regiões centradas aproximadamente a uma meia distância, Rj/2, entre o Ln<sup>3+</sup> e seus PV; a segunda é que a carga efetiva em cada região é dada por  $-g_je\rho_j$ ,  $\rho_j$  é a integral de recobrimento dos orbitais 4f com os orbitais s e p dos PV, e g<sub>j</sub> é um fator de carga similar ao adotado no PCEM. Temos então no modelo do SOM a introdução da contribuição do caráter covalente das ligações quimicas, que é dada pela integral de recobrimento  $\rho_j$ . Podemos considerar  $\rho_j$  como uma constante para uma determinada disposição de PV, ou seja, para vizinhos equivalentes dispostos em uma determinada forma teremos um determinado valor de  $\rho_j$  [13].

Considerando que a distribuição de cargas não esteja exatamente a uma meia distância entre o  $Ln^{3+}$  e o PV, más numa posição  $R_j/2\beta_j$ , sendo  $\beta_j$  é um fator de ajuste próximo de 1 que diz se a carga está mais proxima ou mais afastada do  $Ln^{3+}$ . Como isso teremos que o potencial de interação entre o  $Ln^{3+}$  e o PV é dada por:

$$V_{cc} = \sum_{i,j} \frac{g_j e^2 \rho_j}{|\overrightarrow{r_i} - (\overrightarrow{R_j}/2\beta)|}$$
(3.6.1)

A figura 3.6.2 abaixo ilustra a interação entre o íon central e seus PV para o SOM [16].



Figura 3.6.2: Ilustração do SOM [16].

De maneira análoga ao PCEM, também podemos resolver separadamente o termo  $\frac{1}{|\vec{r}-(\vec{R_j}/2\beta)|}$  do potencial 3.6.1 utilizando o teorema da adição para os harmônicos esféricos. No entanto, temos que lembrar que no SOM o sistema é modelado por uma distribuição de cargas na vizinhança entre o Ln<sup>3+</sup> e os PV, enquanto que no PCEM o sistema é modelado por cargas pontuais situadas na posição do PV. Então, ao calcularmos os elementos de matriz da hamiltoniana 3.6.1, devemos usar além das funções de onda dos elétrons 4f, também as funções de onda dos elétrons dos PV. Então temos que os elementos de matriz da hamiltoniana 3.6.1 é dado por [9].

$$\langle 4f | H_{cc} | nl \rangle = e^2 \sum_{k,q,j} g_j \rho_j \left(\frac{4\pi}{2K+1}\right)^{1/2} \left\langle 4f \left| \frac{r^k}{R_j^{k+1}} \right| nl \right\rangle Y_{k,q}^*(\Omega_j) C_q^{(k)}(i)$$
(3.6.2)

A função de onda pode ser separada em um produto de uma parte radial com uma parte angular. O termo  $C_q^k$  é o tensor esférico de Racah, que representa a parte angular da função de onda dos PV. Para encontrarmos a parte radial podemos proceder da seguinte forma [9].

$$\left(4f\left|\frac{r_{i}^{k}}{R_{j}^{k+1}}\right|nl\right) = \frac{1}{r_{0}^{k+1}}\int_{0}^{r_{0}}r^{k}\phi_{4f}\phi_{nl}r^{2}dr + r_{0}^{k}\int_{r_{0}}^{\infty}\frac{1}{r^{k+1}}\phi_{4f}\phi_{nl}r^{2}dr$$
(3.6.3)

Sendo na equação 3.6.3  $r_0 = R_j/2\beta_j$  e o  $\phi$  representa todas as funções de onda dos elétrons do Ln<sup>3+</sup> e dos PV. Na equação 3.6.3 pode-se mostrar que o segundo termo a direita da igualdade pode ser desprezado, devido ao fato que a a parte radial da função de onda dos elétrons 4f diminui muito rápido em função do aumento de r, teremos: [14]:

$$\left(4f\left|\frac{r_{i}^{k}}{R_{j}^{k+1}}\right|nl\right) \cong \frac{1}{r_{0}^{k+1}} \int_{0}^{r_{0}} r^{k} \phi_{4f} \phi_{nl} r^{2} dr = \frac{2\beta_{j}^{k+1}}{R_{j}^{k+1}} \langle r^{k} \rangle$$
(3.6.4)

Substituindo a equação 3.6.4 na equação 3.6.2 temos que [14]:

$$\langle 4f | H_{cc} | nl \rangle = e^2 \sum_{k,q,j} g_j \rho_j \left( \frac{4\pi}{2K+1} \right)^{1/2} \frac{2\beta_j^{k+1}}{R_j^{k+1}} \langle r^k \rangle Y_{k,q}^* (\Omega_j) C_q^{(k)}(i)$$
(3.6.5)

Então para o SOM temos que:

$$H_{cc} = \sum_{i,k,q} \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \gamma_q^k \langle r^k \rangle C_q^{(k)}(i) = \sum_{i,k,q} B_q^k C_q^{(k)}(i)$$
(3.6.6)

$$B_q^k(SOM;j) = \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \gamma_q^k \langle r^k \rangle = \rho_j (2\beta_j)^{k+1} B_q^k(PCEM;j)$$
(3.6.7)

 $\beta_i$  dado por:

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \tag{3.6.8}$$

Como os elétrons 4f estão blindados, a integral de recobrimento  $\rho_j$  é muito pequena para os  $\text{Ln}^{3+}$ , logo teremos que  $\beta_j$  é um valor próximo de 1, sendo este um fator de ajuste que diz que a carga não está exatamente a uma meia distância entre o  $\text{Ln}^{3+}$  e o PV, mas a uma distância próxima a esta. O sinal em  $\rho_j$  vai ser adotado de acordo com a localização do fator de carga,ou seja, se a carga estiver mais próxima do  $\text{Ln}^{3+}$  se usa o sinal de (–)se mais próxima dos PV se usa o sinal de (+). Nesse presente modelo se usa um resultado obtido experimentalmente para  $\rho_i$  e é dado por:

$$\rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_{min}}{R_j}\right)^{3,5} \tag{3.6.9}$$

 $\rho_0=0.05$  e R<sub>min</sub> é o menor valor entre os Rj [35,36]:

1

É importante lembrar que os fatores de carga g<sub>i</sub> para o SOM, não são necessariamente igual a valência dos PV como no PCEM.

#### 3.7 O Método dos vizinhos equivalentes

A principal razão para este método é que muitas vezes, para obtermos boas previsões de  $\Delta E$  são usados fatores de carga maiores que a valência dos PV. O MENN complementa o SOM e tem como base três considerações: [15]

i- A equivalência dos PV deve ser identificada, levando em conta condições de simetria.

ii- O  $\Delta E$  deve ser reproduzido através de um conjunto de fatores de carga g<sub>i</sub>.

iii- A soma dos fatores de cargas deve ser igual a valência do íon central.

Neste trabalho, a carga do íon central foi obtida pela equação 3.7.1 [37]

$$q(r) = 3 + 14e^{-Ar^2}$$
(3.7.1)

a qual relaciona a carga do  $\text{Eu}^{3+}$  em função da distância ao núcleo. Apesar da equação 3.7.1 descrever a carga do  $\text{Eu}^{3+}$  em complexos, ela está sendo usada como uma estimativa para os cristais. A figura 3.7.1 mostra a relação dessa carga em função da distância [37].



Figura 3.7.1: Carga do Eu<sup>3+</sup>em função da distância [37].

# Capítulo IV

# Metodologia e cristais estudados

#### 4.1 Metodologia

Nesse trabalho será realizado um estudo sistemático para a previsão de  $B_q^k e \Delta E$ , para os cristais: GdOBr, GdOCl, LaOBr, LaOCl, LaOI, YOCl, sendo todos dopados com Eu<sup>3+</sup>. Para este estudo foi utilizado informações contidas na literatura como, por exemplo, o espectro de emissão que continha várias informações como número de linhas das transições e posição dos picos. As estruturas cristalográficas dos cristais foram obtidas no banco de dados cristalográficos, e foram analisadas utilizando o pacote MERCURY<sup>TM</sup>. Para o desenvolvimento destas previsões foi usado o pacote matemático MATHCAD<sup>TM</sup>.

Usando as posições dos subníveis foi determinado o desdobramento experimental,  $\Delta Eexp$ , do <sup>7</sup>F<sub>1</sub>. Com a estrutura cristalográfica e com o auxilio do programa MERCURY<sup>TM</sup>, foi determinada as posições dos PV (O<sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>). Utilizando a relação entre o  $\Delta E$  e os B<sup>k</sup><sub>q</sub> foram ajustados os fatores de cargas que reproduziram o  $\Delta Eexp$ , para todos os cristais. No PCEM foi usado para previsão dos B<sup>k</sup><sub>q</sub> fator de carga, g<sub>i</sub>, igual a valência do PV. No caso do SOM foi utilizado g<sub>i</sub> igual à valência do PV, como também valores de g<sub>i</sub> que reproduzissem o  $\Delta E$ . Como no SOM a carga está a uma meia distância entre o Ln<sup>3+</sup> e os PV foram considerados os casos em que os fatores de carga poderiam estar mais próximos do Eu<sup>3+</sup> (β–) ou dos PV (β+). No MENN, utilizando considerações de simetria e no equilíbrio eletrostático do sítio, foram obtidos os fatores de carga de forma que a soma g<sub>1</sub>+ g<sub>2</sub>+ g<sub>3</sub>+.... g<sub>n</sub>, fosse igual a valência do Eu<sup>3+</sup>, sendo esta obtida pela 3.7.1. Para estudar o efeito do recobrimento sobre o  $\Delta E$  foi usado o MENN variando o fator de carga dos PV.

#### 4.2 Estruturas dos Cristais oxihaletos

Para os cristais GdOBr e LaOI, o íon  $Eu^{3+}$  ocupa um sítio com número de coordenação oito, sendo ambos constituídos de quatro íons de oxigênio (vermelho) e quatro íons de bromo (verde) para o GdOBr e quatro íons de iodo (verde) para o LaOI. Estes cristais possuem estrutura tetragonal do tipo PbFCl( grupo espacial P4/nmm-D<sup>7</sup><sub>4h</sub>). Quando estes são dopados com  $Eu^{3+}$ , este ocupa o sítio do Gd para o cristal GdOBr e do La para o LaOI, apresentando simetria local C<sub>4v</sub> [38]. Foi inserido um centroide no eixo Z de modo a ser possível obter através do MERCURY<sup>TM</sup>, as coordenadas espaciais dos PV, para serem usadas nas previsões dos B<sup>k</sup><sub>q</sub>.

Diferentemente dos cristais anteriores, os cristais LaOCl, GdOCl, YOCl e LaOBr, o  $Eu^{3+}$  ocupa um sítio de número de coordenação nove, sendo todos constituídos de quatro íons de oxigênio (vermelho) e cinco íons de cloro (verde) para os cristais LaOCl, GdOCl, YOCl e cinco íons de Bromo (verde) para o LaOBr. Todos estes possuem estrutura tetragonal do tipo PbFCl( grupo espacial P4/nmm-D<sup>7</sup><sub>4h</sub>). Quando dopados com Eu<sup>3+</sup>, este ocupa o sítio do La para os cristais LaOCl, LaOBr, do Gd para o GdOCl, e do Y para o YOCl, apresentando simetria local C<sub>4y</sub> [38,39].
# **Capítulo V Resultados e Discussões**

#### 5.1 Cristal GdOBr:Eu<sup>3+</sup>

Temos que para este cristal o eixo de maior simetria (figura 5.1.1), é usado para encontrar as coordenadas espaciais dos PV, e o íon oxigênio à direita (O1) é usado como referência para definir o eixo x.



Figura 5.1.1: Estrutura do cristal GdOBr:Eu<sup>3+</sup>.

Na figura 5.1.1 todos os íons oxigênio são equivalentes entre si, sendo suas coordenadas R e  $\theta$  iguais. O mesmo ocorre com os íons de bromo, como pode ser visto na tabela 5.1.1. Analisando as operações de simetria para o sítio do Eu<sup>3+</sup> no cristal, do ponto de vista eletrostático e da semelhança química dos PV, é observado que o mesmo tem uma alta simetria, o que vai ser verificado posteriormente.

Гаbela 5.1.1:	Coordenadas	esféricas	dos PV	V do	cristal	GdOBr.

GdOBr	R	θ	φ
0	2,276	58,94°	0°
0	2,276	58,94°	90°
0	2,276	58,94°	180°
0	2,276	58,94°	270°
Br	3,179	119,85°	45°
Br	3,179	119,85°	135°
Br	3,179	119,85°	225°
Br	3.179	119.85°	315°

Os  $B_q^k$  e os  $\Delta E$  foram previstos usando o PCEM, SOM, e estão mostrados na tabela 5.1.2.

B <sup>k</sup> <sub>q</sub> (cm⁻¹)	PCEM	SOM $\beta$ +	SOM $\beta-$	SOM	SOM	EXP
		Valência	Valência	β+	β–	
$B_0^2$	-2513	-760	-1012	-854	-854	-1098
$\mathbf{B}^{2}_{1}$	0	0	0	0	0	0
$B_2^2$	0	0	0	0	0	0
$B_0^4$	-817	-973	-1591	-1082	-1344	-978
$\mathbf{B}^4{}_1$	0	0	0	0	0	0
$B_{2}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}^{4}_{3}$	0	0	0	0	0	0
$B_4^4$	431	578	964	632	815	825
$\mathbf{B}_{0}^{6}$	190	839	1679	931	1419	884
$\mathbf{B}_{1}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_{2}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{3}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_4^6$	202	945	1918	1039	1621	385
$B_{5}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_{6}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	738	223	297	251	251	251

Tabela 5.1.2:  $B_q^k e \Delta E(em \ cm^{-1})$ : previsão (PCEM e SOM) e resultados (EXP) [38] do cristal GdOBr:Eu<sup>3+</sup>.

De acordo com os  $B_q^k$  previstos na tabela 5.1.2 e de acordo com a equação 3.5.1 temos que a simetria do sítio é a  $C_{4v}$  que comprova que o  $Eu^{3+}$  ocupa o sitio do Gd .Os fatores de cargas utilizados na obtenção dos  $B_q^k$  previstos são mostrados na tabela 5.1.3.

Tabela 5.1.3: Fatore	s de carga para o	cristal GdOBr.
----------------------	-------------------	----------------

GdOBr	PCEM	SOM β+ Valência	SOM β– Valência	SOM $\beta$ +	SOM β–
0	2	2	2	2,208	1,690
Br	1	1	1	1,372	0,831



A figura 5.1.2 mostra o espectro de emissão do GdOBr:Eu<sup>3+</sup> a temperatura de 77K[38].

Figura 5.1.2: Espectro de emissão do GdOBr:Eu<sup>3+</sup> a 77K [38].

De acordo com o espectro pode ser observado apenas uma linha na transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , indicando que o íon Eu<sup>3+</sup> ocupa um único sítio, e observa-se que a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  se desdobra em apenas dois níveis, sendo um deste duplamente degenerado (2), e o outro não degenerado (1). Portanto, apenas o B<sup>2</sup><sub>0</sub> contribui para  $\Delta E$ . No entanto, neste trabalho foram mostrados todos os parâmetros previstos, a fim de verificar a simetria do sitio, através da teoria de grupos, analisando o potencial do campo cristalino dado na equação 3.5.1 [12].

Analisando a tabela 5.1.2, temos que  $\Delta E$  previsto usando o PCEM é cerca de 294% maior que o experimental. No entanto, apesar desse modelo não apresentar resultados quantitativamente bons, este reproduz o sinal do B<sup>2</sup><sub>0</sub>, além de descrever corretamente simetria do sitio ocupada pelo íon Eu<sup>3+</sup>.

Para o SOM  $\beta$ + utilizando a valência, temos que a diferença entre o  $\Delta E$  previsto e experimental é cerca de 11% menor, e no caso do SOM  $\beta$ - utilizando também a valência temos esta diferença é de aproximadamente 18% maior, sendo uma diferença aceitável devido a aproximações adotadas no modelo. Logo para estes dois casos foram obtidos bons resultados para o  $\Delta E_{.}$ 

Tanto para o SOM  $\beta$ +, quanto para o SOM  $\beta$ - foram encontrados fatores de cargas de modo a se obter o  $\Delta E$ . No entanto, para o SOM  $\beta$ +, foi utilizado como fator de carga para o

oxigênio um valor aproximadamente 10% maior que sua valência. Para o bromo o fator de carga foi aproximadamente 37% maior, como pode ser visto na tabela 5.1.3. Apesar do SOM  $\beta$ + e SOM  $\beta$ - reproduzirem satisfatoriamente o  $\Delta E$ , esse resultado mostra que para esse cristal é mais conveniente utilizar o SOM  $\beta$ -, mostrando com isso que a carga de interação está mais próxima do íon central do que dos PV. No caso do MENN, que é um método que complementa o SOM, foram realizados previsões, apenas com o  $\beta$ -.

Para o caso do MENN foram encontrados fatores de cargas baseados no equilíbrio eletrostático e na simetria do sítio luminescente. Foi adotado um fator de carga  $g_1$  para o oxigênio e g<sub>2</sub> para o bromo, visto que esses íons são equivalentes entre si, no qual a soma dos fatores de carga é igual à valência do íon Eu<sup>3+</sup>. Estes fatores foram obtidos considerando três casos distintos. O primeiro caso utilizando a soma das cargas igual a 3 (caso 1), que é a valência nominal do Eu<sup>3+</sup>. Os outros dois casos foram obtidos utilizando a equação 3.7.1 a qual relaciona a carga do Eu<sup>3+</sup> com a distância média entre o oxigênio e o íon Eu<sup>3+</sup>. Apesar da equação 3.7.1 descrever a carga do Eu<sup>3+</sup> em complexos, ela está sendo usada como uma estimativa para os cristais. Os resultados encontrados para a soma dessas cargas foram 3.7 (caso 2) e 4.3 (caso 3), sendo que o valor de 4.3 foi obtido usando a distância média do  $Eu^{3+}$ ao oxigênio para esse cristal, e o valor 3.7 foi obtido fazendo uma média entre a carga nominal 3 e a carga 4.3. Nesse estudo não foi levado em consideração o bromo visto que pouco contribui para  $\Delta E$ . Foi considerado que o overlap ( $\rho$ ) entre as funções de onda entre o oxigênio e o Eu<sup>3+</sup> também pode variar, ao se alterar a carga efetiva. Isto vem do fato que a carga é proporcional a p, portanto se a carga varia o p consequentemente deve variar. Foi feito um estudo no qual relacionava o  $\Delta E$  em função das cargas variando o  $\rho$  (0.05, 0.06..., 0.10).

Considerando o caso 1 em que a soma g1+g2=3, a figura 5.1.3 mostra o desdobramento em função da carga variando do  $\rho$ , sendo a linha tracejada o  $\Delta E$  experimental.



Figura 5.1.3: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o GdOBr, considerando o caso 1.

Observa-se que para este caso o  $\Delta E$  não foi reproduzido, reforçando a ideia de que a carga do Eu<sup>3+</sup> pode variar com a distância nesse cristal.

Considerando o caso 2 em que g1+g2=3.7, o  $\Delta E$  em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.1.4.



Figura 5.1.4: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o GdOBr, considerando o caso 2.

Observa-se que o  $\Delta E$  foi reproduzido apenas para  $\rho$  entre 0.09 e 0.1. Sendo que para o  $\rho$  igual a 0.09 o fator carga do oxigênio e do bromo são 0.872 e 0.053, respectivamente. Para  $\rho$  de 0.1 o fator de carga do oxigênio e do bromo são 0.744 e 0.181, respectivamente.

Considerando o caso 3 em que g1+g2=4.3 temos que o  $\Delta E$  em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.1.5.



Figura 5.1.5: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o GdOBr, considerando o caso 3.

Observa-se que  $\Delta E$  foi reproduzido para  $\rho$  entre 0.09 e 0.1. Sendo que para o  $\rho$  de 0.09 o fator de carga do oxigênio e do bromo são 0.852 e 0.223, respectivamente. Para  $\rho$  de 0.1 o fator de carga do oxigênio e bromo são 0.724 e 0.351, respectivamente. Apesar de os intervalos de cargas serem os mesmos nos casos dois e três temos que neste último os fatores de cargas do oxigênio foram menores, e observando que o  $\Delta E$  foi quase reproduzido para  $\rho$  de 0.08, onde  $\Delta E$ = 248 cm<sup>-1</sup> para fator de carga do oxigênio igual a 1 e fator de carga do bromo igual a 0.075. A tabela 5.1.4 mostra os resultados obtidos pelo MENN.

Tabela 5 1 4 $\cdot$ B <sup>k</sup>	. e ΔE (em cm <sup>-1</sup> ) <sup>.</sup> prev	isão (MENN) e res	ultados [38] do crista	al GdOBr'Eu <sup>3+</sup>
	e de (en en ). pret		unders [50] do ensu	a ouobi.bu

	MENN	MENN	MENN	MENN	FXD
$B^{k}$ (cm <sup>-1</sup> )					LM
	CASU Z	CASO Z	CASO 5	CASU S	
	ρ=0,09	ρ=0,10	ρ=0,09	ρ=0,10	
$\mathbf{B}_{0}^{2}$	-854	-854	-854	-854	-1098
$\mathbf{B}_{1}^{2}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{2}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{0}^{4}$	-1518	-1531	-1495	-1503	-978
$\mathbf{B}_{1}^{4}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{4}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{3}^{4}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{4}$	960	954	930	919	825
${\bf B}^{6}_{\ 0}$	1762	1811	1728	1770	884
${\bf B}_{1}^{6}$	0	0	0	0	0
${\bf B}_{2}^{6}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{3}^{6}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{6}$	2054	2098	2000	2033	385
$\mathbf{B}_{5}^{6}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{6}^{6}$	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	251	251	251	251	251

A tabela 5.1.5 mostra a posição das transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  bem como suas representações irredutíveis de teoria de grupos e os níveis. Vale ressaltar que o MENN além de reproduzir o  $\Delta E$  também reproduz de forma satisfatória os níveis.

Transição	Representação Irredutível	Posição	Nível
${}^{5}D_{0}\rightarrow {}^{7}F_{0}$	$A_1 \rightarrow A_1$	17228	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> =0
$^{5}D_{0}\rightarrow^{7}F1$	$A_1 \rightarrow E$	16756	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =213
	$A_1 \rightarrow A_2$	17013	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =464

Tabela 5.1.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal GdOBr [38].

## 5.2 Cristal LaOI:Eu<sup>3+</sup>

Esse cristal apresenta características semelhantes do cristal GdOBr, tendo uma pequena distorção no ângulo  $\theta$  e uma diferença de aproximadamente 10% na distância Eu<sup>3+</sup>- PV. Temos que para este cristal o eixo de maior simetria (figura 5.2.1), é usado para encontrar as coordenadas espaciais dos PV, e o íon oxigênio à direita (O1) é usado como referência para definir o eixo x.



Figura 5.2.1: Estrutura do cristal LaOI:Eu<sup>3+</sup>.

Analisando a figura 5.2.1 temos que todos os íons oxigênio são equivalentes entre si, sendo suas coordenadas R e  $\theta$  iguais. O mesmo ocorre com os íons de iodo, como pode ser visto na tabela 5.2.1. Analisando as operações de simetria para o sítio do Eu<sup>3+</sup> nesse cristal, do ponto de vista eletrostático e de semelhança química dos seus PV, é observado que o mesmo também tem uma alta simetria, o que vai ser elucidado posteriormente.

LaOI	R	θ	φ
0	2,411	59,26°	0°
0	2,411	59,26°	90°
0	2,411	59,26°	180°
0	2,411	59,26°	270°
Ι	3,477	122,56°	45°
Ι	3,477	122,56°	135°
Ι	3,477	122,56°	225°
Ι	3,477	122,56°	315°

Tabela 5.2.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal LaOI.

Os  $B_q^k$  e os  $\Delta E$  foram previstos usando os modelos PCEM, SOM, e estão mostrados na tabela 5.2.2.

Tabela 5.2.2:  $B_q^k e \Delta E$  (em cm<sup>-1</sup>): previsão (PCEM e SOM) e resultados (EXP) [38] do cristal LaOI:Eu<sup>3+</sup>.

$B^{k}_{q}(cm^{-1})$	PCEM	SOM β+ Valência	SOM β– Valência	SOM $\beta +$	SOM $\beta-$	EXP
$B_0^2$	-2024	-655	-879	-1150	-1150	-1482
$\mathbf{B}_{1}^{2}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{2}$	0	0	0	0	0	0
$B_0^4$	-601	-712	-1164	-1251	-1524	-620
$\mathbf{B}_{1}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{3}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{4}$	336	444	739	796	976	1038
$\mathbf{B}_{0}^{6}$	126	564	1131	997	1486	932
$B_{1}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_{3}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{6}$	133	624	1264	1113	1668	138
$B_{5}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_{6}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	594	192	258	338	338	338

Analisando os parâmetros previstos na tabela 5.2.2 e de acordo com a equação 3.5.1 temos que a simetria do sítio é a  $C_{4v}$  que comprova que o  $Eu^{3+}$  ocupa o sitio do La. Os fatores de cargas utilizados na previsão dos  $B_q^k$  são mostrados na tabela 5.2.3.

Fabela 5.2.3:	Fatores	de	carga	para	0	Cristal	LaOI
---------------	---------	----	-------	------	---	---------	------

LaOI	PCEM	SOM β+ Valência	SOM β– Valência	SOM β+	SOM β-
0	2	2	2	3,55	2,632
Ι	1	1	1	1,15	1

Apesar de não ter encontrado na literatura o espectro de emissão do cristal LaOI, este é semelhante ao espectro do cristal GdOBr , apresentando apenas uma linha na transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , indicando um único sitio do Eu<sup>3+</sup> e se observa que a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  se desdobra em apenas dois níveis, sendo um deste duplamente degenerado, e o outro não degenerado [38]. Portanto, apenas o B<sup>2</sup><sub>0</sub> contribui para  $\Delta E$ . De maneira análoga ao cristal GdObr, foram previstos todos os parâmetros, a fim de verificar a simetria do sitio através do potencial do campo cristalino dado na equação 3.5.1.

Analisando a tabela 5.2.2, temos que  $\Delta E$  previsto usando o PCEM apresentou resultado aproximadamente 75% maior que o experimental, mostrando um erro quatro vezes menor quando comparado com o cristal GdOBr, apesar de terem estruturas semelhantes, fato este que deve ser analisado. No entanto, apesar desse modelo não apresentar resultados quantitativamente bons, este reproduz o sinal do B<sup>2</sup><sub>0</sub>, responsável pelo  $\Delta E$ , além de descrever corretamente simetria do sitio.

Para o SOM  $\beta$ + utilizando a valência temos que a diferença entre o  $\Delta E$  previsto e experimental é cerca de 43% menor, e no caso do SOM  $\beta$ – usando a valência temos esta diferença é de aproximadamente 23% menor. Apesar das aproximações adotadas no modelo, este não é um bom resultado do ponto de vista quantitativo, e deve ser analisado.

Tanto para o SOM  $\beta$ +, quanto para o SOM  $\beta$ - foram encontrados fatores de cargas de modo a se obter o  $\Delta E$ . No entanto, para o SOM  $\beta$ + foi utilizado como fator de carga para o oxigênio um valor 77% maior que sua valência, que um valor que não representa a realidade física. Para o iodo o fator de carga foi 15% maior. Para o SOM  $\beta$ - foi utilizado como fator de carga para o oxigênio um valor 31% maior que sua valência. Para o bromo o fator de carga foi à própria valência, como pode ser visto na tabela 5.2.3. Apesar do SOM  $\beta$ + e SOM  $\beta$ reproduzirem o  $\Delta E$ , observa-se que foram usadas cargas muito elevadas dos íons oxigênio. Apesar disto, é mostrado que para esse cristal é mais conveniente utilizar o SOM  $\beta$ -, mostrando com isso que a carga de interação está mais próxima do íon central do que dos PV. Para o caso do MENN foram feitas as mesmas considerações utilizadas para o cristal GdOBr, encontrando fatores de cargas baseados no equilíbrio eletrostático e na simetria do sítio luminescente. Foi adotado um fator de carga  $g_1$  para o oxigênio e  $g_2$  para o iodo, devido ao fato que esses íons são equivalentes entre si e considerando os três casos anteriores. Nesse estudo não foi levado em consideração o iodo visto que pouco contribui para as previsões do  $\Delta E$ .

Considerando o caso 1 em que a soma g1+g2=3, a figura 5.2.2 mostra o desdobramento em função da carga variando do  $\rho$ .



Figura 5.2.2: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o LaOI, considerando o caso 1.

Observa-se que para este caso o  $\Delta E$  não foi reproduzido, sendo que o maior valor obtido foi de 222cm<sup>-1</sup>, uma diferença de aproximadamente 34% do valor experimental.

Considerando o caso 2 em que g1+g2=3.7, o desdobramento em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.2.3.



Figura 5.2.3: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o LaOI, considerando o caso 2.

Observa-se que também neste caso o  $\Delta E$  não foi reproduzido, sendo que o maior valor obtido foi de 274 cm<sup>-1</sup>, uma diferença de aproximadamente 19% do valor experimental. Apesar desse caso não reproduzir o  $\Delta E$ , vemos que houve uma melhora significativa na previsão do  $\Delta E$ . Considerando o terceiro e último caso em que g1+g2=4.3 temos o  $\Delta E$  em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.2.4.



Figura 5.2.4: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o LaOI, considerando o caso 3.

Da mesma forma que os casos um e dois neste também o  $\Delta E$  não foi reproduzido, sendo que o maior valor obtido foi de 297 cm<sup>-1</sup>, uma diferença de aproximadamente 12% do valor experimental. Apesar desse caso não reproduzir o  $\Delta E$ , vemos que houve uma melhora significativa nas previsões. Devido a semelhança entre este cristal e o GdOBr, em termos de 34 coordenadas espaciais, no presente momento não foi possível identificar a causa da discrepâncias nas previsões, um ponto que deve ser analisado. Apesar do fato que em nenhum dos três casos foi possível obter o  $\Delta E$ , a tabela 5.2.4 mostra os resultados obtidos pelo MENN, para os casos dois e três, onde foi considerada a carga do oxigênio 0.925 e 1, respectivamente, devido ao fato desse íon contribuir mais do que o iodo para o  $\Delta E$ .

$B^{k}_{q}(cm^{-1})$	MENN	MENN	MENN	MENN	EXP
	CASO 2	CASO 2	CASO 3	CASO 3	
	ρ=0,09	ρ=0,10	ρ=0,09	ρ=0,10	
$B_0^2$	-813	-933	-881	-1012	-1492
$\mathbf{B}_{1}^{2}$	0	0	0	0	0
$B_{2}^{2}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{0}^{4}$	-1177	-1383	-1276	-1498	-620
$B_{1}^{4}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{4}$	0	0	0	0	0
$B_{3}^{4}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{4}$	776	911	837	983	1038
$B_{0}^{6}$	1263	1517	1367	1641	932
$B_{1}^{6}$	0	0	0	0	0
$B_{2}^{6}$	0	0	0	0	0
$B_{3}^{6}$	0	0	0	0	0
$B_{4}^{6}$	1436	1724	1551	1861	128
$B_{5}^{6}$	0	0	0	0	0
$B_{6}^{6}$	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	239	274	259	297	338

Tabela 5.2.4:  $B_q^k e \Delta E \text{ (em cm}^{-1)}$ . previsão (MENN) e resultados [38] do cristal LaOI:  $Eu^{3+.}$ 

A tabela 5.2.5 mostra a posição das transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  bem como suas representações irredutíveis de teoria de grupos e os níveis. Vale ressaltar que para este caso a posição dos níveis não foi reproduzida devido ao fato que não foi possível obter o  $\Delta E$  para este caso.

Tabela 5.2.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal LaOI [38].

Transição	Representação Irredutível	Posição	Nível
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$	$A_1 \rightarrow A_1$	17290	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> =0
${}^{5}D_{0}\rightarrow {}^{7}F1$	$A_1 \rightarrow E$	16787	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =167
	$A_1 \rightarrow A_2$	17122	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =505

## 5.3 Cristal GdOCl:Eu<sup>3+</sup>

Temos que para este cristal o eixo de maior simetria (figura 5.3.1), é usado para encontrar as coordenadas espaciais dos PV, e o íon oxigênio à direita (O1) é usado como referência para definir o eixo x.



Figura 5.3.1: Estrutura do cristal GdOCl:Eu<sup>3+</sup>.

Na figura 5.3.1 todos os íons oxigênio são equivalentes entre si, sendo suas coordenadas R e  $\theta$  as mesmas. No caso dos íons de cloro, temos quatro íons equivalentes, diferenciando do que está na posição do centroide, como pode ser visto na tabela 5.3.1. Analisando as operações de simetria para o sítio do Eu<sup>3+</sup> no cristal, do ponto de vista eletrostático e de semelhança química dos seus PV, é observado que o mesmo tem uma alta simetria, o que vai ser verificado posteriormente.

Tabela 5.3.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal GdOCl.

GdOCl	R	θ	φ
Clz	3,212	0°	0°
Cl	3,071	66,08°	45°
Cl	3,071	66,08°	135°
Cl	3,071	66,08°	225°
Cl	3,071	$66,08^{\circ}$	315°
0	2,280	119,47°	0°
0	2,280	119,47°	90°
0	2,280	119,47°	180°

Os  $B_q^k$  e os  $\Delta E$  foram previstos usando o PCEM, SOM, e estão mostrados na tabela 5.3.2.

B <sup>k</sup> (cm⁻¹)	PCEM	SOM β + Valência	SOM β– Valência	SOM $\beta$ +	SOM $\beta-$	EXP
$B_0^2$	-2898	-987	-1326	-742	-742	-907
$\mathbf{B}_{1}^{2}$	0	0	0	0	0	0
$B_2^2$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{0}^{4}$	-637	-818	-1353	-616	-741	-655
$\mathbf{B}_{1}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{3}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{4}$	436	598	1003	452	538	849
$\mathbf{B}_{0}^{6}$	204	886	1762	666	981	976
$B_{1}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_{2}^{6}$	0	0	0	0	0	0
${\bf B}^{6}_{3}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{6}$	185	860	1744	648	952	441
$B_{5}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{6}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	851	290	389	218	218	218

Tabela 5.3.2:  $B_{q}^{k} e \Delta E$  (em cm<sup>-1</sup>): previsão (PCEM e SOM) e resultados [39] do cristal GdOCl:Eu<sup>3+</sup>.

Analisando os parâmetros obtidos na tabela 5.3.2 e de acordo com a equação 3.5.1 temos que a simetria do sítio é a  $C_{4v}$  que comprova que o Eu<sup>3+</sup> ocupa o sitio do Gd.

Os fatores de cargas utilizados na obtenção dos  $B^k_{\ q}$  previstos são mostrados na tabela 5.3.3.

Tabela 5.3.3: Fatores de carga para o Cristal GdOCl.

GdOCl	PCEM	SOM $\beta$ +	SOM β –	SOM $\beta$ +	SOM B –
		Valência	Valência		
		alefield	• archiela		
0	2	2	2	1,506	1,099
Cl	1	1	1	0,704	0,859

A figura 5.3.2 mostra o espectro de emissão do GdOBr:Eu<sup>3+</sup> a temperatura de 77K [39].



Figura 5.3.2: Espectro de emissão do GdOCl:Eu<sup>3+</sup> a 77K [39].

Analisando o espectro de emissão do cristal temos apenas uma linha na transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , indicando um único sitio do Eu<sup>3+</sup> e se observa que a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  se desdobra em apenas dois níveis, sendo um deste duplamente degenerado (2), e o outro não degenerado (1). Portanto, apenas o B<sup>2</sup><sub>0</sub> contribui para  $\Delta E$ . No entanto, foram mostradas todas as previsões dos B<sup>k</sup><sub>q</sub>, a fim de verificar a simetria do sitio através do potencial do campo cristalino dado na equação 3.5.1.

Analisando a tabela 5.3.2, temos que  $\Delta E$  previsto usando o PCEM é cerca de 390% maior que o experimental. Apesar desse resultado não ser quantitativamente bom, este reproduz o sinal do  $B_{0}^{2}$ , responsável pelo  $\Delta E$ , além de descrever corretamente simetria do sitio.

No caso do SOM  $\beta$ + usando a valência temos que a diferença entre o  $\Delta E$  previsto e experimental é cerca de 33% maior, e no caso do SOM  $\beta$ – usando a valência temos esta diferença é de aproximadamente 78% maior. No entanto, mesmo com as aproximações adotadas no modelo, este não é um bom resultado do ponto de vista quantitativo, e deve ser analisado. Tanto para o SOM  $\beta$ +, quanto para o SOM  $\beta$ – foram encontrados fatores de cargas de modo a se obter o  $\Delta E$ , sendo que para o SOM  $\beta$ + foi utilizado como fator de carga para o oxigênio de 1.506, e para o cloro fator de carga 0.704, e no caso do SOM  $\beta$ – 1.099 e 0.859,

respectivamente como pode ser visto na tabela 5.3.3. Apesar do SOM  $\beta$ + e SOM  $\beta$ - reproduzirem satisfatoriamente o  $\Delta E$ , não usando fatores de cargas que ultrapassassem a valência dos íons, esse resultado mostra que para esse cristal é mais conveniente utilizar o SOM  $\beta$ -, mostrando com isso que a carga de interação está mais próxima do íon central do que dos PV.

Para o caso do MENN foram feitas as mesmas considerações utilizadas nos cristais GdOBr e LaOI, encontrando fatores de cargas baseados no equilíbrio eletrostático e na simetria do sítio luminescente. Foi adotado um fator de carga  $g_1$  para o oxigênio e  $g_2$  para o Cloro, devido ao fato que esses íons são equivalentes entre si e considerando os três casos anteriores. Nesse estudo não foi levado em consideração o cloro visto que pouco contribui para  $\Delta E$ .

Considerando o caso 1 em que a soma g1+g2=3, a figura 5.3.3 mostra o desdobramento em função da carga variando do  $\rho$ .



Figura 5.3.3: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o GdOCl, considerando o caso 1.

Observa-se que o  $\Delta E$  foi reproduzido apenas para  $\rho$  entre 0.08 e 0.09. Para  $\rho$  de 0.08 o fator de carga do oxigênio e do cloro são 0.651 e 0.079, respectivamente. Sendo que para o  $\rho$  igual a 0.09 o fator carga do oxigênio e do cloro são 0.555 e 0.156, respectivamente. Vale ressaltar que para o  $\rho$  de 0.1 foi obtidos valores maiores que os experimentais.

Considerando o caso 2 em que g1+g2=3.7, o desdobramento em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.3.4.



Figura 5.3.4: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o GdOCl, considerando o caso 2.

Observa-se que  $\Delta E$  foi reproduzido para  $\rho$  entre 0.07 e 0.09. Para  $\rho$  de 0.07 o fator de carga do oxigênio e cloro são 0.766 e 0.127, respectivamente. Para  $\rho$  de 0.08 o fator de carga do oxigênio e cloro são 0.642 e 0.226, respectivamente. Sendo que para o  $\rho$  de 0.09 o fator de carga do oxigênio e do cloro são 0.546 e 0.303, respectivamente. E observa-se que para  $\rho$  de o 0.06 o valor do  $\Delta E$ =216 foi quase reproduzido para fator de carga do oxigênio igual a 0.925 e fator de carga do cloro igual a 0.

Considerando o caso 3 em que g1+g2=4.3, o desdobramento em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.3.5.



Figura 5.3.5: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o GdOCl, considerando o caso 3.

Observa-se que  $\Delta E$  foi reproduzido para  $\rho$  entre 0.06 e 0.09. Para  $\rho$  de 0.06 o fator de carga do oxigênio e cloro são 0.925 e 0.120. Para  $\rho$  de 0.07 o fator de carga do oxigênio e cloro são 0.758 e 0.253, respectivamente. Para  $\rho$  de 0.08 o fator de carga do oxigênio e cloro são 0.634 e 0.352, respectivamente. Sendo que para o  $\rho$  de 0.09 o fator de carga do oxigênio e do cloro são 0.538 e 0.429, respectivamente. Observa-se que para  $\rho$  de 0.1 os resultados obtidos para o  $\Delta E$  foram maiores que o experimental, e para  $\rho$  de 0.05 não foi possível reproduzir o resultado experimental. A tabela 5.3.4 mostra os resultados obtidos pelo MENN.

$B_{q}^{k}(cm^{-1})$	MENN								
	CASO 1	CASO 1	CASO 2	CASO 2	CASO 2	CASO 3	CASO 3	CASO 3	CASO3
	ρ=0,08	ρ=0,09	ρ=0,07	ρ=0,08	ρ=0,09	ρ=0,06	ρ=0,07	ρ=0,08	ρ=0,09
$B_{0}^{2}$	-743	-743	-743	-743	-743	-743	-743	-743	-743
$B_{1}^{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_2^2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
${\bf B}^{4}_{\ 0}$	-831	-841	-811	-818	-825	-796	-801	-806	-811
$B_{1}^{4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_{3}^{4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{4}$	634	635	616	615	613	606	602	598	592
$B_{0}^{6}$	1128	1175	1079	1123	1168	1035	1075	1118	1161
$B_{1}^{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_{2}^{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_{3}^{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_{4}^{6}$	1146	1184	1093	1126	1159	1053	1078	1108	1138
$B_{5}^{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_{6}^{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	218	218	218	218	218	218	218	218	218

Tabela 5.3.4: Bkq e  $\Delta E$  (em cm<sup>-1</sup>): previsão (MENN) e resultados do cristal GdOCl:Eu<sup>3+.</sup>

A tabela 5.3.5 mostra a posição das transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  bem como suas representações irredutíveis de teoria de grupos e os níveis. Vale ressaltar que o MENN além de reproduzir o  $\Delta E$  também reproduz de forma satisfatória os níveis.

Tabela 5.3.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal GdOCl [39].

Transição	Representação Irredutível	Posição	Nível
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$	$A_1 \rightarrow A_1$	17217	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> =0
${}^{5}D_{0}\rightarrow {}^{7}F1$	$A_1 \rightarrow E$	16764	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =234
	$A_1 \rightarrow A_2$	16984	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =452

## 5.4 Cristal YOCI:Eu<sup>3+</sup>

Não foi encontrada no banco de dados cristalográficos, a estrutura cristalográfica para o cristal YOCl, no entanto foi encontrado no literatura a forma estrutural para esse cristal (figura 5.4.1) bem como as distâncias do Eu3+ aos PV, no qual foram determinadas as coordenadas  $\theta \in \phi$ .[35]



Figura 5.4.1: Simetria local  $C_{4v}$  ocupado pelo íon Eu<sup>3+</sup> no cristal YOC1.[35]

Da mesma forma que o cristal GdOCl, na figura 5.4.1 todos os íons oxigênio são equivalentes entre si, sendo as coordenadas R e  $\theta$  as mesmas. No caso dos íons de cloro, temos quatro íons equivalentes, diferenciando do que está na posição do centroide, como pode ser visto na tabela 5.4.1. Analisando as operações de simetria para o sítio do Eu<sup>3+</sup> no cristal, do ponto de vista eletrostático e de semelhança química dos seus PV, é observado que o mesmo tem uma alta simetria, o que vai ser verificado posteriormente.

Tabela 5.4.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal YOCI.

YOCl	R	θ	φ
0	2,2837	121,37°	0°
0	2,2837	121,37°	90°
0	2,2837	121,37°	180°
0	2,2837	121,37°	270°
Cl	3,0030	66,68°	45°
Cl	3,0030	66,68°	135°
Cl	3,0030	66,68°	225°
Cl	3,0030	66,68°	315°
Clz	3,0378	0°	$0^{\circ}$

Os  $B_q^k$  e os  $\Delta E$  foram previstos usando o PCEM, SOM, e estão mostrados na tabela 5.4.2.

B <sup>k</sup> q(cm <sup>-1</sup> )	PCEM	SOM β + Valência	SOM β– Valência	SOM $\beta +$	SOM $\beta-$	EXP
$B_0^2$	-1975	-667	-897	-653	-653	-813
$\mathbf{B}_{1}^{2}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{2}$	0	0	0	0	0	0
$B_{0}^{4}$	-716	-927	-1539	-909	-1102	-712
$\mathbf{B}_{1}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{3}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{4}$	385	538	906	528	639	833
${\bf B}^{6}_{\ 0}$	196	839	1658	821	1212	1126
$B_{1}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{3}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{6}$	202	936	1899	918	1363	417
$\mathbf{B}_{5}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{6}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	580	196	263	192	192	192

Tabela 5.4.2: Bkq e  $\Delta E$  (em cm<sup>-1</sup>): previsão (PCEM e SOM) e resultados [39] do cristal YOCI: Eu<sup>3+.</sup>

Analisando os parâmetros obtidos na tabela 5.4.2 e de acordo com a equação 3.5.1 temos que a simetria do sítio é a  $C_{4v}$  que comprova que o Eu<sup>3+</sup> ocupa o sitio do Y.

Os fatores de cargas utilizados na previsão dos  $B_q^k$  são mostrados na tabela 5.4.3.

Tabela 5.4.3: Fatores de carga para o Cristal YOCl.

GdOCl	PCEM	SOM $\beta$ + Valência	SOM β – Valência	$\text{SOM}\ \beta +$	$\text{SOM }\beta-$
0	2	2	2	1,96	1,442
Cl	1	1	1	0,95	0,995

A figura 5.4.2 o espectro de emissão do YOCI:Eu<sup>3+</sup> a temperatura de 77K. [39]



Figura 5.4.2: Espectro de emissão do YOCI:Eu<sup>3+</sup> a 77K [39].

Analisando o espectro de emissão do cristal, temos apenas uma linha na transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , indicando um único sítio do Eu<sup>3+</sup> e se observa que a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  se desdobra em apenas dois níveis, sendo um deste duplamente degenerado (2), e o outro não degenerado (1). Portanto, apenas o B<sup>2</sup><sub>0</sub> contribui para  $\Delta E$ . No entanto, foram mostrados todos os parâmetros previstos, a fim de verificar a simetria do sitio através do potencial do campo cristalino dado na equação 3.5.1.

Analisando a tabela 5.4.2, temos que  $\Delta E$  previsto usando o PCEM é cerca de 302% maior que o experimental. Apesar desse resultado não ser quantitativamente bom, este reproduz o sinal do  $B_{0}^{2}$ , responsável pelo  $\Delta E$ , além de descrever corretamente simetria do sitio.

No caso do SOM  $\beta$ + usando a valência temos que a diferença entre o  $\Delta E$  previsto e experimental é menor que 3%, e no caso do SOM  $\beta$ – usando a valência temos essa diferença é de aproximadamente 27% maior. No entanto, devido às aproximações adotadas no modelo, temos um bom resultado para o SOM  $\beta$ + usando a valência, visto que não foi usada carga maior que a valência dos íons. Tanto para o SOM  $\beta$ +, quanto para o SOM  $\beta$ –, foram encontrados fatores de cargas de modo a se obter o  $\Delta E$ , sendo que para o SOM  $\beta$ + foi utilizado como fator de carga para o oxigênio de 1.96, e para o cloro fator de carga 0.95, e no caso do SOM  $\beta$ – fatores de carga 1.442 e 0.995, respectivamente como pode ser visto na

tabela 5.4.3. Apesar do SOM  $\beta$ + e SOM  $\beta$ - reproduzirem satisfatoriamente o  $\Delta E$ , não usando fatores de cargas que ultrapassassem a valência dos íons. Esse resultado mostra que para esse cristal é mais conveniente utilizar SOM  $\beta$ -, mostrando com isso que a carga de interação está mais próxima do íon central do que dos PV.

Para o caso do MENN foram feitas as mesmas considerações utilizadas nos cristais GdOBr e LaOI, GdOCl, encontrando fatores de cargas baseados no equilíbrio eletrostático e na simetria do sítio luminescente. Foi adotado um fator de carga  $g_1$  para o oxigênio e  $g_2$  para o Cloro, devido ao fato que esses íons são equivalentes entre si e considerando os três casos anteriores. Nesse estudo não foi levado em consideração o cloro visto que pouco contribui para  $\Delta E$ .

Considerando o caso 1 em que a soma g1+g2=3, a figura 5.4.3 mostra o desdobramento em função da carga variando do  $\rho$ .



Figura 5.4.3: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o YOCl, considerando o caso 1.

Observa-se que o  $\Delta E$  foi reproduzido apenas para  $\rho$  entre 0.09 e 0.10. Sendo que para o  $\rho$  igual a 0.09 o fator de carga do oxigênio e do cloro são 0.730 e 0.016, respectivamente. Para  $\rho$  de 0.1 o fator de carga do oxigênio e do cloro são 0.632 e 0.094, respectivamente.

Considerando o caso 2 em que g1+g2=3.7, o desdobramento em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.4.4.



Figura 5.4.4: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o YOCl, considerando o caso 2.

Observa-se que  $\Delta E$  foi reproduzido para  $\rho$  entre 0.08 e 0.10. Sendo que para o  $\rho$  de 0.08 o fator de carga do oxigênio e do cloro são 0.847 e 0.062, respectivamente. Para  $\rho$  de 0.09 o fator de carga do oxigênio e cloro são 0.723 e 0.161, respectivamente. Para  $\rho$  de 0.10 o fator de carga do oxigênio e cloro são 0.618 e 0.365, respectivamente.

Considerando o caso 3 em que g1+g2=4.3 temos o  $\Delta E$  em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.4.5.



Figura 5.4.5: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o YOCl, considerando o caso 3.

Observa-se que  $\Delta E$  foi reproduzido para  $\rho$  entre 0.07 e 0.10. Sendo que para o  $\rho$  de 0.07 o fator de carga do oxigênio e do cloro são 1 e 0.06, respectivamente. Para  $\rho$  de 0.08 o fator de carga do oxigênio e cloro são 0.843 e 0.188, respectivamente. Para  $\rho$  de 0.09 o fator de carga do oxigênio e cloro são 0.716 e 0.287, respectivamente. Para  $\rho$  de 0.10 o fator de carga do oxigênio e cloro são 0.618 e 0.365. A tabela 5.4.4 mostra os resultados obtidos pelo MENN.

1 1									
$B_{q}^{\kappa}(cm^{-1})$	MENN								
	CASO 1	CASO 1	CASO 2	CASO 2	CASO 2	CASO 3	CASO 3	CASO 3	CASO 3
	ρ=0,08	ρ=0,09	ρ=0,08	ρ=0,09	ρ=0,10	ρ=0,07	ρ=0,08	ρ=0,09	ρ=0,10
$B_{0}^{2}$	-654	-654	-654	-654	-654	-654	-654	-654	-654
$\mathbf{B}_{1}^{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_2^2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{0}^{4}$	-1273	-1290	-1241	-1254	-1265	-1215	-1225	-1236	-1247
$B_{1}^{4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_2^4$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_{3}^{4}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_4^4$	781	784	758	758	757	743	741	737	735
$B_{0}^{6}$	1421	1488	1363	1425	1490	1304	1364	1427	1493
$B_{1}^{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_{2}^{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B <sup>6</sup> <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_{4}^{6}$	1704	1768	1627	1682	1738	1558	1609	1660	1715
B <sup>6</sup> <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_{6}^{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	192	192	192	192	192	192	192	192	192

Tabela 5.4.4:  $B_q^k e \Delta E \text{ (em cm}^{-1})$ : previsão (MENN) e resultados [39] do cristal YOCI:  $Eu^{3+.}$ 

A tabela 5.4.5 mostra a posição das transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  bem como suas representações irredutíveis de teoria de grupos e os níveis. Vale ressaltar que o MENN além de reproduzir o  $\Delta E$  também reproduz de forma satisfatória os níveis.

Tabela 5.4.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal YOCI [39].

Transição	Representação Irredutível	Posição	Nível
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$	$A_1 \rightarrow A_1$	17203	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> =0
$^{5}D_{0}\rightarrow^{7}F1$	$A_1 \rightarrow E$	16767	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =246
	$A_1 \rightarrow A_2$	16956	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =438

## 5.5 Cristal LaOCI:Eu<sup>3+</sup>

Esse cristal tem estrutura semelhante a do GdOCl e YOCl, tendo uma pequena variação nas coordenadas R e  $\theta$ . Temos que para este cristal o eixo de maior simetria (figura 5.5.1), é usado para encontrar as coordenadas espaciais dos PV, e o íon oxigênio à direita (O1) é usado como referência para definir o eixo x.



Figura 5.5.1: Estrutura do cristal LaOCl:Eu<sup>3+.</sup>

Na figura 5.5.1 todos os íons oxigênio são equivalentes entre si, sendo suas coordenadas R e  $\theta$  as mesmas. No caso dos íons de cloro, temos quatro íons equivalentes, diferenciando do que está na posição do centroide, como pode ser visto na tabela 5.5.1. Analisando as operações de simetria para o sítio do Eu<sup>3+</sup> no cristal, do ponto de vista eletrostático e de semelhança química dos seus PV, é observado que o mesmo tem uma alta simetria, o que vai ser verificado posteriormente.

Tabela 5.5.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal LaOCl.

LaOCl	R	θ	φ
Clz	3,137	$0^{\circ}$	0°
Cl	3,176	66,16°	45°
Cl	3,176	66,16°	135°
Cl	3,176	66,16°	225°
Cl	3,176	66,16°	315°
0	2,390	120,74°	$0^{\circ}$
0	2,390	120,74°	90°
0	2,390	120,74°	$180^{\circ}$
0	2,390	120,74°	270°

Os  $B_q^k$  e os  $\Delta E$  foram previstos usando o PCEM, SOM, e estão mostrados na tabela 5.5.2.

B <sup>k</sup> <sub>q</sub> (cm⁻¹)	PCEM	SOM β + Valência	SOM β– Valência	SOM $\beta +$	SOM $\beta-$	EXP
$B_0^2$	-1871	-644	-871	-987	-987	-1281
$\mathbf{B}_{1}^{2}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{2}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{0}^{4}$	-543	-703	-1168	-1077	-1334	-467
$\mathbf{B}_{1}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{3}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{4}$	321	444	747	681	877	1036
$B_{0}^{6}$	146	626	1238	959	1344	582
$B_{1}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_{2}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_{3}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{6}$	142	661	1341	1014	1520	417
$B_{5}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_{6}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	549	189	255	290	290	290

Tabela 5.5.2: Bkq e  $\Delta E(em cm^{-1})$ : previsão (PCEM e SOM) e resultados [39] do cristal LaOCl:Eu<sup>3+.</sup>

Analisando os parâmetros obtidos na tabela 5.5.2 e de acordo com a equação 3.5.1 temos que a simetria do sítio é a  $C_{4v}$  que comprova que o  $Eu^{3+}$  ocupa o sitio do La.Os fatores de cargas utilizados na obtenção dos  $B^k_{q}$  previstos são mostrados na tabela 5.5.3.

LaOCl	PCEM	SOM β + Valência	SOM β– Valência	SOM $\beta+$	SOM $\beta-$
0	2	2	2	3,064	1,244
Cl	1	1	1	1,52	0,1

Tabela 5.5.3: Fatores de carga para o Cristal LaOCl.

A figura 5.5.2 mostra o espectro de emissão do LaOCl:Eu<sup>3+</sup> a temperatura de 77K[39].



Figura 5.5.2: Espectro de emissão para o LaOCI:Eu<sup>3+</sup> a 77K [39].

Analisando o espectro de emissão, temos apenas uma linha na transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , indicando um único sítio do Eu<sup>3+</sup> e se observa que a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  se desdobra em apenas dois níveis, sendo um deste duplamente degenerado (2), e o outro não degenerado (1). Portanto, apenas o B<sup>2</sup><sub>0</sub> contribui para  $\Delta E$ . No entanto, foram mostrados todos os parâmetros previstos, a fim de verificar a simetria do sitio através do potencial do campo cristalino dado na equação 3.5.1.

Analisando a tabela 5.5.2, temos que  $\Delta E$  previsto usando o PCEM é cerca de 90% maior que o experimental. Apesar deste resultado não ser quantitativamente bom, este reproduz o sinal do  $B_{0}^{2}$ , responsável pelo  $\Delta E$ , além de descrever corretamente simetria do sitio.

No caso do SOM  $\beta$ + usando a valência temos que a diferença entre o  $\Delta E$  previsto e experimental é cerca de 35% menor , e no caso do SOM  $\beta$ – usando a valência temos essa diferença é de aproximadamente 12% menor. No entanto, devido às aproximações adotadas no modelo, temos um bom resultado para o SOM  $\beta$ – usando a valência. Tanto para o SOM  $\beta$ +, quanto para o SOM  $\beta$ – foram encontrados fatores de cargas de modo a se obter o  $\Delta E$ , sendo que para o SOM  $\beta$ + foi utilizado como fator de carga 3.064 para o oxigênio e 1,52 para o cloro, e no caso do SOM  $\beta$ – fatores de carga 2.244 e 0.1, respectivamente como pode ser visto na tabela 5.5.3. No caso do  $\beta$ – apesar de ter usado carga maior que a valência, este é um

bom resultado, pois devido às aproximações no modelo foi usado um valor de apenas 10% maior que sua valência. Esse resultado mostra que para esse cristal é mais conveniente utilizar SOM  $\beta$ –, mostrando com isso que a carga de interação está mais próxima do íon central do que dos PV.

Para o caso do MENN foram feitas as mesmas considerações utilizadas nos cristais estudados anteriormente, encontrando fatores de cargas baseados no equilíbrio eletrostático e na simetria do sítio luminescente. Foi adotado um fator de carga  $g_1$  para o oxigênio e  $g_2$  para o cloro, devido ao fato que esses íons são equivalentes entre si e considerando os três casos anteriores. Nesse estudo não foi levado em consideração o cloro visto que pouco contribui para  $\Delta E$ .

Considerando o caso 1 em que a soma g1+g2=3, a figura 5.5.3 mostra o desdobramento em função da carga variando do  $\rho$ .



Figura 5.5.3: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o LaOCl, considerando o caso 1.

Observa-se que para este caso o  $\Delta E$  não foi reproduzido, sendo que o maior valor obtido foi de 228cm<sup>-1</sup>, uma diferença de aproximadamente 21% do valor experimental.

Considerando o caso 2 em que g1+g2=3.7, o desdobramento em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.5.4.



Figura 5.5.4: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o LaOCl, considerando o caso 2.

Para este caso o  $\Delta E$  não foi reproduzido, porém obteve-se um valor de 281cm<sup>-1</sup>, uma diferença de aproximadamente 3% do valor experimental.

Considerando o caso 3 em que g1+g2=4.3 temos o  $\Delta E$  em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.5.4.



Figura 5.5.4: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o LaOCl, considerando o caso 3.

Observa-se que  $\Delta E$  foi reproduzido para  $\rho$  de 0.1, sendo o fator de carga do oxigênio e do cloro são 0.955 e 0.096, respectivamente. A tabela 5.5.4 mostra os resultados obtidos pelo MENN.

B <sup>k</sup> <sub>q</sub> (cm <sup>-1</sup> )	MENN CASO 3 ρ=0,10	EXP
$B_0^2$	-987	-1281
$\mathbf{B}_{1}^{2}$	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{2}$	0	0
$\mathbf{B}^4_{\ 0}$	-1486	-467
$\mathbf{B}_{1}^{4}$	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{4}$	0	0
$B_{3}^{4}$	0	0
$\mathbf{B}^4_{4}$	975	1036
$\mathbf{B}_{0}^{6}$	1675	582
$\mathbf{B}_{1}^{6}$	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{6}$	0	0
$B_{3}^{6}$	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{6}$	1889	417
$B_{5}^{6}$	0	0
$\mathbf{B}_{6}^{6}$	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	290	290

Tabela 5.5.4: Bkq e  $\Delta E$  (em cm<sup>-1</sup>): previsão (MENN) e resultados [39] do cristal LaOCl:Eu<sup>3+.</sup>

A tabela 5.5.5 mostra a posição das transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  bem como suas representações irredutíveis de teoria de grupos e os níveis. Vale ressaltar que o MENN além de reproduzir o  $\Delta E$  também reproduz de forma satisfatória os níveis.

Tabela 5.5.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal LaOCI [39].

Transição	Representação Irredutível	Posição	Nível
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$	$A_1 \rightarrow A_1$	17276	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> =0
${}^{5}D_{0}\rightarrow {}^{7}F1$	$A_1 \rightarrow E$	16796	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =189
	$A_1 \rightarrow A_2$	17088	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =479

## 5.6 Cristal LaOBr:Eu<sup>3+</sup>

Esse cristal apresenta características semelhantes do cristal GdOCl e YOCl e LaOCl, tendo uma pequena distorção no ângulo  $\theta$  e uma diferença de aproximadamente 15% na distância Eu<sup>3+</sup>-PV. Temos que para este cristal o eixo de maior simetria (figura 5.6.1), é usado para encontrar as coordenadas espaciais dos PV, e o íon oxigênio à direita (O1) é usado como referência para definir o eixo x.



Figura 5.6.1: Estrutura do cristal LaOBr:Eu<sup>3+</sup>.

Na figura 5.6.1 todos os íons oxigênio são equivalentes entre si, sendo suas coordenadas R e  $\theta$  as mesmas. No caso dos íons de bromo, temos quatro íons equivalentes, diferenciando do que está na posição do centroide, como pode ser visto na tabela 5.6.1. Analisando as operações de simetria para o sítio do Eu<sup>3+</sup> no cristal, do ponto de vista eletrostático e de semelhança química dos seus PV, é observado que o mesmo tem uma alta simetria, o que vai ser verificado posteriormente.

LaOBr	R	θ	φ
Brz	3,466	$0^{\circ}$	0°
Br	3,283	63,22°	45°
Br	3,283	63,22°	135°
Br	3,283	63,22°	225°
Br	3,283	63,22°	315°
0	2,398	120,21°	0°
0	2,398	120,21°	90°
0	2,398	120,21°	180°
0	2,398	120,21°	270°

Tabela 5.6.1: Coordenadas esféricas dos PV do cristal LaOBr.

Os  $B_q^k$  e os  $\Delta E$  foram previstos usando o PCEM, SOM, e estão mostrados na tabela 5.6.2.

Tabela 5.6.2: Bkq e  $\Delta E$  (em cm-1): previsão (PCEM e SOM) e resultados [38] do cristal LaOBr:Eu<sup>3+.</sup>

B <sup>k</sup> q (cm <sup>-1</sup> )	PCEM	SOM β + Valência	SOM β– Valência	SOM $\beta +$	SOM β-	EXP
$B_0^2$	-2021	-726	-979	-1177	-1177	-1499
$\mathbf{B}_{1}^{2}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{2}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{0}^{4}$	-547	-686	-1131	-1114	-1360	-519
$\mathbf{B}_{1}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{3}^{4}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{4}$	336	456	763	748	924	1071
$B_{0}^{6}$	140	609	1212	984	1454	814
$B_{1}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_{3}^{6}$	0	0	0	0	0	0
${\bf B}^{6}_{4}$	134	628	1275	1025	1538	144
$B_{5}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$B_{6}^{6}$	0	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	593	213	287	346	346	346

Analisando os parâmetros obtidos na tabela 5.6.2 e de acordo com a equação 3.5.1 temos que a simetria do sítio é a  $C_{4v}$  que comprova que o Eu<sup>3+</sup> ocupa o sitio do Br.

Os fatores de cargas utilizados na previsão dos  $B_q^k$  são mostrados na tabela 5.6.3.

LaOBr	PCEM	SOM $\beta$ +	SOM $\beta-$	SOM $\beta$ +	SOM $\beta-$
		Valência	Valência		
0	2	2	2	3,251	2,408
Br	1	1	1	1,32	1,01

Tabela 5.6.3: Fatores de carga para o Cristal LaOBr.

A figura 5.6.2 mostra o espectro de emissão do LaOBr:Eu<sup>3+</sup> a temperatura de 77K [38].



Figura 5.6.2: Espectro de emissão para o LaOBr:Eu<sup>3+</sup> a 77K [38].

Analisando o espectro de emissão, temos apenas uma linha na transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , indicando um único sitio do Eu<sup>3+</sup> e se observa que a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  se desdobra em apenas dois níveis, sendo um deste duplamente degenerado (2), e o outro não degenerado (1). Portanto, apenas o B<sup>2</sup><sub>0</sub> contribui para  $\Delta E$ . No entanto, foram mostrados todos os parâmetros previstos, a fim de verificar a simetria do sitio através do potencial do campo cristalino dado na equação 3.5.1.

Analisando a tabela 5.6.2, temos que  $\Delta E$  previsto usando o PCEM é cerca de 71% maior que o experimental. Apesar desse resultado não ser quantitativamente bom, este reproduz o sinal do  $B_{0}^{2}$ , responsável pelo  $\Delta E$ , além de descrever corretamente simetria do sitio.

No caso do SOM  $\beta$ + usando a valência temos que a diferença entre o  $\Delta E$  previsto e experimental é cerca de 38% menor , e no caso do SOM  $\beta$ - usando a valência temos essa diferença é de aproximadamente 17% menor. No entanto, devido às aproximações adotadas

no modelo, temos um bom resultado para o SOM $\beta$ – usando a valência. Tanto para o SOM  $\beta$ +, quanto para o SOM  $\beta$ – foram encontrados fatores de cargas de modo a se obter o  $\Delta E_{\beta}$  sendo que para o SOM  $\beta$ +foi utilizado como fator de carga para o oxigênio de 3.251, e para o bromo fator de carga 1.32, e no caso do SOM  $\beta$ – fatores 2.408 e 1.01, respectivamente como pode ser visto na tabela 5.6.3. Observa-se que para o SOM  $\beta$ + foi usada uma carga que não representa a realidade física. No caso do SOM  $\beta$ – apesar de ter usado carga maior que a valência, este é um bom resultado, pois devido às aproximações no modelo foi usado um valor de apenas 20% maior que sua valência. Esse resultado mostra que para esse cristal é mais conveniente utilizar  $\beta$ –, mostrando com isso que a carga de interação está mais próxima do íon central do que dos PV.

Para o caso do MENN foram feitas as mesmas considerações utilizadas nos cristais estudados anteriormente, encontrando fatores de cargas baseados no equilíbrio eletrostático e na simetria do sítio luminescente. Foi adotado um fator de carga  $g_1$  para o oxigênio e  $g_2$  para o bromo, devido ao fato que esses íons são equivalentes entre si e considerando os três casos anteriores. Nesse estudo não foi levado em consideração o bromo visto que pouco contribui para  $\Delta E$ .

Considerando o caso 1 em que a soma g1+g2=3, a figura 5.6.3 mostra o desdobramento em função da carga variando do  $\rho$ .



Figura 5.6.3: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o LaOBr, considerando o caso 1.

Observa-se que para este caso o  $\Delta E$  não foi reproduzido, sendo que o maior valor obtido foi de 251cm<sup>-1</sup>, uma diferença de aproximadamente 28% do valor experimental.

Considerando o caso 2 em que g1+g2=3.7, o desdobramento em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.6.4.



Figura 5.6.4: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o LaOBr, considerando o caso 2.

Observa-se que também neste caso o  $\Delta E$  não foi reproduzido, sendo que o maior valor obtido foi de 310 cm<sup>-1</sup>, uma diferença de aproximadamente 10% do valor experimental. Apesar desse caso não reproduzir o  $\Delta E$ , vemos que houve uma melhora significativa no resultado. Considerando o terceiro e último caso em que g1+g2=4.3 temos o  $\Delta E$  em função da carga do oxigênio variando o  $\rho$  é mostrado na figura 5.6.5.



Figura 5.6.5: Relação entre o  $\Delta E$  e a carga do oxigênio para o LaOBr, considerando o caso 1.
Para esse cristal em nenhum dos casos o  $\Delta E$  foi reproduzido, sendo que o maior valor previsto foi de 335 cm<sup>-1</sup>, uma pequena diferença de aproximadamente 3% do valor experimental. Devido à semelhança entre este cristal e os cristais GdOCl, YOCl e LaOCl, em termos de coordenadas espaciais, até o presente momento não identificamos a causa das discrepâncias nas previsões, um ponto a ser analisado. Apesar do fato de que em nenhum dos três casos ter sido possível reproduzir o  $\Delta E$ , a tabela 5.6.4 mostra os resultados obtidos pelo MENN, para os casos 2 e 3. Os fatores de carga do oxigênio foram 0.925 e 1, respectivamente, devido ao fato desse íon contribuir mais do que o bromo.

	MENN	MENN	MENN	MENN	EXP
$B_q^k(cm^{-1})$	CASO 2	CASO 2	CASO 3	CASO 3	
	ρ=0.09	ρ=0.10	ρ=0.09	ρ=0.10	
$\mathbf{B}_{0}^{2}$	-919	-1055	-994	-1142	-1492
$\mathbf{B}_{1}^{2}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{2}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{0}^{4}$	-1162	-1364	-1257	-1476	-620
$\mathbf{B}_{1}^{4}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{4}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{3}^{4}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{4}^{4}$	815	957	878	1031	1038
$\mathbf{B}_{0}^{6}$	1336	1603	1447	1737	932
$B_{1}^{6}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{2}^{6}$	0	0	0	0	0
$B_{3}^{6}$	0	0	0	0	0
$B_{4}^{6}$	1452	1743	1568	1882	128
$\mathbf{B}_{5}^{6}$	0	0	0	0	0
$\mathbf{B}_{6}^{6}$	0	0	0	0	0
$\Delta E (cm^{-1})$	270	310	292	335	338

Tabela 5.6.4: Bkq e  $\Delta E$  (em cm<sup>-1</sup>): previsão (MENN) e resultados [38] do cristal LaOBr:Eu<sup>3+.</sup>

A tabela 5.6.5 mostra a posição das transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  bem como suas representações irredutíveis de teoria de grupos e os níveis. Vale ressaltar que para este caso a posição dos níveis não foi reproduzida devido ao fato que não foi possível obter o  $\Delta E$  para este caso.

Tabela 5.6.5: Representação irredutível, transições e níveis para o cristal LaOBr [38].

Transição	Representação Irredutível	Posição	Nível
${}^{5}D_{0}\rightarrow {}^{7}F_{0}$	$A_1 \rightarrow A_1$	17300	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> =0
$^{5}D_{0}\rightarrow$ $^{7}F1$	$A_1 \rightarrow E$	16793	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =162
	$A_1 \rightarrow A_2$	17140	<sup>7</sup> F <sub>1</sub> =508

A tabela 5.6.6 mostra os fatores de carga utilizados nas previsões obtidas pelo MENN. Vemos que os fatores de carga dos halogênios decrescem com a distância e ao longo da série. Nota-se que à medida que ρ aumenta o fator de carga do oxigênio diminui e o dos halogênios aumenta. Para o caso do LaOI e do LaOBr vemos que o desdobramento não foi reproduzido, sendo que para este o maior resultado previsto teve uma diferença de aproximadamente 10%, e para aquele uma diferença de 12%. Isso pode estar ocorrendo pelo fato de nessas previsões ter sido adotada a mesma descrição do recobrimento para espécies químicas diferentes.

GdOBr	ρ	0	Br
Caso 2	0,09	0,872	0,053
	0,10	0,744	0,181
Caso 3	0,09	0,852	0,223
	0,10	0,724	0,351
LaOI		0	Ι
Caso 2	0,09	0,925	0
	0,10	0,925	0
Caso 3	0,09	1	0,075
	0,10	1	0,075
GdOC1		0	Cl
Caso 1	0,08	0,651	0,079
	0,09	0,555	0,156
Caso 2	O,07	0,766	0,127
	0,08	0,642	0,226
	0,09	0,546	0,303
YOCI			
Caso 1	0,09	0,730	0,016
	0,10	0,632	0,094
Caso 2	0,08	0,847	0,062
	0,09	0,723	0,161
	0,10	0,618	0,365
LaOCl			
Caso 3	0,10	0,955	0,096
LaOBr		0	Br
Caso 2	0,09	0,925	0
	0,10	0,925	0
Caso 3	0,09	1	0,075
	0,10	1	0,075

Tabela 5.6.6: Fatores de cargas para os cristais estudados.

È importante ressaltar que em todos os casos, no qual a carga do halogênio foi nula, é devido ao fato que estes elementos pouco contribuem para o  $\Delta E$  logo respeitando os três casos estudados, estas são nulas.

## Capítulo VI

**Conclusões e perspectivas** 

#### 6.1 Conclusões

Neste trabalho foi estudada uma série de oxihaletos MOHa:Eu<sup>3+</sup> (M=Y, La, Gd; Ha=Cl, Br, I) com o intuito de estudar a carga de interação, através do comportamento do nível <sup>7</sup>F<sub>1</sub>. Foram calculados os  $B^{k}_{q}$  e com estes foram previstos os  $\Delta E$  de acordo com o PCEM, o SOM e o MENN. As previsões do PCEM foram notadamente maiores (três a quatro vezes) do que a experiência. Isto é de se esperar, uma vez que este é um modelo reconhecidamente qualitativo.

Para o SOM, foram realizadas previsões com fatores de carga igual a valência dos PV, como também com fatores fenomenológicos (que reproduziram o  $\Delta E$ ). Para a maioria dos cristais foram usados fatores de carga plausíveis para o íon O<sup>2-</sup>, por serem menores que a valência. No entanto para o LaOI e LaOBr foram utilizados fatores de carga 2,632 e 2,408, respectivamente. Devido à contribuição da parcela covalente na ligação Eu-PV introduzida pelo SOM, foi responsável por melhorias nas previsões do  $\Delta E$ . Em todos os casos estudados observa-se que é mais conveniente utilizar o  $\beta$ -, indicando que a carga de interação está mais próxima do Eu<sup>3+</sup>.

No caso do MENN, foram considerados três casos particulares, cujas cargas do íon central foram 3, 3,7 e 4,3. Foram encontrados valores exatos de fatores de carga de modo a reproduzir o  $\Delta E$ , para diferentes recobrimentos ( $\rho$ ). Observamos que à medida que  $\rho$  aumenta o fator de carga do íon O<sup>2-</sup> diminui e do halogênio aumenta. Para os cristais LaOI e LaOBr, não foi possível obter o valor do  $\Delta E$  no intervalo de variação de carga e de recobrimento utilizados. Isto suscita a ideia que devemos mudar a descrição do recobrimento para espécies químicas diferentes. O MENN além de reproduzir os  $\Delta E$  para a maioria dos cristais também reproduz de forma satisfatória a posição dos níveis.

#### **6.2** Perspectivas

- Estudar o comportamento de cristais oxihaletos dopados com outros íons Ln<sup>3+</sup>.

 Verificar o fato de não ser possível obter através do MENN o ∆E dos cristais LaOI e LaOBr, uma vez que apresentam estruturas semelhantes aos outros cristais.

- Verificar a aplicabilidade do SOM e do MENN a outros cristais dopados com Ln<sup>3+</sup>.

# Capítulo VII Referências bibliográficas

### 7.1 Referências

[1] KAMINSKII, A. A. New optical phenomena in laser insulating crystal hosts with third-order nonlinear susceptibilities. Physics State Solid. (1995) 619-628.

[2] MALTA, O. L. ; FIDANVEC, E. A. ; BLAISE, M. L.; TANG, A. M. ; TAIBI, M. The Crystal field strength parameter and the maximum splitting of the  $^{7}F_{1}$  manifold of the Eu<sup>3+</sup> ion in oxides. Journal of Alloys and Compounds. (1995) 41-44.

[3] J. YANG, S. ; DAI,Y. ; ZHOU, L. ; WEN, L. H.U. Z. JIANG, Journal Applied Physics. (2003) 977.

[4] MALTA, O. L; SANTOS, M. A. C. dos; THOMPSON, L. C; ITO, N. K. Intensity Parameters of 4f-4f Transitions in The Eu( dipivaloylmethanate)3 1,10-phenanthroline Complex. Journal of Luminescence. (1996) 77-84.

[5] PORCHER, P; SANTOS, .M. A. C. dos; MALTA, O. L. Relationship Between Phenomenological Crystal Field Parameters and the Crystal Structure: The Simple Overlap Model. Physics Chemical Chemical Physics. (1999) 397-405.

[6] SANTOS, M. A. C. dos; VALERIO, M. E. G; JACKSON, R. A; LIMA, de J.F. **Predicting the Spectroscopic Behaviour of Eu<sup>3+</sup> in BaLiF<sub>3</sub>via Defect Modelling and Crystal Field Parameter Calculations**. Chemical Physics Letters. (2003) 90-94.

[7] BELTRÃO, M. A; SANTOS, M. L; MESQUITA, M.E; BARRETO, L.S; JUNIOR, N. B.
C; FREIRE, R. O; SANTOS, M. A. C. dos. Spectroscopic Properties of the Eu(fod)<sub>3</sub>Phen-NO Incorporated Carboxylare Glass. Journal of Luminescence. (2006) 132-138.

[8] MARTINS, T. S; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. Química Nova. (2005) 111-117.

[9] SOUZA, A. S. Cristais Fluoretos Contendo Íons Lantanídeos: Estudo dos Parâmetros de Campo Cristalino e dos Níveis de Energia. Dissertação de Mestrado do

Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. (2008).

[10] RAMBABU, U; MATHUR, A; BUDDHUDU, S. Fluorescence Spectra of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> Doped Lanthanide Oxychloride Powder Phosphors. Materials Chemistry and Physics. (1999) 156-162.

[11] YUANBIN, C; SHENXIN, L;HONGNIAN, L; XUYI, Z; LIZHONG, W. Effect of pressure on the electron state of Eu<sup>3+</sup> in GdOBr. Journal of Alloys and Compounds. (1997) 1-8.

[12] BINNEMANS, K; GORLLER-WALRAND, C. J. Handbook on the physics and chemistry of Rare earths. (1996) 123-283.

[13] MALTA, O. L. A simple Overlap Model in Lanthanide Crystal-Field Theory. Chemical Physics Letters. (1982) 27-29.

[14] JESUS, R. F de. Aplicação de Modelos de Campo Cristalino a Materiais Micro porosos Contendo Íons Európio. Dissertação de mestrado do programa de pós-graduação em física da Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. (2011).

[15] SANTOS, M. A. C. dos. Electrostatic Equilibrium and Charge Factors in Lanthanides Complexes. Chemical Physics Letters. (2008) 339-342.

[16] MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the YOCI: Eu3+ system. A Simple Overlap Model. Chemical Physics Letters. (1982) 353-355.

[17] FREIRE, R. O; MESQUITA, M. E; SANTOS, M. A. C dos; JUNIOR, N. B. C. Sparkle Model and Photophysical Studies of Europium BiqO<sub>2</sub>-Cryptate. Chemical Physics Letters. (2007) 488-491. [18] BEZERRA, M. F. O; SANTOS, C. A. M. dos, MONTEIL, A., CHAUSSEDENT, S. Theoretical Investigation of the  ${}^{7}F_{1}$  Level Splitting in a Series os Eu $^{3+}$  Doped Oxides Matrixes. Optical Materials. (2008) 1013-1016.

[19] SANTOS, M. A. C dos. Electrostatic Equilibrium and Charge Factors in Lanthanide Complexes. Chemical Physics Letters. (2008) 339-342.

[20] WYBOUNER, B.G. **Spectroscopy Properties of Rare Earths**. New York: Wiley-Interscience. (1965).

[21] MALTA, O. L. Intensities of 4f-4f Transitions in Glass Materials. Química Nova.(2003) 889-895.

[22] SOLE, J. G., BAUSA, E.L., JAQUE, D. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids.Wiley. (2005).

[23] JONES, C. J. A Química dos Elementos dos Blocos d e f. Instituto de Química. (2002).

[24] ANTIC-FIDANVEC, E. Simple way to best validity of 2S+1LJ barycenters of rare Earth ions (e.g. 4f2, 4f3 and 4f6 configurations). Journal of Alloys and Compounds. (2000) 2-10.

[25] MALTA, O. L; ANTIC-FIDANVEC, E; LEMAITRE-BLAISE, M; MILICIC-TANG, A; TAIBI, M. The Crystal field strength parameter and the maximum splitting of the  $^{7}F_{1}$  manifold of the Eu3+ ion in oxides. Journal of Alloys and Compounds. (1995) 41-44.

[26] SANTANA, P. J. S. Estudo Teórico de Óxidos Binários Dopados com Európio.
Monografia de bacharelado em física da Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.
(2011).

[27] TANNER, P.A. Lanthanide Luminescence in Solids. (2010)

[28] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earths Ions. Physical Review. (1962) 750-761.

[29] OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earths Ions. The Journal of Chemical Physics. (1962) 511-519.

[30] MALTA, O. L; FAUCHER, M; CARO, P. Transições 4f ↔ 4f Hipersensitivas a Mudanças no Meio. Revista Brasileira de Física. (1981).

[31] AUZEL, F., Mater. Res. Bull. (1979) 223.

[32] AUZEL, F. The Rare-Earths in Modern Science and Technology. J. J.Rhyne and H.B. Silber. (1980) 619.

[33] AUZEL, F; MALTA O. L. A Scalar Crystal Field Strenght Parameter for Rare-Earth Ions: Meaning and Usefulness. Jornal de Physique. (1983) 201-206.

[34] MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the YOCI: Eu3+ system. A Simple Overlap Model. Chemical Physics Letters. (1982) 353-355.

[35] AXE, D.J; BURNS, G. Influence of Covalency upon Rare-Earth Ligand Field Splittings. Physical Review. (1966) 331-340.

[36] JORGENSEN, C. K. Modern Aspects of Ligand Field Theory. (North-Holland, Amsterdam. (197 1) 151.

[37] BATISTA, H. J; LONGO, R. L. Improved Point-Charge Model Within the INDO/S-CI
 Method for Describing the Ligand Excited States of Lanthanide Coordination
 Compounds. International Journal of Quantum Chemistry. (2002) 924–932.

[38] HOLSA, J; PORCHER, P. Crystal field effects in REOBr:Eu<sup>3+</sup>. Jornal Chemical Physics. (1982).

[39] HOLSA, J; PORCHER, P. Free Ion and Crystal Field Parameters for REOCL:Eu<sup>3+</sup>. Journal Chemical Physics. (1981).