

MARCO AURÉLIO CEBIM

**Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador
 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$**

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho,” como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos
Co-orientador: Prof. Dr. Jean-Jacques De Groot

Araraquara
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

C387s Cebim, Marco Aurélio
Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador
 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ / Marco Aurélio Cebim.- Araraquara : [s.n], 2008
265 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marian Rosaly Davolos
Co-orientador: Jean-Jacques De Groot

1. Físico-química. 2. Cintiladores. 3. Luminescência. 4. Terras raras.
I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

MARCO AURÉLIO CEBIM

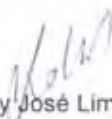
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 12 de dezembro de 2008.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Marian Rosaly Davolos (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru



Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas
Centro de Ciências Exatas e da Natureza – UFPE, Recife



Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto

DADOS CURRICULARES

MARCO AURÉLIO CEBIM

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nascimento: 14/05/1980 – 28 anos

1.2 Nacionalidade: brasileira

1.3 Naturalidade: Piracicaba

1.4 Estado Civil: Solteiro

1.5 Filiação

1.5.1 Pai: José Cebim

1.5.2 Mãe: Marta Zanatta Cebim

1.6 Profissão: Químico

1.7 Documento de identidade: 32.281.589-7

1.8 Cadastro de Pessoa Física: 223.139.488-08

1.9 Endereço Pessoal: Avenida Sebastião Aparecido Lopes, 177 Ap. 401 Bloco 2, Condomínio Bahamas, Bairro Santana – Araraquara/SP. CEP 14801-435.

1.10 Endereço Profissional: Laboratório de Materiais Luminescentes (LML), Departamento de Química Geral e Inorgânica (DQGI), Instituto de Química de Araraquara – UNESP, Rua Professor Francisco Degni, s/n Bairro Quitandinha – Araraquara/SP.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Graduação

Curso de Bacharelado em Química, concluído em Janeiro de 2002 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP

Curso de Bacharelado em Física, Mar/2004-, Instituto de Física da USP, São Carlos.

2.2 Pós graduação

Curso de pós-graduação em Química no Instituto de Química de Araraquara – UNESP – nível Mestrado, concluído em Fevereiro de 2004;

Curso de pós-graduação em Química no Instituto de Química de Araraquara – UNESP – nível Doutorado, concluído em Dezembro de 2008.

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

CEBIM, M. A., DE GROOTE, J. J. “Estudo da série isoeletrônica do átomo de hélio pelo método hiperesférico.” **Eclética Química**, Araraquara, v.27, p.67 - 80, Jan, 2002.

CEBIM, M. A.; DE GROOTE, J. J. “Bounds states of the barium atom by the hyperspherical approach.” **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 121, n. 22, p.

11129-11135, Dec, 2004.

CEBIM, M. A.; DE GROOTE, J. J. “Multipolar polarizabilities of the sodium atom by a variationally stable procedure.” **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 123, n. 2, p. 24351-24357, Jun, 2005.

DA SILVA, A. A.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. “Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ phosphor.” **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 128, n. 7, p. 1165–1169, Ago, 2008

OLIVEIRA, H. H. de S., CEBIM, M. A, DA SILVA, A. A, DAVOLOS, M. R. “Structural and optical properties of $GdAlO_3:RE^{3+}$ (RE = Eu or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphor.” **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam. Aceito para publicação, 2008.

CEBIM, M. A.; DA SILVA, A. A.; DAVOLOS, M. R. Spectroscopy properties and energy level location of $Gd_2O_2S:Pr^{3+}, Ce^{3+}$. **Physica. Status Solidi A**, Weinheim. Aceito para publicação, 2008.

CEBIM, M. A.; DE GROOTE, J. J., MASILI, M. High-precision calculation of multipolar dynamic polarizabilities and two- and three-body dispersion coefficients of atomic hydrogen. **Journal of Computational Physics**, Amsterdam. Aceito para publicação, 2008.

CEBIM, M. A.; DE GROOTE, J. J. Polarizabilities and core polarizabilities of the Ba^+ ion. **Journal of Chemical Physics**, Melville, No prelo, 2008.

4. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NA FORMA DE PAINÉIS

CEBIM, M. A.; DA SILVA, A. A.; OLIVEIRA, H. H. de S.; DAVOLOS, M. R. “A comparative study of the spectroscopic properties of Pr^{3+} -doped $GdAlO_3$ and Gd_2O_2S nanopowders dispersed in PMMA films.” In: 7th Brazilian MRS Meeting (SBPMat), 2008. Guarujá, SP.

CEBIM, M. A.; DA SILVA, A. A.; DAVOLOS, M. R. "Optical and structural properties of nanosized $Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+}$." In: 25th Rare Earth Research Conference (RERC08), 2008. The University of Alabama, Tuscaloosa, AL, USA.

OLIVEIRA, H. H. DE S.; CEBIM, M. A.; DA SILVA, A. A.; DAVOLOS, M. R. "Structural and optical properties of $GdAlO_3:RE^{3+}$ (RE = Eu or Tb) perovskite scintillators." In: 25th Rare Earth Research Conference (RERC08), 2008. The University of Alabama, Tuscaloosa, AL, USA.

CEBIM, M. A.; SILVA A. A.; DAVOLOS, M. R. "Spectroscopy properties and energy level location of $Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+}$." In: Third International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA08), 2008. Edmonton, Alberta, Canada.

PASQUALOTTO, S.; BIZARI, M.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A.; FLOR, J. "Preparação de protetores solares utilizando filtro orgânico-inorgânico associados (Eusolex 9020 - ZnO)." In: 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008. Águas de Lindóia, SP.

OLIVEIRA, H. H. DE S.; DA SILVA, A. A.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. "Síntese e caracterização de $GdAlO_3$ visando aplicações como materiais cintiladores." In: 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008. Águas de Lindóia, SP.

CEBIM, M. A.; DA SILVA, A. A.; OLIVEIRA, H. H. de S.; DAVOLOS, M. R. "Spectroscopy properties of Ce^{3+} and Pr^{3+} in Gd_2O_2S scintillators." In: 6th Brazilian MRS Meeting, 2007. Natal, RN.

PASQUALOTTO, S.; CEBIM, M. A.; FLOR, J.; DAVOLOS, M. R. "Associação dos filtros solares inorgânico-orgânico: ZnO - 4-isopropildibenzoilmetano." In: 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007. Águas de Lindóia, SP.

DA CRUZ, F. M. D. L.; DA SILVA, A. A.; CEBIM, M. A.; FLOR, J.; DAVOLOS, M. R. "Síntese de partículas esféricas monodispersas de sílica contendo ácido p-Amino

benzóico.” In: 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007. Águas de Lindóia, SP.

SILVA, A. A.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. “Optical and structural properties of (Gd,La)₂O₂S:Tb³⁺,Ce³⁺.” In: 13th Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC), 2006. Fortaleza, CE.

CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.; SILVA, A. A.; COSTA, P. R. “Caracterização espectroscópica do cintilador Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺.” In: 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006. Águas de Lindóia, SP.

PASQUALOTTO, S., CEBIM, M. A., FERRARI, J. L., , DAVOLOS, M. R. “Efeito do ultra-som e de diferentes porcentagens de edta no tamanho de partículas de Gd₂O₃.” In: 29^a Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química, 2006. Águas de Lindóia, SP.

COSTA, M. G. S.; CEBIM, M. A.; FERRARI, J. L.; LONGO, E.; SANTOS, C. O. P., , “Estudo da fotoluminescência do SrTiO₃ dopado com Sm³⁺.” In: 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006. Águas de Lindóia, SP.

PASQUALOTTO, S.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; FERRARI, J. L. “Luminescência de Gd₂O₃:Nd³⁺ contendo ou não prata”. In: 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006. Águas de Lindóia, SP.

CEBIM, M. A., SILVA, A. A., DAVOLOS, M. R. “Mecanismos de excitação, relaxação cruzada e sintonização da emissão do material Gd₂O₂S:Tb³⁺.” In: 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006. Águas de Lindóia, SP.

CEBIM, M. A., DE GROOTE, J. J. “Polarizabilidades dinâmicas multipolares do átomo de sódio por um método variacional-perturbativo de segunda-ordem.” In: 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006. Águas de Lindóia, SP.

CEBIM, M. A., DE GROOTE, J. J. “Estados ligados do átomo de bário pelo método hiperesférico.” In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química/27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004. Salvador, BA.

CEBIM, M. A., DE GROOTE, J. J. “Polarizabilidades multipolares dinâmicas do átomo de sódio.” In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química/27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004. Salvador, BA.

5. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NA FORMA ORAL

CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.; SILVA, A. A.; COSTA, P. R. “Caracterização espectroscópica do cintilador $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$.” In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006. Águas de Lindóia, SP.

CEBIM, M. A., DE GROOTE, J. J. “Polarizabilidades dinâmicas multipolares do átomo de sódio por um método variacional-perturbativo de segunda-ordem.” In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006. Águas de Lindóia, SP.

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, **José Cebim** e **Marta Zanatta Cebim**, e meus irmãos **Elisabete Cebim Pereira**, **Geraldo José Cebim**, **Miriam Cebim** e **Norberto Luís Cebim**, pelo apoio incondicional durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, **Marian Rosaly Davolos**, e meu co-orientador **Jean-Jacque De Groot** pela confiança e ensinamentos nestes 4 anos de trabalho. Mais do que companheiros de trabalho, tornaram-se grandes amigos.

Em especial a minha irmã **Miriam Cebim**, que é um exemplo de força e perseverança.

Ao meu cunhado **Roberto Pereira** e minhas sobrinhas **Carolina Cebim Pereira** e **Denise Cebim Pereira**; e à minha cunhada **Vitória Letícia Mandro Cebim** e sua filhinha, minha sobrinha mais nova **Stella Letícia Mandro Cebim**.

A **Cláudia Roberta Lopes**, por momentos especiais e apoio durante todo o doutorado.

Aos meus eternos amigos **Ederson Carlos Aguiar**, **Marcelo Faber** e **Uíslei Carlos Zambrano**.

Aos grandes amigos **Jefferson Luís Ferrari** e **Agnaldo de Souza Gonçalves**, companheiros de vida e trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML), **Sergio Antônio Marques de Lima**, **Edson Martins de Abreu**, **Cristina Santana Francisco**, **Renata Danielle Adati**, **Roberto Seiji Dochi**, **Fabiola Munhoz Di Loreto da Cruz**, **Flávia Cagnin**, **Jorge Henrique Santos Klier Monteiro**, **Sheila Pasqualotto**, **Rafael Di Lazaro Gaspar**, **Higor Henrique de Souza Oliveira**, **Michel Lucas de Souza**, **Mariana Bizari**, **Suzilaine Maira Savassa**, **João Henrique Saska Romero**, **Luiz Otávio dos Santos** e **Noélie Mariane do Nascimento**.

Aos amigos **Eder Carlos de Souza**, **Alison Abreu da Silva** e Prof. Dr. **Igor Scripachev**.

A **Capes** pela bolsa concedida e a seção de pós-graduação do IQ-UNESP (SPG).

A **Marcos Lázaro**, todos os funcionários e colegas dos “**Curso e Colégio**” **Objetivo de Guariba** e **Jaboticabal**. O apoio de vocês foi fundamental para que pudesse chegar ao final do doutorado. Também aos colegas e funcionários dos “**Cursos**” **Apto e Alfa**.

A Profa Dra. **Elizabeth Berwerth Stucchi**, de quem sempre lembrarei como uma profissional e amiga das mais sensatas e ponderadas que conheci.

Ao Prof. Dr. **Miguel Jafellicci Jr.** pelo apoio e aos colegas dos seminários dos **Grupos de Materiais Magnéticos** e de **Materiais Luminescentes**.

A Profa Dra. **Regina Célia Galvão Frem Di Nardo**, com quem tive ótimas experiências no exercício da docência de nível superior e pelos valiosos ensinamentos.

Ao Prof Dr. **Oscar Loureiro Malta**, pelo apoio e conselhos sempre importantes no desenvolvimento do trabalho, além do suporte financeiro da **RENAMI**.

Ao Prof. Dr. **Paulo Roberto Costa**, pelas medidas de luminescência com excitação de Raios X e sua hospitalidade em nos receber no Instituto de Eletrotécnica e Eletrônica (USP).

Ao apoio dos amigos Profa. Dra. **Ana Maria Pires** e **Marcos Kobori**, ao Prof. Dr. **Fernando Sigoli**, Prof. Dr. **Laudemir Carlos Varanda** e **Evandro Dibbern Bacce**.

Ao Prof. Dr. **Antônio Osvaldo Serra** por sempre nos permitir o uso do fluorímetro do Laboratório de Terras-raras (USP-Ribeirão Preto) e a todos seus **alunos**, em especial a **Priscilla Paiva Luz**, pela amizade e ajuda nas medidas.

A amiga **Maria das Graças Sampaio**, com quem além da ajuda profissional, pude sempre contar com incentivo e motivação.

Ao Prof. Dr. **Mauro Masili**, pela ajuda e portas abertas no desenvolvimento de trabalhos em espectroscopia atômica e molecular.

Aos Profs. Drs. **Antônio Tallarico Adorno**, **Sandra Helena Pucinelli**, **Carlos O. Paiva-Santos**, **Sérgio Leite** e **Sidney J. L. Ribeiro**, pelas oportunidades e discussão de trabalhos.

A amiga Dra. **Gisele Gasparotto (e família)**, com quem realizei trabalhos fascinantes e pretendo continuar colaborando.

Aos colegas **Selma Gutierrez**, **Daniela Russo Leite**, **Márcio de Souza Góes**, **Márcio Bertolini**, **Marly Eiko Osugi**, **Carolina Lourencetti**, **Pedro Mitsuo Takahashi**, **Amadeu Bêgo**, **Daniela Pereira dos Santos**, **Ana Paula Moura**, **Elidia Vetter Ferri**.

Finalmente, agradeço a **Daniara Cristina Fernandes** por me fazer perceber um mundo diferente e de complexidade nas pequenas coisas da vida.

"I have always wanted to know as much as possible about the world."

L. Pauling

RESUMO

Cintiladores são compostos capazes de absorver radiações de alta energia e convertê-las eficientemente em radiação UV e visível. Nas últimas décadas, avanços significativos na eletrônica de detecção foram feitos, mas o luminóforo continua sendo o foco principal no que diz respeito ao mecanismo e desenvolvimento de novos materiais. Além disso, há uma demanda para o desenvolvimento de novos materiais em diferentes conformações, principalmente filmes, capazes de funcionar com desempenho semelhante a cerâmicas e monocristais. Para tanto, surge a necessidade de estudar o comportamento de parâmetros estruturais e espectroscópicos envolvendo a luminescência e cintilação de materiais.

O objetivo desse trabalho é a obtenção de parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$; a fim de compreender a evolução dos parâmetros de eficiência com a conformação, cristalinidade, estrutura, concentração de dopantes e características da matriz.

Para tanto, foram estudados aspectos teóricos e experimentais dos compostos $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ nominalmente puro, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ e o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ em várias concentrações dos dopantes. Em princípio foi obtido o precursor hidroxicarbonato de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pela decomposição térmica da uréia, resultando em partículas esféricas com diâmetro de aproximadamente 100 nm. O precursor foi sulfurizado em diversas condições para obtenção do oxissulfeto. Para a obtenção do oxissulfeto nominalmente puro e o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ os precursores foram tratados a $750^\circ\text{C}/780^\circ\text{C}$ por duas horas em cada temperatura com atmosfera dinâmica de argônio. Os produtos obtidos passaram por mais um tratamento térmico, isto é, a 900°C em atmosfera de mistura verde (H_2/N_2 ; 3/97 %) por quatro horas. As amostras dopadas com Ce^{3+} foram obtidas com tratamentos semelhantes, mas em atmosfera de SO_2 , a fim de impedir a termo-oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} .

Os compostos foram estudados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (RD), espectroscopia de infravermelho (IV), além da espectroscopia de fotoluminescência (EFL). A partir dos dados espectroscópicos a localização dos níveis de energia e a estrutura de bandas de cada classe de compostos foi definida, além de determinação do bandgap, fônon de rede e rendimento quântico luminescente. Estudos espectrocinéticos da luminescência de Pr^{3+} e mecanismos de transferência de energia e supressão de sua luminescência foram propostos.

Na parte teórica um método variacional-perturbativo de 2ª ordem foi utilizado para obter a energia de interação entre sistemas monoelétrônicos e um ambiente químico (dopantes numa matriz sólida). As energias de primeira e segunda ordem, bem como a função de onda perturbada de primeira ordem são obtidas sem a necessidade de expansão em bases completas, além de erros de determinação de segunda ordem ou superior de estados intermediários serem cancelados.

Também foram realizadas medidas elétricas de capacitância-perda dielétrica para avaliar o comportamento das constantes dielétricas estática e de alta frequência na matriz de oxissulfeto de gadolínio.

Finalmente, todos os parâmetros estruturais e espectroscópicos foram agregados para a definição da eficiência de cintilação segundo os mecanismos de absorção de energia ionizante, formação de pares e^-h^+ , recombinação e transferência de energia para os centros luminescente e emissão dos centros luminescentes. Os resultados foram avaliados em diagramas de eficiência-velocidade e quando possível comparados com valores característicos de outros compostos.

ABSTRACT

Scintillators are materials which can absorb ionizing radiation and convert it in an efficient way into UV or visible light. In the past two decades, impressive advances in the technology of direct detection have been made, but the phosphor in certain detectors still plays a major role in what concern behavior, mechanism and development of new materials. In this way, there is an increasingly demand for the development of new materials of different nature (films, powders, crystals, ceramics, glasses), and the analyses of how efficiency parameters of luminescence and scintillation changes the performance.

The aim of this work is the study of spectroscopy parameters, both theoretical and experimental of the $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ scintillator, to understand its evolution with preparation conditions, crystallinity, particle size, dopant concentration and nature of the matrix.

Gadolinium oxysulfide samples were obtained from the sulfidization of gadolinium basic carbonate. Pr^{3+} -doped samples were fired at 750/780°C for two hours in each temperature under continuous flow of argon. Afterwards, the obtained product is fired at 900°C for four hours under H_2/N_2 (3/97%) atmosphere. Ce^{3+} -doped samples were fired in the same conditions, but with a continuous flow of SO_2 , in order to avoid Ce^{3+} oxidation.

All samples were analyzed by powder X-ray diffraction (XRD), FT-IR spectroscopy, diffuse reflectance (DR) and photoluminescence spectroscopy (PLS). From the spectroscopy data the location of energy levels and assembly of band structure in $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ samples were investigated. Band gaps, phonon energies, quantum yields and life times were obtained for each class of compound, and its behavior with dopant concentration analyzed.

Theoretical calculations were made to evaluate the perturbation of a chemical environment into monoelectronic systems using a second-order variationally perturbative method. Energies up to second-order and first-order wavefunctions were obtained without the need of complete basis, and in according with this method second- and higher-order errors in the determination of intermediary states were canceled.

Capacitance and dielectric-loss measurements were also performed in order to obtain static and high-frequency dielectric constants, and the dependence of these quantities with dopant concentration.

Finally the structural and spectroscopy data were considered together with the aim of achieve the scintillation efficiency following the mechanism electron-hole pair production, recombination and transfer to the luminescent site and quantum yield of the luminescent site. The results were compared with characteristic values for other compounds in efficiency-speed diagrams.

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1: Evolução cronológica dos cintiladores baseada na representação de DERENZO et al., 2003.	38
Figura I.2: Diagrama esquemático com a descrição das características importantes de um material cintilador.	39
Figura I.3: Representação esquemática dos dispositivos de detecção de radiações ionizantes em tecnologia de imagem médica. (a) Telas intensificadoras em Radiologia médica. (b) Visão superior do detector em Tomografia computadorizada e o detalhe do cintilador.....	41
Figura I.4: Diagrama esquemático da distribuição eletrônica das configurações do sistema Ln^{3+} e o diagrama de energia.	48
Figura I.5: Representação gráfica da distribuição radial de probabilidades de orbitais hidrogenóides do cátion Ce^{3+} . As linhas pontilhadas indicam o máximo de cada função e as cores utilizadas correspondem ao diagrama apresentado na Figura I.4.	49
Figura I.6: Representação esquemática de um sistema atômico numa esfera de coordenação octaédrica e corte transversal de mesma figura, além da representação do recobrimento dos orbitais de L e Ln.	52
Figura II.1: Fluxograma de obtenção do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+}	61
Figura II.2: Rendimento da preparação das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio em função da concentração dos dopantes Ce^{3+} e Pr^{3+} . (a) Hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Ce^{3+} ou Pr^{3+} . (b) Hidroxicarbonato de gadolínio co-dopado com Ce^{3+} e Pr^{3+} . Cada curva em (b) representa uma concentração diferente de Pr^{3+}	65
Figura II.3: Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente pura e dopadas com Ce^{3+} ou Pr^{3+} . (a) $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$; (b) $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+} 5\%$; (c) $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Pr^{3+} 5\%$	65
Figura II.4: Fotomicrografias obtidas por MET das partículas do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro.	66
Figura II.5: Histograma com a distribuição de tamanho de partículas do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro. A linha vertical pontilhada representa o valor médio obtido (104,8 nm) e as linhas verticais tracejadas, os limites do desvio padrão na média obtida ($\sigma = \pm 18,5$ nm).	67
Figura II.6: Fotomicrografias obtidas por MET das partículas de hidroxicarbonato de gadolínio dopadas com Ce^{3+} em 5%.	67
Figura II.7: Fotomicrografias obtidas por MET das partículas de hidroxicarbonato de gadolínio dopadas com Pr^{3+} em 5%.	67
Figura II.8: Espectros de absorção na região do infravermelho (IV) das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio: nominalmente puro, dopado com 5% de Ce^{3+} , dopado com 5% de Pr^{3+} e co-dopado com 5% de Ce^{3+} e 5% de Pr^{3+}	68
Figura II.9: Curvas de análise termogravimétrica (TG) das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro e dopadas com Ce^{3+} (5%) e Pr^{3+} (5%). No gráfico (a) está representada a análise térmica em atmosfera de N_2 , enquanto que em (b) em atmosfera de O_2 . As análises foram realizadas com uma rampa de aquecimento de $5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	71
Figura II.10: Curvas de análise termogravimétrica (TG) das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro e dopados com $Ce^{3+} 5\%$ e $Pr^{3+} 5\%$. O gráfico (a) foi feito em atmosfera de N_2 e rampa de aquecimento de $5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. O	

gráfico (b) apresenta as curvas DTA em atmosfera de O ₂ e rampa de aquecimento de 5°C.min ⁻¹	71
Figura Il.11: Dependência das fases de hidroxicarbonato estáveis em função do raio iônico do metal considerado. A partir do gadolínio (4f ⁷) o hidroxicarbonato cristaliza na fase Ancilita.....	71
Figura Il.12: (a) Espectro de reflectância difusa do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O na região de 200-800 nm. (b) Espectro de absorção do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, obtido a partir da aproximação de Kubelka-Munk.	75
Figura Il.13: Gráfico de Tauc obtido a partir do espectro de absorção do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro. O intercepto no eixo de Energia da reta, representada pela linha pontilhada, tangente a parte linear do gráfico de Tauc corresponde à borda de absorção (E _g) da transição BV → BC.	75
Figura Il.14: Espectros de reflectância difusa do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro e dopado com 0,1; 0,5; 1,0 e 3,0 mol-% de Ce ³⁺	76
Figura Il.15: Espectros de absorção do Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O:Ce ³⁺ (a) e linearização de Tauc (b).	76
Figura Il.16: Espectros de reflectância difusa (RD) do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O e dopado com 0,10; 0,50; 1,0; 2,0 e 4,0 mol-% de Pr ³⁺	77
Figura Il.17: Espectro de absorção do hidroxicarbonato de gadolínio dopado 0,10; 0,50; 1,0; 2,0; 4,0 e 5,0 %-mol de Pr ³⁺ (a) e absorções correspondentes ao Pr ³⁺ e Gd ³⁺	78
Figura Il.18: Espectros de reflectância difusa (RD) do hidroxicarbonato de gadolínio co-dopado com Ce ³⁺ /Pr ³⁺ em concentrações iguais, isto é Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O:Ce ³⁺ ,Pr ³⁺ (0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 %).	78
Figura Il.19: Band gap (E _g) em função da concentração de dopantes para o hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce ³⁺ , Pr ³⁺ e co-dopado com Ce ³⁺ /Pr ³⁺ . A linha verde corresponde ao Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O:Pr ³⁺ . A linha azul corresponde ao Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O:Ce ³⁺ . As demais linhas correspondem ao composto co-dopado.	79
Figura Il.20: Representação da estrutura de bandas do Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O. A banda de condução é formada pelo nível 5d do Gd ³⁺ (vermelho). Alguns dos termos associados à configuração 4f ⁷ do Gd ³⁺ também estão representados.....	80
Figura Il.21: Representação da estrutura de bandas do Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O:Ce ³⁺ . A banda de condução é formada pelo nível 5d do Gd ³⁺ (vermelho). O nível 5d do Ce ³⁺ está representado em azul. A seta na mesma cor indica o desdobramento máximo observado para a banda (Ce ³⁺ 3,0%)	80
Figura Il.22: Representação da estrutura de bandas do Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O:Pr ³⁺ . A banda de condução é formada pelo nível 5d do Gd ³⁺ (vermelho). Os níveis associados à configuração 4f5d do Pr ³⁺ estão representados em verde. A seta na mesma cor indica o desdobramento máximo observado para a banda (Pr ³⁺ 3,0%).	81
Figura Il.23: Representação da estrutura de bandas do Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O:Ce ³⁺ ,Pr ³⁺ . As cores utilizadas para representar as bandas e níveis observados são os mesmos que das figuras anteriores.....	81
Figura Il.24: Espectro de excitação do Gd(OH)CO ₃ :Ce ³⁺ (0,10; 0,75 e 5,0 mol-%). A emissão foi fixada em 363 nm (5d → 4f Ce ³⁺).	82
Figura Il.25: Espectro de emissão do Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O:Ce ³⁺ (1,0; 3,0 e 5,0 mol-%) com excitação fixada em 282 nm (4f → 5d Ce ³⁺).	83

Figura II.26: Espectros de emissão do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Ce^{3+} . A linha de linha cheia tem excitação fixada em 282 nm, $4f \rightarrow 5d$ do Ce^{3+} , enquanto que a linha pontilhada corresponde a excitação fixada em 275 nm.	84
Figura II.27: Espectros de excitação do $Gd(OH)CO_3.H_2O$ dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e Ce^{3+}/Pr^{3+} . Emissão fixada em 363 nm ($5d \rightarrow 4f$, Ce^{3+}) e 539 nm ($^3P_1 \rightarrow ^3H_5$, Pr^{3+} e Ce^{3+}/Pr^{3+}). Neste caso estão representados as amostras de $Gd(OH)CO_3.H_2O$ com 3 mol-% de Ce^{3+} , 0,5 mol-% de Pr^{3+} e 0,5/0,5 mol-% de Ce^{3+}/Pr^{3+}	85
Figura II.28: Espectro de emissão do $Gd(OH)CO_3.H_2O:Ce^{3+},Pr^{3+}$ 0,5/0,5 % com excitação fixada em 275 nm referente ao Gd^{3+} ($^8S \rightarrow ^6I_{3/2}$). O $Gd(OH)CO_3.H_2O:Pr^{3+}$ se comporta da mesma maneira.	86
Figura II.29: Diagrama esquemático com o mecanismo de absorção e emissão do $Gd(OH)CO_3.H_2O$ dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+}	87
Figura III.1: Cella unitária do Ln_2O_2S pertencente ao grupo espacial P3m1. Na figura estão representados os valores de parâmetro de cela unitária do Gd_2O_2S , bem como a posição relativa dos íons Gd^{3+} , O^{2-} e S^{2-} . O sítio ocupado pelo cátion Ln^{3+} tem simetria pontual C_{3v} e número de coordenação 7.	90
Figura III.2: Esquema da montagem do sistema para preparação do oxissulfeto de gadolínio puros e dopados a partir do precursor hidroxicarbonato de gadolínio.	94
Figura III.3: Difratoograma de raios X do oxissulfeto de gadolínio após os tratamentos térmicos a $750^\circ C/2h$, $780^\circ C/2h$ (atm Ar) e $900^\circ C/4h$ (atm N_2/H_2).	97
Figura III.4: Difratoogramas de raios X das amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Ce^{4+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{4+}/Pr^{3+}	98
Figura III.5: Fotos sob iluminação de luz branca das amostras de oxissulfeto de gadolínio obtidas pela sulfurização do precursor $Gd(OH)CO_3.H_2O$. (a) Gd_2O_2S . (b) $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$. (c) $Gd_2O_2S:Ce^{4+}$. (d) $Gd_2O_2S:Ce^{4+},Pr^{3+}$. (e) Gd_2O_2S atm SO_2 . (f) $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$. (g) $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$. (h) $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$	99
Figura III.6: Difratoogramas de raios X das amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+}	100
Figura III.7: Difratoograma utilizado no Refinamento de Rietveld do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro Gd_2O_2S	102
Figura III.8: Parâmetros de cela unitária (EICK, 1959) da série Ln_2O_2S (grupo espacial P3m1) em função do raio iônico de Shannon (SHANNON, 1979). A linha tracejada corresponde ao ajuste sem considerar os parâmetros de Nd_2O_2S . Os demais ajustes excluem apenas Pm_2O_2S e Lu_2O_2S	105
Figura III.9: Histograma com a frequência de diâmetro das partículas de oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro. A linha vertical pontilhada indica o valor médio obtido e as linhas tracejadas o desvio padrão.	106
Figura III.10: Fotomicrografias de MEV do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro. O diâmetro médio das partículas é de 240 nm.	107
Figura III.11: Fotomicrografias de MET do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro. (a) Detalhe de partículas esféricas do produto. (b)-(c) Agregados de partículas em torno de 200 nm de diâmetro. (d) Família de partículas com desvios na forma esférica. (e)-(f) Conjunto de partículas fotografadas em campo claro e escuro respectivamente.	108
Figura III.12: (a)Fotomicrografia de MET de alta resolução de uma partícula de oxissulfeto de gadolínio. No detalhe, plano (101) e região em que foi feito o espectro de EDS. (b) Padrão de difração do Gd_2O_2S	109
Figura III.13: Espectro de EDS do oxissulfeto de gadolínio. Na Figura III.12 observa-se o lugar de onde foi obtido o espectro na partícula retratada em alta resolução	109

Figura III.14: Fotomicrografias de MET do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 5%. (a)-(c) Agregados de partículas que segundo o EDS apresentam bandas de Gd, Ce, O e S. (d) Exemplo de partículas do paroduto que apresentam somente bandas de Gd, Ce e O.....	110
Figura III.15: Espectros de EDS do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 5,0%. As regiões em que foram obtidos os espectros estão demarcadas na Figura III.14. As letras (a)-(d) referem-se à região observada na Figura anterior.....	111
Figura III.16: Fotomicrografias de MET do oxissulfeto de gadolínio dopado com Pr^{3+} em 5,0 mol-%. As regiões das partículas onde foram obtidos os espectros de EDS estão indicadas. (a)-(b) Família de partículas de maior população, como visto no MET, (c) detalhe de uma partícula de ~250 nm. (c)-(f) Imagens de alta resolução das partículas de $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 5,0%.....	112
Figura III.17: Espectro de EDS do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 5,0%. As regiões das partículas de onde foram obtidos os espectros estão representadas na Figura III.16.	113
Figura III.18: (a)-(c) Fotomicrografias do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ 5,0/5,0 (mol-%) (d) Padrão de difração de raios X policristalino do composto.	114
Figura III.19: Espectro de EDS do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ 5,0/5,0 mol-%. O perfil espectral do composto co-dopado é semelhante aos demais compostos. No entanto, regiões nas partículas sem bandas referentes ao S são mais raras.	114
Figura III.20: Distância média entre dopantes mais próximos (Ce^{3+} ou Pr^{3+}) na matriz Gd_2O_2S em função da % - mol dos dopantes. Os pontos representam algumas porcentagens em mol de dos dopantes nas amostras. Não há diferença significativa entre as curvas de Ce^{3+} e Pr^{3+} pois suas massas atômicas são muito próximas.	115
Figura III.21: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do Gd_2O_2S nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado Ce^{3+}/Pr^{3+} ; todos com 5% em mol do dopante.....	116
Figura III.22:Espectros de reflectância difusa (RD) na região de 200-800 nm do oxissulfeto nominalmente puro e dopado com Ce^{3+}	118
Figura III.23: Determinação do band gap ótico do Gd_2O_2S nominalmente puro pela linearização de Tauc. O intercepto da linha pontilhada na abscissa é 4,05 eV.	120
Figura III.24: Espectro de absorção do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro e dopado com Ce^{3+} . (a) Gd_2O_2S e posição dos níveis de energia. (b) Atribuição de bandas de absorção. (c) e (d) Comparação entre todos os espectros de absorção. NP indica o composto nominalmente puro.	121
Figura III.25: Dependência do band gap óptico do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ com a concentração de Ce^{3+} . As linhas pontilhadas horizontais representam o band gap do Gd_2O_2S nominalmente puro e a energia da absorção associada à transição $4f \rightarrow 5d$ do Ce^{3+} no Ce_2O_2S	121
Figura III.26: Estrutura de bandas e níveis de energia do Gd_2O_2S	122
Figura III.27: Estrutura de bandas e níveis de energia do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$	123
Figura III.28: Espectro de reflectância difusa do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ obtido na região de 200-800 nm.....	124
Figura III.29: Espectro de absorção do Gd_2O_2S nominalmente puro e dopado com 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 % em mol de Pr^{3+} . Em destaque, dentro dos retângulos pontilhados as transições intraconfiguracionais do Pr^{3+} e o deslocamento do máximo de absorção da transição $BV \rightarrow BC$	124
Figura III.30: Ampliação com a região do espectro de absorção que contém algumas das transições intraconfiguracionais do Pr^{3+}	125
Figura III.31: Espectro de absorção com as transições intraconfiguracionais ($4f^2 \rightarrow 4f^2$) a partir do nível 3H_4 . Neste caso representado o $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 0,5%.	126

Figura III.32: Gráfico de Tauc para obtenção da borda da banda de absorção do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 2,0%	127
Figura III.33: Diagrama da estrutura de bandas e níveis de energia do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ na região de 200-600 nm.	128
Figura III.34: Espectro de absorção do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 3,0 % em mol e $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 2,0% em mol. As linhas pontilhadas representam as posições das bordas de absorção das transições $BV \rightarrow BC$, $4f^2 \rightarrow 4f5d$ (Pr^{3+}) e $^8S \rightarrow ^6P$ (Gd^{3+}).....	129
Figura III.35: Espectro de absorção do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ nas concentrações de dopante de 0,10/0,10; 0,10/0,50; 0,50/0,10 e 0,50/0,50 % em mol.	129
Figura III.36: Diagrama da estrutura de bandas e níveis de energia do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ na região de 200-600 nm. Os níveis derivados da configuração $4f^7$ do Gd^{3+} foram omitidos.	130
Figura III.37: Diagrama de níveis de energia do cátion Ce^{3+} nas aproximações de campo central, correlação eletrônica, interação spin-orbital e campo ligante.....	131
Figura III.38: Espectro de excitação do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 1,0 % com a emissão monitorada em 412nm.	132
Figura III.39: Esquema de transições eletrônicas entre os estados das configurações $4f^2$ e $4f5d$ do cátion Pr^{3+} numa matriz com covalência baixa (a) e numa matriz de covalência elevada (b).....	133
Figura III.40: Espectro de excitação do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 1,0 % com a emissão monitorada em 668,5 nm. Para as demais amostras o perfil espectral é semelhante. A região em destaque apresenta excitações do Pr^{3+}	134
Figura III.41: Espectro de excitação do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 1,0 % com a emissão monitorada em 513,5 nm. Excitações do Pr^{3+}	135
Figura III.42: Espectro de emissão do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 1,0 % com a excitação em 265,5 nm. As demais amostras apresentam o mesmo perfil espectral, diferindo apenas na intensidade das emissões.	136
Figura III.43: Espectro de emissão do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 1,0 % com a excitação em 265,5 nm em função do número de onda da emissão (cm^{-1}).	136
Figura III.44: Posição dos níveis de energia do Pr^{3+} no Gd_2O_2S obtidos a partir dos espectros de absorção, excitação e emissão. Na figura o fator kT foi calculado a temperatura ambiente (298K) e aparece em unidades de cm^{-1}	139
Figura III.45: Emissão integrada do Pr^{3+} (300-800 nm) em função da sua concentração. As amostras que contem Ce^{4+} tem concentrações iguais a de Pr^{3+} . Nas demais o Ce^{3+} tem sempre concentração 0,5% em mol.....	140
Figura III.46: Emissão integrada (300-800 nm) do Pr^{3+} em função da concentração de Pr^{3+}	140
Figura III.47: Curvas de decaimento das emissões mais intensas do Pr^{3+} no Gd_2O_2S , com excitação em 265,5 nm. A janela utilizada foi de 0,5 μs e um atraso na medida de 0,5 μs	142
Figura III.48: Diagrama esquemático de transferência de energia baseado na conversão ascendente em íon Pr^{3+} . Neste caso utilizando a posição dos níveis de energia do Pr^{3+} na matriz Gd_2O_2S	143
Figura III.49: Ajuste do modelo de transferência de energia multipolar para a transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (513,5 nm) do Pr^{3+} com excitação em 265,5 nm (matriz). A curva que melhor se ajusta é referente ao mecanismo quadrupolo-quadrupolo ($s = 10$) e as outras duas são para os mecanismos de transferência dipolo-quadrupolo ($s = 8$) e dipolo-dipolo ($s = 6$).	145
Figura III.50: Rendimento quântico de luminescência em função da concentração de Pr^{3+} no Gd_2O_2S e $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 0,5%. As linhas indicam o ajuste exponencial (1^a)	

ordem) dos valores obtidos (tendência da emissão integrada). No caso do composto co-dopado os pontos com 2 e 4% de Pr^{3+} foram excluídos do ajuste.	147
Figura III.51: Mecanismos de excitação e de emissão no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$. Os mecanismos de relaxação cruzada e conversão ascendente foram omitidos. As linhas tracejadas representam a extensão de cada nível e as linhas pontilhadas perdas não-radiativas ou transferência de energia.	148
Figura IV.1: Função de onda do estado fundamental do Ba^+ , as regiões de propagação de $R_{n\ell}$ (1e 2) de acordo com as Eqs. (58) e (59) e os pontos r_{match} e r_{max}	159
Figura IV.2: Níveis de energia experimentais do Ce^{3+} . Na legenda dos níveis é identificado apenas o nível de spin “médio”.	161
Figura IV.3: Polarizabilidade dinâmica de dipolo do átomo de hidrogênio. As linhas verticais representam as energias de transição para transições de dipolo elétrico.	166
Figura IV.4: Polarizabilidade dinâmica de quadrupolo do átomo de hidrogênio. As linhas verticais representam as energias de transição para transições de quadrupolo elétrico.	167
Figura IV.5: Polarizabilidade dinâmica de octupolo do átomo de hidrogênio. As linhas verticais representam as energias de transição para transições de octupolo elétrico.	167
Figura IV.6: Polarizabilidades multipolares dinâmicas de frequências complexas do átomo de hidrogênio. A polarizabilidade de octupolo foi dividida por 5,25.	169
Figura IV.7: Estrutura fina da polarizabilidade de dipolo do cátion Ba^+ . No cálculo, o tamanho de base utilizado foi de 80 STO.	180
Figura IV.8: Potencial total do átomo de hidrogênio num campo elétrico de dipolo fraco. $f = 0.01$ u.a.	189
Figura IV.9: Curvas de potencial de $L = 1,2,3,4$ ($\mu = 0, \ell = 0, m = 0$) obtidas para o átomo de hidrogênio na variável R	190
Figura V.1: Correlação entre as partes experimental e teórica para obtenção de informações referentes aos mecanismos e parâmetros de eficiência de luminescência e cintilação.	194
Figura V.2: Modelos fenomenológicos da eficiência de conversão em função do parâmetro de perda óptico. VON ROOSBROECK (1965). KLEIN E KLEIN DUE (1968). RODNYI E RODNYI DUE (1994).	197
Figura V.3: Pastilhas das amostras preparadas para as medidas de constante e perda dielétrica.	199
Figura V.4: Coeficientes de absorção de raios X dos elementos Gd, Ce e Pr. Eh é a energia de Hartree (27,2113961eV) e o coeficiente de atenuação de raios X é normalizado com relação ao seu maior valor neste intervalo de energia.	201
Figura V.5: Comportamento luminescente das pastilhas de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ dopadas com 1% de Ce^{3+} ; 0,5% de Pr^{3+} ; 1,0% de Pr^{3+} e co-dopado com 1,0/1,0% $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ sobre diversas energias de raios X (Potência = PotencialxCorrente). ^a Disposição das pastilhas num substrato plástico antes da excitação com raios X.	204
Figura V.6: Representação esquemática de um dos possíveis mecanismos de cintilação do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$. A supressão da luminescência após a recombinação do par $e^- - h^+$ aprisionado no defeito foi omitida. Na Figura, bg se refere a band gap e x a raios X.	205
Figura V.7: Polarizabilidade dielétrica total dos óxidos de lantanídeos trivalente Ln_2O_3 em função do cubo do raio iônico do Ln^{3+} . O número de coordenação utilizado foi $\text{NC} = 6$ e os valores das polarizabilidades dos íons retirados de SHANNON (1993).	207
Figura V.8: Comportamento do volume molar dos óxidos de lantanídeos trivalentes em função do cubo do seu raio iônico.	208

Figura V.9: Constante dielétrica da série Ln_2O_3 em função do volume molar do cátion Ln^{3+} . As linhas pontilhadas não são ajustes, mas a vazão que define a constante dielétrica segunda a Eq. (150).	209
Figura V.10: Comportamento da polarizabilidade dielétrica dos íons nos estados de oxidação mais estáveis de cada elemento em função do seu número atômico. Ferro aparece com os números de oxidação 2+ e 3+, assim como o európio. Cério aparece com 3+ e 4+.	210
Figura V.11: Comportamento da polarizabilidade dielétrica de íons nos estados de oxidação mais estáveis dos elementos dos segundo e terceiro períodos da tabela periódica. As linhas correspondem ao ajuste de terceiro grau em função do número atômico do elemento.	211
Figura V.12: Polarizabilidades dielétricas das séries de compostos Ln_2O_3 , $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ e LnTaO_4 . Os números de coordenação do cátion Ln^{3+} são respectivamente 6, 7 e 8. ...	214
Figura V.13: Comparação das constantes dielétricas das séries de compostos Ln_2O_3 , $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ e LnTaO_4 . As curvas estão em função do raio iônico do Ln^{3+} no composto. H e C no interior do conjunto que representa a série dos óxidos significam hexagonal e cúbico.	215
Figura V.14: Efeito da concentração dos dopantes na constante dielétrica do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. As linhas pontilhadas representam o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado apenas com Ce^{3+} ou Pr^{3+} . As linhas cheias são dos compostos co-dopados, para algumas concentrações selecionadas de Ce^{3+}	217
Figura V.15: Dependência da constante dielétrica estática com a concentração dos dopantes no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. As concentrações de Pr^{3+} utilizadas nos cálculos foram de 0,5; 1,0 e 2,0 mol-%. Os pontos representam as concentrações de Ce^{3+} de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 mol-%.	217
Figura V.16: Medidas de capacitância em função da frequência do campo elétrico aplicado para o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ nominalmente puro, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ 2,0% e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$ 3,0%. A curva da amostra nominalmente pura e da dopada com Pr^{3+} foram multiplicadas pelos fatores 100 e 25, respectivamente, por razões de escala.	218
Figura V.17: Dependência da constante dielétrica estática em função da concentração de dopantes. (a) Constante dielétrica estática e (b) constante dielétrica de alta frequência do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$. (c) Constante dielétrica estática e (d) a alta frequência do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$	220
Figura V.18: Fração de perda de energia de pares e^-h^+ antes da transferência de energia para o centro luminescente ou recombinação em função do parâmetro de perda óptica.	227
Figura V.19: Variação da eficiência de criação de pares e^-h^+ em função da concentração de Ce^{3+} (mol-%) no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$	230
Figura V.20: Variação da eficiência de criação de pares e^-h^+ em função da concentração de Pr^{3+} (mol-%) no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$	231
Figura V.21: Variação da eficiência de criação de pares e^-h^+ em função da concentração de Ce^{3+} (mol-%) no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$, para concentrações selecionadas de Pr^{3+} . Conjunto 1.	231
Figura V.22: Variação da eficiência de criação de pares e^-h^+ em função da concentração de Ce^{3+} (mol-%) no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$, para concentrações selecionadas de Pr^{3+} . Conjunto 2.	232
Figura V.23: Variação da eficiência de criação de pares e^-h^+ em função da concentração de Ce^{3+} (mol-%) no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$, para concentrações selecionadas de Pr^{3+} . Conjunto 3.	232

Figura V.24: Diagrama de eficiência de cintilação em função do tempo de vida do centro luminescente para alguns compostos. Cintiladores com comportamento semelhante são representados em regiões próximas no diagrama encerradas pelas constates C 's (parte superior do gráfico).....	234
Figura V.25: Diagrama de eficiência de cintilação em função do tempo de vida de emissão do centro luminescente. As estrelas representam os resultados para o $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$; $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$. As cores vermelha e verde representam a cor da emissão de Ce^{3+} e Pr^{3+} . No mesmo diagrama foram representados a eficiência de criação de pares e^-h^+ , a qual para os compostos que contém Pr^{3+} estão localizadas no canto superior direito. Para os compostos que contem Ce^{3+} os pontos correspondentes estão superpostos pelos pontos de eficiência de cintilação.	236
Figura V.26: Correlação entre os parâmetros espectroscópicos e estruturais (teóricos e experimentais) nos compostos (cintiladores) Gd_2O_2S , $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$	240
Figura VI.1: Relaxação dos parâmetros de cela unitária (a e c P3m1) a partir de uma cela dopada com Ce^{3+} no composto $Gd_2O_2S:Ce^{3+}, Pr^{3+}$ com diluição infinita e constante de relaxação de primeira ordem $k(0 T, K) = 0,10; 0,50; 1,00; 5,00$. O valor zero no eixo das abscissas corresponde à cela unitária que contém o dopante Ce^{3+} . O limite assintótico da “cela unitária a partir do dopante” de todas as curvas são os parâmetros de cela unitária da matriz.	259
Figura VI.2: Número médio de espécies químicas dos dopantes Ce^{3+} e Pr^{3+} por partícula (n_D) no caso do composto $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ compactado (~0,5000g) numa pastilha na forma de cilindro de dimensões $h = 1,0$ mm e $D_C = 5,0$ mm e partículas de $D_P = 250,0$ nm. As funções de $n_D(Ce^{3+})$ e $n_D(Pr^{3+})$ são praticamente coincidentes, pois suas massas atômicas são muito próximas (140,12 g·mol ⁻¹ e 140,91 g·mol ⁻¹).	262

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1: Características de alguns cintiladores que podem ser utilizados em tecnologia de imagem médica (MOSES, 1999; GRESKOVICH, DUCLOS, 1997).....	42
Tabela I.2: Características requeridas de um cintilador em cada aplicação de tecnologia de imagem médica (MOSES, 1999; GRESKOVICH, DUCLOS, 1997).....	42
Tabela II.1: Descrição das concentrações de dopantes utilizadas na preparação das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio*.....	64
Tabela II.2: Atribuições das absorções nos espectros de IV das amostras do tipo A-Ln(OH)CO ₃ . Os espectros das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, dopados com Ce ³⁺ , Pr ³⁺ e co-dopados com Ce ³⁺ /Pr ³⁺ estão representados na Figura II.8.	69
Tabela II.3: Intervalos de temperatura e respectivas perdas de massa obtidas das curvas de TG e DTA (Figura II.9 e Figura II.10)	70
Tabela II.4: Comprimento de onda (nm) e número de onda (cm ⁻¹) das transições intraconfiguracionais do Pr ³⁺ no Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O:Pr ³⁺ e Gd(OH)CO ₃ .H ₂ O:Ce ³⁺ ,Pr ³⁺ .	86
Tabela III.1: Distâncias interplanares observadas na difração de raios X do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce ⁴⁺ , Pr ³⁺ e co-dopado com Ce ⁴⁺ ,/Pr ³⁺ . Em negrito os valores diferentes dos catalogados no JCPDF n° 041-0663.	99
Tabela III.2: Distâncias interplanares obtidas por difratometria de raios X das amostras de Gd ₂ O ₂ S, Gd ₂ O ₂ S:Ce ³⁺ , Gd ₂ O ₂ S:Pr ³⁺ e Gd ₂ O ₂ S:Ce ³⁺ ,Pr ³⁺	101
Tabela III.3: Distâncias de ligação entre Gd ³⁺ e os ânions O ²⁻ e S ²⁻ no Gd ₂ O ₂ S. O número entre parênteses no comprimento de ligação é o erro associado à determinação nos últimos dígitos da distância de ligação.	102
Tabela III.4: Ângulos de ligação entre Gd ³⁺ e os ânions O ²⁻ e S ²⁻ no Gd ₂ O ₂ S. O número entre parênteses representa o erro na determinação nos últimos dígitos do ângulo de ligação.	103
Tabela III.5: Parâmetros de cela unitária a e c da série Ln ₂ O ₂ S (<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1) e raios iônicos de Shannon com número de coordenação dos cátions NC = 7	104
Tabela III.6: Coeficientes do ajuste linear da equação $p = A + BR(Ln^{3+})$, na qual $p = (a, b)$	104
Tabela III.7: Parâmetros a e c das celas unitárias de LnLn'O ₂ S obtidos pela correlação linear com o raio iônico de Ln ³⁺	104
Tabela III.8: Tipos de empacotamento, fator de empacotamento (<i>g</i>) e número de partículas (<i>N_p</i>) no volume de referência <i>V_C</i> . Dimensões <i>h_C</i> = 1,0 mm e <i>D_C</i> = 5,0 mm e partículas de <i>D_P</i> = 250,0 nm. Detalhes dos cálculos de quantidade de partículas estão no Apêndice VII.B.	116
Tabela III.9: Bordas de absorção e máximo de absorção das transições BV → BC e 4 <i>f</i> → 5 <i>d</i> do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro e dopado com Ce ³⁺	119
Tabela III.10: Força de oscilador das transições do Pr ³⁺ observadas no espectro de absorção do Gd ₂ O ₂ S:Pr ³⁺ . O fator entre parênteses é a correção local de campo e o índice de refração (meio isotrópico).	127
Tabela III.11: Bordas de absorção e máximo de absorção das transições BV → BC e 4 <i>f</i> → 5 <i>d</i> do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro e dopado com Pr ³⁺	128
Tabela III.12: Energias experimentais das transições do Pr ³⁺ no Gd ₂ O ₂ S expressas em cm ⁻¹	137
Tabela III.13: Número e representações irredutíveis dos níveis <i>J</i> para as configurações 4 <i>fⁿ</i> num sítio com simetria pontual C _{3v}	138

Tabela III.14: Tempo de vida intrínseco das transições ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (513,5 nm) e ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ (668,5 nm) do Pr^{3+} , com excitação em 265,5 nm (matriz).	141
Tabela III.15: Rendimento quântico das amostras de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$	146
Tabela IV.1: Níveis de energia experimentais do Ce^{3+} e Pr^{4+} em eV e unidades atômicas (RALCHENKO <i>et al.</i> 2008).	162
Tabela IV.2: Polarizabilidade de dipolo elétrico do átomo de hidrogênio, para frequências reais selecionadas. O tamanho da base utilizada foi de 100 STO's.	165
Tabela IV.3: Convergência da polarizabilidade de dipolo do átomo de hidrogênio em função do tamanho da base da função de onda perturbada de primeira ordem.	166
Tabela IV.4: Polarizabilidade de dipolo elétrico do átomo de hidrogênio para frequências complexas selecionadas. O tamanho da base utilizada foi de 100 STO's. * $\omega = ui$	168
Tabela IV.5: Convergência em função do tamanho da base (M) da função de onda perturbada de primeira ordem de alguns coeficientes de dispersão de dois corpos do átomo de hidrogênio.	170
Tabela IV.6: Coeficientes de dispersão de dois corpos do átomo de hidrogênio. Os resultados foram comparados com os valores mais precisos de cálculos anteriores. ...	171
Tabela IV.7: Convergência de coeficientes de dispersão de três corpos em função do tamanho da base do estado intermediário.	172
Tabela IV.8: Coeficientes de dispersão de três corpos do átomo de hidrogênio $Z(L_1, L_2, L_3)$ com $L_i^{max} = 5$. Os resultados foram comparados com os cálculos anteriores mais precisos. Os algarismos sublinhados representam a incerteza na obtenção dos coeficientes.	173
Tabela IV.9: Parâmetros do potencial modelo semi-empírico do cátion Ba^+ (u.a.). O termo "av" refere-se à aproximação com "spin-médio" (sem acoplamento LS). A polarizabilidade de caroço de dipolo é $\alpha_c = 10,61$ e o raio do caroço $r_c = 1,924$	174
Tabela IV.10: Convergência da polarizabilidade dinâmica de dipolo do cátion Ba^+ para frequências de oscilação reais do campo dipolar.	175
Tabela IV.11: Polarizabilidades estáticas multipolares (até hexadecapolo) do cátion Ba^+ . Os valores entre parêntese são $\alpha_L^v + \alpha_L^c$ com $\alpha_1^c = 10,61$ e $\alpha_2^c = 45,96$ (JOHNSON <i>et al.</i> , 1983).	176
Tabela V.1: Potências de raios X utilizados na observação da cintilação do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$. O número do experimento indica a foto das pastilhas na Figura V.5.	203
Tabela V.2: Polarizabilidades dielétricas dos cátions mais estáveis dos elementos. Os valores de C, N e S estão em negrito. Tabela baseada no trabalho de SHANNON (1993). Os valores tabelados foram utilizados na construção dos gráficos das Figura V.10 e Figura V.11.	213
Tabela V.3: Constante dielétrica estática e de alta frequência do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com $\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$. Os valores que possuem grandes desvios entre valores teóricos e experimentais foram marcados em negrito. *Valor estimado a partir dos resultados experimentais. ** Valor médio do índice de refração de compostos contendo Ln^{3+} $n = 1,5$ (LUDWIG, PRENER, 1972; MIKAMI, OSHIYAMA, 1998).	221
Tabela V.4: Energia do fônon óptico da matriz oxissulfeto de gadolínio considerando as ligações Gd-O e Gd-S, retiradas do espectro de absorção no IV das amostras de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ nominalmente puro e dopado com Pr^{3+}	223

Tabela V.5: Band gap óptico (E_g) e bordas de absorção das transições $4f \rightarrow 5d$ no Ce^{3+} e $4f^2 \rightarrow 4f5d$ no Pr^{3+} em eV.....	224
Tabela V.6: Conjunto de valores obtidos para o parâmetro de perda óptico. Cálculos para amostras que resultaram em valores inadequados de K foram omitidos. O conjunto K_3 apresenta os maiores valores devido às constantes dielétricas de alta frequência... 225	225
Tabela V.7: Comparação dos valores de K , L_f , ξ e a razão ξE_g para diversos compostos (LEMPCKI, <i>et al.</i> 1993). Para os compostos com matriz Gd_2O_2S são apresentados os valores de K dos conjuntos K_1 e K_2^* . Para os demais parâmetros, são considerados os três conjuntos de parâmetros.**	226
Tabela V.8: Valores obtidos de L_f indiretamente de valores experimentais da eficiência de formação de pares e^-h^+ em função do parâmetro de perda óptica segundo o modelo fenomenológico de VAN ROOSBROECK. A partir deles foram obtidos ξ , ξE_g e β .	228
Tabela V.9: Parâmetros do ajuste de L_f em função de K	229
Tabela V.10: Eficiência de criação de pares e^-h^+ , eficiência de transferência de energia, rendimento quântico (luminescente) e estimativa do rendimento global de cintilação para os compostos Gd_2O_2S ; $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$	233

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC – Banda de Condução
BV – Banda de Valência
CC – Campo Cristalino
CL – Campo Ligante
DRX – Difractometria de Raios X
DTA – *Differential Thermal Analysis* (Análise térmica diferencial)
DUE – Distribuição Uniforme de Energia
ECP – *Effective Core Potentials* (Potenciais Efetivos de Carço)
EDS – *Electron Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia Dispersiva de Elétrons)
HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)
HSS – *Hiperspherical Adiabatic Approach* (Método Hiperesférico Adiabático)
IV – Infravermelho. Geralmente associado à espectroscopia de absorção na região do infravermelho.
ITE – *Impurity Trapped Excitations* (Éxcitons aprisionados por impurezas)
FT-IR – *Fourier Transform-Infrared*. (Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier).
JCPDF – Crystallograph Powder Data File
LR – *Long-Range* (Longo-alcance)
LS – Acoplamento Spin-Orbital (Esquema de Russel-Saunders)
LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals* (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)
LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular Não-ocupado de Menor Energia)
MBPT – *Many-Body Perturbation Theory* (Teoria das perturbações de muitos corpos)
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NC – Número de coordenação
PCE – *Photon Cascade Emission* (Emissão de Fótons em Cascata).
PCEM – *Point Charge Electrostatic Model* (Modelo das cargas pontuais)
PET – *Positron Emission Tomograph* (Tomografia de emissão de pósitron)
SOM – *Simple Overlap Model* (Modelo Simples de Recobrimento)
SPECT – *Single Photon Emission Computerized Tomography* (Tomografia Computadorizada de Emissão de Fóton único)
SR – *Short Range* (curto-alcance)
STE – *Self-Trapped Excitons* (Éxcitons auto-aprisionados)
STO – *Slater Type Orbitals* (Orbitais de Slater)
RD – Reflectância Difusa
TC – Tomografia Computadorizada
TCC – Teoria do Campo Cristalino
TCL – Teoria do Campo Ligante
TG – Termo-gravimetria
UV-Vis – Ultravioleta e visível.
XPS – *X-Ray Photo-Electron Spectroscopy* (Espectroscopia de fotoelétrons de Raios X)

LISTA DE SÍMBOLOS

Capítulo I

- η – Eficiência global de cintilação
 e^-h^+ – Par elétron-buraco.
 β – Eficiência de criação de pares e^-h^+
 S – Eficiência de transferência de energia entre pares e^-h^+ e centros luminescentes
 Q – Rendimento quântico luminescente
 l – Número de fótons emitidos por MeV (10^6 eV) de energia incidente
 E_g – Band gap óptico
 $\hbar\omega_{LO}$ – Fônon óptico de rede (Longitudinal)
 ε – Permissividade elétrica de um meio material
 ℓ – Momento angular orbital de sistemas mono-eletrônicos
 a_0 – Raio de Bohr.
 E_h – Energia de Hartree
 $R_{nl}(r)$ – Parte radial da função de onda mono-eletrônica
 H_0 – Hamiltoniano de campo central na aproximação de Hartree-Fock
 H_{ee} – Hamiltoniano de interação elétron-elétron.
 H_{LS} – Hamiltoniano mono-eletrônico de acoplamento spin-orbital
 $|\lambda\rangle$ – Função de onda de um estado intermediário
 N_c – Número de espécies coordenantes
 $H(Cela)$ – Hamiltoniano total efetivo de uma cela unitária
 $H(Ln^{3+})$ – Hamiltoniano total do sistema Ln^{3+} isolado
 $H(i)$ – Hamiltoniano do ligante i isolado
 $H(i, j)$ – Hamiltoniano de interação entre os ligantes i e j .
 $H(Ln, i)$ – Hamiltoniano de interação entre o ligante i e o cátion Ln^{3+} .
 $\Psi(Cela)$ – Função de onda total de uma cela unitária
 $\Psi(Ln)$ – Função de onda total do cátion Ln^{3+}
 $\Psi(L)$ – Função de onda total do ligante L
 E_T – Energia Total do sistema
 E_L – Energia do Ligante L .
 $V(Ln, i)$ – Potencial efetivo de interação entre Ln^{3+} e o ligante i .
 $\tilde{V}_{CC}(Ln, i)$ – Potencial de Campo Cristalino.
 γ_q^k – Parâmetro de Campo Ligante (“parte do ligante”).
 B_q^k – Parâmetro de Campo Cristalino (PCEM)
 \tilde{B}_q^k – Parâmetro de Campo Ligante (SOM)
 β_i – posição da distribuição de carga associada ao recobrimento das nuvens eletrônicas de metal/ligante.
 $C_q^{(k)}$ – Operador Tensorial
 R_i – Posição relativa do ligante na cela unitária
 Ω – Conjunto de ângulos esféricos θ, ϕ .
 $y_q^k(\Omega)$ e $y(kq | \Omega)$ – Harmônicos esféricos

q_i e g_i – Magnitude da carga elétrica pontual i (unidade de e)

ρ_i – Integral de recobrimento entre L e Ln^{3+}

$\langle L | Ln^{3+} \rangle$ – Mesmo significado de ρ_i .

$\langle r^k \rangle$ – Valor médio de r^k , definido pela integral $\langle \Psi | r^k | \Psi \rangle$

Capítulo II e III

ΔH_c – Entalpia de cristalização

C^d – Concentração de dopante por partícula

C_s^d – Concentração de dopantes na superfície da partícula

C_B^d – Concentração de dopantes no interior da partícula

v e δ - Estiramento e deformação de ligações químicas

d_{hkl} – Distâncias entre os planos cristalográficos (hkl).

2θ – Ângulo de reflexão de raios X por planos interatômicos

a e c – Parâmetros de cela unitária no sistema hexagonal ($a = b$)

$R(Ln^{3+})$ – Raio iônico de Ln^{3+} com determinado número de coordenação NC .

p – valor do parâmetro de cela unitária.

A e B – Constantes linear e angular do ajuste linear dos parâmetros de cela unitária em função do raio iônico

$L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_2$ e $L\gamma_1$ – radiações provenientes de transições de caroço em sistemas atômicos e moleculares.

R – Porcentagem de reflectância difusa

$F(R)$ – Função Remissão de Kubelka-Munk

E – Energia em eV

α – Coeficiente de Absorção

E_g – Band gap óptico

λ – Comprimento de onda / nm

$\bar{\nu}$ – Número de onda em cm^{-1}

$\Delta E(Ln^{3+}, Livre)$ - diferença de energia entre Ln^{3+} e os demais lantanídeos

$D(A)$ – *redshift*, deslocamento para o vermelho de transição $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ em Ln^{3+} .

J – Momento Angular Total

$I(t)$ – Intensidade de emissão no tempo t

$I(0)$ – Intensidade de emissão inicial

τ – Tempo de vida do estado excitado

C – Concentração de dopante na amostra

C_0 – Concentração de supressão de dopante numa determinada matriz.

q_a – Rendimento Quântico Absoluto

$\Delta\Phi$ – Fluxo de fótons emitidos

Capítulo IV

\hat{F}^k – Operador de Fock

ϵ^k – Energias de orbitais atômicos

λ^k – Multiplicadores de Lagrange

ϕ^k – Orbitais atômicos.

$V(r)$ – Potencial Efetivo
 Z – Número atômico
 N – Número de elétrons do caroço
 Z_c – Diferença $Z-N$.
 $V^{CLS}(r)$ – Contribuições de curto alcance do potencial efetivo $V(r)$
 $V^{LR}(r)$ – Interações de polarização (longo-alcance) no potencial efetivo $V(r)$
 a_k^{LS} e b_k^{LS} – Coeficientes semi-empíricos do potencial modelo.
 $\alpha_L^c(0)$ – Polarizabilidades estáticas multipolares de caroço
 $f(r_i)$ – Função de corte
 ℓ – Momento angular orbital de elétrons de valência ou opticamente ativos
 l – Momento angular orbital de elétron de caroço
 $V_{ee}^{LR}(r_i)$ – Contribuições de polarização em sistema de potencial efetivo de 2 elétrons
 H_0 – Hamiltoniano de campo central na aproximação de Hartree-Fock
 ζ_f – integrais de spin
 A_{SO} – Parte angular da integral de spin
 α, β e γ – Parâmetros de correção das interações de dois corpos
 $G(G_2)$ e $G(R_7)$ – Operadores de Casimir dos grupo G_2 e R_7
 $T_{f \rightarrow i}^{(2)}$ – Matriz de transição no método variacionalmente estável
 $|\lambda\rangle$ e $|\lambda'\rangle$ – Estados intermediários em transições eletrônicas
 U – Operador de campo ligante
 B_q^k – Parâmetro de Campo Cristalino (PCEM)
 \tilde{B}_q^k – Parâmetro de Campo Ligante (SOM)
 β_i – posição da distribuição de carga associada ao recobrimento das nuvens eletrônicas de metal/ligante.
 $C_q^{(k)}$ – Operador Tensorial
 R_i – Posição relativa do ligante na cela unitária
 Ω – Conjunto de ângulos esféricos θ, ϕ .
 $y_q^k(\Omega)$, $y(kq | \Omega)$ e $Y_k^q(\theta, \phi)$ – Harmônicos esféricos
 q_i e g_i – Magnitude da carga elétrica pontual i (unidade de e)
 ρ_i – Integral de recobrimento entre L e Ln^{3+}
 $H_{\mu\mu'}$ – Elementos de matriz do hamiltoniano H
 M_L – Operador multipolar de ordem L .
 Φ_μ – Orbital de Slater de ordem μ
 N_μ – Constante de normalização dos orbitais de Slater
 I – Integral angular definida por símbolos $3j$ e $6j$.
 $\alpha_L(\omega)$ – Polarizabilidade dinâmica multipolar de ordem L .
 C – Coeficientes de dispersão de dois corpos
 Z – Coeficientes de dispersão de três corpos
 E – energia do sistema
 $v_L(\hat{r})$ – Campo Multipolar de ordem L
 Ψ e ψ – Função de onda total do sistema atômico
 ρ – Coordenada radial do átomo de hidrogênio (r/a_0)
 \hat{L} – Operador de momento angular

$\Phi(L\mu | R\Omega)$ – Canais angulares no método hiperesférico adiabático (HSS)
 $F(L\mu | R)$ – Parte radial da função de onda total no método HSS
 P e Q – Acoplamentos não-adiabáticos no método HSS
 $U(L\mu | R)$ – Curvas de potencial no método HSS
 R – Variável radial adicional no átomo de hidrogênio, que combina partes do campo multipolar e a variável ρ .

Capítulo V

η – Eficiência global de cintilação
 e^-h^+ – Par elétron-buraco.
 β – Eficiência de criação de pares e^-h^+
 S – Eficiência de transferência de energia entre pares e^-h^+ e centros luminescentes
 Q – Rendimento quântico luminescente
 l – Número de fótons emitidos por MeV (10^6 eV) de energia incidente
 E_g – Band gap óptico
 $\hbar\omega_{LO}$ – Fônon óptico rede (Longitudinal)
 ε – Permissividade elétrica de um meio material
 κ'_s e κ'_∞ – Constante dielétrica estática e de alta frequência
 α_D – Polarizabilidade dielétrica
 α_e – Polarizabilidade eletrônica
 α_l – Polarizabilidade eletrônica
 n – índice de refração
 ξ – Energia necessária para a criação de pares e^-h^+
 K – Constante de perda óptica
 L_f – Fração de energia perdida, para promover demais ionizações, por fônons e outros eventos de ionização.
 C – Capacitância
 A e h – Área e espessura de uma pastilha cilíndrica
 D – Diâmetro da pastilha
 ρ – Densidade do material
 μ Coeficiente de absorção de raios X
 V_m – Volume molar
 M – massa molar
 Ψ e ψ - Função de onda total do sistema atômico
 $\langle r^k \rangle$ – Valor médio definido pela integral $\langle \Psi | r^k | \Psi \rangle$
 $R(\text{Ln}^{3+})$ – Raio iônico de Ln^{3+} com determinado número de coordenação NC .

SUMÁRIO

I. CINTILADORES, Gd_2O_2S, POTENCIAL EFETIVO E CAMPO LIGANTE	37
A. Cintiladores	37
B. $Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+}$	44
C. Potenciais efetivos para lantanídeos trivalentes (Ln^{3+})	46
D. Interação com o campo ligante.....	51
II. HIDROXICARBONATO DE GADOLÍNIO $Gd(OH)CO_3.H_2O$	56
Introdução	56
A. Objetivos.....	58
B. Parte Experimental	59
1. Preparação da solução de cloreto de gadolínio a partir do Gd_2O_3	59
2. Preparação da solução de nitrato de cério (III)	59
3. Preparação da solução de sulfato de praseodímio (III).....	59
4. Obtenção do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+} e Pr^{3+}	60
5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
6. Análise termo-gravimétrica (TG e DTG) e Diferencial (DTA)	62
7. Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)	62
8. Espectroscopia de refletância difusa (RD)	63
9. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	63
C. Resultados e discussão.....	63
1. Caracterização térmica e estrutural (IV, TG, DTA, MEV, MET).....	63
2. Caracterização espectroscópica e de estrutura eletrônica	74
D. Conclusões Parciais	88
III. OXISSULFETO DE GADOLÍNIO Gd_2O_2S	90
A. Introdução	90
B. Objetivo	92
C. Experimental	92
1. Obtenção do oxissulfeto de gadolínio Gd_2O_2S	92
2. Difractometria de raios X (DRX) e Refinamento pelo método de Rietveld	94
3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	94
4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	95
5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	95
6. Espectroscopia de refletância difusa (RD)	95
7. Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)	95
D. Resultados e discussão.....	96
1. Caracterização estrutural e morfológica	96
2. Caracterização espectroscópica	118

E. Conclusões parciais	148
------------------------------	-----

IV. POTENCIAIS EFETIVOS E INTERAÇÃO COM O AMBIENTE QUÍMICO 151

A. Introdução	151
B. Objetivos.....	157
C. Teórico.....	157
1. Propagação da função de onda e obtenção de autovalores	157
2. Diagonalização da matriz de transição no método variacionalmente estável	159
D. Resultados e discussão.....	160
1. Energia e função de onda de Ce^{3+} e Pr^{4+}	160
2. Polarizabilidades dinâmicas multipolares (frequências de oscilação do campo real e complexa) 163	
3. Interação de Ce^{3+} , Pr^{4+} e Pr^{3+} com um ambiente químico.....	181
4. Um modo alternativo de tratar a interação de campos multipolares com sistemas atômicos.....	184
E. Conclusões parciais	191

V. PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DE LUMINESCÊNCIA E CINTILAÇÃO 193

A. Introdução	193
B. Objetivos.....	198
C. Experimental	198
1. Medidas de luminescência com excitação de raios X	198
2. Medidas de capacitância e constante dielétrica.....	199
D. Resultados e discussão.....	199
E. Conclusões	237
F. Trabalhos futuros e perspectivas	241

REFERÊNCIAS..... 243

VI. APÊNDICES 257

A. Comportamento dos parâmetros de cela unitária em compostos cristalinos dopados.....	257
B. Estimativa do número de dopantes por partícula em um composto dopado.....	260
C. Força de oscilador teórica e experimental de dopantes em matrizes sólidas.....	264

INTRODUÇÃO GERAL

A idéia de desenvolvimento da tese intitulada “Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ ” surgiu da possibilidade de interação entre o Prof. Dr. Jean-Jacques de Groot (atualmente no UNICOC, Ribeirão Preto) e a Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos (Laboratório de Materiais Luminescentes, IQAr - UNESP). Na época, o Prof. Dr. Jean-Jacques de Groot utilizava potenciais efetivos de caroço para descrever a dinâmica eletrônica de elétrons de valência em átomos alcalinos, alcalino-terrosos e moléculas diatômicas. Por outro lado, a Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos vem obtendo e caracterizando diversos materiais com potencial aplicação como cintiladores. Uma das classes dos materiais estudados era o oxissulfeto de lantanídeos (Ln_2O_2S), tendo sido feito diversos estudos no Laboratório de Materiais Luminescentes, coordenado pelas professoras Dras Elizabeth Berwerth Stucchi e Marian Rosaly Davolos, sobre propriedades estruturais e espectroscópicas de oxissulfetos de ítrio (Y_2O_2S), lantânio (La_2O_2S) e gadolínio (Gd_2O_2S), dopados com Eu^{3+} e Tb^{3+} . A demanda para obtenção de materiais cintiladores rápidos, na qual o centro luminescente tem tempo de vida de emissão entre os microssegundos e os nanossegundos, introduziu no Laboratório de Materiais Luminescentes a possibilidade de estudo do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$; os quais possuem dopantes com emissão com tempos de vida que os classificam como cintiladores rápidos. No entanto, Ce^{3+} e Pr^{3+} são cátions com 1 e 2 elétrons $4f$, respectivamente. Nesses casos, apesar de possuírem elétrons f , que são os responsáveis pelas suas propriedades espectroscópicas, são parecidos com os sistemas alcalinos e alcalino-terrosos estudados pelo Prof. Dr. Jean-Jacques de Groot. Assim, inicialmente, a tese foi concebida para o desenvolvimento de potenciais efetivos de caroço de 1 e 2 elétrons para Ce^{3+} , Pr^{4+} e Pr^{3+} , a fim de comparar cálculos de perfis espectrais e parâmetros de intensidade de luminescência com resultados obtidos experimentalmente.

No início do doutorado a parte teórica foi muito explorada. Vários testes sobre a aplicação dos potenciais efetivos de caroço propostos foram feitos para sistemas hidrogenóides. No decorrer do trabalho, apesar de promissoras as aproximações apresentadas, a parte experimental do trabalho foi ganhando relevância e devido à possibilidade de realização de testes e aplicações dos potenciais materiais cintiladores estudados pelo grupo, tornou-se o foco principal do trabalho. Em síntese, depois de exploradas parâmetros espectroscópicos de luminescência de UV, todos os resultados obtidos foram utilizados na descrição da eficiência de cintilação de oxissulfetos de

lantanídeos, dando ênfase ao $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$. Alguns outros compostos, tais como óxidos e tantalatos de lantanídeos também foram abordados, seja porque serão utilizados indiretamente na descrição dos oxissulfetos ou utilizados em estudos futuros dentro do grupo.

Com isso, a tese foi dividida em cinco partes. Na primeira, é feita uma introdução geral, em que é apresentado o estado da arte de cada tema abordado, a motivação e objetivos gerais a serem alcançados (dividida em 4 seções). Na primeira seção é apresentada uma introdução sobre cintiladores e cintilação, seguida na segunda parte de propriedades estruturais e espectroscópicas tanto gerais, como de cintilação, do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$. Em seguida, são introduzidos os temas teóricos de potenciais efetivos de caroço e interação com o campo ligante. Assim, as duas primeiras seções da primeira parte estão relacionadas com os **Capítulos I, III e V**. As duas últimas seções da primeira parte estão relacionadas com o **Capítulo IV**.

Especificamente, os **Capítulos II e III** têm conteúdo mais experimental e voltados para a obtenção e caracterização do precursor hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$; e o oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$, respectivamente. No **Capítulo IV** são tratados aspectos estritamente teóricos de potenciais efetivos de caroço mono-elétrônicos de Ce^{3+} e Pr^{4+} , bem como interação destes sistemas com um ambiente químico. Por último, todos os resultados das partes anteriores convergem para o desenvolvimento de propriedades de cintilação do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ no **Capítulo V**.

I. Cintiladores, Gd_2O_2S , Potencial Efetivo e Campo Ligante

A. Cintiladores

Cintiladores são materiais capazes de absorver radiações (raios X, raios γ) ou momento de feixes de partículas (prótons, nêutrons, elétrons) de alta energia e transformar a energia absorvida em radiação ultravioleta ou visível. Por este motivo, tais materiais são extensamente aplicados em detectores em física de alta energia, radiologia médica, tomografia computadorizada, sistemas de segurança, entre outras.

A história dos cintiladores pode ser dividida em três períodos: que compreendem a descoberta do fenômeno de cintilação e dos primeiros cintiladores **(1)**; o desenvolvimento do tubo fotomultiplicador e a cintilação do naftaleno **(2)** e finalmente o entendimento geral dos processos de cintilação e o desenvolvimento de cintiladores rápidos e de alta eficiência **(3)**.

No primeiro período, os cintiladores emergem com as descobertas de Röntgen dos raios X, utilizando $CaWO_4$ como cintilador; Becquerel usando sais de uranila na descoberta da radioatividade; Crookes e Rutherford utilizando ZnS para a detecção e quantificação de radioatividade e estudo de deflexão de partículas alfa, respectivamente (DERENZO *et al.*, 2003).

O segundo período é marcado pela descoberta do tubo fotomultiplicador nos anos 1940 e a cintilação pelo naftaleno, porém, teve início com o desenvolvimento do material iodeto de sódio ativado com Tálcio por HOLFSTADTER (1975), seguido do estudo das propriedades físicas de haletos de metais alcalinos puros e ativados. Também foram desenvolvidos cintiladores ativados por lítio, vidros ativados com Ce^{3+} e a descoberta da luminescência rápida caroço-valência no BaF_2 .

O desenvolvimento de novos cintiladores manteve-se estacionário nas décadas subseqüentes, mas o terceiro período – últimas duas décadas – testemunhou o renascimento da pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, impulsionado pela necessidade de cintiladores para calorimetria precisa em física de alta energia, cintiladores de resposta luminescente elevada para a tecnologia de imagem médica, exploração geológica e diversas aplicações industriais. Concomitantemente, o uso de radiação síncrotron e a espectroscopia laser levaram a um grande entendimento das complexidades

inerentes a formação de éxcitons e defeitos, bem como os numerosos processos foto-físicos envolvidos na cintilação.

Atualmente, os processos físicos que compõe a cintilação são em geral bem entendidos, entretanto detalhes específicos dos mecanismos em materiais ainda contêm lacunas (WEBER, 2004; BECKER *et al.*, 1995; VASIL'EV, 1999) Na **Figura I.1** está representada a evolução cronológica dos cintiladores inorgânicos, com os três períodos descritos acima identificados.

Fica evidente pela **Figura I.1**, a partir do segundo período e consolidada no terceiro período, a utilização de terra-raras na composição dos materiais cintiladores, principalmente os lantanídeos. Além de serem muito utilizados na formulação de matrizes (La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+}) são utilizados como sensibilizadores e ativadores (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} principalmente). A razão que leva este tipo de formulação ser tão visada está diretamente ligada às características de um material cintilador de alto desempenho.

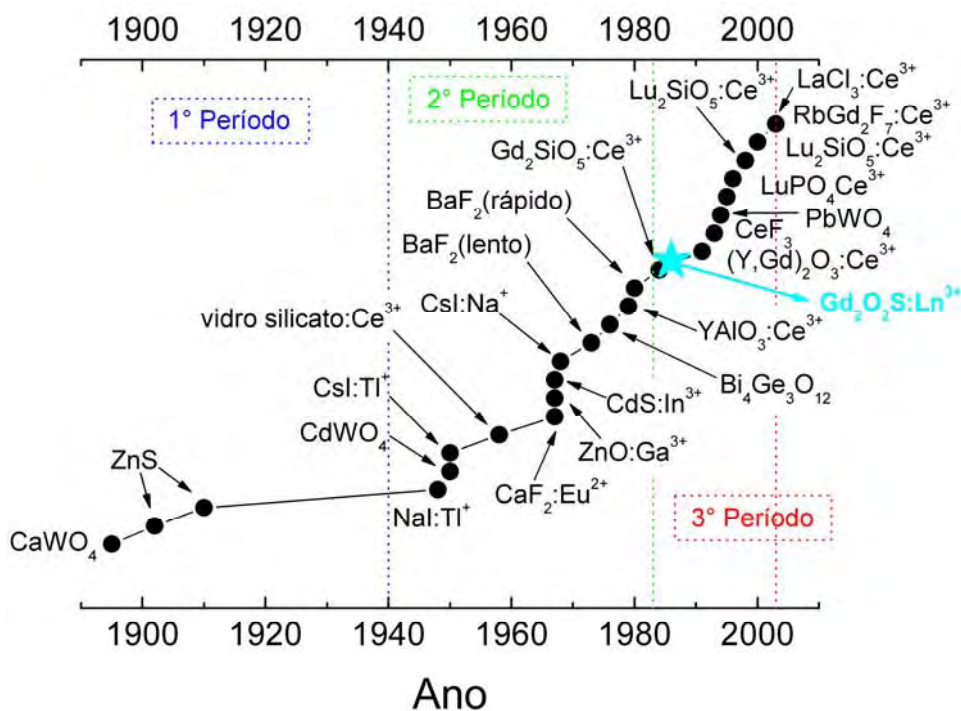


Figura I.1: Evolução cronológica dos cintiladores baseada na representação de DERENZO et al., 2003.

As características desejadas para um cintilador (**Figura I.2**), independentemente da sua aplicação, podem ser divididas em dois grupos (WEBER, 2004), **(1)** físico-químicas e **(2)** luminescentes. Dentre as físico-químicas, podem ser citadas: **(a)** o custo e conformação

física. Estas duas características estão ligadas à facilidade de se obter cristais do material cintilador em questão. Os materiais mais baratos e fáceis de obter são os de baixo ponto de fusão e que não se decompõem ou transformam entre a temperatura ambiente e o ponto de fusão. Estas características podem levar à formação de cristais de hábito e tamanhos variados a baixos custos. **(b)** estabilidade química e resistência mecânica. A durabilidade do material envolve diversos fatores que devem ser controlados, tais como: ser inerte ao ar, umidade, luz e a ausência de planos de clivagem. Além disso, o conhecimento da variação da resposta luminosa do cintilador em função do tempo e temperatura é altamente recomendado.

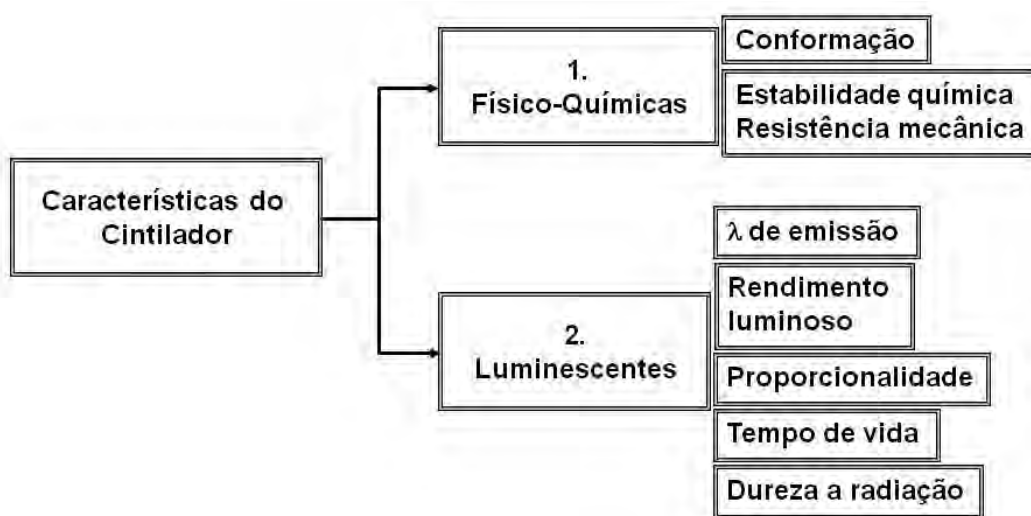


Figura I.2: Diagrama esquemático com a descrição das características importantes de um material cintilador.

As características luminescentes são obviamente as mais importantes de um cintilador. A primeira a se destacar é o máximo de emissão do cintilador **(a)**, pois a partir dessa informação será definido o tipo de fotodetector que será utilizado, isto é, tubo fotomultiplicador e diodo de avalanche. A resposta luminosa **(b)** (que pode ser entendida como um rendimento quântico global da cintilação) do cintilador é definida como o número de fótons emitidos por MeV (10^6 eV) de energia incidente e geralmente é representado por I . Nem sempre é requerida uma resposta luminosa elevada na detecção de partículas ou radiações de alta energia. Este fator é limitante quando a energia que será detectada é baixa ou constante com o tempo. Um dos cintiladores com maior resposta luminosa é o $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, com 70.000 fótons/MeV. A proporcionalidade **(c)** está relacionada ao número de pares elétron-buraco (e^-h^+) criados quando o cintilador absorve energia. Este número é proporcional à razão entre a energia média para se criar um par e^-

h^+ e a energia de recombinação do par. Um dos fatores mais importantes na definição da resolução do cintilador é o tempo de vida **(d)** da emissão que será detectada. Especialmente em radiologia médica, esperam-se tempos de vida rápidos para minimização da persistência luminosa. Muitas vezes a dureza à radiação **(e)** é irrelevante na aplicação do cintilador, no entanto, em física de alta energia e tomografia computadorizada é um fator determinante da resolução da medida.

Nos dispositivos para tecnologia de imagem médica os materiais cintiladores aparecem numa disposição relativamente simples, sem considerar as partes eletrônicas e mecânicas dos dispositivos. De um modo geral, os dispositivos são montados como um atenuador ou colimador da radiação ionizante, seguido do material cintilador (filme, monocristal ou cerâmica transparente) junto ao detector. As principais aplicações em tecnologia de imagem médica são as telas intensificadoras em radiologia médica, os detectores em Tomografia Computadorizada de raios X (TC de raios X), detectores de Tomografia Computadorizada de Emissão de Fóton Único para raios γ (SPECT) e detectores de Tomografia de Emissão de Pósitrons (PET). Esquemáticamente os dois primeiros dispositivo estão representados na **Figura I.3** (MOSES, 1999). Os esquemas de detectores de PET e SPECT podem ser encontrados em Moses (1999).

Os principais cintiladores que podem ser utilizados em tecnologia de imagem médica e suas propriedades relevantes estão na **Tabela I.1**. O desafio de melhorar as propriedades de cintilação de um material está relacionado aos limites teóricos de cada propriedade. Estes limites deveriam sempre ser estabelecidos, a fim de aprimorar a maneira como novos materiais são arquitetados. Além disso, cada aplicação de materiais cintiladores terá propriedades mais relevantes a serem consideradas. Assim, para telas intensificadoras e aplicações de Raios X planar, a hierarquia de requisitos pode ser tomada como: **(1)** Rendimento luminescente, **(2)** Densidade elevada, **(3)** Comprimento de onda de emissão (máximo) compatível com o comprimento de onda de resposta do filme fotográfico, **(4)** Tamanho e formato de partícula e **(5)** Propriedades de manufatura. Os valores característicos requeridos para as propriedades estão na **Tabela I.2**.

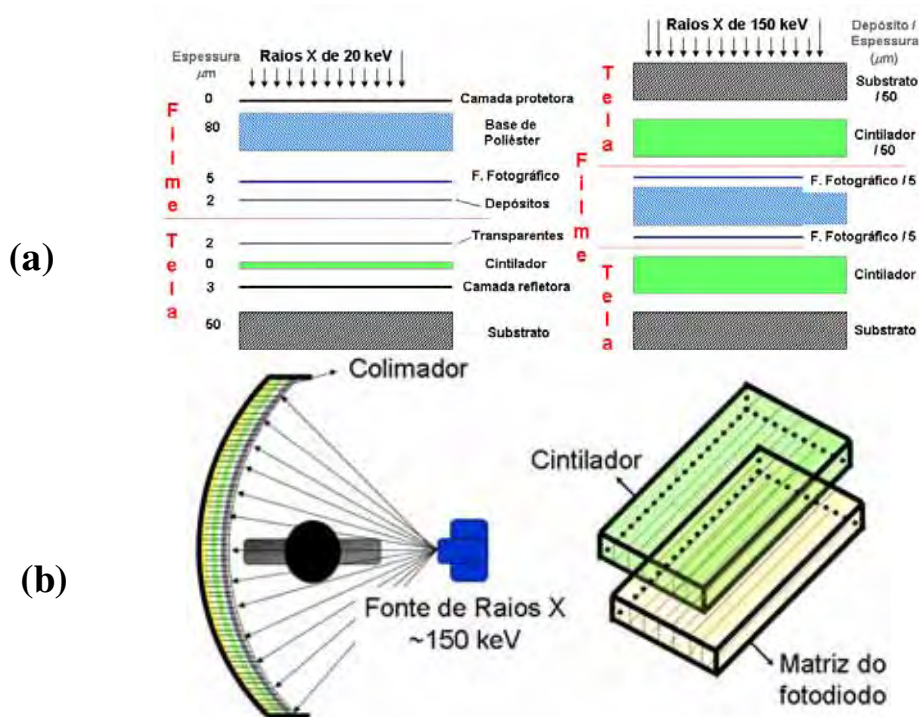


Figura I.3: Representação esquemática dos dispositivos de detecção de radiações ionizantes em tecnologia de imagem médica. (a) Telas intensificadoras em Radiologia médica. (b) Visão superior do detector em Tomografia computadorizada e o detalhe do cintilador.

Já em TC de Raios X, a importância dos requisitos pode ser listada segundo: **(1)** Baixa Persistência, **(2)** Alta Estabilidade (química, em relação à temperatura e a dureza à radiação), **(3)** Densidade Elevada, **(4)** Comprimento de onda de emissão compatível com o comprimento de onda de leitura do fotodiodo e **(5)** Resposta Luminosa elevada. Dentre os cintiladores utilizados nestas aplicações, existem poucos melhoramentos a serem feitos, no entanto, muitos fenômenos foto-físicos a serem explicados. Em aplicações de SPECT, tem-se: **(1)** Resposta luminosa, **(2)** Densidade elevada, **(3)** Baixo custo, **(4)** Comprimento de onda de emissão (máximo) compatível com o comprimento de onda de resposta do tubo fotomultiplicador e **(5)** tempo de vida rápido. Neste tipo de aplicação buscam-se melhoramentos na resposta luminosa. Já em tomografia de emissão de pósitrons a hierarquia de propriedades relevantes é: **(1)** Comprimento de atenuação da radiação pequeno, **(2)** Tempo de vida rápido, **(3)** Densidade elevada, **(4)** Resposta luminosa elevada e **(5)** Compatibilidade emissão/detecção.

Tabela I.1: Características de alguns cintiladores que podem ser utilizados em tecnologia de imagem médica (MOSES, 1999; GRESKOVICH, DUCLOS, 1997).

Aplicação	Material	Resposta luminosa / (fótons/MeV)	Densidade ρ (g.cm ⁻³)	λ de emissão / nm (máximo)	Tempo de vida	Persistência* (em 3 ms)	Forma
Raios X Planar	$Gd_2O_2S:Tb^{3+}$	70.000	7,3	545	-	-	-
	$LaOBr:Tb^{3+}$	67.000	6,3	425	-	-	-
	$Y_2O_2S:Tb^{3+}$	60.000	4,9	545	-	-	-
TC Raios X	$CdWO_4$	14.000	7,9	-	5 / 20 μs	< 0,1%	Cristal
	$(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+},Pr^{3+}$	19.000	5,9	610	1000 μs	3 %	Cerâmica
SPECT	$Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+},F^-$	21.000	7,3	512	3 μs	< 0,1%	Cerâmica
	$NaI:Tl^{3+}$	38.000	3,7	415	230 ns	-	-
	$CsI:Tl^{3+}$	65.000	4,5	545	1000 ns	-	-
PET	$Bi_4Ge_3O_{12}$	8.000	-	480	300 ns	-	-
	$Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$	25.000	-	420	40 ns	-	-

Tabela I.2: Características requeridas de um cintilador em cada aplicação de tecnologia de imagem médica (MOSES, 1999; GRESKOVICH, DUCLOS, 1997).

Aplicação	Resposta / (fótons/MeV)	Densidade ρ (g.cm ⁻³)	λ de emissão / nm (máximo)	Tempo de vida	Persistência* (em 3 ms)	Observações
Raios X Planar	> 60.000	> 7,0	= λ filme fotográfico	-	-	Tamanho de partícula 3-10 μm
TC Raios X	> 15.000	> 6,0	= λ leitura do fotodiodo (500-1000 nm)	~ μs	< 1%	Alta Estabilidade
SPECT	Elevado	> 3,5	= λ leitura do tubo fotomultiplicador (300-500 nm)	< 1 μs	-	Baixo custo
PET	> 8.000	-	= λ leitura do tubo fotomultiplicador (300-500 nm)	-	-	Comprimento de atenuação Pequeno < 1,2 cm

A melhora das características de um cintilador e o conhecimento dos limites teóricos de cada propriedade implica no estudo das propriedades estruturais e luminescentes do material, bem como dos mecanismos que tornam determinado material um cintilador. Portanto, faz-se necessário a descrição de todos os processos envolvidos na cintilação, desde a absorção de energia até a emissão de luz.

O mecanismo de cintilação pode ser dividido em três etapas. Na primeira etapa o processo de ionização cria buracos nas camadas mais internas dos íons do cristal, ocorrendo a emissão de elétrons primários seguida por decaimento radiativo (raios X secundários), decaimento não radiativo (formação de elétrons Auger) e espalhamentos inelásticos elétron-elétron, num intervalo de tempo de 10^{-15} a 10^{-13} s. Tipicamente, essa etapa envolve de duas a sete vezes a energia para se criar um par elétron-buraco (*band gap* do cristal).

A segunda etapa é caracterizada pela migração da energia absorvida até um limiar inferior ao capaz de gerar ionizações. Neste ponto, ocorre a “termalização” dos elétrons e dos buracos por transições intrabandas, associadas ao acoplamento elétron-fônon. No caso dos semicondutores, com grande concentração de defeitos e impurezas, o portador de carga pode retornar para o estado de banda difusa, ficar aprisionado pela própria matriz do cristal, ou formar éxcitons, todos numa escala de tempo de 10^{-12} a 10^{-11} s. Durante este estágio, centros luminescentes podem ser excitados pelo impacto com elétrons quentes (“hot electrons”), pela subsequente captura de pares elétron-buraco ou ainda devido aos processos de transferência de energia entre o sensibilizador e o ativador em tempo que varia de $<10^{-12}$ a $>10^{-8}$ s. Dependendo da mobilidade do portador, este tempo é responsável pelo aumento intrínseco da cintilação.

Finalmente na terceira etapa, a espécie luminescente excitada retorna para o estado fundamental envolvendo processos de supressão não-radiativa e/ou emissão de fótons. O processo radiativo pode ser curto (10^{-9} s) para a recombinação elétron-buraco, para emissão de éxcitons e para a “reconstrução” da banda de valência, ou pode levar vários minutos para o caso de processos altamente proibidos (BLASSE, GRABMAIER, 1994).

Em alguns compostos, como os cintiladores de emissão excitônica, valores específicos de parâmetros espectroscópicos, parâmetros de eficiência de luminescência e parâmetros de eficiência de cintilação são conhecidos, no entanto, para compostos como óxidos, tantalatos e oxissulfetos, pouco foi estudado.

B. $Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+}$

O oxissulfeto de gadolínio co-dopado com Ce^{3+} e Pr^{3+} foi investigado pela primeira vez em aplicações de tomografia computadorizada por raios X (TC-RX) no trabalho de Ito et al (1988) . De fato o cintilador estudado ainda possuía dopagem com F^- , definindo a composição $Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+},F^-$. A introdução de F^- geralmente ocorre na obtenção da cerâmica transparente do cintilador por prensagem uniaxial (ou isostática) com aquecimento, usando o aditivo $LiGeF_6$ para o abaixamento do ponto de fusão da mistura. Recentemente, Gorokhova *et al.* (2006) obteve a cerâmica transparente do cintilador por prensagem uniaxial com aquecimento usando LiF como aditivo. É interessante notar que apesar da eficiência do material como cintilador em TC-RX, poucos trabalhos descrevem as propriedades ópticas, espectroscópicas e estruturais, tanto do material conformado na forma de pó, quanto na forma de cerâmica transparente. Além dos dois trabalhos já citados, é importante mencionar os estudos de Rossner *et al.* (1999) que descreve as propriedades e aplicações de cerâmicas baseadas em oxissulfeto de gadolínio, Yamada *et al.* (1989) com trabalho similar ao de Ito *et al.* (1988), Nakamura *et al.* (1999), que investiga o efeito de íons halogênios (F^- , Cl^- , Br^- e I^-) nas características de interação com raios X da cerâmica $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e por último os efeitos da dopagem com Ce^{3+} na interação dos raios X com o material (AMIIYAN, 1977).

Os demais trabalhos com oxissulfeto de gadolínio possuem outros lantanídeos como dopantes, principalmente Tb^{3+} . Neste ponto destaca-se o trabalho de Ratinem (1972), que descreve a fluorescência com excitação de Raios X de íons Ln^{3+} nas matrizes Y_2O_2S , La_2O_2S e Gd_2O_2S . Os parâmetros de eficiência de cintilação como η , β , S e Q^1 foram determinados principalmente para o cintilador $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$. Com isso, muitas das propriedades e dos mecanismos de cintilação do $Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+}$ são baseados no cintilador dopado com Tb^{3+} . Estudos detalhados da espectroscopia de Tb^{3+} em Gd_2O_2S podem ser encontrados no trabalho de Faucher *et al.*, (2002), no qual são feitos cálculos de campo cristalino, medidas de tempo de vida, fotoluminescência e absorção. No entanto, os mecanismos de excitação do Tb^{3+} na região do UV-visível foram melhor elucidados no trabalho de Da Silva *et al.* (2008).

Da literatura existente sobre a luminescência (seja foto- ou de raios X) do $Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+}$ vale a menção especial ao trabalho de Gorokhova *et al.* (2006). Com

¹ Os parâmetros de eficiência de luminescência e cintilação são discutidos em detalhe no **Capítulo V**.

base principalmente em suas investigações serão desenvolvidas e exploradas as lacunas existentes na luminescência deste cintilador.

Em princípio pode-se citar a escassez de observações da síntese e caracterização do oxissulfeto de gadolínio dopado com Ce^{3+} . Apesar de ser usado como defeito para captura de pares e^-h^+ para posterior transferência para Pr^{3+} , suas propriedades espectroscópicas podem revelar a localização dos níveis de energia associados às configurações eletrônicas $4f$ e $5d$, bem como sua dependência com o ambiente químico na matriz Gd_2O_2S . Assim como no $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ os mecanismos de excitação do Ce^{3+} não foram completamente atribuídos e sua dependência com a concentração de Ce^{3+} é desconhecida. Além disso, o estudo do tempo de vida de Ce^{3+} nessa matriz pode esclarecer detalhes do mecanismo de excitação do Ce^{3+} (WOJTOWICZ *et al.*, 1992a e WOJTOWICZ *et al.*, 1992b).

O mesmo pode ser ressaltado para o material $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$. Além disso, o efeito da concentração de Pr^{3+} na luminescência não foi estudado em detalhe, assim os mecanismos de transferência de energia entre íons Pr^{3+} nessa matriz não puderam ser descritos adequadamente. A luminescência do íon praseodímio trivalente é bastante rica, exibindo mudanças de comportamento para diferentes concentrações de Pr^{3+} . Isto pode ser explicado pela intensa transferência de energia entre os íons Pr^{3+} (KOSTLER, 1995), com a elucidação dos mecanismos associados à sua luminescência. Com relação aos níveis de energia do Pr^{3+} no cintilador, apesar das dificuldades de obtenção dos espectros de luminescência por excitação de Raios X, a localização dos seus níveis de energia, mesmo utilizando excitação no ultravioleta é pouco resolvida.

No material $Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+}$, os efeitos da cooperação entre Pr^{3+} e Ce^{3+} também foram pouco explorados. Ou seja, todas as propostas citadas para $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ se encaixam neste caso, com a possibilidade de associação à interação $Ce^{3+}-Pr^{3+}$.

Finalmente, a influência da conformação estrutural e morfológica das partículas do material (forma de pó) nas propriedades espectroscópicas dos centros luminescentes pode ser confrontada com trabalhos já existentes (ROSSNER *et al.*, 1999; GOROKHOVA *et al.*, 2006; YAMADA *et al.*, 1989; NAKAMURA *et al.*, 1999; ANAN'EVA *et al.*, 2005; AMIYAN *et al.*, 1977; MORLOTTI *et al.*, 1977; FAUCHER *et al.*, 2002; NAKAMURA *et al.*, 1997, KOSTLER *et al.*, 1995). Esta característica é de grande importância na definição das condições de obtenção da cerâmica transparente por prensagem uniaxial a altas temperaturas (ROSSNER *et al.*, 1999; KOSTLER *et al.*,

1995). Visto isso, a disposição de dopantes (Ce^{3+} , Pr^{3+} e Ce^{3+}/Pr^{3+}) nas partículas, ou seja, a distribuição superfície/interior das partículas de Gd_2O_2S deve ser esboçada a fim de descrever a relação tamanho/morfologia com as características de sinterização e seu efeito na estrutura cristalina do material.

A partir dessas premissas, encerram-se informações que devem mostrar a dependência de Q e parte da dependência de S ($\eta = \beta SQ$) com a composição do sistema, ou seja, parâmetros espectroscópicos diretamente ligados à eficiência de cintilação η . Valores de β dependem do conhecimento do parâmetro de perda óptico, associado ao band gap (E_g), fônons de rede ($\hbar\omega_{LO}$) e valores da permissividade elétrica (ϵ) do material. O band gap pode ser determinado por reflectância difusa, no entanto, as duas últimas quantidades ($\hbar\omega_{LO}$ e ϵ) são de difícil determinação em materiais policristalinos. Contudo, a partir de critérios rigorosos podem ser estimados por argumentos simples sobre a natureza de óxidos e sais (inorgânicos) (LEMPICKI *et al.*, 2003).

A determinação dos parâmetros de eficiência de cintilação e parâmetros espectroscópicos da fotoluminescência motivam a convergência de ciências e tecnologias dos últimos 5 anos. De fato é um caminho para a associação de propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas do cintilador com a sua composição. Ou seja; o próximo passo para a modelagem de novos materiais. Nesse sentido, o cintilador $Gd_2O_2S:Pr^{3+},Ce^{3+}$ possui um sensibilizador (Ce^{3+}) com um elétron opticamente ativo no UV-visível (elétron $4f$) e o ativador (Pr^{3+}) com dois elétrons opticamente ativos na mesma região, pertencentes à configuração $4f^2$. Essas características, aliadas à pequena influência do campo ligante nestas configurações, fazem a física de sistemas de poucos corpos (física atômica e molecular) interagir fortemente com a físico-química de materiais (química inorgânica, química de estado sólido e de materiais). A partir deste ponto de convergência é que surge a descrição teórica dos centros luminescentes neste cintilador.

C. Potenciais efetivos para lantanídeos trivalentes (Ln^{3+})

A configuração eletrônica dos cátions trivalentes de lantanídeos (Ln^{3+}) pode ser descrita como $[Xe]4f^N$, na qual $N = 0,1,2,3,\dots,12,13,14$. Isto é, camadas fechadas (caroço) e uma camada incompleta $4f^N$. O índice N segue a seqüência da série dos lantanídeos, ou seja, $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.

Uma forma mais adequada de se representar a estrutura eletrônica destes cátions é [Caroço] $5s^25p^64f^N$, com [Caroço] = [Kr] $4d^{10}$. A camada de valência ($n = 5$) tem grande importância na formação de ligações químicas, enquanto a configuração $4f^N$ é opticamente ativa na região do Ultravioleta (UV), visível e Infravermelho (IV) próximo. Combinadas, estas duas propriedades formam a base da espectroscopia de lantanídeos trivalentes em materiais luminescentes. A menor importância dos orbitais associados à configuração $4f^N$ nas ligações químicas pode ser explicado por simples distribuição radial de probabilidades de orbitais hidrogenóides. A representação dos orbitais monoelétrônicos por camadas e as respectivas energias pode ser observada na **Figura I.4**.

A representação da parte radial da função de onda monoelétrônicas do Ce^{3+} (estado fundamental [Xe] $4f$) é apresentada na **Figura I.5**. Nela estão representados o orbital mais difuso do caroço ($4d$), os orbitais pertencentes à camada de valência ($5s$ e $5p$), o orbital $4f$ (estado fundamental) e o primeiro estado excitado ($5d$). A posição dos máximos de distribuição de probabilidade radial está representada com uma linha pontilhada, da mesma cor em que estão representadas as camadas na **Figura I.4**.

O comportamento dos orbitais associados às configurações $4f^N$ dos demais íons Ln^{3+} deve seguir o mesmo comportamento do íon Ce^{3+} . A diferença está na posição dos máximos da distribuição de probabilidade radial. Ao percorrer a série, os orbitais tornam-se menos difusos (aumento do número atômico, com preenchimento da mesma camada), ou seja, ocorre a contração lantanídica. A tendência geral é a blindagem dos orbitais $4f^N$ do ambiente externo pela camada de valência (além da blindagem parcial pela nuvem eletrônica associada à configuração $4d^{10}$). As configurações da camada de valência possuem configurações de camada fechada e por isso, em relação às configurações $4f^N$, devem ter energia menor. Isso deve isolar energeticamente os níveis de energia associados à $4f^N$ em energias maiores (Esquema **Figura I.4**).

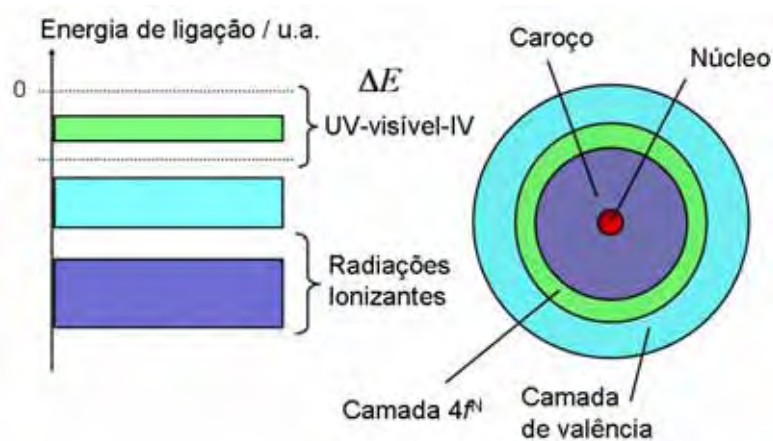


Figura I.4: Diagrama esquemático da distribuição eletrônica das configurações do sistema Ln^{3+} e o diagrama de energia.

Os cátions trivalentes de lantanídeos são encontrados em sais, óxidos, complexos, entre outros. Geralmente o grau de covalência das ligações químicas das quais participam é baixo. No entanto, por serem encontrados ligados a outras espécies químicas, os potenciais que descrevem o comportamento eletrônico, seja foto-físico ou químico, devem descrever suas propriedades espectroscópicas, bem como a formação de ligações químicas. Tais modelos são baseados em teorias de orbitais moleculares (MALTA, 1982) e cálculos dessa natureza envolvendo orbitais atômicos $4f$ são computacionalmente pesados, não obstante, existam recursos de alto desempenho. Por estes motivos, os primeiros modelos utilizados para descrever as propriedades espectroscópicas de íons Ln^{3+} em sais e óxidos foram baseados na teoria do campo cristalino (MALTA, 1982). Como nestes compostos o grau de covalência das ligações químicas não ultrapassa 10%, os resultados obtidos com a TCC foram bem sucedidos, já que as interações do ambiente químico com os orbitais atômicos do cátion Ln^{3+} eram representadas por potenciais de contato de cargas elétricas pontuais distribuídas com a mesma simetria das espécies químicas ligantes. O ponto chave neste aqui é não considerar a formação de ligações químicas, mas o comportamento espectroscópico da configuração $4f^N$, ou seja, a dinâmica eletrônica dos cátions Ln^{3+} isolado na faixa de energia que compreende o UV-visível-IV. A discussão sobre a interação Ln^{3+} -ambiente químico torna-se pertinente, pois o ponto de partida, isto é, a estrutura eletrônica dos cátions Ln^{3+} isolado terá implicações na espectroscopia dos cátions em compostos.

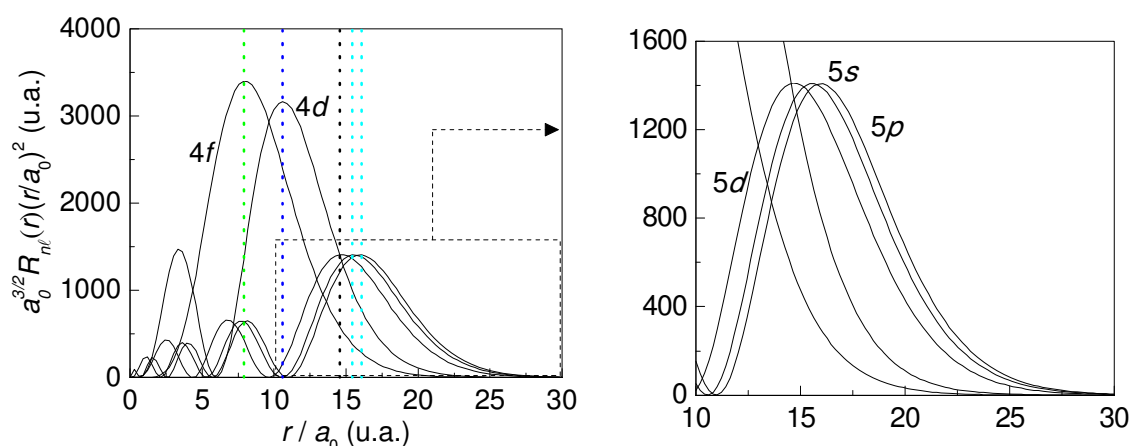


Figura 1.5: Representação gráfica da distribuição radial de probabilidades de orbitais hidrogenóides do cátion Ce^{3+} . As linhas pontilhadas indicam o máximo de cada função e as cores utilizadas correspondem ao diagrama apresentado na **Figura 1.4**.

Os potenciais efetivos criados para cátions Ln^{3+} são utilizados em aproximações moleculares e obtidos por cálculos *ab-initio*. Tais potenciais são designados como efetivos de caroço (ECP; CUNDARI, STEVENS, 1993). Por serem utilizados em aproximações para descrição de ligações químicas, efetivamente são tratadas a configuração $4f^N$ e a camada de valência ($5s^25p^6$). Considerando os elétrons da configuração $4f^N$, o potencial efetivo terá uma contribuição devido à interação coulômbica com o núcleo e efeitos de troca e correlação são modelados por um termo gaussiano. Neste último termo também podem ser adicionadas interações relativísticas como o acoplamento spin-orbital (FÉRET *et al.*, 1998).

Podem conter ainda parte das contribuições de polarização, no entanto consideradas dessa forma, elas podem não ter efeito na forma final do potencial (CEBIM, DE GROOTE, 2008).

Potenciais efetivos já foram criados para diversos sistemas atômicos e moleculares, mas no caso de cátions Ln^{3+} a camada de valência nunca foi tratada como pertencente ao caroço. O principal ponto associado à criação de um potencial efetivo é a redução do problema de muitos corpos. Em particular, sistemas atômicos (átomos e íons) possuem elétrons que tem menor importância em fenômenos físicos e químicos, isto é, elétrons internos (caroço) em relação a elétrons de valência (FÉRET *et al.*, 1998). São diversos os sistemas que se encaixam nesse perfil e são descritos por potenciais efetivos. Como exemplos podem ser citados os átomos alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) (FÉRET, PÁSCALE, 1998; CEBIM, DE GROOTE, 2008, 2005, 2004; PATIL, TANG,

1997) e suas séries iso-eletrônicas (Be^+ , Mg^+ , Ca^+ , Sr^+ , Ba^+) (CEBIM, DE GROOTE, 2008; PATIL, TANG, 1997; SCHWEIZER, 1999, SNOW *et al.*, 2005) etc., átomos alcalino-terrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) (CEBIM, DE GROOTE, 2004; PATIL, TANG, 1997; SCHWEIZER, 1999) e íons de metais de transição, tal como Zn^+ (LAUGHLIN, 1997).

A idéia básica é substituir elétrons de menor importância por interações efetivas. O átomo de sódio, por exemplo, possui um elétron de valência ($3s$) e dez elétrons internos ($1s^2 2s^2 2p^6$). Um potencial efetivo para o Na transforma um sistema de 11 elétrons num sistema hidrogenóide. Esse é o princípio dos potenciais. O que pode ser notado, entretanto, em todos os exemplos citados é que elétrons de valência s são modelados por interações efetivas. Obviamente não apenas o estado fundamental deve ser descrito, mas todos os estados excitados, que incluem configurações s , p , d e f , entre outras. E Laughlin (1995) mostrou que a descrição de configurações com momento angular elevado ($\ell \geq 3$), bem como fenomenologias associadas podem ser descritas com grande precisão.

Em relação às interações que devem ser descritas, são semelhantes a dos sistemas Ba^+ e Ba, principalmente em se tratando de Ce^{3+} e Pr^{3+} , pois (Ba^+, Ba) e Ln^{3+} possuem números atômicos parecidos $56 (Ba) \geq Z \geq 71 (Lu)$ e figuram lado a lado no sexto período da tabela periódica. Assim sendo, o valor médio dos hamiltonianos (Campo central H_0 , Correlação Eletrônica H_{e-e} e Acoplamento LS H_{LS}) em determinado estado $|\lambda\rangle$ no Ba e Ln^{3+} devem ter valores próximos e a mesma hierarquia de grandeza ($\langle \lambda | H_0 | \lambda \rangle > \langle \lambda | H_{e-e} | \lambda \rangle > \langle \lambda | H_{LS} | \lambda \rangle$). Este fato remete a forma do potencial efetivo do Ba^+ ou Ba, o qual deve descrever com precisão parecida os sistemas Ln^{3+} .

Potenciais efetivos semi-empíricos para cátions Ln^{3+} que incluem a camada de valência no caroço com parâmetros ajustados a partir de dados experimentais podem fornecer informações preciosas sobre a dinâmica eletrônica e fenomenologias correlatas, bem como ganho de precisão em sistemas com vários elétrons na configuração $4f^N$. A limitação desta aproximação está na representação que será utilizada para se descrever a interação do cátion trivalente de lantanídeo com o ambiente químico. Podem apenas ser considerados os efeitos na configuração $4f$ e estados excitados por aproximações perturbativas, tratadas na próxima seção.

D. Interação com o campo ligante

A luminescência dos compostos dopados com cátions trivalentes de terras-raras está relacionada às transições eletrônicas multipolares destes cátions, ligados fracamente aos ânions que o rodeiam num sólido ou aos ligantes que o coordenam num complexo. A presença destas espécies ativadoras (e sensibilizadoras) numa matriz sólida, ou num complexo garante que as atribuições feitas às transições eletrônicas observadas, sejam associadas à dinâmica dos elétrons opticamente ativos das impurezas. Podem existir outros tipos de transições que resultem em luminescência, no entanto, neste ponto as transições multipolares têm maior importância.

Partindo de um cátion trivalente de terra-rara (Ln^{3+}) rodeado de N_c espécies coordenantes, é possível provar que a influência das espécies N_c pode ser substituída por potenciais multipolares de contato. O primeiro modelo proposto para tratar este problema foi o modelo do campo cristalino (Teoria do campo cristalino). Um exemplo deste tipo de sistema está representado na **Figura I.6**, ou seja, um sistema atômico posicionado no centro de uma esfera de coordenação octaédrica, com espécies coordenantes iguais.

O hamiltoniano total deste sistema pode ser escrito como a soma entre os hamiltonianos do sistema atômico isolado, os hamiltonianos das N_c espécies coordenantes, os hamiltonianos de interação entre as espécies coordenantes e o sistema atômico central e as interações entre as espécies coordenantes. Se o Ln representar a espécie atômica central e i um índice para as N_c espécies coordenantes,

$$H(Cela) = H(Ln^{3+}) + \sum_i H(i) + \sum_{i \neq j} H(i, j) + \sum_i H(Ln, i). \quad (1)$$

A interação entre Ln e as espécies coordenantes é, em sua maior parte, eletrostática, de modo que a ligação química covalente entre ambos deve ser muito fraca. Já foi demonstrado que o recobrimento entre as nuvens eletrônicas de Ln e i é pequeno. Este argumento é muito utilizado para introduzir os modelos de potencial de contato (JØRGENSEN *et al.*, 1963). Sendo assim, é razoável supor que a função de onda possa ser separada como $\Psi(Cela) = \Psi(Ln, i)\Psi(i)$. Esta separação é semelhante à separação adiabática da aproximação de Born-Oppenheimer.

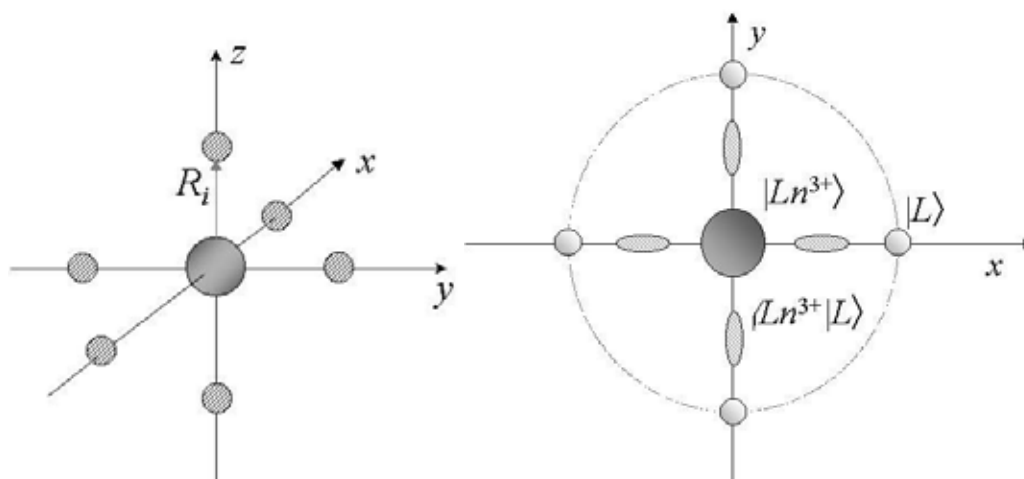


Figura I.6: Representação esquemática de um sistema atômico numa esfera de coordenação octaédrica e corte transversal de mesma figura, além da representação do recobrimento dos orbitais de L e Ln.

O desafio na resolução da equação de Schrödinger com o hamiltoniano da,

$$H(Cela) = H(Ln^{3+}) + \sum_i H(i) + \sum_{i \neq j} H(i, j) + \sum_i H(Ln, i), \quad (2)$$

(apesar de se tratar de um problema impraticável computacionalmente, dependendo do nível de cálculo em questão) é obter a perturbação exercida sobre os elétrons de Ln para todas as possíveis configurações do sistema (*i* em relação a Ln). O resultado seria uma superfície de potencial multidimensional, para a qual o mínimo da superfície representaria a configuração de menor energia do sistema, dentro da aproximação descrita.

As posições relativas das espécies coordenantes ao Ln são pré-requisitos para a análise detalhada do espectro de excitação e emissão. No caso de complexos de lantanídeos, uma aproximação eficiente é o modelo Sparkle (ANDRADE et al., 1994). Com ele, é possível obter a configuração de menor energia do complexo, considerando-se a influência de Ln nos ligantes. Nesta aproximação, as funções $\Psi(Ln, i)$ são obtidas junto com a posição e os ângulos de ligação entre todas as espécies do sistema. O cátion Ln é tratado como uma esfera de carga efetiva 3+, sendo suas interações descritas por potenciais efetivos de caroço. O hamiltoniano é constituído de uma contribuição atrativa (devido a carga 3+) e as repulsões entre os elétrons de Ln e entre os elétrons de Ln e *i* são modelados por potenciais exponenciais ajustados [$C \exp(-\gamma R^n)$] (CUNDARI et al., 1995). Os cálculos realizados são semi-empíricos e a convergência do método é rápida.

Em compostos predominantemente iônicos, onde a dopagem é efetiva, a estrutura original da cela unitária é praticamente preservada. Se o raio iônico da espécie dopante for parecido com o raio iônico da espécie iônica que será substituída [$r(\text{dopante}) \approx r(+)$], as distorções serão pequenas, tornando as alterações na superfície de potencial entre Ln e i desprezíveis. Conseqüentemente, as posições relativas entre Ln e i podem ser obtidas por refinamentos de raios X dos compostos em questão. Em princípio, se a estrutura do sistema for conhecida, as posições relativas entre Ln e i também podem ser obtidas. Se estas premissas são verdadeiras, a função de onda total poderá ser separada como $\Psi(\text{Cela}) = \Psi(Ln)\Psi(i)$. Nesta separação, a obtenção de superfícies de potencial torna-se desnecessária, já que as posições relativas entre Ln e i são conhecidas e advindas das estruturas cristalinas dos compostos. Numa primeira aproximação, a análise de raios X é dispensável, se os comprimentos de ligação entre Ln e i forem conhecidos.

Utilizando-se a definição $\Psi(\text{Cela}) = \Psi(Ln)\Psi(i)$ da função de onda total, a parte dependente apenas de i no hamiltoniano pode ser diagonalizada e a equação de Schrödinger é,

$$\left[H(Ln) + \sum_i \langle \Psi(i) | H(Ln, i) | \Psi(i) \rangle + (E_L - E_T) \right] \Psi(Ln) = 0. \quad (3)$$

Os elementos de matriz de $H(Ln, i)$ contidos do lado esquerdo da Eq. (2) é função exclusiva das variáveis dos elétrons de Ln . No entanto, sua forma não é trivial. Neste operador estão contidas as interações repulsivas entre o núcleo de Ln e os núcleos de i , as interações atrativas entre os elétrons de Ln e os núcleos de i , as interações repulsivas entre os elétrons de Ln e i e as interações atrativas entre os elétrons de i o núcleo de Ln . A resolução da Eq. (3) é feita por uma simplificação do operador que contém as interações entre Ln e i [$V(Ln, i)$]. O primeiro modelo surgiu com a teoria do campo cristalino (*PCEM – Point charge electrostatic model*; MALTA, 1982), no qual as espécies ligantes são consideradas cargas pontuais q_i situadas a distâncias R_i dos elétrons de Ln . Fazendo-se $V(Ln, i)$ como a interação entre Ln e cargas elétricas pontuais,

$$V(Ln, i) = \sum_i \langle \Psi(i) | H(Ln, i) | \Psi(i) \rangle \approx V_{cc}(Ln, i) = \sum_i \sum_{\kappa} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{|r_{\kappa} - R_i|}, \quad (4)$$

na qual o índice κ corre sobre todos os elétrons de Ln . Com o teorema da expansão, é possível representar a distância entre os elétrons e as cargas pontuais em função de harmônicos esféricos (MALTA, 1982), assim,

$$\tilde{V}_{CC}(Ln, i) = \frac{V_{CC}(Ln, i)m}{\hbar^2 a_0^2 E_h} = \sum_i \sum_{\kappa} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} y^*(kq | \Omega_{\kappa}) y(kq | \Omega_i). \quad (5)$$

Se um potencial modelo for introduzido no hamiltoniano de Ln então o somatório em κ será reduzido aos elétrons opticamente ativos do sistema, ou seja, os elétrons $4f^n$ de um cátion trivalente de lantanídeo.

Considerando o esquema apresentado na **Figura I.6**, se as cargas pontuais ocuparem as posições dos ligantes, é razoável supor que $r(>) = R_i$, ou seja, o raio maior é igual à distância do elétron κ a carga pontual i .

$$\tilde{V}_{CC}(Ln, i) = \sum_{\kappa, k, q} \left[\sum_i \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} q_i \frac{y(kq | \Omega_i)}{R_{\kappa}^{k+1}} \right] r_{\kappa}^k C_q^{(k)*}(\Omega_{\kappa}). \quad (6)$$

Em (6) os harmônicos esféricos foram substituídos pela notação tensorial $C_q^{(k)}$. As posições das cargas pontuais podem ser conhecidas e, portanto, os termos entre colchetes são conhecidos. Assim, se eles forem representados por $\gamma_q^{(k)}$, serão constantes que dependerão da distribuição das cargas pontuais ao redor de Ln .

$$\gamma_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{y(kq | \Omega)}{R^{k+1}} = \frac{C_q^{(k)}}{R^{k+1}}. \quad (7)$$

O fator r_{κ}^k pode ser substituído pelo seu valor médio $\langle r^k \rangle_{\kappa}$ em (6), de modo que os parâmetros de campo cristalino no modelo eletrostático das cargas pontuais podem ser representados por $B_q^{(k)} = \gamma_q^{(k)} \langle r^k \rangle_{\kappa}$. Finalmente, o potencial de contato do campo cristalino pode ser escrito como,

$$\tilde{V}_{CC}(Ln, i) = \sum_{\kappa, k, q} (-1)^q B_q^{(k)} C_{-q}^{(k)}(\Omega_{\kappa}). \quad (8)$$

A principal limitação do modelo de campo cristalino é considerar as espécies ligantes como cargas pontuais e desprezar o recobrimento das nuvens eletrônicas entre Ln e as espécies ligantes. Apesar do recobrimento entre as nuvens eletrônicas ser pequeno, este efeito introduz termos de natureza diferente no potencial em questão. No modelo de recobrimento simples (MALTA, 1982) a interação se dá entre os elétrons f de Ln e a região de recobrimento de nuvens eletrônicas de Ln e i , transformando a interação existente na Eq. (3) num potencial de contato do tipo (4). Assim,

$$V(Ln, i) = \sum_i \langle \Psi(i) | H(Ln, i) | \Psi(i) \rangle \approx V_{CL}(Ln, i) = - \sum_i \sum_{\kappa} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{g_i \rho_i}{\left| r_{\kappa} - \frac{R_i}{2\beta_i} \right|}, \quad (9)$$

na qual g é a carga elétrica (fator de carga) (MALTA, 1982; ALBUQUERQUE, 2000) do recobrimento eletrônico f - i representado por ρ . O fator $\beta = 1/(1 \pm \rho)$ indica a posição da distribuição de carga associada ao recobrimento das nuvens eletrônicas de Ln e i . Se o mesmo tratamento dado a (4) for aplicado a (9) os parâmetros de campo ligante do modelo de recobrimento simples serão dados por,

$$B_q^{(k)} = \langle r^k \rangle \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i g_i \rho_i (2\beta_i)^{k+1} \frac{y(kq | \Omega_i)}{R_i^{k+1}}. \quad (10)$$

Além destes dois modelos, que representam grande parte das interações entre os elétrons f de um lantanídeo e a nuvem eletrônica dos ligantes ao seu redor de maneira simples e intuitiva, através de potenciais de contato, os modelos de campo ligante podem ser descritos pelo modelo de recobrimento angular, no modelo de superposição, no modelo covalo-eletrostático e em cálculos LCAO (MALTA, 1982).

Um aspecto importante da luminescência de lantanídeos está no aumento das intensidades de emissão, devido ao fenômeno do acoplamento dinâmico (MALTA, CARLOS, 2003). No acoplamento dinâmico, a radiação polariza os ligantes, fazendo com que seus elétrons adquiram um momento multipolar proporcional à frequência de oscilação do campo elétrico da radiação. O momento multipolar gera um novo campo que se acopla ao original, intensificando a amplitude de oscilação da radiação que efetivamente alcança o lantanídeo. Este fenômeno foi introduzido posteriormente nos cálculos de elementos de matriz multipolares de lantanídeos e não aparece naturalmente nas expressões de campo ligante descritas.

O desafio neste ponto é definir um modelo que introduza essa interação nos elementos de matriz multipolares naturalmente, sem a necessidade de recorrência a correções na energia de interação entre a radiação e o cluster de espécies atômicas representadas na **Figura I.6**.

II. Hidroxicarbonato de gadolínio $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$

Introdução

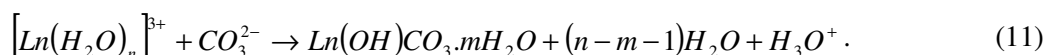
A fabricação de pós, filmes e cerâmicas com propriedades controladas de precursores representam uma parte crítica do desenvolvimento de novos materiais. A microestrutura desenvolvida pelo produto final após tratamento do precursor (sinterização, por exemplo) é determinada em larga escala pelas características do pó precursor, isto é, o tamanho de partícula e sua uniformidade, forma, formação de agregados e finalmente composição química e estrutural (HER et al., 1992). Existem evidências que sugerem um aumento da estabilidade da microestrutura em função do crescimento de grãos, além de uma redução significativa do tempo e da temperatura de sinterização de pós com partículas “monodispersas” forem utilizadas como precursores (YAN et al., 1977; RHODES, 1981).

Vários colóides inorgânicos vêm sendo preparados, que consistem em partículas uniformes amorfas ou cristalinas de composições simples ou compostas (MATIJEVIC, 1987). A via mais comum de se obter partículas com forma controlada são as precipitações em soluções homogêneas (precipitações homogêneas). No caso de materiais luminescentes, a obtenção de partículas uniformes monodispersas de forma esférica é de grande interesse. Além da possibilidade de definir com precisão propriedades ópticas e luminescentes por partículas, há a possibilidade de obtenção de filmes com aplicações em dispositivos ópticos, como por exemplo, telas intensificadoras de raios X (BRIXNER, 1987).

A obtenção de hidroxicarbonatos de lantanídeos pelo método da precipitação homogênea tem se mostrado eficaz resultando em partículas esféricas e dependendo das condições de precipitação, com tamanho reduzido. D’Assunção (1989) preparou hidroxicarbonatos hidratados da série de lantanídeos do tipo $Ln(OH)CO_3 \cdot nH_2O$, bem como os de ítrio e escândio. A razão molar OH^- / CO_3^{2-} é aproximadamente igual a 1 (um) e o número de moléculas de água de hidratação varia de acordo com o lantanídeo precipitado e o grau de cristalinidade do material. No método de preparação, soluções de cloretos metálicos dos lantanídeos são aquecidas na presença de excesso de uréia até precipitação quantitativa do hidroxicarbonato de lantanídeo. A mesma série de

hidroxicarbonatos de lantanídeos foi preparada por Akinc et al. (1987), a partir de soluções de nitrato dos lantanídeos e uréia, com controle da concentração das soluções e temperatura de aproximadamente $90^\circ C$ (e uma hora em ebulição após a precipitação). Para os lantanídeos mais leves (La-Eu) os produtos foram descritos como cristalinos. Os demais lantanídeos (Gd-Yb e Y) são precipitados como hidroxicarbonatos não-cristalinos. Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura revelam partículas com forma regular e tamanho de $6-10 \mu m$ para o primeiro grupo e em torno de $0,2 \mu m$ para o segundo. Kang et al. (1992) obteve partículas esféricas polidispersas pela decomposição da uréia utilizando diferentes condições de pH e temperatura. As partículas são amorfas por difratometria de raios X e parte das partículas perdem a regularidade do formato esférico. As condições de obtenção de partículas esféricas de $Ln(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ (com $Ln = Ce, Sm, Gd, Tb$) foram ajustadas por Matijevic e Hsu (1987). Foram obtidas partículas com formas uniformes otimizando-se as concentrações iniciais das soluções do íon Ln^{3+} , temperatura, tempo de reação, pH inicial da precipitação e natureza do ânion de suporte. Santos (1993) realizou um estudo sistemático a partir dos trabalhos citados anteriormente para a preparação de hidroxicarbonatos de ítrio e gadolínio dopados com Eu^{3+} ou Tb^{3+} com partículas esféricas monodispersas. O método adaptado por Santos também foi utilizado por Pires (1998) para a precipitação de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Eu^{3+} e Tb^{3+} e por Da Silva (2005) para a precipitação de hidroxicarbonato de gadolínio co-dopado com Ce^{3+} e Tb^{3+} e de $(La, Tb)(OH)CO_3 \cdot H_2O$.

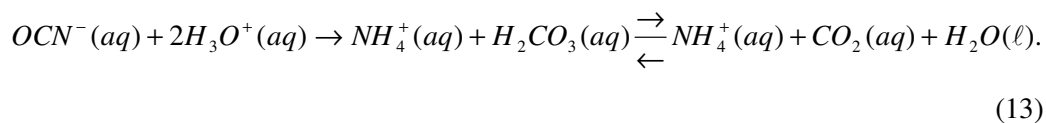
De acordo com Hsu e Matijevic (1987) a precipitação de hidroxicarbonatos de lantanídeos pode ser descrita por,



Em temperaturas próximas a $100^\circ C$ a decomposição da uréia resulta em íons amônio e cianato, como representado em (12),



Em meio ácido a decomposição de uréia é acelerada pela reação de íons cianato com H_3O^+ , isto é,



Como os cátions trivalentes de lantanídeos formam aquacomplexos $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$ em solução e estes, segundo a teoria ácido-base de Brønsted, mesmo com sua baixa acidez, formam o íon $[LnOH(H_2O)_{n-1}]^{2+}$, liberando íons H_3O^+ em solução. Estes íons podem participar da decomposição da uréia. Finalmente, a precipitação pode ser descrita como,

$$[LnOH(H_2O)_{n-1}]^{2+} + 3H_2O + CO_2 \rightarrow Ln(OH)CO_3 \cdot mH_2O + 2H_3O^+ + (n - m - 1)H_2O, \quad (14)$$

Com relação às propriedades físicas, os hidroxicarbonatos de lantanídeos do tipo $Ln(OH)CO_3$ foram descritos por Irmiler et al. (1994) segundo a difratometria de raios X e divididos em dois grupos. No primeiro, com estrutura ortorrômbica semelhante a dos minerais ancilíta, estão os hidroxicarbonatos de lantânio com $Ln = Gd-Lu$. No segundo grupo, $Ln = La-Eu$, os hidroxicarbonatos possuem estrutura hexagonal, como dos minerais bastineasita. Dexpert e Caro (1972) desenvolveram um modelo estrutural para o $Nd(OH)CO_3$, na qual o composto cristaliza na forma ortorrômbica com grupo espacial do tipo $Pmcn - D_{2h}^{16}$ com parâmetros de cela unitária $a = 4,953 \pm 0,003$; $b = 8,477 \pm 0,003$ e $c = 7,210 \pm 0,003$ Å. O cátion Nd^{3+} ocupa um poliedro com número de coordenação $N_c = 9$, o qual é derivado de um prisma hexagonal de simetria C_3 . As distâncias de ligação Nd-O estão em torno de aproximadamente 2,5 Å, onde 7 oxigênios pertencem a grupos carbonatos com distâncias Nd-O que variam de 2,578-2,704 Å e mais dois oxigênios pertencentes a grupos hidroxilas, na qual a distância de ligação Nd-O são de 2,476 Å. Mais detalhes sobre a estrutura podem ser encontrados em Irmiler et al. (1994).

A. Objetivos

- Síntese de partículas esféricas monodispersas de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+} e Pr^{3+} variando-se a concentração dos dopantes de 0,010 % a 5% em mol;
- Caracterização espectroscópica dos compostos, análise da influência da concentração na luminescência e localização dos níveis de energia dos dopantes na matriz de hidroxicarbonato de gadolínio.

B. Parte Experimental

1. Preparação da solução de cloreto de gadolínio a partir do Gd_2O_3 .

As soluções de cloreto de gadolínio foram preparadas a partir do óxido de gadolínio Gd_2O_3 Aldrich® 99,99% PA, pela dissolução de uma massa previamente pesada, em ácido clorídrico aproximadamente 1 mol L^{-1} sob aquecimento constante. A solução resultante foi diluída para 500 mL em balão volumétrico e devidamente estocada. Uma alíquota da solução é utilizada para a titulação da solução, a qual é feita em meio tamponado ($pH = 5$) com tampão de ácido acético/acetato usando-se como indicador xilenol-orange 0,5% e solução padrão de edta $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

2. Preparação da solução de nitrato de cério (III)

A dopagem das amostras de hidroxicarbonatos de gadolínio foi feita a partir de soluções de nitrato de cério(III). Uma determinada massa de nitrato de cério(III) $Ce(NO_3)_3$ Aldrich® 99,99% PA foi dissolvido em ácido nítrico aproximadamente 1 mol.L^{-1} e a solução final diluída para 500 mL em balão volumétrico. Uma alíquota da solução é utilizada para a titulação da solução, a qual é feita em meio tamponado ($pH = 5$) com tampão de ácido acético/acetato usando-se como indicador xilenol-orange 0,5% e solução padrão de edta $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

3. Preparação da solução de sulfato de praseodímio (III)

As soluções de sulfato de praseodímio foram preparadas a partir do sulfato de praseodímio $Pr_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ Aldrich® 99,99% PA, pela dissolução de uma massa previamente pesada, em ácido sulfúrico aproximadamente $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ sob aquecimento constante. A solução resultante foi diluída para 500 mL em balão volumétrico. A solução de $Pr_2(SO_4)_3$ foi titulada em meio tamponado ($pH = 5$) com tampão de ácido acético/acetato usando-se como indicador xilenol-orange 0,5% e solução padrão de edta $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

4. Obtenção do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+} e Pr^{3+} .

As amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopados com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopados com Ce^{3+}/Pr^{3+} foram preparadas pelo método descrito por Santos (1993) e Pires (1998). Neste procedimento, todos os compostos de hidroxicarbonatos foram obtidos na forma mono-hidratada, $Gd(OH)CO_3.H_2O$, com forma e tamanho de partículas controladas.

Em um balão de fundo redondo é adicionada uma quantidade suficiente das soluções dos cátions de terras-raras, de modo a se obter um rendimento aproximado de 0,5g dos hidroxicarbonatos de gadolínio. A concentração de uréia utilizada (Merck 99,5% PA) na solução inicial de 500 mL ($pH = 5$) foi 82,5 vezes maior que a concentração total dos cátions de terra-rara contidos na solução. A solução é mantida em evaporador rotativo sob aquecimento a 85 °C e rotação de aproximadamente 5 rpm durante 2 horas.

Após a reação, foi obtida uma suspensão de aspecto leitoso, a qual foi mantida em repouso por 24 horas para ser filtrada a pressão reduzida com membrana filtrante Schleicher & Schuell® com poros de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro. Aparentemente a membrana utilizada não foi suficiente para reter o precipitado, sendo necessárias sucessivas filtrações do sobrenadante para retenção de toda massa obtida. O precipitado foi lavado com água destilada até ausência de cloreto comprovada pelo teste no sobrenadante com solução de nitrato de prata 0,1 mol.L.⁻¹ Antes de ser retirado da membrana, o precipitado é seco em dessecador por 24 horas e depois macerado para ser armazenado. A **Figura II.1** apresenta o fluxograma com o procedimento de obtenção do hidroxicarbonato de gadolínio.

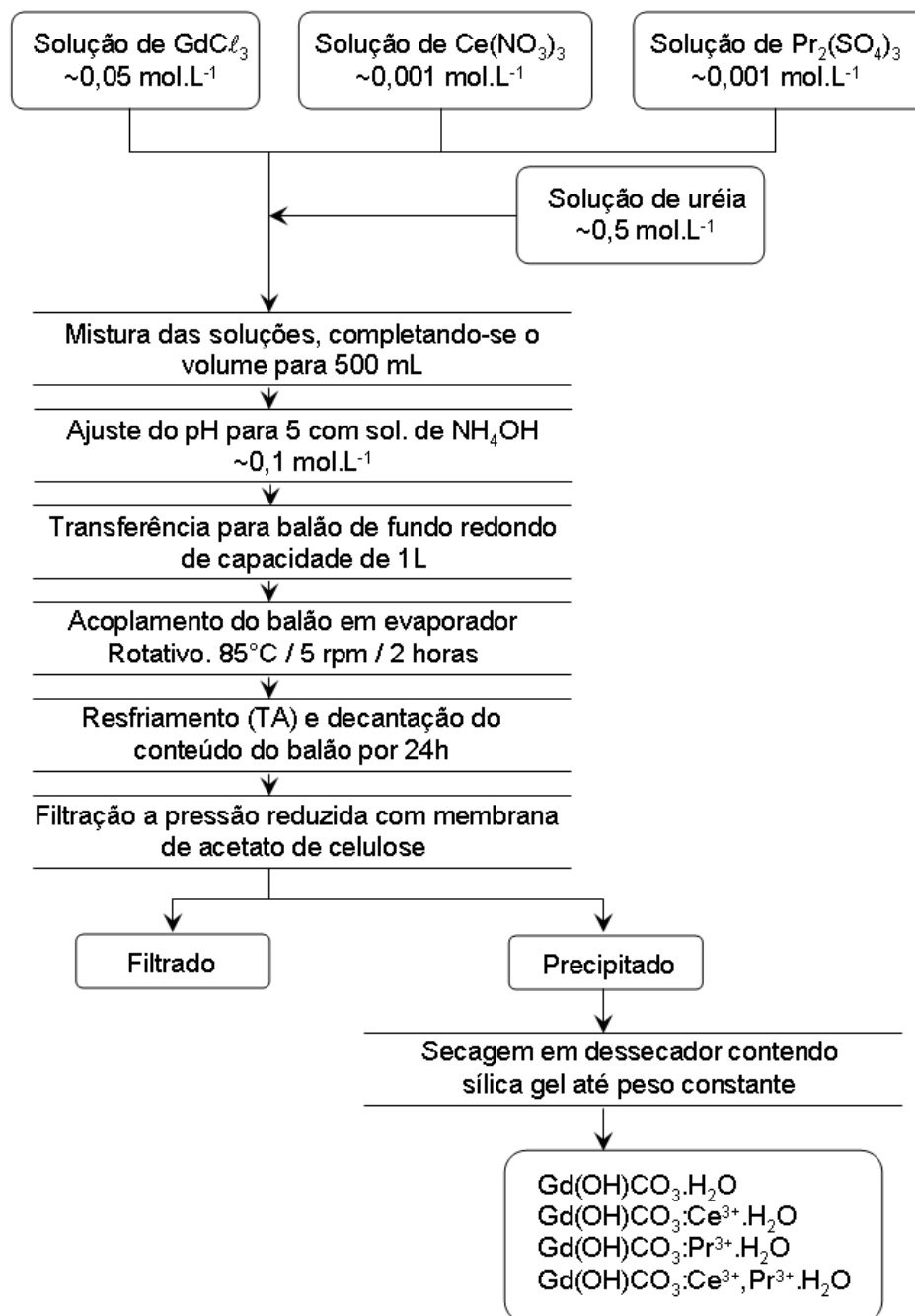


Figura II.1: Fluxograma de obtenção do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} .

5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de hidroxicarbonato de gadolínio foram dispersas em álcool isopropílico sob ultra-som por 10 minutos e depositados em substrato de vidro Corning.[®] Após a secagem do solvente, foi feita a deposição do filme de ouro por “Sputtering” num metalizador BAL-TEC-SCD 050. As fotomicrografias foram obtidas com aumentos de 20k e 30k vezes num microscópio eletrônico de varredura SN-300 TOPCON.

6. Análise termo-gravimétrica (TG e DTG) e Diferencial (DTA)

As curvas de TG e DTA foram obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2) e ar (N_2/O_2), com vazão de $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ em cadinho de alumina, utilizando-se α -alumina como referência. A razão de aquecimento foi de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ num equipamento utilizando Célula DTA-1700, Perkin-Elmer 7/4 system.

7. Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)

Os espectros de excitação e emissão das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominal, dopados com Ce^{3+} e Pr^{3+} e co-dopados com Ce^{3+}/Pr^{3+} na região do UV-Vis foram obtidos a temperatura ambiente num espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F212I, com fonte de irradiação de lâmpada de xenônio contínua de 450 W e fotomultiplicadora Hamamatsu R928. As amostras foram colocadas em células de janelas soltas de quartzo Q.S.de 0,1mm de espessura cada e caminho óptico de 0,1mm, ou realizadas em tubo capilar de 5 cm de comprimento e 0,1 mm de diâmetro interno.

Os espectros de emissão das amostras foram obtidos com passo de propagação de 0,5 nm, tempo de integração de 0,5 s e excitação fixada em 275 e 282 nm. Foram utilizados filtros ópticos de 370 e 500 nm, com a fenda de excitação variada de 1,0 a 3,0 mm e a fenda de emissão de 0,5-1,0 mm. Os espectros de excitação foram obtidos com passo de propagação de 0,5 e 1,0 nm e tempo de integração de 1 s. A emissão foi fixada em 363, 370, 510 e 650 nm, sem filtros ópticos e utilizando filtros ópticos de 370 e 500 nm.

8. Espectroscopia de refletância difusa (RD)

Os espectros de refletância difusa foram obtidos no espectrofotômetro Cary UV-vis NIR 500, equipado com acessório que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas. Como padrão de reflectância difusa foi utilizado óxido de magnésio MgO com tamanhos de partícula de aproximadamente $0,1 \mu m$ e maior que $1,0 \mu m$. Quando necessário os espectros foram corrigidos manualmente para compensar a troca da fonte de excitação na região de 350 nm. (200-350 nm = Fonte UV – lâmpada de D_2 ; 350-800 = Fonte visível – lâmpada QI).

9. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção vibracionais das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000. Pequenas porções das amostras foram diluídas em *KBr* e prensadas em prensa uniaxial com carga de aproximadamente 10kbar para formação das pastilhas transparentes. A absorção foi analisada na região de aproximadamente 500 a 4000cm^{-1} .

C. Resultados e discussão

1. Caracterização térmica e estrutural (IV, TG, DTA, MEV, MET).

As amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} foram preparadas nas concentrações de dopantes apresentadas na **Tabela II.1**. As concentrações de dopantes variam de 0,010 a 5,0% para se avaliar efeitos de supressão de luminescência e distribuição de dopantes nas partículas. Inicialmente as amostras co-dopadas foram preparadas com concentração iguais de dopantes, isto é, 0,5/0,5; 1,0/1,0; 3,0/3,0 e 5,0/5,0 (Ce^{3+}/Pr^{3+}). Os resultados para estas amostras também serão apresentados.

O processo de preparação das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio foi otimizado para a precipitação quantitativa, no entanto com o aumento da concentração dos dopantes, foi verificado um pequeno decréscimo (inferior a 1%) da massa final de produto obtida. O rendimento das amostras em função da concentração dos dopantes pode ser vista na **Figura II.2**. O comportamento do rendimento para as amostras co-

dopadas é semelhante às demais amostras, havendo um pequeno decréscimo no rendimento obtido.

Tabela II.1: Descrição das concentrações de dopantes utilizadas na preparação das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio*.

Amostra	%-mol Ce^{3+}	%-mol Pr^{3+}	Amostra	%-mol Ce^{3+}	%-mol Pr^{3+}
1	-	-	20	-	0,500
2	-	-	21	-	0,750
3	0,010	-	22	-	1,000
4	0,025	-	23	-	2,000
5	0,050	-	24	-	3,000
6	0,075	-	25	-	4,000
7	0,100	-	26	-	5,000
8	0,250	-	27	0,100	0,100
9	0,500	-	28	0,100	0,500
10	0,750	-	29	0,100	2,000
11	1,000	-	30	0,500	0,100
12	3,000	-	31	0,500	0,500
13	5,000	-	32	0,500	2,000
14	-	0,010	33	1,000	0,100
15	-	0,025	34	1,000	0,500
16	-	0,050	35	1,000	2,000
17	-	0,075	36	3,000	0,100
18	-	0,100	37	3,000	0,500
19	-	0,250	38	3,000	2,000

* Foram obtidos 0,50 g de cada amostra.

As fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelam partículas com forma esférica e diâmetro médio em torno de 100 nm. A distribuição de tamanho das partículas é bastante homogênea, fato que proporciona uma grande capacidade de formação de agregados e empacotamentos densos. A dopagem, em princípio, afeta pouco as características morfológicas das partículas e mesmo em partículas dopadas com 5% de Ce^{3+} ou Pr^{3+} as distorções em relação ao hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro são pequenas. As fotomicrografias de MEV podem se observadas na **Figura II.3**.

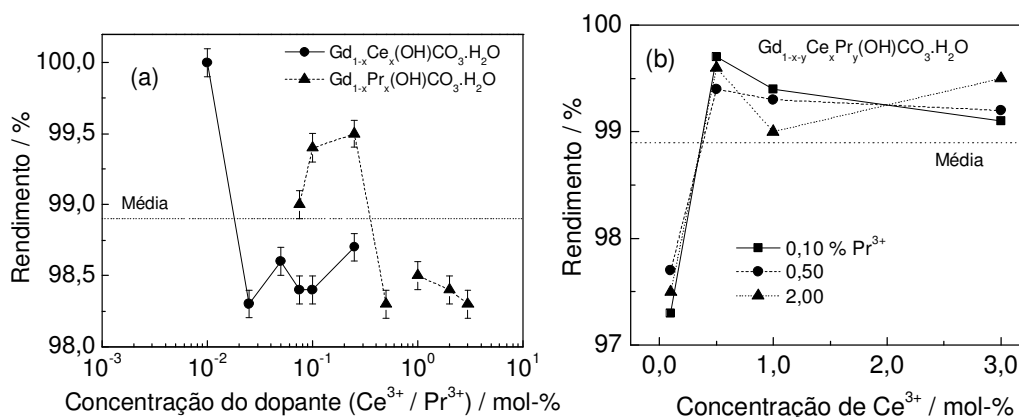


Figura II.2: Rendimento da preparação das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio em função da concentração dos dopantes Ce^{3+} e Pr^{3+} . **(a)** Hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Ce^{3+} ou Pr^{3+} . **(b)** Hidroxicarbonato de gadolínio co-dopado com Ce^{3+} e Pr^{3+} . Cada curva em **(b)** representa uma concentração diferente de Pr^{3+} .

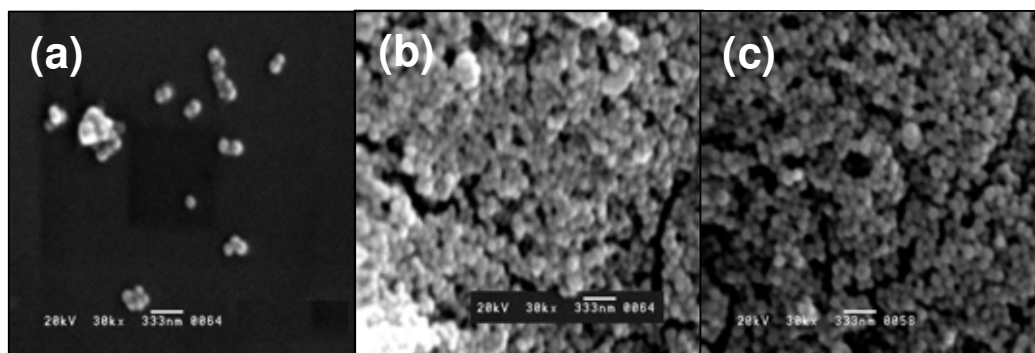


Figura II.3: Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente pura e dopadas com Ce^{3+} ou Pr^{3+} . (a) $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$; (b) $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$ 5%; (c) $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Pr^{3+}$ 5%

A análise do precursor hidroxicarbonato de gadolínio por microscopia eletrônica de transmissão (MET) revela os mesmos padrões morfológicos e de tamanho, mas as distorções causadas pela dopagem são mais evidentes. Na **Figura II.4** são apresentadas três fotomicrografias de MET do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$, nas quais podem ser observadas claramente a forma esférica das partículas. A distribuição de tamanho das partículas é apresentada no histograma da **Figura II.5**.

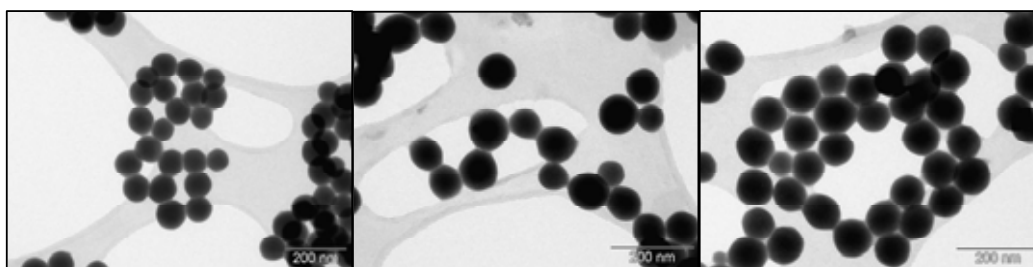


Figura II.4: Fotomicrografias obtidas por MET das partículas do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro

No caso do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Ce^{3+} (5%) as partículas sofrem pequenas distorções na forma esférica, sendo mais alongadas em um dos eixos (**Figura II.6**). Ainda podem ser observados canais hexagonais nas partículas dopadas com Ce^{3+} , os quais são formados provavelmente pela ação do solvente (álcool isopropílico) na suspensão utilizada para obter as fotomicrografias. Já com Pr^{3+} , as amostras de hidroxicarbonato de gadolínio não apresentam grandes distorções quanto à forma e tamanho, no entanto, pode ser observada uma família de partículas, de população pequena, na qual as partículas são menores e apresentam-se com alto grau de agregação (**Figura II.7**).

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) das amostras apresentam grande semelhança. As diferenças mais marcantes estão relacionadas com a intensidade das bandas na região de $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ e $600-800\text{ cm}^{-1}$, além de desdobramentos diferentes quando comparadas amostras dopadas com Ce^{3+} e Pr^{3+} . As amostras co-dopadas apresentam um comportamento intermediário. Os espectros IV das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, dopados com 0,1; 0,5; 3,0 e 5,0% em mol de Ce^{3+} , dopados com Pr^{3+} em 0,1; 0,5; 2 e 4% e co-dopadas com 0,5/0,5 %, e 5,0/5,0 % em mol Ce^{3+}/Pr^{3+} estão representados na **Figura II.8**. As atribuições das bandas de absorção observadas no espectro de IV das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio estão na **Tabela II.2**.

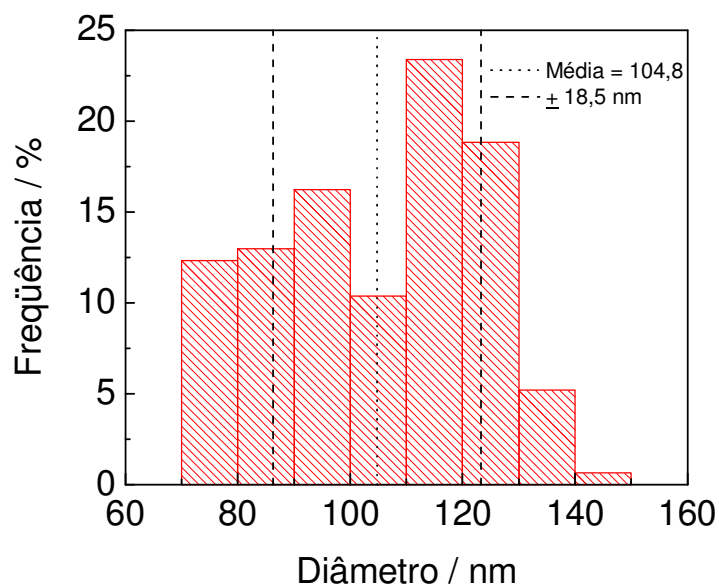


Figura II.5: Histograma com a distribuição de tamanho de partículas do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro. A linha vertical pontilhada representa o valor médio obtido (104,8 nm) e as linhas verticais tracejadas, os limites do desvio padrão na média obtida ($\sigma = \pm 18,5$ nm).

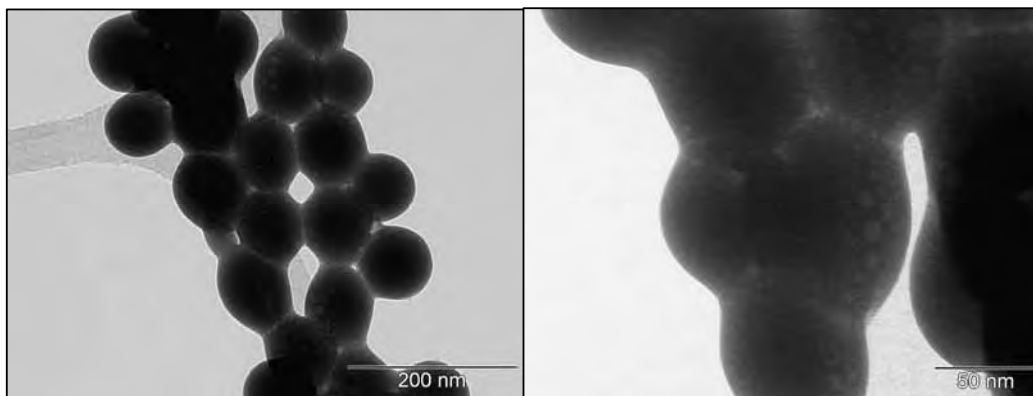


Figura II.6: Fotomicrografias obtidas por MET das partículas de hidroxicarbonato de gadolínio dopadas com Ce^{3+} em 5%.

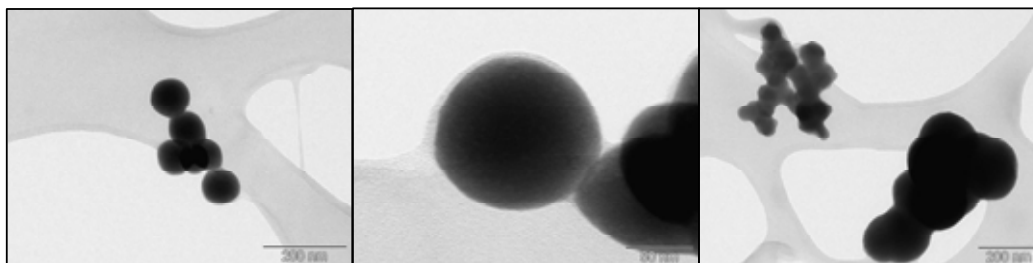


Figura II.7: Fotomicrografias obtidas por MET das partículas de hidroxicarbonato de gadolínio dopadas com Pr^{3+} em 5%.

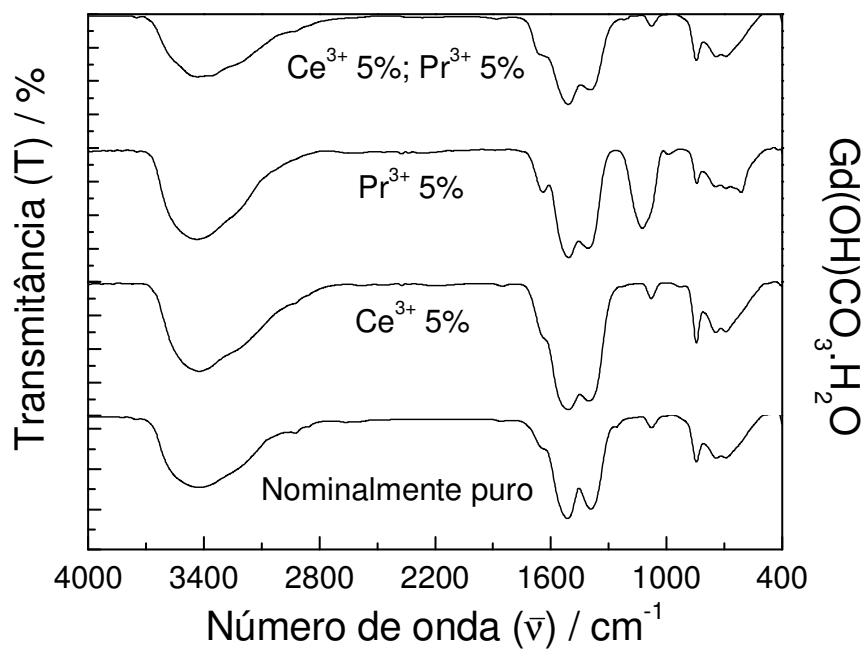


Figura II.8: Espectros de absorção na região do infravermelho (IV) das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio: nominalmente puro, dopado com 5% de Ce^{3+} , dopado com 5% de Pr^{3+} e co-dopado com 5% de Ce^{3+} e 5% de Pr^{3+} .

Tabela II.2: Atribuições das absorções nos espectros de IV das amostras do tipo A-Ln(OH)CO₃. Os espectros das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, dopados com Ce³⁺, Pr³⁺ e co-dopados com Ce³⁺/Pr³⁺ estão representados na **Figura II.8**.

Atribuição	ν'_5 / rock, planar	ν'_3 / δ CO ₂	ν'_6 / rock, não-planar	ν'_2 / ν CO	ν'_1 / ν_s CO ₂	ν'_4 / ν_{ass}	ν_{OH}	$\delta(OHO)$
Gd	691	743	845	1078	1393	1512	~3207 3427	~1650
Gd ^a	690	740	847	1082	1373	1550	3169 3481	1686
Gd:Ce³⁺	691	745	845	1078	1402	1508	~3190 3427	~1640
Gd:Pr³⁺	611 691	745	799 843	989 1124	1406	1508	3213 3433	1639
Gd:Ce³⁺,Pr³⁺	691	745	842,8	1078	1406	1508	3190 3433	1639
Y ^b	700	715	810 845	1100	1450	1540	3450	-
La ^c	696	712	804 858	1074	1416	1485	3444	-
Nd ^d	697 712	723	815 857	1078	1425	1495	3450	1770 1805

^aPIRES (1998). ^bTAREEN *et al.* (1980). ^cSUN *et al.* (1986). ^dCARO *et al.* (1972).

As curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) estão representadas nas **Figura II.9** e **Figura II.10**. Ambas as análises foram realizadas em atmosfera de N_2 e ar (N_2/O_2) com rampa de aquecimento de $5^\circ C \cdot min^{-1}$. D'Assunção et al. (1989) dividiu os hidroxicarbonatos de Ln^{3+} e Y^{3+} em dois grupos segundo estudos termogravimétricos. Este fato pode ser explicado pela cristalização da fase hidroxicarbonato como Bastineasita ou Ancilita (**Figura II.11**). O íon Gd^{3+} aparece na interface dos dois grupos, sendo que cátions com raio iônico maior que o seu (La^{3+} - Eu^{3+}) cristalizam no grupo Bastineasita e íons com raios iônicos menores tendem a cristalizar na forma Ancilita. Apesar do hidroxicarbonato de gadolínio ter um grau de cristalinidade baixo, a dopagem com Ce^{3+} ou Pr^{3+} muda o perfil das curvas de TG e DTA bem como um deslocamento dos intervalos de temperatura nos quais ocorrem as decomposições do hidroxicarbonato de gadolínio até o respectivo óxido. Os intervalos de temperatura nos quais ocorrem as transformações observadas nas curvas TG e DTA estão na **Tabela II.3**. Tanto em atmosfera de N_2 quanto de Ar, a decomposição do hidroxicarbonato de gadolínio (nominalmente puro e dopado) ocorre em quatro etapas na maioria dos casos.

Tabela II.3: Intervalos de temperatura e respectivas perdas de massa obtidas das curvas de TG e DTA (**Figura II.9** e **Figura II.10**)

Composto	Atm N_2 / $5^\circ C \cdot min^{-1}$		Atm Ar / $5^\circ C \cdot min^{-1}$	
	$\Delta T / ^\circ C$	$\Delta m / mg$	$\Delta T / ^\circ C$	$\Delta m / mg$
Gd(OH)CO ₃ ·H ₂ O	50-240	1,1832	50-236	1,4771
	240-430	0,1032	-	0,7922
	430-620	1,1430	440-610	1,4254
	620-700	0,3645	610-700	0,3658
Gd(OH)CO ₃ ·H ₂ O:Ce ³⁺ 5%	50-240	1,3170	50-200	0,7263
	260-430	0,8307	250-430	0,3266
	430-620	1,3275	430-610	1,1151
	620-700	0,4253	610-700	0,2401
Gd(OH)CO ₃ ·H ₂ O:Pr ³⁺ 5%	50-190	0,9141	50-200	0,7700
	-	-	-	-
	445-540	0,4156	-	-
	540-700	1,2342	570-700	0,7498

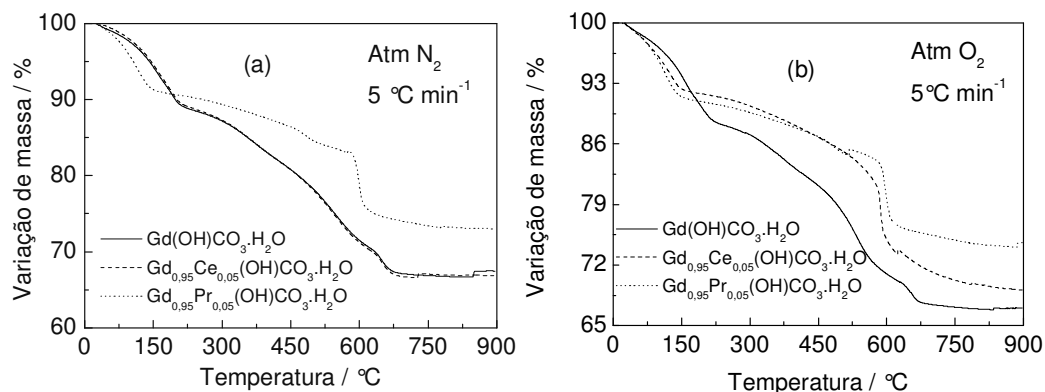


Figura II.9: Curvas de análise termogravimétrica (TG) das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro e dopadas com Ce^{3+} (5%) e Pr^{3+} (5%). No gráfico (a) está representada a análise térmica em atmosfera de N_2 , enquanto que em (b) em atmosfera de O_2 . As análises foram realizadas com uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

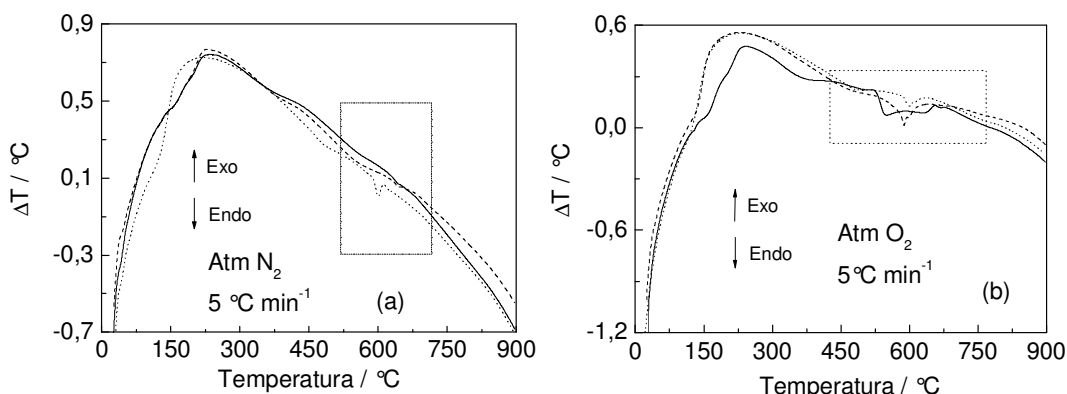


Figura II.10: Curvas de análise termogravimétrica (TG) das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro e dopadas com Ce^{3+} 5% e Pr^{3+} 5%. O gráfico (a) foi feito em atmosfera de N_2 e rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O gráfico (b) apresenta as curvas DTA em atmosfera de O_2 e rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

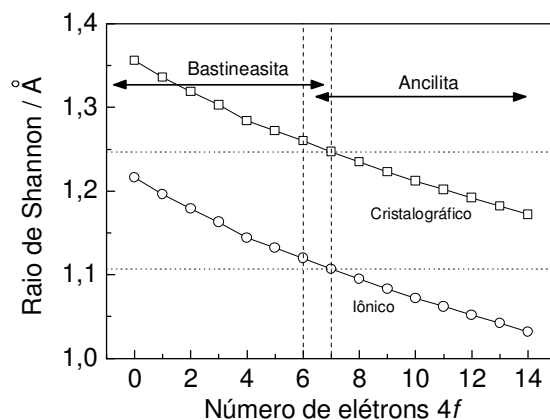
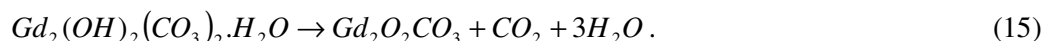
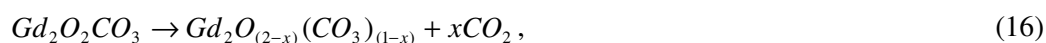


Figura II.11: Dependência das fases de hidroxicarbonato estáveis em função do raio iônico do metal considerado. A partir do gadolínio ($4f^7$) o hidroxicarbonato cristaliza na fase Ancilita.

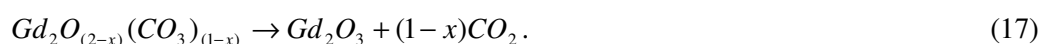
A primeira etapa da decomposição do hidroxicarbonato de gadolínio em atmosfera de N_2 , que ocorre entre 50-240°C, está associada à perda de água adsorvida na superfície das partículas e parte das moléculas de águas que pertencem à estrutura do hidroxicarbonato de gadolínio. Segundo D'Assunção (1989), o evento de decomposição que ocorre entre 240-430°C está associado à decomposição de íons hidróxido, uma molécula de CO_2 e o restante das moléculas de água que constituem o hidroxicarbonato de gadolínio mono-hidratado. Além disso, há a formação de oxicarbonato de gadolínio, segundo a equação química,



Em seguida, no evento que ocorre entre 430-620°C há decomposição de parte dos íons carbonatos, com a liberação de CO_2 , ou seja,



e finalmente a decomposição do oxicarbonato restante em óxido de gadolínio, que ocorre no evento entre 620-700°C, isto é,



O hidroxicarbonato de gadolínio dopado com 5% em mol de Ce^{3+} tem um perfil de curva TG semelhante ao hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro. Todos os eventos observados para o hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro são observados para o $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$ 5%. A única diferença é a temperatura de início do segundo evento (260°C), um pouco maior que aquela do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ (240°C) representado na Eq. (14). Outro detalhe importante do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Ce^{3+} é que no segundo evento de decomposição da amostra há a oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} , mas como é uma transformação rápida e devida à sua baixa concentração na matriz, é pouco perceptível na curvas da análise térmica. Já para o $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Pr^{3+}$ 5%, sua decomposição térmica envolve três etapas. A perda de água pertencente à estrutura do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Pr^{3+}$ começa em torno de 50°C estendendo-se apenas até a 190°C [Eq. (15)] sem nenhum outro evento de decomposição 445°C. Em seguida, ocorrem as demais decomposições representadas pelas Eqs. (16) e (17). Em atmosfera de Ar, a decomposição térmica do hidroxicarbonato de gadolínio puro é praticamente a mesma, mas sem o evento de decomposição no intervalo de temperatura de 240-430°C. O hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Ce^{3+} apresenta o mesmo comportamento que em atmosfera de N_2 , enquanto que o $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Pr^{3+}$ 5% apresenta apenas duas etapas de

decomposição. Provavelmente as duas primeiras etapas da decomposição térmica [Eqs. (15) e (16)] devem ocorrer juntas e numa faixa de temperatura mais baixa. Em seguida ocorre a decomposição do oxicarbonato de gadolínio a óxido de gadolínio.

Um ponto interessante das medidas de TG e DTA seria a estimativa dos calores de cristalização (ΔH_c) dos óxidos formados ao final da decomposição do hidroxicarbonato de gadolínio. A diferença dessa grandeza para o hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro para o hidroxicarbonato de gadolínio dopado pode fornecer informações valiosas sobre a distribuição de dopantes nas partículas durante a decomposição do precursor a óxido. A razão (r_T) entre a entalpia de cristalização do óxido de gadolínio dopado (ΔH_c^d) e nominalmente puro (ΔH_c^{np}) é proporcional à quantidade de dopante por partícula ($r_T \propto C^d$) então,

$$\frac{\Delta H_c^d}{\Delta H_c^{np}} = r_T \propto C^d, \quad (18)$$

na qual C^d é a concentração de dopante por partícula. Do mesmo modo, se ao invés de entalpia de cristalização, forem realizadas medidas de tensão superficial das partículas do óxido de gadolínio nominalmente puro e dopado, a razão entre a entalpia da superfície é proporcional a quantidade de dopantes na superfície da partícula. Deste modo,

$$\frac{\Delta H_s^d}{\Delta H_s^{np}} = r_s \propto C_s^d. \quad (19)$$

Por se tratar apenas de uma estimativa, o valor de r não é absoluto, mas a razão entre r_s e r_T dá uma estimativa da fração de dopantes na superfície de cada partícula. Portanto,

$$\frac{r_s}{r_T} = C_s^d, \quad (20)$$

e a razão que indica a partição entre a quantidade de dopantes na superfície da partícula (C_s^d) e no seu interior (C_B^d) é,

$$\frac{C_s^d}{C_B^d} = \frac{C_s^d}{1 - C_s^d}. \quad (21)$$

2. Caracterização espectroscópica e de estrutura eletrônica

Os espectros de absorção do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro e dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} foram obtidos a partir do espectro de reflectância difusa (RD) das amostras utilizando a aproximação de Kubelka-Munk (LAGORIO, 2004). Neste contexto, o coeficiente de absorção é obtido a partir da função remissão $F(R)$, definida como,

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \approx \alpha, \quad (22)$$

na qual R é a reflectância difusa (RD) no comprimento de onda λ . A partir da função remissão, o bandgap do material é calculado através da aproximação de Tauc (WOOD e TAUC, 1972), utilizando o coeficiente de absorção do material. Segundo a linearização de Tauc, um gráfico de $(\alpha \cdot E)^n \times E$ ($E \equiv [eV]$) apresenta uma região linear, na qual, se for ajustado uma reta, seu intercepto com o eixo x representa exatamente a posição da borda da banda de absorção e conseqüentemente o band gap. O valor de n depende do tipo de transição $BV \rightarrow BC$ do material. Se a transição $BV \rightarrow BC$ ocorrer sem mudança da zona de Brillouin (VIANNA et al., 2004), ou seja, medida do band gap direto, o coeficiente é $n = 0,50$. Caso contrário, se na transição $BV \rightarrow BC$ houver mudança da zona de Brillouin, $n = 2,0$.

O espectro de reflectância difusa do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro está representado na **Figura II.12a**. Suas características marcantes são as absorções na região do infravermelho (~ 800 nm) e a absorção referente à transição ($BV \rightarrow BC$, ~ 200 nm). Outro ponto é a transição $^8S \rightarrow ^6P$ em torno de 275 nm. Esse mesmo perfil espectral pode ser observado no espectro de absorção (**Figura II.12b**).

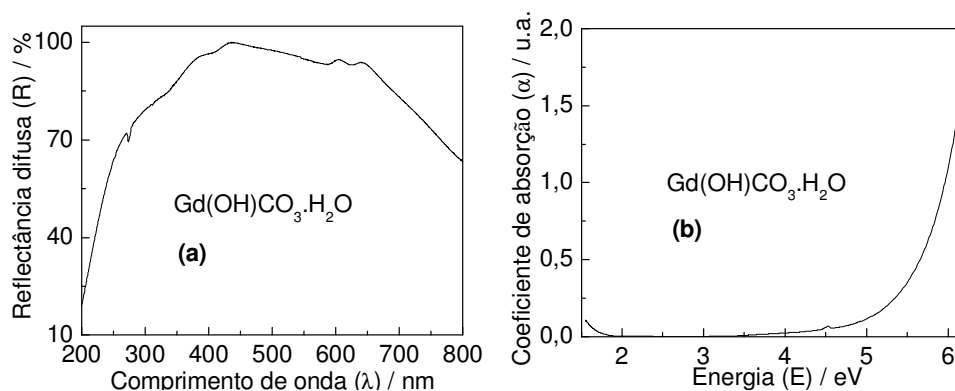


Figura II.12: (a) Espectro de refletância difusa do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ na região de 200-800 nm. (b) Espectro de absorção do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, obtido a partir da aproximação de Kubelka-Munk.

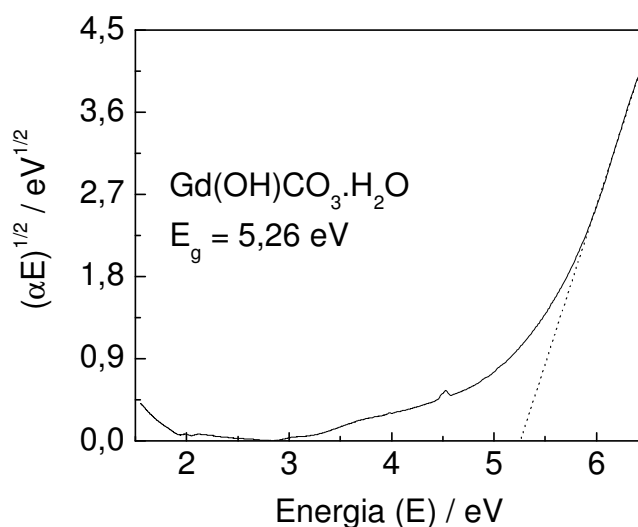


Figura II.13: Gráfico de Tauc obtido a partir do espectro de absorção do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro. O intercepto no eixo de Energia da reta, representada pela linha pontilhada, tangente a parte linear do gráfico de Tauc corresponde à borda de absorção (E_g) da transição $BV \rightarrow BC$.

Com a linearização de Tauc a partir do espectro de absorção, é possível determinar o band gap do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$, que neste caso está em torno de 5,26 eV (**Figura II.13**). Além disso, pode ser notada uma longa cauda neste espectro, que se estende da borda de absorção $BV \rightarrow BC$ (5,26 eV) até 3,0 eV. Como em semicondutores (WOOD e TAUC, 1972), esta característica pode ser associada a

defeitos no material, vide seu baixo grau de cristalinidade, e a grande superfície das partículas que constituem o $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ (~100 nm).

Os espectros de reflectância difusa do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Ce^{3+} [$Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$] estão representados na **Figura II.14**. Os espectros de absorção estão representados na **Figura II.15a** a linearização de Tauc na **Figura II.15b**.

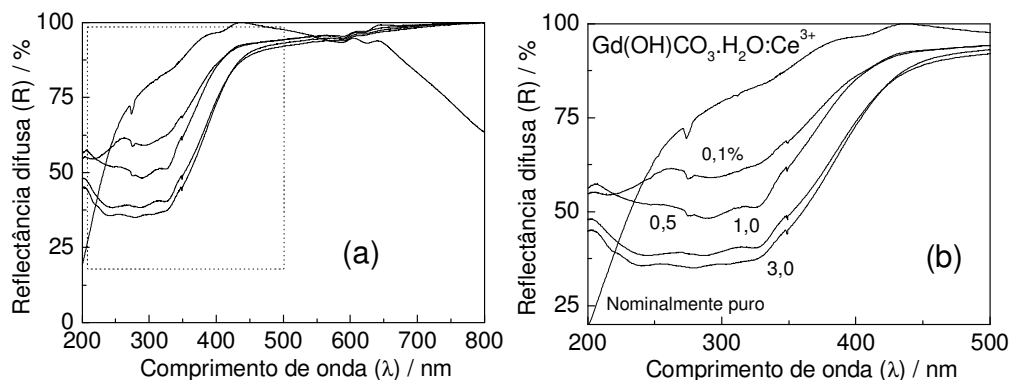


Figura II.14: Espectros de reflectância difusa do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro e dopado com 0,1; 0,5; 1,0 e 3,0 mol-% de Ce^{3+} .

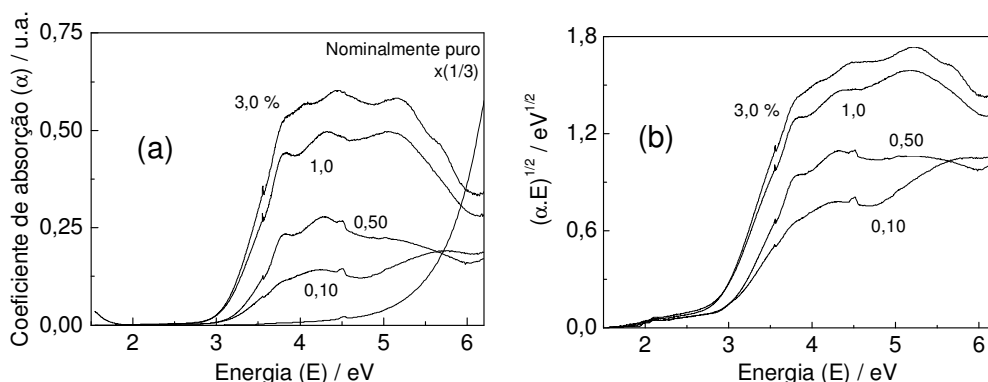


Figura II.15: Espectros de absorção do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$ (a) e linearização de Tauc (b).

Os espectros de reflectância difusa, absorção e Tauc do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$ apresentam uma diminuição da intensidade da banda de absorção $BV \rightarrow BC$ na região em torno de 200 nm. Essa diminuição reflete a emissão do Ce^{3+} , quando o Gd^{3+} é excitado. Como não há monocromador antes do detector do espectrofotômetro Cary UV-vis NIR 500, a emissão do dopante, independente da energia dos fótons emitidos, serão contados como fótons provenientes da reflectância difusa, que na verdade releva a transferência de energia entre Gd^{3+} e Ce^{3+} . Apesar disso, o que se pode observar é uma

grande sobreposição das bandas $BV \rightarrow BC$ (Matriz) e $4f \rightarrow 5d$ (Ce^{3+}) e conseqüentemente uma progressiva diminuição do band gap do material a medida que a concentração de Ce^{3+} aumenta.

A transição $4f \rightarrow 5d$ (Ce^{3+}) é permitida tanto pela regra de seleção de Laporte, quanto por Spin, sendo que à medida que a concentração de Ce^{3+} no retículo do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ aumenta, aumenta a distorção causada por ele. Por ser um nível de energia com distribuição de densidade eletrônica externa (difusa), o nível $5d$ (Ce^{3+}) tem grande susceptibilidade em relação ao ambiente químico na matriz. A sua presença distorce cada vez mais a matriz, resultando num progressivo aumento dos desdobramentos causados pelo campo ligante.

A diminuição do band gap do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$ em função da concentração de Ce^{3+} está representada na **Figura II.19**. Com 3,0 mol-% de Ce^{3+} o valor de E_g atinge 2,83 eV, que deve ser um valor próximo do band gap do $Ce(OH)CO_3 \cdot H_2O$. A representação da estrutura de bandas do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ e $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$ é mostrado na **Figura II.20** e **Figura II.21**. A banda de valência é representada pela caixa com preenchimento cruzado (em preto e branco). A banda de condução é representada em vermelho e é formada pelo nível $5d$ do Gd^{3+} . O nível $5d$ do Ce^{3+} é representado em azul.

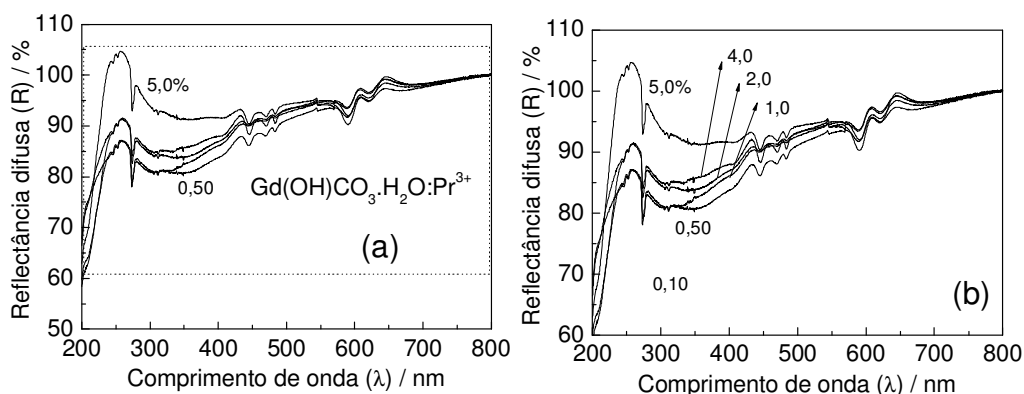


Figura II.16: Espectros de reflectância difusa (RD) do hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ e dopado com 0,10; 0,50; 1,0; 2,0 e 4,0 mol-% de Pr^{3+} .

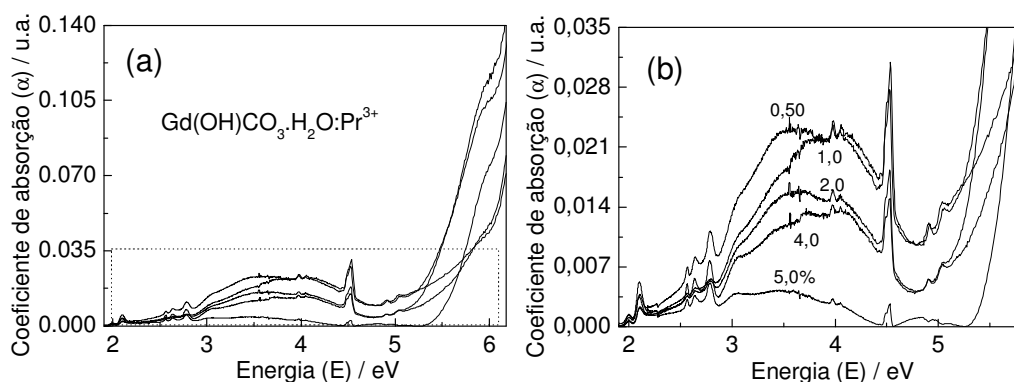


Figura II.17: Espectro de absorção do hidroxicarbonato de gadolínio dopado 0,10; 0,50; 1,0; 2,0; 4,0 e 5,0 %-mol de Pr^{3+} (a) e absorções correspondentes ao Pr^{3+} e Gd^{3+} .

Os espectros de reflectância difusa e absorção do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Pr^{3+}$ estão representados na **Figura II.16** e na **Figura II.17**. O perfil espectral de absorção das amostras dopadas com Pr^{3+} é um pouco mais complexo devido ao grande número de níveis associados à configuração $4f^2$ do Pr^{3+} . As transições mais intensas são $BV \rightarrow BC$ (matriz, ~ 230 nm), $4f^2 \rightarrow 4f5d$ do Pr^{3+} (entre 230-400 nm) e $^8S \rightarrow ^6P$ do Gd^{3+} (275 nm). As absorções menos intensas são aquelas associadas a transições intraconfiguracionais $4f^2$ do Pr^{3+} . De 2,0 eV até 4,0 eV podem ser observadas as absorções a partir do nível 3H_4 . Próximo a 2,0 eV observa-se a transição $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ e entre 2,5-2,8 eV as transições $^3H_4 \rightarrow ^3P, ^1I_6$. A transição $^3H_4 \rightarrow ^1S_0$ está sobreposta à $4f^2 \rightarrow 4f5d$ em torno de 4,0 eV.

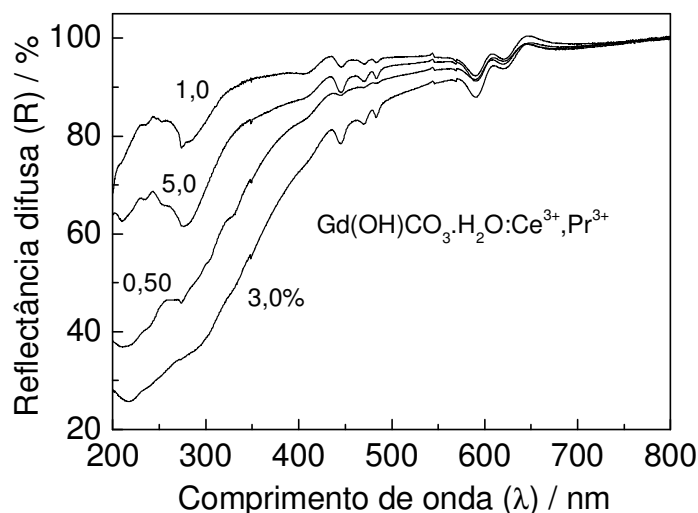


Figura II.18: Espectros de reflectância difusa (RD) do hidroxicarbonato de gadolínio co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} em concentrações iguais, isto é $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}, Pr^{3+}$ (0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 %).

Os espectros de reflectância difusa das amostras co-dopadas estão representados na **Figura II.18**. As bandas de absorção das transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ de Ce^{3+} e Pr^{3+} estão sobrepostas na região de 200-380 nm. Em comprimentos de onda maiores que 400 nm podem ser observadas as transições intraconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^n$ do Pr^{3+} . A posição destas bandas é pouco alterada em relação ao $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ dopado apenas com Ce^{3+} ou Pr^{3+} . Não há uma relação linear entre a diminuição da porcentagem de reflectância com a concentração de dopantes, o que pode ser explicado pela emissão da amostra. Assim, pela falta de um monocromador antes do detector no espectrômetro, em comprimentos de onda onde o $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ pode ser excitado para que haja emissão do Ce^{3+} ou Pr^{3+} , há um aumento da luz que chega ao detector, que o interpreta como um aumento da reflectância difusa. Com essas informações é possível construir um diagrama de níveis de energia com a representação da estrutura de bandas desses compostos (**Figura II.20-Figura II.23**).

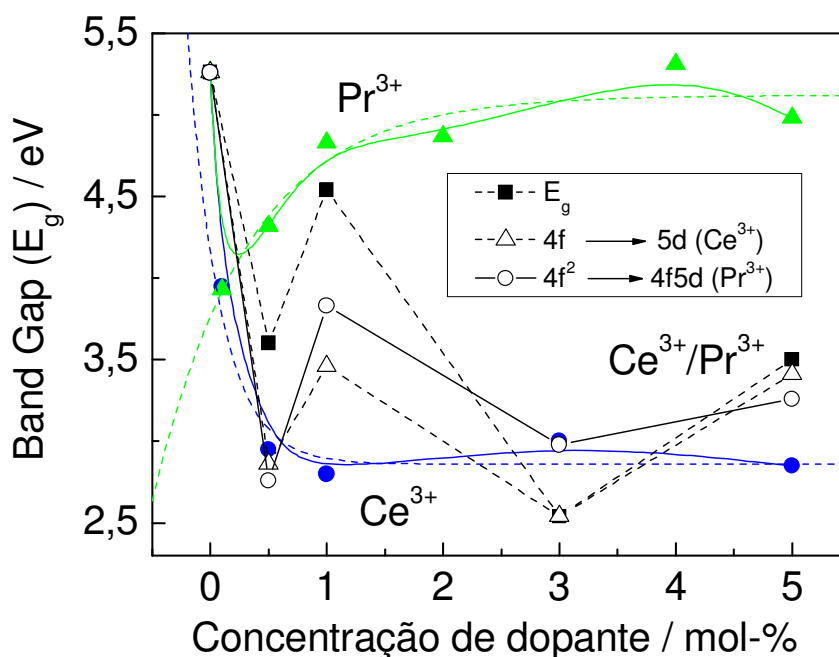


Figura II.19: Band gap (E_g) em função da concentração de dopantes para o hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} . A linha verde corresponde ao $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Pr^{3+}$. A linha azul corresponde ao $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+}$. As demais linhas correspondem ao composto co-dopado.

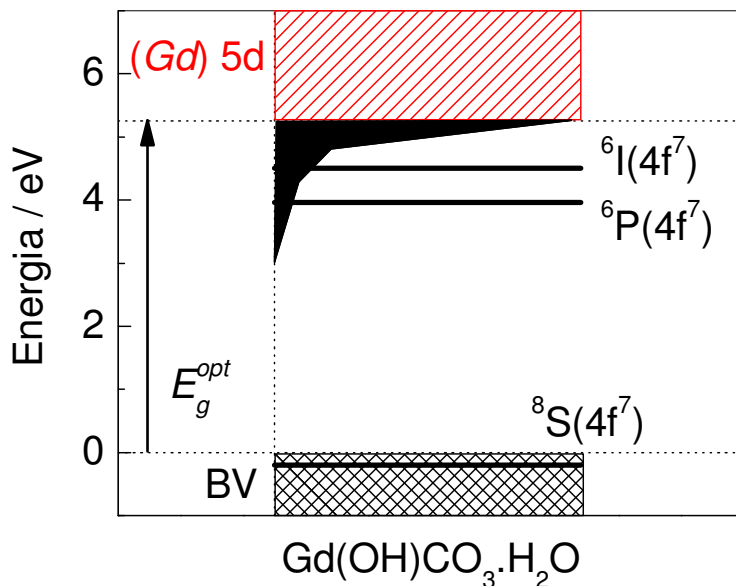


Figura II.20: Representação da estrutura de bandas do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$. A banda de condução é formada pelo nível $5d$ do Gd^{3+} (vermelho). Alguns dos termos associados à configuração $4f$ do Gd^{3+} também estão representados.

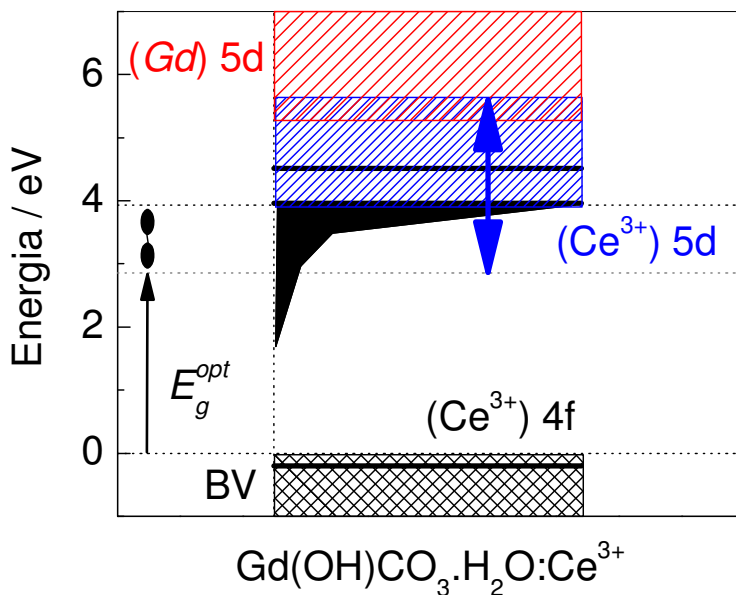


Figura II.21: Representação da estrutura de bandas do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$. A banda de condução é formada pelo nível $5d$ do Gd^{3+} (vermelho). O nível $5d$ do Ce^{3+} está representado em azul. A seta na mesma cor indica o desdobramento máximo observado para a banda (Ce^{3+} 3,0%)

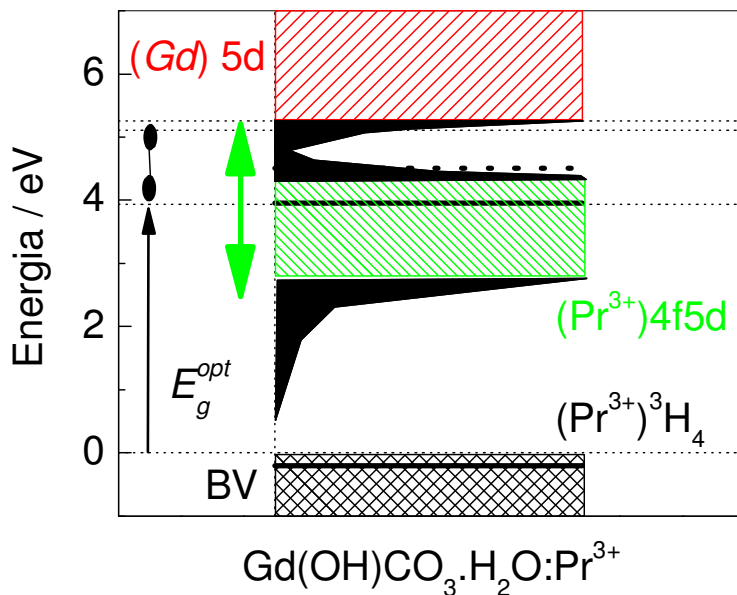


Figura II.22: Representação da estrutura de bandas do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Pr^{3+}$. A banda de condução é formada pelo nível 5d do Gd^{3+} (vermelho). Os níveis associados à configuração 4f5d do Pr^{3+} estão representados em verde. A seta na mesma cor indica o desdobramento máximo observado para a banda (Pr^{3+} 3,0%).

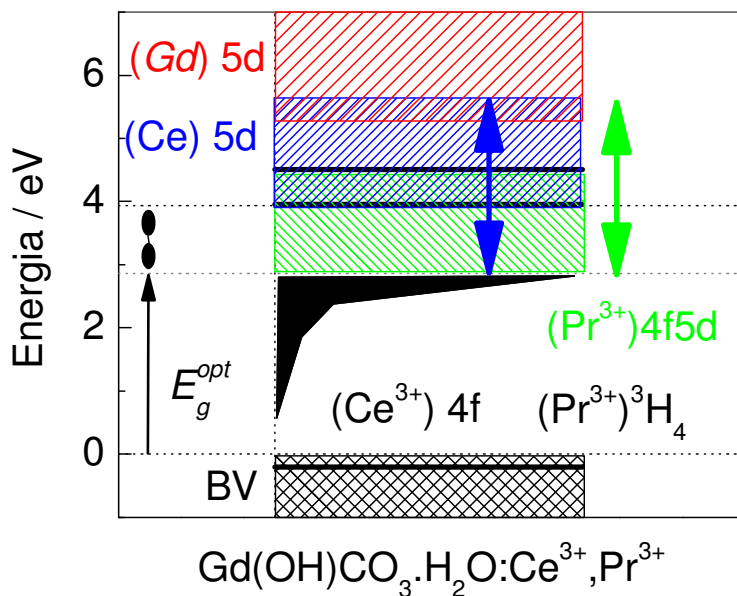


Figura II.23: Representação da estrutura de bandas do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}, Pr^{3+}$. As cores utilizadas para representar as bandas e níveis observados são os mesmos que das figuras anteriores.

O bandgap do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+},Pr^{3+}$ acompanha a tendência do band-gap do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+}$ com a concentração do dopante. A densidade de estados próxima a banda de condução do composto aumenta com a introdução do dopante, principalmente devido ao nível $5d$ do Ce^{3+} . Como este nível é desdobrado pelo campo ligante, a tendência do band-gap óptico medido é diminuir até a energia do nível $5d$ no $Ce(OH)CO_3 \cdot H_2O$.

Quanto aos espectros de luminescência do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+}$, estes são apresentados nas **Figura II.24** e **Figura II.25**. No espectro de excitação (**Figura II.24**), a emissão foi fixada em 363 nm, ou seja, a transição $5d \rightarrow 4f$ do Ce^{3+} . A estrutura de bandas obtidas a partir dos espectros de absorção está em acordo com a excitação. A banda referente à absorção $4f \rightarrow 5d$ centrada em 290 nm (4,27 eV) diminui de intensidade com a concentração de Ce^{3+} e as absorções do Gd^{3+} são observadas em 275, 310 e 315 nm.

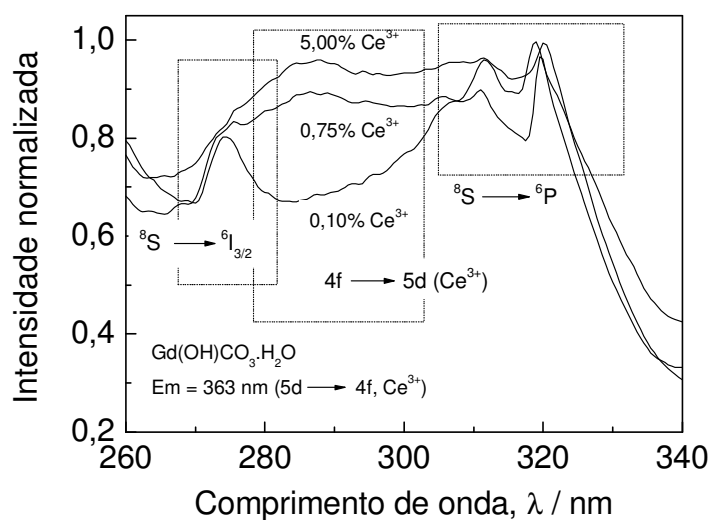


Figura II.24: Espectro de excitação do $Gd(OH)CO_3:Ce^{3+}$ (0,10; 0,75 e 5,0 mol-%). A emissão foi fixada em 363 nm ($5d \rightarrow 4f$ Ce^{3+}).

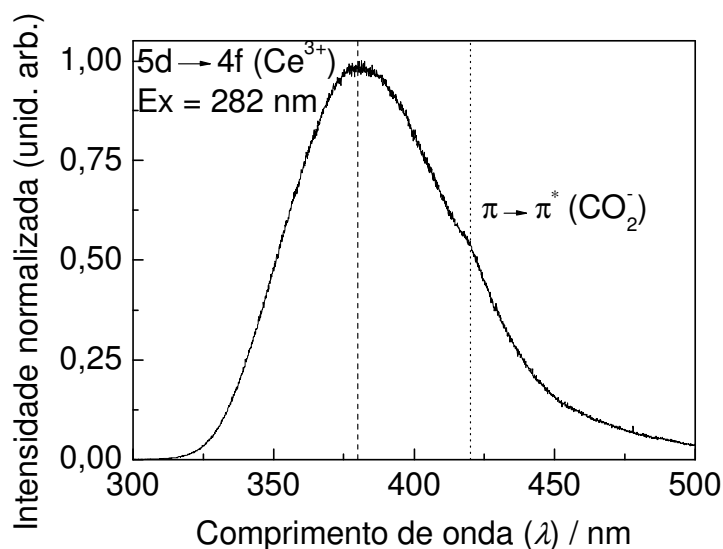


Figura II.25: Espectro de emissão do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$ (1,0; 3,0 e 5,0 mol-%) com excitação fixada em 282 nm ($4f \rightarrow 5d$ Ce^{3+}).

Em princípio foram obtidos os espectro de emissão do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$ com concentrações de Ce^{3+} entre 1,0-5,0 mol-%. Nessas concentrações é observada a emissão associada à transição $5d \rightarrow 4f$, como mostra a **Figura II.25**. A banda é assimétrica, o que indica que Ce^{3+} ocupa sítios com microsimetria diferentes. Para todas as concentrações de Ce^{3+} o perfil espectral é o mesmo, variando apenas a intensidade da banda de emissão. Outra banda (ombro em torno de 420 nm) também é observada nos espectros de emissão. Como não são observadas emissões do Gd^{3+} , tal emissão só pode estar relacionada com o íon radicalar CO_2^- , já que na matriz $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ é observada apenas esta emissão ($\pi^* \rightarrow \pi$). Outros trabalhos relatam comportamentos semelhantes para o $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ (PIRES, 2001).

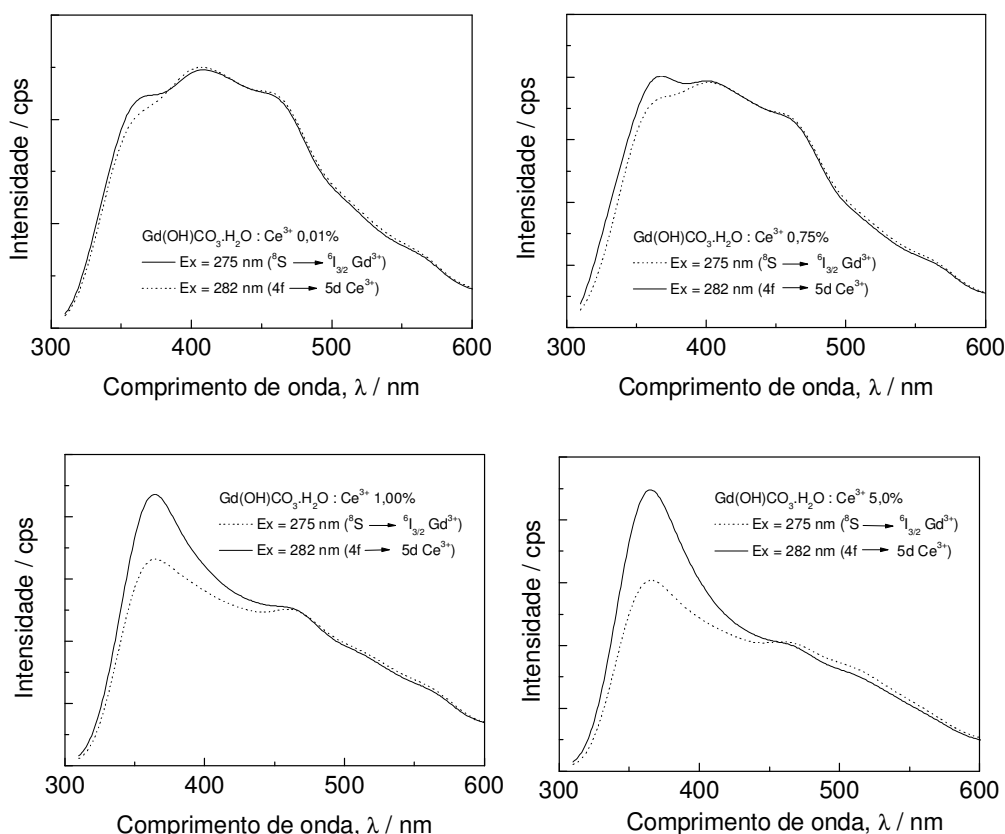


Figura II.26: Espectros de emissão do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Ce^{3+} . A linha de linha cheia tem excitação fixada em 282 nm, $4f \rightarrow 5d$ do Ce^{3+} , enquanto que a linha pontilhada corresponde a excitação fixada em 275 nm.

Em concentrações mais baixas de Ce^{3+} a separação entre as bandas de emissão $5d \rightarrow 4f$ (Ce^{3+}) e $\pi^* \rightarrow \pi(CO_2^-)$ fica mais nítida. Até 0,75 mol-% de Ce^{3+} a intensidade de ambas as bandas são semelhantes, em concentrações mais altas a emissão associada à transição $5d \rightarrow 4f$ (Ce^{3+}) torna-se mais intensa (**Figura II.26**). Esse comportamento vale tanto para a excitação direta no Ce^{3+} $4f \rightarrow 5d$ (282 nm) quanto no Gd^{3+} (${}^8S \rightarrow {}^6I_{3/2}$), com um aumento da intensidade de emissão do Ce^{3+} quando diretamente excitado em concentrações iguais ou superiores a 1 mol-%. O deslocamento Stokes observado da transição no $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$ está em torno de aproximadamente 7900 cm^{-1} ($\sim 1 \text{ eV}$). Com relação ao $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ dopado com Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} . O espectro de excitação mostra as transições $4f^2 \rightarrow 4f5d$ do Pr^{3+} , transições intraconfiguracionais ($4f^7 \rightarrow 4f^7$) do Gd^{3+} , bem a transição $4f \rightarrow 5d$ no caso do Ce^{3+} (**Figura II.27**).

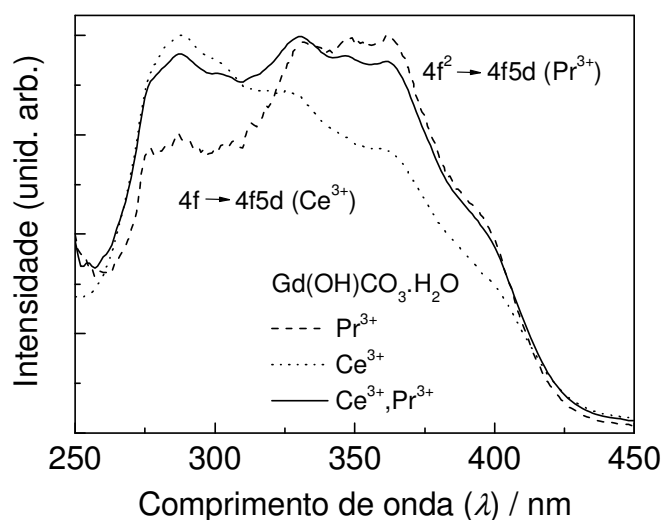


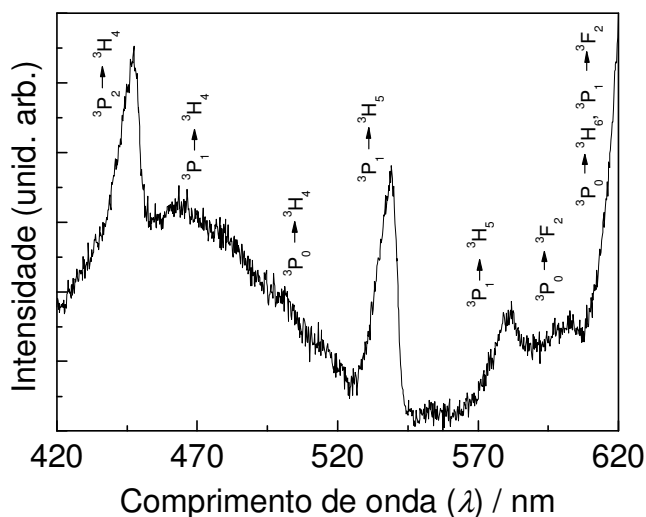
Figura II.27: Espectros de excitação do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e Ce^{3+}/Pr^{3+} . Emissão fixada em 363 nm ($5d \rightarrow 4f$, Ce^{3+}) e 539 nm ($^3P_1 \rightarrow ^3H_5$, Pr^{3+} e Ce^{3+}/Pr^{3+}). Neste caso estão representados as amostras de $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ com 3 mol-% de Ce^{3+} , 0,5 mol-% de Pr^{3+} e 0,5/0,5 mol-% de Ce^{3+}/Pr^{3+} .

A sobreposição das bandas de Ce^{3+} e Pr^{3+} está de acordo com o previsto no espectro de absorção e sugere a transferência de energia entre Gd^{3+} , Ce^{3+} e Pr^{3+} . A excitação do CO_2^- não é observada em nenhum dos casos de dopagem (Ce^{3+} , Pr^{3+} e Ce^{3+}/Pr^{3+}). Com relação à concentração dos dopantes, o perfil espectral é semelhante para todas as amostras, com variação na intensidade das bandas. Com relação às dopadas apenas com Ce^{3+} , as amostras que contém Pr^{3+} apresentam intensidade menor das bandas de excitação do Gd^{3+} . Os espectros de emissão (400-650 nm) do hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} foram obtidos com excitação no Gd^{3+} ($^8S \rightarrow ^6I_{3/2}$, 275 nm). O perfil espectral é semelhante para todas as amostras, apesar do estudo da supressão da luminescência do Pr^{3+} com relação à concentração do sensibilizador Ce^{3+} e do próprio Pr^{3+} não ter sido obtido. O espectro de emissão do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}, Pr^{3+}$ (0,5/0,5 %) está representado na **Figura II.28**. As atribuições das transições intraconfiguracionais do Pr^{3+} ($4f^2 \rightarrow 4f^2$) estão discriminadas na **Figura II.28** e o comprimento de onda (nm) e o número de onda (cm^{-1}) estão na **Tabela II.4**.

Tabela II.4: Comprimento de onda (nm) e número de onda (cm^{-1}) das transições intraconfiguracionais do Pr^{3+} no $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Pr^{3+}$ e $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+},Pr^{3+}$.

Transição	λ / nm	$\bar{\nu}$ / cm^{-1}
${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_4$	447	22371
${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$	463	21500
${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$	500	20000
${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$	539	18553
${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_6$	581	17212
${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$	600	16667
${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6, {}^3P_1 \rightarrow {}^3F_2$	620	16129

As emissões partem dos níveis 3P_J para os níveis 3F_J e 3H_J , sendo as mais intensas ${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_4$ (447 nm), ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ (539 nm) e o conjunto de linhas associadas à ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ e ${}^3P_1 \rightarrow {}^3F_2$ (a partir de 620 nm). É interessante notar a intensidade elevada das transições a partir do 3P_1 quando comparadas com o 3P_0 e também a transição ${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_4$, que parte do nível 3P_2 . Como este nível é o mais energético dos 3P_J , as perdas não-radiativas poderiam popular os níveis 3P_1 , 3P_0 , tornando as suas emissões mais intensas.

**Figura II.28:** Espectro de emissão do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+},Pr^{3+}$ 0,5/0,5 % com excitação fixada em 275 nm referente ao Gd^{3+} (${}^8S \rightarrow {}^6I_{3/2}$). O $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Pr^{3+}$ se comporta da mesma maneira.

O mecanismo de absorção de energia e as possíveis emissões no $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$, $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Pr^{3+}$ e $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}, Pr^{3+}$ está esquematizado na **Figura II.29**.

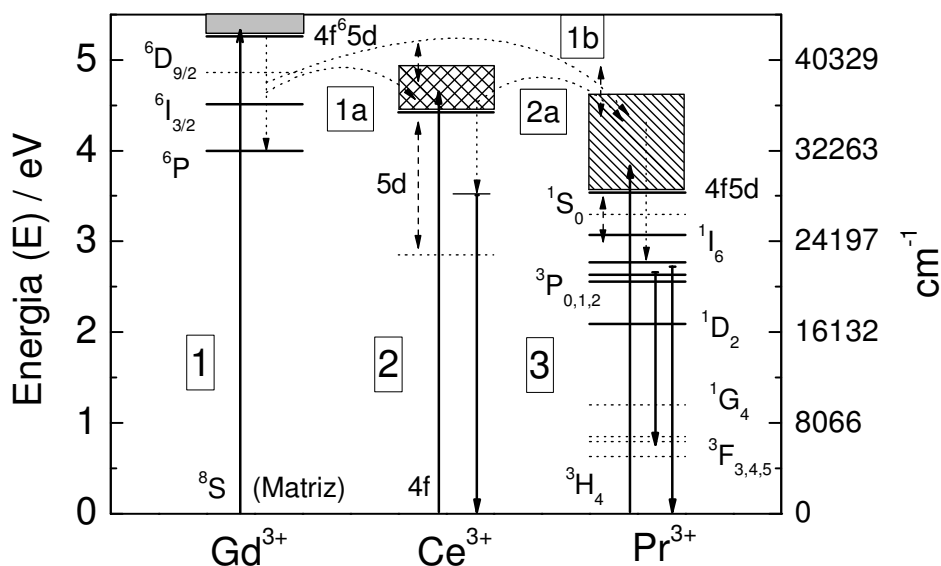


Figura II.29: Diagrama esquemático com o mecanismo de absorção e emissão do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} .

A posição dos níveis de energia foi obtida a partir dos espectros de absorção, excitação e emissão. Na base do diagrama de energia ($E = 0$) foram adicionados os níveis ${}^8S(Gd^{3+})$ e o orbital molecular que dará origem a BV, $4f(Ce^{3+})$ e ${}^3H_4(Pr^{3+})$.

Com relação ao Gd^{3+} , a borda da banda de condução é obtida através da medida de band gap do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ já que a banda de valência (BV) será formada principalmente pelos orbitais HOMO de OH^- e CO_3^{2-} , enquanto que a banda de condução será formada principalmente pelos níveis derivados da configuração $4f^65d$ do Gd^{3+} . Os níveis que são representados por linhas pontilhadas foram ou determinados indiretamente ou a linha representa sua posição aproximada. Nos $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$ a posição da borda do nível $5d$ pode variar consideravelmente com a concentração de Ce^{3+} , de modo que essa variação foi representada por uma seta de linha tracejada de duas pontas. Em se tratando de $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Pr^{3+}$ e $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}, Pr^{3+}$ as mesmas considerações são válidas.

Se a excitação é feita na matriz ou diretamente em níveis derivados da configuração $4f^7$ (seta ascendente **1**), após perdas não-radiativas ocorre a transferência de energia para o nível $5d$ do Ce^{3+} (processo **1a**). No $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O : Ce^{3+}$, após

decaimentos não-radiativos ocorre a emissão $5d \rightarrow 4f$. Com a excitação direta no Ce^{3+} ($4f \rightarrow 5d$, indicado pela seta ascendente **2**), após perdas não-radiativas ocorre a emissão $5d \rightarrow 4f$. Se há apenas Pr^{3+} como dopante, após transferência de energia para os níveis da configuração $4f5d$ do Pr^{3+} (processo **1b**), ocorre decaimento não-radiativo até os níveis 3P_J e deles ocorrem as emissões como descrito anteriormente. A excitação direta no Pr^{3+} é representada pela seta ascendente **3** [$^3H_4(4f^2) \rightarrow 4f5d$]. O nível 1S_0 do Pr^{3+} é bem próximo dos níveis derivados da configuração $4f5d$. Isso também é verdade para o 1I_6 e, portanto, não são observadas emissões a partir desses níveis. No composto co-dopado, Ce^{3+} funciona como sensibilizador, havendo grande transferência de energia do nível $5d$ do Ce^{3+} para os níveis da configuração $4f5d$ do Pr^{3+} (processo **2a**). Novamente, após decaimentos não-radiativos até os níveis 3P_J , ocorrem as emissões observadas no espectro da **Figura II.28**. Também deve ser ressaltado a emissão $\pi \rightarrow \pi^*$ do íon radicalar CO_2^- sobreposta às emissões $^3P_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_1 \rightarrow ^3H_4$ e $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$. A baixa intensidade das bandas associadas às transições $^3P_1 \rightarrow ^3H_4$ e $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ pode ser explicada pela transferência de energia entre Pr^{3+} e o CO_2^- a partir destes níveis.

D. Conclusões Parciais

O hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro e dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e Ce^{3+}/Pr^{3+} foi obtido por precipitação em meio homogêneo através da decomposição térmica da uréia. O rendimento da obtenção foi próximo ao quantitativo ficando em torno de 99,5%. As amostras foram obtidas em diversas concentrações dos dopantes, sendo as partículas de forma esférica e diâmetro médio em torno de 100 nm. O efeito da dopagem nas características morfológicas das partículas é pequeno, apresentando pequenos desvios da forma esférica e do diâmetro médio em relação ao hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro (MET, MEV). A análise termo-gravimétrica permitiu identificar os eventos de decomposição do hidroxicarbonato de gadolínio, que pode ocorrer em duas ou três etapas. Há diferenças sutis nas curvas de TG e DTA das amostras em relação aos hidroxicarbonatos de lantanídeos cristalinos. O número de moléculas de água pertencentes à estrutura do material foi determinado entre

1,0 e 1,4; estando de acordo com trabalhos anteriores, sendo os maiores valores obtidos para a amostra não-dopada. Mesmo com o baixo grau de cristalinidade das amostras foi possível separar o $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ das amostras dopadas [$Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+}$, $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Pr^{3+}$] com relação ao seu comportamento térmico. A termo-oxidação do Ce^{3+} é difícil de ser identificada, mas ocorre em torno de $300^\circ C$, sendo o resultado final da decomposição do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+}$ o $Gd_2O_3:Ce^{4+}$, de cor amarela, devido a presença do cátion Ce^{4+} . A espectroscopia vibracional na região do IV mostra que independentemente da dopagem, todas as amostras possuem o mesmo perfil espectral, com as vibrações dos grupos CO_3^- e OH^- de maior intensidade.

A partir da espectroscopia de absorção na região do UV-visível foi possível identificar a posição da borda das bandas de valência e condução do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ e o efeito dos dopantes, principalmente devido aos níveis derivados das configurações $5d$ (Ce^{3+}) e $4f5d$ (Pr^{3+}), no band gap do material. A posição de alguns níveis associados à configuração $4f^7$ do Gd^{3+} foi identificada, bem como os de mais alta energia da configuração $4f^2$ do Pr^{3+} . Associado aos resultados de espectroscopia de luminescência, o diagrama de energia do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+}, Pr^{3+}$ foi obtido e o mecanismo de luminescência sugerido. Se o hidroxicarbonato de gadolínio é dopado apenas com Ce^{3+} , a principal excitação observada é a $4f \rightarrow 5d$ (Ce^{3+}) e as absorções intraconfiguracionais do Gd^{3+} , isto é $^8S \rightarrow ^6D_{3/2}, ^6I, ^6P$. As emissões observadas são $5d \rightarrow 4f$ (Ce^{3+}) e a do íon radicalar CO_2^- . Quando Pr^{3+} é o único dopante, além da excitação $4f^2 \rightarrow 4f5d$, as excitações a partir do nível 3H_4 para 3P e 1I_6 também são observadas. O espectro de excitação do $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+}, Pr^{3+}$ é uma sobreposição das bandas citadas para $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+}$ e $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Pr^{3+}$, o que mostra a transferência de energia entre os íons Gd^{3+} , Ce^{3+} e Pr^{3+} . As emissões mais intensas do Pr^{3+} são $^3P_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$ e $^3P_0 \rightarrow ^3H_6 + ^3P_1 \rightarrow ^3F_2$. A emissão do radical CO_2^- também é observada nos compostos que contém Pr^{3+} e a presença desse radical diminui significativamente a emissão do Pr^{3+} a partir do nível 3P_0 . Deve ocorrer transferência de energia para o radical CO_2^- proveniente dos níveis 3P_J .

III. Oxissulfeto de gadolínio Gd_2O_2S

A. Introdução

As propriedades estruturais e espectroscópicas da série Ln_2O_2S foram estudadas por Lëskela (1980) e Eick (1959), com Ln = Lantanídeos. Todos os compostos da série cristalizam no grupo espacial hexagonal $P3m1$, nos quais os sítios ocupados por Ln possuem simetria pontual C_{3v} com número de coordenação $N_C = 7$ (**Figura III.1**).

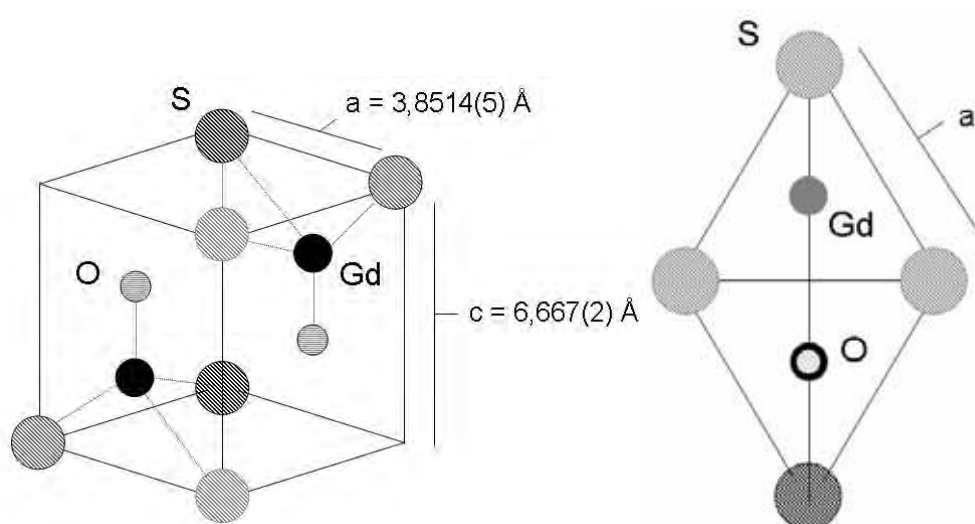


Figura III.1: Cella unitária do Ln_2O_2S pertencente ao grupo espacial $P3m1$. Na figura estão representados os valores de parâmetro de célula unitária do Gd_2O_2S , bem como a posição relativa dos íons Gd^{3+} , O^{2-} e S^{2-} . O sítio ocupado pelo cátion Ln^{3+} tem simetria pontual C_{3v} e número de coordenação 7.

ZACHARIASEN (1949) descreveu compostos isoestruturais de La_2O_2S , Ce_2O_2S e U_2O_2S . Sua abordagem é em relação à ligação dos elementos Ln com os átomos não metálicos, concluindo que as distâncias $Ln-O$ são menores do que as ligações $Ln-S$, calculadas a partir de raios iônicos. Conseqüentemente, as ligações $Ln-S$ são mais fracas que as ligações $Ln-O$.

Como se pode observar na **Figura III.1**, os cátions Ln^{3+} formam camadas de $Ln-O$ e entre estas camadas está arranjada uma rede hexagonal plana de íons S^{2-} , a qual define o parâmetro de célula unitária a . Essa descrição é condizente com a análise de Caro (1966), que coletou dados referentes a série de compostos contendo Ln e oxigênio de

fórmula geral $(LnO)_nX$, na qual X pode ser oxigênio, enxofre, halogênios, carbonato, sulfato, etc.

Na camada Ln-O, o átomo de oxigênio possui a camada de valência como um híbrido sp^3 , de modo que os vértices do tetraedro resultante são ocupados por átomos Ln. Segundo LARUELLE (1982), dois arranjos de tetraedros são possíveis: no primeiro, chamado de **C3**, a simetria é ternária e a base do triângulo de cada tetraedro é paralela à lamela; no segundo, chamado de **C4**, a simetria é tetragonal e duas arestas ortogonais opostas de cada tetraedro estão nos planos limitando as camadas. A altura do arranjo de tetraedros **C3** é $a\sqrt{2/3}$ e no arranjo **C4** é $a\sqrt{2}$.

Como os oxissulfetos de lantanídeos são isoestruturais, é de se esperar que formem soluções sólidas entre si. De acordo com LÄSKELA (1980), a solubilidade depende da diferença entre os raios iônicos dos íons Ln^{3+} envolvidos. Se a diferença $(R_M - R_A)/R_M$, na qual M significa matriz e A – ativador, for inferior a 9%, haverá formação de soluções sólidas. No entanto, se superada essa marca, existirão regiões com duas fases no sistema, ambas hexagonais e que poderão ser indexadas com conjuntos diferentes de parâmetros de cela unitária.

O número de métodos de preparação de oxissulfetos de lantanídeos é limitado e restrito à introdução de dopantes na rede cristalina da matriz do oxissulfeto. Os mais comuns são **(1)** a reação de óxidos de lantanídeos com agentes sulfurizantes, **(2)** redução de sulfatos e sulfitos com hidrogênio ou monóxido de carbono, **(3)** reação entre óxidos de lantanídeos e sulfetos e **(4)** misturas de óxidos de lantanídeos com metais alcalinos terrosos e enxofre, os quais atuam como fundentes.

Nos métodos **(2)** e **(4)** os óxidos de lantanídeos contendo ativador e matriz são dissolvidos e então co-precipitados como sulfitos ou oxalatos, seguida de reação com agentes sulfurizantes.

Os oxissulfetos são obtidos em escala industrial através do uso de fundentes sulfurizantes porque a homogeneidade do produto final é facilmente controlada. No entanto pode haver presença de óxidos no produto final.

Em escala laboratorial a redução de sulfito é satisfatória e os produtos obtidos geralmente tem um grau de pureza maior que métodos que utilizam fundentes. A desvantagem é a possibilidade de formação de outros sulfetos durante a obtenção do oxissulfeto.

Alternativamente, PIRES (1998) obteve oxissulfetos de gadolínio pela sulfurização do precursor hidroxicarbonato de gadolínio. Para aplicação em cintiladores utilizados em telas o método foi eficaz na obtenção do $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, sem exploração da possibilidade de obtenção de composto com possíveis aplicações em cintilação rápida, como o caso do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$.

O resultado da sulfurização do $Gd(OH)CO_3.H_2O$ são partículas de Gd_2O_2S de forma esférica e tamanho controlado, com distribuição homogênea e grau de pureza elevado. Além disso, o número de defeitos resultantes do processo é relativamente pequeno, sendo as partículas de grande tendência para o empacotamento denso na aplicação na forma de pó, filmes ou conformados como cerâmicas, após processo de sinterização.

B. Objetivo

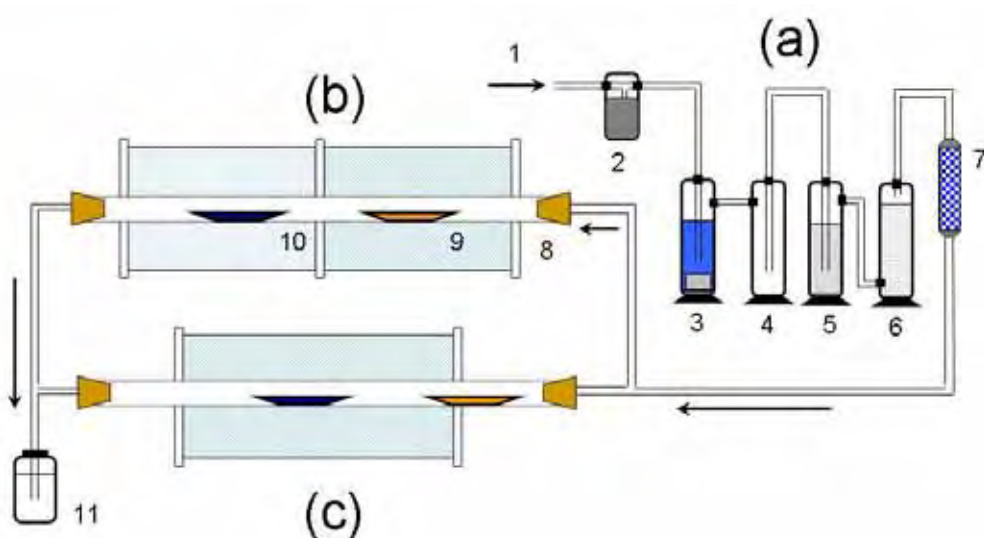
- Obtenção de partículas esféricas de oxissulfeto de gadolínio Gd_2O_2S nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e Ce^{3+}/Pr^{3+} pela sulfurização do precursor hidroxicarbonato de gadolínio [$Gd(OH)CO_3.H_2O$].
- Caracterização estrutural e espectroscópica, com localização dos níveis de energia e descrição do mecanismo de luminescência do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$.

C. Experimental

1. Obtenção do oxissulfeto de gadolínio Gd_2O_2S

O oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro foi obtido pela sulfurização do precursor do hidroxicarbonato de gadolínio. Na síntese foram utilizados dois fornos tubulares, sendo um forno EDGCON 3P com uma zona de aquecimento e o outro um forno EDGCON 5P com duas zonas de aquecimento independentes. Navículas cerâmicas de alumina suportadas num tubo de quartzo (30 mm x 30 mm x 1000 mm) contendo o precursor $Gd(OH)CO_3.H_2O$ ou enxofre (S_8 , Synth P.A.) foram posicionadas no forno, de modo que a navícula contendo o enxofre ficasse num compartimento de aquecimento e a navícula contendo o precursor em outro compartimento. O tubo de quartzo foi completamente selado do meio externo. Se o forno com apenas um

compartimento de aquecimento fosse utilizado, a navícula cerâmica contendo o precursor era posicionada no centro do forno, enquanto a navícula contendo o enxofre era posicionada imediatamente fora do compartimento de aquecimento de forno. O compartimento do precursor foi mantido a $750^{\circ}C$ por 2 horas e em seguida a $780^{\circ}C$ por mais 2 horas sob atmosfera dinâmica de argônio (Ar). Essa atmosfera foi utilizada durante o aquecimento do precursor e resfriamento do produto. O compartimento contendo o enxofre foi mantido a $300^{\circ}C$, mas sendo atingida essa temperatura no momento em que o compartimento contendo o precursor atingia o patamar de $750^{\circ}C$. Com o forno de apenas um compartimento, no instante em que era atingido o patamar de $750^{\circ}C$ a navícula cerâmica contendo o enxofre era arrastada para o interior do forno, de modo que o gradiente de temperatura do centro do forno para seu exterior vaporizasse-o. O enxofre arrastado pela atmosfera de Ar era recolhido no final do tubo de quartzo numa solução aquosa de KOH. Em seguida, o produto obtido era tratado da mesma maneira, mas a $900^{\circ}C$ por 4 horas e com atmosfera dinâmica de N_2/H_2 (97%/3%). O procedimento descrito foi utilizado para a obtenção do oxissulfeto de gadolínio dopado com Pr^{3+} . A obtenção do oxissulfeto de gadolínio dopado com Ce^{3+} ou co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} foi feita nas mesmas condições, agora com atmosfera dinâmica de O_2 (ar, N_2/O_2). A instrumentação utilizada na preparação está representada esquematicamente na **Figura III.2**. Para um quantidade de 0,25 g de partida do precursor $Gd(OH)CO_3.H_2O$, era utilizada um excesso de 20 vezes em massa de enxofre. No procedimento original descrito por PIRES (2001), o pH da solução de KOH era monitorado durante todo o processo, mas nesse caso, apenas o vapor de enxofre residual era recolhido na solução. Antes de passar pelo tubo de quartzo o Ar e a mistura N_2/H_2 era tratada para remoção de traços de O_2 e H_2O , enquanto que a linha de ar comprido era tratada para eliminação de H_2O .



(a) Linha de purificação da atmosfera de tratamento térmico

1 – Entrada do gás. 2 – Controlador de fluxo de gás. 3 – Frasco com solução ácida de V^{2+} e amalgama de Zn para retirada de traços de $O_2(g)$. 4 – Frasco de segurança. 5 – Frasco contendo uma solução saturada de $Ba(OH)_2$ para retirada de traços de CO_2 . 6 – Torre de secagem contendo óxido de cálcio CaO . 7 – Frasco indicador contendo sílica gel.

(b) Esquema do forno tubular com duas zonas de aquecimento

8 – Tubo de quartzo. 9 – Navícula cerâmica contendo enxofre. 10 – Navícula cerâmica contendo o precursor. 11 – Frasco borbulhador contendo uma solução de hidróxido de amônio NH_4OH .

(c) Esquema do forno tubular com uma zona de aquecimento

Figura III.2: Esquema da montagem do sistema para preparação do oxissulfeto de gadolínio puros e dopados a partir do precursor hidroxicarbonato de gadolínio.

2. Difractometria de raios X (DRX) e Refinamento pelo método de Rietveld

As amostras de oxissulfeto de gadolínio foram caracterizadas num difratômetro Siemens com ânodo de cobre, utilizando-se radiação K_{α_1} do cobre ($1,5418\text{Å}$), com passo de $0,02^\circ/2s$ de 4 a 70° em 2θ e monocromador curvo de grafite.

3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção vibracionais das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio foram obtidos por um espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000. Pequenas porções das amostras foram diluídas em KBr e prensadas em prensa uniaxial com carga de aproximadamente 10 kbar para formação das pastilhas transparentes. A absorção foi analisada na região de 400 a 4000 cm^{-1} .

4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de hidroxicarbonato de gadolínio foram dispersas em álcool isopropílico sob ultra-som por 10 minutos e depositadas em substrato de vidro Corning.[®] Após a secagem do solvente, foi feita a deposição do filme de ouro por “Sputtering” num metalizador BAL-TEC-SCD 050. As fotomicrografias foram obtidas com aumentos de 20k e 30k vezes num microscópio eletrônico de varredura SN-300 TOPCON.

5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Foram feitas fotomicrografias de campo claro e escuro das amostras por MET em um microscópio Phillips modelo CM200. As amostras em pó foram suspensas em álcool iso-propílico em banho de ultra-som. O porta-amostras (grade de cobre) foi mergulhado na suspensão e seco antes de sua inserção no microscópio. Também realizou-se a difração de elétrons em algumas amostras. A análise de EDS foi realizada com um equipamento acoplado ao microscópio, na qual o limite de detecção de um elemento é de 1% em massa.

6. Espectroscopia de refletância difusa (RD)

Os espectros de refletância difusa foram obtidos no espectrofotômetro Cary UV-vis NIR 500, equipado com acessório que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas. Foi utilizado MgO como padrão de reflectância e em algumas medidas também utilizou-se La_2O_3 obtido com controle morfológico.

7. Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)

Os espectros de excitação e de emissão das amostras de oxissulfeto de gadolínio nominalmente pura e dopadas com Ce^{3+} e Pr^{3+} na região do UV-Vis foram obtidos a temperatura ambiente num espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F212I, com fonte de irradiação de lâmpada de xenônio contínua de 450W e fotomultiplicadora Hamamatsu R928. As amostras foram colocadas em células de janelas soltas de quartzo Q.S. de 0,1mm de espessura cada e caminho óptico de 0,1 mm.

Os espectros de emissão foram obtidos na região de 300 a 800 nm, com passo de propagação de 0,1 nm e excitação fixada em 265 e 275 nm. As fendas dos monocromadores de excitação e emissão foram ajustadas para 0,5 e 0,5 mm respectivamente. Já os espectros de excitação das amostras foram realizados na região de 245 a 350 nm, com a emissão fixada em 378, 512 e 667 nm. As fendas dos monocromadores de excitação e emissão foram ajustadas em 0,5 e 1,5 mm respectivamente. Todos os espectros foram obtidos com filtro óptico de corte abaixo de 300 nm na fotomultiplicadora.

As medidas de tempo cinéticas da luminescência foram realizadas num espectrofluorímetro FLUOROLOG3I/Yvon-Jobin. As amostras em pó foram condicionadas em tubos capilares de 0,1 mm de diâmetro interno. A excitação foi fixada em 265 nm e emissão em 512 ou em 667 nm. As fendas utilizadas foram de 1,0 mm no monocromador de excitação e 0,5 mm no de emissão. A janela de tempo utilizada nas medidas foi de 0,1 μ s.

D. Resultados e discussão

1. Caracterização estrutural e morfológica.

O oxissulfeto de gadolínio Gd_2O_2S foi obtido pela sulfurização do precursor hidroxicarbonato de gadolínio $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$. Foram utilizados dois tratamentos térmicos para a obtenção da fase, sem a presença de fases espúrias. No primeiro tratamento térmico, isto é, 750°C/2h e 780°C/2h, o enxofre vaporizado é arrastado por argônio (Ar), já que a partir de 750°C (análise termogravimétrica, **Figura II.9** e **Figura II.10**) o precursor não sofre mais transformações.



O segundo tratamento térmico (900°C / 4h, atm N_2/H_2) é necessário para se eliminar traços de oxissulfato de gadolínio presentes no produto ao final do primeiro tratamento. Traços de oxigênio O_2 na presença de enxofre ou derivados podem levar o óxido de gadolínio e o próprio oxissulfeto de gadolínio a oxissulfato ($Gd_2O_2SO_4$).



A estabilidade do oxissulfato em relação ao oxissulfeto diminui com o aumento do número atômico na série dos lantanídeos. A contração dos lantanídeos, que acompanha o aumento de Z , faz com que o poder polarizante dos lantanídeos mais pesados aumente, causando uma desestabilização maior nas estruturas mais abertas dos oxissulfatos quando comparados com a estrutura mais compacta dos oxissulfetos. Portanto, o oxissulfeto de gadolínio deve apresentar maior estabilidade em relação à fase oxissulfato. O difratograma de raios X do oxissulfeto de gadolínio está representado na **Figura III.3**, juntamente com as reflexões catalogadas para a fase oxissulfeto de gadolínio (PDF nº 41-0683). As reflexões associadas ao óxido e oxissulfato de gadolínio não foram observadas (PDF nº 29-0613 e nº 43-1014 respectivamente).

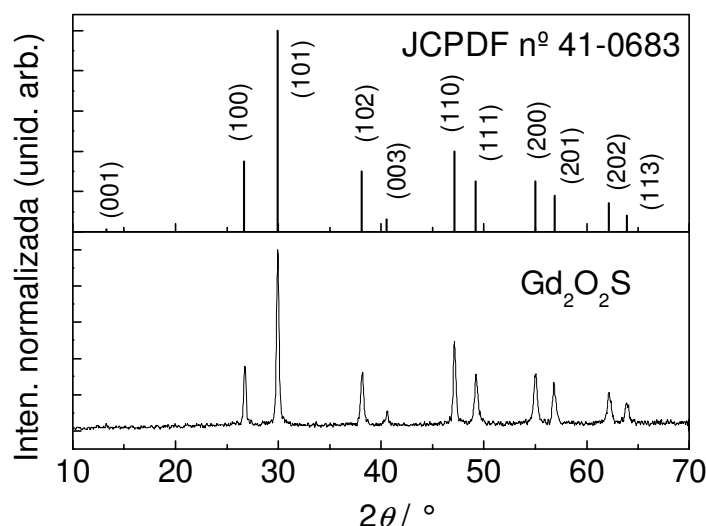


Figura III.3: Difratograma de raios X do oxissulfeto de gadolínio após os tratamentos térmicos a $750^\circ\text{C}/2\text{h}$, $780^\circ\text{C}/2\text{h}$ (atm Ar) e $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ (atm N_2/H_2).

A correlação entre as difrações observadas no Gd_2O_2S com as catalogadas no JCPDF nº 41-0683 é muito boa, sendo que há pequenos alargamentos da largura a meia altura dos picos de menor intensidade.

Em princípio, as amostras de oxissulfeto de gadolínio dopadas com Ce^{3+} , Pr^{3+} e $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ foram obtidas da mesma forma. Os difratogramas dessas amostras estão representados na **Figura III.4**. Após os dois tratamentos térmicos, não são observadas fases espúrias à fase oxissulfeto de gadolínio. Foi utilizada uma concentração máxima de dopante de 10% em mol (5% Ce^{3+} + 5% Pr^{3+}), sendo observada apenas a formação de soluções sólidas. As concentrações de Ce^{3+} e Pr^{3+} utilizadas são as mesmas que

apresentadas na **Tabela II.1** para o precursor $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$. As amostras dopadas com Pr^{3+} apresentaram um aspecto semelhante ao oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro, sendo de coloração levemente acinzentada. No entanto, as amostras de oxissulfeto de gadolínio que contém Ce^{3+} , isto é, $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ apresentaram coloração amarelada. Tal coloração é devida a presença de Ce^{4+} no produto final, resultado da termo-oxidação do Ce^{3+} , durante a sinterização do precursor hidroxicarbonato de gadolínio [$Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+}$ e $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O:Ce^{3+},Pr^{3+}$]. Esse processo é rápido e deve ocorrer em torno de $300^\circ C$ (**Figura II.9** e **Figura II.10**). Apesar de não ser observada a fase $Ce_2O_2S_2$ [oxissulfeto de Ce(IV)], mesmo nas amostras que continham inicialmente 5% em mol de Ce^{3+} , a dopagem com Ce^{4+} também é efetiva na matriz oxissulfeto de gadolínio.

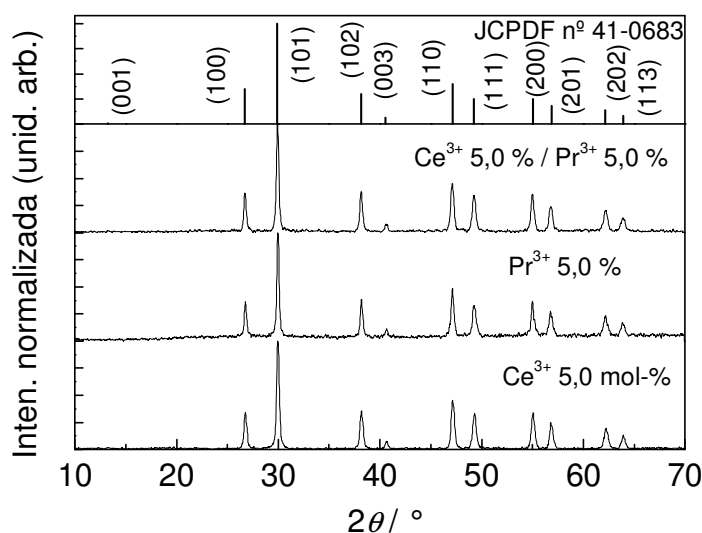


Figura III.4: Difratomogramas de raios X das amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Ce^{4+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{4+}/Pr^{3+} .

A **Figura III.5(a-d)** apresenta uma foto com as diferenças de cor entre o Gd_2O_2S ; $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$, $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$; $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$; $Gd_2O_2S:Ce^{4+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{4+},Pr^{3+}$.

Na **Tabela III.1** estão representados os valores das distâncias interplanares observadas nos difratogramas de raios X das amostras de oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce^{4+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{4+}/Pr^{3+} . A tendência é que as reflexões de ângulos mais altos (maiores índices de Miller) tenham valores menores que o catalogado no JCPDF do Gd_2O_2S . Dopagens com Ce^{4+} e Pr^{3+} tendem a distorcer todas as distâncias interplanares, e o composto co-dopado segue a tendência do

composto codopado. Entretanto, os desvios são pequenos, e a obtenção do Gd_2O_2S realizada fornece produtos com uma quantidade de defeitos relativamente pequenos.

Tabela III.1: Distâncias interplanares observadas na difração de raios X do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro, dopado com Ce^{4+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{4+}/Pr^{3+} . Em negrito os valores diferentes dos catalogados no JCPDF n° 041-0663.

(hkl)	$d_{hkl} / \text{Å}$				
	JCPDF ^a	Gd_2O_2S ^b	Ce^{4+} ^c	Pr^{3+} ^d	Ce^{4+}/Pr^{3+} ^e
100	3,3362	3,3362	3,3313	3,3313	3,3362
101	2,9844	2,9844	2,9824	2,9805	2,9844
102	2,3559	2,3559	2,3559	2,3559	2,3559
003	2,2236	2,2210	2,2158	2,2189	2,2178
110	1,9285	1,9279	1,9279	1,9287	1,9287
111	1,8505	1,8505	1,8477	1,8505	1,8512
200	1,6695	1,6679	1,6679	1,6695	1,6695
201	1,6203	1,6203	1,6208	1,6219	1,6198
202	1,4916	1,4925	1,4920	1,4925	1,4916
113	1,4572	1,4564	1,4564	1,4580	1,4572

^aJCPDF n°41-0863. ^b Gd_2O_2S nominalmente puro. ^c $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 5,0% em mol. ^d $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 5,0%. ^e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ 5,0%/5,0%.

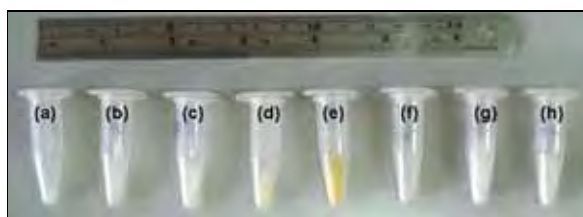


Figura III.5: Fotos sob iluminação de luz branca das amostras de oxissulfeto de gadolínio obtidas pela sulfurização do precursor $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$. (a) Gd_2O_2S . (b) $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$. (c) $Gd_2O_2S:Ce^{4+}$. (d) $Gd_2O_2S:Ce^{4+},Pr^{3+}$. (e) Gd_2O_2S atm SO_2 . (f) $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$. (g) $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$. (h) $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$.

A obtenção do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ depende da atmosfera de tratamento térmico que é utilizada. A termo-oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} em torno de $300^\circ C$ deve ser prevenida em atmosferas redutoras. Apesar de utilizar a mistura N_2/H_2 , ela não é suficiente para impedir a oxidação do Ce^{3+} . Entretanto, alguns autores (DA SILVA, 2005) indicam que o tratamento térmico do óxido de cério(IV) CeO_4 com SO_2 resulta em oxissulfeto de cério(III) Ce_2O_2S . Assim, as amostras contendo Ce^{3+} foram tratadas com atmosfera dinâmica de O_2 , que antes de reagir com o precursor arrasta vapor de S_8 , convertendo-se em SO_2 . Com isso, foram realizados os mesmos tratamentos térmicos, isto é, a $750^\circ C/2h$, $780/2h$ e $900^\circ C/2h$. Os produtos obtidos dessa forma estão na foto da **Figura III.5(e-h)**. Os difratogramas do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ obtido dessa forma está representado na **Figura III.6**. As amostras de oxissulfeto de gadolínio são obtidas com traços de óxido de gadolínio,

mas o produto final é basicamente o oxissulfeto de gadolínio. Mais uma vez as dopagens são efetivas e até 10 % em mol dos dopantes não são observadas fases associadas ao Ce_2O_2S e Pr_2O_2S .

A qualidade dos difratogramas da **Figura III.6** são inferiores aos anteriores, principalmente das amostras de Gd_2O_2S dopadas com Ce^{3+} 5% e co-dopadas com Ce^{3+}/Pr^{3+} 5/5%. Nesta obtenção os desvios observados nas distâncias interplanares (hkl) são maiores e no caso da amostra co-dopada algumas reflexões da fase oxissulfeto não são observadas. Entretanto o caso de 5% de Ce^{3+} como dopante é extremo, e as amostras com concentrações menores apresentam perfis mais bem resolvidos. As distâncias interplanares dos compostos obtidos com atmosfera de O_2 estão na **Tabela III.2**. Neste caso, todas as distâncias obtidas são diferentes, mais próximas às obtidas para o oxissulfeto nominalmente puro. As amostras dopadas com Ce^{3+} em geral apresentam distâncias interplanares menores, enquanto que as dopadas com Pr^{3+} têm esse comportamento para distâncias interplanares de planos com maiores índices de Miller.

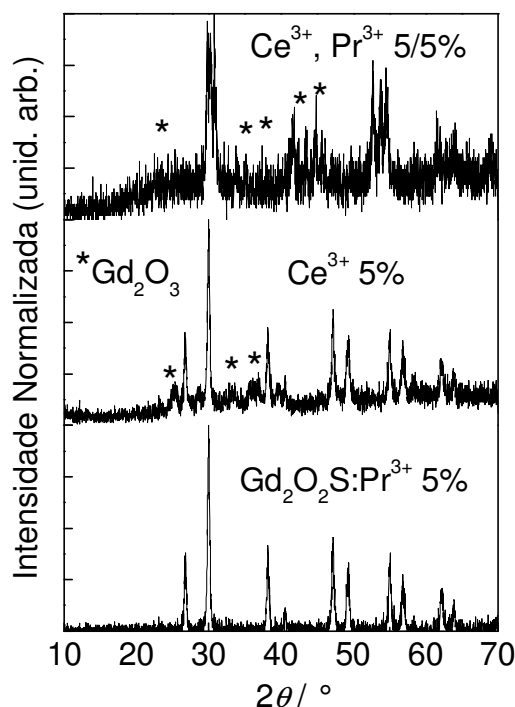


Figura III.6: Difratogramas de raios X das amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} .

Estruturalmente o Gd_2O_2S foi estudado pelo refinamento de Rietveld do difratograma obtido (**Figura III.7**). Os resultados podem ser utilizados para se determinar a posição relativa entre Gd^{3+} e os íons O^{2-} e S^{2-} e conseqüentemente as

distâncias de ligação e ângulos de ligação entre Gd³⁺, Pr³⁺ e Ce³⁺ e A²⁻ (A = O, S). O Gd₂O₂S possui uma estrutura hexagonal com grupo espacial $P\bar{3}m1$, na qual o lantanídeo ocupa um sítio com número de coordenação 7 e simetria pontual C_{3v} . Assim, cada íon Gd³⁺ terá quatro ânions óxido e três S²⁻ ao seu redor.

Tabela III.2: Distâncias interplanares obtidas por difratometria de raios X das amostras de Gd₂O₂S, Gd₂O₂S:Ce³⁺, Gd₂O₂S:Pr³⁺ e Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺.

(hkl)	$d_{hkl} / \text{Å}$				
	JCPDF ^a	Gd ₂ O ₂ S ^b	^c Ce ³⁺	^d Pr ³⁺	^e Ce ³⁺ /Pr ³⁺
100	3,3362	3,3362	3,3313	3,3387	-
101	2,9844	2,9844	-	2,9824	2,9785
102	2,3559	2,3559	2,3559	2,3559	-
003	2,2236	2,2210	-	2,2307	2,1590
110	1,9285	1,9279	1,9240	1,9240	-
111	1,8505	1,8505	1,8463	1,8467	-
200	1,6695	1,6679	1,6695	1,6695	1,6831
201	1,6203	1,6203	1,6177	1,6177	-
202	1,4916	1,4925	1,4882	1,4907	-
113	1,4572	1,4564	1,4580	1,4556	1,4491

^aJCPDF n°41-0863. ^bGd₂O₂S nominalmente puro. ^cGd₂O₂S:Ce³⁺ 5,0% em mol. ^dGd₂O₂S:Pr³⁺ 5,0%. ^eGd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺ 5,0%/5,0%.

As distâncias e ângulos de ligação estão nas **Tabela III.3** e **Tabela III.4**. A importância destes dados está na determinação dos parâmetros de campo ligante utilizados em cálculos de estrutura eletrônica de dopantes em matrizes sólidas e íons em complexos. Os maiores erros de determinação das distâncias de ligação estão entre Gd³⁺ e o íon óxido. No oxissulfeto, já que o ânion S²⁻ é maior e mais polarizável e como efetivamente parte-se do óxido para obter o Gd₂O₂S, o número de vacâncias de S²⁻ é maior que o de O²⁻, portanto era de se esperar resultados com maiores desvios na determinação da ligação Gd³⁺-S²⁻. O índice “1” refere-se aos íons imediatamente vizinhos do íon central (“primeira esfera de coordenação”).

A partir do refinamento de Rietveld também é possível obter os parâmetros de cela unitária do Gd₂O₂S. Os valores obtidos são **a = 3,8527 Å** e **c = 6,6658 Å**, com desvios pequenos de 0,0001 e 0,0002 Å respectivamente. Estes valores estão de acordo com os obtidos por LESKELÄ (1980) e EICK (1959), sendo que estes determinaram valores ligeiramente menores para o eixo **a**. Os cálculos foram realizados com o enxofre como átomo central e por isso, os erros de determinação para distâncias de ligação envolvendo íons O²⁻ devem ser menores.

Nos ângulos de ligação os erros de determinação têm a mesma ordem que nas distâncias de ligação, mas sem variações significativas em ângulos definidos por Gd^{3+}/O^{2-} e Gd^{3+}/S^{2-} .

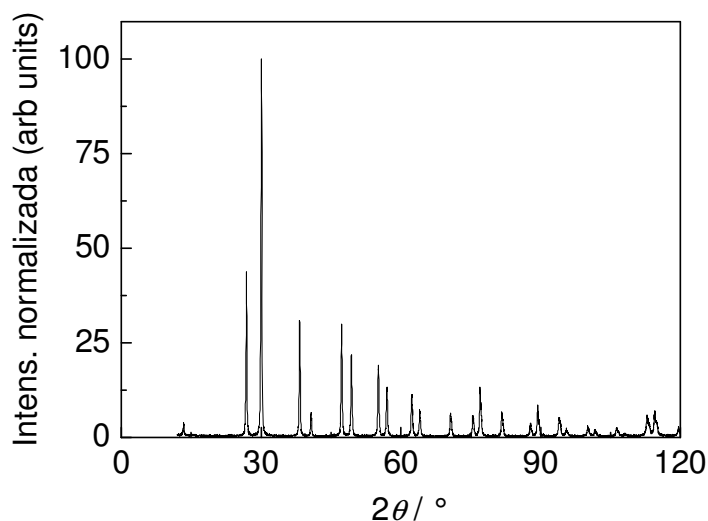


Figura III.7: Difratograma utilizado no Refinamento de Rietveld do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro Gd_2O_2S .

Tabela III.3: Distâncias de ligação entre Gd^{3+} e os ânions O^{2-} e S^{2-} no Gd_2O_2S . O número entre parênteses no comprimento de ligação é o erro associado à determinação nos últimos dígitos da distância de ligação.

Vetor da ligação	Comprimento da ligação / Å	Coordenada do átomo vizinho		
		x	y	z
Gd1-Gd1	3,85267(6)	-0,33330	-0,66670	0,28049
Gd1-Gd1	3,85267(6)	-0,33330	0,33330	0,28049
Gd1-Gd1	3,85267(6)	0,66670	-0,66670	0,28049
Gd1-Gd1	3,85267(6)	0,66670	1,33330	0,28049
Gd1-Gd1	3,85267(6)	1,66670	0,33330	0,28049
Gd1-Gd1	3,85267(6)	1,66670	1,33330	0,28049
Gd1-Gd1	3,6757(19)	0,33330	-0,33330	0,71951
Gd1-Gd1	3,6757(19)	0,33330	0,66670	0,71951
Gd1-Gd1	3,6757(19)	1,33330	0,66670	0,71951
Gd1-O1	2,3000(22)	0,33330	-0,33330	0,36837
Gd1-O1	2,3006(22)	0,33330	0,66670	0,36837
Gd1-O1	2,3000(22)	1,33330	0,66670	0,36837
Gd1-O1	2,341(8)	0,66670	0,33330	0,63163
Gd1-S1	2,9058(8)	0,00000	0,00000	0,00000
Gd1-S1	2,9056(8)	1,00000	0,00000	0,00000
Gd1-S1	2,9058(8)	1,00000	1,00000	0,00000

Tabela III.4: Ângulos de ligação entre Gd^{3+} e os ânions O^{2-} e S^{2-} no Gd_2O_2S . O número entre parênteses representa o erro na determinação nos últimos dígitos do ângulo de ligação.

Ângulo	Graus (°)	Ângulo / °	Graus (°)
O1-Gd1-O1	113,74(17)	O1-Gd1-O1	83,050(27)
O1-Gd1-O1	113,74(17)	O1-Gd1-O1	83,046(27)
O1-Gd1-O1	75,25(21)	O1-Gd1-O1	83,050(27)
O1-Gd1-S1	78,09(15)	Gd1-S1-Gd1	83,050(27)
O1-Gd1-S1	78,11(15)	Gd1-S1-Gd1	83,046(27)
O1-Gd1-S1	154,71(21)	Gd1-S1-Gd1	96,954(27)
O1-Gd1-O1	113,74(17)	Gd1-S1-Gd1	96,950(27)
O1-Gd1-O1	75,25(21)	Gd1-S1-Gd1	180,000(0)
O1-Gd1-S1	78,09(15)	Gd1-S1-Gd1	83,050(27)
O1-Gd1-S1	154,70(21)	Gd1-S1-Gd1	96,950(27)
O1-Gd1-S1	78,09(15)	Gd1-S1-Gd1	179,980(0)
O1-Gd1-O1	75,25(21)	Gd1-S1-Gd1	96,950(27)
O1-Gd1-S1	154,71(21)	Gd1-S1-Gd1	180,000(0)
O1-Gd1-S1	78,11(15)	Gd1-S1-Gd1	96,950(27)
O1-Gd1-S1	78,09(15)	Gd1-S1-Gd1	96,954(27)
O1-Gd1-S1	130,047(18)	Gd1-S1-Gd1	83,050(27)
O1-Gd1-S1	130,052(18)	Gd1-S1-Gd1	83,046(27)
O1-Gd1-S1	130,047(18)	Gd1-S1-Gd1	83,050(27)

Os parâmetros de cela unitária dos compostos co-dopados podem ser obtidos por Rietveld ou utilizando dados existentes na literatura sobre a série Ln_2O_2S . As propriedades estruturais da série Ln_2O_2S foram estudadas por LESKELÄ (1980) e EICK (1959). Eick determinou os parâmetros de cela unitária ($a = b, c$) dos compostos da série por difratometria de raios X e seus resultados estão listados na **Tabela III.5**. É interessante notar a relação linear existente entre o raio iônico de Ln^{3+} (SHANNON, 1975) e os parâmetros de cela unitária obtidos por Eick. A relação está ilustrada na **Figura III.8**. O ajuste linear do conjunto de pontos $[a, c; R(\text{iônico } Ln^{3+})]$ é uma reta crescente suave, com coeficiente de correlação dos ajuste 0,997 e 0,996 para a e c respectivamente. A equação do ajuste é,

$$p = A + BR(Ln^{3+}), \quad (25)$$

no qual $p = (a, c)$. Os coeficientes A e B do ajuste linear estão representados na **Tabela III.6**.

Os Raios iônicos de Shannon utilizados são para íons com número de coordenação 7. Entretanto não estão listados raios iônicos de alguns Ln^{3+} com número de coordenação $NC = 7$. Nestes casos o raio iônico é determinado de maneira aproximada. A dependência do raio iônico com o número de coordenação muitas vezes é linear, o que possibilita a estimativa no caso de $NC = 7$.

Tabela III.5: Parâmetros de cela unitária a e c da série Ln₂O₂S ($P\bar{3}m1$) e raios iônicos de Shannon com número de coordenação dos cátions NC = 7.

Ln	R(Ln ³⁺) / Å	a / Å	c / Å
La	1,10000	4,0509 ± 0,0007	6,943±0,003
Ce	1,07000	4,01 ± 0,02	6,83±0,03
Pr	1,05583	3,9737 ± 0,0009	6,825±0,003
Nd	1,08163 ^a 1,08620 ^b	3,946 ± 0,01	6,790 ± 0,003
Pm	1,05123	-	-
Sm	1,02000	3,8934 ± 0,0003	6,717 ± 0,001
Eu	1,01000	3,8716 ± 0,0002	6,6856 ± 0,0007
Gd	1,00000	3,8514 ± 0,0005	6,667 ± 0,02
		3,8527 ± 0,0001*	6,6658 ± 0,0002*
Tb	0,98000	3,8249 ± 0,0005	6,6260 ± 0,0008
Dy	0,97000	3,8029 ± 0,0008	6,603 ± 0,001
	0,96400 ^c		
Ho	0,97744 ^d 1,00042 ^f	3,7816 ± 0,0004	6,5800 ± 0,0004
Er	0,94500	3,7601 ± 0,0006	6,538 ± 0,009
Tm	0,93717	3,747 ± 0,006	6,538 ± 0,009
Yb	0,92500	3,7233 ± 0,0008	6,5031 ± 0,007
Lu	-	3,7093 ± 0,0008	6,486 ± 0,001

^{a,b}Ajuste linear e parabólico dos dados de NC em função do raio iônico respectivamente.

^{c,f}Ajuste lineares dos d. *Obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Tabela III.6: Coeficientes do ajuste linear da equação $p = A + BR(Ln^{3+})$, na qual $p = (a, b)$.

Parâmetro	A	Erro	B	Erro	Correlação	N*	σ**
a [#]	2,07000	0,10780	1,78602	0,1063	0,98107	13	0,02069
a	1,94640	0,04994	1,91338	0,04953	0,99667	12	0,00896
c [#]	4,39507	0,13547	2,27589	0,13359	0,98157	13	0,02600
c	4,24729	0,07583	2,42819	0,07521	0,99524	12	0,01361

*Número de pontos. **Desvio padrão. [#]Ajuste com parâmetros de cela unitária de todos Ln₂O₂S, exceto Nd, Pm e Lu.

Tabela III.7: Parâmetros a e c das celas unitárias de LnLn'O₂S obtidos pela correlação linear com o raio iônico de Ln³⁺.

Cela	\bar{R} / Å	a [#] / Å	a / Å	c [#] / Å	c / Å
GdCeO ₂ S	1,03500	3,91853	3,92675	6,75062	6,76047
GdPrO ₂ S	1,02792	3,90589	3,91320	6,73450	6,74328
CePrO ₂ S	1,06292	3,96840	3,98017	6,81416	6,82826

A representação da cela unitária da série Ln₂O₂S do grupo espacial hexagonal P3m1, bem como o sítio de simetria ocupado pelo cátion Ln³⁺ estão representados na **Figura III.1**.

As distâncias de ligação entre os constituintes das celas unitária de Ln_2O_2S foram calculadas a partir dos parâmetros de cela unitária através de argumentos estritamente geométricos para as celas Gd_2O_2S , Ce_2O_2S , Pr_2O_2S , $GdCeO_2S$, $GdPrO_2S$ e $CePrO_2S$. Os parâmetros de cela unitária das celas dos compostos $GdCeO_2S$, $GdPrO_2S$ e $CePrO_2S$ são obtidos de maneira aproximada. Se a cela possui cátions Ln^{3+} diferentes, é considerado que nesta cela existe uma espécie Ln^{3+} hipotética, com raio iônico igual à média aritmética dos raios iônicos dos cátions metálicos. Com este raio médio, a relação linear entre p e $R(Ln^{3+})$ permite obter a e c . No caso da cela unitária do composto $GdCeO_2S$, o raio médio do cátion metálico hipotético é $\bar{R} = [R(Gd^{3+}) + R(Ce^{3+})] / 2$. Com esse raio é possível determinar os parâmetros de cela unitária pela expressão da Eq. (31) e coeficientes da **Tabela III.6**.

Na **Tabela III.7** estão os valores dos raios médios das espécies hipotéticas contidas nos sítios de Ln^{3+} das celas unitárias que contém dois tipos de cátions trivalentes de lantanídeos. Os valores dos parâmetros de cela unitária a e c foram obtidos nas duas aproximações propostas para a correlação linear com raio iônico de Ln^{3+} . O comportamento dos parâmetros de cela unitária do Gd_2O_2S está descrito em maiores detalhes no **Apêndice VII.A**.

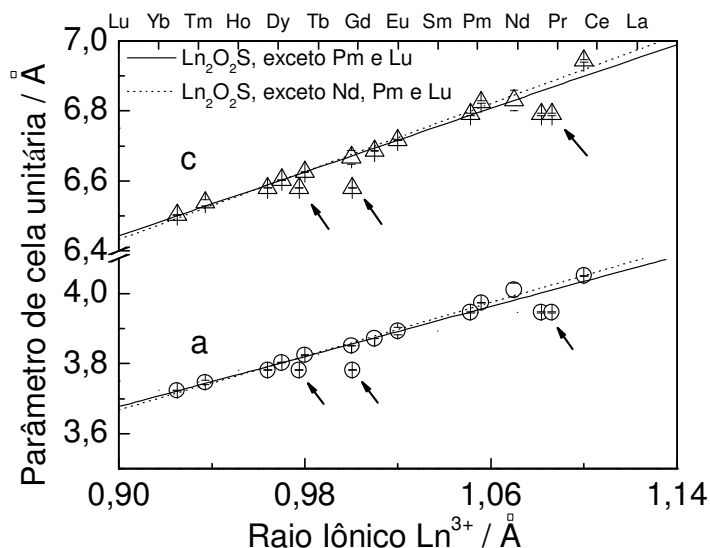


Figura III.8: Parâmetros de cela unitária (EICK, 1959) da série Ln_2O_2S (grupo espacial P3m1) em função do raio iônico de Shannon (SHANNON, 1979). A linha tracejada corresponde ao ajuste sem considerar os parâmetros de Nd_2O_2S . Os demais ajustes excluem apenas Pm_2O_2S e Lu_2O_2S .

Pelas fotomicrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível observar que as partículas de oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro possuem morfologia esférica, um pouco distorcida pelo início da sinterização da partícula (formação de pescoços) **Figura III.10**. A distribuição média de tamanho das partículas foi obtida pela contagem do diâmetro de 1000 partículas e o valor obtido é de $240,17 \pm 9,41$ nm (**Figura III.9**) Pelas fotomicrografias de MEV estas características são mantidas para todas as amostras independentemente da dopagem, seja com Ce^{3+} , Pr^{3+} ou Ce^{3+}/Pr^{3+} , mesmo que a contagem tenha sido realizada apenas para o composto nominalmente puro Gd_2O_2S . Nas fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, as partículas inicialmente observadas por MEV com diâmetro médio de aproximadamente 240 nm são aglomerados de micro-cristais, com morfologia aproximadamente esférica **Figura III.11**.

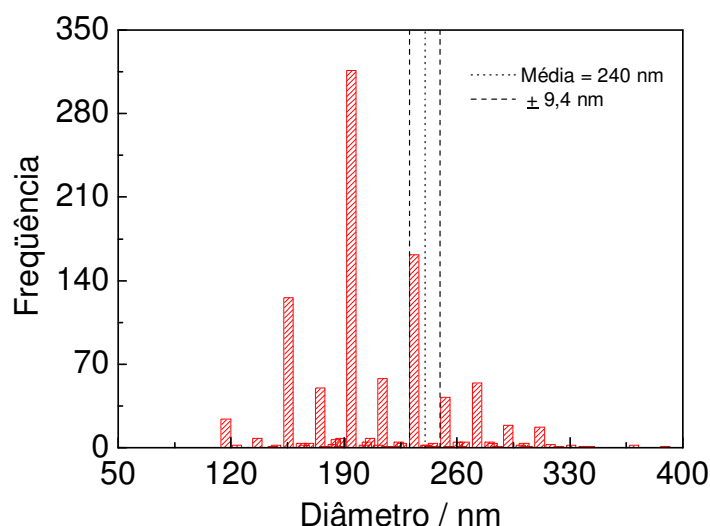


Figura III.9: Histograma com a frequência de diâmetro das partículas de oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro. A linha vertical pontilhada indica o valor médio obtido e as linhas tracejadas o desvio padrão.

As fotomicrografias de MET foram obtidas em campo claro e escuro e os contrastes obtidos não indicaram mudanças de concentração dos constituintes dos sistemas mesmo para as amostras com maior porcentagem de dopantes (observados no espectro de EDS). Este fato é uma evidência de que a dopagem é efetiva e de um modo geral não há gradientes de variação elevados da concentração dos dopantes Ce^{3+} e Pr^{3+} . Através das fotomicrografias de MET, na qual a imagem das partículas é mais nítida, observa-se que as partículas com diâmetros de 240 nm observadas por MEV são, na realidade, famílias de partículas com diâmetros menores.

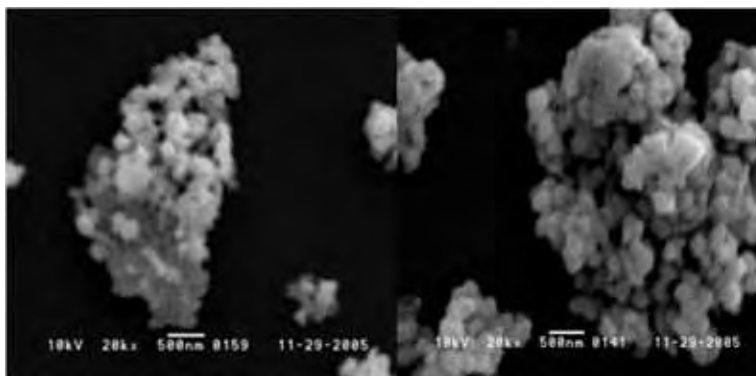


Figura III.10: Fotomicrografias de MEV do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro. O diâmetro médio das partículas é de 240 nm.

Na **Figura III.11** são apresentadas as fotomicrografias de MET do Gd_2O_2S nominalmente puro. As partículas de Gd_2O_2S devem ter um diâmetro parecido com as partículas do precursor $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$ e as partículas observadas por MEV são agregados das partículas observadas na **Figura III.11a**. Os agregados podem ser observados nas **Figura III.11b-c**. Partículas com desvios da forma esférica são raras, já que a tendência do sistema é conservar a forma original da partícula do precursor, no entanto, são observados desvios como o mostrado na **Figura III.11d**. Outro ponto importante a se considerar é o início do processo de sinterização, com a formação de pescoços entre as partículas e que provavelmente dão origem às partículas de 200 nm.

Por fim, imagens de campo claro e escuro de um conjunto de partículas podem ser vistas nas **Figura III.11e-f**. Não há diferenças significativas de contraste, sendo que os observados são devidos às arestas formadas durante o processo de cristalização das partículas do precursor $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$.

Uma fotomicrografia de alta resolução e o padrão de difração do oxissulfeto de gadolínio estão representados na **Figura III.12**. No canto inferior esquerdo da imagem podem ser observados os planos (101), de distância aproximadamente 2,98 Å, isto é, o plano que dá origem a direção mais favorecida no crescimento dos cristais observados.

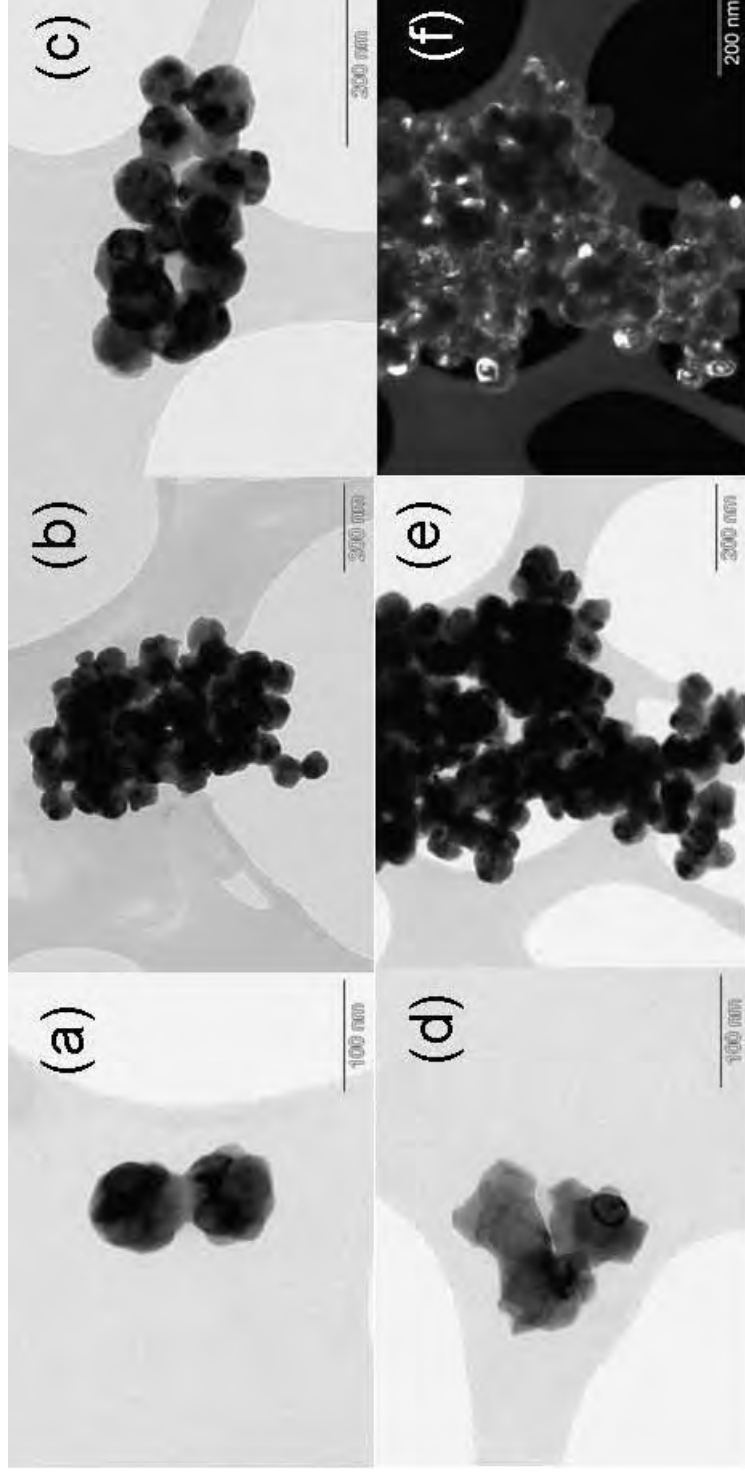


Figura III.11 : Fotomicrografias de MET do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro. (a) Detalhe de partículas esféricas do produto. (b)-(c) Agregados de partículas em torno de 200 nm de diâmetro. (d) Família de partículas com desvios na forma esférica. (e)-(f) Conjunto de partículas fotografadas em campo claro e escuro respectivamente.

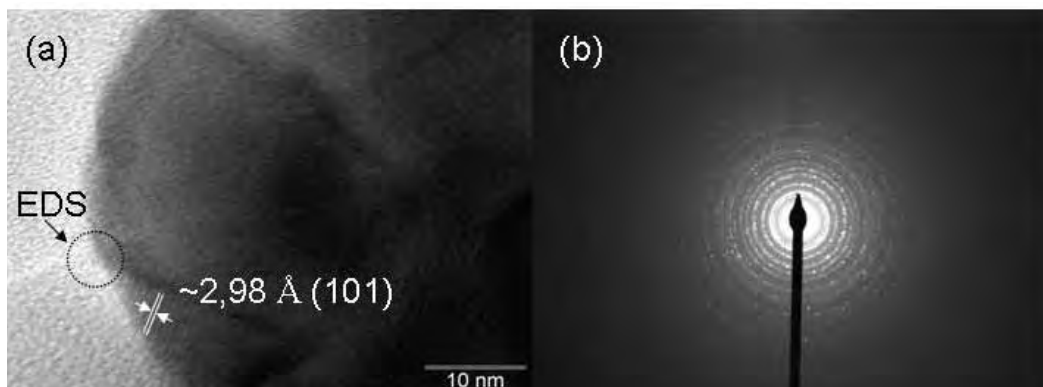


Figura III.12: (a) Fotomicrografia de MET de alta resolução de uma partícula de oxissulfeto de gadolínio. No detalhe, plano (101) e região em que foi feito o espectro de EDS. (b) Padrão de difração do Gd_2O_2S .

Apesar de pouco definido o padrão de difração do Gd_2O_2S é policristalino, no entanto as razões entre as distâncias interplanares observadas são de difícil observação. Como uma extensa discussão já foi feita sobre a estrutura cristalina do Gd_2O_2S , o assunto dispensa maiores comentários. O espectro de EDX da partícula observada em alta resolução na **Figura III.12** está representado na **Figura III.13**.

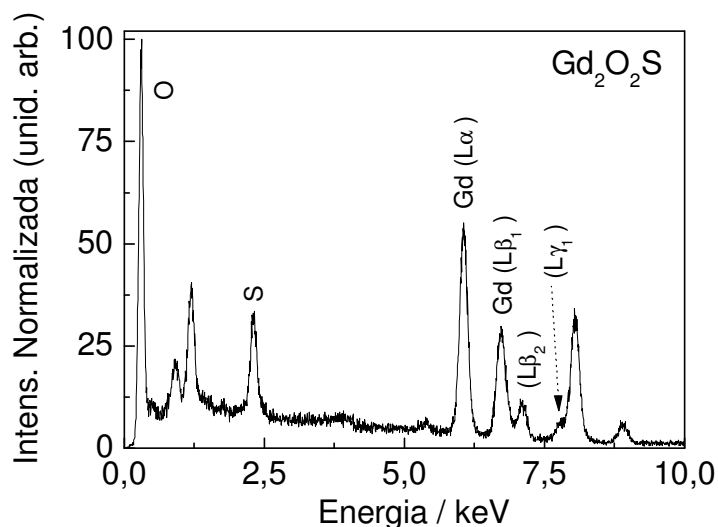


Figura III.13: Espectro de EDS do oxissulfeto de gadolínio. Na **Figura III.12** observa-se o lugar de onde foi obtido o espectro na partícula retratada em alta resolução

Foram atribuídas as bandas de maior intensidade referentes aos elementos Gd, O e S. Para o gadolínio, podem ser observadas bandas referentes a raios X $L\alpha$, $L\beta$ e $L\gamma$.

Apesar de não serem observadas por MEV grandes distorções da forma esférica nas partículas, as amostras dopadas com Ce^{3+} foram as que mais apresentaram desvios

em relação ao oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro e dopado com Pr^{3+} nas fotomicrografias de MET obtidas (**Figura III.14**). Nesse caso, as partículas podem ser divididas em três grupos: cadeias de partículas que apresentam pescoços entre si (sinterização) (**Figura III.14a**); aglomerados de partículas maiores, que correspondem às partículas observadas por MEV (**Figura III.14b-c**) e partículas esféricas isoladas, mais raras que as demais, ao menos na microscopia eletrônica de transmissão (**Figura III.14d**). Nas duas primeiras famílias de partículas o EDS apresenta bandas referentes ao Gd^{3+} e Ce^{3+} e aos ânions O^{2-} e S^{2-} . O perfil espectral é muito parecido com o EDS do Gd_2O_2S nominalmente puro, mas com as bandas $L\alpha$, $L\beta_1$ e $L\beta_2$ em 4,839; 5,261 e 5,612 respectivamente (**Figura III.15**).

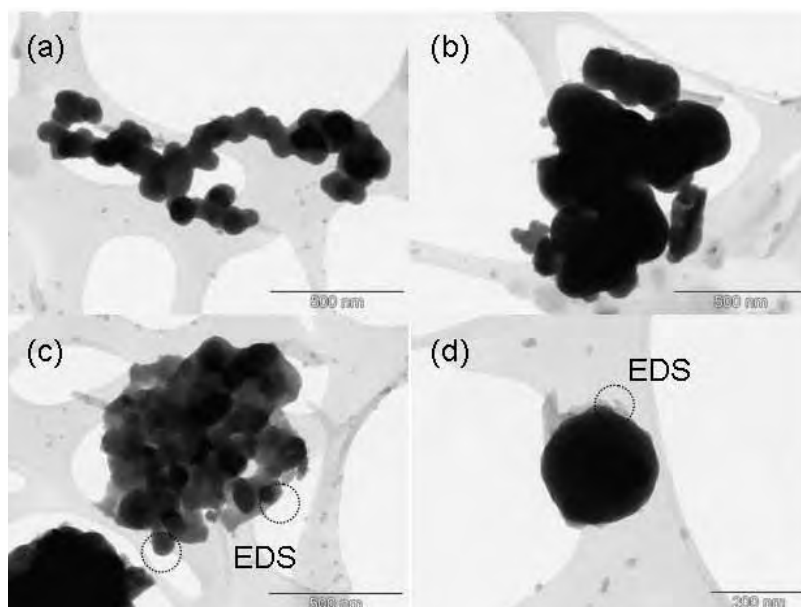


Figura III.14: Fotomicrografias de MET do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 5%. (a)-(c) Agregados de partículas que segundo o EDS apresentam bandas de Gd, Ce, O e S. (d) Exemplo de partículas do paroduto que apresentam somente bandas de Gd, Ce e O.

As partículas isoladas possuem uma quantidade muito pequena de S ou realmente não possuem S, já que a banda próxima a 0,23 eV não está presente. Esta observação está de acordo com o difratograma de raios X da amostra $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 5,0% (**Figura III.6**), no qual são observadas reflexões referentes a fase Gd_2O_3 . Estas partículas devem estar em pequena quantidade, mas podem ser observadas por MET. Os espectros de EDS estão representados na **Figura III.15**. Além disso, regiões das partículas agregadas podem ter o mesmo perfil espectral, não apresentando a banda referente ao enxofre.

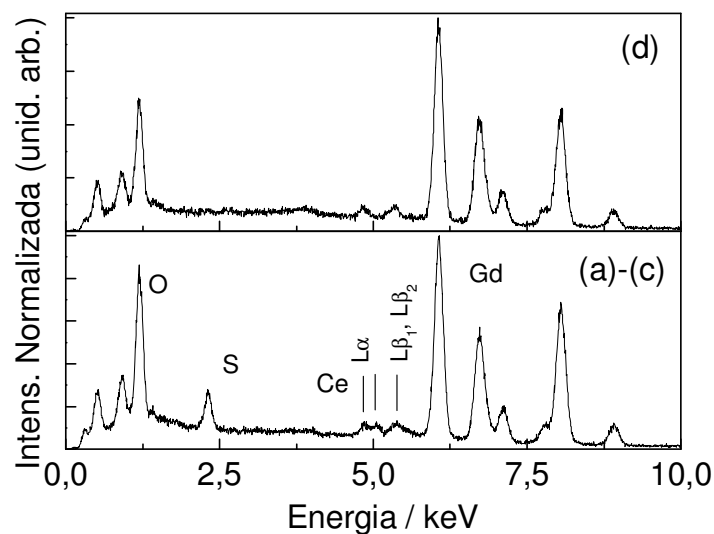


Figura III.15: Espectros de EDS do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 5,0%. As regiões em que foram obtidos os espectros estão demarcadas na **Figura III.14**. As letras (a)-(d) referem-se à região observada na Figura anterior.

As fotomicrografias de MET do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ estão representadas na **Figura III.16**. As três primeiras fotomicrografias **(a)-(c)** mostram os agregados de partículas, que no MEV são observadas como partículas de 250 nm. Tanto nas amostras dopadas com Ce^{3+} , quanto nesta, chama atenção a sinterização das partículas, dando origem às estruturas tridimensionais observadas.

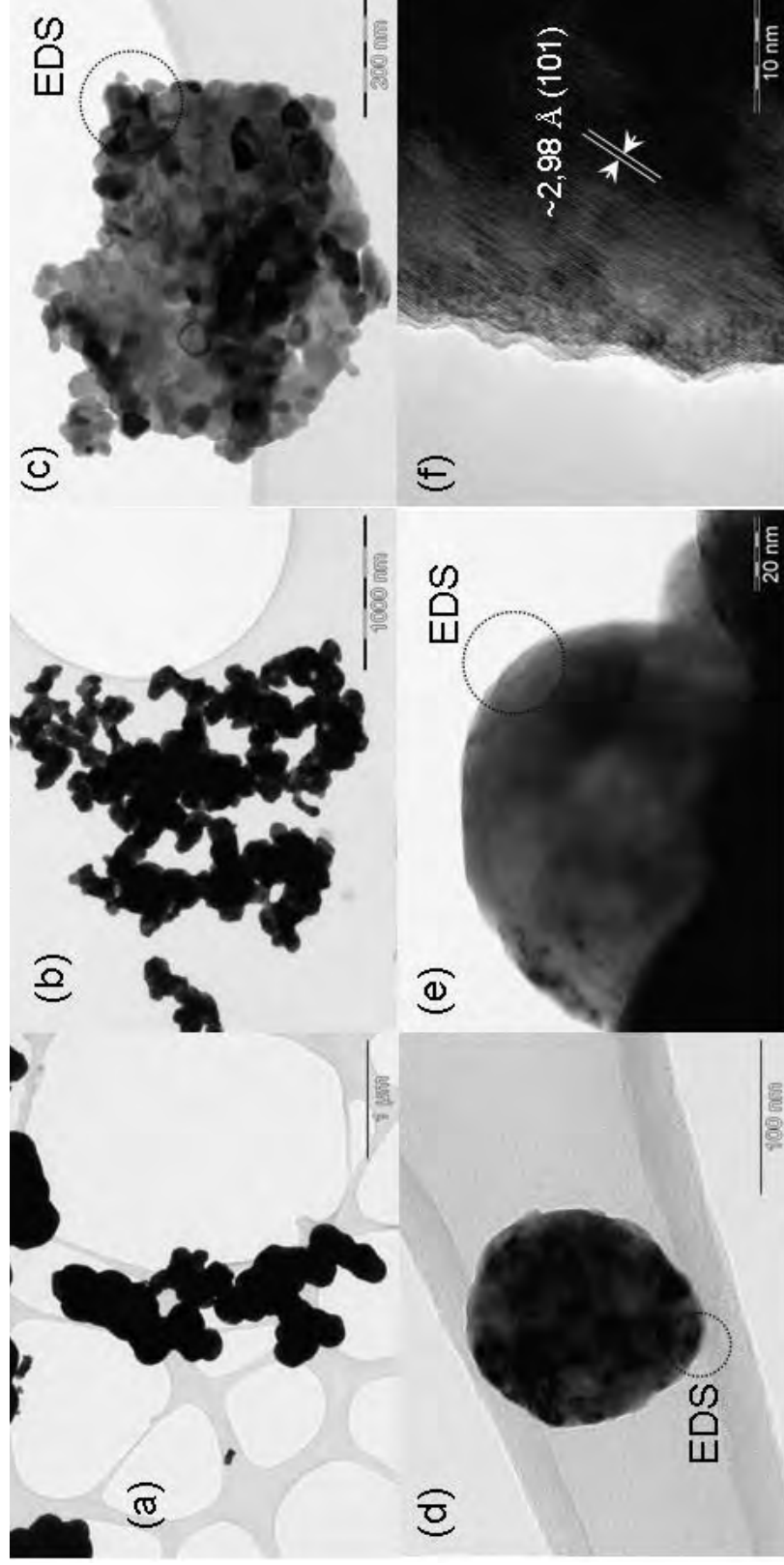


Figura III.16: Fotomicrografias de MET do oxissulfeto de gadolínio dopado com Pr^{3+} em 5,0 mol-%. As regiões das partículas onde foram obtidos os espectros de EDS estão indicadas. (a)-(b) Família de partículas de maior população, como visto no MET, (c) detalhe de uma partícula de ~250 nm. (c)-(f) Imagens de alta resolução das partículas de $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 5,0%.

As fotomicrografias **(d)-(f)** apresentam imagens de alta resolução das partículas. Na imagem **(d)** um partícula isolada de $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 5,0%, que pertence a uma família de população pequena e de diâmetro inferior aos 250 nm de diâmetro médio observado. A imagem **(f)** apresenta os planos interatômicos no composto. A distância interplanar na imagem **(f)** é mais fácil de ser observada. Apesar de deslocamentos dos planos, a distância pode ser atribuída ao plano de maior intensidade observado no difratograma de raios X, isto é, (101) com aproximadamente 2,98 Å.

No espectro de EDS **(Figura III.17)**, as posições das bandas de Pr^{3+} é praticamente coincidente com as de Ce^{3+} , sendo elas: 5,033 ($L\alpha$); 5,488 e 5,849 ($L\beta_1$ e $L\beta_2$); e 6,321 ($L\gamma_1$). O perfil espectral observado é semelhante ao Gd_2O_2S nominalmente puro em todas as regiões observadas. A diferença mais marcante são as intensidades relativas das bandas do O e S. Nos demais espectros, as bandas referentes ao O têm sempre maior intensidade do que as de S.

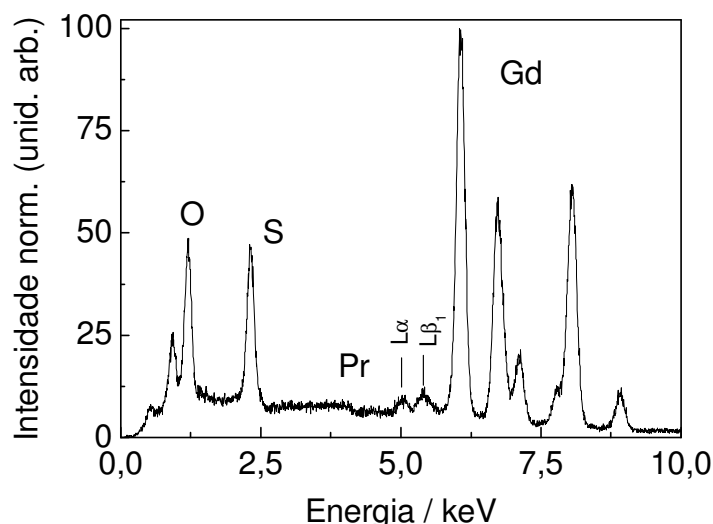


Figura III.17: Espectro de EDS do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 5,0%. As regiões das partículas de onde foram obtidos os espectros estão representadas na **Figura III.16**.

As demais amostras de Gd_2O_2S dopadas com Pr^{3+} têm comportamento semelhante à amostra que contém 5% do dopante.

Para o composto co-dopado, isto é, $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$, é semelhante ao $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$. As fotomicrografias **(Figura III.18)** obtidas são para a amostra que contém maior quantidade de Ce^{3+} e Pr^{3+} (5% em mol cada). Estas características são conseqüências diretas do método de obtenção utilizado. Populações de partículas menores no composto co-dopado são raras, no entanto, há agregados de partículas com

início de sinterização. Os espectros de EDS (**Figura III.19**) também são semelhantes aos do composto $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$.

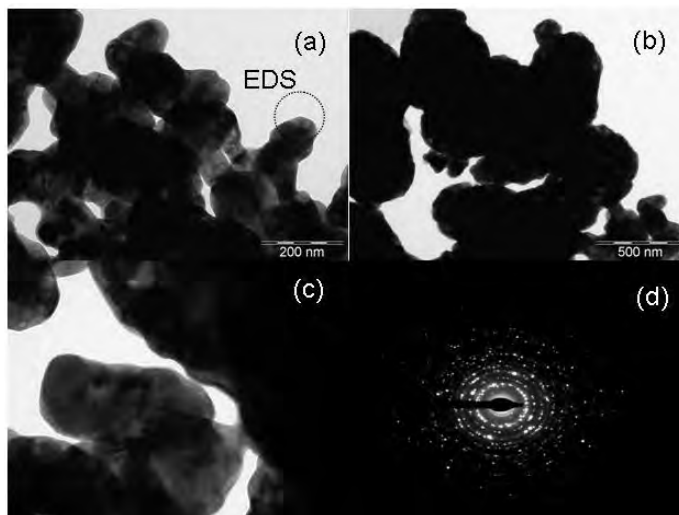


Figura III.18: (a)-(c) Fotomicrografias do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ 5,0/5,0 (mol-%) (d) Padrão de difração de raios X policristalino do composto.

Em algumas imagens (a), alguns canais hexagonais podem ser observados nas partículas, no entanto, a formação destes canais é devida ao solvente (álcool isopropílico) em que foi disperso o pó, antes de ser depositado na grade do porta-amstras do microscópio eletrônico de transmissão.

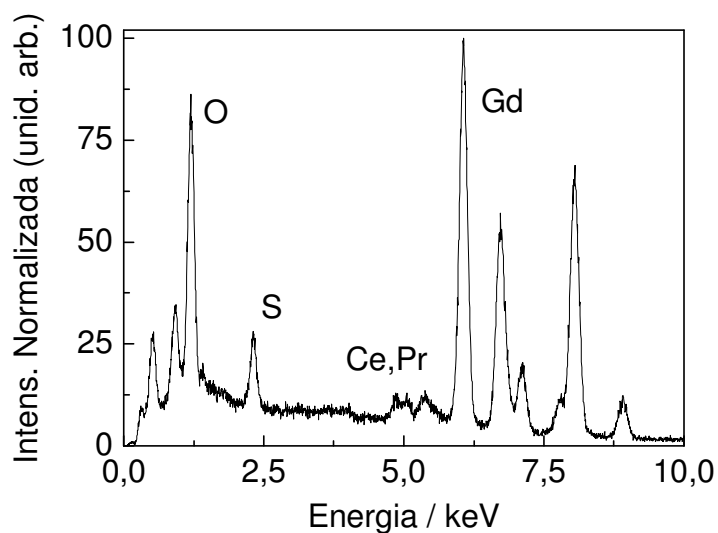


Figura III.19: Espectro de EDS do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ 5,0/5,0 mol-%. O perfil espectral do composto co-dopado é semelhante aos demais compostos. No entanto, regiões nas partículas sem bandas referentes ao S são mais raras.

Finalmente, os compostos que contém Ce^{4+} apresentam partículas de morfologia e tamanho semelhantes, bem como os perfis espectrais de EDS.

Para se obter parâmetros espectroscópicos de materiais organizados em partículas, é importante conhecer a distribuição de forma e tamanho destas, para se obter a concentração média de centros luminescentes numa partícula (no caso de dopantes) e como estas espécies influenciam estruturalmente as partículas.

A organização das partículas foi estudada supondo três tipos de empacotamento: de referência, cúbico simples e cúbico hexagonal. O empacotamento de referência está relacionando ao volume total de amostras compactada numa pastilha de forma cilíndrica. Nos demais empacotamentos as partículas se organizam dentro deste volume, levando em conta os espaços livres formados entre as partículas.

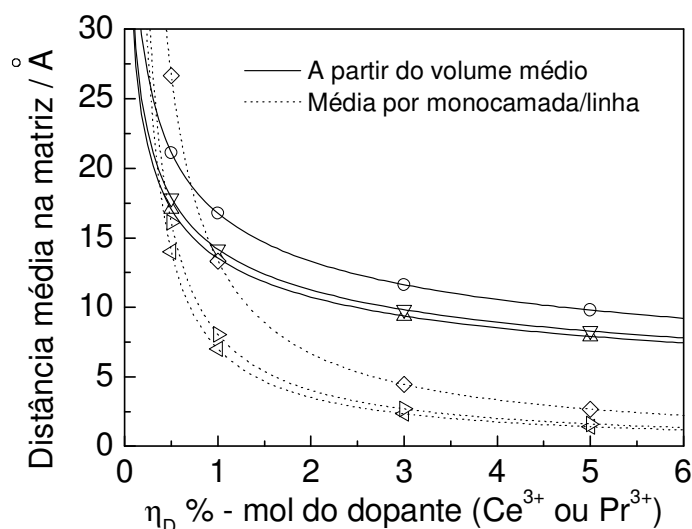


Figura III.20: Distância média entre dopantes mais próximos (Ce^{3+} ou Pr^{3+}) na matriz Gd_2O_2S em função da % - mol dos dopantes. Os pontos representam algumas porcentagens em mol de dos dopantes nas amostras. Não há diferença significativa entre as curvas de Ce^{3+} e Pr^{3+} pois suas massas atômicas são muito próximas.

A dedução do número de partículas numa quantidade conhecida de amostra, compactada na forma de uma pastilha cilíndrica está descrita no **Apêndice VII.B**. Os principais resultados podem se observados na **Figura III.20** e na **Tabela III.8**.

Tabela III.8: Tipos de empacotamento, fator de empacotamento (g) e número de partículas (N_p) no volume de referência V_C . Dimensões $h_C = 1,0$ mm e $D_C = 5,0$ mm e partículas de $D_p = 250,0$ nm. Detalhes dos cálculos de quantidade de partículas estão no **Apêndice VII.B.**

Empacotamento	$g / \%$	$N_p / 10^{12}$
Referência	100	2,40
Simples	52,4	1,26
Denso	60,5	1,45

Os espectros de absorção na região do infravermelho do Gd_2O_2S nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} estão na **Figura III.21**. As amostras com 5% de dopantes são representativas das demais concentrações.

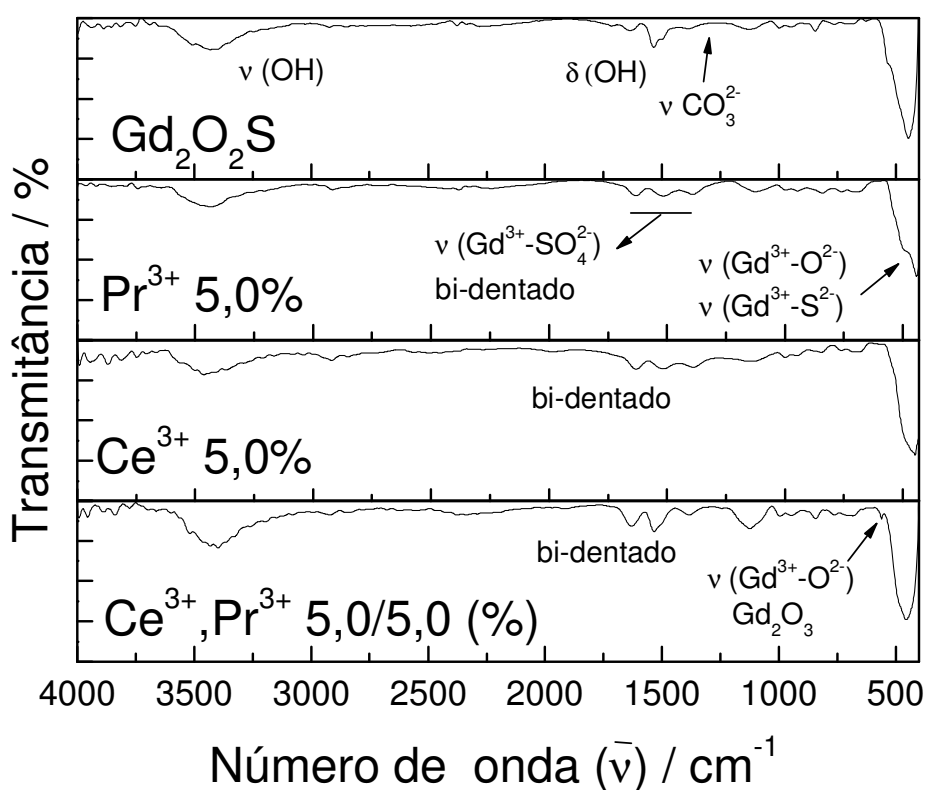


Figura III.21: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do Gd_2O_2S nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado Ce^{3+}/Pr^{3+} ; todos com 5% em mol do dopante.

No Gd_2O_2S , as absorções que podem ser observadas são relativas às ligações $Gd^{3+}-O^{2-}$ e $Gd^{3+}-S^{2-}$, vibrações associadas a impurezas contidas no produto final, tais como dos íons OH e CO_3^{2-} , bem como do íon sulfato, já que durante o processo de sulfurização do precursor, parte dele transforma-se na fase oxissulfato de gadolínio.

O íon sulfato livre apresenta quatro modos vibracionais, sendo que apenas dois são ativos no infravermelho. Originalmente de simetria tetraédrica (T_d), se ligado a alguma espécie química, o abaixamento da simetria pontual do íon faz com que os níveis ativos na espectroscopia Raman apareçam também no espectro IV. O íon sulfato ligado pode ser mono ou bi-dentado, sendo que no último tipo de complexação um cátion metálico pode estar ligado a apenas um íon SO_4^{2-} ou dois metais ligados em ponte a um íon sulfato (NAKAMOTO, 1986).

No Gd_2O_2S nominalmente puro, são observadas absorções relativas ao estiramento O-H na região de 3500 cm^{-1} e o desdobramento OH em 1500 cm^{-1} . Além disso, há o estiramento de CO_3^{2-} na região de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Tais absorções estão associadas a resíduos do precursor hidroxicarbonato, principalmente na superfície do material, que não foram transformados no produto final, ou como resultado da absorção de CO_2 pelas amostras. Também podem ser observadas as vibrações das ligações $Gd^{3+}\text{-}O^{2-}$ em torno de 400 cm^{-1} .

A vibração $Gd^{3+}\text{-}O^{2-}$ quando em 550 cm^{-1} é característica do óxido de gadolínio Gd_2O_3 , figurando no espectro de IV como uma banda fina. A banda não pode ser confundida com a mesma vibração ($Gd^{3+}\text{-}O^{2-}$), mas no Gd_2O_2S . O composto nominalmente puro é uma boa referência para a localização desta banda. Segundo o difratograma de raios X, as amostras do precursor que foram sulfurizadas com atmosfera dinâmica de O_2 , apresentam no produto final, traços da fase de Gd_2O_3 . Como pode se observar no espectro esta banda é mais visível no espectro do $Gd_2O_2S\text{:}Ce^{3+},Pr^{3+}$ e com uma intensidade muito baixa. Há um ombro na banda de maior intensidade do espectro na região de 450 cm^{-1} . Como não há misturas de fases, essa banda só pode estar associada às ligações $Gd^{3+}\text{-}O^{2-}$ e $Gd^{3+}\text{-}S^{2-}$ no oxissulfeto. Mais tarde, a posição destas bandas serão importantes na obtenção dos parâmetros de eficiência de cintilação.

As demais bandas importantes no espectro IV são referentes ao íon SO_4^{2-} . Como esperado, as bandas são apenas observadas no espectro dos compostos dopados. Apesar de pouco visível no difratograma de Raios X, a fase $Gd_2O_2SO_4$ fica bem caracterizada, no entanto, devido à intensidade das bandas observadas, em pequena quantidade. São observadas três bandas na região de 1500 cm^{-1} , que devem estar associadas ao íon sulfato ligado ao Gd^{3+} na forma bi-dentada, provavelmente em ponte.

2. Caracterização espectroscópica

Os espectros de absorção do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro e dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado Ce^{3+}/Pr^{3+} foram obtidos a partir do espectro de reflectância difusa (RD) das amostras utilizando a aproximação de Kubelka-Munk (LAGÓRIO, 2004).

Os espectros de RD das amostras de Gd_2O_2S e $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ estão representados na **Figura III.22**. Em relação ao espectro do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro há uma diminuição da RD quando consideradas as amostras dopadas. O Perfil espectral é semelhante, no entanto o $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ apresenta diminuição intensa da RD a partir de 400 nm devido a absorção $4f \rightarrow 5d$ do Ce^{3+} . A diminuição da RD é gradual quando se aumenta a concentração de Ce^{3+} . No Gd_2O_2S há uma diminuição gradual da RD já em torno de 700 nm, que tem relação direta com os defeitos no material, principalmente devido à superfície das partículas.

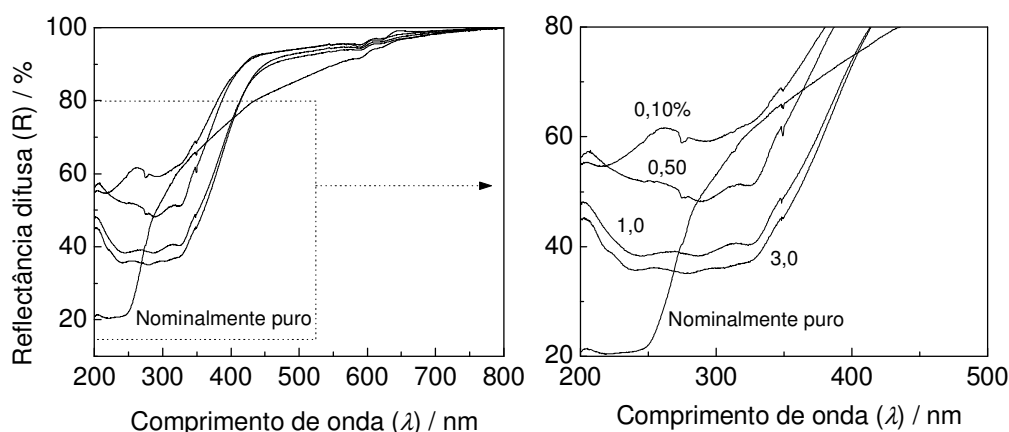


Figura III.22: Espectros de reflectância difusa (RD) na região de 200-800 nm do oxissulfeto nominalmente puro e dopado com Ce^{3+} .

Os espectros de absorção do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro e dopado com Ce^{3+} estão representados na **Figura III.24**. Na parte **(a)** é apresentado o espectro de absorção do Gd_2O_2S . As linhas pontilhadas verticais representam a posição da borda de absorção da banda $BV \rightarrow BC$ em 4,05 eV e o máximo da mesma banda em 5,72 eV. Ainda podem ser observadas as posições da banda de condução (BC) e a cauda, níveis provavelmente associados a defeitos no material. Já na parte **(b)** estão atribuídas as bandas de absorção observadas no espectro do Gd_2O_2S e $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 0,10 %. A principal diferença entre os dois é o surgimento da banda

$4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d(^2D)$ centrada em 4,27 eV com a borda de absorção em 2,85 eV. Os demais espectros de absorção podem ser observados nas **Figura III.24(c)-(d)**. A mudança mais marcante no perfil espectral do Gd₂O₂S:Ce³⁺ 0,50; 1,00 e 3,00 % em relação ao oxissulfeto nominalmente puro e dopado com 0,10% de Ce³⁺ é a diminuição do coeficiente de absorção a partir de 5,30 eV. As bordas de absorção bem como o máximo de absorção das transições BV \rightarrow BC e $4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d(^2D)$ estão na **Tabela III.9**.

Tabela III.9: Bordas de absorção e máximo de absorção das transições BV \rightarrow BC e $4f \rightarrow 5d$ do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro e dopado com Ce³⁺.

Ce ³⁺ / mol-%	E_g^{opt} / eV	E^{max} / eV	$4f \rightarrow 5d$ / eV	$(4f \rightarrow 5d)^{max}$ / eV
0	4,05	5,71	-	-
0,10	3,58	5,77	2,85	3,83 / 4,24
0,50	2,94	5,33	-	3,76 / 4,23
1,00	2,81	5,64	-	3,83 / 4,31
3,00	2,82	5,25	-	3,75 / 4,22

Assumindo que para valores do coeficiente de absorção similares, ou seja, $E > 4,0$ eV a força de oscilador da transição eletrônica não varia consideravelmente (o mesmo vale para o índice de refração do material), o perfil espectral representa uma aproximação da densidade de estados da estrutura de bandas do material. Assim, com o aumento da concentração de Ce³⁺ há uma diminuição significativa da densidade de estados na região de $E > 5,2$ eV. Por outro lado, na região entre 3,7 e 4,3 eV há um significativo aumento da densidade de estados ($5d$ Ce³⁺), o que leva a uma diminuição do bad gap do material, devida a superposição das bandas BV \rightarrow BC e $4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d(^2D)$. Além disso, o máximo de absorção dessas bandas varia pouco, sendo que esta variação deve estar dentro do erro de determinação do método de Tauc.

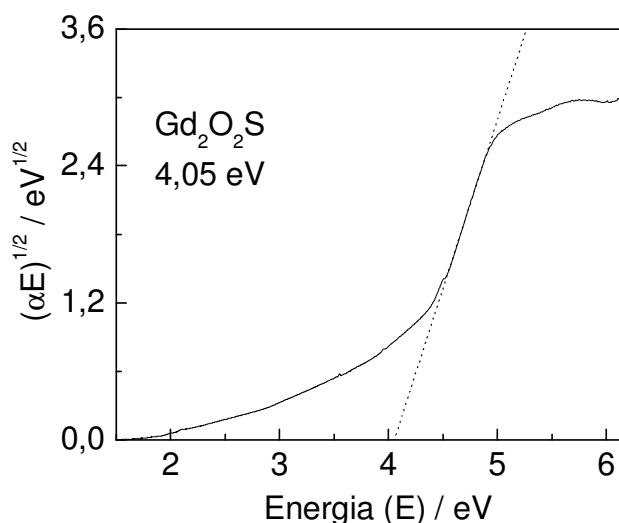


Figura III.23: Determinação do band gap ótico do Gd_2O_2S nominalmente puro pela linearização de Tauc. O intercepto da linha pontilhada na abscissa é 4,05 eV.

Com estes dados é possível localizar os níveis de energia e bandas do Gd_2O_2S e $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$. No oxissulfeto nominalmente puro, a banda de valência tem seu nível de maior energia posicionado em 0,0 eV, é constituída principalmente por orbitais $3p$ do enxofre, enquanto que a banda de condução com início em 4,05 eV é formada por orbitais $5d$ do gadolínio. Deve haver uma grande quantidade de defeitos na superfície das partículas de Gd_2O_2S pela “cauda” que se estende de 4,5-2,0 eV. Certamente há uma influência grande destes defeitos no band gap do material, deslocando-o para energias menores. Segundo RAUKAS et al (2000) o band gap do Gd_2O_2S está posicionado em aproximadamente 4,50 eV (10 % de diferença). A banda $5d$ do Ce^{3+} desloca-se de 3,58 eV (0,10 % de Ce^{3+}) até 2,81 eV (3,00 % de Ce^{3+}).

As linhas tracejadas no diagrama de energia do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ representam o deslocamento para o vermelho da borda de absorção da transição $4f(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d(^2D)$. A dependência do band gap do Gd_2O_2S com a concentração de Ce^{3+} está representada na **Figura III.25**.

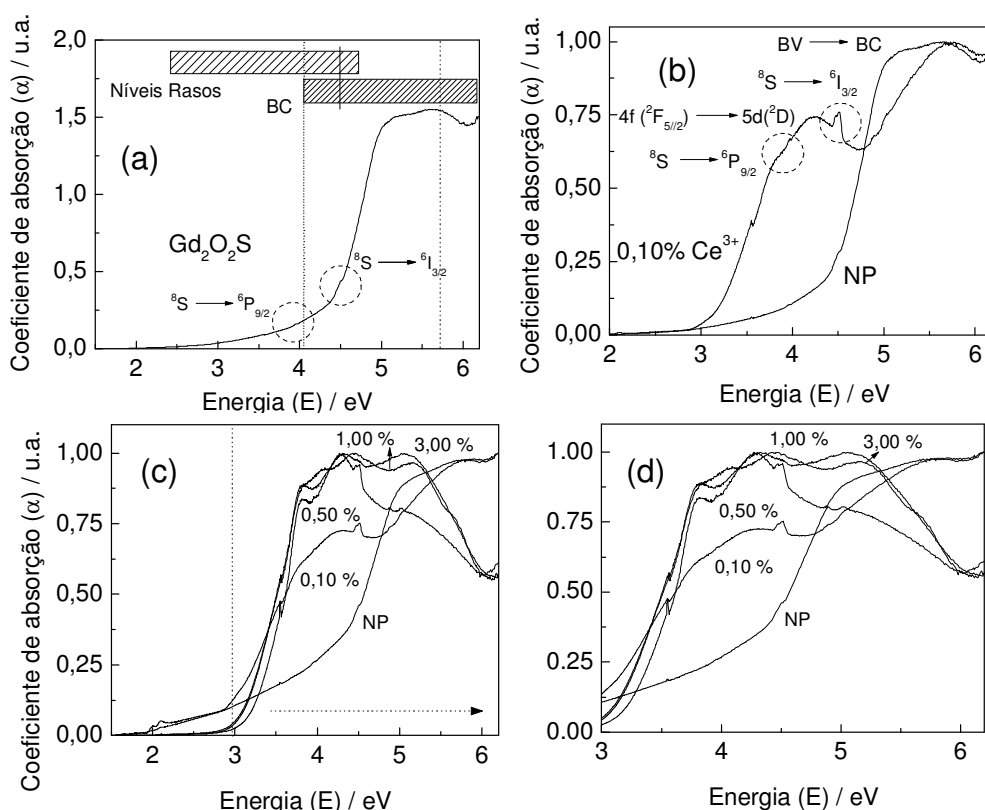


Figura III.24: Espectro de absorção do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro e dopado com Ce^{3+} . (a) Gd_2O_2S e posição dos níveis de energia. (b) Atribuição de bandas de absorção. (c) e (d) Comparação entre todos os espectros de absorção. NP indica o composto nominalmente puro.

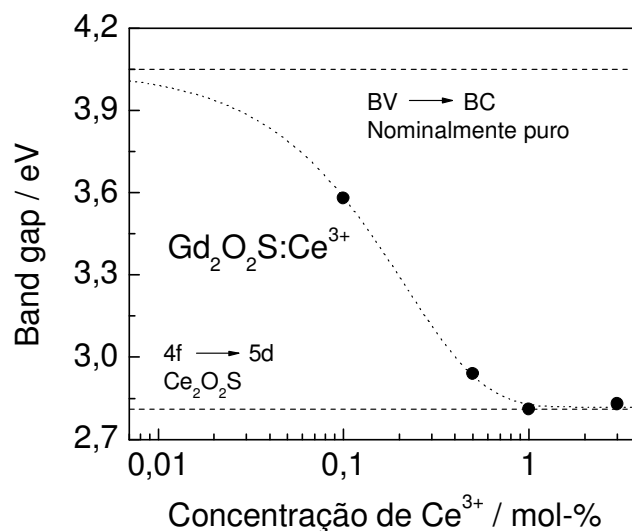


Figura III.25: Dependência do band gap óptico do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ com a concentração de Ce^{3+} . As linhas pontilhadas horizontais representam o band gap do Gd_2O_2S nominalmente puro e a energia da absorção associada à transição $4f \rightarrow 5d$ do Ce^{3+} no Ce_2O_2S .

Os espectros de absorção ainda revelam algumas transições intraconfiguracionais localizadas no Gd^{3+} . Apesar de uma probabilidade baixa de transição, como pode ser observado no espectro de absorção do Gd_2O_2S , as transições $^8S \rightarrow ^6P$ e $^8S \rightarrow ^6I$ foram atribuídas. A dopagem com Ce^{3+} torna estas absorções melhor resolvidas e no diagrama de bandas da **Figura III.26** e **Figura III.27** os termos 8S , 6P e 6I estão representados com uma linha preta. Os sextetos I e P figuram em 3,96 e 4,6 eV. Os desdobramentos destas linhas também podem ser observados em 4,95 e 5,33 eV.

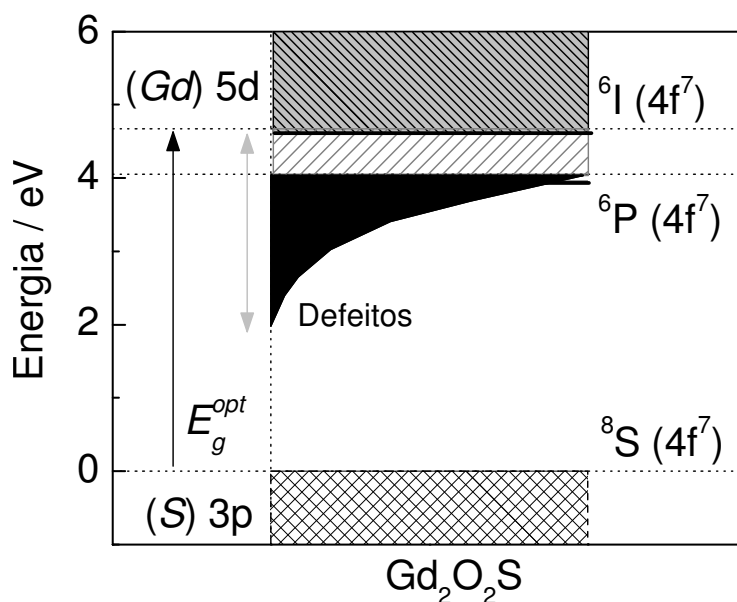


Figura III.26: Estrutura de bandas e níveis de energia do Gd_2O_2S .

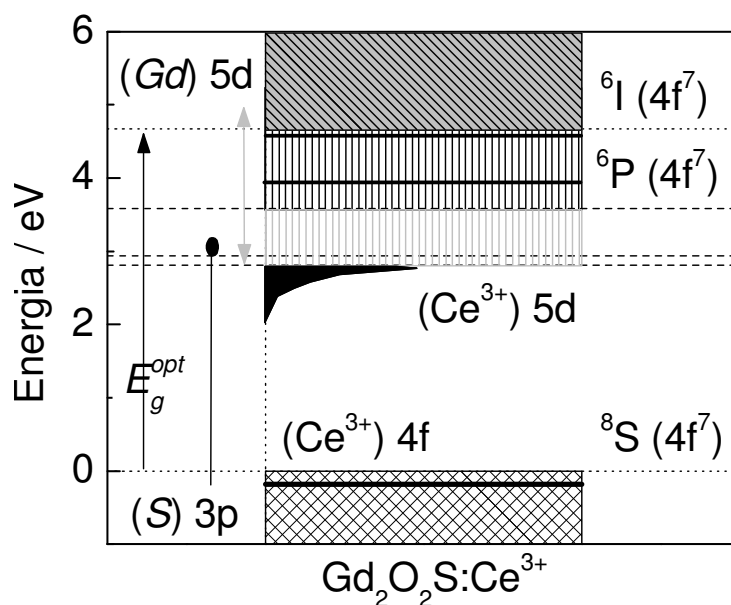


Figura III.27: Estrutura de bandas e níveis de energia do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$.

Os espectros de reflectância difusa do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ estão na **Figura III.28**. O perfil espectral é semelhante ao do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, sendo que além da transição $BV \rightarrow BC$, há a transição $4f^2 \rightarrow 4f5d (Pr^{3+})$. No entanto, para o Pr^{3+} também podem ser observadas com intensidade baixa as transições intraconfiguracionais ($4f^2 \rightarrow 4f^2$) do Pr^{3+} . Estas absorções são melhor visualizadas no espectro de absorção (**Figura III.29**). A intensidade da absorção pode ser explicada pela baixa força de oscilador das transições, que por sua vez, pode ser estimada de uma forma simples, mas eficaz.

Considerando-se dois estados dos cátions de lantanídeos representados por,

$$|\Psi\rangle = a|4f\rangle + b|5d\rangle, \quad (27)$$

e,

$$|\Psi'\rangle = a'|4f\rangle + b'|5d\rangle. \quad (28)$$

A matriz de transição de uma transição dipolar entre os dois estados (27) e (28) é,

$$\langle\Psi|D|\Psi'\rangle = ab'\langle 4f|D|5d\rangle + a'b\langle 4f|D|5d\rangle. \quad (29)$$

Em primeira ordem, se $a = a' \approx 1$, pela teoria das perturbações,

$$b = b' \approx \frac{\langle H_{CL} \rangle}{E_{4f} - E_{5d}}. \quad (30)$$

A diferença de energia $E_{4f} - E_{5d} \approx 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ e o valor médio do hamiltoniano de campo ligante é $\langle H_{CL} \rangle \approx 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, o que resulta em $b = 10^{-3}$. A força de oscilador é proporcional ao quadrado do elemento de matriz de dipolo, ou seja,

$$f \propto \langle \Psi | D | \Psi' \rangle^2, \quad (31)$$

resultando em $f \approx 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

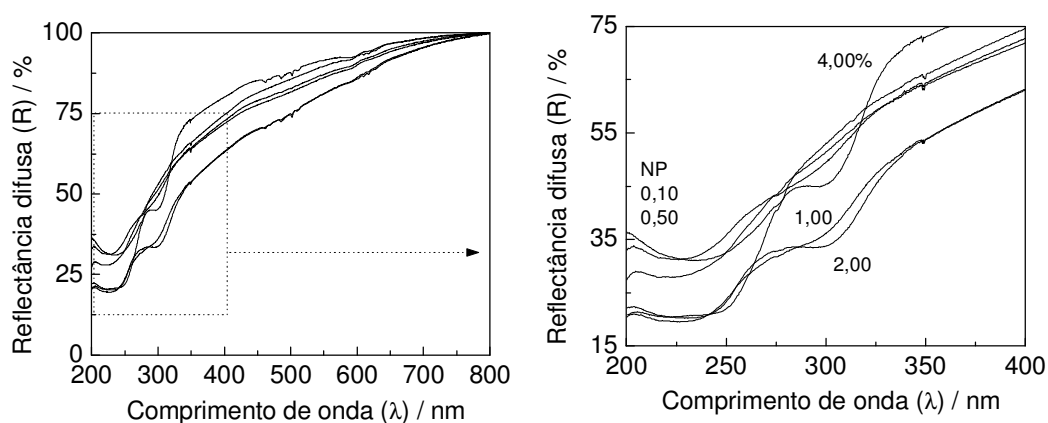


Figura III.28: Espectro de reflectância difusa do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ obtido na região de 200-800 nm.

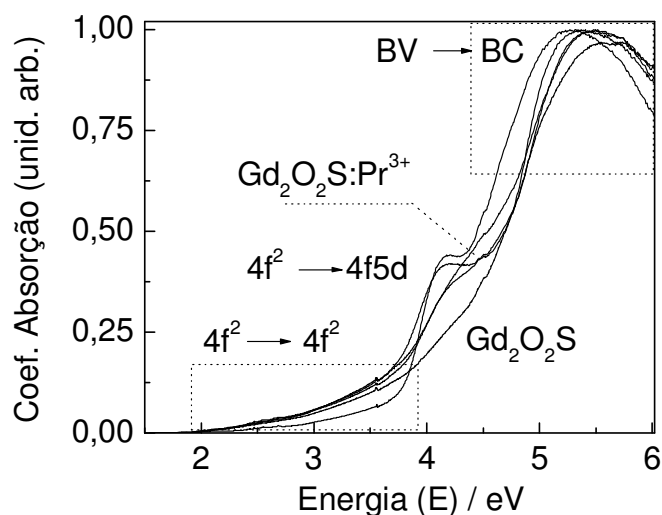


Figura III.29: Espectro de absorção do Gd_2O_2S nominalmente puro e dopado com 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 % em mol de Pr^{3+} . Em destaque, dentro dos retângulos pontilhados as transições intraconfiguracionais do Pr^{3+} e o deslocamento do máximo de absorção da transição $BV \rightarrow BC$.

Nos espectros de absorção da **Figura III.29**, duas regiões estão em destaque, dentro de retângulos pontilhados. Na primeira, quase que imperceptível na escala

apresentada, estão as absorções a partir do nível 3H_4 do praseodímio ($4f^2 \rightarrow 4f^2$), onde a ampliação dessa região está representada na **Figura III.30**. Há uma sobreposição das bandas associadas ao Pr^{3+} e uma “banda” devido ao espalhamento Rayleigh, causado pelas partículas nessa região do espectro. Nesse tipo de espalhamento, partículas esféricas monodispersas, que fazem com que o quociente,

$$x = \frac{2\pi R}{\lambda} = 2\pi R \bar{\nu}, \quad (32)$$

na qual R é o diâmetro da partícula e λ o comprimento de onda da radiação incidente, seja $x < 1$. Como o espectro está representado em função da energia (número de onda) e a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação incidente, o resultado é uma reta.

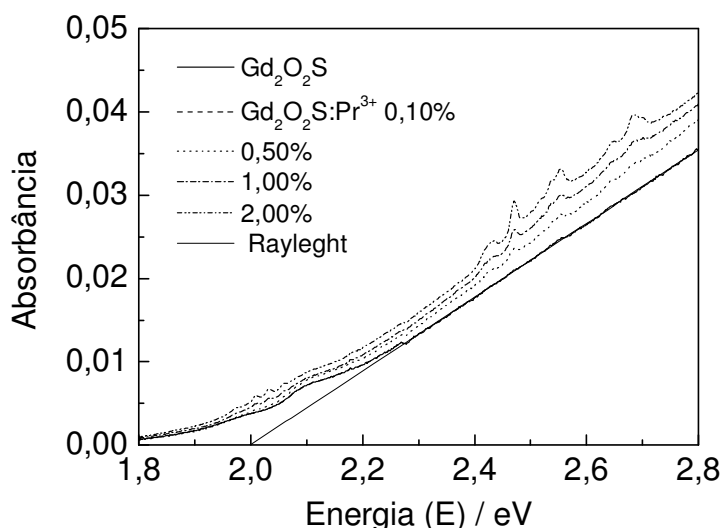


Figura III.30: Ampliação com a região do espectro de absorção que contém algumas das transições intraconfiguracionais do Pr^{3+} .

As retas são praticamente paralelas e a diferença entre elas é definida pelas bandas intraconfiguracionais $4f^2 \rightarrow 4f^2$ do Pr^{3+} . Além disso, nota-se que o espaçamento entre elas é regular e segue a concentração do dopante na amostra. Portanto, corrigindo o espectro com relação ao espalhamento Rayleigh, é possível obter-se o espectro real de absorção para as transições intraconfiguracionais do Pr^{3+} . O espectro corrigido está representado na **Figura III.31**.

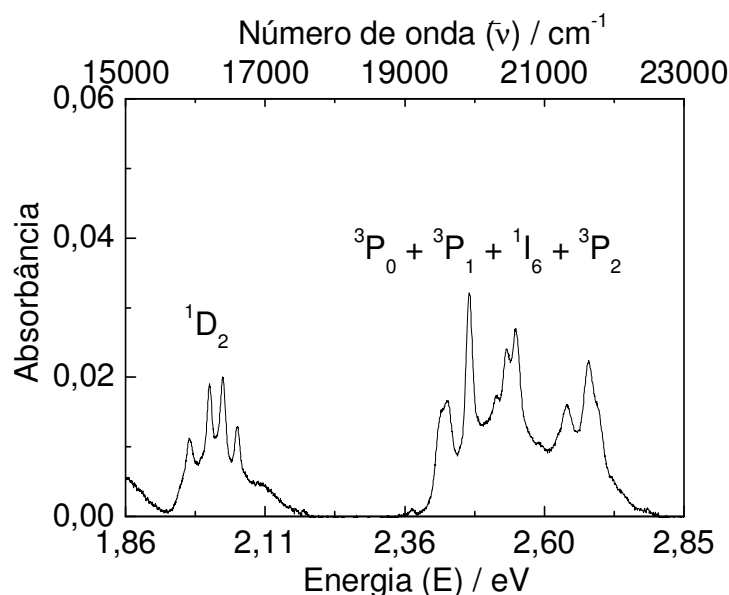


Figura III.31: Espectro de absorção com as transições intraconfiguracionais ($4f^2 \rightarrow 4f^2$) a partir do nível 3H_4 . Neste caso representado o $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 0,5%.

As contribuições dipolares magnéticas na força de oscilador do Pr^{3+} são pequenas (MENDEZ-BLAS, 2004), portanto as transições de dipolo magnético não serão levadas em conta nos cálculos dos parâmetros espectroscópicos. A força de oscilador experimental de uma transição de nível J para outro pode ser representada em função do coeficiente de absorção (**Apêndice VII.C**), ou seja,

$$f_{\bar{q}}^{\text{exp}}(J \rightarrow J') = \frac{mc}{\pi e^2} \left(\frac{n^2}{\chi} \right) \left(\frac{1}{N} \right) \int \sigma_{\bar{q}}(\nu) d\nu, \quad (33)$$

na qual m e e são respectivamente a massa e a carga do elétron, c é a velocidade da luz, N é o número de íons ativadores por unidade de volume, χ a correção local de campo, n o índice de refração (meio isotrópico) e σ a seção de choque de absorção da amostra. O índice \bar{q} indica luz não-polarizada utilizada na obtenção do espectro de absorção. As transições entre os níveis de energia são dependentes da polarização da radiação absorvida (XIONG, 2006). No entanto, a força de oscilador obtida é a média dos valores f_x, f_y e f_z .

As forças de oscilador das linhas de absorção do cátion Pr^{3+} no $Gd_2O_2S:Ce^{3+}, Pr^{3+}$ obtidas experimentalmente estão representadas na **Tabela III.10**. O composto é policristalino e as maiores limitações da determinação da força de oscilador experimental são a determinação da concentração média de Pr^{3+} por partícula e sua

distribuição no retículo cristalino, o caminho óptico da radiação na amostra e linha base utilizada como referência de 100 % de absorção.

Tabela III.10: Força de oscilador das transições do Pr³⁺ observadas no espectro de absorção do Gd₂O₂S:Pr³⁺. O fator entre parênteses é a correção local de campo e o índice de refração (meio isotrópico).

Transição ³ H ₄ →	10 ⁶ × $\left(\frac{n^2}{\chi}\right) f_{\bar{q}}^{\text{exp}}$	Transição ³ H ₄ →	10 ⁶ × $\left(\frac{n^2}{\chi}\right) f_{\bar{q}}^{\text{exp}}$
¹ D ₂	6,5233	¹ I ₆	13,982
³ P ₀	14,093	³ P ₂	5,7665
³ P ₁	3,7967	³ P ₀ + ¹ I ₆ + ³ P ₁ + ³ P ₂	36,056

Não foi possível observar transições para os níveis ¹G₄ e ³F_{2,3,4} pois não foram realizadas medidas acima de 800 nm. Há uma pequena indeterminação na posição dos níveis ³P_{0,1,2} e ¹I₆, mas pode ser elucidada com as medidas de luminescência. Outro ponto é a posição do nível ¹S₀ que está sobreposto aos níveis derivados da configuração 4f². Com a linearização da Tauc a posição da borda de absorção da transição BV → BC pode ser localizada. No entanto para o Gd₂O₂S dopado com Pr³⁺ não segue uma tendência bem definida. Na **Figura III.32** está representado o gráfico com a linearização de Tauc para o espectro de absorção no UV-Vis da amostra dopada com 2% de Pr³⁺. Os resultados obtidos para os demais compostos estão na **Tabela III.11**.

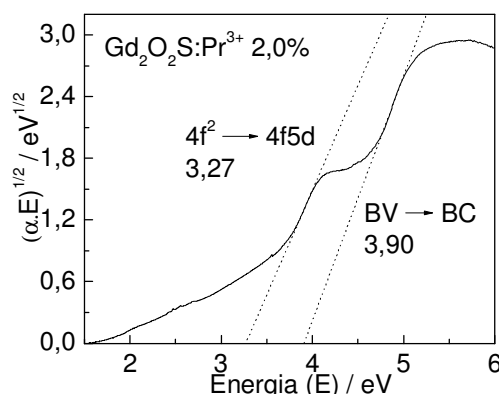


Figura III.32: Gráfico de Tauc para obtenção da borda da banda de absorção do Gd₂O₂S:Pr³⁺ 2,0%.

Tabela III.11: Bordas de absorção e máximo de absorção das transições $BV \rightarrow BC$ e $4f \rightarrow 5d$ do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro e dopado com Pr^{3+} .

$Pr^{3+} / \text{mol-}\%$	E_g^{opt} / eV	E^{max} / eV	$4f \rightarrow 5d / \text{eV}$	$(4f \rightarrow 5d)^{max} / \text{eV}$
0	4,05	5,71	-	-
0,10	3,62	5,71	-	4,50
0,50	3,43	5,48	3,09	-
1,00	3,43	5,49	3,27	-
2,00	3,53	5,40	3,35	-
4,00	-	5,32	-	-

Finalmente, com estas informações, é possível montar o diagrama de bandas e níveis de energia do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$, que está representado na **Figura III.33**. As setas, contínua e pontilhada com duas extremidades indicam a extensão das bandas de condução e dos níveis associados à configuração $4f^2$ do Pr^{3+} , respectivamente. As bordas de absorção foram representadas pelas linhas horizontais e seguem os dados que estão na **Tabela III.11**.

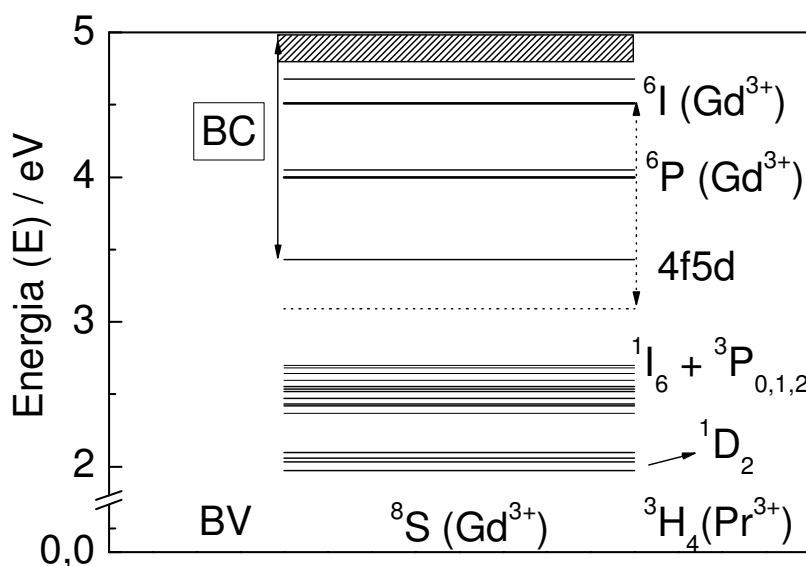


Figura III.33: Diagrama da estrutura de bandas e níveis de energia do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ na região de 200-600 nm.

Considerando então o $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ e o $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$, a localização do nível $5d$ do Ce^{3+} e $4f5d$ do Pr^{3+} torna-se mais evidente. A sobreposição entre os dois níveis é muito grande o que resulta numa intensa transferência de energia. No entanto, o nível $5d$ do Ce^{3+} estende-se até energia menores do que o esperado. Isso pode ser ilustrado pelo espectro de absorção do Gd_2O_2S dopado com 3,0% de Ce^{3+} e $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 2,0% (**Figura III.34**). As linhas pontilhadas na **Figura III.34** representam as bordas de

absorção das transições $BV \rightarrow BC$, $4f^2 \rightarrow 4f5d$ (Pr^{3+}) e $^8S \rightarrow ^6P$ (Gd^{3+}). O segundo máximo da transição $4f \rightarrow 5d$ do Ce^{3+} está em posição parecida com a transição $4f^2 \rightarrow 4f5d$ (Pr^{3+}), mas no espectro do Gd_2O_2S co-dopado, a atribuição de cada banda pode ser feita sem confusão. O espectro de absorção do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ para algumas concentrações de Ce^{3+} e Pr^{3+} está representado na **Figura III.35**.

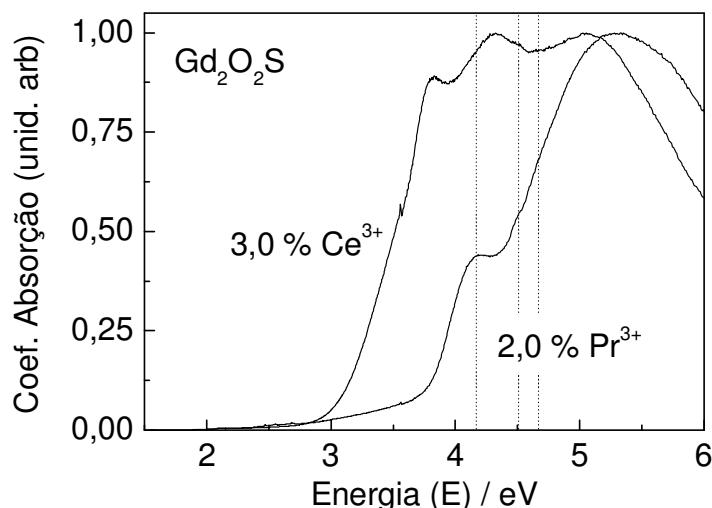


Figura III.34: Espectro de absorção do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 3,0 % em mol e $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 2,0% em mol. As linhas pontilhadas representam as posições das bordas de absorção das transições $BV \rightarrow BC$, $4f^2 \rightarrow 4f5d$ (Pr^{3+}) e $^8S \rightarrow ^6P$ (Gd^{3+}).

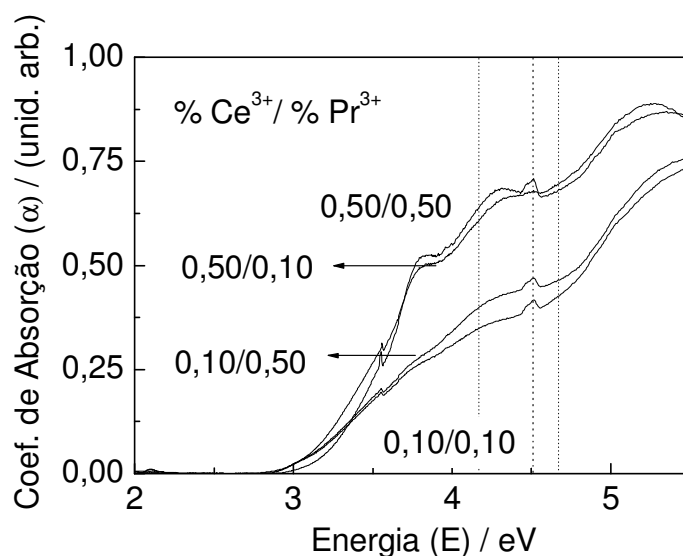


Figura III.35: Espectro de absorção do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ nas concentrações de dopante de 0,10/0,10; 0,10/0,50; 0,50/0,10 e 0,50/0,50 % em mol.

As propriedades espectrais das bandas observadas são aditivas e fica clara a diferença entre as intensidade da banda $4f \rightarrow 5d$ do Ce^{3+} e $4f^2 \rightarrow 4f5d$ do Pr^{3+} . Os espectros dos demais compostos são bem representados pelos apresentados na **Figura III.35** e o comportamento da borda de absorção é semelhante ao apresentado na **Figura III.25**, devido a presença do nível $5d$ do Ce^{3+} no início da banda de absorção em torno de 3 eV. Finalmente, com estas informações, é possível montar a estrutura de bandas e níveis de energia do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ (**Figura III.36**)

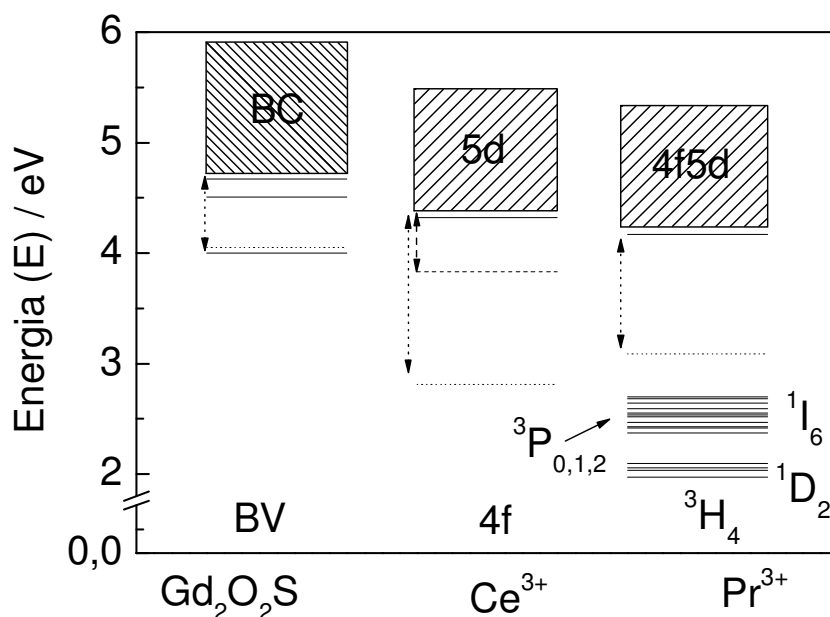


Figura III.36: Diagrama da estrutura de bandas e níveis de energia do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ na região de 200-600 nm. Os níveis derivados da configuração $4f^7$ do Gd^{3+} foram omitidos.

A configuração eletrônica opticamente ativa no visível e UV do cátion Ce^{3+} no estado fundamental é $4f^1$. Com esta configuração, na base acoplada spin-orbital LS , surgem dois estados $^2F_{5/2}$ e um $^2F_{7/2}$. A estrutura fina deste desdobramento é de 10-1000 cm^{-1} , dependendo do grau de covalência na interação $Ln^{3+}(4f)$ -matriz. O estado excitado de importância na espectroscopia de luminescência na região do visível é o estado $5d$. No esquema de acoplamentos LS este estado se desdobra no dubleto $^2D_{3/2}$ e $^2D_{5/2}$. Estes dois estados têm forte correlação com a matriz e se desdobram segundo a simetria pontual do sítio ocupado pelo cátion Ce^{3+} . No oxissulfeto de gadolínio, os cátions de lantanídeos ocupam um sítio de simetria C_{3v} , com número de coordenação $N_c = 7$ (ROUKAS et al., 2000). Nesta simetria pontual, os níveis 2D desdobram-se segundo a tabela de caracteres deste grupo nos níveis Stark $^2A_1(J)$ e $^2E(J)$ (DIAS, 1980). Este desdobramento Stark, de forma rigorosa, também deve ocorrer com os níveis 2F . O

desdobramento é fraco e se for considerado, resultará em três estados Stark, 2A_2 , 2A_1 e 2E . Com a teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (VSEPR) (DIAS, 1980; GILLESPIE, 1963), é possível deduzir uma ordem qualitativa para os níveis Stark. Uma espécie rodeada por oito pares de elétrons, segundo a VSEPR apresentaria a geometria de um antiprisma quadrado. A remoção de um ligante e alocação de um par de elétrons isolado, torna a estrutura distorcida e com número de coordenação 7, assumindo a simetria pontual C_{3v} . Nesta simetria, o nível Stark 2A_1 proveniente dos 2D , associados ao eixo de simetria ao longo de z (interação mais fraca ao longo de z), terá energia menor que o conjunto de níveis 2E . Nos níveis 2F a ordem de energia será parecida, entretanto o nível Stark de menor energia será 2A_2 . O esquema de desdobramento descrito está representado qualitativamente na **Figura III.37**.

A excitação no cátion Ce^{3+} ocorre da configuração do estado fundamental $4f$ para a primeira configuração excitada $5d$, resultando na formação de uma banda dupla de excitação. As atribuições para as duas bandas são ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ e ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$. A quantidade $\Delta(fd)$ é aproximadamente da ordem de 10^4 cm^{-1} , mantendo-se a mesma ordem de grandeza em relação a Δ .

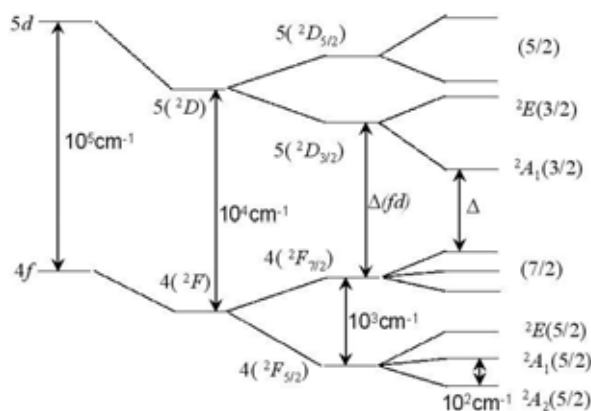


Figura III.37: Diagrama de níveis de energia do cátion Ce^{3+} nas aproximações de campo central, correlação eletrônica, interação spin-orbital e campo ligante.

Os desdobramentos de campo ligante na configuração $4f$ são pequenos, sendo a representação mais conveniente à notação dos termos ${}^{2S+1}L_J$. Entretanto, a atribuição para a banda dupla levando-se em conta o acoplamento com o campo ligante e as regras de seleção entre os números quânticos de campo ligante é ${}^2A_2(5/2) \rightarrow {}^2E(3/2)$ e ${}^2A_2(5/2) \rightarrow {}^2E(5/2)$. O espectro de excitação do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 1,0% estão na **Figura III.38**. A excitação e emissão de Ce^{3+} não pode ser observada nas amostras que contém

Ce^{4+} no $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$. A formação de Ce^{4+} durante o processo de sulfurização, suprime a luminescência de Ce^{3+} apesar de poder ser observada com baixa intensidade na **Figura III.38**. No espectro de emissão não foram observadas bandas de emissão $4f \rightarrow 5d$ ou a intensidade das bandas é pequena devido a baixa concentração de Ce^{3+} no sistema.

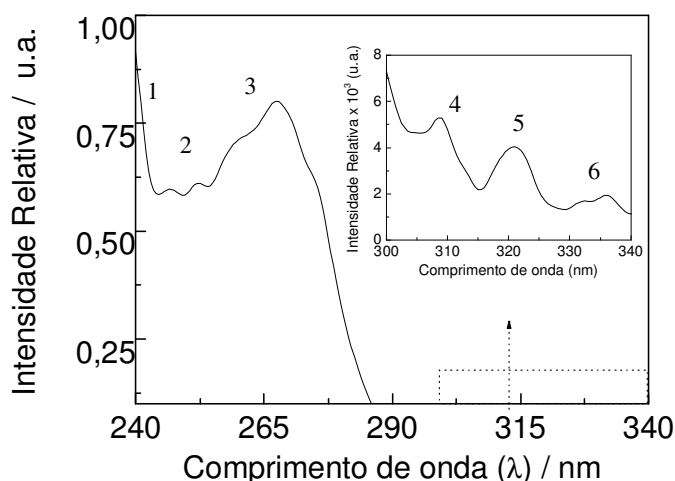


Figura III.38: Espectro de excitação do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 1,0 % com a emissão monitorada em 412nm.

O cátion Pr^{3+} tem duas vias de relaxação de estado excitado com energia maior que a do nível 1S_0 . Dependendo da covalência da matriz, a posição relativa entre os níveis provenientes das configurações $4f^2$ e $4f5d$, podem ser observadas as transições $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ e $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$, com energia superior a 25000 cm^{-1} . As linhas devem aparecer em torno de 25500 cm^{-1} (392,6 nm) e 29400 cm^{-1} (340,0 nm). Assim, além das transições a partir do nível 3P_0 , são observadas transições a partir do nível 1S_0 . Este processo tem sido chamado de emissão de fótons em cascata (*photon cascade emission*) – PCE (YOKONO, 1981), pois um fóton de excitação no ultravioleta pode gerar dois fótons no visível, a partir de dois estados emissores diferentes ($^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ e $^3P_0 \rightarrow ^3F_2, ^3H_4$). A observação deste tipo de emissão só é possível se a covalência matriz/ Pr^{3+} for pequena. A covalência pequena mantém os níveis provenientes das configurações $4f^2$ e $4f5d$ com uma separação energética que possibilita a transição a partir do nível 1S_0 . Se a covalência matriz/ Pr^{3+} é elevada, então os níveis associados às configurações $4f5d$ podem se sobrepor ao $^1S_0(4f^2)$, ou aproximar-se de tal modo que a probabilidade de transição não-radiativa a partir de $^1S_0(4f^2)$ supera a radiativa. Assim, portanto, o nível

emissor passa a ser o 3P_0 . São observadas transições a partir de outros níveis, mas o nível emissor está associado às transições que geram emissões mais intensas (**Figura III.39**).

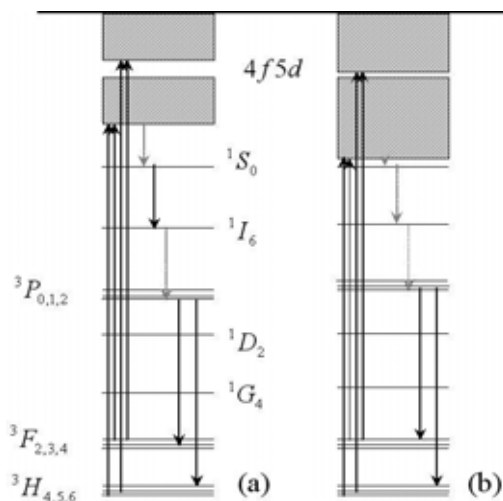


Figura III.39: Esquema de transições eletrônicas entre os estados das configurações $4f^2$ e $4f5d$ do cátion Pr^{3+} numa matriz com covalência baixa (a) e numa matriz de covalência elevada (b).

A covalência da ligação matriz/ Pr^{3+} só foi discutida em termos relativos, sem nenhuma associação com as características da matriz e Pr^{3+} e sua interação. Essa correlação pode ser obtida indiretamente de maneira simples, mas eficaz por um método desenvolvido por DORENBOS (2000), no qual é possível calcular a posição do primeiro nível da configuração $4f^{n-1}5d$ em relação ao nível fundamental da configuração $4f^n$ para qualquer espécie Ln^{3+} , se essa diferença for conhecida para o Ce^{3+} . Assim, sendo conhecida a posição do nível $5d$ do Ce^{3+} (um elétron opticamente ativo $4f$),

$$\Delta E(Ln, A) = \Delta E(Ce^{3+}, Livre) - D(A) + \Delta E(Ln^{3+}, Ce^{3+}), \quad (34)$$

na qual a diferença de energia do lado esquerdo da equação representa a energia do primeiro nível $4f^{n-1}5d$ de Ln^{3+} na matriz A em relação ao estado fundamental, $\Delta E(Ce^{3+}, Livre) \approx 49340 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta E(Ln^{3+}, Ce^{3+})$ é a diferença de energia entre Ce^{3+} e os demais lantanídeos. $D(A)$ é conhecido como *redshift* (deslocamento para o vermelho) e representa o valor de energia a que foi reduzido o primeiro nível $4f^{n-1}5d$ em relação ao estado fundamental quando um íon Ln^{3+} é introduzido no retículo A . O deslocamento para o vermelho $D(A)$ é dependente da energia centróide (baricentro) da configuração $4f^{n-1}5d$ e do desdobramento do campo ligante, ou seja, $D(A) = E_c + \epsilon_{cfs}$. A contribuição E_c é mais dependente da covalência da ligação $Ln^{3+}/Ligante$ e da polarizabilidade dos ligantes. O desdobramento do campo cristalino é afetado por (33) em relação ao

tamanho do sítio e o número de coordenação de Ln^{3+} (DORENBOS, 2000). A diferença de energia entre o primeiro nível da configuração $4f^{n-1}5d$ de Ce^{3+} e Pr^{3+} é $\Delta E(Pr^{3+}, Ce^{3+}) = 12240 \pm 750 \text{ cm}^{-1}$. Na **Figura III.40** está representado o espectro de excitação do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 1,0 %, com a emissão monitorada em 513,5 nm. A primeira banda atribuída à transição $4f^2 \rightarrow 4f5d$, isto é, provavelmente uma das transições, ${}^3H_4[4f^2] \rightarrow {}^1G_4[4f5d]$ e ${}^3H_4[4f^2] \rightarrow {}^3F_2[4f5d]$, possui linha de fônon zero em 298 nm, ou 33557 cm^{-1} . Com a Eq. (39) obtêm-se $D(Gd_2O_2S) \approx 28023 \text{ cm}^{-1}$. DORENBOS encontrou 28414 cm^{-1} a partir do trabalho de YOKONO *et al.* (1981). A diferença entre os dois valores é de 391 cm^{-1} (1,4 %).

Os resultados da espectroscopia de fotoluminescência confirmam as medidas espectrais de absorção. Para o oxissulfeto dopado apenas com Pr^{3+} o espectro de excitação (monitorado 513,5 nm) na região de 200-600 nm, as bandas referentes à excitação $4f^2 \rightarrow 4f5d(Pr^{3+})$ e $BV \rightarrow BC$ da matriz aparecem sobrepostas, juntamente com a transição ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{3/2}$ (Gd^{3+}) **Figura III.40** (as demais transições localizadas no Gd^{3+} são pouco intensas). O máximo de cada uma dessas bandas encontra-se respectivamente em 298,0 nm (33557 cm^{-1}), 265,5 (37664 cm^{-1}) e 274,5 nm (36429 cm^{-1}). O espectro de excitação do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ é similar ao $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$. Segundo Dorenbos, a banda associada à transição $4f \rightarrow 5d$ deveria ser observada na região de 350-450 nm [1,52 eV menos energética em média do que $4f^2 \rightarrow 4f5d(Pr^{3+})$].

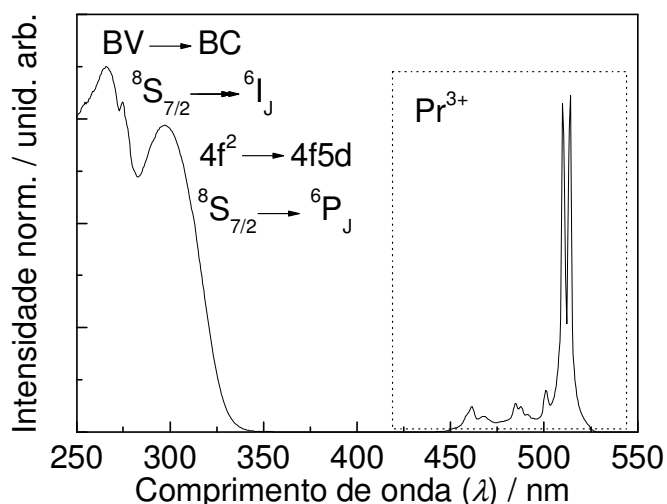


Figura III.40: Espectro de excitação do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 1,0 % com a emissão monitorada em 668,5 nm. Para as demais amostras o perfil espectral é semelhante. A região em destaque apresenta excitações do Pr^{3+} .

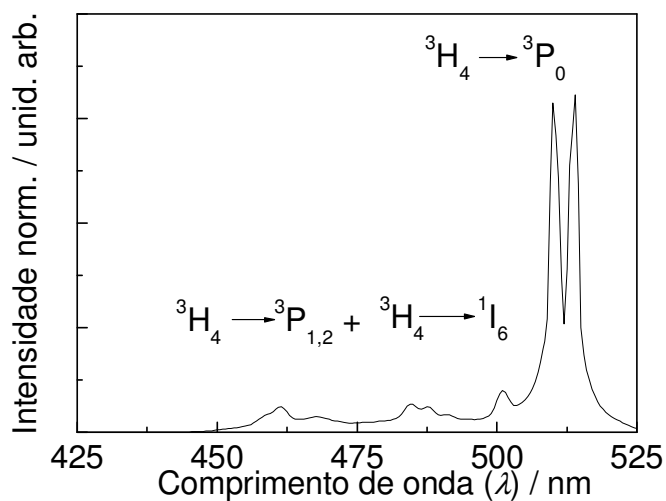


Figura III.41: Espectro de excitação do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 1,0 % com a emissão monitorada em 513,5 nm. Excitações do Pr^{3+} .

As componentes de linha do Pr^{3+} são observadas com o mesmo perfil no espectro de emissão (**Figura III.42**), seja nos compostos dopados com Pr^{3+} como nos codopados Ce^{3+}/Pr^{3+} . As atribuições foram feitas com auxílio da posição relativa dos níveis de energia do cátion Pr^{3+} isolado e de atribuições prévias (CARNALL et al, 1978; SAMPAPH et al., 1998; YOKONO et al., 1981, HO et al, 1988; GOROKHOVA et al, 2006). Os espectros de emissão foram obtidos a temperatura ambiente (~ 298 K), sendo que nem todas as componentes de linha são observadas nas transições entre os níveis de energia do Pr^{3+} . Para facilitar a atribuição e localização dos níveis de energia o espectro de emissão do Pr^{3+} também foi apresentado em número de onda (cm^{-1}), na **Figura III.43**.

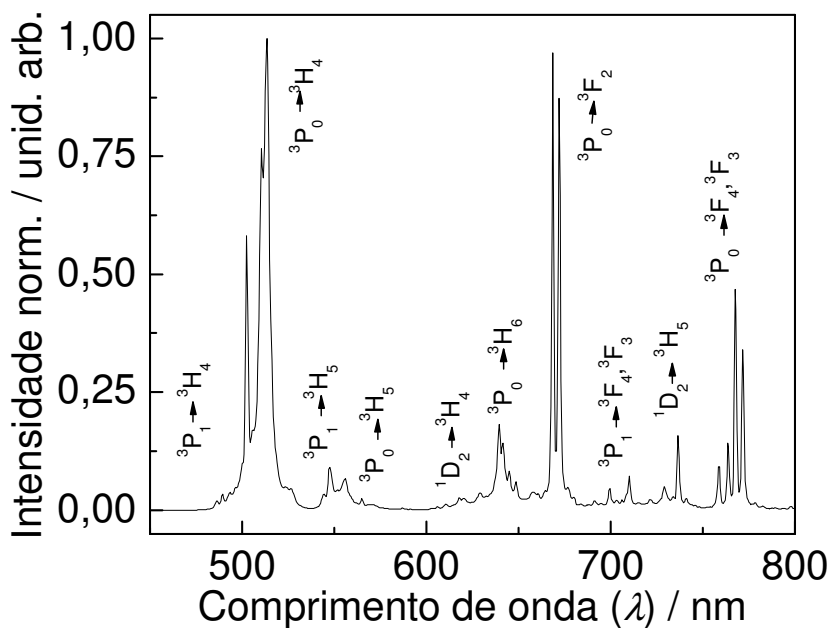


Figura III.42: Espectro de emissão do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 1,0 % com a excitação em 265,5 nm. As demais amostras apresentam o mesmo perfil espectral, diferindo apenas na intensidade das emissões.

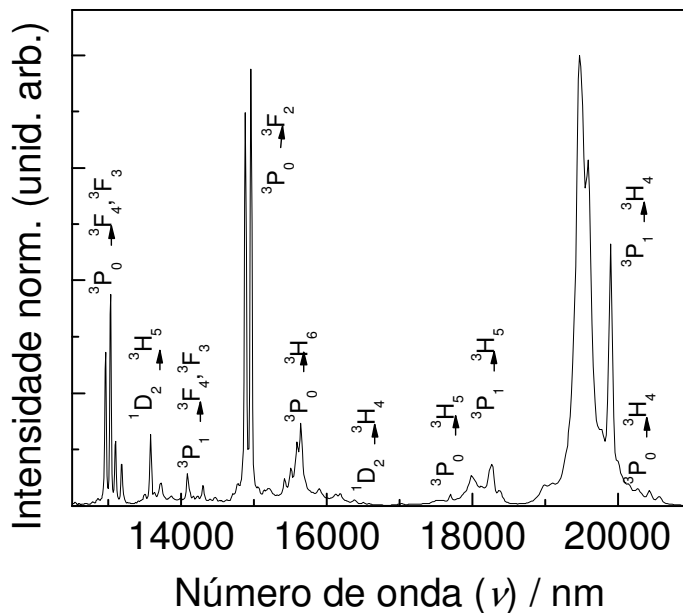


Figura III.43: Espectro de emissão do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 1,0 % com a excitação em 265,5 nm em função do número de onda da emissão (cm^{-1}).

Tabela III.12: Energias experimentais das transições do Pr³⁺ no Gd₂O₂S expressas em cm⁻¹.

Nível	Absorção	Excitação 513,5 nm	Emissão (265,5 nm)		
	De ³ H ₄		De ¹ D ₂	De ³ P ₀	De ³ P ₁
³ H ₄	-	-	16589	19900	20554
			16380	19589	20429
			16168	19474	20263
			16116		
³ H ₅	-	-	13578	17699	18349
			13486	17513	18265
			13175	17036	17969
			13089		
³ H ₆	-	-	-	15637	-
				15588	
				15504	
				15420	
³ F ₂	-	-	-	14959	15198
				14881	15129
				14741	
³ F ₃ + ³ F ₄	-	-	-	13175	14296
				13089	14215
				13029	14164
				12962	14085
¹ G ₄	-	-	-	-	-
¹ D ₂	15903	-	-	-	-
	16398				
	16599				
	16906				
³ P ₀	19098	-	-	-	-
	19516	19456			
	19604	19608			
¹ I ₆	19924	19960	-	-	-
	20309				
³ P ₁	20452	20367	-	-	-
	20598	20502			
		20640			
³ P ₂	20954	-	-	-	-
	21327	21368			
	21636				
	21777	21668			
¹ S ₀	-	-	-	-	-

*Os valores em negrito estão associados com a transição ³H₄ → ³P_{0,1} + ¹I₆

Como o Pr^{3+} ocupa um sítio com simetria C_{3v} os desdobramentos dos níveis J são os apresentados na **Tabela III.13**. Com isso, os desdobramentos observados no espectro de emissão e a posição de cada componente de linha estão descritos na **Tabela III.12**.

Tabela III.13: Número e representações irredutíveis dos níveis J para as configurações $4f^n$ num sítio com simetria pontual C_{3v} .

J	Representação irredutível	Número
0	Γ_1	0
1	Γ_2	3
2	Γ_3	5
3	Γ_4	7
4	Γ_5	9
5	Γ_6	11
6	Γ_7	13

A emissão do composto co-dopado, isto é $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ é semelhante ao $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$. A emissão integrada de 300-800 nm em função da concentração (**Figura III.45**) mostra um decaimento exponencial de primeira ordem na luminescência. Este comportamento pode indicar transferência de energia por mecanismos de troca entre os centros luminescentes. Isto implica que a distância média entre dois dopantes Pr^{3+} deve ser pequena o suficiente para que haja recobrimento suficientemente grande das suas funções de onda, possibilitando o mecanismo de troca para a transferência de energia.

No entanto, a microscopia eletrônica de transmissão e os cálculos de distribuição relativa do Pr^{3+} numa partícula indicam que em concentrações acima de 5,0 % a distância média entre dois centros luminescentes está em torno de 1000 pm, ou seja, em torno de 2 (duas) a 3 (três) celas unitárias de Gd_2O_2S , impedindo o recobrimento das funções de onda, mesmo que a probabilidade de substituição de dois íons Gd^{3+} por Pr^{3+} na cela unitária seja maior.

Contudo, há um possível mecanismo de transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$, observado no composto $GdBO_3:Pr^{3+}$ (SMETS, 1989), que pode se dar por mecanismo de troca em larga escala. Se as condições foram favoráveis os níveis associados ao termo 6P ($< 33557 \text{ cm}^{-1}$) do Gd^{3+} podem ser ressonantes a níveis associados à configuração $4f5d$ do Pr^{3+} . Esta ressonância pode ser observada no espectro de excitação (**Figura III.40**), com uma linha quase que completamente sobreposta pela banda associada à transição $4f^2 \rightarrow 4f5d$ em 313 nm (31949 cm^{-1}). Para esta transferência,

o mecanismo de troca seria mais provável, já que a distância média entre Gd^{3+} - Pr^{3+} é menor que 300 pm, de acordo com as dimensões da cela unitária da matriz.

Após esta transferência, a energia pode migrar ou ser emitida pelo Gd^{3+} , mas nenhuma emissão é observada abaixo de 500 nm (20000 cm^{-1}). De fato, talvez este seja o mecanismo de transferência majoritário, no entanto, entre os cátions Pr^{3+} prevalecem mecanismos multipolares de transferência, como observado pelas medidas de tempo de vida de Pr^{3+} no Gd_2O_2S .

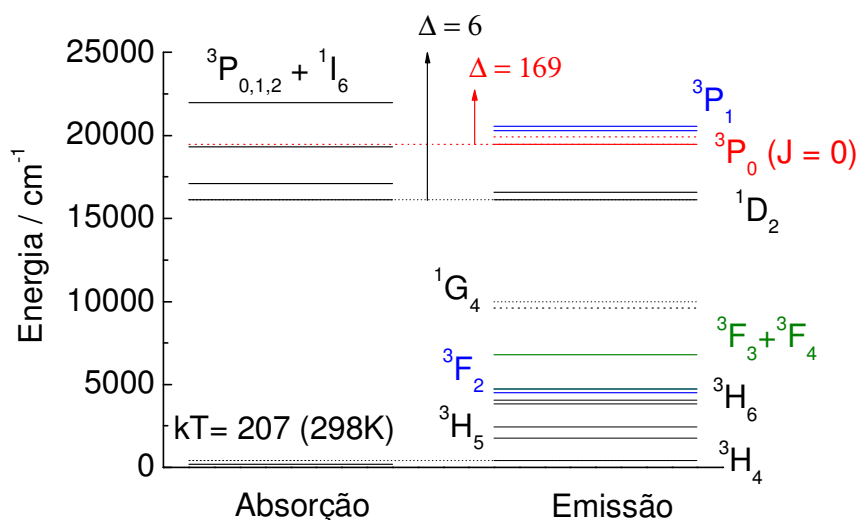


Figura III.44: Posição dos níveis de energia do Pr^{3+} no Gd_2O_2S obtidos a partir dos espectros de absorção, excitação e emissão. Na figura o fator kT foi calculado a temperatura ambiente (298K) e aparece em unidades de cm^{-1} .

Finalmente, com essas informações é possível montar o diagrama de energia do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$. O nível tomado como referência foi o 3P_0 , que por ter $J = 0$, não apresenta desdobramentos pela interação com o campo ligante (**Tabela III.13**). Pelo espectro de absorção foram determinados os níveis com desdobramentos máximos e mínimos. Como as medidas foram feitas a $\sim 25^\circ C$ (298 K), foi considerado um fator de 207 cm^{-1} na determinação da posição dos níveis ($kT = 207\text{ cm}^{-1}$). Há um pequeno deslocamento em relação à emissão, mas este valor é menor que 0,8 % do valor da energia da linha de transição ($^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ e $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$). Para o nível 1D_2 , o deslocamento é praticamente nulo. A **Figura III.44** ilustra tais considerações. A posição dos níveis foi considerada em cm^{-1} para comparação com o trabalho de Moune et al (2002), que serviu de referência para estimar posição do nível 1G_4 .

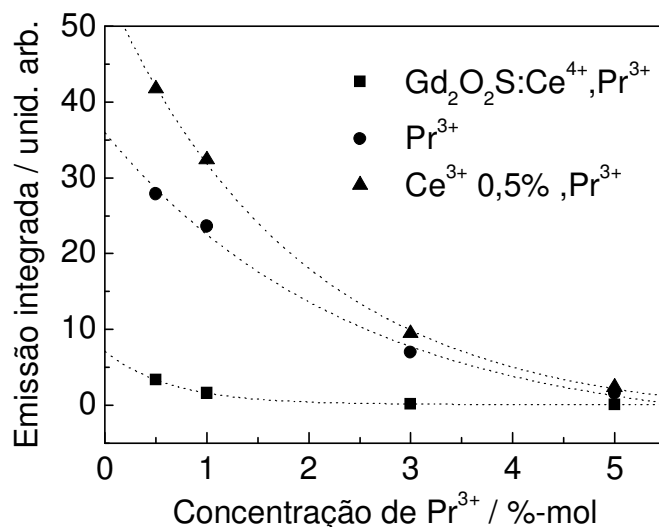


Figura III.45: Emissão integrada do Pr^{3+} (300-800 nm) em função da sua concentração. As amostras que contem Ce^{4+} tem concentrações iguais a de Pr^{3+} . Nas demais o Ce^{3+} tem sempre concentração 0,5% em mol.

Também é interessante notar a influência do Ce^{3+} na sensibilização do Pr^{3+} . Como esperado, a intensidade observada para a emissão integrada do Pr^{3+} no $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ é superior à emissão no $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{4+},Pr^{3+}$. O aumento está em torno de 1,5-2,0 vezes em relação ao $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$. O fato da emissão integrada apresentar tal comportamento indica que o mecanismo de luminescência passa necessariamente pelo Ce^{3+} , a não ser se Pr^{3+} for excitado diretamente em energia menores que a borda de absorção do nível 5d do Ce^{3+} .

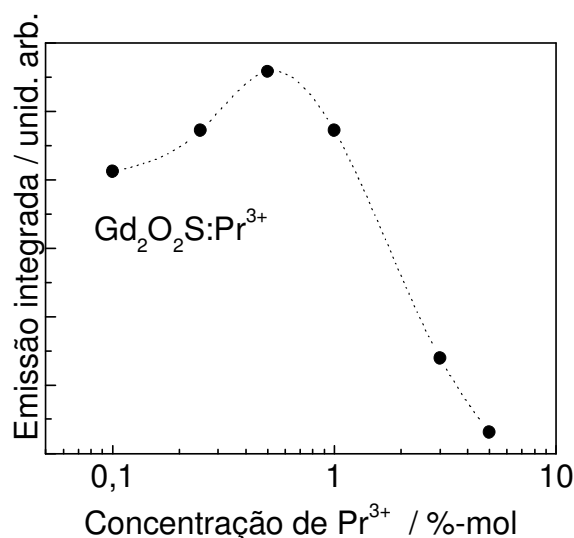
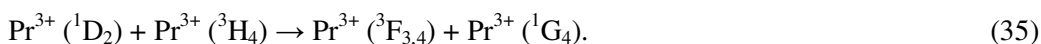


Figura III.46: Emissão integrada (300-800 nm) do Pr^{3+} em função da concentração de Pr^{3+} .

A concentração de supressão da luminescência do Pr³⁺ está em torno de 0,1-0,5 % em mol no Gd₂O₂S, sendo que o mesmo ocorre para o Ce³⁺. A curva com emissão integrada do Pr³⁺ para concentrações menores que 0,5% está representada na **Figura III.46**. O resultado está de acordo com o trabalho de Ho *et al.* (1981), que estudou o comportamento espectral do Y₂O₂S:Pr³⁺.

A diminuição da intensidade da transição ¹D₂→³H₄ com o aumento da concentração de Pr³⁺ na matriz se deve ao fenômeno de relaxação cruzada, que ocorre devido à proximidade entre os centros luminescentes. Nesse processo, um íon Pr³⁺ (doador) sofre relaxação intraconfiguracional ¹D₂→³F_{3,4} de forma não-radiativa, transferindo energia para outro íon Pr³⁺ próximo (receptor). Deste modo, a emissão na região verde do espectro eletromagnético, ³P₀→³H₄, é favorecida em detrimento da emissão na região vermelha, ¹D₂→³H₄. A energia proveniente da relaxação ¹D₂→³H₄ transferida para o íon receptor promove a transição ³H₄→¹G₄. Esse fenômeno pode ser representado pela equação abaixo:



A dependência da razão entre as intensidades de emissão azul/vermelho (R) obedece à função alométrica $R=aN^b$, onde N é a porcentagem de Pr³⁺ na matriz e b é uma constante proporcional ao número de íons que contribuem para a emissão azul (DEREN *et al.*, 2008).

As curvas de tempo de vida foram obtidas para a transição ³P₀→³H₄ (513,5 nm) e ³P₀→³F₂ (668,5 nm), com excitação em 265,5 nm (matriz). O tempo de vida intrínseco obtido do ajuste exponencial está representado na **Tabela III.14** para os compostos Gd₂O₂S:Pr³⁺ (0,5;1,0;3,0;5,0 %). Os valores obtidos são maiores (~10,0 μs) quando comparados com valores de tempo de vida para o Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺ (~3,0 μs); mas estão de acordo com o trabalho de Gorokhova *et al.* (2006). As curvas estão representadas na **Figura III.47**.

Tabela III.14: Tempo de vida intrínseco das transições ³P₀→³H₄ (513,5 nm) e ³P₀→³F₂ (668,5 nm) do Pr³⁺, com excitação em 265,5 nm (matriz).

% Pr ³⁺	³ P ₀ → ³ H ₄ (513,5 nm)/μs	³ P ₀ → ³ F ₂ (668,5nm) /μs
0,50	18,4	16,5
1,00	17,5	13,8
3,00	14,5	18,7
5,00	15,3	21,6

* Excitação na banda BV → BC, 265,5 nm.

Para a transição ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (513,5 nm) ocorre uma diminuição do tempo de vida em função da concentração do Pr^{3+} , como era de se esperar.. Apenas para a amostra que contém 5% de Pr^{3+} foi observado um aumento sutil do tempo de vida. Já para a transição ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ (668,5), ocorre um aumento do tempo de vida a partir de 3% Pr^{3+} . Este aumento pode ser explicado pela ocorrência da transferência de energia, já que, para Pr^{3+} , com uma concentração baixa de supressão da luminescência (0,1-0,5%), em concentrações de 3% em mol pode haver relaxação cruzada entre os íons Pr^{3+} . O fenômeno no Pr^{3+} deve envolver os níveis 1G_4 e 1D_2 .

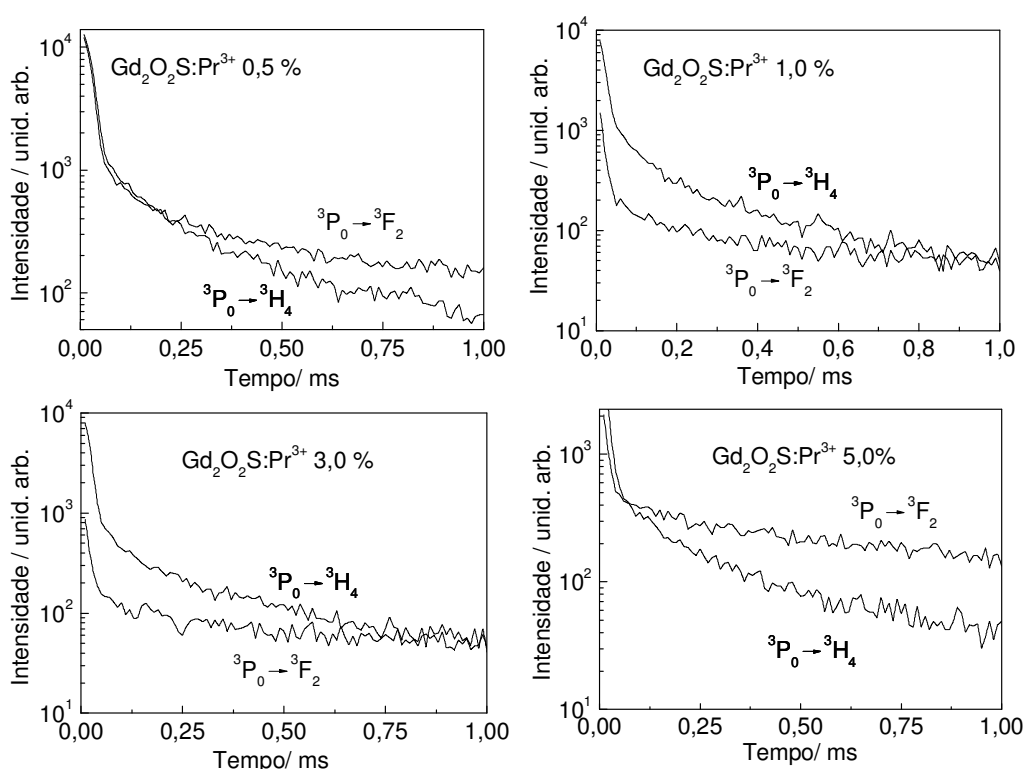
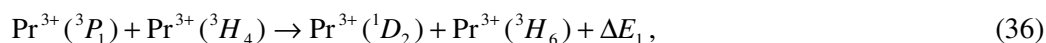


Figura III.47: Curvas de decaimento das emissões mais intensas do Pr^{3+} no Gd_2O_2S , com excitação em 265,5 nm. A janela utilizada foi de 0,5 μs e um atraso na medida de 0,5 μs .

A relaxação cruzada é assistida por fônon e considerando-se a matriz Gd_2O_2S , a qual possui fônon de rede relativamente elevado devido à presença do ânion S^{2-} , o processo tem grande importância na luminescência do Pr^{3+} . Considerando-se os processos,



de relaxação cruzada e,



se a concentração de Pr^{3+} for elevada (~3 % em mol, 6 vezes mais que a concentração de supressão), o processo (35), compete efetivamente com a emissão a partir do 3P_1 . Em (35), se a concentração de Pr^{3+} for elevada (~3 % em mol, 6 vezes mais que a concentração de supressão), o processo compete efetivamente com a emissão a partir do 3P_1 . O processo representado em (36) é dependente da temperatura. À temperatura ambiente este processo tem importância, já que as emissões provenientes de 3P_1 têm intensidades mais baixas do que a partir de 3P_0 .

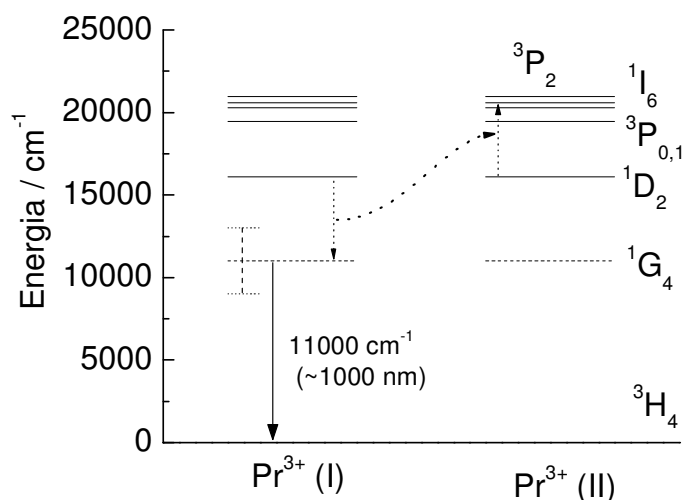


Figura III.48: Diagrama esquemático de transferência de energia baseado na conversão ascendente em íon Pr^{3+} . Neste caso utilizando a posição dos níveis de energia do Pr^{3+} na matriz Gd_2O_2S .

Os processos representados em (34) e (35) por si não explicam o aumento do tempo de vida das transições $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (513,5 nm) e $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (668,5 nm). No entanto, em se considerando no processo, a conversão ascendente envolvendo 1D_2 e 1G_4 , a população de elétrons no 3P_0 deve aumentar. Dependendo da posição do 1G_4 pode ocorrer a seguinte transferência de energia representada esquematicamente na **Figura III.48**. No caso de matrizes com covalência baixa (K_2YF_5 ; MARTIN *et al*, 2001), a diferença ($^1D_2 \rightarrow ^1G_4$) possibilita a transferência ($^1D_2 \rightarrow ^3P_0$), o que pode ocorrer no Gd_2O_2S , mas levando em conta a posição dos níveis de energia obtidos, a transferência é mais correta se escrita como ($^1D_2 \rightarrow ^3P_{0,1} + ^1I_6$), sem mais preciso considerar o nível final o 1I_6 . Assim, mesmo sem medidas de absorção e de luminescência no IV próximo, a localização provável do 1G_4 está em torno de 9000-11000 cm^{-1} , assim a absorção $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ estará localizada em torno de 1000 nm.

No entanto, se a transferência de energia for considerada, o decaimento da luminescência em função do tempo não é exponencial, de modo que um fator de transferência de energia tem contribuição na expressão. Assim, pode-se escrever (GIBBS, HOLDSWORTH, 2004),

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \exp\left\{-\frac{t}{\tau} - \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right)\left(\frac{C}{C_0}\right)\left(\frac{t}{\tau}\right)^{3/s}\right\} \quad (38)$$

na qual τ é o tempo de vida intrínseco, C e C_0 são as concentrações nominal e crítica e s indica o mecanismo multipolar de transferência de energia. Se $s = 6$ o mecanismo de transferência é do tipo dipolo-dipolo, no caso de $s = 8$ dipolo-quadrupolo e $s = 10$ quadrupolo-quadrupolo. A concentração crítica é definida como a concentração na qual a taxa de decaimento devido à transferência de energia se iguala às taxas de decaimento devido a transições radiativas e não radiativas.

Este modelo é válido para transferências de energia multipolares na qual um cátion Pr^{3+} (doador) está no estado excitado e outro Pr^{3+} (recebedor) no estado fundamental. Assim, a relação de $\ln[I(t)/I(0)] + (t/\tau)$ em função t deve indicar o mecanismo de transferência de energia e a inclinação obtida é proporcional à concentração crítica de Pr^{3+} (WEBBER, 1971; MCFARLANE, 1997; GIBBS, HOLDSWORTH, 2004; DEXTER 1953). Além disso, o valor de τ não é crítico (BLASSE 1994) de modo que para uma série de valores na faixa $1,00 \leq \tau \leq 100,0 \mu s$ indicam o mesmo mecanismo de transferência de energia. E de fato, o melhor ajuste mostra que o mecanismo de transferência de energia é predominado por quadrupolo-quadrupolo. A **Figura III.49** apresenta o resultado do ajuste de $\ln[I(t)/I(0)] + (t/\tau)$ em função de t para $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 0,5 %.

Este tipo de interação ocorre em outros compostos de importância em cintilação, como $Gd_2O_3:Eu^{3+},Pr^{3+}$ e $K_5Li_2GdF_{10}:Eu^{3+},Pr^{3+}$ (SOLARZ, RYBA-ROMANOWSKI, 2007); na qual é descrita a interação tipo quadrupolo-quadrupolo entre os níveis $Eu^{3+}(^5D_{0,1})$ e $Pr^{3+}(^1D_2)$.

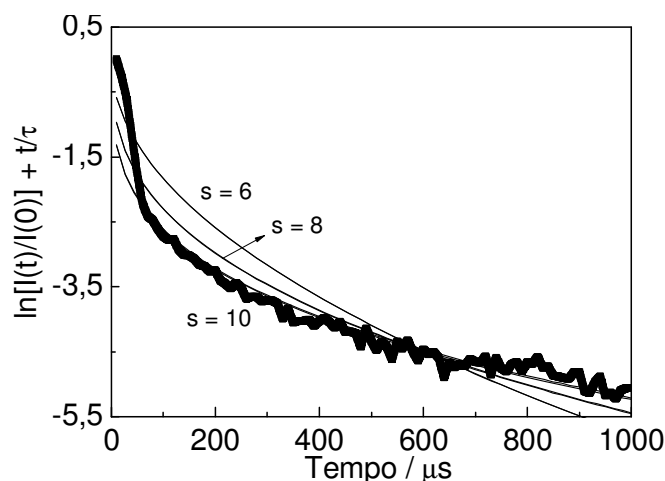


Figura III.49: Ajuste do modelo de transferência de energia multipolar para a transição ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (513,5 nm) do Pr^{3+} com excitação em 265,5 nm (matriz). A curva que melhor se ajusta é referente ao mecanismo quadrupolo-quadrupolo ($s = 10$) e as outras duas são para os mecanismos de transferência dipolo-quadrupolo ($s = 8$) e dipolo-dipolo ($s = 6$).

O rendimento quântico de emissão (q), expresso em porcentagem, é a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. Segundo o método de Bril (BRIL; JAGERVEENIS, 1976), o valor de q de uma amostra é determinado pela comparação com o rendimento de um padrão, cujo valor foi previamente determinado pelo método absoluto. O rendimento quântico de uma amostra é calculado como,

$$q_a = \left[\left(\frac{1 - R_p}{1 - R_a} \right) \left(\frac{\Delta\Phi_a}{\Delta\Phi_p} \right) \right] q_p, \quad (39)$$

na qual R é a reflectância difusa e $\Delta\Phi$ o fluxo de fótons emitidos. Os índices a e p referem-se à amostra e ao padrão respectivamente.

O fluxo de fótons emitidos numa determinada faixa de comprimentos de onda, $\Delta\lambda$, é a integral do espectro de emissão das amostras. Fazendo-se um paralelo do método de Bril, com a determinação do rendimento quântico pelo método absoluto, se a razão $q_p / \Delta\Phi_p$ for unitária, indica que o rendimento do padrão é máximo. Essa situação é hipotética, mas o valor obtido para q_a é um limite máximo para o rendimento quântico da amostra (q_a^m).

A determinação do rendimento quântico absoluto é feita com uma esfera de integração, que considera a emissão da amostra em todas as direções, já que não há direção preferencial para geração de fótons. A mesma análise vale para a absorção, assim, o rendimento quântico absoluto é,

$$\bar{q}_a = \frac{\Delta\Phi_E}{\Delta\Phi_A}. \quad (40)$$

Os rendimentos quânticos para as amostras de Gd₂O₂S:Pr³⁺ e Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺ estão na **Tabela III.15**. A tendência natural do rendimento quântico é de diminuição com o aumento da concentração de Pr³⁺. A co-dopagem com Ce³⁺ em 0,5% em mol também aumenta o rendimento quântico, já que há sensibilização e transferência direta para o Pr³⁺. A razão entre os rendimentos quânticos das amostras de Gd₂O₂S:Pr³⁺ e Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺ não apresenta uma tendência clara, mas em princípio segue a ordem da emissão integrada das amostras.

O rendimento quântico de luminescência em função da concentração de Pr³⁺ no Gd₂O₂S está representado na **Figura III.50**. As linhas indicam o ajuste dos pontos obtidos, nesse caso, decaimento exponencial de primeira ordem. As amostras com 2 e 4% de Pr³⁺ no composto co-dopado apresentaram valores inferiores que as demais, ficando próximas das amostras de Gd₂O₂S dopadas apenas com Pr³⁺.

Tabela III.15: Rendimento quântico das amostras de Gd₂O₂S:Pr³⁺ e Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺.

%-mol Pr ³⁺	Gd ₂ O ₂ S:Pr ³⁺	q / % *Gd ₂ O ₂ S:Ce ³⁺ , Pr ³⁺	Q**
0,10	-	-	-
0,25	-	-	-
0,50	27,82	38,85	1,39642
1,00	18,30	29,79	1,62763
2,00	-	14,35	-
3,00	10,45	18,36	1,75632
4,00	-	12,50	-
5,00	7,049	19,29	2,73645

* Amostras contendo 0,5% em mol de Ce³⁺. **Razão entre o rendimento quântico das amostras de Gd₂O₂S:Pr³⁺ e Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺.

Finalmente é possível montar o diagrama de energias do Gd₂O₂S, Gd₂O₂S:Ce³⁺, Gd₂O₂S:Pr³⁺ e Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺; bem como os possíveis mecanismos de excitação e de emissão em cada conjunto de composto (**Figura III.51**). São quatro possíveis excitações, isto é:

1a – excitação da matriz (BV → BC), com a criação de pares e⁻-h⁺,

1b – com excitação nos níveis derivados da configuração 4f⁷,

1c – na transição 4f → 5d do Ce³⁺,

1d – diretamente no Pr³⁺, seja pela excitação 4f² → 4f5d ou diretamente no nível emissor ³P₀.

A transferência de energia entre Gd^{3+}/Ce^{3+} , Gd^{3+}/Pr^{3+} e Ce^{3+}/Pr^{3+} é bastante favorável, já que são observadas bandas de excitação referentes a todas as espécies quando a emissão é fixada no Pr^{3+} .

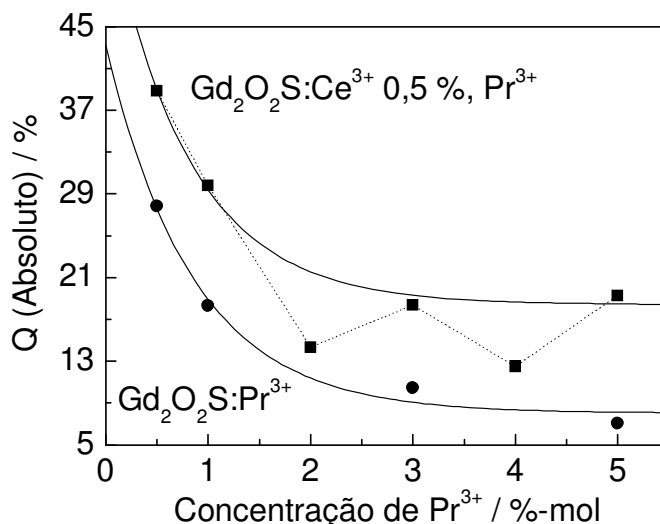


Figura III.50: Rendimento quântico de luminescência em função da concentração de Pr^{3+} no Gd_2O_2S e $Gd_2O_2S:Ce^{3+} 0,5\%$. As linhas indicam o ajuste exponencial (1ª ordem) dos valores obtidos (tendência da emissão integrada). No caso do composto co-dopado os pontos com 2 e 4% de Pr^{3+} foram excluídos do ajuste.

Após a excitação 1a ou 1b, isto é $BV \rightarrow BC$ ou ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J, {}^6I_J$; no composto dopado apenas com Ce^{3+} , após a transferência de energia Gd^{3+}/Ce^{3+} (2a), ocorre a emissão $5d \rightarrow 4f$ centrada em torno de 550 nm (3a). O mesmo ocorre com a excitação do Ce^{3+} (máximo em torno de 280-300 nm), mas com deslocamento Stokes de 17000 cm^{-1} (2c). No composto dopado apenas com Pr^{3+} , após a excitação na matriz ou no Gd^{3+} , provavelmente há a transferência de energia entre matriz/ Pr^{3+} ou Gd^{3+}/Pr^{3+} , neste último via (6I_J), com aumento da população dos níveis associados à configuração $4f5d$ do Pr^{3+} (2b). Após perdas não-radiativas do 1S_0 até o conjunto ${}^1I_6 + {}^3P_J$ (2e), são observadas emissões a partir dos níveis ${}^3P_1, {}^3P_0$ e 1D_2 (entre 400-800 nm) (3b).

No composto co-dopado ($Gd_2O_2S:Ce^{3+}, Pr^{3+}$) pode haver tanto a excitação direta do Pr^{3+} , como as transferências Gd^{3+} e Matriz/ Pr^{3+} (2a, 2b) e Ce^{3+}/Pr^{3+} (2d). A transferência entre Ce^{3+}/Pr^{3+} deve popular os níveis de menor energia da configuração $4f5d$ do Pr^{3+} e como estes estão sobrepostos ao 1S_0 do Pr^{3+} , são populados os níveis 3P_J (2e), que dão origem ao conjunto de linhas representadas em 3b. A posição do nível 1S_0 deve estar entre 25000-30000 cm^{-1} e a excitação direta do Pr^{3+} , via $4f^2 \rightarrow 4f5d$ (1d), produz as mesmas linhas de emissão.

Outros mecanismos de transferência de energia atuam diretamente no sistema, como os representados nas Eqs. (34) e (35) e na **Figura III.48**, foram omitidos, mas no rendimento global de luminescência devem ser levados em consideração.

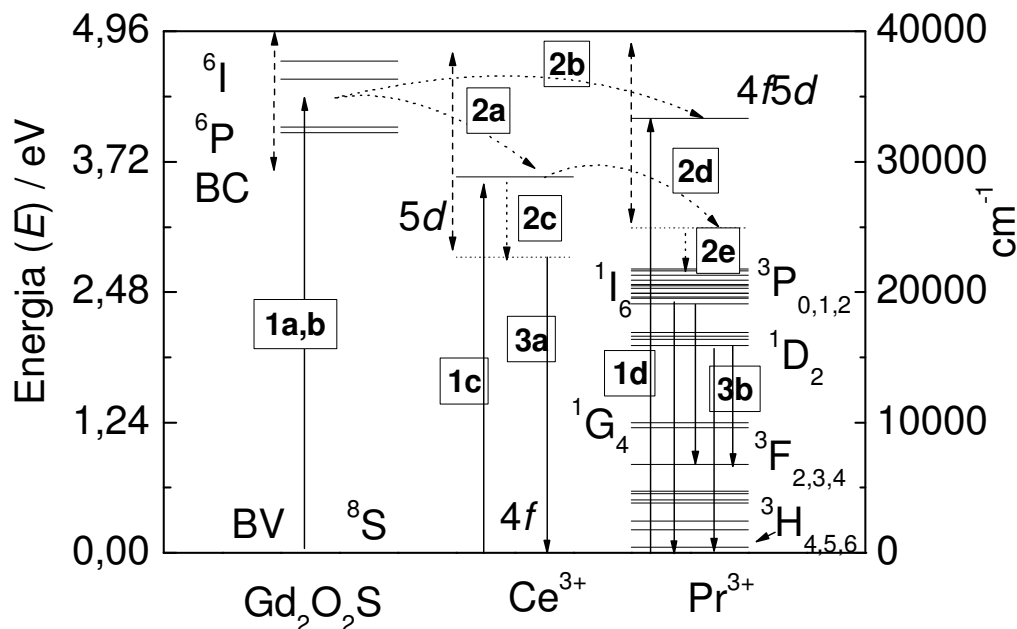


Figura III.51: Mecanismos de excitação e de emissão no $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$. Os mecanismos de relaxação cruzada e conversão ascendente foram omitidos. As linhas tracejadas representam a extensão de cada nível e as linhas pontilhadas perdas não-radiativas ou transferência de energia.

E. Conclusões parciais

O oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro, Gd_2O_2S , foi obtido pela sulfurização do precursor hidroxicarbonato de gadolínio $Gd(OH)CO_3 \cdot H_2O$. As partículas inicialmente esféricas do precursor, com diâmetro médio em torno de 100 nm não mudam de forma durante os tratamentos térmicos para obtenção do Gd_2O_2S , mas ocorre o crescimento das partículas, resultando em partículas com diâmetro médio em torno de 250 nm. O controle do tamanho e da forma é importante, tanto para a conformação do pó em filmes ou para diminuição da temperatura e tempo de sinterização para obtenção de cerâmica transparente.

No Gd_2O_2S dopado com Pr^{3+} os resultados são semelhantes ao composto nominalmente puro, com alguns desvios do tamanho e forma das partículas obtidas. Fases residuais de oxissulfato de gadolínio foram eliminadas com tratamento térmico a $900^\circ C$ em atmosfera redutora. O grau de cristalinidade das amostras obtidas foi sempre alto, e nenhuma outra fase espúria foi observada para o Gd_2O_2S e $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$. Análise

de DRX por refinamento de Rietveld forneceu os parâmetros de cela unitária do Gd_2O_2S , que são necessários em cálculos de campo ligante. A influência da dopagem foi analisada de uma forma simples, mas eficaz; associando a distorção causada pelo dopante na matriz não apenas localmente (diluição infinita), como a longo alcance (efeito da distribuição do dopante na matriz).

O Gd_2O_2S dopado com Ce^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} inicialmente apresentou a termo-oxidação do Ce^{3+} , o que resultou num pó com cor amarela, característico da presença de Ce^{4+} . O processo foi suprimido pelo tratamento dos precursores $Gd(OH)CO_3.H_2O:Ce^{3+}$ e $Gd(OH)CO_3.H_2O:Ce^{3+},Pr^{3+}$ em atmosfera de SO_2 , que atua como redutor. No produto final o Ce mantém-se no estado de oxidação 3+, no entanto ocorrem traços de fases espúrias, tais como o óxido de gadolínio, Gd_2O_3 . As partículas têm desvios da forma esférica, mas conservam em grande parte as características do precursor. A formação da fase de Gd_2O_3 pode ser detectada por EDS em raras partículas, que provavelmente formam uma família com diâmetro reduzido. A formação de $Gd_2O_2SO_4$, no entanto não foi observada por resultados de espectroscopia vibracional de absorção no IV. Por IV também puderam ser localizadas as vibrações Gd-L, que são importantes na determinação de parâmetros de eficiência de cintilação.

A estrutura de bandas de todos os compostos e a dependência da posição dos níveis de energia com a concentração dos dopantes foi determinada a partir dos dados de reflectância difusa (RD). É importante destacar a posição da banda associada à transição $4f \rightarrow 5d$ do Ce^{3+} e a grande superposição que ocorre entre esta banda e a banda associada à formação de pares e^-h^+ ($BV \rightarrow BC$). Com Pr^{3+} esse efeito não é tão pronunciado, e se deve principalmente a maior probabilidade de transição de $4f \rightarrow 5d$. O band gap obtido para os compostos é menor do que band gap do Gd_2O_2S na forma de monocristal (~5,2 eV) como era de se esperar, e os valores encontrados variaram entre 4,0-5,0 eV.

Também foram obtidas as forças de oscilador das absorções entre os níveis derivados da configuração $4f^2$ do Pr^{3+} . As medidas geralmente são feitas em monocristais, no entanto, nesse caso, a partir da aproximação de Kubelka-Munk, os valores obtidos estão em torno de 10^{-6} - 10^{-5} . A evolução dos valores da força de oscilador destas transições reflete mudanças da microsimetria ao redor do dopante e defeitos na matriz. Os valores obtidos são coerentes com a ordem de grandeza de f para

absorções em Ln^{3+} e dependeram de modelos para a determinação do número de partículas e da concentração de dopantes por partículas nos compostos dopados.

Os mecanismos de excitação e de emissão em todos os compostos foram discutidos, tanto com relação à natureza do emissor, como em relação à sua concentração na matriz. Nos compostos dopados com Ce^{3+} as principais excitações são $BV \rightarrow BC$ e $4f \rightarrow 5d$ (Ce^{3+}), com emissão fixada na transição $5d \rightarrow 4f$ (Ce^{3+}). Os máximos dessas bandas estão centrados em 265 e 290 nm respectivamente com um deslocamento Stokes de 17000 cm^{-1} para a emissão $5d \rightarrow 4f$ (~550 nm). A concentração de supressão do Ce^{3+} está em torno de 0,5% em mol.

No $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ são observadas bandas de excitação $BV \rightarrow BC$ e $4f^2 \rightarrow 4f5d$ (Pr^{3+}), bem como transições intraconfiguracionais $4f^2 \rightarrow 4f^2$ (Pr^{3+}) e $4f^7 \rightarrow 4f^7$ (Gd^{3+}), com a emissão fixada em 513 nm (Pr^{3+}). Devido a grande covalência da matriz, os níveis derivados da configuração $4f5d$ do Pr^{3+} estão superpostos ao nível 1S_0 ($4f^2$) e com isso, após a excitação, são populados os níveis 3P_1 . O nível 1I_6 está superposto aos níveis 3P_J , o que favorece apenas emissões a partir do 3P_1 e 3P_0 . Também são observadas emissões a partir do 1D_2 .

A concentração de supressão do Pr^{3+} está entre 0,1-0,5% em mol, e as emissões mais intensas partem do 3P_0 . Elas são respectivamente $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (513 nm) e $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (668,5 nm). A emissão do Pr^{3+} é relativamente rápida e para estas duas transições são da ordem de 10 e 20 μs respectivamente. Há um ligeiro aumento do tempo de vida com a concentração de dopante, principalmente da transição $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$, que pode ser explicado por fenômenos de relaxação cruzada envolvendo os níveis $^3H_{4,6}$; 1D_2 e $^3P_{0,1}$. Além disso, pode haver a conversão ascendente envolvendo os níveis 1G_4 e 1D_2 , mas que depende fortemente da posição do primeiro nível (1G_4). Nesse caso, sua posição foi determinada como em torno de 11000 cm^{-1} , que está de acordo com os resultados obtidos. Em matrizes de menor covalência sua posição está em torno de $9000-10000\text{ cm}^{-1}$.

A emissão integrada de todos os compostos que possuem Pr^{3+} como ativador, isto é, $Gd_2O_2S:Ce^{4+},Pr^{3+}$, $Gd_2O_2S:,Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ foram obtidas, juntamente com o respectivo rendimento quântico. Confirmando a intensidade dos espectros obtidos, as concentrações que apresentam maior rendimento são as que possuem 0,5 % em mol de Ce^{3+} e Pr^{3+} . Estes resultados serão importantes na determinação dos parâmetros de eficiência de cintilação.

IV. Potenciais efetivos e interação com o ambiente químico

A. Introdução

Os estudos de sistemas de muitos corpos remetem ao início do desenvolvimento da teoria quântica, com a introdução da aproximação de Hartree-Fock (HYLLERAAS, 1959). Mais tarde, Roothan (LATTER, 1955; KOLOS, ROOTHAN, 1960) possibilitou a resolução das equações de Hartree-Fock, com a expansão das funções de onda em bases completas, possibilitando a transformação de sistemas de equações integro-diferenciais em sistemas lineares baseados na equação matricial secular com integrais de dois elétrons, $(\hat{F}^k - \lambda^k \varepsilon^k)\phi^k = 0$, na qual \hat{F}^k é o operador de Fock, ε^k as energias dos orbitais atômicos, λ^k multiplicadores de Lagrange e ϕ^k os orbitais atômicos.

À medida que o número de corpos aumenta num sistema atômico, aumenta-se a complexidade dos sistemas lineares e a sua diagonalização torna-se laboriosa e com um tempo computacional elevado.

Uma aproximação alternativa é a introdução de interações efetivas no hamiltoniano atômico. As interações efetivas são introduzidas para se tratar indiretamente a influência de elétrons em camadas fechadas com os elétrons de valência. A diferença de entre os elétrons mais externos de um sistema atômico e os demais (camadas fechadas) é relativamente grande, sendo esta diferença refletida no fato de a energia de ligação dos elétrons de valência ser bem menor que a energia de ligação dos elétrons do chamado caroço. O caroço (“core”) é constituído pelo núcleo do sistema atômico e os elétrons das camadas fechadas.

Em virtude da baixa energia de ligação, os elétrons de valência são mais facilmente excitados e ionizados, sendo os mais importantes na descrição de interações dinâmicas com campos e radiações externas. Sendo assim, o espectro de espécies, tais como os átomos alcalinos e alcalino-terrosos, pode ser descrito pela dinâmica dos elétrons de valência em sua grande parte. A substituição das camadas fechadas por interações efetivas (PHILLIPS, KLEINMAN, 1959; FÉRET, PASCALE, 1998) foi aplicada a vários sistemas atômicos começando pelo hélio (HYLLERAAS, 1959) até

sistemas mais pesados em que o acoplamento spin-orbital é de grande contribuição como o *Ba* (WADT, HAY, 1985).

A melhor forma de se entender um potencial efetivo é através das relações,

$$\lim_{r_i \rightarrow 0} V(r_i) = \lim_{r_i \rightarrow 0} \left(-\frac{Z}{r_i} \right), \quad (41)$$

$$\lim_{r_i \rightarrow \infty} V(r_i) = \lim_{r_i \rightarrow \infty} \left(-\frac{Z_c}{r_i} \right). \quad (42)$$

Nas Eqs. (41) e (42) r_i representa a coordenada radial de cada elétron de valência e $3Z_c = Z - N$, na qual Z é o número atômico e N o número de elétrons do caroço. Supondo que o sistema atômico contenha apenas um elétron de valência [ex.: *Li* ($Z = 3$), $1s^2 2s^1$], à medida que o elétron $2s^1$ se aproxima do núcleo, este tende a se comportar como um sistema hidrogenóide de Z . Se, por outro lado, este elétron se afasta do caroço, então passará a se comportar como um sistema hidrogenóide com carga nuclear efetiva Z_c .

As interações efetivas levam em consideração a correlação eletrônica entre cada elétron de valência e os elétrons do caroço. Outro efeito importante é a blindagem parcial do núcleo pelos elétrons do caroço. No potencial efetivo, este efeito deve simular os números atômicos efetivos introduzidos por Slater (parâmetro exponencial dos orbitais de Slater) nas suas funções variacionais-perturbativas.

Outro efeito de muita importância está relacionado com a polarização caroço-valência. A origem deste efeito foi estudada por Hazi e Rice e outros (1966) através da teoria das perturbações e tem grande contribuição em fenomenologias relacionadas à dinâmica eletrônica do sistema atômico (HAMEED *et al.*, 1968; VAN DER HART *et al.*, 1993). A polarização caroço-valência surge pela perturbação da simetria esférica do caroço devido ao movimento dos elétrons de valência. Esta perturbação modifica o campo elétrico a que a nuvem eletrônica de valência está submetida, sendo, portanto, um efeito compensador.

A forma mais simples de se classificar um potencial efetivo é através da separação,

$$V(r_i) = V^{CLS}(r_i) + V^{LR}(r_i), \quad (43)$$

na qual a contribuição $V^{CLS}(r_i)$ contém as interações de curto alcance, ou seja, a interação coulombiana de atração e caroço-valência e a correlação caroço-valência, bem

como parte do efeito de correlação eletrônica caroço-caroço na nuvem eletrônica de valência. Esta contribuição do potencial modelo ainda inclui a interação spin-orbital de forma implícita. Assim, a contribuição de curto-alcance é mais bem representada por,

$$V^{CLS}(r_i) = -\frac{Z_c}{r_i} + \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ a_k^{LS} r_i^{k-1} \left[\frac{\exp(-b_k^{LS} r_i^p)}{r_i^q} \right] \right\}. \quad (44)$$

Os parâmetros a_k^{LS} e b_k^{LS} são os coeficientes semi-empíricos do potencial modelo. Estes parâmetros são ajustados para reproduzir a energia das linhas e níveis de energia observados experimentalmente para o sistema em questão, quando resolvida a equação de Schrödinger com o potencial $V(r_1, r_2, \dots, r_n) \rightarrow V(r_1) + V(r_2) + \dots + V(r_n)$, sendo n o número total de elétrons de valência. O índice sobrescrito LS se refere ao tipo configuração eletrônica adotada nos cálculos (esquema de acoplamento LS), bem como o estado angular para o qual se está ajustando os parâmetros (em função do conjunto de números quânticos $\{L, S, J\}$).

O termo $V^{LR}(r_i)$ é a contribuição de polarização caroço-valência de longo-alcance (LR – “*long-range*”) e muitas vezes são referidas como um potencial de polarização para orbitais não-penetrantes.

$$V^{LR}(r_i) = \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ -\frac{\alpha_l^c(0)}{2r_i^{2l+2}} [f(r_i)]^{l+1} \right\}. \quad (45)$$

A quantidade $\alpha_l^c(0)$ é a polarizabilidade multipolar estática 2^l do caroço. A importância deste termo está relacionada com a posição média de cada elétron (nuvem eletrônica) de valência em relação ao caroço. Isto é devido à diminuição das interações de polarização quando os elétrons de valência penetram no caroço. Esta diminuição é modelada pela função de corte $f(r_i)$, que impede o potencial $V^{LR}(r_i)$ de divergir próximo a origem devido ao pólo de ordem $(2L+2)$ em r_i . A escolha da função de corte é arbitrária (WADT, HAY, 1985) e uma forma muito utilizada é definida como,

$$f(r) = 1 - \exp\left(-\frac{r^3}{r_c^3}\right)^2, \quad (46)$$

na qual r_c é o raio do caroço. Apesar de $V^{LR}(r_i)$ aparecer com um somatório infinito em l , este potencial é sempre definido em função do termo de dipolo ($l = 1$). As demais contribuições têm uma influência pequena no hamiltoniano total e podem ser desprezadas. Termos de maior ordem podem ser introduzidos para cálculos de precisão

elevada e são encontrados nos trabalhos de NAGOURNEY *et al.* (1986) e YU *et al.* (1997).

A repulsão eletrônica entre os elétrons de valência dá origem a um outro termo de polarização, o qual é discutido em detalhes por VAN DER HART *et al.* (1993). Este potencial surge pela distorção da simetria do caroço devido à correlação eletrônica entre dois elétrons da nuvem de valência. Esta distorção perturba o movimento dos elétrons e é expressa na forma,

$$V_{ee}^{LR}(r_i, r_j) = -\frac{\alpha_1^c(0)}{r_i^2 r_j^2} f(r_i) f(r_j) \cos \theta_{ij}. \quad (47)$$

Na Eq. (51) é apresentada a contribuição de dipolo desta interação ($l = 1$), entretanto, assim como em $V^{LR}(r_i)$, existem termos de maior ordem, mas com uma importância menor.

Alguns potenciais introduzem parte das interações de polarização nos coeficientes semi-empíricos de $V^{CLS}(r_i)$. Os cálculos não são tão precisos quando comparados com potenciais modelo que introduzem explicitamente os potenciais de polarização no hamiltoniano do sistema. As energias obtidas perdem precisão, entretanto as funções de onda parecem conservar grande parte das modificações introduzidas por $V^{LR}(r_i)$ e $V_{ee}^{LR}(r_i)$ nos autoestados do hamiltoniano. Estes fatos podem ser confirmados no trabalho de SCHWEIZER *et al.* (1999) no qual são tabeladas energias dos autoestados e osciladores de força para as transições permitidas dos átomos alcalinos e comparados com o trabalho de Cebim, De Groot (2005). Sistemas com dois elétrons opticamente ativos também são tratados com muita precisão, como na obtenção dos espectros de átomos alcalino-terrosos e suas séries iso-eletrônicas. (WADT, HAY, 1985; CEBIM, DE GROOTE, 2004).

A obtenção de funções de onda e energia associadas de sistemas de três corpos utilizando potenciais efetivos é feita através do método hiperesférico adiabático (CEBIM, DE GROOTE, 2004).

No caso dos cátions de terras-raras a possibilidade de se excluir as interações $V^{LR}(r_i)$ e $V_{ee}^{LR}(r_i)$ do hamiltoniano é interessante e a proposta de SCHWEIZER *et al.* pode descrever com precisão as interações nestes sistemas. Se estas contribuições, ou grande parte delas, puderem ser adicionadas a $V^{CLS}(r_i)$, a expressão total do potencial ficaria mais simplificada e não seria necessário se conhecer quantidades como a

polarizabilidade do caroço dos cátions de terras-raras. Um forte argumento para a comprovação desta hipótese está associado à distribuição radial média dos elétrons $4f^x$. Quanto mais interna é a distribuição de densidade eletrônica radial num sistema atômico, menores são as contribuições de polarização neste sistema e conseqüentemente as interações residuais poderão ser adicionadas aos parâmetros semi-empíricos de $V^{CLS}(r_i)$.

Os hamiltonianos efetivos (CARNALL *et al.*, 1989) utilizados para descrição dos elétrons $4f^x$ podem ser escritos de forma geral segundo a expressão,

$$H = H_0 + \sum_{k=0,2,4,6} F^k(nf, nf) f^k + \zeta_f A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{i=2, \dots, 8} t_i T^i + \sum_{h=0,2,4} m_h M^h + \sum_{f=2,4,6} p_f P^f. \quad (48)$$

A forma geral da Eq. (47) foi extensamente revisada por CROSSWHITE, CROSSWHITE (1984) A parte esféricamente simétrica de H é representada por H_0 , na qual existem as contribuições de energia cinética e do potencial de atração coulombiano elétron-núcleo. As demais interações estão associadas à correlação eletrônica e as contribuições das interações LS e outros efeitos relativísticos de menor importância. As integrais F^k e ζ_f são integrais eletrônicas e de spin, sendo que A_{SO} é a parte angular da integral de spin. Os parâmetros α , β e γ são os parâmetros de correção das interações de dois corpos. Os termos $G(G_2)$ e $G(R_7)$ são operadores de Casimir dos grupo G_2 e R_7 respectivamente e L o momento angular de spin total do sistema (RAJNAK, WYBOURNE, 1965). Todos os demais termos são referentes a interações de três, quatro corpos ou mais.

O formalismo dos potenciais modelo apresentado pode substituir estas interações e o hamiltoniano descrito, possivelmente, de maneira mais simples sem perda da precisão inicial introduzida pela Eq. (47).

A interação de sistemas atômicos e moleculares é geralmente tratada através da teoria das perturbações ou combinações destas com o método variacional. Em sistemas de muitos corpos, aproximações como o MBPT (MITROY, BROMLEY, 2005, 2006) são utilizadas para obter propriedades fenomenológicas. Tais propriedades como força de oscilador, tempo de vida, probabilidade de transição, polarizabilidades, estão associados à matriz de transição. Como o cálculo da matriz de transição exige regras de

soma, expansão da função perturbada requer bases completas ($\langle \psi^{(1)} | T | \psi^{(0)} \rangle$). Em certos casos, com isso a precisão da determinação pode ser comprometida.

Uma maneira de contornar essas dificuldades é a utilização do método variacionalmente estável (GAO, STARACE; 1992; MASILI, STARACE, CEBIM, DE GROOTE, 2005). No método, a amplitude de transição entre dois estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$ é definida como,

$$T_{f \rightarrow i}^{(2)} = \left\langle f \left| \hat{D} \frac{1}{E - \hat{H}} \hat{D} \right| i \right\rangle, \quad (49)$$

na qual $E = E_i + \omega$ e \hat{H} é o hamiltoniano do sistema em questão. A amplitude de transição pode ser escrita na forma variacionalmente estável como,

$$T_{f \rightarrow i}^{(2)} = \langle i | D | \lambda \rangle + \langle \lambda' | D | f \rangle - \langle \lambda' | E - \hat{H} | \lambda \rangle, \quad (50)$$

com,

$$|\lambda\rangle \equiv \frac{1}{E - \hat{H}} \hat{D} | i \rangle, \quad (51)$$

e,

$$\langle \lambda' | \equiv \langle f | \hat{D} \frac{1}{E - \hat{H}}. \quad (52)$$

Os estados intermediários $|\lambda\rangle$ e $|\lambda'\rangle$ são expandidos como uma combinação linear de orbitais (geralmente) de Slater, para posterior diagonalização de $T_{f \rightarrow i}^{(2)}$. A vantagem de escrever a Eq. (49) na forma variacionalmente estável é que erros de segunda ordem na determinação de dos estados $|\lambda\rangle$ e $|\lambda'\rangle$. Assim, qualquer quantidade relacionada à amplitude de transição terá apenas erros de ordem superior à quadrática são cancelados (GAO, STARACE, 1992; GULLEY *et al.*, 1999).

Se a interação de um sistema atômico ou molecular for representada por,

$$U = \sum_{k,q} B_q^k C_q^{(k)}, \quad (53)$$

na qual o parâmetro B_q^k contém r^k e $C_q^{(k)}$ é um operador tensorial, que contém harmônicos esféricos $Y_k^q(\theta, \phi)$. Portanto, o campo ligante U é um campo multipolar. Assim, o método variacionalmente estável pode ser utilizado para obter energias e funções de onda perturbadas pelo campo ligante.

B. Objetivos

Aplicação do método variacionalmente estável em sistemas pesados para obtenção de polarizabilidades dinâmicas multipolares no esquema de acoplamento *LS*. Representar a interação de um sistema atômico com o campo multipolar utilizando a teoria das perturbações para correções de primeira ordem e o método variacionalmente estável para correções de segunda ordem e funções perturbadas de primeira ordem.

C. Teórico

1. Propagação da função de onda e obtenção de autovalores

A obtenção das linhas espectrais de um sistema atômico e molecular constitui uma tarefa importante na investigação das propriedades espectroscópicas observadas experimentalmente. Entretanto, muitas vezes, resultados precisos para os autovalores dos hamiltonianos, i.e., as energias dos autoestados que gerarão as linhas espectrais, não significam necessariamente autofunções também precisas. Assim sendo, são necessárias aproximações que forneçam valores precisos para as energias dos autoestados e simultaneamente autofunções confiáveis, que representem todas ou grande parte das interações da dinâmica eletrônica.

Todas as autofunções do hamiltoniano são propagadas numericamente com um algoritmo de passo variável em dois sentidos da variável radial. No caso de um sistema com apenas um elétron opticamente ativo a variável radial é o próprio raio polar esférico r , enquanto que no caso de mais de um elétron a variável radial é o hiper-raio (R). Na primeira região (sentido direto de propagação), após determinar as condições iniciais, a função de onda é propagada de um ponto inicial (\mathbf{R}_0) até uma região intermediária ($\mathbf{R}_{\text{match}}$), de acordo com a seguinte equação diferencial,

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + 2 \left(\frac{\ell + 1 - kr}{r} \right) \frac{d}{dr} - 2 \left[\frac{\ell(k+1) + rV(r)}{r} \right] \right\} g(r) = 0, \quad (54)$$

na qual a parte radial da função de onda hidrogenóide pode ser definida em termos da função $g(r)$ como $R_{n\ell}(r) \rightarrow r^\ell e^{-kr} g_{n\ell}(r)$, com $k = \sqrt{-E}$ e $V(r)$ o potencial do sistema. Na segunda região (propagação inversa), a função de onda é propagada de um ponto final (\mathbf{R}_{max}), determinado pela imposição das condições assintóticas da Eq. (54), até o ponto $\mathbf{R}_{\text{match}}$, de acordo com a equação diferencial,

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - 2 \left[E - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - V(r) \right] \right\} R(r) = 0. \quad (55)$$

Para se obter as funções de onda e os autovalores E aceitáveis, são impostas condições de Cauchy na função de onda e a sua primeira derivada no ponto de match ($\mathbf{R}_{\text{match}}$).

Para exemplificar a metodologia, a função de onda do estado fundamental do íon Ba^+ foi propagada nas duas regiões da variável radial r do elétron de valência utilizando-se o potencial modelo de FÉRET, PÁSCALE (1998). O potencial é semelhante ao apresentado na **Parte I, Sec. C**; entretanto apresenta seis parâmetros semi-empíricos ($\{a_{\ell j}, b_{\ell j}, c_{\ell j}, \beta_{\ell j}, p, q\}$, com $|\ell j\rangle$) e contribuições de polarização de dipolo apenas.

$$V_{Ba^+}(r) = -\frac{Z-N}{r} - \frac{\alpha_1^{Ba^+}(0)}{2r^4} [f(r)]^2 + (a_{\ell j} + b_{\ell j}r + c_{\ell j}r^2) \frac{\exp(-\beta_{\ell j}r^p)}{r^q}. \quad (56)$$

Os parâmetros semi-empíricos do estado fundamental do cátion Ba^+ ($6s \ ^1S_0$) são respectivamente $a_{01/2} = 13,1643177$; $b_{01/2} = -5,1877467$; $c_{01/2} = 0,4003807$; $\beta_{01/2} = 0,324$ e $(p, q) = (2, 0)$, todos em unidades atômicas. A polarizabilidade estática de dipolo do caroço e o raio do caroço ($N = 54$) são respectivamente $\alpha_1^{Ba^+}(0) = 0,9427$ u.a. (JOHNSON *et al.*, 1983) e $r_c = 0,524$ u.a. (WADT, HAY, 1985).

A **Figura IV.1** apresenta a função de onda com apenas um nó, o que é natural para uma autofunção obtida com um potencial modelo. Já que a aproximação é hidrogenóide, é de se esperar que o estado fundamental do cátion Ba^+ seja comparado com o estado fundamental do átomo de hidrogênio ($1s \ ^1S_0$), apesar do elevado número quântico principal ($n = 6$, $6s \ ^1S_0$). A autofunção obtida é muito precisa (CEBIM, DE GROOTE, 2004), bem como a energia correspondente a este estado (0,367 635 041 u.a.) quando comparada com o resultado experimental obtido por MOORE (1958) (0,367 635 041 u.a.). A precisão é mantida para os estados mais excitados, entretanto, é necessária a otimização dos parâmetros r_{match} e r_{max} para manutenção da convergência dos valores obtidos de energia em função dos números quânticos principal e azimutal (n, ℓ).

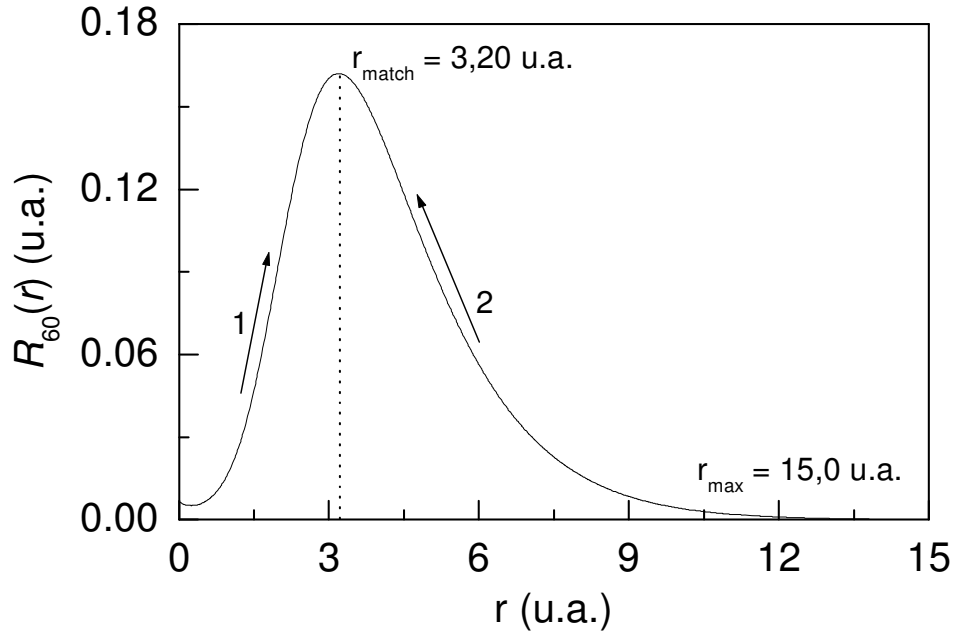


Figura IV.1: Função de onda do estado fundamental do Ba^+ , as regiões de propagação de R_{nl} (1 e 2) de acordo com as Eqs. (58) e (59) e os pontos r_{match} e r_{max} .

2. Diagonalização da matriz de transição no método variacionalmente estável

A matriz de transição é obtida no método variacionalmente estável pela Eq. (49). Em se tratando de sistemas monoelétrônicos, e transições de um fóton, a integral $\langle i|D|\lambda\rangle$ comuta com $\langle \lambda'|D|f\rangle$, de modo que a matriz de transição pode ser escrita como,

$$T_{i \rightarrow i}^{(2)} = 2\langle i|D|\lambda\rangle - \langle \lambda'|E - \hat{H}|\lambda\rangle. \quad (57)$$

Se os estados intermediários $|\lambda\rangle$ e $|\lambda'\rangle$ forem representados como combinações lineares de orbitais de Slater, então a matriz de transição pode ser representada como,

$$T_{i \rightarrow i}^{(2)} = 2M_{\mu} a_{\mu} - H_{\mu\mu'} a_{\mu} b_{\mu'}. \quad (58)$$

As constantes M_{μ} são integrais entre o estado inicial e o orbital de Slater de ordem μ , enquanto que a_{μ} são os coeficientes da combinação linear de orbitais de Slater em $|\lambda\rangle$. Os termos $H_{\mu\mu'}$ são integrais cruzadas entre orbitais de Slater de ordem μ e μ' e $b_{\mu'}$ são os coeficientes da combinação linear de orbitais de Slater em $|\lambda'\rangle$.

O problema de dois coeficientes a serem determinados na Eq. (57) pode ser simplificado para o de apenas um, ou seja, sendo BS o tamanho da base, a determinação do autovalor associado a $T^{(2)}$ se resumirá a um sistema de BS equação e BS incógnitas, nesse caso $b_{\mu'}$. Então,

$$T_{i \rightarrow i}^{(2)} = a_{\mu} (2M_{\mu} - H_{\mu\mu'} b_{\mu'}). \quad (59)$$

A solução não-trivial do sistema é aquela em que os coeficientes $b_{\mu'}$ (não-nulos) anulam o determinante associado à matriz de transição representada em (58), assim,

$$\det(2M_{\mu} - H_{\mu\mu'} b_{\mu'}) = 0. \quad (60)$$

D. Resultados e discussão

1. Energia e função de onda de Ce^{3+} e Pr^{4+}

Considerando Ce^{3+} e Pr^{4+} constituídos de um caroço $A^{(n+1)+}$ de número atômico Z e N elétrons de caroço, o hamiltoniano monoelétrônico para o elétron que pertence a uma camada fechada é,

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r), \quad (61)$$

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z-N}{r} + V^{LR}(r) + \sum_{\ell=0}^{+\infty} \sum_{j=|\ell-1/2|}^{\ell+1/2} V_{\ell j}^{SR}(r) |\ell j m\rangle \langle \ell j m|. \quad (62)$$

A contribuição de longo-alcance tem apenas o termo dipolo na interação do elétron opticamente ativo com o caroço,

$$V^{LR}(r) = -\frac{\alpha_c}{2r^4} [f(r)]^2. \quad (63)$$

O potencial de curto alcance é geralmente utilizado na forma,

$$V_{\ell j}^{SR}(r) = (a_{\ell j} + b_{\ell j} r + c_{\ell j} r^2) \frac{\exp(-\beta_{\ell j} r^p)}{r^q}. \quad (64)$$

Se a parte angular da função de onda for representada em termos de harmônicos esféricos generalizados, isto é, $Y_{\ell j}^{sm_s}(\Omega, \xi)$, a parte radial da Eq. de Schrödinger é,

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) - \frac{Z-N}{r} - \frac{\alpha_c}{2r^4} [f(r)]^2 + (a_{\ell j} + b_{\ell j} r + c_{\ell j} r^2) \frac{\exp(-\beta_{\ell j} r^p)}{r^q} - E \right\} F_{n\ell j}(r) = 0 \quad (65)$$

As energias experimentais de Ce^{3+} e Pr^{4+} (RALCHENKO *et al.* 2008) para serem utilizadas na obtenção dos parâmetros semi-empíricos de $V_{ij}^{SR}(r)$ estão representadas nas **Tabela IV.1** e **Figura IV.2** (a legenda refere-se apenas ao níveis com spin “médio”).

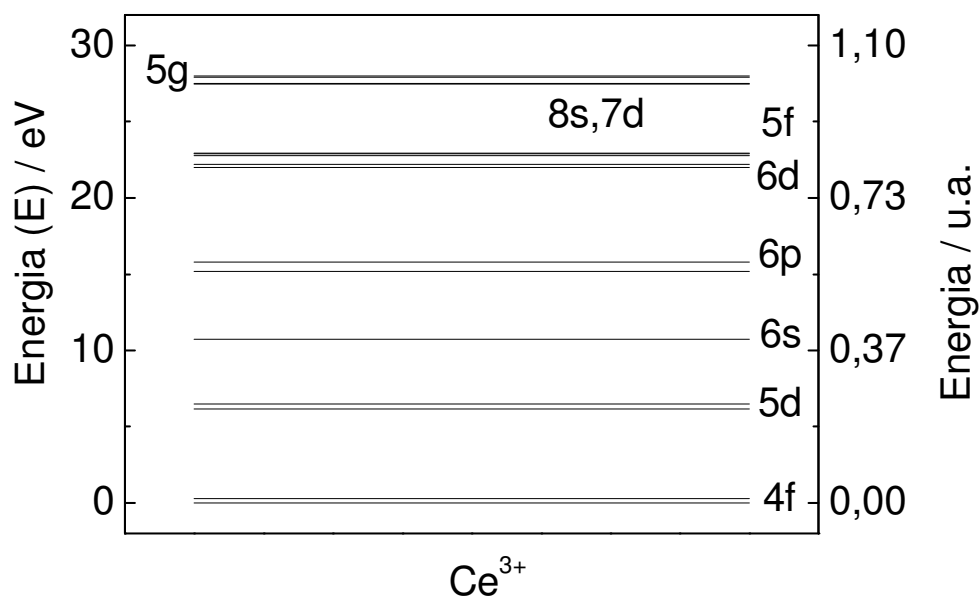


Figura IV.2: Níveis de energia experimentais do Ce^{3+} . Na legenda dos níveis é identificado apenas o nível de spin “médio”.

Tabela IV.1: Níveis de energia experimentais do Ce^{3+} e Pr^{4+} em eV e unidades atômicas (RALCHENKO *et al.* 2008).

$ n\ell\rangle$	Termo	Ce^{3+}		Pr^{4+}		Ce^{3+}		Pr^{4+}	
		eV	u.a.	eV	u.a.	eV	u.a.	eV	u.a.
4f	2F	0,139 7	0,005 133 878	0,187 675	0,006 896 926	0,0	0	0,0	0
5d	2D	6,320 9	0,232 288 706	14,479 255	0,532 102 614	0,279 3	0,010 26	0,3753 5	0,0137 9
6s	2S	10,737 0	0,394 577 329	22,189 590	0,8154 5	6,166 6	0,226 62	14,264 67	0,5242 2
6p	2P	15,490 4	0,569 246 794	28,114 505	1,033 188 628	6,475 2	0,237 96	14,693 84	0,5399 9
6d	2D	22,466 9	0,825 643 047			10,737 0	0,394 58	22,189 59	0,8154 5
7s	2S	22,751 3	0,836 094 550	37,754 61	1,3874 6	1/2	0,558 54	27,707 75	1,0182 4
5f	2F	22,893 2	0,841 309 277			3/2	0,579 98	28,521 26	1,0481 4
7d	2D	27,493 5	1,010 367 123			3/2	0,807 37	-	-
8s	2S	27,912 3	1,025 757 734			5/2	0,815 19	-	-
5g	2G	27,973 9	1,028 021 491			11/2	0,836 09	37,754 61	1,3874 6
Caroço (1S_0)	Limite	36,757 6	1,350 816 396	-	-	5/2	0,840 85	-	-
						7/2	0,841 76	-	-
						3/2	1,009 96	-	-
						5/2	1,010 77	-	-
						1/2	1,025 76	-	-
						7/2	1,028 02	-	-
						9/2	1,028 02	-	-
						-	1,350 82	57,528 7	2,1141 4

2. Polarizabilidades dinâmicas multipolares (frequências de oscilação do campo real e complexa)

Se um campo multipolar de ordem 2^L for aplicado ao longo do eixo z de um sistema atômico monoelétrônico, o operador de interação com o campo é representado por,

$$M_L = \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} y_L^0(\Omega) r^L, \quad (66)$$

na qual $y_L^0(\Omega)$ são harmônicos esféricos e $\Omega = (\theta, \phi)$. A correção de primeira ordem para o estado fundamental do átomo de hidrogênio é nula ($\langle 1s | M_L | 1s \rangle = 0$) já que os orbitais s são esfericamente simétricos. Em correções de segunda ordem ($\langle \psi^{(1)} | M_L | 1s \rangle = 0$) na energia, pelo método variacionalmente estável, a matriz de transição é descrita pela Eq. (57).

Os elementos de matriz multipolares, representados pelo primeiro termo do lado direito da Eq. (57), são obtidos analiticamente. Com a função de onda do estado fundamental do átomo de hidrogênio e os estados intermediários representados em termos de orbitais de Slater, isto é,

$$|\lambda\rangle = \frac{y_{\ell m'}(\theta, \phi)}{r} \sum_{\mu=1}^M a_{\mu} \Phi_{\mu}(r), \quad (67)$$

com,

$$\Phi_{\mu}(r) = N_{\mu} r^{\ell'+\mu} e^{-\gamma r}, \quad (68)$$

e a constante de normalização N_{μ} igual à,

$$N_{\mu}^2 = \frac{(2\gamma)^{2\mu+2\ell'+3}}{(2\mu+2\ell'+2)!}, \quad (69)$$

os elementos de matriz multipolares são,

$$\langle i | M_L | \lambda \rangle = N_{\mu} D_{\mu} = (n+\ell)! \varepsilon^{\ell} I(\ell m L 0 \ell' m') \sum_{k=0}^{n-\ell-1} \sum_{\mu=1}^M a_{\mu} N_{\mu} g(n, \ell, k) \frac{(k+\mu+\beta)!}{(\gamma+\varepsilon)^{k+\mu+\beta+1}}, \quad (70)$$

Na Eq. (65), M é o tamanho da base, γ é um parâmetro real e arbitrário. Na prática γ é ajustado para fornecer convergência rápida e resultados precisos. Em (70),

$$\beta = \ell + L + \ell' + 1, \quad \varepsilon = 2Z/n \text{ e,}$$

$$g(n, \ell, k) = \frac{(-1)^k \varepsilon^k}{(n-\ell-1-k)!(2\ell+1+k)!k!}. \quad (71)$$

A integral angular na Eq. (70) é representada por,

$$I(\ell m L 0 \ell' m') = (-1)^m \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)} \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} \quad (72)$$

Do mesmo modo, os elementos de matriz que contém o hamiltoniano do sistema são,

$$\langle \lambda | E_i + \omega - \hat{H} | \lambda \rangle = a_\mu a_{\mu'} N_\mu N_{\mu'} (A_{\mu\mu'} + B_{\mu\mu'} + C_{\mu\mu'}), \quad (73)$$

na qual,

$$A_{\mu\mu'} = \left(E_i + \omega + \frac{\gamma}{2} \right) \frac{(\mu + \mu' + 2\ell)!}{(2\gamma)^{\mu + \mu' + 2\ell + 1}}, \quad (74)$$

$$B_{\mu\mu'} = [1 + \gamma(\mu + \ell)] \frac{(\mu + \mu' + 2\ell - 1)!}{(2\gamma)^{\mu + \mu' + 2\ell}}, \quad (75)$$

e,

$$C_{\mu\mu'} = \frac{(\mu + \ell)(\mu + \ell - 1) - \ell(\ell + 1)}{2} \frac{(\mu + \mu' + 2\ell - 2)!}{(2\gamma)^{\mu + \mu' + 2\ell - 1}}. \quad (76)$$

A polarizabilidade do sistema é obtida após a aplicação do princípio variacional linear na equação,

$$\langle \lambda | E_i + \omega - \hat{H} | \lambda \rangle = \sum_\mu a_\mu N_\mu (A_{\mu\mu'} + B_{\mu\mu'} + C_{\mu\mu'}) = N_{\mu'} D_{\mu'}, \quad (77)$$

e substituição dos coeficientes nos orbitais de Slater. A relação entre a polarizabilidade e a matriz de transição é,

$$\alpha_L(\omega) = -[T_{i \rightarrow i}^{(N=2)}(\omega) + T_{i \rightarrow i}^{(N=2)}(-\omega)] \quad (78)$$

Os coeficientes de dispersão definem o potencial de interação entre dois ou três sistemas atômicos, chamado de potencial de van der Waals (PATIL, TANG, 1997). Explicitamente, este potencial é uma série de potências inversas da distância interatômica, sendo que o termo de maior contribuição é de sexta ordem. Os coeficientes de dispersão para dois átomos de hidrogênio são (PATIL, TANG, 1997)

$$C_{2n} = (2n - 2)! \sum_{L=1}^{n-2} \frac{1}{2\pi(2L_1)!(2L_2)!} \int_0^\infty \alpha_{L_1}(i\omega) \alpha_{L_2}(i\omega) d\omega, \quad (79)$$

na qual L_i está associado aos átomos, $N_z = L_1 + L_2 + L_3$, e $\alpha_L(i\omega)$ são as polarizabilidades dinâmicas multipolares de frequência complexa. Para a interação entre três átomos, além dos coeficientes de dois corpos, existem os coeficientes de três corpos,

$$Z_{L_1, L_2, L_3} = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \alpha_{L_1}(i\omega) \alpha_{L_2}(i\omega) \alpha_{L_3}(i\omega) d\omega. \quad (80)$$

A polarizabilidade de dipolo do átomo de hidrogênio para frequências reais estão representadas na **Tabela IV.2**.

Tabela IV.2: Polarizabilidade de dipolo elétrico do átomo de hidrogênio, para frequências reais selecionadas. O tamanho da base utilizada foi de 100 STO's.

ω/E_h (a.u.)	$\alpha_1(\omega) / a_0^3$ (u.a.)	TANG, CHAN (1997)	FIGARI, MAGNASCO (2003)
0,00(+00)	4,500 000 000 000 000 000 000 000 000(+00)	4,5 (exact)	4,784 300 343(+00)
1,00(-01)	4,784 300 342 997 543 878 886 370 964 400(+00)	4,784 300 342(+00)	5,941 674 861(+00)
2,00(-01)	5,941 674 860 994 536 844 346 065 187 034(+00)	5,941 674 860(+00)	1,056 388 887(+01)
3,00(-01)	1,056 388 886 715 500 418 065 810 983 502(+01)	1,056 388 886(+01)	
3,60(-01)	4,092 302 283 532 768 331 344 690 828 105(+01)	4,092 302 283(+01)	
3,70(-01)	1,151 468 376 111 127 394 699 436 291 973(+02)	1,151 468 376(+02)	
3,80(-01)	-1,065 295 795 332 715 467 859 461 841 368(+02)	-1,065 295 795(+02)	
3,90(-01)	-3,215 251 467 325 941 405 107 831 594 748(+01)	-3,215 251 467(+01)	
4,00(-01)	-1,682 264 535 449 368 290 443 700 184 201(+01)	-1,682 264 535(+01)	
4,10(-01)	-9,691 867 337 715 159 495 485 081 574 908(+00)	-9,691 867 337(+00)	
4,20(-01)	-4,839 944 009 063 621 807 808 460 221 187(+00)	-4,839 944 009(+00)	
4,30(-01)	-2,971 257 640 123 292 630 759 458 126 752(-01)	-2,971 257 640(-01)	
4,40(-01)	1,627 259 373 972 931 674 591 953 377 475(+01)	1,627 259 373(+01)	
4,41(-01)	2,228 773 951 409 198 207 025 774 473 480(+01)	2,228 773 951(+01)	
4,42(-01)	-3,305 929 397 029 205 614 992 646 701 105(+01)	3,305 929 397(+01)	
4,43(-01)	5,846 589 434 878 751 173 439 469 175 807(+01)	5,846 589 434(+01)	
4,44(-01)	1,972 886 667 397 881 423 311 054 682 477(+02)	1,972 886 667(+02)	
4,45(-01)	-1,629 106 899 513 480 212 546 648 873 002(+02)	-1,629 106 899(+02)	
4,46(-01)	5,972 723 290 793 189 358 159 075 511 041(+01)	-5,972 723 290(+01)	
4,47(-01)	-3,712 763 757 157 969 386 069 775 174 396(+01)	-3,712 763 757(+01)	
4,48(-01)	-2,711 493 992 356 807 654 482 798 922 045(+01)	-2,711 493 992(+01)	
4,49(-01)	-2,139 577 167 337 679 119 256 142 744 743(+01)	-2,139 577 167(+01)	
4,50(-01)	1,764 693 509 509 922 593 624 002 913 792(+01)	-1,764 693 509(+01)	

O cálculo da polarizabilidade é direto. Para um valor fixo de γ , é definido um tamanho de base para obtenção da precisão desejada. A precisão dos cálculos é de cerca de 30 dígitos, mesmo para frequências de oscilação próximas às frequências de transição. A convergência da polarizabilidade para valores selecionados de ω em função do tamanho da base está representada na **Tabela IV.3**.

Há uma perda de precisão em frequências próximas às energias de transição, devido a uma indefinição nos elementos de matriz, que definem a matriz de transição (Eq. 49). No entanto, tal perda pode ser contrabalanceada pelo tamanho da base utilizada no cálculo. Geralmente, 100 STO's são suficientes para garantir uma precisão de pelo menos 30 dígitos no intervalo de frequências utilizado.

A determinação das energias de transição também é de interesse especial, já que se torna um meio alternativo, que necessita de apenas um estado em questão (fundamental) e os estados intermediários são expandidos em termos de orbitais de Slater.

Tabela IV.3: Convergência da polarizabilidade de dipolo do átomo de hidrogênio em função do tamanho da base da função de onda perturbada de primeira ordem.

ω / E_h (u.a.)	M^*	$\alpha_1(\omega) / a_0^3$ (u.a.)	Outros Cálculos**
0,00	1	4,000 000 000 000 000 000 000 000 000 000(+00)	
	2	4,500 000 000 000 000 000 000 000 000 000(+00)	4,5(+00) (exact) ^a
0,10	5	4,784 300 342 722 324 171 375 431 626 688(+00)	
	10	4,784 300 342 997 543 878 886 124 116 451(+00)	
	15	4,784 300 342 997 543 878 886 370 964 401(+00)	4,784 300 342(+00) ^a
	20	4,784 300 342 997 543 878 886 370 964 401(+00)	4,784 300 343(+00) ^b
0,20	10	5,941 674 860 994 533 869 360 260 237 262(+00)	
	15	5,941 674 860 994 536 844 346 057 234 793(+00)	
	20	5,941 674 860 994 536 844 346 065 187 034(+00)	5,941 674 860(+00) ^a
	25	5,941 674 860 994 536 844 346 065 187 034(+00)	5,941 674 861(+00) ^b
0,30	20	1,056 388 886 715 500 418 065 714 145 587(+01)	
	30	1,056 388 886 715 500 418 065 810 983 502(+01)	
	40	1,056 388 886 715 500 418 065 810 983 502(+01)	1,056 388 886(+01) ^a
	60	1,056 388 886 715 500 418 065 810 983 502(+01)	1,056 388 886 7 (+01) ^b
0,40	20	-1,682 264 535 461 978 136 858 198 683 099(+01)	
	40	-1,682 264 535 449 368 290 443 700 189 001(+01)	
	60	-1,682 264 535 449 368 290 443 700 184 201(+01)	
	80	-1,682 264 535 449 368 290 443 700 184 201(+01)	-1,682 264 535(+01) ^a
0,45	40	-1,764 693 509 509 963 564 584 740 163 537(+01)	
	60	-1,764 693 509 509 922 593 624 005 195 155(+01)	
	80	-1,764 693 509 509 922 593 624 002 913 792(+01)	
	100	-1,764 693 509 509 922 593 624 002 913 792(+01)	-1,764 693 509(+01) ^a

*Número de orbitais de Slater. **Calculo anterior mais preciso. ^aFIGARI, MAGNASCO (2003). ^bTANG, (1986).

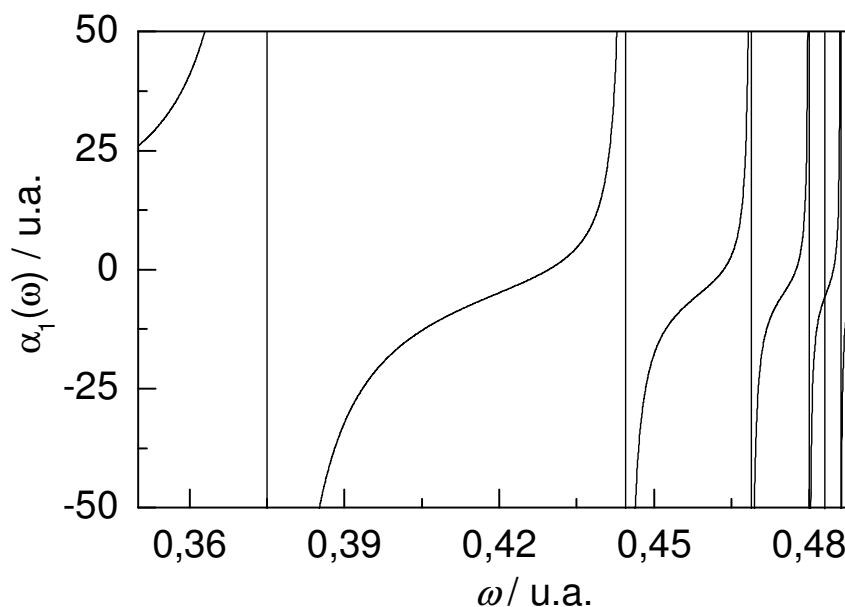


Figura IV.3: Polarizabilidade dinâmica de dipolo do átomo de hidrogênio. As linhas verticais representam as energias de transição para transições de dipolo elétrico.

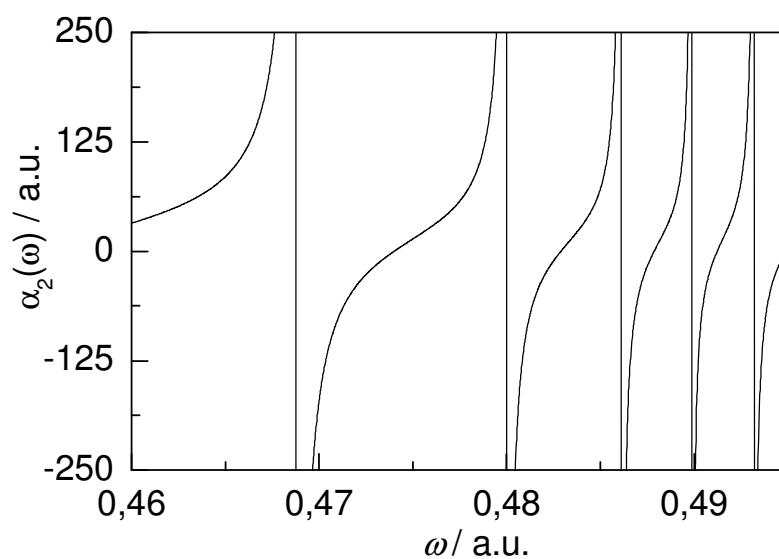


Figura IV.4: Polarizabilidade dinâmica de quadrupolo do átomo de hidrogênio. As linhas verticais representam as energias de transição para transições de quadrupolo elétrico.

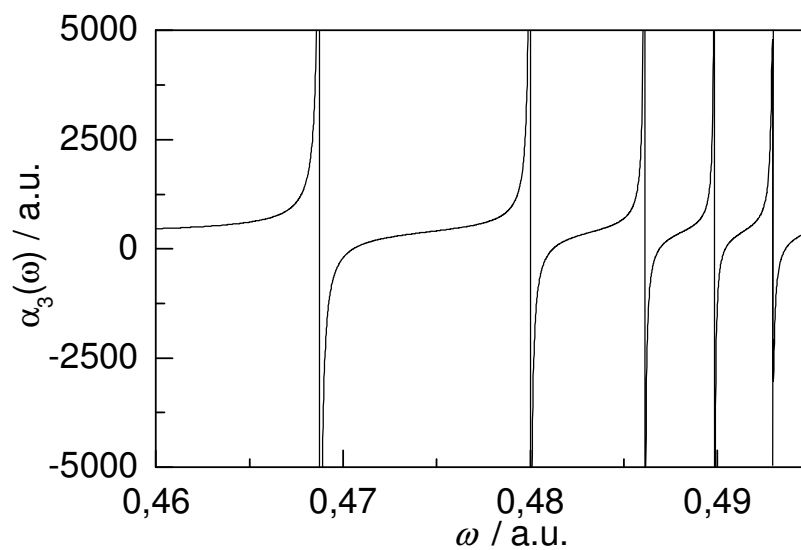


Figura IV.5: Polarizabilidade dinâmica de octupolo do átomo de hidrogênio. As linhas verticais representam as energias de transição para transições de octupolo elétrico.

As polarizabilidades dinâmicas $\alpha_1(\omega)$, $\alpha_2(\omega)$, e $\alpha_3(\omega)$ estão representadas nas **Figura IV.3** a **Figura IV.5**. As linhas verticais nas figuras representam a frequência de oscilação do campo em que ocorre a transição multipolar no átomo de hidrogênio.

Para frequências complexas são necessárias bases maiores para representar a função de onda perturbada de primeira ordem a fim de obter valores de polarizabilidade com a mesma precisão que as obtidas com frequências reais. Na **Tabela IV.4** está a polarizabilidade de dipolo com valores selecionados de frequências complexas. Os algarismos sublinhados representam a incerteza na determinação da polarizabilidade.

Tabela IV.4: Polarizabilidade de dipolo elétrico do átomo de hidrogênio para frequências complexas selecionadas. O tamanho da base utilizada foi de 100 STO's. * $\omega = ui$.

u/E_h (u.a.)	$\alpha_1(\omega)/a_0^3$ (u.a.)	Figari e Magnasco (2003)
0,000(+00)	4,500 000 000 000 000 000 000 000 000 000(+00)	4,500 000 0(+00)
1,000(-01)	4,250 298 264 792 239 372 519 409 065 945(+00)	
2,000(-01)	3,653 832 590 032 246 022 371 399 368 849(+00)	
3,000(-01)	2,978 325 539 101 585 901 105 635 533 968(+00)	2,978 325 6(+00)
4,000(-01)	2,381 754 586 944 033 351 040 109 840 350(+00)	
5,000(-01)	1,905 388 437 076 072 909 047 335 063 273(+00)	
7,500(-01)	1,143 219 730 398 506 840 610 715 752 413(+00)	
1,000(+00)	7,424 407 529 520 828 471 240 471 598 674(-01)	
2,000(+00)	2,244 736 089 183 356 011 586 133 940 661(-01)	2,244 736 8(-01)
4,000(+00)	6,029 316 080 441 470 874 792 104 <u>235 249</u> (-02)	6,027 286 4(-02)
6,000(+00)	2,727 334 398 730 341 400 <u>931 691 725 469</u> (-02)	2,724 245 2 (-02)
8,000(+00)	1,545 065 239 900 175 307 781 909 299 495(-02)	1,542 215 2 (-02)
1,000(+01)	9,924 092 240 703 <u>770 754 261 316 914 321</u> (-03)	9,900 5018 (-03)
1,200(+01)	6,906 132 628 892 <u>120 431 192 050 304 786</u> (-03)	6,887 0325 (-03)
1,400(+01)	5,080 609 642 849 <u>855 869 684 316 497 115</u> (-03)	5,065 1008 (-03)
1,600(+01)	3,893 317 990 248 <u>025 077 294 906 830 011</u> (-03)	3,880 5921 (-03)
1,800(+01)	3,078 148 897 210 <u>860 024 049 740 027 148</u> (-03)	3,067 5759 (-03)
2,000(+01)	2,494 460 769 512 <u>289 880 328 510 583 074</u> (-03)	2,485 5675 (-03)
3,000(+01)	1,109 936 873 <u>356 274 222 230 808 102 217</u> (-03)	
4,000(+01)	6,246 122 101 <u>092 416 609 856 280 335 856</u> (-04)	
5,000(+01)	3,998 363 952 <u>140 786 827 493 842 502 822</u> (-04)	
1,000(+02)	9,998 898 <u>138 846 813 375 298 597 011 055</u> (-05)	
2,500(+02)	1,599 969 <u>798 108 695 717 123 257 043 005</u> (-05)	
5,000(+02)	3,999 980 <u>442 186 498 537 989 728 595 361</u> (-06)	

A representação gráfica das polarizabilidades dinâmicas multipolares de frequência complexa está na **Figura IV.6**. Usando computação simbólica foi possível determinar expressões analíticas para as polarizabilidades dinâmicas de frequência complexa, o que torna os cálculos ainda mais rápidos e precisos. Com as polarizabilidades é possível obter os coeficientes de dispersão de 2 e 3 corpos, que estão nas

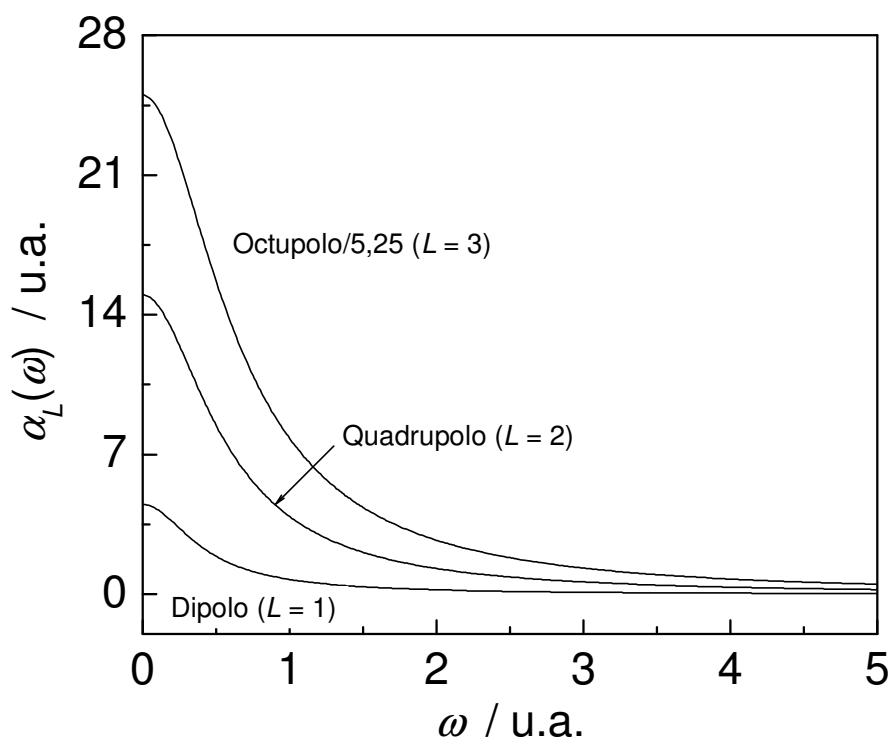


Figura IV.6: Polarizabilidades multipolares dinâmicas de frequências complexas do átomo de hidrogênio. A polarizabilidade de octupolo foi dividida por 5,25.

Na **Tabela IV.5** está a convergência dos coeficientes de dispersão de dois corpos em função do tamanho da base (STO) utilizada para representar a função de onda perturbada de primeira ordem associada ao estado intermediário. Os valores obtidos para os coeficientes até C_{40} estão na **Tabela IV.6**.

A mesma análise é feita para os coeficientes de dispersão de três corpos. A convergência com o tamanho da base está na **Tabela IV.7** e a comparação com cálculos mais precisos anteriores está na **Tabela IV.8**. Os coeficientes de três corpos foram calculados com o valor máximo de $L_i = 5$.

Tabela IV.5: Convergência em função do tamanho da base (M) da função de onda perturbada de primeira ordem de alguns coeficientes de dispersão de dois corpos do átomo de hidrogênio.

Coeficiente	M^*	Valor
C_6	1	6,482 142 857 142 857 142 857 142 857 142 68(+00)
	5	6,499 026 596 235 597 391 733 493 196 887 86(+00)
	10	6,499 026 705 386 888 526 791 392 493 368 13(+00)
	15	6,499 026 705 405 762 292 822 636 444 529 63(+00)
	20	6,499 026 705 405 837 993 328 312 747 630 90(+00)
	25	6,499 026 705 405 839 260 993 207 053 670 77(+00)
	29	6,499 026 705 405 839 304 858 528 915 000 14(+00)
C_{18}	1	3,229 205 929 695 528 826 105 676 980 514 09(+10)
	5	3,234 218 640 285 225 259 668 625 539 522 89(+10)
	10	3,234 218 715 848 367 819 594 621 902 653 70(+10)
	15	3,234 218 715 849 377 633 221 850 923 350 22(+10)
	20	3,234 218 715 849 377 825 795 567 361 332 78(+10)
	25	3,234 218 715 849 377 826 066 391 091 297 47(+10)
	27	3,234 218 715 849 377 826 068 349 847 697 94(+10)
C_{40}	1	1,679 493 010 395 217 257 268 278 670 286 87(+36)
	5	1,680 697 894 955 493 412 142 513 814 025 98(+36)
	10	1,680 697 910 378 362 070 115 081 722 165 26(+36)
	15	1,680 697 910 378 430 221 708 984 928 548 24(+36)
	20	1,680 697 910 378 430 222 688 435 589 177 21(+36)
	23	1,680 697 910 378 430 222 688 485 324 232 98(+36)

Tabela IV.6: Coeficientes de dispersão de dois corpos do átomo de hidrogênio. Os resultados foram comparados com os valores mais precisos de cálculos anteriores.

Coeficiente	Valor	Outros cálculos
C ₆	6,499 026 705 405 839 304 858 5(+00)	6,499 026 705 405 9(+00) ^a
		6,499 026 705 405 8(+00) ^b
C ₈	1,243 990 835 836 223 436 095 9(+02)	6,499 026 705 405 8405(+00) ^c
		1,243 990 835 836 2(+02) ^a
		1,243 990 835 836 2(+02) ^b
C ₁₀	3,285 828 414 967 421 697 803 2(+03)	1,243 990 835 836 223 5(+02) ^c
		3,285 828 414 967 4(+03) ^a
		3,285 828 414 967 4(+03) ^b
C ₁₂	1,214 860 208 968 610 991 158 8(+05)	3,285 828 414 967 421 7(+03) ^c
		1,214 860 208 968 6(+05) ^a
		1,214 860 208 968 6(+05) ^b
C ₁₄	6,060 772 689 192 124 908 987 1(+06)	1,214 860 208 968 611 0(+05) ^c
		6,060 772 689 191 7(+06) ^a
		6,060 772 689 192 1(+06) ^b
C ₁₆	3,937 506 393 999 179 696 399 3(+08)	6,060 772 689 192 124 9(+06) ^c
		3,937 506 393 998 5(+08) ^a
		3,937 506 393 999 2(+08) ^b
C ₁₈	3,234 218 715 849 377 826 068 3(+10)	3,937 506 393 999 179 7(+08) ^c
		3,234 218 715 849 377 8(+10) ^c
		3,278 573 440 416 621 670 609 6(+12) ^c
C ₂₀	3,278 573 440 416 621 670 609 6(+12)	3,278 573 440 416 621 7(+12) ^c
		4,021 082 847 685 359 832 651 6(+14) ^c
		4,021 082 847 685 359 8(+14) ^c
C ₂₂	4,021 082 847 685 359 832 651 6(+14)	5,868 996 334 559 957 342 896 1(+16) ^c
		5,868 996 334 559 957 3(+16) ^c
		1,005 294 993 336 294 160 242 0(+19) ^c
C ₂₄	5,868 996 334 559 957 342 896 1(+16)	1,005 294 993 336 294 2(+19) ^c
		1,005 294 993 336 294 2(+19) ^c
		1,996 944 940 887 575 822 677 4(+21) ^c
C ₂₆	1,005 294 993 336 294 160 242 0(+19)	1,996 944 940 887 575 8(+21) ^c
		1,996 994 940 887 575 8(+21) ^c
		4,553 288 866 634 735 129 437 4(+23) ^c
C ₂₈	1,996 944 940 887 575 822 677 4(+21)	4,553 288 866 634 735 1(+23) ^c
		4,553 288 866 634 735 1(+23) ^c
		1,181 107 088 344 316 248 277 7(+26) ^c
C ₃₀	4,553 288 866 634 735 129 437 4(+23)	1,181 107 088 344 316 248 277 7(+26) ^c
		1,181 107 088 344 316 248 277 7(+26) ^c
		3,458 184 040 146 051 464 675 3(+28) ^c
C ₃₂	1,181 107 088 344 316 248 277 7(+26)	3,458 184 040 146 051 464 675 3(+28) ^c
		3,458 184 040 146 051 464 675 3(+28) ^c
		1,134 965 083 356 195 352 381 0(+31) ^c
C ₃₄	3,458 184 040 146 051 464 675 3(+28)	1,134 965 083 356 195 352 381 0(+31) ^c
		1,134 965 083 356 195 352 381 0(+31) ^c
		4,149 550 460 735 782 445 306 3(+33) ^c
C ₃₆	1,134 965 083 356 195 352 381 0(+31)	4,149 550 460 735 782 445 306 3(+33) ^c
		4,149 550 460 735 782 445 306 3(+33) ^c
		1,680 697 910 378 430 222 688 5(+36) ^c
C ₃₈	4,149 550 460 735 782 445 306 3(+33)	1,680 697 910 378 430 222 688 5(+36) ^c
		1,680 697 910 378 430 222 688 5(+36) ^c
C ₄₀	1,680 697 910 378 430 222 688 5(+36)	

^aMITROY, BROMLEY (2005). ^bYAN, DALGARNO (1999). ^cTHAKKAR (1988)

Tabela IV.7: Convergência de coeficientes de dispersão de três corpos em função do tamanho da base do estado intermediário.

L_1, L_2, L_3	M^*	$Z(L_1, L_2, L_3)$
1, 1, 1	1	7,196 747 448 979 591 836 734 693 877 550 86(+00)
	2	7,214 361 104 176 351 417 273 577 704 699 81(+00)
	3	7,214 185 759 003 997 580 507 571 289 241 49(+00)
	4	7,214 156 808 713 584 871 247 176 550 168 22(+00)
	5	7,214 154 956 481 653 439 835 068 601 767 82(+00)
	10	7,214 154 836 880 446 809 147 522 621 355 98(+00)
	15	7,214 154 836 878 660 940 502 216 901 931 87(+00)
	20	7,214 154 836 878 659 454 549 397 009 196 32(+00)
	25	7,214 154 836 878 659 446 181 178 560 394 59(+00)
2, 2, 3	1	3,274 300 359 061 093 980 124 416 546 639 01(+03)
	2	3,282 123 137 201 174 508 903 786 098 210 67(+03)
	3	3,282 130 617 476 201 472 553 383 669 934 08(+03)
	4	3,282 118 478 278 485 810 019 673 342 248 39(+03)
	5	3,282 117 307 859 825 447 312 909 356 109 55(+03)
	10	3,282 117 205 607 264 693 252 647 281 013 46(+03)
	15	3,282 117 205 606 176 843 459 314 236 766 08(+03)
	20	3,282 117 205 606 176 559 864 050 631 498 87(+03)
	25	3,282 117 205 606 176 559 220 303 752 572 47(+03)
5, 5, 5	1	2,273 926 101 731 219 067 126 128 248 363 39(+13)
	2	2,276 878 586 552 011 942 468 968 019 171 58(+13)
	3	2,276 895 585 121 866 561 236 715 914 025 59(+13)
	4	2,276 893 048 760 435 761 904 139 929 379 43(+13)
	5	2,276 892 790 102 947 842 740 279 676 546 45(+13)
	10	2,276 892 768 106 067 387 364 583 821 558 08(+13)
	15	2,276 892 768 105 969 688 124 541 677 002 71(+13)
	20	2,276 892 768 105 969 684 186 718 285 288 31(+13)
	25	2,276 892 768 105 969 684 185 296 207 956 54(+13)

Tabela IV.8: Coeficientes de dispersão de três corpos do átomo de hidrogênio $Z(L_1, L_2, L_3)$ com $L_i^{max} = 5$. Os resultados foram comparados com os cálculos anteriores mais precisos. Os algarismos sublinhados representam a incerteza na obtenção dos coeficientes.

L_1	L_2	L_3	M^*	Valor	Thakkar (1988)
1	1	1	29	7,214 154 836 878 659 446 047 <u>467</u> (+00)	7,214 154 836 878 659 4(+00)
1	1	2	29	2,623 572 212 844 463 429 579 <u>791</u> (+01)	2,623 572 212 844 463 4(+01)
1	1	3	29	2,373 443 263 079 563 275 <u>305 699</u> (+02)	2,373 443 263 079 563 2(+02)
1	1	4	28	3,914 797 915 212 531 233 <u>548 933</u> (+03)	3,914 797 915 212 531 2(+03)
1	1	5	28	1,016 264 085 751 231 556 148 <u>924</u> (+05)	1,016 264 085 751 231 5(+05)
1	2	2	28	9,645 706 352 308 603 614 <u>855 212</u> (+01)	9,645 706 352 308 603 6(+01)
1	2	3	28	8,766 748 094 499 075 941 379 <u>924</u> (+02)	8,766 748 094 499 075 9(+02)
1	2	4	28	1,449 816 353 248 769 904 763 <u>894</u> (+04)	1,449 816 353 248 769 9(+04)
1	2	5	28	3,770 097 793 839 280 994 467 <u>713</u> (+05)	3,770 097 793 839 281 0(+05)
1	3	3	28	7,983 980 420 693 903 024 519 <u>091</u> (+03)	7,983 980 420 693 903 0(+03)
1	3	4	28	1,321 888 252 429 620 460 131 <u>643</u> (+05)	1,321 888 252 429 620 5(+05)
1	3	5	27	3,440 020 106 065 453 322 305 <u>824</u> (+06)	3,440 020 106 065 453 3(+06)
1	4	4	28	2,190 066 438 824 243 019 707 <u>387</u> (+06)	2,190 066 438 824 243 0(+06)
1	4	5	27	5,701 791 079 045 648 161 995 <u>757</u> (+07)	5,701 791 079 045 648 2(+07)
1	5	5	27	1,484 869 244 935 850 133 777 <u>224</u> (+09)	1,484 869 244 935 850 1(+09)
2	2	2	28	3,591 579 298 442 920 157 <u>863 509</u> (+02)	3,591 579 298 442 920 2(+02)
2	2	3	28	3,282 117 205 606 176 559 215 <u>450</u> (+03)	3,282 117 205 606 176 6(+03)
2	2	4	28	5,444 675 443 581 831 412 035 <u>684</u> (+04)	5,444 675 443 581 831 4(+04)
2	2	5	27	1,418 681 464 756 161 954 778 <u>082</u> (+06)	1,418 681 464 756 162 0(+06)
2	3	3	27	3,006 448 973 144 702 567 288 <u>142</u> (+04)	3,006 448 973 144 702 6(+04)
2	3	4	28	4,994 156 252 686 642 743 642 <u>763</u> (+05)	4,994 156 252 686 642 7(+05)
2	3	5	27	1,302 448 320 872 365 967 522 <u>312</u> (+07)	1,302 448 320 872 365 9(+07)
2	4	4	27	8,302 513 672 007 483 906 594 <u>415</u> (+06)	8,302 513 672 007 483 9(+06)
2	4	5	27	2,166 356 287 661 398 259 771 <u>009</u> (+08)	2,166 356 287 661 398 3(+08)
2	5	5	27	5,654 517 127 290 032 691 876 <u>611</u> (+09)	5,654 517 127 290 032 7(+09)
3	3	3	28	2,760 922 957 772 705 614 622 <u>802</u> (+05)	2,760 922 957 772 705 6(+05)
3	3	4	27	4,592 966 812 146 163 573 521 <u>097</u> (+06)	4,592 966 812 146 163 6(+06)
3	3	5	27	1,198 957 248 225 472 655 308 <u>162</u> (+08)	1,198 957 248 225 472 7(+08)
3	4	4	27	7,647 067 550 033 841 578 741 <u>562</u> (+07)	7,647 067 550 033 841 6(+07)
3	4	5	27	1,997 296 911 169 497 589 183 <u>799</u> (+09)	1,997 296 911 169 497 6(+09)
3	5	5	26	5,218 501 618 198 915 493 769 <u>314</u> (+10)	5,218 501 618 198 915 5(+10)
4	4	4	27	1,274 303 087 606 323 576 162 <u>471</u> (+09)	1,274 303 087 606 323 6(+09)
4	4	5	26	3,330 172 209 781 951 888 167 <u>839</u> (+10)	3,330 172 209 781 951 9(+10)
4	5	5	26	8,706 067 248 106 873 282 478 <u>433</u> (+11)	
5	5	5	26	2,276 892 768 105 969 684 185 <u>294</u> (+13)	

A convergência em todos os casos é grande e não são necessárias bases grandes para representar os estados intermediários, sendo que 30 orbitais de Slater em média são utilizados para obter coeficientes de dispersão com 30 dígitos de precisão (C_{40} para o de dois corpos e $Z(5,5,5)$ para o de três corpos) (CEBIM, MASILI, DE GROOTE, 2008).

Se o método variacionalmente estável for aplicado a sistemas mais pesados, os elementos de matriz multipolares e do hamiltoniano do sistema [Eqs. (69,70)] não podem ser obtidos analiticamente, já que, em se tratando de potenciais modelo, a parte radial da Eq. de Schrödinger será propagada numericamente. Em sistemas como o Ce^{3+} , Pr^{4+} e Pr^{3+} , o potencial modelo deve levar em conta os efeitos relativísticos, tais como o acoplamento spin-orbital (LS). Para testar a eficácia do método, foi utilizado o cátion Ba^+ , que deve ter semelhança na magnitude das interações entre o elétron de valência e o caroço, descrito pelo potencial modelo.

Os coeficientes do potencial do Ba^+ estão na **Tabela IV.9** (CEBIM, DE GROOTE, 2004; FÉRET, PASCALE, 1998). O valor da polarizabilidade de dipolo do caroço é $\alpha_c = 10,61$ (JOHNSON *et al.*, 1983) e o raio do caroço $r_c = 1,924$ (SIENKIEWICZ, BAYLIS, 1987).

Tabela IV.9: Parâmetros do potencial modelo semi-empírico do cátion Ba^+ (u.a.). O termo "av" refere-se à aproximação com "spin-médio" (sem acoplamento LS). A polarizabilidade de caroço de dipolo é $\alpha_c = 10,61$ e o raio do caroço $r_c = 1,924$.

ℓ	j	a	b	c	β
0	av	13,164 317 7	-5,187 746 7	0,400 380 7	0,324
1	av	9,243 230 25	-2,922 511 2	0,453 506 9	0,324
	1/2	7,495 476 03	-1,644 453 2	0,166 463 8	0,324
	3/2	10,512 765 9	-3,876 686 5	0,658 530 7	0,324
2	av	0,807 960 19	-1,518 654 0	0,100 639 9	0,375
	3/2	0,818 338 47	-1,623 223 8	0,143 068 2	0,375
	5/2	0,790 928 96	-1,438 755 9	0,070 179 7	0,375
≥ 3	av	-54	52,584 549	-49,864 273	2,492
	$j-1/2$	-54	52,449 280	-50,198 307	2,499
	$j+1/2$	-54	52,656 031	-49,520 733	2,486

Assim, os elementos de matriz que compõe a matriz de transição são,

$$T_{i \rightarrow i}^{(2)}(\omega) = 2\langle i | M_L | \lambda \rangle - \langle \lambda | E_i + \omega - \hat{H} | \lambda \rangle. \quad (81)$$

Os elementos de matriz multipolares são,

$$\langle i | M_L | \lambda \rangle = \langle y_m^\ell | y_0^L | y_{m'}^{\ell'} \rangle \sum_{\mu=0}^M a_\mu \int_0^{+\infty} F_{n\ell}(r) \hat{d}(r) \phi_\mu(r) r dr. \quad (82)$$

A integral angular está representada em (75), e o operador $\hat{d}(r)$ possui uma correção de polarização, por se tratar de uma aproximação de potenciais efetivos. Explicitamente $\hat{d}(r)$ é,

$$\hat{d}(r) = r^L \left\{ 1 - \frac{\alpha_{c,L}}{r^{2L+1}} [f(r)]^{L/2+1} \right\}. \quad (83)$$

Em relação ao átomo de hidrogênio o operador $\hat{d}(r)$ é simplesmente r^L . Como o hamiltoniano do sistema foi corrido por interações de polarização, todos os operadores devem ser corrigidos (FÉRET, PASCALE, 1998).

A convergência da polarizabilidade de dipolo do cátion Ba^+ em função do tamanho da base utilizada (M) está na **Tabela IV.10**. O valor da polarizabilidade é atingido rápido, e mesmo para valores elevados da frequência de oscilação do campo multipolar, há convergência com aproximadamente 30 orbitais de Slater na base.

Tabela IV.10: Convergência da polarizabilidade dinâmica de dipolo do cátion Ba^+ para frequências de oscilação reais do campo dipolar.

M (STO's)*	Static	0,100	0,200	0,300	0,320	0,340
2	36,656 78	45,485 77	167,163	-47,414 7	-35,862 2	-31,787 6
5	116,302 2	-2612,39	-36,429 8	-13,726 8	-11,868 4	-11,079 5
10	116,811 0	-2145,98	-36,058 7	-13,583 1	-11,646 7	-10,811 3
20	116,819 8	-2140,00	-36,053 9	-13,447 5	-11,690 7	-10,725 8
30	116,819 9	-2139,92	-36,053 8	-13,443 9	-11,592 9	-10,978 9
40	116,819 9	-2139,89	-36,053 8	-13,443 9	-11,585 9	-10,906 7
50	116,819 9	-2139,89	-36,053 8	-13,443 8	-11,585 8	-10,898 9
60	116,819 9	-2139,89	-36,053 8	-13,443 8	-11,585 8	-10,898 7
70	116,819 9	-2139,89	-36,053 8	-13,443 8	-11,585 8	-10,898 7
80	116,819 9	-2139,89	-36,053 8	-13,443 8	-11,585 8	-10,898 7

O número de dígitos obtidos é menor, mas deve ser levado em conta que a obtenção dos elementos de matriz da matriz de transição T não são analíticos. É possível aumentar a precisão do cálculo, mas em relação a outros trabalhos já realizados, os valores obtidos são satisfatórios.

Como a polarizabilidade é uma propriedade aditiva do sistema e a aproximação em questão só leva em conta a dinâmica eletrônica do elétron de valência, para fins de comparação com cálculos MBPT e outros, deve ser levada em conta a relação $\alpha_L^v + \alpha_L^{c^v} + \alpha_L^c$ para a polarizabilidade total do sistema (CEBIM, DE GROOTE, 2005). A

comparação das polarizabilidades estáticas multipolares com outros cálculos e valores experimentais estão na **Tabela IV.11**.

Tabela IV.11: Polarizabilidades estáticas multipolares (até hexadecapolo) do cátion Ba⁺. Os valores entre parêntese são $\alpha_L^v + \alpha_L^c$ com $\alpha_1^c = 10.61$ e $\alpha_2^c = 45.96$ (JOHNSON *et al.*, 1983).

Autores	α_1	α_2	α_3	α_4
Neste trabalho	116,82 (127,43)	4073,9 (4119,9)	-	-
	145,41	4438,6	31537	1087707
Snow et al (2005)	124,36 ±17,0	1842 ± 533	-	-
	124,30 ±15,0	2462 ± 361	-	-
Gallagher et al (1982)	125,5 ±10,0	2050 ± 100	-	-
Porsev and Derevianko (2001)	124	4240	-	-
Camus and Cohen (1995)	135	4301	-	-
Curtis et al. (1983)	117,1	2245,1 ^g	-	-
	118,7	2370,0 ^h	-	-
	144,1	3102,7 ⁱ	-	-
Zimmerman et al. (1979)	122,6	2589	-	-
Patil and Tang (1997)	124,7	4821 ^k	26510 ^k	898400 ^k
Patil and Tang (1998)	109,6	4560 ^l	25100 ^l	865000 ^l

Os cálculos de α_3 e α_4 não levaram em conta a correção de polarização no operador multipolar, pois não há polarizabilidades multipolares de carrego dessa ordem. Dessa forma, os valores obtidos geralmente são superiores a outros cálculos.

As propriedades espectroscópicas dos centros luminescentes estão associadas a elementos de matriz multipolares. Certos elementos de matriz associados à transferência de energia entre dois centros luminescentes possuem dependência com o operador de spin total do sistema. Na maioria das vezes estes elementos se restringem ao produto interno entre as funções de onda dos estados inicial e final envolvidos no fenômeno dinâmico e o operador que representa a energia de interação entre o campo multipolar e o sistema atômico.

Em sistema onde a interação spin-orbital é pequena ou desprezível, os elementos de matriz multipolar são obtidos em bases representadas pelo conjunto de números quânticos $\{nlm_l\}$, considerando apenas um elétron opticamente ativo. Com a introdução do acoplamento spin-orbital, caso dos cátions Ce^{3+} e Pr^{3+} , as funções de onda são obtidas em função do conjunto de números quânticos $\{nljm_j, 1/2m_s\}$. Neste caso, as expressões se modificam e a parte angular dos elementos de matriz é obtida

com álgebra tensorial semelhante ao caso dos coeficientes de acoplamento de sistemas de dois elétrons utilizando-se o formalismo hiperesférico.

O elemento de matriz multipolar de um sistema de um elétron na base acoplada (LS) é $\langle i|M(L|r,\Omega)|f\rangle$, na qual i e f representam os estados inicial e final do sistema atômico e M o operador multipolar. Os estados i e f podem ser representados como o produto de uma função radial e um harmônico esférico generalizado, ou seja, $R(n\ell j|r)y(jm_j\ell s|\Omega)$, com $s = 1/2$. O operador multipolar pode ser representado de maneira geral por,

$$M(LM|r,\Omega) = B(LM)\tilde{y}(LM|\Omega)r^L g(L|r), \quad (84)$$

na qual $B(LM)$ representa algum parâmetro independente do estado do elétron opticamente ativo, \tilde{y} é um harmônico esférico ou uma combinação linear deles e $g(Lr)$ uma função radial associada ao parâmetro B . O termo \tilde{y} contém uma constante que é o inverso da constante de normalização do harmônico esférico. Muitas vezes esta constante aparece explicitamente na expressão do elemento de matriz multipolar, tornando a notação tensorial. Este tipo de notação é muito comum em trabalhos envolvendo luminescência de terras-raras. A expressão explícita para os elementos de matriz multipolar na base acoplada é,

$$\begin{aligned} \langle i|M(L|r,\Omega)|f\rangle &= \sum_{m_j,m'_j} \int R^*(n\ell j|r)y^*(jm_jsm_s)B(LM)\tilde{y}(LM|\Omega) \\ &\times r^L g(L|r)R(n'\ell'j'|r)y(j'm'_j sm'_s)d\tau \end{aligned} \quad (85)$$

Considerando-se um campo multipolar ao longo do eixo z e separando-se as integrais radiais angulares e de spin,

$$\begin{aligned} \langle i|M(z)|f\rangle &= \tilde{B}(LM) \sum_{m_j,m'_j} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} y^*(jm_jsm_s|\Omega,\xi)y(L0|\Omega)y(j'm'_j sm'_s|\Omega,\xi)\sin\theta d\theta d\xi \\ &\times \int_0^{+\infty} R^*(n\ell j|r)r^L g(L|r)R(n'\ell'j'|r)r^2 dr, \end{aligned} \quad (86)$$

na qual ξ representa as variáveis de spin. O inverso da constante de normalização do harmônico esférico, $[(2L+1)/4\pi]^{-1/2}$, foi adicionada à constante B . As funções acopladas, os harmônicos esféricos generalizados podem ser escritos na base não-acoplada usando os coeficientes de Clebsch-Gordan. Assim têm-se,

$$y(jm_jsm_s|\Omega,\xi) = \sum_{m_\ell,m_s} \langle \ell m_\ell sm_s | jm_j \rangle y(\ell m_\ell |\Omega)y(sm_s |\xi). \quad (87)$$

Se a integral angular for representada por $M(n\ell j n' \ell' j' L | r)$ e os harmônicos esféricos representados na base não-acoplada, os elementos de matriz multipolares tornam-se,

$$\begin{aligned} \langle i | M(z) | f \rangle &= \tilde{B}(LM) \sum_{m_j, m'_j} \sum_{m_\ell, m'_\ell} \sum_{m_s, m'_s} \langle \ell m_\ell m_s | j m_j \rangle^* \langle \ell' m'_\ell m'_s | j' m'_j \rangle \\ &\times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi y^* (\ell m_\ell | \Omega) y(L 0 | \Omega) y(\ell' m'_\ell | \Omega) \sin \theta d\theta d\phi \delta(m_s, m'_s) M(n\ell j n' \ell' j' L | r), \end{aligned} \quad (88)$$

na qual δ é o delta de Kronecker. A integral sobre os harmônicos esféricos pode ser representada pelos símbolos $3j$, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle i | M(z) | f \rangle &= (-1)^{m_\ell} \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)} B(LM) \sum_{m_j, m'_j} \sum_{m_\ell, m'_\ell} \sum_{m_s, m'_s} \langle \ell m_\ell m_s | j m_j \rangle^* \langle \ell' m'_\ell m'_s | j' m'_j \rangle \\ &\times \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ -m_\ell & 0 & m'_\ell \end{pmatrix} \delta(m_s, m'_s) M(n\ell j n' \ell' j' L | r). \end{aligned} \quad (89)$$

Os coeficientes de Clebsch-Gordan também podem ser representados pelos símbolos $3j$. Neste caso todos são números reais. Assim, vale a relação

$$\langle \ell m_\ell m_s | j m_j \rangle^* = \langle \ell m_\ell m_s | j m_j \rangle \quad (\text{MESSIAH, 1970}).$$

Os coeficientes de Clebsch-Gordan podem ser transformados em símbolos $3j$ através da relação,

$$\begin{pmatrix} \ell & s & j \\ m_\ell & m_s & -m_j \end{pmatrix} \equiv \frac{(-1)^{\ell-m_\ell}}{\sqrt{(2j+1)}} \langle \ell m_\ell m_s | j m_j \rangle. \quad (90)$$

À constante B podem ser adicionadas as raízes das multiplicidades dos momentos angulares j, j', ℓ e ℓ' , resultando em $B(LM j j' \ell \ell')$ assim,

$$\begin{aligned} \langle i | M(z) | f \rangle &= FB(LM j j' \ell \ell') \sum_{m_j, m'_j} \sum_{m_\ell, m'_\ell} \sum_{m_s, m'_s} \begin{pmatrix} \ell & s & j \\ m_\ell & m_s & -m_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & s & j' \\ m'_\ell & m'_s & -m'_j \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ -m_\ell & 0 & m'_\ell \end{pmatrix} \delta(m_s, m'_s) M(n\ell j n' \ell' j' L | r). \end{aligned} \quad (91)$$

As demais constantes foram representadas pelo fator $F = (-1)^{s+m_\ell-\ell-\ell'-m_j-m'_j}$.

Finalmente, os dois primeiros $3j$ podem combinar-se com o último $3j$ resultando em um símbolo $6j$ (MESSIAH, 1970). As somas sobre m_s e m_ℓ dão origem aos deltas de Kronecker dessas quantidades. Se os deltas de Kronecker forem omitidos, a fórmula geral dos elementos de matriz multipolares é,

$$\langle i | M(z) | f \rangle = (-1)^{m_\ell+s} B(LM j j' \ell \ell') \sum_{m_j, m'_j} \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & L & j' \\ m_\ell & 0 & m'_j \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j & j' & L \\ \ell' & \ell & s \end{Bmatrix} M(n\ell j n' \ell' j' L | r) \quad (92)$$

Este elemento de matriz é fundamental no desenvolvimento das propriedades espectroscópicas de sistemas atômicos e moleculares. No caso do praseodímio, a expressão é semelhante e já foi desenvolvida. Este tipo de elemento de matriz está presente nos coeficientes de acoplamento, que aparecem na parte angular das equações hipersféricas. A diferença fundamental entre eles está nos momentos angulares L , S e J , que no caso do Pr^{3+} , serão representados pela soma vetorial $\hat{J} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2$, $\hat{L} = \hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2$ e $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$. O campo agora é representado pelos números quânticos k e q . Assim, o resultado é,

$$\langle i|M(z)|f\rangle = (-1)^{J+L} B(LM\ell_1\ell_2\ell'_1\ell'_2) \sum_{M_J, M_L} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell'_1 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_2 & \ell'_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ \ell'_1 & \ell'_2 & J \end{Bmatrix} M(n\ell j n' \ell' j' L | r). \quad (93)$$

Quando os elementos de matriz multipolares são representados na base acoplada LS , deve-se levar em conta a existência de mais de um estado de spin possível para obtenção da propriedade em questão. Num sistema de um elétron opticamente ativo, se o estado de partida for representado por $|JM\rangle$ e o estado final $|J'M'\rangle$, o elemento de matriz deve ser somado por todas as projeções do momento angular de ambos os estados, M e M' . Estas duas somas estão presentes em (91) e (92). No entanto, é fundamental salientar que a degenerescência de spin também deve ser introduzida nos elementos de matriz multipolares, já que os estados $|JM\rangle$ são degenerados para todas as considerações de spin. Assim, dividindo-se (91) e (92) em razão da degenerescência de spin dos estados $|JM\rangle$ e $|J'M'\rangle$, ou seja, $(g/g' \cdot)$, é obtida a relação correta para os elementos de matriz multipolares. Isto não exclui as regras de seleção de spin, que devem ser obedecidas e que foram omitidas das expressões por simplicidade. Portanto, a transição $|JM\rangle \rightarrow |J'M'\rangle$ deve ocorrer sem alteração do spin e de sua projeção (HECKMANN, TRÄBET, 1989).

Se no caso do Ba^+ for considerado o potencial que leva em consideração o acoplamento spin-orbital, a polarizabilidade “não-relativística” pode ser separada em $(2S+1)$ componentes, isto é,

$$\alpha(n\ell m_\ell) = \alpha(n\ell j + 1/2 m_j) + \alpha(n\ell j - 1/2 m_j), \quad (94)$$

para o caso de um sistema monoelétrônico. Assim as duas componentes no caso da polarizabilidade de dipolo são 40,930 e 75,914 u.a., que somadas dão 116,844 u.a., isto é uma diferença de apenas 0,02 u.a. do valor obtido com o potencial modelo sem

acoplamento LS . Indiretamente também é possível obter a estrutura fina dos níveis de energia devida ao acoplamento spin-orbital.

Na **Figura IV.7** estão representadas as polarizabilidades dinâmicas com estrutura fina. A diferença entre as linhas horizontais é a estrutura fina do nível 2P_J . Para as demais transições e polarizabilidade de maior ordem o comportamento é semelhante. No entanto, para $L > 3$, a estrutura fina é tão pequena que passos de propagação da frequência de oscilação do campo da ordem de 10^{-7} u.a. são necessários.

As componentes da polarizabilidade foram calculadas com 80 orbitais de Slater na função de onda perturbada de primeira ordem. As curvas representadas na **Figura IV.7** são obtidas diagonalizando a matriz de transição para diversos valores da frequência de oscilação do campo multipolar. As curvas são propagadas com um passo de 10^{-3} u.a., mas nas regiões próximas às ressonâncias, o passo é diminuído até 10^{-7} u.a., para obter o valor mais preciso da energia de transição e assim determinar a estrutura fina com precisão de pelo menos 7 dígitos.

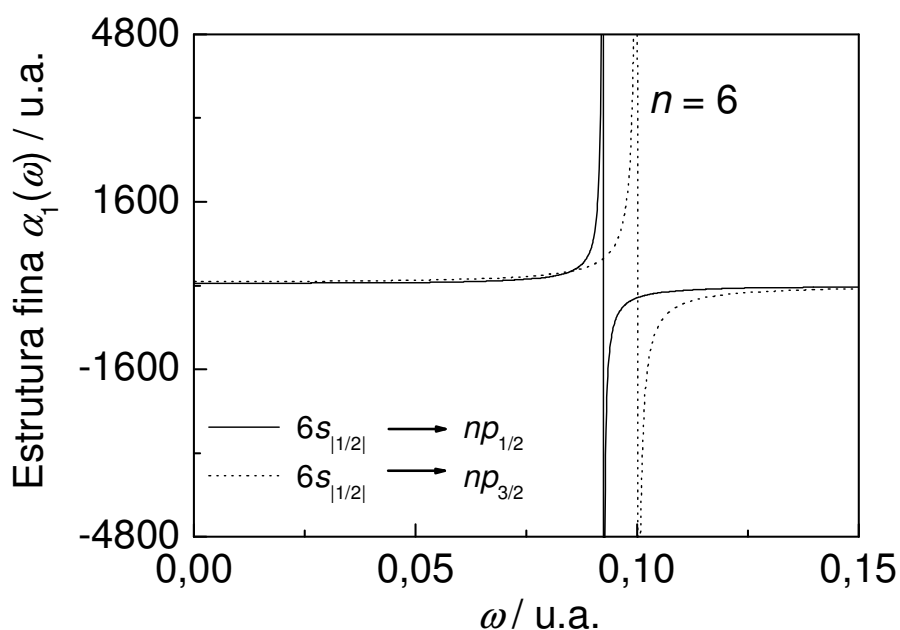


Figura IV.7: Estrutura fina da polarizabilidade de dipolo do cátion Ba^+ . No cálculo, o tamanho de base utilizado foi de 80 STO.

3. Interação de Ce^{3+} , Pr^{4+} e Pr^{3+} com um ambiente químico.

O hamiltoniano de interação do ambiente químico com um dopante Ln^{3+} é escrito como (em unidades atômicas),

$$U(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \bar{B}_q^k C_q^{(k)} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \bar{B}_q^k y_k^q(\Omega), \quad (95)$$

na qual \bar{B}_q^k 's são conhecidos como parâmetros de campo ligante (ou cristalino) $y_k^q(\Omega)$ são harmônicos esféricos. Explicitamente, os parâmetros de campo ligante são,

$$\bar{B}_q^k = \sum_{\mu=1}^{NC} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \left(\frac{g_{\mu}}{R_{\mu}^{k+1}} \right) y_k^{q*}(\Omega_{\mu}) \langle r^k \rangle. \quad (96)$$

A forma de $U(r)$ é para um sistema monoelétrônico (configuração $4f^1$, por exemplo), no entanto, para um número maior de elétrons deve ser adicionado um somatório para os demais. Além disso, os potenciais de r e R são definidos supondo-se que $\langle r \rangle < \langle R \rangle$, na qual R é a posição do μ -ésimo ligante em relação ao Ln^{3+} . O índice μ varia de 1 até o número de coordenação que a espécie Ln^{3+} ocupa. O termo g é a carga do ligante ou a nuvem eletrônica de recobrimento entre os elétrons da configuração $4f$ e orbitais s , p ou uma combinação deles no ligante, além de termos que identificam a posição desse recobrimento na distância R (MALTA, 1982).

Visando aplicação no método variacionalmente estável, os parâmetros de campo ligante são reescritos como,

$$\bar{B}_q^k = \sum_{\mu=1}^{NC} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \left(\frac{g_{\mu}}{R_{\mu}^{k+1}} \right) y_k^{q*}(\Omega_{\mu}), \quad (97)$$

e o operador U é reescrito como,

$$\hat{U} = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} B_q^k y_k^q(\Omega) r^k. \quad (98)$$

Comparando-se a Eq. (97) com (65), fica claro que o campo ligante é uma combinação de campos multipolares e cada nível de energia dos Ln^{3+} será afetado por um conjunto de campos multipolares, introduzido pela soma em k e q , que deriva do termo de repulsão entre os elétrons do ligante e os elétrons do Ln^{3+} , isto é $1/|\hat{r}_i - \hat{R}_{\mu}|$.

Como o operador U não é um campo multipolar isolado, atuando em uma única direção, níveis de energia com simetria esférica podem ter correções de primeira ordem na energia (segundo a teoria das perturbações) não-nulas. Aplicando o método para um

sistema monoelétrônico, sem considerações de acoplamento LS , a perturbação de primeira ordem será,

$$E_{n\ell}^{(1)} = \int \psi_{n\ell m}^* \sum_{k,q} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} B_q^k r^k y_k^q(\Omega) \psi_{n\ell m} d\tau, \quad (99)$$

mas se $\psi_{n\ell m} \rightarrow R_{n\ell}(r) y_k^q(\Omega)$,

$$E_{n\ell}^{(1)} = \int R_{n\ell}(r) y_\ell^{m*}(\Omega) \sum_{k,q} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} B_q^k r^k y_k^q(\Omega) R_{n\ell}(r) y_\ell^m(\Omega) dr, \quad (100)$$

e,

$$E_{n\ell}^{(1)} = \sum_{k,q} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} y_\ell^{m*}(\Omega) y_k^q(\Omega) y_\ell^m(\Omega) \sin \theta d\phi d\theta \int_0^{+\infty} R_{n\ell}(r) B_q^k r^k R_{n\ell}(r) r^2 dr, \quad (101)$$

e finalmente,

$$E_{n\ell}^{(1)} = \sum_{k,q} I(\ell m k q \ell m) B_q^k \int_0^{+\infty} R_{n\ell}(r) r^k R_{n\ell}(r) r^2 dr. \quad (102)$$

No caso do átomo de sistemas hidrogenóides,

$$E_{n\ell}^{(1)} = \sum_{k,q} I(\ell m k q \ell m) B_q^k \langle r^k \rangle_{n\ell}. \quad (103)$$

Na Eq. (101) a integral angular foi definida em (72). A introdução do acoplamento LS muda o valor da integral angular e radial, sendo que,

$$E_{n\ell j}^{(1)} = \sum_{k,q} I(\ell s j m_j k q \ell s j m_j) B_q^k \int_0^{+\infty} R_{n\ell j}(r) r^k R_{n\ell j}(r) r^2 dr, \quad (104)$$

na qual a integral angular foi definida em (93).

A determinação da função de onda perturbada de primeira ordem depende de uma expansão na base completa, envolvendo as funções de onda de ordem zero do sistema. Mas com o método variacionalmente estável isso pode ser contornado, obtendo-se além da função de onda perturbada de primeira ordem, a perturbação de segunda ordem na energia.

Na teoria das perturbações, a energia e a função de onda são expandidas em séries de Taylor, com potências da perturbação. Se a perturbação for representada por λ , então,

$$\psi_\eta = \psi_\eta^{(0)} + \lambda \psi_\eta^{(1)} + \lambda^2 \psi_\eta^{(2)} + \dots, \quad (105)$$

e,

$$E_\eta = E_\eta^{(0)} + \lambda E_\eta^{(1)} + \lambda^2 E_\eta^{(2)} + \dots. \quad (106)$$

No caso de campos multipolares, a perturbação λ , respeitando a série de Taylor em (105),

$$E_\eta = E_\eta^{(0)} + \alpha F - \frac{\alpha'}{2} F^2 + \dots \quad (107)$$

Considerando um campo estático, $\alpha = 2\langle T \rangle$ (78), assim, se ao invés do campo multipolar, for utilizado o operador de campo ligante U ,

$$E_\eta = E_\eta^{(0)} + \langle U^{(1)} \rangle F - \langle U^{(2)} \rangle F^2 + \dots \quad (108)$$

Então, para obter a correção de segunda ordem na energia pelo método variacionalmente estável, substitui-se a matriz de transição pela matriz do operador de campo ligante, isto é,

$$U_{i \rightarrow i}^{(2)}(\omega) = 2\langle i | \hat{U} | \lambda \rangle - \langle \lambda | E_i + \omega - \hat{H} | \lambda' \rangle, \quad (109)$$

e para, campos estáticos,

$$U_{i \rightarrow i}^{(2)} = 2\langle i | \hat{U} | \lambda \rangle - \langle \lambda | E_i - \hat{H} | \lambda' \rangle. \quad (110)$$

Assim, a função de onda perturbada de primeira ordem é representada por $|\lambda\rangle$, de sua representação na base completa formada pelas funções de ordem zero. Os elementos de matriz do hamiltoniano são idênticos aos apresentados no tratamento de campos multipolares, mas no caso de um sistema monoelétrônico são,

$$\begin{aligned} \langle \lambda' | E_i - \hat{H} | \lambda \rangle = & \sum_{\eta\eta'} a_\eta b_{\eta'} N_\eta \tilde{N}_{\eta'} \left\{ E_i + \frac{\gamma^2}{2} \right\} \frac{(2\ell + \eta + \eta')!}{(2\gamma)^{2\ell + \eta + \eta' + 1}} - \gamma(\ell + \eta) \frac{(2\ell + \eta + \eta' - 1)!}{(2\gamma)^{2\ell + \eta + \eta'}} \\ & + \left[\frac{(\ell + \eta)(\ell + \eta - 1) - \ell(\ell + 1)}{2} \right] \frac{(2\ell + \eta + \eta' - 2)!}{(2\gamma)^{2\ell + \eta + \eta' - 1}} - \int_0^{+\infty} r^{2\ell + \eta + \eta'} \exp(-2\gamma r) \mathcal{V}(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (111)$$

Do mesmo modo, os elementos de matriz de U são,

$$\langle i | \hat{U} | \lambda \rangle = \sum_\eta \left\{ \sum_{k,q} I(\ell m k q \ell' m') B_q^k \int_0^{+\infty} R_{n\ell}(r) r^k \phi_\eta(r) r^2 dr \right\} a_\eta, \quad (112)$$

$$\langle i | \hat{U} | \lambda \rangle = \sum_\eta \left\{ \sum_{k,q} I(\ell m k q \ell' m') B_q^k \int_0^{+\infty} R_{n\ell}(r) r^{k+\ell+\eta} \exp(-\gamma r) r^2 dr \right\} a_\eta, \quad (113)$$

Se o potencial em (109) for semi-empírico, os operadores multipolares devem ser corrigidos devido às interações de polarização com o caroço e com isso (111) transforma-se em (segundo a Eq. (82)),

$$\langle i | \hat{U} | \lambda \rangle = \sum_\eta \left\{ \sum_{k,q} I(\ell m k q \ell' m') B_q^k \int_0^{+\infty} R_{n\ell}(r) r^k \left\{ 1 - \frac{\alpha_{c,k}}{r^{2k+1}} [f(r)]^{k/2+1} \right\} \phi_\eta(r) r^2 dr \right\} a_\eta, \quad (114)$$

No caso de sistemas com acoplamento LS , devem ser substituídas a integral angular e a parte radial da função de onda [segundo (104)].

4. Um modo alternativo de tratar a interação de campos multipolares com sistemas atômicos.

A interação de sistemas atômicos com campos elétricos externos multipolares (estáticos) é tratada em geral através de métodos variacionais e perturbativos, ou uma combinação de ambos. As funções de onda perturbadas são utilizadas para obter as polarizabilidades multipolares, as quais são quantidades que representam as distorções sofridas pela nuvem eletrônica sob ação de um campo externo e as correções na energia do sistema, quando o campo aplicado é pequeno.

O operador que representa a energia de interação entre um campo multipolar (ao longo do eixo z) e um sistema atômico de N elétrons é,

$$v_L(\hat{r}) = \sum_{i=1}^N r_i^L P_L(\cos \theta_i), \quad (115)$$

e a função de onda exata perturbada pode ser escrita segundo a expansão,

$$\Psi_L(\hat{r}) = \psi_0(\hat{r}) + f\psi_L^{(1)}(\hat{r}) + f^2\psi_L^{(2)}(\hat{r}) + O(f^3), \quad (116)$$

com o respectivo autovalor escrito como,

$$E_L = E_0 + fE_L^{(1)} + f^2E_L^{(2)} + O(f^3). \quad (117)$$

Considerando-se as três últimas equações, a equação de Schrödinger do sistema perturbado será,

$$(H + fv_L - E_L)\Psi_L(\hat{r}) = 0, \quad (118)$$

na qual H é o hamiltoniano do sistema atômico isolado.

Com a expansão da função de onda perturbada, a equação de Schrödinger do sistema de autovalores separada no conjunto de equações de autovalores,

$$(H - E_0)\psi_0 = 0, \quad (119)$$

$$(H - E_0)\psi_L^{(1)} + (v_L - E_L^{(1)})\psi_0 = 0, \quad (120)$$

e,

$$(H - E_0)\psi_L^{(2)} + (v_L - E_L^{(1)})\psi_L^{(1)} - E_L^{(2)}\psi_0 = 0. \quad (121)$$

Em geral, a correção na energia de primeira ordem é nula, pois a maioria dos átomos possui simetria esférica, ou seja, a maioria dos sistemas atômicos não possui

momento multipolar permanente, o que torna os elementos de matriz $\langle \psi^{(0)} | v_L | \psi^{(0)} \rangle$ nulos, na qual $\psi^{(0)}$ é a função de onda de ordem zero e v_L é o operador de momento multipolar de ordem L . A correção de segunda ordem na energia envolve a função de onda perturbada em primeira ordem, tornando o elemento de matriz (energia média de interação) $\langle \psi^{(1)} | v_L | \psi^{(0)} \rangle$ diferente de zero. Da teoria das perturbações, a correção de segunda ordem na energia do sistema está relacionada com as polarizabilidades multipolares (α_L) segundo a relação $E^{(2)} = (1/2)\alpha_L F^2$, sendo F a intensidade do campo elétrico externo.

Em sistemas hidrogenóides a Eq. (119) pode ser simplificada se a função de onda perturbada de primeira ordem for definida como,

$$\psi_L^{(1)}(\hat{r}) = f_L(\hat{r})\psi_0(\hat{r}). \quad (122)$$

Assim, a função f_L seguirá a seguinte equação diferencial não homogênea,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 f_L + Z \frac{df_L}{dr} - r^L P_L(\cos\theta) = 0. \quad (123)$$

A Eq. (127) foi resolvida por DALGARNO, LEWIS (1967), sendo a função f_L ,

$$f_L(\hat{r}) = \frac{1}{Z} \left(\frac{r^{L+1}}{L+1} + \frac{r^L}{LZ} \right) P_L(\cos\theta), \quad (124)$$

e as polarizabilidades multipolares obtidas a partir dos autovalores de (123) e a correção de segunda ordem na energia do sistema atômico são,

$$\alpha_L^{(2)} = \frac{(2L+2)!(L+2)}{2^{2L+1} Z^{2L+2} L(L+1)}. \quad (125)$$

Apesar de se obter uma fórmula compacta para as polarizabilidades multipolares de sistemas hidrogenóides, esta aproximação limita-se ao estado fundamental. Com relação aos estados excitados, as polarizabilidades multipolares foram obtidas por regras de soma de força de osciladores (DALGARNO, LEWIS, 1967), expandindo-se a função de onda perturbada em primeira ordem em uma combinação linear de funções do conjunto base de ordem zero. Além disso, os métodos variacionais perturbativos foram e estão sendo muito desenvolvidos, possibilitando a obtenção das polarizabilidades multipolares com precisão de no mínimo 20 dígitos significativos (TANG, CHAN, 1986; CEBIM, DE GROOTE, 2005; CEBIM, DE GROOTE, MASILI, 2008).

Exceto pelos sistemas hidrogenóides, a Eq. (128) não possui solução exata. À medida que os avanços computacionais foram introduzidos em cálculos atômicos, a complexidade dos cálculos de polarizabilidades multipolares aumentou consideravelmente, sendo que trabalhos muito precisos envolvendo teoria das perturbações de muitos corpos (até quarta ordem e superiores) foram realizados para os átomos alcalinos e alcalino-terrosos (incluindo as séries isoeletrônicas destas famílias).

As limitações do método de Dalgarno e Lewis com relação ao número de elétrons de um sistema podem ser contornadas pela introdução de potenciais efetivos no hamiltoniano do sistema atômico isolado, já que são estes elétrons os mais importantes em fenômenos dinâmicos.

Com relação às limitações envolvendo os estados excitados e a força do campo elétrico multipolar externo, estas podem ser contornadas pela adoção da separação adiabática da função de onda “perturbada” exata $\Psi_L(\hat{r})$, que agora seria uma função de onda de interação com o campo externo. Schrödinger tratou o problema da interação de um campo elétrico dipolar externo em coordenadas parabólicas. Nestas coordenadas (HECKMANN, TRÄBET, 1989) a solução do problema também é exata, já que a função de onda total pode ser exatamente separada. No entanto, a aproximação está limitada a campos fracos e para estados excitados não há ainda soluções exatas. As autofunções são obtidas através de duas equações diferenciais não-homogêneas acopladas por uma constante relacionada à força do campo elétrico externo.

A equação de Schrödinger de um sistema hidrogenóide (para sistemas de muitos corpos o potencial de atração hidrogenóide pode ser substituído pelo potencial modelo dos elétrons opticamente ativos), interagindo com um campo elétrico multipolar externo [Eq. (120)] é,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} + er^L fP_L(\cos\theta) - E \right] \Psi(\hat{r}) = 0. \quad (126)$$

Mantendo-se o operador Laplaciano sem as constantes físicas,

$$\left[\nabla^2 + \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{2Z}{r} - 2\frac{me}{\hbar^2} r^L fP_L(\cos\theta) + 2\frac{m}{\hbar^2} E \right] \Psi(\hat{r}) = 0. \quad (127)$$

O operador laplaciano pode ser definido em termos do momento angular L^2 e sua derivada primeira pode ser eliminada pela redefinição da função de onda total como $\Psi(\hat{r}) = \psi(\hat{r})/r$. Assim, a nova função de onda ψ seguirá a seguinte equação diferencial,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{L^2}{r^2} + \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{2Z}{r} - 2 \frac{me}{\hbar^2} r^L f P_L(\cos\theta) + 2 \frac{m}{\hbar^2} E \right] \psi(\hat{r}) = 0. \quad (128)$$

As unidades atômicas podem ser introduzidas definindo-se uma nova variável radial, ou seja, $\rho = r/a_0$, sendo a_0 o raio de Bohr. Assim, a equação de Schrödinger se reduzirá a,

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{L^2}{\rho^2} + \frac{2Z}{\rho} - 2 \frac{ma_0^2}{\hbar^2} \rho^L f P_L(\cos\theta) + 2 \frac{ma_0^2}{\hbar^2} E \right] \psi(\hat{\rho}) = 0. \quad (129)$$

A mudança de variáveis introduz uma nova constante no problema, a energia de Hartree $E_h = ma_0^2 / \hbar^2$. Assim, a energia total do sistema pode ser definida em unidades atômicas como $\varepsilon = E/E_h$. No termo de interação com o campo elétrico, a força do campo também pode ser expressa em unidades atômicas como $\gamma = ea_0^L f / E_h$. Nesta fase, a equação de Schrödinger pode ser escrita completamente em unidades atômicas, ou seja,

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{L^2}{\rho^2} + \frac{2Z}{\rho} - 2\gamma\rho^L P_L(\cos\theta) + 2\varepsilon \right] \psi(\hat{\rho}) = 0. \quad (130)$$

Uma nova variável pode ser introduzida a fim de eliminar a força do campo externo γ ou seja, a variável $R = (\gamma)^{1/L} \rho$. A equação de Schrödinger resultante é,

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{L^2}{R^2} + \frac{2}{\gamma^{1/L}} \frac{Z}{R} - 2R^L P_L(\cos\theta) + 2 \frac{\varepsilon}{\gamma^{2/L}} \right] \psi(\hat{R}) = 0. \quad (131)$$

O operador U pode ser introduzido em (129). Este operador conterà as variáveis radiais do sistema,

$$U(L|R,\Omega) = -[L^2 + 2R^L P_L(\cos\theta)], \quad (132)$$

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{\gamma^{1/L}} \frac{Z}{R} + \frac{U(L|R,\Omega)}{R^2} + 2 \frac{\varepsilon}{\gamma^{2/L}} \right] \psi(\hat{R}) = 0. \quad (133)$$

A força do campo elétrico pode ser suprimida da equação de Schrödinger se outras duas constantes forem definidas. São elas $\tilde{Z} = Z / \gamma^{1/L}$ e $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon / \gamma^{2/L}$, assim,

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2\tilde{Z}}{R} + \frac{U(L|R,\Omega)}{R^2} + 2\tilde{\varepsilon} \right] \psi(\hat{R}) = 0. \quad (134)$$

A Eq. (133) pode ser desenvolvida se a função de onda ψ for separada adiabaticamente, $\psi(\hat{R}) = \sum_{\mu} F(L\mu|R) \Phi(L\mu|R,\Omega)$. As funções de canal angular Φ são autofunções do operador U , formando um conjunto completo. Os seus autovalores são

$U(L\mu|R)$. Estas quantidades dependem de R e formam curvas de potencial à medida que R varia. Com a separação adiabática, a equação de Schrödinger torna-se,

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2\tilde{Z}}{R} + \frac{U(L\mu|R)}{R^2} + 2\tilde{\mathcal{E}} \right] F(L\mu|R) + \sum_{\nu} \left[2P(L\mu\nu|R) \frac{d}{dr} + Q(L\mu\nu|R) \right] F(L\nu|R) = 0 \quad (135)$$

Os termos P e Q na Eq. (135) são os acoplamentos não-adiabáticos. Estes acoplamentos surgem devido à natureza aproximada da separação adiabática. Explicitamente eles podem ser representados por,

$$P(L\mu\nu|R) = \left\langle \Phi(L\mu|R\Omega) \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \Phi(L\nu|R\Omega) \right\rangle, \quad (136)$$

$$Q(L\mu\nu|R) = \left\langle \Phi(L\mu|R\Omega) \left| \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right| \Phi(L\nu|R\Omega) \right\rangle. \quad (137)$$

Na **Figura IV.8** estão representados os potenciais totais em função da variável radial ρ , com um campo de 0.01 u.a. de intensidade, para diversos ângulos entre o vetor campo elétrico e o eixo z .

O primeiro passo para obter as energias do sistema é resolver o problema de autovalores do operador angular U . Assim,

$$U(L|R\Omega)\Phi(L\mu|R\Omega) = U(L\mu|R)\Phi(L\mu|R\Omega), \quad (138)$$

e,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - 2R^{L+2} P_L(\cos \theta) + U \right] \Phi = 0. \quad (139)$$

A dependência de U e Φ com relação aos números quânticos e variáveis foi omitida para a notação não se tornar carregada. O operador contendo a derivada segunda em relação à ϕ pode ser diagonalizado com a redefinição das funções de canal angular, ou seja, $\Phi(L\mu m|R\Omega) = G(L\mu|R\theta) \exp(im\phi)$,

$$\left[\frac{d^2}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{d}{d\theta} + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - 2R^{L+2} P_L(\cos \theta) + U \right] G = 0. \quad (140)$$

Os pólos da Eq. (140) podem ser eliminados se a função G for definida como $G = g \sin^{|m|} \theta$, sendo que g seguirá a equação diferencial,

$$\left[\frac{d^2}{d\theta^2} + (2|m|+1) \cot \theta \frac{d}{d\theta} - 2R^{L+2} P_L(\cos \theta) - |m|(|m|-1) + U \right] g = 0 \quad (141)$$

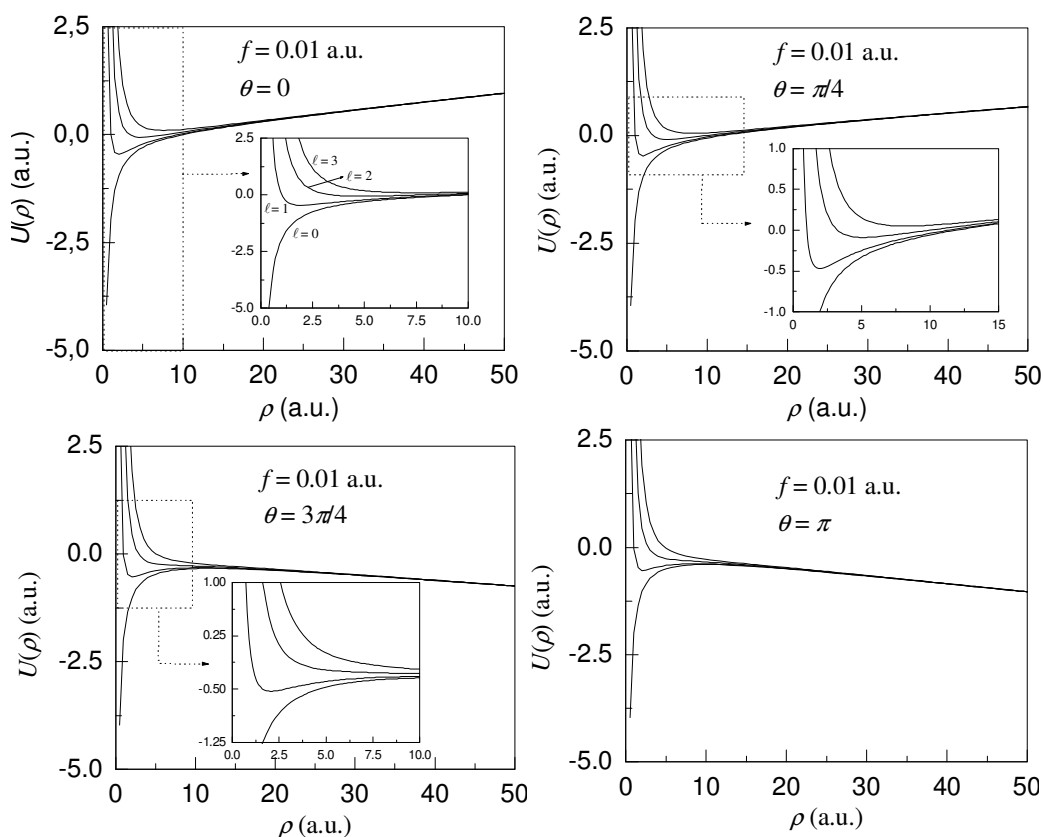


Figura IV.8: Potencial total do átomo de hidrogênio num campo elétrico de dipolo fraco. $f = 0.01$ u.a.

É provável que (141) tenha solução exata, mas até agora não foi possível encontrá-la. As tentativas de expansão da função g em séries de potências (na variável θ) não resultaram em relações de recorrência simples, possíveis de serem expressas em termos de polinômios finitos (truncados). Os autovalores obtidos através desta relação de recorrência não possuem a forma esperada de uma curva de potencial, que apresenta um poço de potencial suficientemente profundo para o surgimento de níveis estacionários de energia. No limite $R \rightarrow 0$, a Eq. (140) possui solução exata, ou seja, transforma-se na equação diferencial associada de Legendre. As soluções são os polinômios associados de Legendre e seus autovalores $\ell(\ell+1)$. No entanto, os autovalores obtidos analiticamente convergem para os valores esperados. As curvas de potencial obtidas através da relação de recorrência entre os coeficientes da expansão da função g estão na **Figura IV.9**. Na variável R a curva de potencial é independente da força do campo, e pode ser obtida uma única vez.

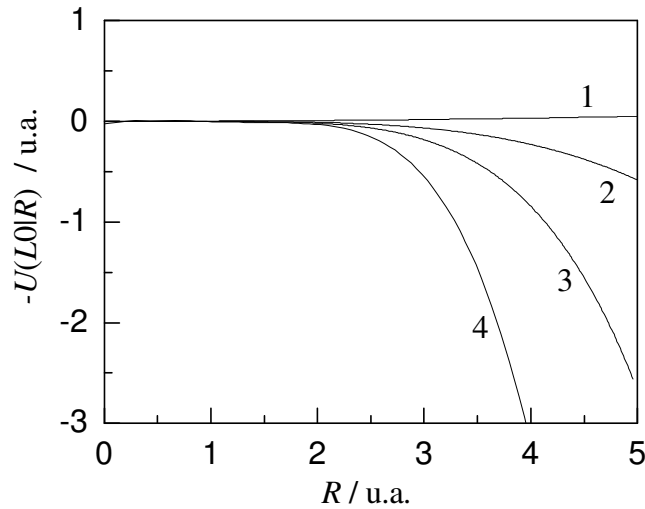


Figura IV.9: Curvas de potencial de $L = 1, 2, 3, 4$ ($\mu = 0, \ell = 0, m = 0$) obtidas para o átomo de hidrogênio na variável R .

A solução exata no limite $R \rightarrow 0$ fornece as condições para que a curva de potencial seja propagada numericamente. Entretanto, é conveniente obter o comportamento da Eq. (141) no limite assintótico da variável R , ou seja, $R \rightarrow \infty$. As funções trigonométricas da Eq. (141) podem ser expandidas em função do ângulo θ . Neste ponto é conveniente introduzir a mudança de variáveis $\vartheta \rightarrow R\theta$. Com isso, obtém-se a equação diferencial,

$$\left\{ \frac{d^2}{d\vartheta^2} + (2|m|+1) \left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{3} \frac{\vartheta}{R^2} + \dots \right) \frac{d}{d\vartheta} - 2R^L \sum_{k=0}^{\lfloor L/2 \rfloor} C(L, k) \left[1 - \frac{(L-2k)}{2} \frac{\vartheta^2}{R^3} + \dots \right] + \frac{U + |m|(|m|-1)}{R^2} \right\} g_\infty = 0 \quad (142)$$

Se o termo que contém U for agrupado na nova constante \tilde{U} , os termos das expansões das funções trigonométricas que contém potenciais superiores a $1/R$ podem ser desprezados, assim,

$$\left[\frac{d^2}{d\vartheta^2} + \frac{(2|m|+1)}{\vartheta} \frac{d}{d\vartheta} + \tilde{U} \right] g_\infty = 0. \quad (143)$$

A constante \tilde{U} contém o produto de $2R^L$ com o somatório de constantes $C(L, k)$. Estas constantes são os coeficientes da expansão dos polinômios de Legendre em série de potência. A partir da Eq. (142) é possível obter uma equação diferencial semelhante a de Laguerre se a função g_∞ for redefinida como $g_\infty = \exp(\lambda\vartheta)\vartheta^{-|m|}\tilde{g}_\infty$. Assim, obtém-se a equação diferencial tipo-Laguerre,

$$\left[\frac{d^2}{d\vartheta^2} + \left(\frac{1}{\vartheta} + 2\lambda \right) \frac{d}{d\vartheta} + \frac{\lambda(2|m|+1) - |m|}{\vartheta} - \frac{m^2}{\vartheta^2} + (\tilde{U} + \lambda^2) \right] \tilde{g}_\infty = 0. \quad (144)$$

A equação diferencial obtida é utilizada para obter as curvas de potencial quando a variável R torna-se grande. Este procedimento, apesar de trabalhoso, resulta em curvas precisas e, para valores em torno de 10,00 u.a., o comportamento de R já é assintótico. A **Figura IV.9** apresenta as primeiras curvas de potencial ($\ell = 0$, estados ns) obtidas para o átomo de hidrogênio ($L = 1,2,3,4$). As curvas apresentam o poço de potencial característico, que sendo profundo o suficiente, pode conter estados ligados do sistema.

Uma aplicação interessante do método descrito é o tratamento de campos ligantes de matrizes sólidas em espécies luminescentes dopantes. O campo ligante de teorias como o modelo simples de recobrimento (SOM) é um campo multipolar (MALTA, 1982; MALTA *et al*, 2002; ALBUQUERQUE *et al.*, 2000). No entanto, suas expressões são mais complexas e o campo nem sempre se propaga numa única direção. Numa outra aplicação, as funções de onda obtidas com grande quantidade de informações sobre o campo multipolar podem ser utilizadas como funções bases para cálculos de Hartree-Fock e da teoria de perturbação de muitos corpos. As funções radiais e de canal angular formam bases completas e podem ser utilizadas em cálculos envolvendo sistemas de muitos corpos, com a possibilidade de obtenção de resultados com uma convergência mais rápida.

E. Conclusões parciais

Potenciais semi-empíricos podem ser aplicados com sucesso em cátions trivalentes de lantanídeos, pois as interações dos elétrons da configuração $4f$ com os demais elétrons do sistema serão representadas por potenciais efetivos. Além disso, outras aproximações podem ser aplicadas para a obtenção de fenomenologias associadas ao sistema atômico isolado. Por outro lado, a falta de resultados experimentais, isto é, energias dos níveis e polarizabilidades do sistema atômico e de seu caroço resultam em potenciais modelos que reproduzem a energia de parte do espectro dos lantanídeos trivalentes.

No caso específico do Pr^{3+} , a utilização de potenciais modelo torna-se especialmente interessante, já que é um sistema fortemente correlacionado e sendo assim, a união da aproximação de potenciais efetivos com o método hipersférico adiabático pode resultar em descrições precisas das energias dos autoestados e funções

de onda associadas. Portanto, em cálculos variacionais e perturbativos, nos quais a determinação de estados excitados torna-se problemática (vide Pr^{3+}), a aproximação proposta pode ser um diferencial na determinação da posição do $^1\text{S}_0$ e a determinação dos primeiros níveis associados à configuração $4f5d$ pode ser eficiente.

A proximidade dos níveis $^1\text{S}_0$ e aqueles associados à configuração $4f5d$ obriga que alguns parâmetros de campo ligante assumam valores negativos, fato fisicamente inviável. Deste modo, a perturbação das funções de onda hiperesféricas pode resultar em valores não-negativos, principalmente se o método variacionalmente estável for adaptado para obter a perturbação causada pelo campo ligante.

O método variacionalmente estável foi utilizado para obter a polarizabilidade e correções de segunda ordem na energia com grande precisão, sem a necessidade de bases completas e com apenas a requisição do estado fundamental do sistema. Para o átomo de hidrogênio a precisão é diretamente controlada pelo tamanho da base, sendo a função perturbada de primeira ordem representada como uma combinação de orbitais de Slater. O método também foi aplicado em sistemas que possuem contribuições importantes na energia do acoplamento spin-orbital, e como teste, o cátion Ba^+ teve suas polarizabilidade e correções de segunda ordem na energia devidas a campos multipolares determinadas. Além disso, foram obtidas as componentes “relativísticas” da polarizabilidade dinâmica, tornando a aproximação ideal para os cátions Ln^{3+} .

Como o campo ligante que atua num dopante (Ln^{3+}) é uma combinação de campos multipolares (em várias direções), que dependem da simetria do sítio ocupado pelo dopante e de seu número de coordenação, o método variacionalmente estável pode ser adaptado para a obtenção da energia perturbativa de segunda ordem e da função de onda perturbada de primeira ordem, sem a necessidade de uso de bases completas e com grande precisão.

V. Parâmetros de eficiência de luminescência e cintilação

A. Introdução

Os limites fundamentais de desempenho de luminescência e cintilação de um cintilador estão ligados a três propriedades de grande importância: eficiência, velocidade e poder de parada (*stopping power*). O poder de parada é bem caracterizado pela densidade do material, sendo a eficiência e a velocidade ligadas às suas demais propriedades físicas.

Além dos danos causados pela radiação ionizante, outro ponto importante é o comprimento de onda de emissão, que define um detector, o qual deve ter grande sensibilidade de detecção neste comprimento de onda (tubo fotomultiplicador, por exemplo).

De todas as propriedades citadas, as únicas que são interdependentes são a eficiência de cintilação e a velocidade, ou melhor, tempo de vida de emissão do cintilador. Assim, em princípio não é possível maximizar ambas as propriedades ao mesmo tempo. Isto é, dependendo da sua aplicação é necessário minimizar uma propriedade a fim de maximizar outra. No caso de monocristais, tal dependência pode ser mais facilmente caracterizada, no entanto, para amostras na forma de pó (policristalinos), as propriedades que dão origem à eficiência de cintilação e ao tempo de vida de emissão, são influenciadas em grande extensão pelos defeitos presentes no material.

A utilização de monocristais na descrição de propriedades físicas é sempre preferida em relação a materiais em outras conformações. Entretanto, há uma recente busca por novos materiais para serem utilizados em detectores para detecção nuclear e de imagem médica (PEURRUNG, 2008; JORDAN, 2008; VETTER *et al*, 2007; JONES *et al*, 2007). A busca por novos cintiladores passa não apenas pela descoberta de novas composições, mas da utilização de cintiladores já conhecidos conformados como filmes ou compósitos, capazes de responder de forma semelhante ao monocristal, mas aliado a novas propriedades do filme ou da matriz utilizadas para suportar o cintilador (compositos).

A utilização de detectores nessas conformações requer um estudo e controle da forma e tamanho das partículas do cintilador, o que permitirá a conformação do pó na forma final do cintilador, seja como filme, compósito ou cerâmico. Portanto, são necessários esforços no entendimento, e conseqüentemente melhora, de como estes materiais funcionam e podem ser aplicados de maneira eficiente.

O conjunto de propriedades físicas e químicas que refletem o funcionamento do cintilador abrange características que podem ser vistas como Estruturais, Espectroscópicas e Teóricas (**Figura V.1**).

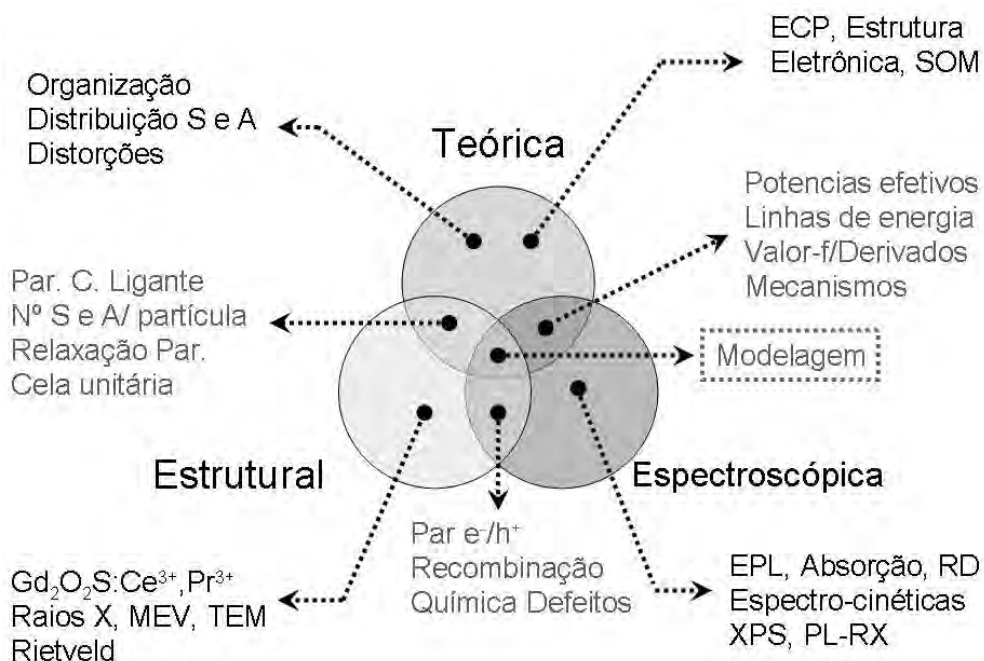


Figura V.1: Correlação entre as partes experimental e teórica para obtenção de informações referentes aos mecanismos e parâmetros de eficiência de luminescência e cintilação.

A modelagem completa é obtida com a reunião de todas as propriedades estudadas e é representada pelo centro do diagrama. De fato, um olhar com atenção na **Figura V.1** revela que os três círculos representados no diagrama têm uma relação direta com as propriedades e os limites das propriedades associadas ao desempenho do cintilador. Ainda, o conhecimento de tais propriedades é mais bem entendido com o conhecimento do mecanismo de cintilação e como cada propriedade é definida nas suas etapas.

A radiação de chegada cria um buraco nas bandas mais internas do cintilador e um elétron primário energético, seguido de decaimentos radiativos (Raios X secundários), decaimentos não-radiativos (Elétrons Auger – Elétrons secundários) e

espalhamentos inelásticos elétron-elétron no domínio de tempo de $10^{-15} - 10^{-13}$ s. A criação de pares e^-h^+ consomem de duas a sete vezes a energia da banda proibida do material (RODNYI *et al*, 1995; HAYAKAWA *et al*, 1996). Quando a energia do elétron torna-se menor que o limiar de ionização do material, elétrons e buracos perdem energia por transições intrabandas e relaxações elétron-fónon. Os portadores de carga e^- e h^+ podem permanecer como estados de bandas difusas (no caso de semicondutores), aprisionados em defeitos, auto-aprisionados no retículo do cristal, formar éxcitons livres ou aprisionados em impurezas. Todos estes processos se estendem na escala de $10^{-12} - 10^{-11}$ s. Neste estágio os centros luminescentes podem ser excitados pelo impacto com elétrons energéticos, captura sequencial de pares $e^- - h^+$ e processos de transferência de energia entre sensibilizador e ativador ($10^{-12} - 10^{-8}$). Finalmente o centro luminescente volta ao estado fundamental por processos de supressão não-radiativos ou emissão de fótons. Dependendo do tipo de emissão do centro luminescente, o processo pode durar de 10^{-9} s a alguns minutos.

A divisão do mecanismo de cintilação em três estágios está relacionada à eficiência de cintilação do material, que segundo LEMPICKI *et al*. (2003) pode ser escrita como,

$$\eta = \beta SQ, \quad (145)$$

na qual β é a razão entre o número de pares e^-h^+ criados e o total de pares que podem ser criados, S é a eficiência de transferência de energia e Q é o rendimento quântico luminescente do material.

Existem várias aproximações para a determinação de β . Os principais modelos fenomenológicos são o de SHOCKLEY (1961), VAN ROOSBROESK (1965), KLEIN (1968), ROTHWARF (1973), ROBBINS (1980), RODNYI (1994). A importância de tais modelos pode ser atribuída à determinação da quantidade de pares e^-h^+ formados por fóton de alta-energia incidente, definindo a eficiência de conversão. Segundo Robbins (1980) a energia mínima para a criação de um par e^-h^+ pode ser definida como,

$$\xi_{\min} = 2,3E_g, \quad (146)$$

na qual E_g é o band gap do material absorvente. Conseqüentemente, o número máximo de pares e^-h^+ criados pela absorção de uma energia E_γ é,

$$n_{eh}^{\max} = \frac{E_\gamma}{\xi_{\min}} = \frac{E_\gamma}{2,3E_g}. \quad (147)$$

Finalmente, β pode ser definido como,

$$\beta = \frac{n_{eh}}{n_{eh}^{\max}} = 2,3 \left(\frac{E_g}{E_\gamma} \right) n_{eh}. \quad (148)$$

A energia mínima necessária para a criação de um par e^-h^+ é um caso limite, quando a perda de energia por fônons é nula. Torna-se então conveniente definir a energia efetivamente gasta para criação de pares e^-h^+ , que é a razão,

$$\xi = \frac{E_\gamma}{n_{eh}}, \quad (149)$$

e com isso a eficiência de conversão será,

$$\beta = \frac{2,3E_g}{\xi}. \quad (150)$$

A determinação de ξ leva à eficiência de conversão, que pode ser expressa como (SHOCKLEY, 1961; VAN ROOSBROESK (1965); KLEIN, 1968; ROTHWARF, 1973; ROBBINS, 1980; RODNYI, 1994),

$$\xi = E_i + E_i K + 2E_i L_f. \quad (151)$$

Na Eq. (151) E_i é o limiar médio de ionização do material, K é o fator de perda óptico, isto é, a razão entre a “perda de energia de um elétron secundário por fônons ópticos” e a “energia perdida por esse elétron na ionização do material.” O termo L_f é a fração da E_i insuficiente para promover demais ionizações, perdida por fônons e outros eventos de ionização. O limiar de ionização é definido como $E_i = 1,5E_g$. As representações gráficas da eficiência de conversão em função do parâmetro de perda óptico estão na **Figura V.2.**

O parâmetro S é a eficiência de transferência, que indica a fração de energia dos pares e^-h^+ convertida em energia hábil a excitar os centros luminescentes do material. Os modelos que descrevem estes fenômenos foram desenvolvidos para halogenetos de metais alcalinos e alcalino-terrosos puros ou dopados com Tl^{3+} e cintiladores dopados com Ce^{3+} ($LaCl_3:Ce^{3+}$, $LaPO_4:Ce^{3+}$, $LaP_5O_{14}:Ce^{3+}$). A determinação de S depende do conhecimento do mecanismo de transferência entre os pares e^-h^+ formados e os centros luminescentes (ativador). Os pares e^-h^+ podem formar excitons aprisionados por impurezas (ITE - *Impurity Trapped Excitations*) (sensibilizador, ativador, defeitos) ou auto-aprisionados (STE - *Self-Trapped Excitons*). Os éxcitons ITE podem excitar diretamente os centros luminescentes e então haver a emissão. No entanto, os ITE's

podem transferir energia para níveis que funcionam como armadilhas abaixo do nível emissor da impureza.

De outra forma, os STE podem excitar os ativadores da matriz e então haver a emissão. Maiores detalhes sobre a excitação podem ser encontrados em WOJTOWICZ (1992); ROBBINS, DEAN (1978); KAUFMAN *et al.* (1970); DIETRISCH *et al.* (1973).

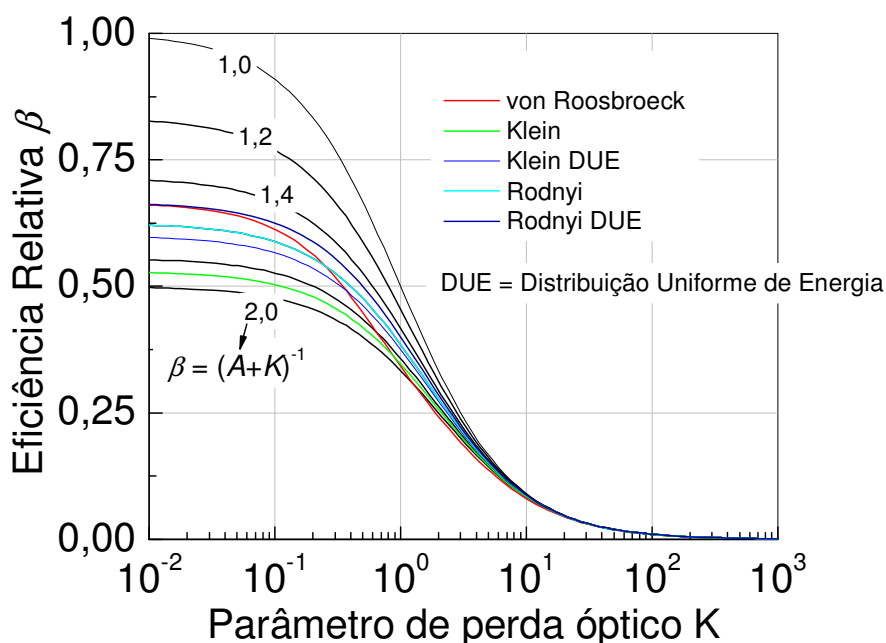


Figura V.2: Modelos fenomenológicos da eficiência de conversão em função do parâmetro de perda óptico. VON ROOSBROECK (1965). KLEIN E KLEIN DUE (1968). RODNYI E RODNYI DUE (1994).

Finalmente, Q representa o rendimento quântico da luminescência do material. Este parâmetro é definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. De uma forma mais geral, na cintilação Q pode ser visto como a razão entre a quantidade energia emitida (número total de fótons) e a quantidade total de energia absorvida pelo ativador. A eficiência quântica está ligada aos mecanismos de desativação radiativos e não-radiativos do ativador. Pode ocorrer certa confusão entre o rendimento e a eficiência quântica. Na eficiência, a excitação é feita diretamente no nível emissor. No rendimento quântico, pode haver excitação em diversos comprimentos de onda, principalmente no máximo de absorção do material

(LUMB,1978). Assim, para um cintilador, o rendimento quântico deve ser o parâmetro mais adequado para se descrever o comportamento luminescente do ativador.

Apesar de relativamente bem determinados os mecanismos de cintilação e luminescência juntamente com os parâmetros associados, detalhes específicos para diversos materiais ainda são desconhecido (LEMPICKI *et al*, 2003). Portanto, devido à sua grande relevância (aplicações em radiologia médica, física de alta energia, etc.), o estudo estrutural, das propriedades ópticas e luminescentes, bem como a correlação destas propriedades com a rota de síntese são de grande importância na caracterização e aperfeiçoamento do desempenho de um cintilador. Além disso, apesar de todos os avanços na tecnologia de detecção de radiações de alta energia, o luminóforo ainda tem grande destaque.

Visto isso, o oxissulfeto de gadolínio dopado com lantanídeos trivalentes, isto é, $Gd_2O_2S:Ln^{3+}$ (com Ln = Ce, Pr, Tb, Eu) são materiais promissores para a aplicação como cintiladores. Em particular, o $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ é um material bem conhecido, no entanto, sua caracterização espectroscópica possui várias lacunas relevantes, principalmente as relacionadas aos parâmetros de eficiência de cintilação.

B. Objetivos

Obtenção dos parâmetros de eficiência de cintilação, isto é, a eficiência de criação de pares e^-h^+ , eficiência de transferência de energia e rendimento da luminescência no Gd_2O_2S e comparar os valores obtidos com outros compostos.

C. Experimental

1. Medidas de luminescência com excitação de raios X

Os pós das amostras foram compactados na forma de pastilhas (prensagem uniaxial para conferir forma e isostática para adquirir resistência mecânica) cilíndricas de diâmetro e altura espessura média de 5,0mm e 1,0mm respectivamente. Os raios X na região de 40-150keV com diversas potências de feixe foram gerados pelo equipamento MEC 40 PHILIPS no Instituto de Eletrotécnica e Eletrônica da USP (IEE) sob a supervisão do Prof. Dr. Paulo Roberto Costa. O comportamento cintilante do

Gd_2O_2S nominalmente puro e dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopados com Ce^{3+}/Pr^{3+} foi registrado com uma câmera digital embutida no local de medida.

2. Medidas de capacitância e constante dielétrica

Os pós dos compostos foram conformados na forma de pastilha, utilizando um pastilhador, com pressões de 5×10^6 Pa. As pastilhas cilíndricas tem dimensões aproximadas de 1 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. O contato elétrico de Ag foi depositado em ambas as faces das pastilhas e o sistema resultante foi tratado a $200^\circ C$ por 1 hora. A **Figura V.3** ilustra as pastilhas das amostras preparadas para as medidas de constante e perda dielétrica. As medidas elétricas foram feitas num impedancímetro HP 4192A LF Mountain View (5Hz a 13MHz), com C-D (capacitância – perda dielétrica) em 1V, feitas a temperatura ambiente.

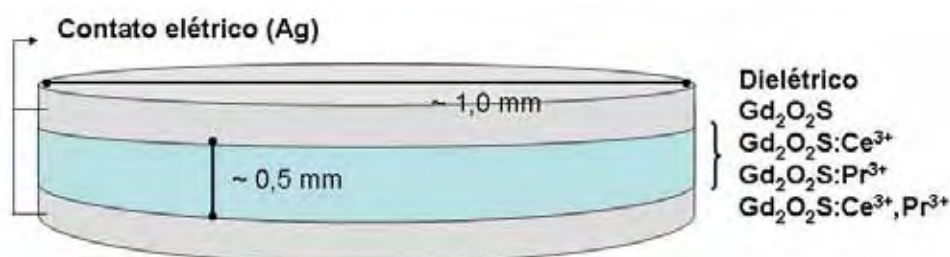


Figura V.3: Pastilhas das amostras preparadas para as medidas de constante e perda dielétrica.

A capacitância (C) obtida é utilizada juntamente com fatores geométricos para a determinação da constante dielétrica, ou seja, para um capacitor cilíndrico de espessura (h) e área de face (onde é depositado o contato elétrico) $A = (\pi/4)D^2$, na qual D é o diâmetro,

$$C = \kappa' \epsilon_0 \frac{A}{h} = \frac{\pi}{4} \kappa' \epsilon_0 \frac{D^2}{h}, \quad (152)$$

na qual $\kappa' = (\epsilon / \epsilon_0)$ é a constante dielétrica e ϵ_0 a permissividade relativa no vácuo.

D. Resultados e discussão

A luminescência de um material quando excitado por raios X provém de uma cadeia de eventos que envolvem os elétrons de caroço até a transferência de energia aos elétrons opticamente ativos na região do ultravioleta, visível e infravermelho. A absorção de raios X se dá pelos elétrons mais internos do sistema, com energias de

ligação da ordem de 10^4 - 10^5 eV. A absorção é proporcional ao coeficiente de absorção de raios X, que além da dependência nas transições eletrônicas de caroço envolve os espalhamentos de energia coerentes e incoerentes. A intensidade de raios X ao atravessar uma seção de um material de diâmetro x é dada pela expressão,

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} x\right), \quad (153)$$

na qual ρ (g/cm^3) é a densidade do material e μ é o coeficiente de absorção de raios X. O coeficiente de absorção explicitamente pode ser dividido em três contribuições principais, $\mu = \mu_a + \mu_{cs} + \mu_{is}$, sendo que μ_a prevalece na borda de absorção de raios X, sendo várias ordens de grandeza superior a todas as outras contribuições. Num material, cada espécie química que o constitui contribui aditivamente para o coeficiente de absorção total do material. Esta relação pode ser expressa segundo,

$$\mu = \frac{\sum_i n_i \mu_i M_i}{\sum_i n_i M_i}, \quad (154)$$

na qual o índice i corre sobre todas as espécies químicas da composição do composto. O termo M_i é a massa atômica da espécie i e n seu coeficiente estequiométrico. A quantidade μ_i é o coeficiente de absorção molar da espécie química i e que geralmente é dado em termos dos elementos químicos em questão.

No material $Gd_2O_2S : Ce^{3+}, Pr^{3+}$; os elementos químicos com maior número atômico são os maiores responsáveis pela absorção de raios X, ou seja Gd , Ce e Pr . De fato, os responsáveis pela absorção são os respectivos cátions dos elementos, isto é, Gd^{3+} , Ce^{3+} e Pr^{3+} . Entretanto, segundo o teorema Koopmans (SZABO *et al*, 1996), dado um único determinante de Hartree-Fock $|\ ^N \Psi_0 \rangle$ de N elétrons com orbitais ocupados e virtuais de energias E_o e E_v , então o potencial de ionização para se produzir um único determinante $|\ ^{N-1} \Psi_a \rangle$ com spin-orbitais idênticos, obtidos pela remoção de um elétron do spin-orbital χ_o ; e a afinidade eletrônica para se produzir um único determinante $|\ ^{N+1} \Psi^v \rangle$ com spin-orbitais idênticos, obtidos pela adição de um elétron no spin-orbital χ_v , são apenas $-E_o$ e $-E_v$ respectivamente. Portanto, as diferenças nas propriedades relacionadas à estrutura eletrônica de Gd^{3+} , Ce^{3+} e Pr^{3+} não são significativas se consideradas as espécies neutras Gd , Ce e Pr . O coeficiente de absorção de raios X dos

elementos *Gd*, *Ce* e *Pr* estão representados na **Figura V.4**. A diferença no coeficiente de absorção é relativamente pequena quando comparados os três elementos, mas, no entanto, o gráfico ($\mu \times$ Energia) apresenta escala bi-logarítmica, aumentando as variações da escala quando se passa a escala linear. As inflexões das curvas representam as bordas de absorção de raios X.

Quando um fóton de raios X com energia $\hbar\nu$ atinge um elétron de caroço com energia de ligação $E_o^1 = -\hbar\nu$ este é ejetado do sistema (elétron primário) formando um buraco e um estado excitado com tempo de vida curto. A relaxação ocorre com a ocupação do buraco por um elétron mais energético (energia de ligação E_o^2), com liberação de um fóton de energia $\hbar\nu'$ [$\nu' = (E_o^1 - E_o^2)/\hbar$]. Este fóton pode ser detectado (XPS) ou reabsorvido pelo sistema, causando a liberação de outro elétron. Este fenômeno pode se repetir até emissão de elétrons opticamente ativos na região do ultravioleta-visível, ou seja $E(\text{foton}) < E(\text{Fermi})$.

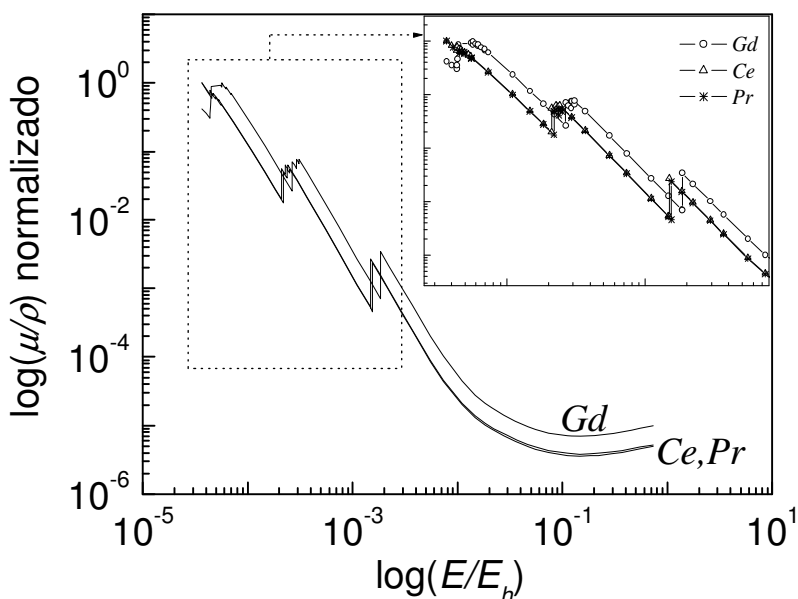


Figura V.4: Coeficientes de absorção de raios X dos elementos Gd, Ce e Pr. E_h é a energia de Hartree (27,2113961eV) e o coeficiente de atenuação de raios X é normalizado com relação ao seu maior valor neste intervalo de energia

No Gd_2O_2S , o processo de produção de elétrons primários, secundários e Auger, acompanha a formação de pares elétron/buraco (e^-h^+) no íon Gd^{3+} , visto que o elemento

Gd é o de maior coeficiente de absorção de raios X (**Figura V.4**). A formação do par e^-h^+ deve ter origem na banda $5p(Gd)$ que se localiza na região de -37 a -35eV ou na banda que contém características de $4f(Gd)/2p(O)/3p(S)$ localizada na região de -19 a -16eV (ROUKAS *et al*, 2000). O par e/h permanece deslocalizado na estrutura do Gd_2O_2S até se aproximar de um ponto com um poço de potencial capaz de atraí-lo (defeito). Se a energia do par e^-h^+ for menor que a energia potencial local do defeito, um sistema tipo-três-corpos se formará, no qual diz-se que o par e^-h^+ está aprisionado ao defeito. A estrutura eletrônica do Ce^{3+} permite que o potencial criado no sítio C_{3v} da estrutura do Gd_2O_2S seja suficiente para criar armadilhas eficientes para o aprisionamento de pares e^-h^+ . Este fato pode ser evidenciado pelo potencial de redução padrão do cátion Ce^{4+} [$E(Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}) = 1,61V$] (em meio de nitrato). A cinética de recombinação do par e^-h^+ após o aprisionamento é o processo chave para a transferência de energia para outro cátion Ce^{3+} ou para o ativador Pr^{3+} . Ocorrendo a recombinação seguida de transferência de energia ao Ce^{3+} , deve ocorrer a excitação $4f \rightarrow 5d$ e emissão $5d \rightarrow 4f$ (com absorção e emissão) ou os mecanismos de transferência de energia envolvendo campos multipolares (acoplamento de campo) e os acoplamentos de spin (MALTA, CARLOS, 2003). A transferência de energia ao cátion Pr^{3+} deve ocorrer por absorção direta de fótons ou por transferência de energia.

A energia de recombinação média do par e^-h^+ deve ser da ordem de 4,8-5,2eV (238-258nm), ou seja, a energia correspondente ao band gap do Gd_2O_2S . Nesta região espectral (240-280nm) ocorre a superposição das bandas de emissão associada à recombinação e excitação dos cátions Gd^{3+} (275nm) e Pr^{3+} (265,5 e 297,5nm).

O comportamento luminescente do Gd_2O_2S dopado com 1,0% de Ce^{3+} ; 1,0 de Pr^{3+} ; 3,0% de Pr^{3+} e co-dopados com 1,0/1,0% de Ce^{3+}/Pr^{3+} sob excitação de raios X está representado na **Figura V.5**. As medidas realizadas não foram pontuais, sendo possível obter apenas registros da cintilação do material sob diversas potências dos raios X em regiões que cobrem diagnósticos de radiologia médica e tomografia computadorizada. Os materiais contendo Ce^{3+} apresentaram baixa cintilação, devido à presença do íon Ce^{4+} durante a sulfurização do precursor $Gd(OH)CO_3$. A intensidade da emissão verde dos Gd_2O_2S é diretamente proporcional a potência dos raios X utilizados. Na **Tabela V.1** estão calculadas as potências médias dos feixes de raios X

utilizados. Alguns dos possíveis mecanismos de cintilação do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ está representado na **Figura V.6**.

Tabela V.1: Potências de raios X utilizados na observação da cintilação do Gd_2O_2S , $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$, $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$. O número do experimento indica a foto das pastilhas na **Figura V.5**.

Experimento	Voltagem (kV)	Corrente (mA)	Potência (W)
1	20,00	10,00	200,0
2	20,00	25,00	500,0
3	40,00	10,00	400,0
4	40,00	25,00	1000
5	60,00	10,00	600,0
6	60,00	25,00	1500
7	80,00	10,00	800,0
8	80,00	25,00	2000
9	100,0	10,00	1000
10	100,0	25,00	2500
11	120,0	10,00	1200
12	120,0	25,00	3000
13	140,0	10,00	1400
14	140,0	25,00	3500

Em cada uma das etapas do mecanismo apresentado na **Figura V.6** está representada a quantidade que descreve o processo de cintilação e luminescência. O parâmetro com maior dependência da rota do mecanismo de cintilação é o parâmetro S . Além de conter a transferência de energia dos pares e^-h^+ , contém os processos de transferência de energia entre sensibilizadores e ativadores.

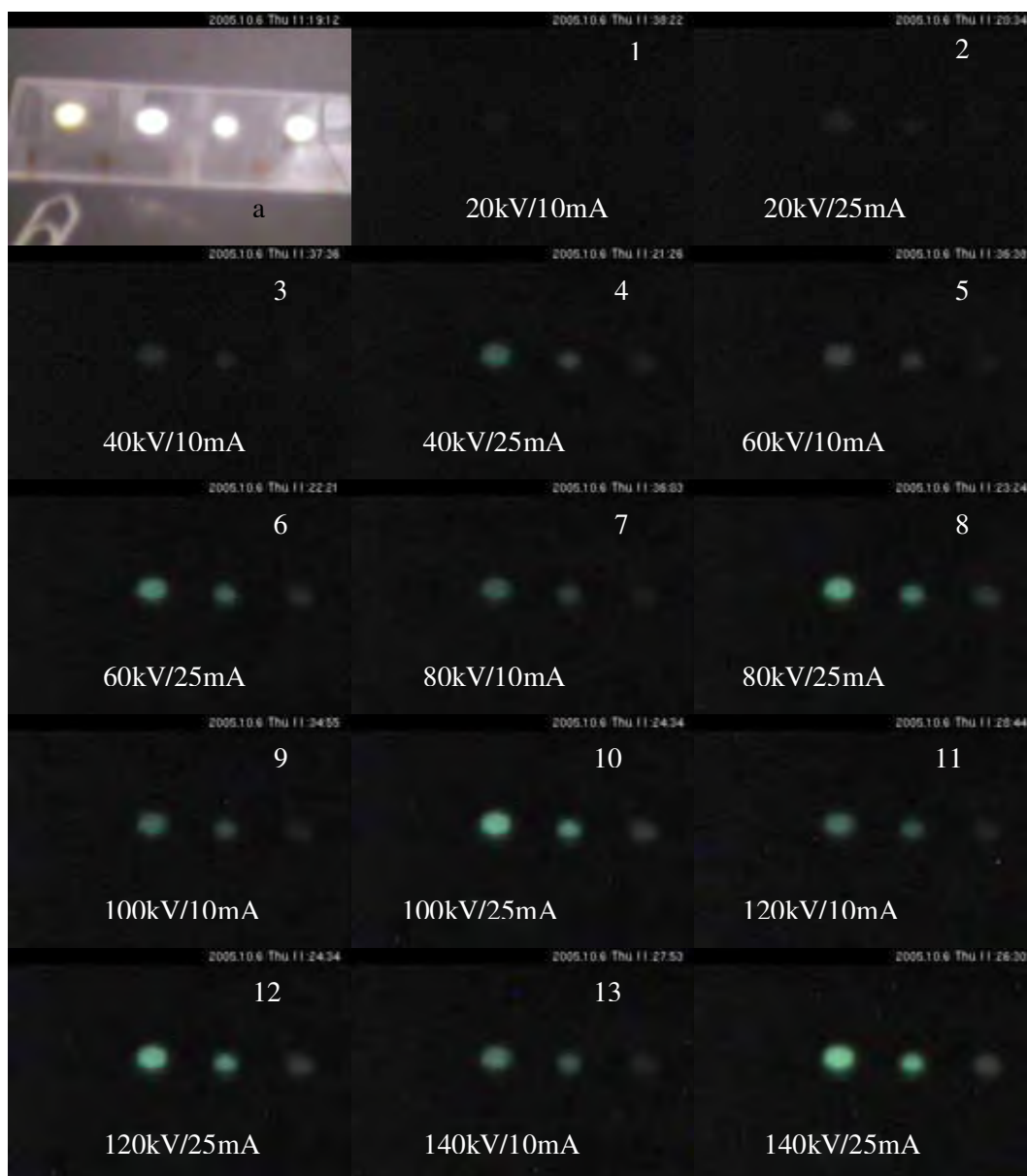


Figura V.5: Comportamento luminescente das pastilhas de Gd_2O_2S dopadas com 1% de Ce^{3+} ; 0,5% de Pr^{3+} ; 1,0% de Pr^{3+} e co-dopado com 1,0/1,0% Ce^{3+}/Pr^{3+} sobre diversas energias de raios X (Potência = PotencialxCorrente).^aDisposição das pastilhas num substrato plástico antes da excitação com raios X.

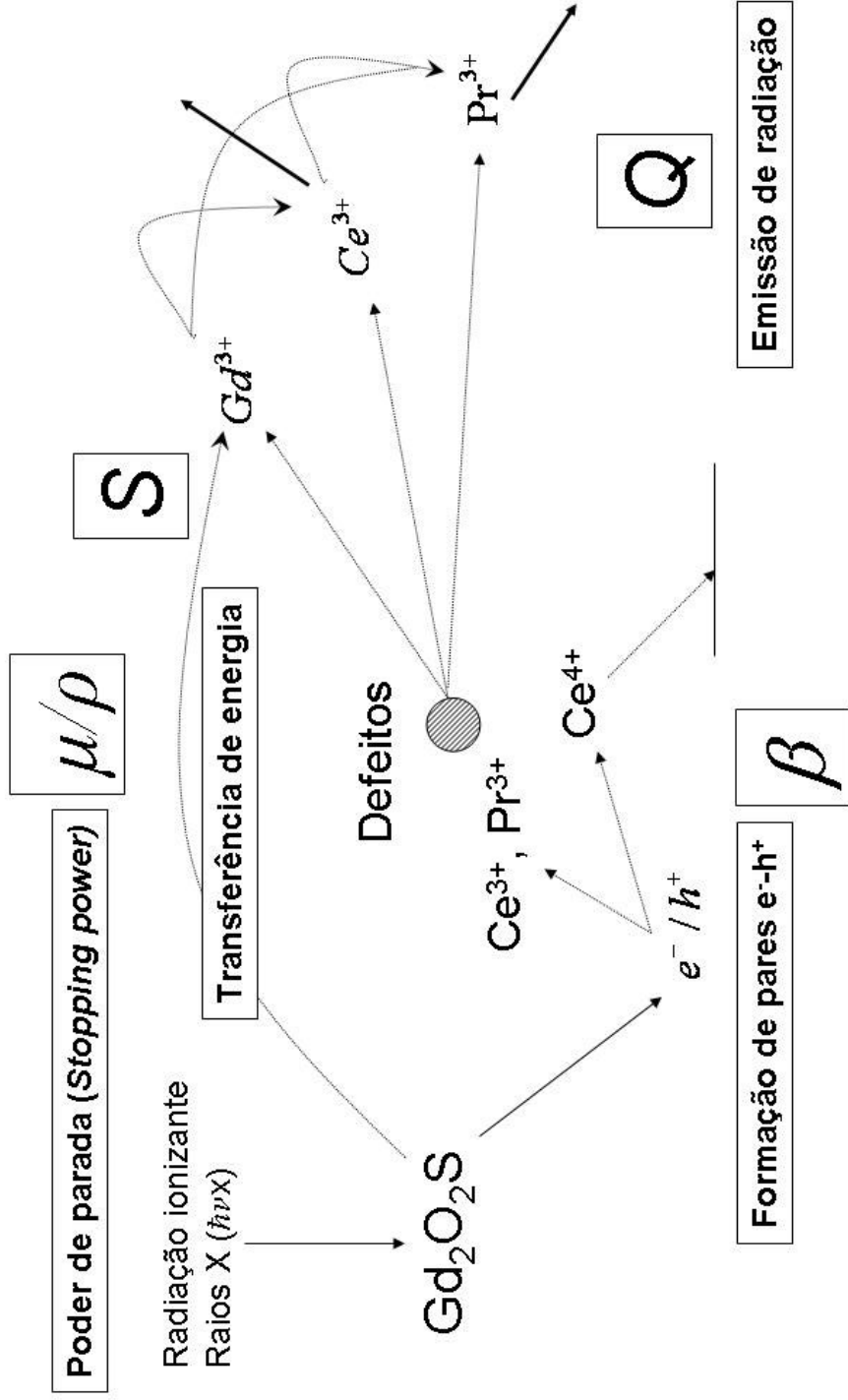


Figura V.6: Representação esquemática de um dos possíveis mecanismos de cintilação do $Gd_2O_2S : Ce^{3+}, Pr^{3+}$. A supressão da luminescência após a recombinação do par $e^- - h^+$ aprisionado no defeito foi omitida. Na Figura, bg se refere a band gap e x a raios X.

Como já dito, Ce^{4+} atua como um supressor forte da luminescência e deve absorver grande parte da energia utilizada na criação de pares e^-h^+ . A excitação direta dos centros luminescentes também deve ocorrer, porém, só o fato de haver ionização dos dopantes implica em mudança da natureza do sistema e conseqüentemente mudança da natureza da emissão no composto. A descrição de cada um dos parâmetros de eficiência e seus valores específicos no Gd_2O_2S são feitas na seqüência.

Segundo a Eq. (150), β depende do band-gap do material (E_g) e de ξ . O parâmetro ξ depende do parâmetro de perda óptico K e de E_i e L_f . As duas últimas constantes são determinadas pelas teorias de perda de energia (**Figura V.2**). O parâmetro de perda óptico K é definido segundo (LEMPICKI *et al.*, 2003),

$$K = 2,44 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{(\hbar\omega_{LO})^{3/2}}{(1,5E_g)}, \quad (155)$$

na qual, ϵ_∞ e ϵ_s são as constantes dielétricas de alta freqüência e estática e $\hbar\omega_{LO}$ a energia do fônon longitudinal na matriz. As constantes dielétricas ϵ_∞ e ϵ_s podem ser determinadas pelas medidas elétricas de capacitância em função da temperatura da amostra e freqüência de oscilação do campo ($1kHz \leq \nu \leq 1Mhz$). Os valores obtidos de ϵ_s podem ser comparados com valores calculados segundo a equação de Clausius-Mosotti,

$$\kappa_s = \frac{(3V_m + 8\pi\alpha_D^T)}{(3V_m - 4\pi\alpha_D^T)}. \quad (156)$$

na qual V_m é o volume molar do composto em questão e α_D^T a polarizabilidade dielétrica total (SHANNON, 1993). Já para ϵ_∞ vale a relação com o índice de refração (n),

$$\kappa_\infty = n^2. \quad (157)$$

A polarizabilidade dielétrica total de um composto tem um comportamento linear com o volume molar do composto. Como os óxidos podem ter estruturas hexagonal e cúbica, dois comportamentos para a polarizabilidade são esperados. Na **Figura V.7** está representada a polarizabilidade total do Ln_2O_3 em função do cubo do raio iônico do Ln^{3+} .

Os valores de polarizabilidade que desviam do comportamento linear observado são os referentes aos íons Ce^{3+} e Pr^{3+} . Estes valores podem ter desvios, principalmente pela facilidade de oxidação de Ce^{3+} e Pr^{3+} a Ce^{4+} e Pr^{4+} . A presença dessas espécies na matriz do óxido causa uma compensação de carga, a qual polariza localmente o

composto, gerando dipolos permanentes capazes de causar os desvios observados. No entanto, os valores da constante dielétrica podem ser mesmo elevados devido a contribuições relacionadas com a estrutura dos óxidos de Ln_2O_3 (BUSANI; DEVINE, 2005).

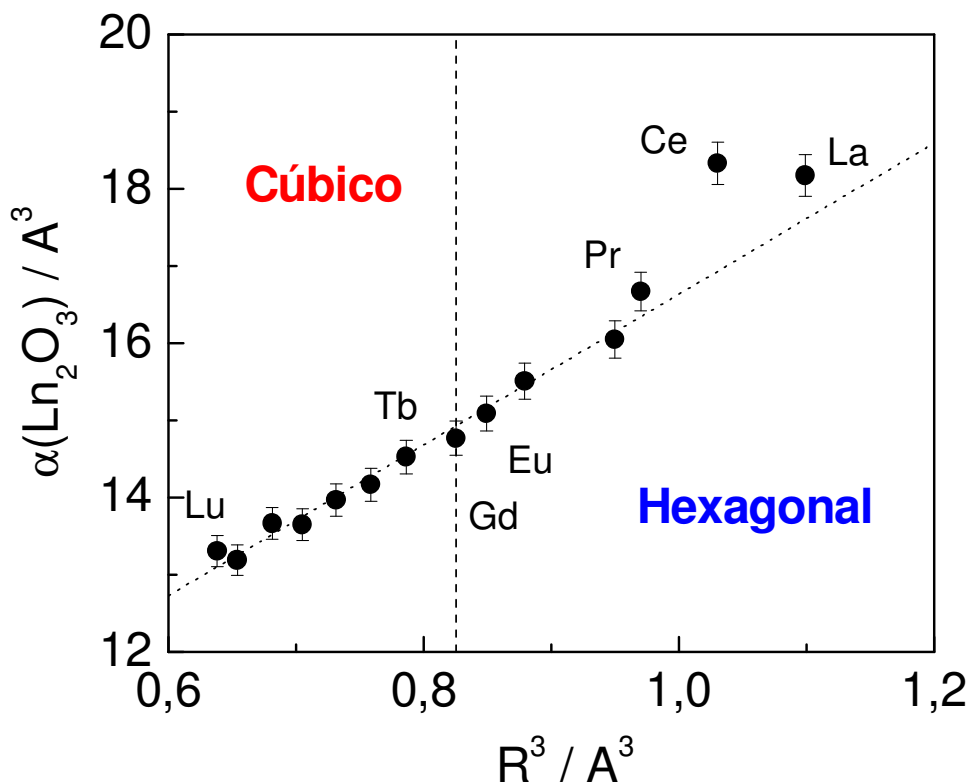


Figura V.7: Polarizabilidade dielétrica total dos óxidos de lantanídeos trivalentes Ln_2O_3 em função do cubo do raio iônico do Ln^{3+} . O número de coordenação utilizado foi $\text{NC} = 6$ e os valores das polarizabilidades dos íons retirados de SHANNON (1993).

O volume molar dos óxidos segue um comportamento linear com o cubo do raio iônico do Ln^{3+} , o qual está representado na **Figura V.8**. O interessante é notar que o Gd_2O_3 é um caso limite e que o Sm_2O_3 , mesmo com Sm^{3+} possuindo raio iônico maior que do Gd^{3+} , apresenta estrutura cúbica. O Pr_2O_3 também tem um pequeno desvio em relação aos demais óxidos da série.

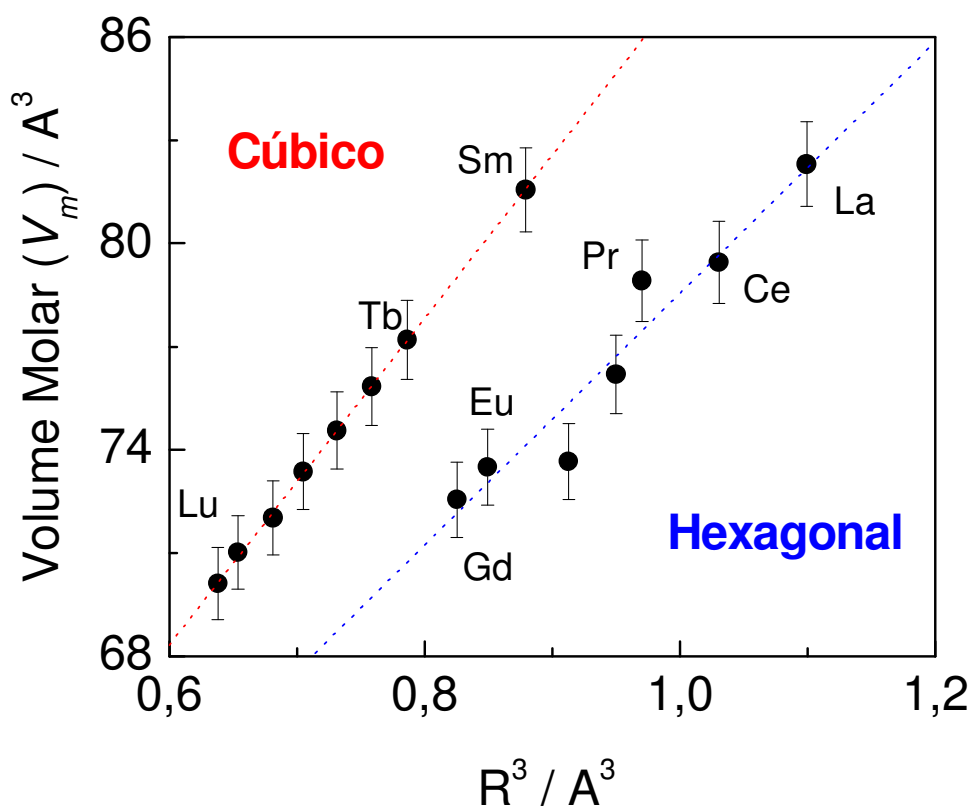


Figura V.8: Comportamento do volume molar dos óxidos de lantanídeos trivalentes em função do cubo do seu raio iônico.

Com a polarizabilidade e volume molar definidos é possível obter a constante dielétrica estática destes óxidos. Já que o volume molar apresenta dois comportamentos, o mesmo pode ser observado para a constante dielétrica. A constante dielétrica da série Ln_2O_3 está representada na **Figura V.9**. A surpresa é o valor elevado obtido para a constante dielétrica do Ce_2O_3 . O valor de 87,2 obtido candidata o composto para aplicações em microeletrônica. No caso da cintilação o melhor é esperar que os valores de K sejam os menores possíveis, para que se obtenham maiores valores de β . Assim, a introdução de Ce^{3+} e Pr^{3+} na matriz, apesar da dopagem efetiva, criam dipolos permanentes que podem elevar o valor da constante dielétrica e aumentar o valor da eficiência de criação de pares e^-h^+ .

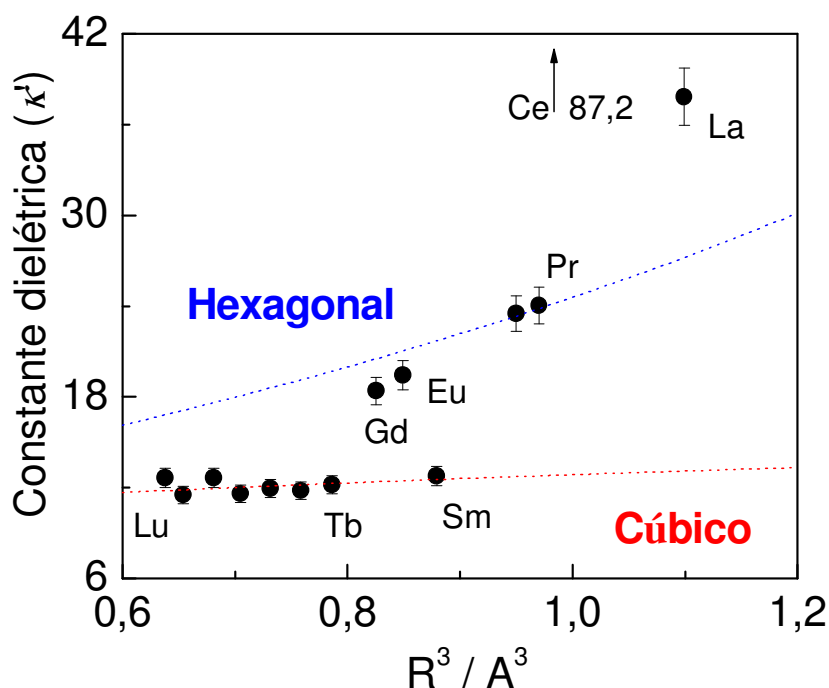


Figura V.9: Constante dielétrica da série Ln_2O_3 em função do volume molar do cátion Ln^{3+} . As linhas pontilhadas não são ajustes, mas a vazão que define a constante dielétrica segundo a Eq. (150).

No caso da série $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, o problema na determinação da constante dielétrica está no valor da polarizabilidade dielétrica do cátion S^{2-} . Alguns autores obtiveram a polarizabilidade dielétrica do S^{2-} , no entanto, os resultados obtidos dependem em grande extensão da estrutura do composto. No caso de SHANNON (1993), poucos compostos contendo enxofre foram catalogados, resultando em valores poucos confiáveis da polarizabilidade dielétrica do enxofre.

No entanto, uma estimativa do valor da polarizabilidade do enxofre pode ser obtida dos resultados de SHANNON. Se as polarizabilidades forem analisadas em termos do número atômico Z , então, se revelará o comportamento periódico de tal propriedade. O comportamento deve ser semelhante com o do volume molar de átomos e íons. O comportamento da polarizabilidade dielétrica em função do número atômico está representado na **Figura V.10**. A tendência observada é familiar das propriedades eletrônicas de sistemas atômicos.

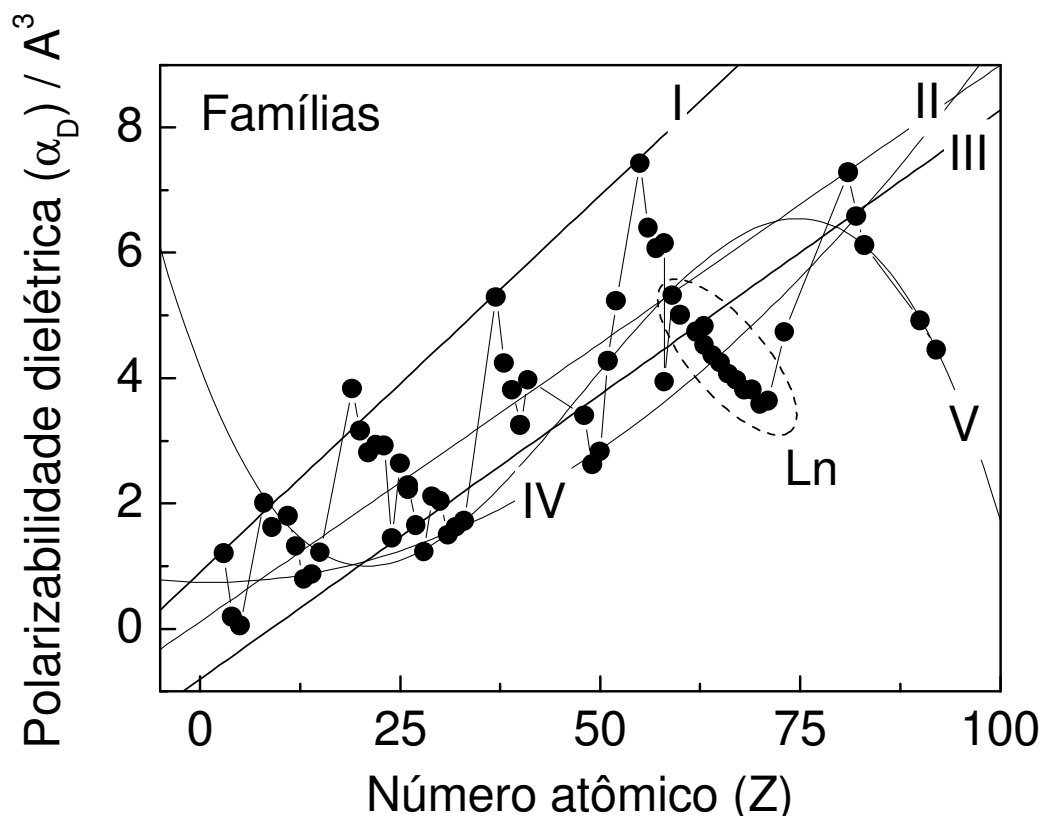


Figura V.10: Comportamento da polarizabilidade dielétrica dos íons nos estados de oxidação mais estáveis de cada elemento em função do seu número atômico. Ferro aparece com os números de oxidação 2+ e 3+, assim como o európio. Cério aparece com 3+ e 4+.

As linhas representadas na **Figura V.10** representam ajustes de polinomiais das famílias I a V da tabela periódica. À medida que se vai da família I para V, ajustes polinomiais em função Z crescem de ordem. Por exemplo, para as primeiras famílias, I e II, ajuste lineares em função de Z são os mais precisos. A partir da família III, ajustes de maior ordem começam a prevalecer. Para a família V, o ajuste de um polinômio de 3º grau é quase perfeito.

Nos períodos, ajustes parecidos podem ser feitos, mas agora, como elementos de todas as famílias estão presentes, ajustes de terceira ordem são mais precisos (**Figura V.11**).

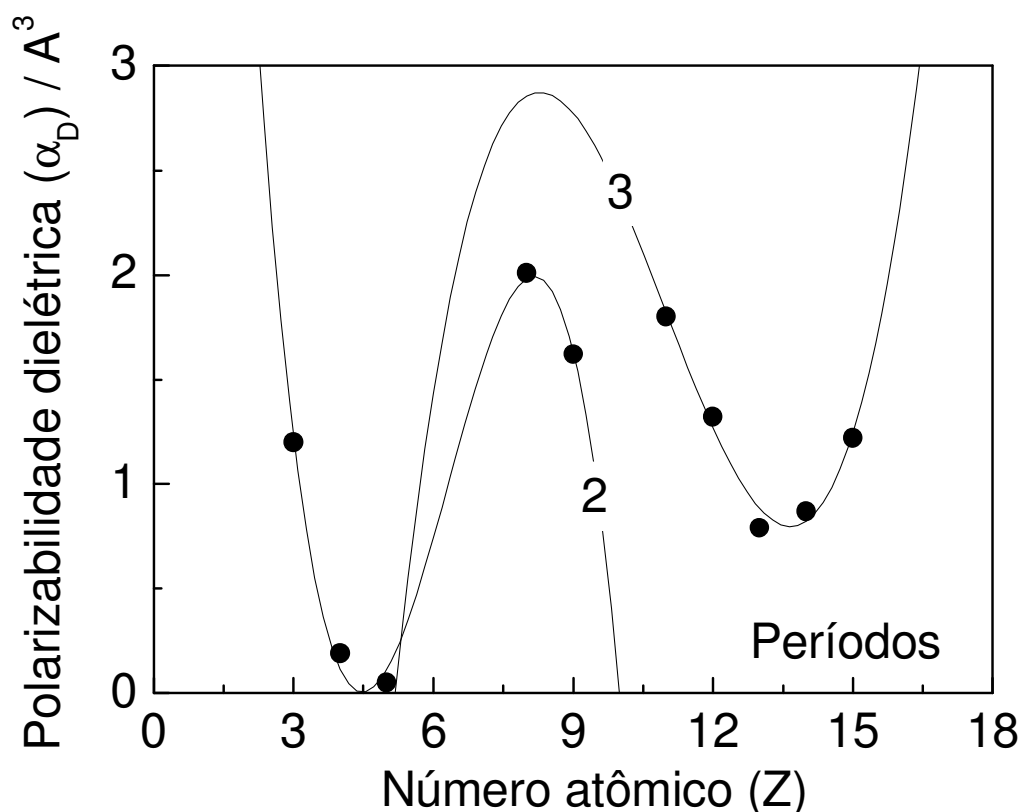


Figura V.11: Comportamento da polarizabilidade dielétrica de íons nos estados de oxidação mais estáveis dos elementos dos segundo e terceiro períodos da tabela periódica. As linhas correspondem ao ajuste de terceiro grau em função do número atômico do elemento.

Combinando os resultados das **Figura V.10** e **Figura V.11** é possível estimar valores das polarizabilidades dielétricas dos elementos *C*, *N* e *S*, os quais não foram determinados por SHANNON por falta de dados em relação a compostos constituídos por eles. Os erros de cada determinação são os erros intrínsecos nos dados utilizados por SHANNON somados aos erros dos ajustes polinomiais considerados. É razoável supor que os erros associados aos ajustes são relativamente pequenos e conseqüentemente os valores obtidos tem erros semelhantes aos experimentais dos dados utilizados por SHANNON. Os valores obtidos estão representados em negrito na **Tabela V.2**.

O comportamento da polarizabilidade em função do número atômico pode ser explicado através da definição de polarizabilidade. Considerando seu valor como proporcional a $\langle \psi^{(1)} | r^k | \psi^{(0)} \rangle$ e as funções de onda perturbadas de ordem zero e primeira ordem como orbitais hidrogenóides, a polarizabilidade será definida como somas infinitas de valores médios de $\langle r^k \rangle$ entre os estados hidrogenóides do sistema em

questão. O comportamento geral é que períodos sucessivamente maiores tenham valores cada vez maiores de polarizabilidade e dentro de cada período a tendência é de diminuição do valor da polarizabilidade a medida que aumenta o número atômico (**Figura V.11**).

O fato da polarizabilidade aumentar de período em período está relacionado com o termo de maior contribuição da soma na definição da polarizabilidade. Este termo, contém orbitais da camada de valência do sistema em questão. Para os elementos representativos, os íons são de camada fechada e a camada de valência é definida por $(n-1)$, na qual n é o número do período. Ora, a medida que n aumenta, são considerados orbitais cada vez mais difusos nas integrais $\langle \psi^{(1)} | r^k | \psi^{(0)} \rangle$, isto é, com valores de $\langle r^k \rangle$ maiores. Portanto, a tendência do valor de polarizabilidade é aumentar.

Dentro de um mesmo período, valores similares de $\langle r^k \rangle$ são obtidos, no entanto, orbitais com valores cada vez maiores de Z são considerados. Como em geral, as integrais $\langle \psi^{(1)} | r^k | \psi^{(0)} \rangle$ são inversamente proporcionais a Z , valores cada vez menores da polarizabilidade são obtidos.

Como resultado, o comportamento geral da polarizabilidade, ou de qualquer outra propriedade que dependa das integrais $\langle \psi^{(1)} | r^k | \psi^{(0)} \rangle$, são polinômios de Z , que dependendo da natureza dos orbitais envolvidos terão termos dominantes com ordens diferentes para cada gupo e período da tabela periódica.

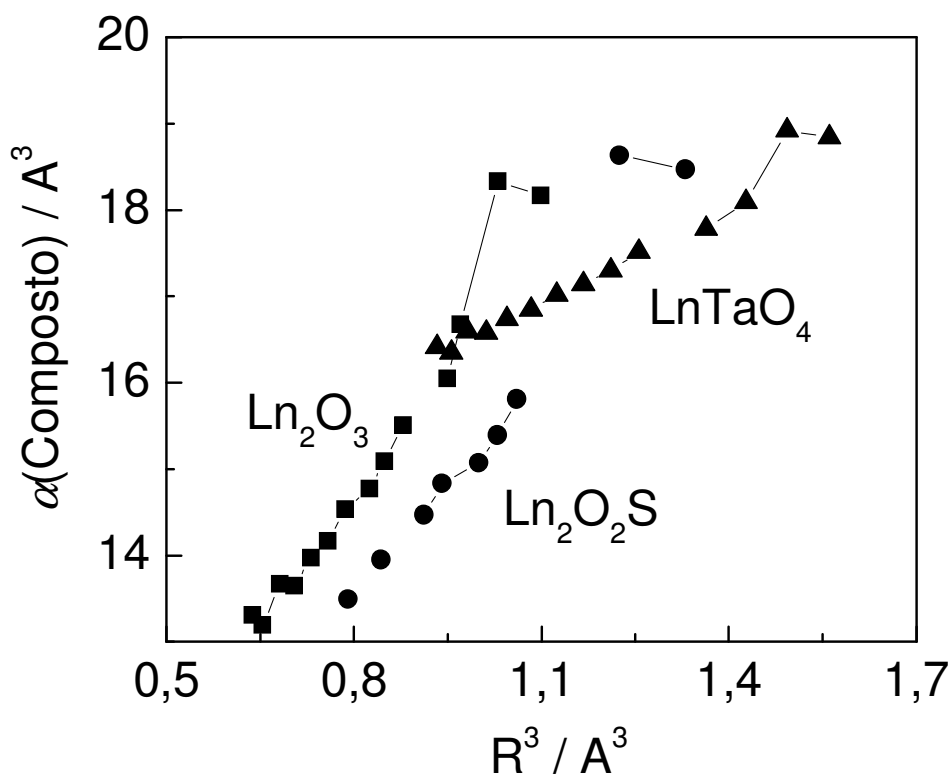


Figura V.12: Polarizabilidades dielétricas das séries de compostos Ln_2O_3 , $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ e LnTaO_4 . Os números de coordenação do cátion Ln^{3+} são respectivamente 6, 7 e 8.

A polarizabilidade dielétrica da série de oxissulfetos $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ está representada na **Figura V.12**, juntamente com as polarizabilidades dielétricas das séries de compostos Ln_2O_3 e LnTaO_4 . Em relação aos óxidos, os oxissulfetos tem valores de polarizabilidades maiores que os óxidos de Ln^{3+} . A diferença de inclinação das curvas apresentadas na **Figura V.12** está no raio iônico do Ln^{3+} . Nas três matrizes de óxidos, oxissulfetos e tantalatos, o número de coordenação do Ln^{3+} aumenta de 6 a 8, tornando

o raio iônico maior nos tântalatos, o que revela os perfis das curvas de polarizabilidade observados.

Mais uma vez Gd^{3+} revela-se um caso limite nas séries de compostos. Na curva do Ln_2O_2S , a partir do gadolínio a curva passa a ter valores um pouco superiores de polarizabilidade, revelando uma inclinação maior para a curva $\alpha \times R^3$. Existem algumas lacunas nos gráficos de $\alpha \times R^3$ da série Ln_2O_2S , mas são devidas à falta de dados de raios iônicos dos cátions trivalentes de Pr-Nd, Ho e Lu e não à falta de dados de polarizabilidades dielétricas.

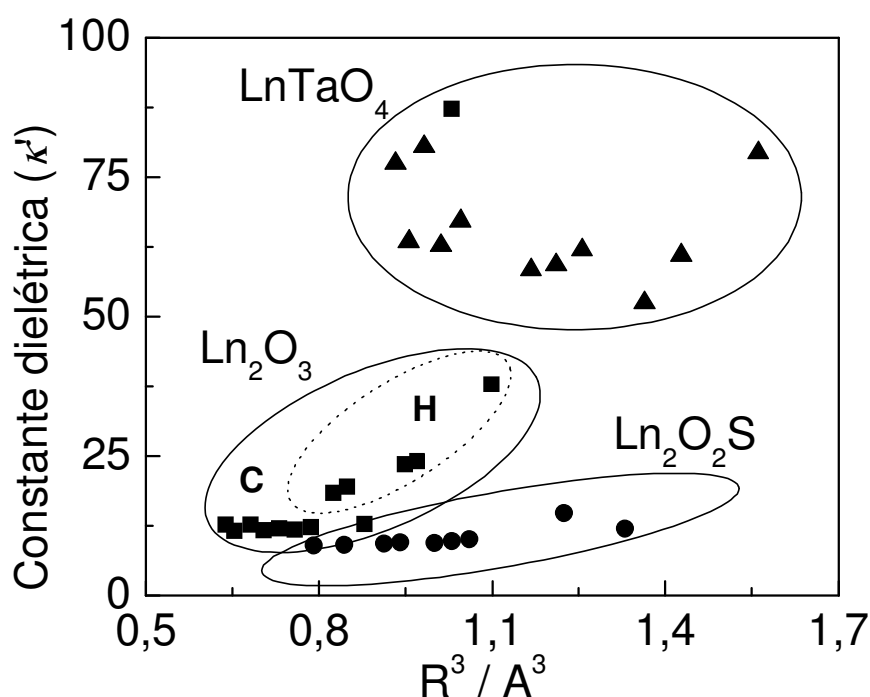


Figura V.13: Comparação das constantes dielétricas das séries de compostos Ln_2O_3 , Ln_2O_2S e $LnTaO_4$. As curvas estão em função do raio iônico do Ln^{3+} no composto. H e C no interior do conjunto que representa a série dos óxidos significam hexagonal e cúbico.

Combinando os valores de polarizabilidade e volumes molares em cada uma das matrizes, é possível obter a relação de constante dielétrica em função do raio iônico do lantanídeo nas séries de compostos Ln_2O_3 , Ln_2O_2S e $LnTaO_4$.

Os valores da constante dielétrica para a série de oxissulfetos de Ln^{3+} são inferiores aos dos óxidos. Tantalatos tem valores bem superiores aos das séries anteriores e realmente alguns compostos constituídos de tântalo são ferroelétricos (BUSANI, 2005). Ainda na série dos $LnTaO_4$, os valores da constante dielétrica

apresentam variações grandes, mas isso se deve a dados de volumes molares de baixa qualidade.

Para os compostos dopados, os valores das constantes dielétricas tendem a mudar com a concentração dos dopantes, no entanto, considerando-se diluições infinitas, tais mudanças podem não ter influência significativa no resultado final. Para avaliar a importância da dopagem no valor final da constante dielétrica foram considerados efeitos aditivos para a polarizabilidade e volume molar. Como exemplo, o comportamento da polarizabilidade em função da concentração do dopante está representado na **Figura V.14**.

A dependência da constante dielétrica com a concentração dos dopantes nos compostos co-dopados, isto é, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$, está representada na **Figura V.15**. Seguindo a tendência da polarizabilidade dielétrica, a constante dielétrica também tende a aumentar com a concentração de Pr^{3+} e Ce^{3+} . Para o cálculo foi utilizada a premissa da aditividade da polarizabilidade e do volume molar. O comportamento do volume para a série $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ é analisado nos **Apêndices VII.A e VII.B**. Deve-se atentar para o fato de que na **Figura V.15**, o gráfico é mono-logarítmico, pois de fato, a dependência com a concentração de dopante é linear.

A constante dielétrica de alta frequência tem uma relação direta com o índice de refração, como mostrado pela Eq. (157), no entanto, valores específicos para sistemas atômicos (átomos e íons) não são encontrados ou podem ser obtidos como no caso da constante dielétrica estática (SHANNON, FISCHER, 2006). A constante dielétrica como um todo, está associada com as polarizabilidades iônicas e eletrônicas do sistema em questão. Sem considerar outras contribuições, a polarizabilidade dielétrica pode ser expressa como,

$$\alpha_D = \alpha_I + \alpha_e, \quad (158)$$

na qual “I” e “e” referem-se à parte iônica e eletrônica da polarizabilidade. Segundo a relação de Lorenz-Lorentz, a definição da polarizabilidade eletrônica em função do índice de refração (n) do sistema [segundo (155)] é,

$$\alpha_e = \frac{V_m}{b} \left[\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \right], \quad (159)$$

com $b = (4\pi/3)$.

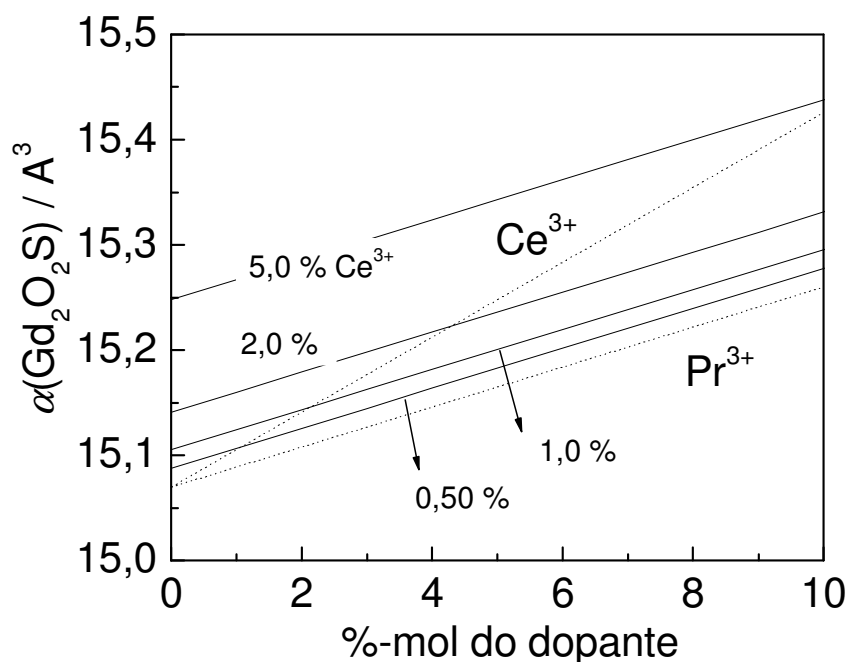


Figura V.14: Efeito da concentração dos dopantes na constante dielétrica do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. As linhas pontilhadas representam o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado apenas com Ce^{3+} ou Pr^{3+} . As linhas cheias são dos compostos co-dopados, para algumas concentrações selecionadas de Ce^{3+} .

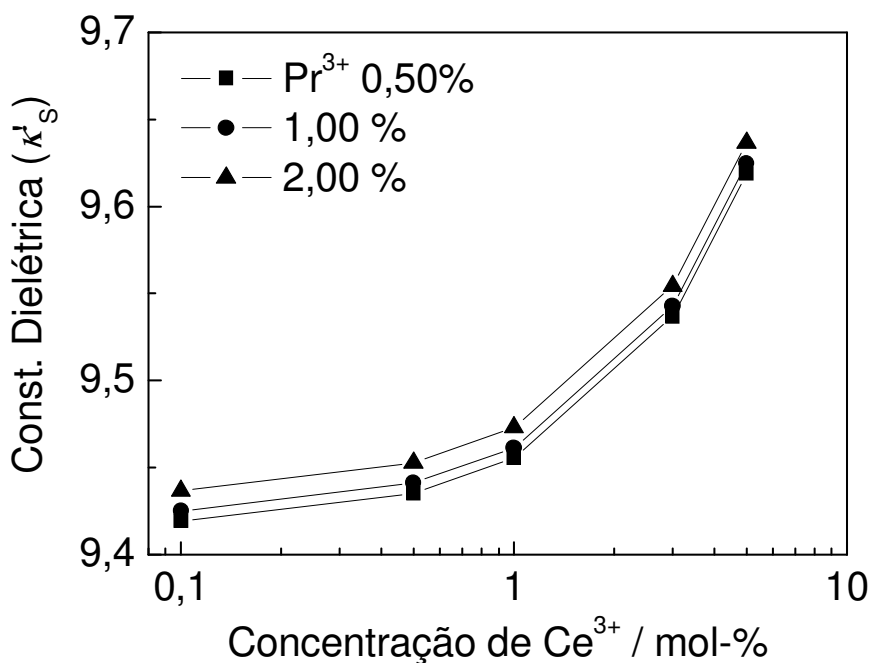


Figura V.15: Dependência da constante dielétrica estática com a concentração dos dopantes no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. As concentrações de Pr^{3+} utilizadas nos cálculos foram de 0,5; 1,0 e 2,0 mol-%. Os pontos representam as concentrações de Ce^{3+} de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 mol-%.

Por sua vez, a polarizabilidade eletrônica tende a se dividir, dando origem a uma parte que depende do sistema isolado e outra que descreve o recobrimento (MALTA *et al.*, 2002) entre as nuvens eletrônicas, ou seja, está associada às ligações químicas existentes, assim,

$$\alpha_e = \alpha_e^i + \alpha_e^{ii}, \tag{160}$$

com “i” referente ao sistema atômico isolado e “ii” às ligações químicas formadas.

A constante dielétrica depende da polarizabilidade dielétrica e varia com a frequência de oscilação do campo elétrico aplicado [$\epsilon = f(\nu)$]. No intervalo de 1 kHz a 10MHz, a parte real da constante dielétrica é medida. Se à alta frequência, a constante dielétrica de alta frequência prevalece então as seguintes relações são válidas,

$$\epsilon_s = \lim_{\nu \rightarrow 0} \epsilon(\nu), \tag{161}$$

e,

$$\epsilon_\infty = \lim_{\nu \rightarrow +\infty} \epsilon(\nu). \tag{162}$$

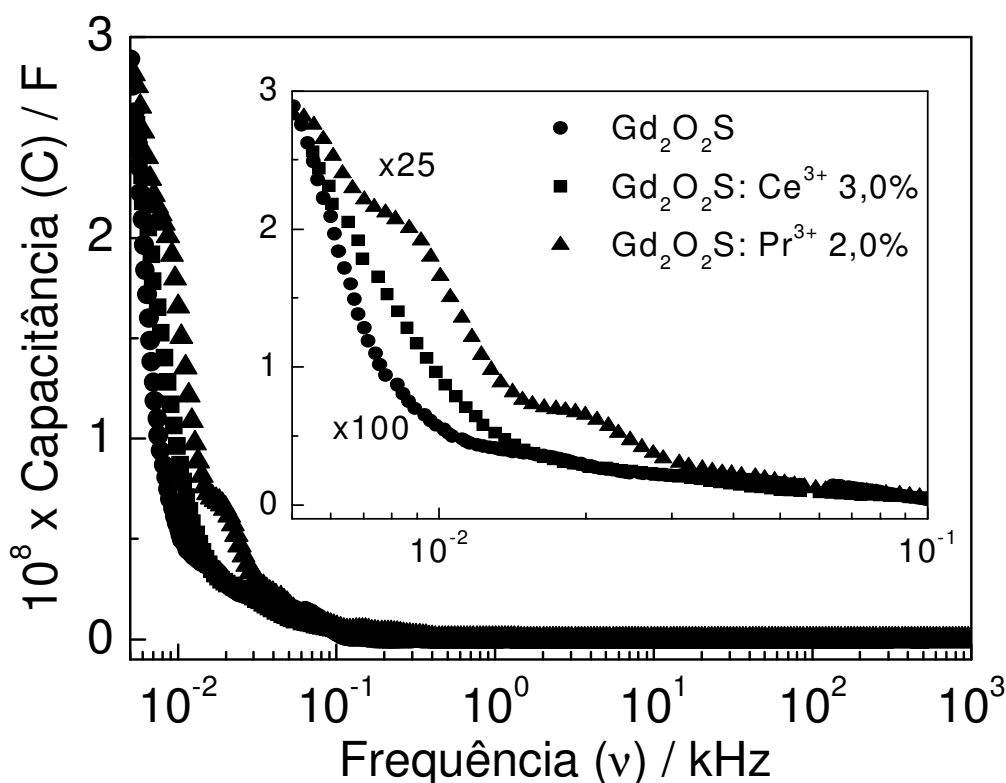


Figura V.16: Medidas de capacitância em função da frequência do campo elétrico aplicado para o Gd_2O_2S nominalmente puro, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ 2,0% e $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ 3,0%. A curva da amostra nominalmente pura e da dopada com Pr^{3+} foram multiplicadas pelos fatores 100 e 25, respectivamente, por razões de escala.

Portanto, considerando-se o intervalo de 1 kHz a 10 MHz suficiente para serem válidas as Eqs. (161) e (162), podem ser obtidos valores de ϵ_s e ϵ_∞ . A capacitância das amostras de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ nominalmente puro, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$ estão representadas na **Figura V.16**. O comportamento em função da concentração de Ce^{3+} e Pr^{3+} é similar ao do oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro, com mudança nos valores obtidos de ϵ_s e ϵ_∞ .

De fato o efeito da dopagem na constante dielétrica é maior que o previsto pela regra da aditividade das polarizabilidades e volumes molares. Em se tratando de amostras policristalinas, este efeito deve ser somado à criação de defeitos e sua perturbação do ambiente químico local, responsável pela criação de dipolos permanentes, capazes de elevar os valores da polarizabilidade e conseqüentemente da constante dielétrica. Além disso, efeitos não-lineares no volume molar podem ocorrer.

Principalmente nos oxissulfetos, em que o número de vacâncias de enxofre deve ser grande, os desvios dos valores previstos anteriormente são esperados. Isto abre a perspectiva de estudo de como estas propriedades evoluem com fatores que controlam a forma e o tamanho das partículas constituintes do pó, até se transformarem num monocrystal (cerâmica) durante o processo que sinterização.

A dependência da constante dielétrica estática e de alta frequência com a concentração dos dopantes estão representadas na **Figura V.17**. A comparação com valores “teóricos” e experimentais está na **Tabela V.3**. O valor obtido pelo cálculo da constante dielétrica estática através da polarizabilidade dielétrica foi de 10,2 e o obtido experimentalmente foi de 9,42, ou seja, uma diferença de 7%, que está de acordo com as previsões de erro feitas anteriormente, de 5-10%. Além disso, é a primeira medida em um isolante da série $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Para os demais compostos existem desvios grandes dos valores obtidos pelo cálculo da constante dielétrica pela polarizabilidade. Nas amostras dopadas com Ce^{3+} , após um aumento do valor constante dielétrica para a amostra com 0,1% em mol, a tendência é a diminuição do valor, como previsto anteriormente. No entanto, para a amostra dopada com 5% de Ce^{3+} , foi obtido 325 para a constante dielétrica, valor excessivamente elevado para óxidos de Ln^{3+} .

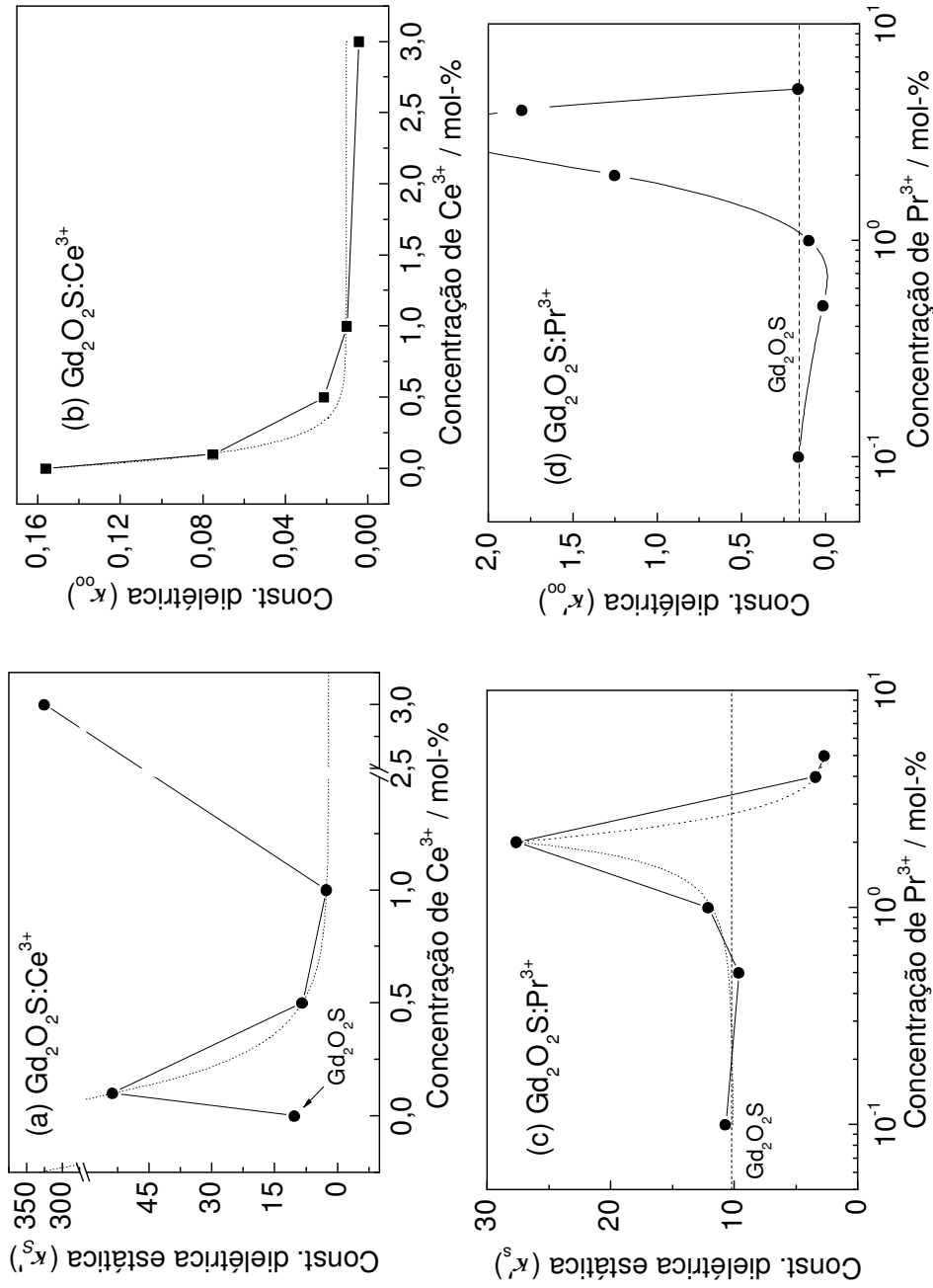


Figura V.17: Dependência da constante dielétrica estática em função da concentração de dopantes. **(a)** Constante dielétrica estática e **(b)** constante dielétrica de alta frequência do $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$. **(c)** Constante dielétrica estática e **(d)** a alta frequência do $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$.

Tabela V.3: Constante dielétrica estática e de alta frequência do Gd₂O₂S nominalmente puro, dopado com Ce³⁺, Pr³⁺ e co-dopado com Ce³⁺,Pr³⁺. Os valores que possuem grandes desvios entre valores teóricos e experimentais foram marcados em negrito. *Valore estimados a partir dos resultados experimentais. ** Valor médio do índice de refração de compostos contendo Ln³⁺ n = 1,5 (LUDWIG, PRENER, 1972; MIKAMI, OSHIYAMA, 1998).

%mol Ce ³⁺	%mol Pr ³⁺	K' _s		K' _∞	
		Teórico	Exp.	Teórico	Exp
-	-	9,41	10,2	1,00-2,25**	0,156
0,10	-	9,41	53,7	-	0,0750
0,50	-	9,43	8,35	-	0,0211
1,00	-	9,45	2,60	-	0,0102
3,00	-	9,53	325	-	0,00429
5,00*	-	9,61	2,16*	-	0,01053*
-	0,10	9,41	10,7	-	0,160
-	0,50	9,42	9,60	-	0,0155
-	1,00	9,42	12,1	-	0,0981
-	2,00	9,43	27,6	-	1,25
-	4,00	9,46	3,40	-	1,80
-	5,00	9,47	2,70	-	0,162
0,10	0,50	9,42	10,2	-	0,155
	1,00	9,43	10,3	-	0,155
	2,00	9,44	10,0	-	0,178
0,50	0,50	9,44	10,4	-	0,158
	1,00	9,44	10,4	-	0,158
	2,00	9,45	10,8	-	0,181
1,00	0,50	9,46	10,6	-	0,154
	1,00	9,46	10,9	-	0,154
	2,00	9,47	11,0	-	0,176
3,00	0,50	9,54	19,6	-	0,151
	1,00	9,54	19,7	-	0,151
	2,00	9,55	20,0	-	0,173
5,00	0,50	9,62	12,4	-	0,148
	1,00	9,62	12,4	-	0,148
	2,00	9,64	12,7	-	0,171

No caso do Gd₂O₂S:Pr³⁺, com exceção da amostra dopada em 2,0 mol-%, a tendência é um ligeiro aumento até 1% e depois a diminuição da constante dielétrica para valores menores (2,70) para concentrações maiores de Pr³⁺. O valor obtido para a amostra contendo 2,0 mol-% de Pr³⁺ foi de 53,7; isto é, um aumento de aproximadamente 5 vezes em relação ao composto nominalmente puro. Os valores com diferenças grandes em relação aos previstos pela polarizabilidade estão marcados em negrito na **Figura V.3**.

Uma explicação para os desvios observados, considerando a rota de preparação utilizada na obtenção das amostras de Gd₂O₂S é a presença da fase oxissulfato de gadolínio (Gd₂O₂SO₄) no produto. Devido à presença do grupo volumoso SO₄²⁻, a

tendência é um aumento da polarizabilidade dielétrica e do volume molar da fase em relação ao $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. Só no caso da polarizabilidade dielétrica o aumento observado do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ para o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ é de 8,04, o que tornaria o valor da polarizabilidade 17,45 (aproximadamente 50% maior).

No caso da constante dielétrica de alta frequência, os valores obtidos têm um comportamento mais suave e decrescem no caso das amostras dopadas com Ce^{3+} . No caso do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$, há uma tendência clara para o aumento da constante dielétrica, para depois ocorrer uma diminuição na amostra que contém 5,0 mol-% de Pr^{3+} . Os valores obtidos são baixos, mas apresentam uma grande vantagem em relação aos monocristais. Neste caso o índice de refração de compostos contendo Ln^{3+} deve estar em torno de 1,0-1,5. Assim, a constante dielétrica de alta frequência teria um valor em torno de 1,0-2,25. [Eq. (157)]. Valores elevados da constante dielétrica de alta frequência, portanto, levam a constantes de perda óptica (K) elevadas e, conseqüentemente, rendimentos de formação de pares e^-h^+ (β) menores. Como a diferença observada é grande, serão utilizados no cálculo de K tanto os valores experimentais, quanto os teóricos em torno de 2,25.

Para os compostos co-dopados foram considerados apenas os efeitos aditivos da polarizabilidade e conseqüentemente constantes dielétricas derivadas dessa premissa. Os valores experimentais foram estimados pelo mesmo princípio, a partir das medidas feitas para os compostos dopados apenas com Ce^{3+} e Pr^{3+} . Seja no aumento da concentração de Ce^{3+} ou no aumento da concentração de Pr^{3+} , o valor experimental segue a mesma tendência do valor teórico. O aumento da constante dielétrica estática ou de alta frequência é pequeno no intervalo de concentrações de dopantes de trabalho, no entanto, essas pequenas variações são observadas nos valores experimentais.

A principal diferença fica para a série que tem 0,10 mol-% de Ce^{3+} , que tende a diminuir o valor da constante dielétrica estática ao invés de aumentá-lo com a dopagem e a série com 3,0 mol-% de Ce^{3+} que tem valores da constante dielétrica estática próximos a 20,0. Outro fato importante é a diferença entre o valor experimental e o teórico, pois desvios da aditividade tendem a aumentar com maiores concentrações de dopantes. No caso do $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ nominalmente puro, a diferença está em torno de 7%, enquanto que no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ (5,0%;2,0%) a diferença é de 30% (9,64 teórico x 12,7 experimental).

Em seguida, para a obtenção do parâmetro K , é necessária a determinação da energia do fônon óptico de rede dos compostos. A melhor forma de se determinar seria por medidas de Espectroscopia Raman, no entanto, como uma aproximação, serão utilizados os valores da energia do estiramento Ln-S e Ln-O no espectro de absorção no infravermelho do $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$. Os espectros para o oxissulfeto nominalmente puro e dopados com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopados com Ce^{3+},Pr^{3+} estão na **Figura III.21**. O estiramento dessa ligação está na região de $400-600\text{ cm}^{-1}$, sendo que as bandas aparecem sobrepostas no espectro.

Tabela V.4: Energia do fônon óptico da matriz oxissulfeto de gadolínio considerando as ligações Gd-O e Gd-S, retiradas do espectro de absorção no IV das amostras de Gd_2O_2S nominalmente puro e dopado com Pr^{3+} .

Dopante	%mol dopante*	(Gd – O)		(Gd – S)	
		$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\hbar\omega_{LO} / \text{meV}$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\hbar\omega_{LO} / \text{meV}$
	0,00	-	-	447	55
	0,10	561	70	455	56
	0,50	538	67	447	55
Pr^{3+}	1,00	513	64	451	56
	2,00	-	-	449	56
	4,00	501	62	449	56
	5,00	500 / 540	62 / 67	442	55

Na **Tabela V.4** estão os valores dos fônons ópticos de rede do Gd_2O_2S . Foram considerados os estiramentos das ligações Gd-O e Gd-S. Para a ligação Gd-O, há uma variação de 60 cm^{-1} se forem consideradas as amostras de $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$. No entanto, para a ligação Gd-S, a variação é praticamente desprezível, levando-se em conta a precisão das medidas de infravermelho. Além disso, para a ligação Gd-S, $\hbar\omega_{LO}$ é menor e sua banda de estiramento é mais intensa. Portanto, para todos os compostos, o valor de $\hbar\omega_{LO}$ que será utilizado é de 55 meV ($\sim 450\text{ cm}^{-1}$).

Finalmente, apenas resta definir o band gap dos compostos, para que o parâmetro de perda óptico seja calculado. A variação do band gap com a concentração de dopantes já foi discutida nas medidas de reflectância difusa, das quais foram obtidos os espectros de absorção e o band gap a partir da linearização da Tauc. Na **Tabela V.5** estão os valores dos band gap do Gd_2O_2S nominalmente puro, dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+}/Pr^{3+} . Também foram listados os valores obtidos para as bordas de absorção associadas às transições $4f \rightarrow 5d$ no Ce^{3+} e $4f^2 \rightarrow 4f5d$ no Pr^{3+} .

Tabela V.5: Band gap óptico (E_g) e bordas de absorção das transições $4f \rightarrow 5d$ no Ce^{3+} e $4f^2 \rightarrow 4f5d$ no Pr^{3+} em eV.

Ce^{3+} / mol-%	Pr^{3+} / mol-%	E_g / eV	$4f \rightarrow 5d$ / eV	$4f^2 \rightarrow 4f5d$ / eV
-	-	4,05	-	-
0,10	-	3,58	3,58*	-
0,50	-	2,94	2,94*	-
1,00	-	2,81	2,81*	-
3,00	-	2,83	2,83*	-
5,00	-	2,81	2,81*	-
-	0,10	3,62	-	-
-	0,50	3,43	-	3,09
-	1,00	3,43	-	3,27
-	2,00	3,90	-	3,27
-	4,00	3,35	-	3,53
-	5,00	-	-	-
0,10	0,50	3,46	-	-
	1,00	3,44	-	-
	2,00	3,88	-	-
0,50	0,50	3,26	-	-
	1,00	3,27	-	-
	2,00	3,71	-	-
1,00	0,50	3,02	-	-
	1,00	2,85	-	-
	2,00	2,80	-	-
3,00	0,50	2,87	-	-
	1,00	2,92	-	-
	2,00	-	-	-

A absorção fundamental no Gd_2O_2S está em torno de 4,7 eV, mas nos cálculos do parâmetro de perda óptico serão utilizados os valores que definem a absorção de menor energia no composto.

Foram obtidos três conjuntos de valores para o parâmetro de perda óptico (K). As incógnitas que definem os conjuntos de valores de K são os valores teóricos e experimentais das constantes dielétricas estática e de alta frequência. No primeiro conjunto são utilizados os valores teóricos de ϵ_S e ϵ_∞ . No segundo, são utilizados os valores experimentais de ϵ_S e os valores teóricos de ϵ_∞ (fixado em 2,25), Já no terceiro são utilizados ambos os valores experimentais de ϵ_S e ϵ_∞ .

Como ficou claro na **Tabela V.3**, existem diferenças grandes entre os valores teóricos e os experimentais, mas devido à natureza das funções $\beta(K)$ (eficiência de criação de pares e^-h^+), os valores finais não apresentam erros ou desvios significativos.

Tabela V.6: Conjunto de valores obtidos para o parâmetro de perda óptico. Cálculos para amostras que resultaram em valores inadequados de K foram omitidos. O conjunto K_3 apresenta os maiores valores devido às constantes dielétricas de alta frequência.

Ce^{3+} *	Pr^{3+} *	E_g / eV	$h a_{10}$ / meV	κ_s ' Teórico	κ_s ' Teórico	K_1	κ_s ' Exp.	K_2	κ_s ' Exp	K_3
-	-	4,05	55	2,25	9,41	1,75	10,2	1,79	0,156	32,70
0,1	-	3,58	55	2,25	9,41	1,98	53,7	2,50	0,075	78,04
0,5	-	2,94	55	2,25	9,43	2,42	8,35	2,32	0,0211	337,38
1	-	2,81	55	2,25	9,45	2,53	2,6	0,45	0,0102	729,17
3	-	2,83	55	2,25	9,53	2,52	325	3,27	0,00429	1728,20
5	-	2,81	55	2,25	9,61	2,54	2,16	-	0,01053	705,64
-	0,1	3,62	55	2,25	9,41	1,96	10,7	2,03	0,16	35,68
-	0,5	3,43	55	2,25	9,42	2,07	9,6	2,08	0,0155	394,02
-	1	3,43	55	2,25	9,42	2,07	12,1	2,21	0,0981	61,85
-	2	3,9	55	2,25	9,43	1,82	27,6	2,20	1,25	4,11
-	4	3,35	55	2,25	9,46	2,12	3,4	0,94	1,8	1,64
-	5	-	55	2,25	9,47	-	2,7	-	0,162	-
0,1	0,5	3,46	55	2,25	9,42	2,05	10,2	2,10	0,155	38,53
-	1	3,44	55	2,25	9,43	2,06	10,3	2,12	0,155	38,76
-	2	3,88	55	2,25	9,44	1,83	10	1,86	0,178	29,84
0,5	0,5	3,26	55	2,25	9,44	2,18	10,4	2,24	0,158	40,12
-	1	3,27	55	2,25	9,44	2,17	10,4	2,23	0,158	39,99
-	2	3,71	55	2,25	9,45	1,92	10,8	1,99	0,181	30,72
1	0,5	3,02	55	2,25	9,46	2,35	10,6	2,43	0,154	44,46
-	1	2,85	55	2,25	9,46	2,49	10,9	2,60	0,154	47,13
-	2	2,8	55	2,25	9,47	2,54	11	2,65	0,176	41,90
3	0,5	2,87	55	2,25	9,54	2,48	19,6	2,88	0,151	48,04
-	1	2,92	55	2,25	9,54	2,44	19,7	2,83	0,151	47,22
-	2	-	55	2,25	9,55	-	20	-	0,173	-
5	0,5	-	55	2,25	9,62	-	12,4	-	0,148	-
-	1	-	55	2,25	9,62	-	12,4	-	0,148	-
-	2	-	55	2,25	9,64	-	12,7	-	0,171	-

* mol-%.

Para facilitar a visualização do cálculo de K os valores utilizados para os parâmetros E_g , $h\omega_{LO}$, ε_∞ e ε_s estão na **Tabela V.6** seguidos do valor obtido (K_i). Os dois primeiros conjuntos de valores de K (K_1 e K_2) possuem valores próximos entre si. O terceiro conjunto (K_3) é o de maior desvio em relação aos dois primeiros. Para o Gd_2O_2S nominalmente puro foi obtido respectivamente 1,72 e 1,79 nos dois primeiros conjuntos. A média para o $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$ é 2,40; maior perda óptica entre os compostos dopados. As amostras dopadas com Pr^{3+} tiveram valores médios 2,01 e co-dopadas 2,22. A comparação com outros compostos é feita na **Tabela V.7**.

Tabela V.7: Comparação dos valores de K , L_f , ξ e a razão ξE_g para diversos compostos (LEMPICKI, *et al.* 1993). Para os compostos com matriz Gd_2O_2S são apresentados os valores de K dos conjuntos K_1 e K_2 *. Para os demais parâmetros, são considerados os três conjuntos de parâmetros.**

Composto	K	L_f	ξ	ξE_g
Gd_2O_2S	1,75 / 1,79*	0,57 / 0,57 / 0,83	23,6 / 23,6 / 26,8	5,8 / 5,8 / 6,6
$Gd_2O_2S:Ce^{3+}$	2,40 / 2,70*	0,62 / 0,64 / 0,84	20,8 / 20,4 / 22,9	6,8 / 6,7 / 7,5
$Gd_2O_2S:Pr^{3+}$	2,01 / 2,13*	0,59 / 0,60 / 0,84	22,2 / 22,1 / 24,0	6,2 / 6,2 / 6,7
$Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$	2,22 / 2,36*	0,61 / 0,62 / 0,83	21,4 / 21,4 / 23,5	6,6 / 6,6 / 7,3
CsI:Tl	0,049	0,27	15,2	2,4
NaI:Tl	0,16	0,28	15,3	2,6
BGO	0,48	0,37	16,6	3,3
CaF ₂ :Eu	0,63	0,40	44,5	3,6
BaF ₂ (lento)	0,43	0,35	33,9	3,2
BaF ₂ (rápido)	0,25	0,31	50,5	2,8
CeF ₃	0,7	0,41	39,3	3,8
Ce _{0,5} La _{0,5} F ₃	0,7	0,41	39,3	3,8
CeP ₅ O ₁₄	2,89	0,65	67,8	7,8
LuPO ₄ :Ce ³⁺	1,93	-	-	6,1

* Média dos valores da **Tabela V.6**. **Média dos valores da **Tabela V.8**.

Compostos que contêm lantanídeos tendem a ter valores maiores da constante de perda óptica. O maior valor de K é do CeP₅O₁₄, isto é, 2,89. O Gd_2O_2S , tem K em torno de 1,75-1,79, mas com a dopagem, pode chegar a 2,70, no $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$.

No desenvolvimento da eficiência de cintilação é necessário obter a fração de energia perdida pelos pares e^-h^+ antes de transferir energia para o centro luminescente ou se recombinar (L_f). As teorias com cálculos envolvendo princípios básicos da quântica são recentes e muitas vezes os cálculos podem ser complicados e consumir grande tempo de desenvolvimento. LEMPICKI *et al.*, que desenvolveram as primeiras determinações da eficiência de cintilação utilizaram a aproximação de VAN ROOSBROECK (1965).

Antes de obter a eficiência de cintilação, é definido o parâmetro ξ , na Eq. (151). Nesse parâmetro estão envolvidos o band-gap, o parâmetro de perda óptica e a fração de perda de energia L_f . Aqui, serão obtidos valores de L_f , mas sem recorrer às teorias de perda de energia em cintiladores. A aproximação de VAN ROOSBROECK está contida nos dados de LEMPICKI *et al.*, que determinou ξ . Se os valores obtidos forem colocados em função do parâmetro de perda óptico, pode-se obter uma relação empírica de $L_f \times K$. Segundo (151), esta relação é,

$$L_f = \frac{1}{2} \left[\frac{2\xi(K)}{3E_g} - (K+1) \right]. \quad (164)$$

Segundo a **Figura V.2**, o comportamento de β em função de K é sigmoidal, com escala mono-logaritmica na abscissa. L_f terá um comportamento semelhante. Os valores de L_f em função de K para diversos compostos estão na **Figura V.18**. A função ajustada de $L_f = f(K)$ é,

$$L_f = L_f^{\max} + \frac{(L_f^{\min} - L_f^{\max})}{1 + \left(\frac{K}{K_0}\right)^p}. \quad (165)$$

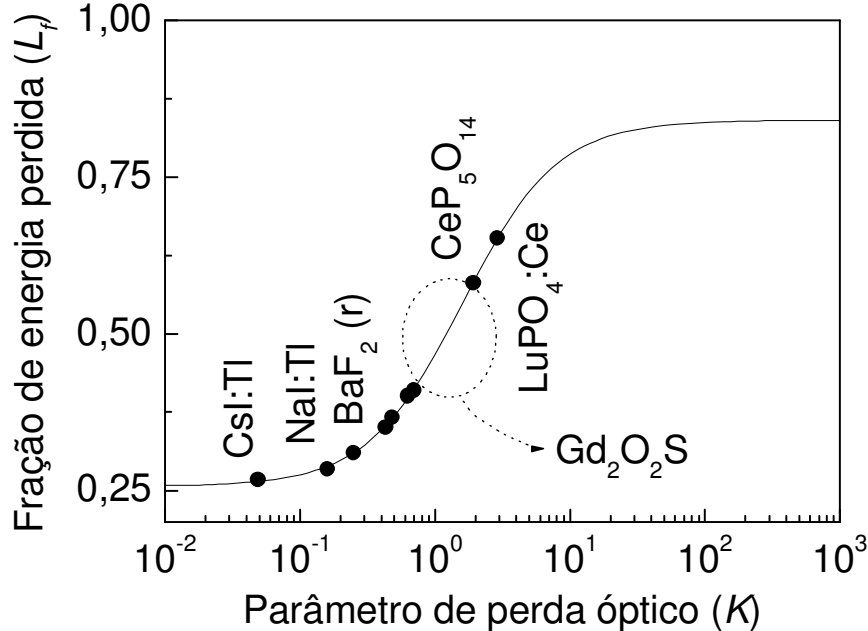


Figura V.18: Fração de perda de energia de pares e^-h^+ antes da transferência de energia para o centro luminescente ou recombinação em função do parâmetro de perda óptica.

Tabela V.8: Valores obtidos de L_f indiretamente de valores experimentais da eficiência de formação de pares e^-h^+ em função do parâmetro de perda óptica segundo o modelo fenomenológico de VAN ROOSBROECK. A partir deles foram obtidos ξ , ξ/E_g e β .

Ce^{3+} *	Pr^{3+} *	$L_f^{(1)}$	ξ_1	ξ_1/E_g	β_1	$L_f^{(2)}$	ξ_2	ξ_2/E_g	β_2	$L_f^{(3)}$	ξ_3	ξ_3/E_g	β_3
-	-	0,57	23,59	5,82	0,39	0,57	23,64	5,84	0,39	0,83	26,77	6,61	0,35
0,1	-	0,59	22,33	6,24	0,37	0,63	22,75	6,36	0,36	0,84	24,99	6,98	0,33
0,5	-	0,62	20,55	6,99	0,33	0,62	20,48	6,97	0,33	0,84	22,47	7,64	0,30
1	-	0,63	20,18	7,18	0,32	0,36	17,88	6,36	0,36	0,84	21,95	7,81	0,29
3	-	0,63	20,27	7,16	0,32	0,67	20,62	7,29	0,32	0,84	22,06	7,80	0,29
5	-	0,63	20,24	7,20	0,32	-	-	-	-	0,84	22,01	7,83	0,29
-	0,1	0,59	22,43	6,20	0,37	0,59	22,51	6,22	0,37	0,83	25,07	6,92	0,33
-	0,5	0,60	21,92	6,39	0,36	0,60	21,93	6,39	0,36	0,84	24,43	7,12	0,32
-	1	0,60	21,92	6,39	0,36	0,61	22,04	6,43	0,36	0,83	24,38	7,11	0,32
-	2	0,57	23,20	5,95	0,39	0,61	23,59	6,05	0,38	0,70	24,72	6,34	0,36
-	4	0,60	21,71	6,48	0,35	0,46	20,27	6,05	0,38	0,55	21,25	6,34	0,36
-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,1	0,5	0,59	22,00	6,36	0,36	0,60	22,04	6,37	0,36	0,83	24,45	7,07	0,33
-	1	0,59	21,95	6,38	0,36	0,60	22,00	6,39	0,36	0,83	24,37	7,08	0,32
-	2	0,57	23,15	5,97	0,39	0,58	23,19	5,98	0,38	0,83	26,08	6,72	0,34
0,5	0,5	0,60	21,45	6,58	0,35	0,61	21,50	6,60	0,35	0,83	23,66	7,26	0,32
-	1	0,60	21,48	6,57	0,35	0,61	21,53	6,58	0,35	0,83	23,70	7,25	0,32
-	2	0,58	22,70	6,12	0,38	0,59	22,77	6,14	0,37	0,83	25,41	6,85	0,34
1	0,5	0,62	20,79	6,88	0,33	0,62	20,84	6,90	0,33	0,83	22,72	7,52	0,31
-	1	0,63	20,30	7,12	0,32	0,63	20,36	7,14	0,32	0,83	22,05	7,74	0,30
-	2	0,63	20,16	7,20	0,32	0,64	20,22	7,22	0,32	0,83	21,84	7,80	0,29
3	0,5	0,63	20,39	7,10	0,32	0,65	20,60	7,18	0,32	0,83	22,16	7,72	0,30
-	1	0,62	20,53	7,03	0,33	0,65	20,75	7,10	0,32	0,83	22,36	7,66	0,30
-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* mol-%.

Os valores obtidos no ajuste das constantes L_f^{\max} , L_f^{\min} , K_0 e p estão representados na **Tabela V.9**. Pelos dados, é possível concluir que a perda de energia tem um intervalo de valores permitidos. Em compostos com baixos parâmetros de perda óptica, esse valor tende para 25% da energia total na forma de pares e^-h^+ . Para valores maiores de K , L_f tende ao valor limite de aproximadamente 85%. É por isso que não foram descartados os valores do terceiro conjunto de K (K_3). Compostos com valores de K maiores que 3,00 devem ser raros, ainda mais na forma de monocristais. No entanto, no caso de pós, filmes ou outras conformações de cintiladores, devido à grande superfície associada às partículas, o número de defeitos pode ser grande e as diferenças dos valores das constantes físicas em relação ao composto “volumétrico” (*bulk*) podem variar significativamente. No caso de pares e^-h^+ , a superfície deve ter uma participação grande na recombinação e, por conseguinte, na eficiência de formação de pares e^-h^+ .

Tabela V.9: Parâmetros do ajuste de L_f em função de K .

Parâmetro	Valor	Erro
L_f^{\max}	0,84040	0,0412
L_f^{\min}	0,25678	0,00432
K_0	1,5942	0,193
p	1,2394	0,0816

Os valores obtidos usando a Eq. (163) para o Gd_2O_2S ; $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$; $G_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ estão na **Tabela V.8**. A comparação dos valores obtidos com os de outros compostos estão na **Tabela V.7**. No caso do Gd_2O_2S , L_f varia entre 0,57 e 0,63 nos conjuntos de resultados 1 e 2. Como esperado, para o conjunto 3 as perdas são maiores, de modo que L_f está muito próximo do valor máximo (**Tabela V.9**), isto é 0,83. Segundo os resultados experimentais de outros compostos, os valores obtidos para L_f , ξ e a razão ξ/E_g são consistentes com a natureza da matriz Gd_2O_2S .

Agora, a eficiência de criação de pares e^-h^+ é facilmente definida. Para o Gd_2O_2S nominalmente puro, os valores obtidos nos três conjuntos de dados são 0,39; 0,39 e 0,35. Não está entre os mais eficientes, mas são valores superiores aos fosfatos de lantanídeos e provavelmente superior ao $LuSiO_5$. Fluoretos, cloretos e iodetos possuem os maiores valores de β , chegando a incríveis 0,97 no caso do $CsI:Tl$. A influência da concentração dos dopantes tende a diminuir os valores da eficiência de criação de pares e^-h^+ , chegando a 0,30 nos compostos com maior carga de dopantes. Estas variações são observadas com mais detalhes nas **Figura V.19** a **Figura V.23**.

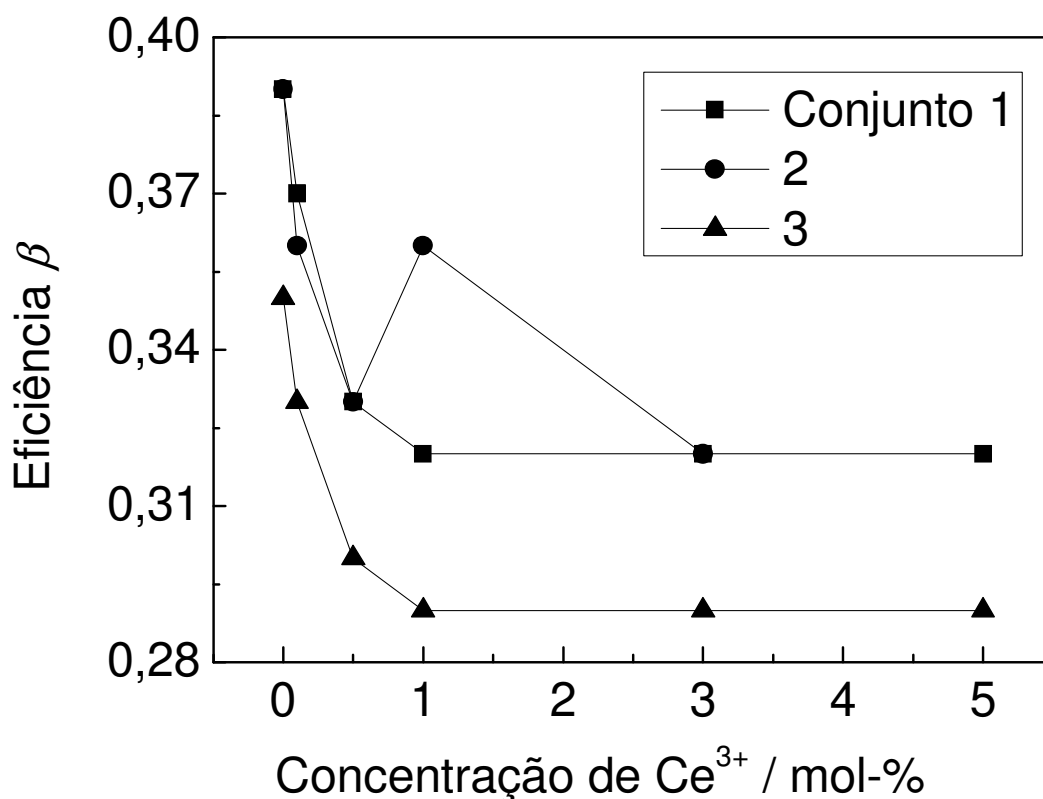


Figura V.19: Variação da eficiência de criação de pares e⁻-h⁺ em função da concentração de Ce³⁺ (mol-%) no Gd₂O₂S:Ce³⁺.

Os valores de β no Gd₂O₂S:Ce³⁺ decrescem com a concentração de Ce³⁺ de maneira bastante suave, sendo que apenas a amostra contendo 1 mol-% de Ce³⁺ desviou. No entanto isso se deve ao valor demasiadamente elevado da constante dielétrica estática experimental obtida. Já no caso dos compostos dopados apenas com Pr³⁺, o comportamento de β em função da concentração do dopante é suave até 1%, decrescendo para valores maiores de concentração. O aumento de β deve-se ao aumento do band gap considerado no cálculo.

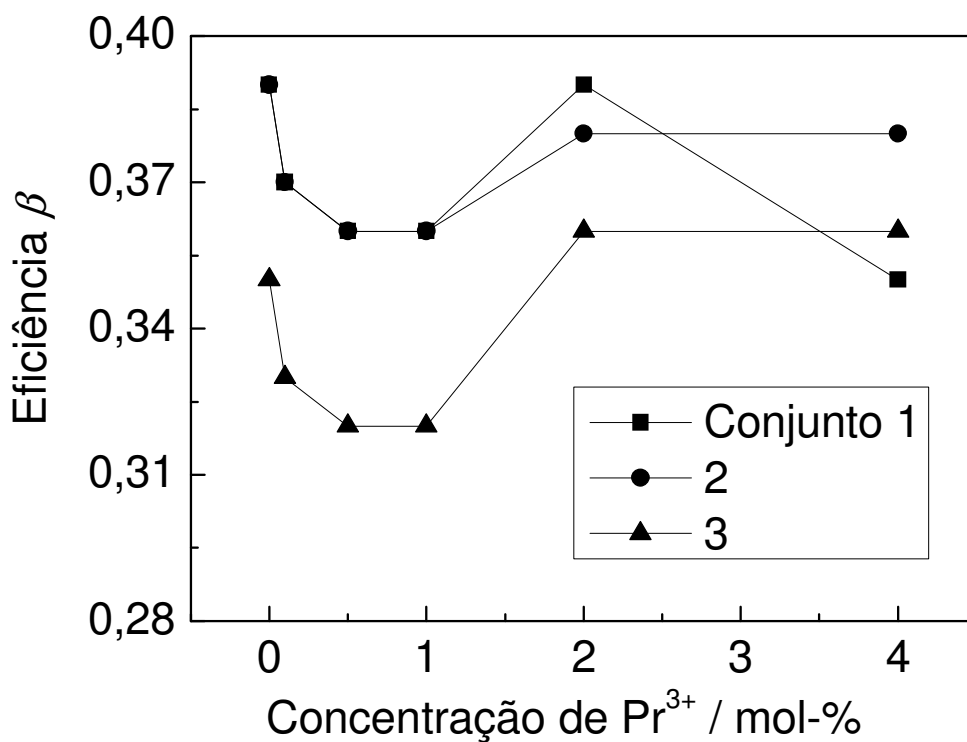


Figura V.20: Variação da eficiência de criação de pares e^-h^+ em função da concentração de Pr^{3+} (mol-%) no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$.

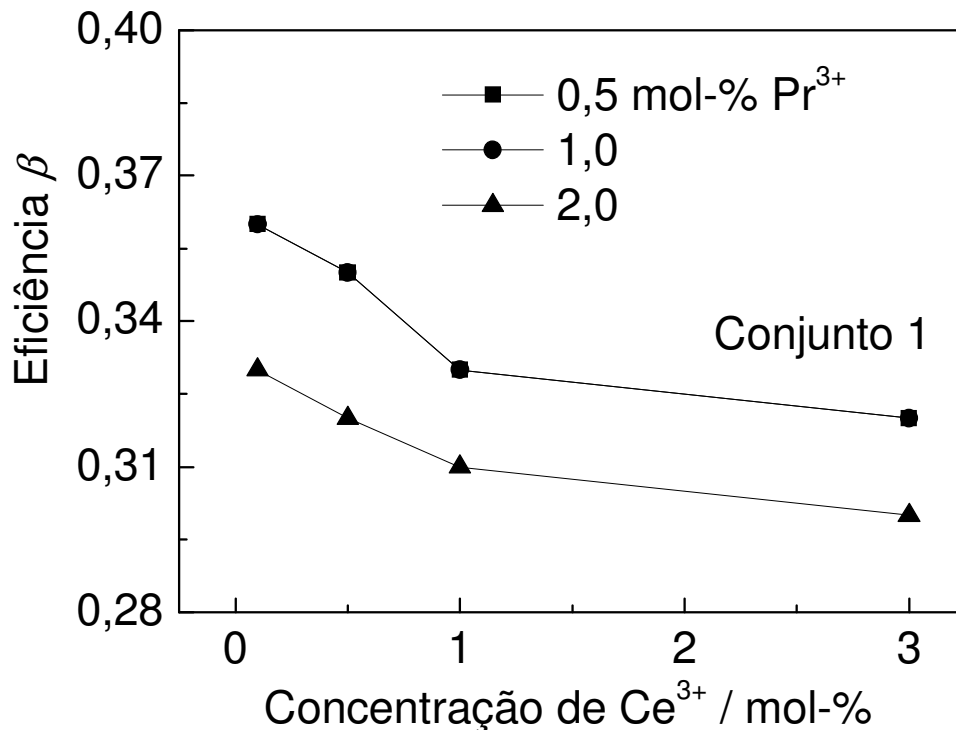


Figura V.21: Variação da eficiência de criação de pares e^-h^+ em função da concentração de Ce^{3+} (mol-%) no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$, para concentrações selecionadas de Pr^{3+} . Conjunto 1.

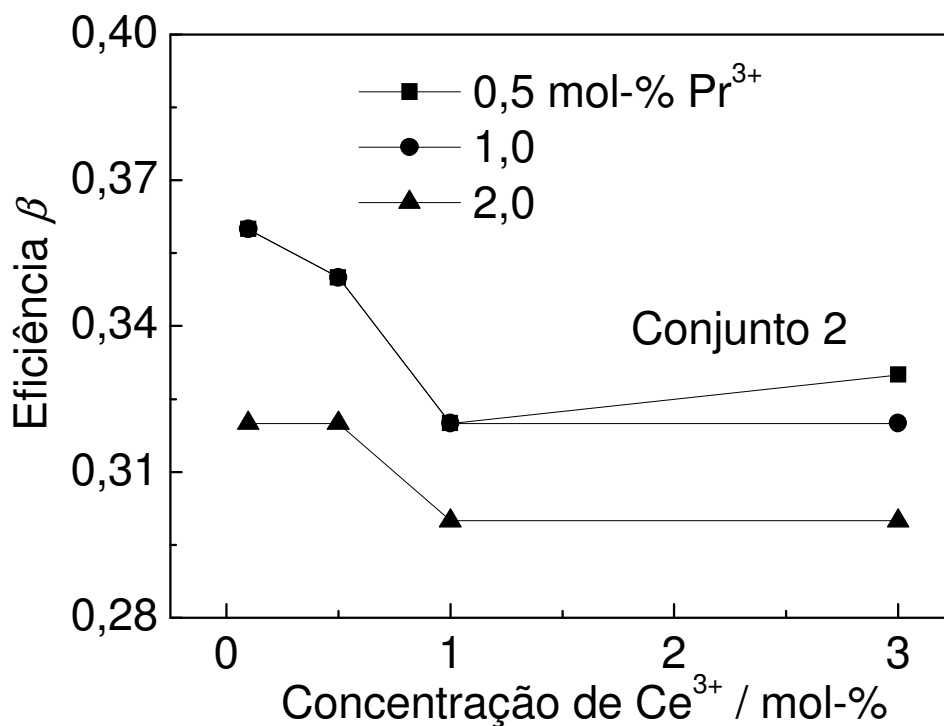


Figura V.22: Variação da eficiência de criação de pares e^-h^+ em função da concentração de Ce^{3+} (mol-%) no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$, para concentrações selecionadas de Pr^{3+} . Conjunto 2.

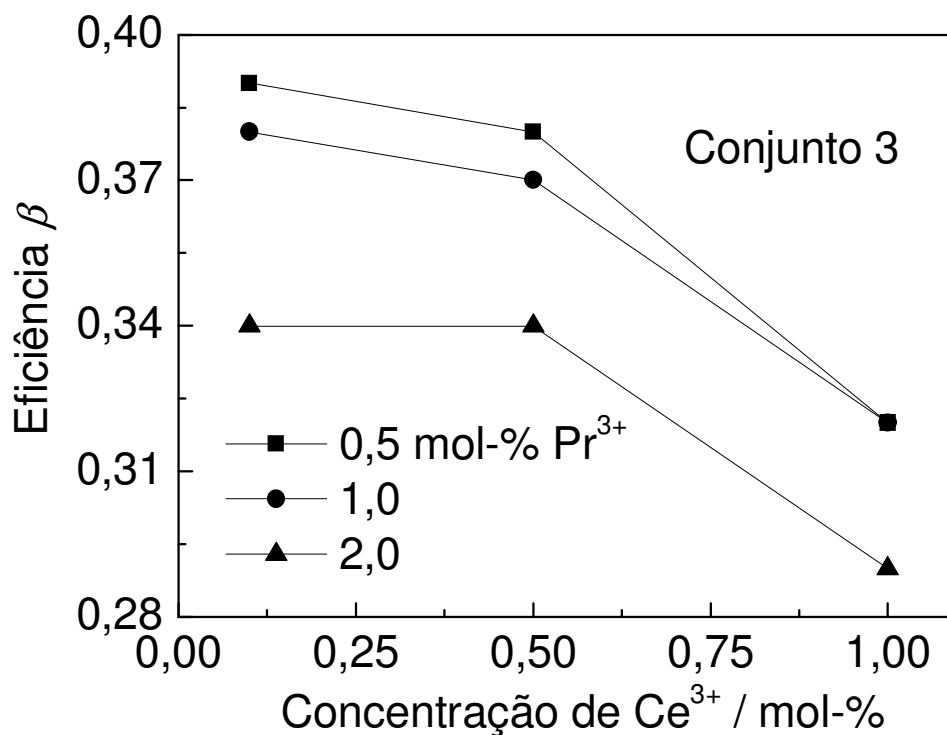


Figura V.23: Variação da eficiência de criação de pares e^-h^+ em função da concentração de Ce^{3+} (mol-%) no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$, para concentrações selecionadas de Pr^{3+} . Conjunto 3.

Tabela V.10: Eficiência de criação de pares e-h⁺, eficiência de transferência de energia, rendimento quântico (luminescente) e estimativa do rendimento global de cintilação para os compostos Gd₂O₂S; Gd₂O₂S:Ce³⁺, Gd₂O₂S:Pr³⁺ e Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺.

Ce ³⁺ / mol-%	Pr ³⁺ / mol-%	β_1	β_2	β_3	S	Q	η_1	η_2	η_3
-	-	0,39	0,39	0,35	~1	1,00*	0,39	0,39	0,35
0,1	-	0,37	0,36	0,33	~1	1,00*	0,37	0,36	0,33
0,5	-	0,33	0,33	0,30	~1	1,00*	0,33	0,33	0,30
1	-	0,32	0,36	0,29	~1	1,00*	0,32	0,36	0,29
3	-	0,32	0,32	0,29	~1	1,00*	0,32	0,32	0,29
5	-	0,32	-	0,29	~1	1,00*	0,32	-	0,29
-	0,1	0,37	0,37	0,33	~1	-	-	-	-
-	0,5	0,36	0,36	0,32	~1	0,28	0,10	0,10	0,090
-	1	0,36	0,36	0,32	~1	0,18	0,060	0,060	0,060
-	2	0,39	0,38	0,36	~1	0,11	0,040	0,040	0,040
-	4	0,35	0,38	0,36	~1	-	-	-	-
-	5	-	0,38	0,36	~1	0,071	-	-	-
0,1	0,5	0,36	0,36	0,33	~1	-	-	-	-
-	1	0,36	0,36	0,32	~1	-	-	-	-
-	2	0,39	0,38	0,34	~1	-	-	-	-
0,5	0,5	0,35	0,35	0,32	~1	0,39	0,14	0,14	0,12
-	1	0,35	0,35	0,32	~1	0,30	0,11	0,11	0,10
-	2	0,38	0,37	0,34	~1	0,14	0,05	0,05	0,05
1	0,5	0,33	0,33	0,31	~1	-	-	-	-
-	1	0,32	0,32	0,30	~1	-	-	-	-
-	2	0,32	0,32	0,29	~1	-	-	-	-
3	0,5	0,32	0,32	0,30	~1	-	-	-	-
-	1	0,33	0,32	0,30	~1	-	-	-	-
-	2	-	-	-	~1	-	-	-	-
5	0,5	-	-	-	~1	-	-	-	-
-	1	-	-	-	~1	-	-	-	-
-	2	-	-	-	~1	-	-	-	-

* Estimado como Q = 1,0, seguindo LEMPICKI *et al* (1993).

Nos compostos co-dopados, a diminuição do parâmetro β diminui independente do conjunto de dados utilizados no cálculo do parâmetro de perda óptico. A diminuição observada não é tão suave e definida como nos casos de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$, pois além de combinar os efeitos causados pelas adições de Ce^{3+} e Pr^{3+} , leva em consideração muitas outras variáveis.

A única incógnita restante para a determinação da eficiência global de cintilação é a eficiência de transferência para os centros luminescentes. Os caminhos de relaxação da energia já foram analisados, tanto no que diz respeito à luminescência com excitação UV, quanto com excitação com raios X (**Figuras III.51 e V.6**). Um dos caminhos é o cálculo das taxas de transferência de energia envolvendo sensibilizadores e ativadores (KAPPERS *et al.*,2005). Outro seria a determinação experimental de η , de modo que $S = \eta/(\beta Q)$. Entretanto, supondo $S \approx 1$, os resultados de β e Q podem ser utilizados para estimar a eficiência global de cintilação η . Assim, valores de β , S , Q e η estão na **Tabela V.10**.

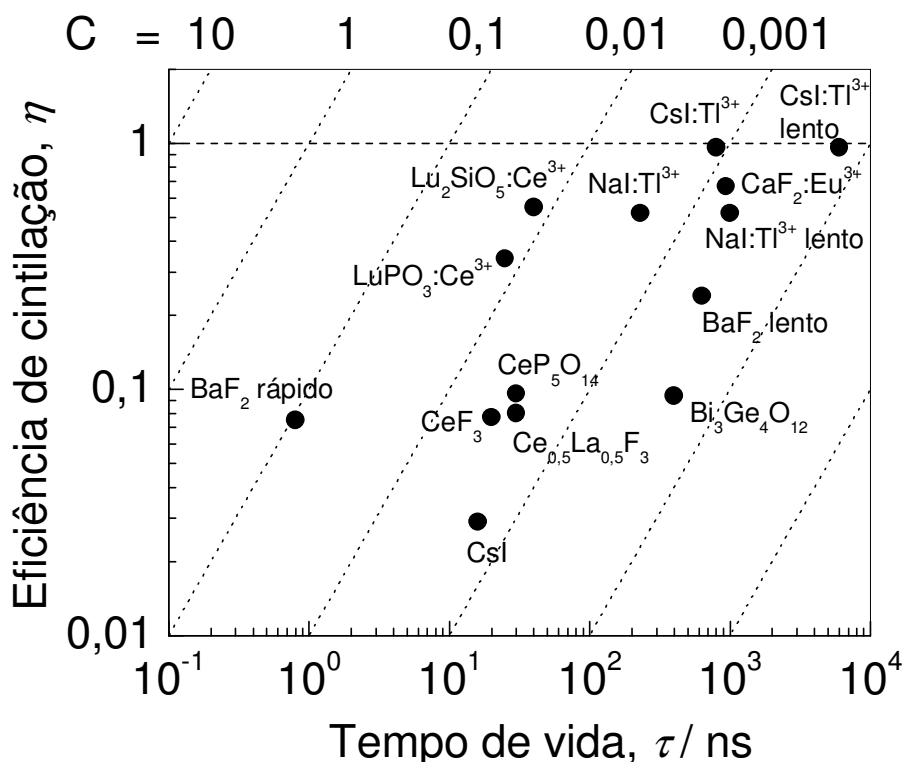


Figura V.24: Diagrama de eficiência de cintilação em função do tempo de vida do centro luminescente para alguns compostos. Cintiladores com comportamento semelhante são representados em regiões próximas no diagrama encerradas pelas constantes C 's (parte superior do gráfico).

A forma mais eficaz de representar os resultados é utilizando um diagrama de eficiência-velocidade para cintiladores. Neste gráfico, o valor da eficiência de cintilação é representado em função do tempo de vida. Aqui, o diagrama será ampliado, pois além da eficiência global serão mostrados os valores da eficiência de criação de pares e^-h^+ e o rendimento quântico luminescente. Neste diagrama, cintiladores com eficiências semelhantes são representados em regiões próximas, caracterizadas por “figuras de mérito” (Eficiência x Tempo de Vida, em unidade de [tempo]). Estas regiões são localizadas entre retas tracejadas paralelas, definidas pela constante C . Exemplo para alguns compostos é dado na **Figura V.24**.

A representação do diagrama de eficiência-velocidade para os compostos $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ é feita na **Figura V.25**. Primeiro são representados os valores da eficiência de criação de pares e^-h^+ em função do tempo de vida do centro luminescente. Tanto para Ce^{3+} como Pr^{3+} , os resultados são estrelas na cor vermelha. Para Pr^{3+} , seu tempo de vida está em torno de 1-20 μs . Isto faz com que ele seja separado de cintiladores baseados em Ce^{3+} , os quais possuem tempo de vida em torno de 1-500 ns. Como já visto, os cintiladores baseados em oxissulfetos possuem eficiências de criação de pares considerável. No entanto, se os demais fatores que determinam a eficiência de cintilação não apresentarem valores máximos, a eficiência global diminuirá. E aqui entra uma limitação importante. Em relação a Ce^{3+} , a emissão do Pr^{3+} é três ordens de grandeza mais lenta, mas frente a telas intensificadoras, baseadas em Tb^{3+} e Eu^{3+} , é três ordens de grandeza mais rápido, já que no caso do Pr^{3+} ao menos a regra de seleção de spin não é violada. Agora, Ce^{3+} é o dopante que traz maiores dificuldades na obtenção do cintilador, devido aos problemas relacionados com sua oxidação. Assim, muitas vezes é viável utilizar Pr^{3+} e passar a trabalhar numa região mais a direita do diagrama de eficiência-velocidade.

Outro ponto mais relevante que discutir limites de parâmetros de eficiência de cintilação, é classificar o diagrama em relação à aplicação do cintilador, como discutido na **Parte 1**. Deste modo, os limites de eficiência de cintilação não funcionarão para atribuir melhores características a um determinado composto, mas dentro de uma determinada aplicação, obter os limites de eficiência de uma classe de compostos, e a partir delas, escolher as melhores opções, tanto com relação à facilidade de obtenção, quanto ao custo do cintilador. Além disso, a prática também permite a escolha de substitutos, capazes de mimetizar ou superar as propriedades, mas com vantagens ou maiores facilidades durante todo o processo de obtenção e caracterização.

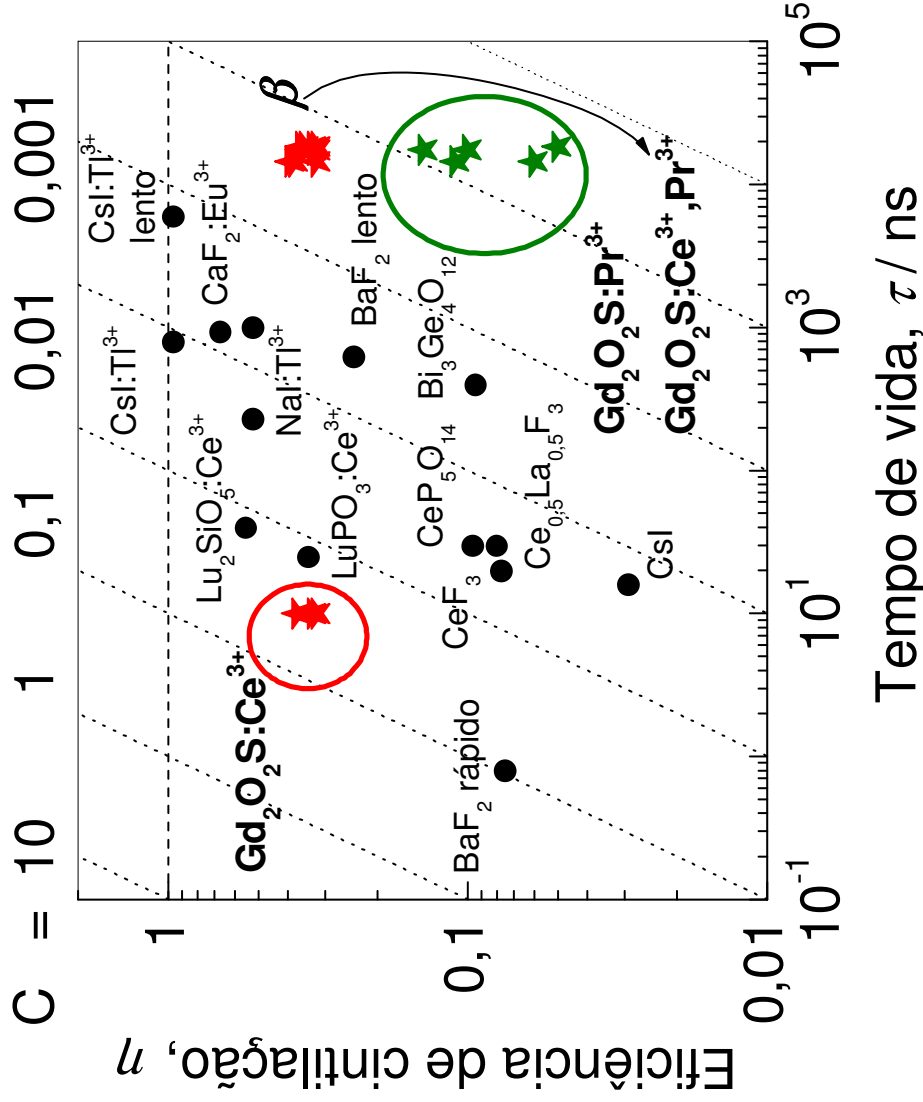


Figura V.25: Diagrama de eficiência de cintilação em função do tempo de vida de emissão do centro luminescente. As estrelas representam os resultados para o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$; $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$. As cores vermelha e verde representam a cor da emissão de Ce^{3+} e Pr^{3+} . No mesmo diagrama foram representados a eficiência de criação de pares e^-h^+ , a qual para os compostos que contêm Pr^{3+} estão localizadas no canto superior direito. Para os compostos que contêm Ce^{3+} os pontos correspondentes estão superpostos pelos pontos de eficiência de cintilação.

No caso da eficiência global de cintilação, os valores obtidos para o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado com Ce^{3+} e Pr^{3+} também estão identificados com estrelas coloridas no diagrama da **Figura V.25**. No caso do Ce^{3+} , as estrelas coincidem com aquelas que representam a eficiência de criação de pares e^-h^+ (cor vermelha, lado direito). Já no caso do Pr^{3+} , os valores da eficiência global são um pouco inferiores e estão representados na cor verde (as cores correspondem à cor de emissão do composto).

Dois conjuntos de estrelas (Pr^{3+}) podem ser destacados, sendo que as superiores correspondem aos compostos co-dopados. É comum avaliar a introdução de Ce^{3+} como um sensibilizador, a fim de intensificar a luminescência ou cintilação do Pr^{3+} (ativador). Entretanto, avaliar o efeito conjunto das adições de Ce^{3+} nos demais compostos é pouco explorado. Neste ponto entra mais um detalhe importante: quais propriedades maximizar, sem alterar significativamente as demais, e maximizar a eficiência global? Dentro de uma mesma matriz, a adição de dopantes leva à diminuição do tempo de vida por efeitos de supressão, e a tendência para os demais parâmetros é a diminuição, já que são introduzidos defeitos e conseqüentemente níveis de energia na banda proibida, diminuindo o band gap, além de provocar desvios na estrutura eletrônica local, que acabam criando dipolos capazes de aumentar as constantes dielétricas e diminuir a eficiência de criação de pares e^-h^+ . Finalmente, a eficiência de transferência deve diminuir, já que há mais pontos de recombinação e perda de energia (por transições não-radiativas) são mais prováveis de ocorrer.

Os resultados estão dentro de um círculo que representa os possíveis limites para os compostos com matriz $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. Dopagem com Ce^{3+} não tende a afetar os valores já determinados, podendo chegar à fronteira da região com constante $C = 0,10 \text{ (ns}^{-1}\text{)}$. Compostos dopados com Pr^{3+} devem ser mais flexíveis, principalmente com relação ao tempo de vida. O ponto mais marcante é a transposição da fronteira definida pela constante $C = 1 \times 10^{-3} \text{ (ns}^{-1}\text{)}$.

E. Conclusões

Foram obtidas as eficiências de cintilação e luminescência (η) do oxissulfeto de gadolínio $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado com Ce^{3+} , Pr^{3+} e co-dopado $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ e seu comportamento com a concentração dos dopantes e conformação do composto foram analisados. Os valores obtidos têm boa correlação com valores obtidos para outros cintiladores, sendo

que esta análise foi feita em diagramas de eficiência-velocidade. Para chegar aos valores obtidos, a eficiência de cintilação foi analisada de acordo com os parâmetros que a definem e cada um desses parâmetros avaliado em termos da concentração de dopantes e conformação do material. A relação entre constantes físicas e parâmetros de eficiência é ilustrada na **Figura V.26**.

O parâmetro de eficiência de criação de pares e^-h^+ (β) foi obtido em termos do parâmetro de perda óptico (K), que é definido pelas constantes físicas ϵ_s (constante dielétrica estática), ϵ_∞ (constante dielétrica de alta frequência), $\hbar\omega_{LO}$ (fônon de rede) e E_g (band gap).

As constantes dielétricas foram obtidas tanto teórica como experimentalmente. Na parte teórica, as constantes dielétricas foram extraídas a partir de polarizabilidades dielétricas de íons, o que resultou em uma análise do comportamento em relação à concentração de dopantes, tanto para a matriz Gd_2O_2S , como nas matrizes Gd_2O_3 e $GdTaO_4$. Dentro da série de compostos Ln_2O_2S , Ln_2O_3 e $LnTaO_4$, os valores da polarizabilidade e da constante dielétrica foram avaliados. Em consequência deste e do estudo das polarizabilidades dielétricas na tabela periódica, foi possível obter valores para a polarizabilidade dielétrica de íons como S^{2-} , N^{3-} e C^{4-} , que podem ser utilizadas em compostos com caráter iônico menor, tais como sulfetos, nitratos e carbonatos. Na parte experimental as constantes dielétricas foram obtidas de medidas de capacitância-perda dielétrica (C-D) e, principalmente, com relação à constante dielétrica estática apresentaram boa correlação. Sem esquecer que dados e medidas de volume molar também foram utilizados.

Em seguida, apesar de não utilizar medidas de Raman para definir $\hbar\omega_{LO}$, as medidas de absorção no infravermelho foram utilizadas para estimar este parâmetro, com boa correlação com $\hbar\omega_{LO}$ de outros compostos. Os valores utilizados (55 meV) estão de acordo com valores de fônon de rede de matrizes baseados em Ln^{3+} .

Os resultados obtidos da espectroscopia de reflectância difusa definiram o band gap dos compostos e a influência da composição foi analisada em termos da sobreposição das bandas de absorção característica da matriz e transições localizadas no dopante. Se em compostos com carga elevada de dopantes, estes são excitados diretamente, nada mais eficaz do que considerar parâmetros associados a defeitos na definição da eficiência de luminescência e cintilação.

Depois de todas estas considerações, antes de obter β , foram analisadas as teorias de perda de energia em cintiladores, a fim de caracterizar corretamente o parâmetro de perda óptico (K) e a fração de energia perdida por pares e^-h^+ (L_f). Ambas quantidades foram correlacionadas a partir de dados existentes na literatura e uma expressão empírica foi obtida para a função $L_f = f(K)$, dentro do modelo de VAN ROOSBROECK. Assim como β , L_f parece ter limites físicos característicos, ou seja, 0,25 e 0,84. Assim as perdas mínimas e máximas de energia por motivos de recombinação e ionizações adicionais no mecanismo de cintilação parecem estar limitadas e estes dois valores. Uma vez obtida a formula empírica de $L_f = f(K)$, ela foi utilizada para definir valores característicos para os compostos Gd_2O_2S ; $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$. Com isso, a fração ξ pôde ser obtida e finalmente β pôde ser definido.

Em geral, os valores característicos de β tendem a variar com a dopagem alcançando, ao que tudo indica, valores das matrizes em que o dopante faria papel do cátion metálico. Além disso, alguns efeitos não-aditivos e desvios da linearidade foram observados, principalmente derivados da constante dielétrica experimental. Estes desvios estão associados a defeitos que causam perturbações locais da estrutura cristalina e eletrônica do composto, criando regiões com momentos multipolares permanentes, capazes de mudar a polarização do material.

O parâmetro S foi o de menor importância na discussão dos resultados e foi utilizado baseado em estudos anteriores de matrizes baseadas em Ln^{3+} . Já Q foi definido em termos da luminescência da amostras, sendo medido de forma absoluta. Apesar de resultados coerentes, torna-se necessário a definição de um padrão adequado de luminescência de Pr^{3+} e medidas com excitação de raios X, pois o rendimento quântico tende a ser maior. Por fim, é a partir de S e Q que a relação mais direta com a parte de estrutura eletrônica de defeitos em matrizes sólidas contendo Ce^{3+} e Pr^{3+} se concretiza. Estudos teóricos da estrutura eletrônica revelam os verdadeiros limites da força de oscilador (f), tempo de vida (τ) e taxas de transferência, tanto entre matriz e ativador, quanto entre matriz, sensibilizador e ativador.

Portanto, para a previsão de limites fundamentais de parâmetros de eficiência, nada melhor que aproximações precisas, baseadas em primeiros princípios, para obter

energias e funções de onda adequadas e que possam prever o maior número de fenômenos possíveis (E, Ψ, V_{ef}).

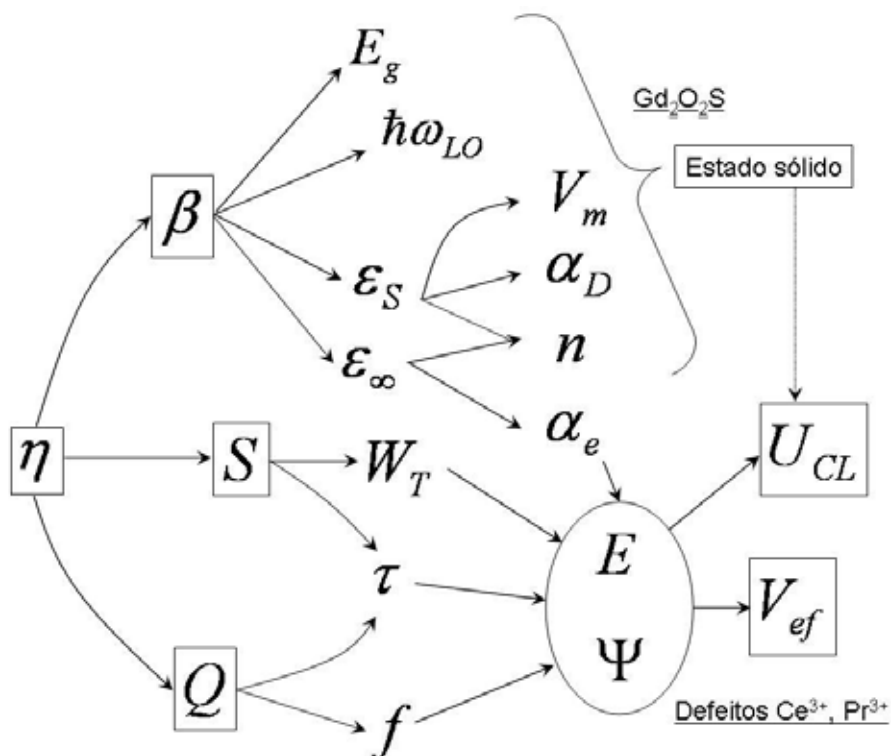


Figura V.26: Correlação entre os parâmetros espectroscópicos e estruturais (teóricos e experimentais) nos compostos (cintiladores) Gd_2O_2S , $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$ e $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$.

No caso de compostos luminescentes baseados em Ce^{3+} e, principalmente Pr^{3+} , é que tais premissas tornam-se importantes. O entendimento da estrutura de estado sólido permite a definição correta do operador de campo ligante (U_{CL}) que, acoplado à determinação de íons isolados, remete à estrutura eletrônica de impurezas em matrizes sólidas. Por fim, as relações entre medidas experimentais e cálculos (**Figura V.1**) se encerram baseadas nos parâmetros espectroscópicos e estruturais dos compostos cintiladores baseados em matrizes sólidas, resumida na **Figura V.26**.

F. Trabalhos futuros e perspectivas

Com relação ao Laboratório de Materiais Luminescente (LML), a mais importante contribuição, que agora se torna uma perspectiva de curto prazo, foi a implantação de uma metodologia de avaliação de parâmetros de eficiência de luminescência e cintilação e, de fato, a obtenção experimental desses parâmetros e sua correlação com a composição, estrutura cristalina e conformação de materiais luminescentes com aplicação em detectores de radiações de alta energia. Não é o trabalho inicial em cintiladores, que teve início há duas décadas atrás, no mesmo grupo, e que contou com o esforço de muitos, mas certamente é um passo fundamental para a consolidação do grupo na linha de cintiladores.

Em relação à parte teórica, apesar de ainda não finalizada, foi a criação de uma identidade para o estudo da estrutura eletrônica de cátions trivalentes de lantanídeos e sua interação com matrizes sólidas e ligantes em complexos. Tal identidade, que na verdade, alia elementos e métodos inéditos em mecânica quântica, como por exemplo, o método variacionalmente estável com teorias de campo ligante como o modelo simples de recobrimento (SOM), não para obter polarizabilidades, mas perturbações de primeira e segunda ordem na energia e função de onda do cátion trivalente de lantanídeo com o ambiente químico. Além de que, o tratamento de um sistema efetivo de três corpos como o Pr^{3+} , pelo método hipéresférico adiabático (HSS) utilizando potenciais efetivos. Caso a linha cresça, será de grande valia na determinação de mecanismos de cintilação desde a parte de transferência de energia de pares e^-h^+ para centros luminescentes, até a luminescência dos centros luminescentes.

Em termos específicos dos parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais dos cintiladores de matriz $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$; destacam-se como perspectivas medidas de tempo de vida de Ce^{3+} no $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}$, que é um cintilador rápido, com matriz de grande covalência, além de medidas de rendimento quântico para análise mais detalhada dos parâmetros de eficiência de cintilação e luminescência. No caso do Pr^{3+} , torna-se necessária a adoção de um padrão de luminescência e cintilação adequado.

Vários autores indicam a importância do poder de parada em matrizes que contém Lu^{3+} , por este ter um coeficiente de absorção de raios-X maior que Gd^{3+} e La^{3+} . No entanto, a realização de estudos detalhados do efeito de cada íon nos parâmetros de criação de pares e de transferência de energia para os centros luminescentes ainda é necessária.

Também deve-se ressaltar a possibilidade de medidas de índice de refração em pós, para definições mais apuradas da constante dielétrica de alta frequência e, uma vez obtidas essas medidas, quais os efeitos de tempo e temperatura na sinterização dos pós, até a obtenção de cerâmicas e monocristais, criando uma forma de avaliar a cinética química de evolução de parâmetros de eficiência.

Com relação à conformação dos compostos luminescentes, obter filmes cintiladores e comparar seu funcionamento com os de pós e cerâmicas. A perda de energia deve tornar-se diferente, abrindo novos caminhos na busca de teorias de criação de pares e^-h^+ em semicondutores e isolantes.

Finalmente, o estudo e elaboração de teorias de transferência de pares para Pr^{3+} em cintiladores que o utilizam como ativador.

Referências

- AKINC, M.; SORDELET, D. Preparation of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium basic carbonates particles by homogeneous precipitation. **Advanced Ceramic Materials**, Westerville, v. 2, n. 3A, p. 232-238, Fev. 1987.
- ALBUQUERQUE, R. Q. et al. On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 331, n. 5-6, p. 519-525, Dec. 2000.
- ALDEBERT, P.; TRAVERSE, J. P. Study by neutron-diffraction of high-temperature structures of La_2O_3 and Nd_2O_3 . **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 14, n. 3, p. 303-323, Apr. 1979.
- AMIIYAN, A. M. et al. Recombination processes and the emission spectrum of terbium in oxysulfides. **Journal of Applied Spectroscopy**, New York, v. 27, n. 3, p. 1159-1162, Sept. 1977.
- ANAN'EVA, G. V. et al. Optical properties of Gd_2O_3 -based ceramic. **Journal of Optical Technology**, Washington, v. 72, n. 1, p. 58-61, Jan. 2005.
- ANDRADE, A. V. M. de. et al. Sparkle model for the quantum-chemical AM1 calculation of europium complexes. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 227, n. 3, p. 349-353, Sept, 1994.
- BALLESTRACCI, R.; MARESCHAL, J. Structure study of basic sulfates of rare earths and yttrium. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 11, n. 2, p. 993-997, Nov. 1967.
- BECKER, J. et al. Relaxation of electronic excitations in wide bandgap insulators. In: DORENBOS, P.; EIJK, C. W. E. Van. (Ed.). **Proceedings of the international conference on inorganic scintillators and their applications (SCINT 95)**. Delft: Delft University Press, 1995. p. 118-125.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 232 p.
- BRIL, A.; JAGERVEENIS, A. W. D. Quantum efficiency standard for ultraviolet and visible excitation. **Journal of the Electrochemical Society**, Eindhoven, v. 123, n. 3, p. 396-398, Mar. 1976.

- BRIXNER, L. H. New X-Ray phosphors. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 16, n. 1, p. 253-281, Feb. 1987.
- BUSANI, T.; DEVINE, R. A. B. The importance of network structure in high-k dielectrics: LaAlO_3 , Pr_2O_3 , and Ta_2O_5 . **Journal Of Applied Physics**, Melville, v. 98, n. 4, p. 41021-41025, Aug. 2005.
- CARNALL, W. T. et al. Transition-probabilities in absorption and fluorescence-spectra of lanthanides in molten lithium nitrate-potassium nitrate eutectic. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, DC, v. 82, n. 20, p. 2152-2158, Oct. 1978.
- CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single-crystal LaF_3 . **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 90, n. 7, p. 3443-3457, Apr. 1989.
- CARO, P. E.; SAWYER, J. O.; EYRING, L. Infrared-spectra of rare-earth carbonates. **Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy**, Oxford, v. 28, n. 6, p. 1167-1173, June 1972.
- CEBIM, M. A.; DE GROOTE, J. J. Bounds states of the barium atom by the hyperspherical approach. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 121, n. 22, p. 11129-11135, Dec. 2004.
- CEBIM, M. A.; DE GROOTE, J. J. Multipolar polarizabilities of the sodium atom by a variationally stable procedure. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 123, n. 2, p. 24351-24357, June 2005.
- CEBIM, M. A.; DE GROOTE, J. J. Polarizabilities and core polarizabilities of the Ba^+ ion. **Journal of Chemical Physics**, Melville, 2008. In press.
- CEBIM, M. A.; DE GROOTE, J. J.; MASILI, M. High precision calculations of the dispersion coefficients of atomic hydrogen. **Journal of Computational Physics**, Amsterdam, 2008. In Press.
- CHAN, Y. M.; DALGARNO, A. Long-range interaction of atoms and molecules. **Molecular Physics**, London, v. 9, n. 4, p. 349-355, Apr. 1965.

CROSSWHITE, H. M.; CROSSWHITE, H. Parametric model for f-shell configurations .1. The effective-operator Hamiltonian. **Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics**, Washington, DC, v. 1, n. 2, p. 246-254, Feb. 1984.

CUNDARI, T. R.; STEVENS, W. J. Effective core potential methods for the lanthanides. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 98, n. 7, p. 5555-5565, Apr. 1993.

CUNDARI, T. R. et al. Effective core potentials studies of lanthanides complexes. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 103, n. 16, p. 7058-7063, Oct. 1995.

D'ASSUNÇÃO, L. M.; GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. Thermal-decomposition of the hydrated carbonates of lanthanides and yttrium. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 137, n. 2, p. 319-330, Jan. 1989.

DEREN, P. J. et al. Synthesis and spectroscopic properties of CaTiO₃ nanocrystals doped with Pr³⁺ ions. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 451, p. 595–599, Feb. 2008.

DERENZO, S. E. et al. The quest for ideal inorganic scintillators. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 505, n. 1-2, p. 111–117, June 2003.

DEXTER, D. L. Theory of sensitized luminescence in solids. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 21, n. 5, p. 836-850, Nov. 1953.

DIAS, J. J. C. T. **Química quântica: fundamentos e métodos**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982. 488 p.

DIETRISCH, H. B. et al. Kinetics of self-trapped holes in Alkali-halide Crystals: Experiments in NaI(T ℓ) and KI(T ℓ). **Physical Review B**, College Park, v. 8, n. 12, p. 5894-5901, Dec. 1973.

DORENBOS, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 91, n. 3-4, p. 155-176, Nov. 2000a.

DORENBOS, P. 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. I. Fluoride compounds. **Physical Review B**, College Park, v. 62, n. 23, p. 15640-15649, Dec. 2000b.

DORENBOS, P. 5d-level energies of Ce^{3+} and the crystalline environment. II. Chloride, bromide, and iodide compounds. **Physical Review B**, College Park, v. 62, n. 23, p. 15650-15659, Dec. 2000c.

EICK, H. A. The preparation, lattice parameters and some chemical properties of the rare earth mono-thio oxides. **Journal of the American Chemical Society**, Washington DC, v. 80, n. 1, p. 43-44, Jan. 1958.

FAUCHER, M. D.; MORLOTTI, R.; MOUNE, O. K. The effect of added foreign ions in $Gd_2O_3:Tb^{3+}$; crystal field calculations, lifetimes, photoluminescence and absorption spectra. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 96, n. 1, p. 37-49, Jan. 2002.

FAUCHER, M. et al. Refinement of the Nd_2O_3 and Nd_2O_3S structures at 4-K. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 38, n. 1, p. 344-346, Jan. 1982.

FÉRET, L.; PASCALE, J. Configuration-interaction Hartree-Fock calculations for two-electron atoms using a pseudopotential. **Physical Review A**, College Park, v. 58, n. 5, p. 3585-3596, Nov. 1998.

FIGARI, G.; MAGNASCO, V. On the interpolation of frequency-dependent polarizabilities through a readily integrable expression. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 374, n. 5-6, p. 527-533, June 2003.

GIBBS, W. E. K.; HOLDSWORTH, J. L. Concentration quenching of fluorescence emission from the ($^3P_1 + ^3P_0$) manifold in heavily-doped Pr^{3+} ZBLAN glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 334, n. 3, p. 167-169, Oct. 2004.

GILLESPIE, R. J. The valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) theory of directed valency. **Journal of Chemical Education**, Washington, DC, v. 40, n. 1, p. 295-301, June 1963.

GOROKHOVA, E. I. et al. Spectrokinetic characteristics of $Gd_2O_3S : Pr, Ce$ ceramics. **Journal of Optical Technology**, Washington, v. 73, n. 1, p. 130-137, Feb. 2006.

GRESKOVICH, C.; DUCLOS, S. Ceramic scintillators. **Annual Review of Materials Science**, Palo Alto, v. 27, n. 1, p. 69-88, Aug. 1997.

HAMEED, S.; HERZBENBE, A.; JAMES, M. G. Core polarization corrections to oscillator strengths in alkali atoms. **Journal of Physics Part B: Atomic and Molecular Physics**, Bristol, v. 1, n. 5, p. 822-827, May 1968.

HAYAKAWA, T.; KAMATA, N.; YAMADA, K. Visible emission characteristics in Tb³⁺-doped fluorescent glasses under selective excitation. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 68, n 2-4, p. 179-186, May 1996.

HAZI, A. U.; RICE, S. A. Pseudopotential theory of atomic and molecular Rydberg states. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 45, n. 8, p. 3004-3015, June 1966.

HECKMANN, P. H.; TRÄBET, E. **Introduction to the spectroscopy of atoms**. Amsterdam: North Holland, 1989. 284 p.

HER, Y-S. et al. Continuous precipitation of monodispersed yttrium basic carbonate powders. 2. Sintering. **Journal of Material Science Letters**, London, v. 11, n. 23, p. 1629-1632, May 1992.

HOFSTADTER, R. 25 years of Scintillation-counting. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, New York, v. 22, n. 1, p. 13-25, Jan. 1975.

HYLLERAAS, E. A. Reminiscences from early quantum mechanics of 2-electron atoms. **Reviews of Modern Physics**, College Park, v. 35, n. 3, p. 421-422, Mar. 1959.

IRMLER, M. et al. **Rare earth elements: C12b: compounds with carbon**. 8th ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994. (Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry, 39).

ITO, Y. et al. Hot isostatic pressed Gd₂O₃S:Pr,Ce,F translucent scintillator ceramics for X-ray computed tomography detectors. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 27, n. 7, L1371-L1373, July 1988.

JOHNSON, W. R.; KOLB, D.; HUANG, K. N. Electric-dipole, quadrupole, and magnetic-dipole susceptibilities and shielding factors for closed-shell ions of the He, Ne, Ar, Ni (Cu+), Kr, Pb, and Xe isoelectronic-sequences. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, San Diego, v. 28, n. 2, p. 33-55, Feb. 1983.

JONES, J. L. High-energy photon interrogation for nonproliferation applications. **Nuclear Instruments and Methods In Physics Research Section B: Beam**

Interactions With Materials And Atoms, Amsterdam, v. 261, n. 1-2, p. 326-330, Aug. 2007.

JORDAN, D. V. et al. Simple classical model for Fano statistics in radiation detectors. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 585, n. 3, p. 146-154, Feb. 2008.

JØRGENSEN, C. K.; PAPPALARDO, R.; SCHMIDTKE, H. H. Do ligand field parameters in lanthanides represent weak covalent bonds? **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 39, n. 6, p. 1422-1430, Sept. 1963.

KANG, Z. C.; LI, T. Z.; EYRING, L. The preparation e characterization of hydroxycarbonate colloidal particles of individual and mixed rare-earth elements. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 181, p.477-482, Jan. 1992.

KAUFMAN, R. G.; HADLEY, W. B.; HERSH, H. W. The scintillation mechanisms in thallium doped alkali halides. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, New York, v. 17, n. 3, p.82-88, June 1970.

KLEIN, C. A. Bandgap dependence and related features of radiation ionization energies in semiconductors. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 39, n. 4 , p. 2029-2038, Mar. 1968.

KOLOS, W.; ROTHHAAN, C. C. J. Accurate electronic wave functions for the H₂ molecule. **Reviews of Modern Physics**, College Park, v. 32, n. 2, p. 219-232, Mar. 1959.

KOSTLER, W. et al. Effects of Pr-co-doping on the X-ray afterglow (Y,Gd)₂O₃:Eu. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 56, n. 7, p. 907-913, July 1995.

LAGORIO, M. G. Why do marbles become paler on grinding? Reflectance, spectroscopy, color, and particle size. **Journal of Chemical Education**, Whashington, DC, v. 81, n. 11, p. 1607-1611, Nov. 2004.

LARUELLE, P. 2 Metal oxysulfides formed with rare-earths. **Annales de Chimie-Science des Materiaux**, Paris, v. 7, n. 2-3, p. 119-130, Feb. 1982.

- LATTER, R. Atomic energy levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac potential. **Physical Review**, v. 99, n. 2, p. 510-519, Feb. 1955.
- LAUGHLIN, C. An asymptotic-potential method for high- ℓ Rydberg levels of calcium. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, Bristol, v. 28, n. 14, p. 2787-2801, July 1995.
- LAUGHLIN, C. The dipole polarisability of Zn^+ and the high- ℓ Rydberg levels of Zn. **Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters**, New York, v. 39, n. 3, p. 201-207, Mar. 1997.
- LEMPICKI, A.; WOJTOWICZ, A. J.; BERMAN, E. Fundamental limits of scintillator performance. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment**, v. 333, n. 2-3, p. 304-311, Sept. 1993.
- LESKELÄ, M. **Research paper**. Helsinki: University of Technology, 1980. v. 64.
- LUDWIG, G. W.; PRENER, J. S. Evaluation of $Gd_2O_3:Tb$ as a phosphor for the input screen of X-ray image intensifier. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, New York, v. 19, n. 4, p.3-8, Aug. 1972.
- LUMB, M. D. **Luminescence spectroscopy**. New York: Academic Press, 1978. 388 p.
- MacFARLANE, D. R. et al. High Er(III) content ZBN glasses for microchip laser applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 213, n. 1, p. 158-163, June 1997.
- MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 87, n. 1, p. 27-29, Mar. 1982a.
- MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the $YOCl:Eu^{3+}$ system. A simple overlap model. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 88, n. 3, p. 353-356, May 1982b.
- MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 889-895, nov./dez. 2003.

MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 282, n. 1, p. 21-30, Aug. 2002.

MARTIN, N. et al. A spectroscopic study of $K_2YF_5:Pr^{3+}$. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v.323–324, p. 303–307, July 2001.

MASILI, M.; DE GROOTE, J. J.; HORNOS, J. E. Nonadiabatic calculations of the oscillator strengths for the helium atom in the hyperspherical adiabatic approach. **Journal of Physics Part B: Atomic and Molecular Physics**, Bristol, v. 33, n. 14, p. 2641-2652, July 2000.

MATIJEVIC, E.; HSU, W. P. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanides compounds. 1. Gadolinium, europium, terbium, samarium, and cerium(III). **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 118, n. 2, p. 506-523, Aug. 1987.

MENDEZ-BLAS, A. et al. Optical spectroscopy of Pr^{3+} ions in $M^+(XO_4)_2$, $M^+ = Li$ or Na and $X = W$ or Mo , locally disordered single crystals. **Journal of Physics-Condensed Matter**, Bristol, v. 16, n. 12, p. 2139-2160, Mar. 2004.

MESSIAH, A. **Quantum mechanics**. Amsterdam: North-Holland, 1970. 504 p.

MITROY, J.; BROMLEY, M. W. J. Higher-order C_n dispersion coefficients for hydrogen. **Physical Review A**, College Park, v. 71, n. 3, p. 27091-27095, Mar. 2005a.

MITROY, J.; BROMLEY, M. W. J. Higher-order C_n dispersion coefficients for the alkali-metal atoms. **Physical Review A**, College Park, v. 71, n. 3, p. 27011-27017, Mar. 2005b.

MORLOTTI, R. et al. Intrinsic conversion efficiency of X-ray to light in $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ powder phosphor. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 72-74, n. 1, p. 772-774, June 1997.

MOSES, W. W. Scintillator requirements for medical imaging. In: MIKHAILIN, V. V. (Ed.). **Proceedings of the international conference on inorganic scintillators and their applications**. Moscow: [s. n.], 1999. p. 3-11.

- MOUGEL, F. et al. Infrared laser performance and self-frequency doubling of $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3(\text{Nd}:\text{GdCOB})$. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 8, n. 3, p. 161-173, Sept. 1991.
- NAGOURNEY, W.; SANDBERG, J.; DEHMELT, H. Shelved optical electron amplifier - observation of quantum jumps. **Physical Review Letters**, College Park, v. 56, n. 26, p. 2797-2799, June 1986.
- NAKAMURA, R.; YAMADA, N. Effects of Ce on radiation damage of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ ceramics scintillator. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, Tokyo, v. 105, n. 10, p. 847-850, July 1997.
- NAKAMURA, R.; YAMADA, N.; ISHII, M. Effect of halogen ions on the X-ray characteristics of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}$ ceramics scintillators. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 38, n. 12A, p. 6923-6925, Dec. 1999.
- PATIL, S. H.; TANG, K. T. Multipolar polarizabilities and two- and three-body dispersion coefficients for alkali isoelectronic sequences. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 106, n. 6, p. 2298-2305, Feb. 1997a.
- PATIL, S. H.; TANG, K. T. A simple method for polarizabilities and hyperpolarizabilities of alkali isoelectronic systems. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 295, n. 1-2, p. 152-157, Oct. 1997b.
- PEURRUNG, A. Material science for nuclear detection. **Materials Today**, Oxford, v. 11, n. 3, p. 50-54, Mar. 2008.
- PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. Crystal potential and energy bands of semiconductors. I. Self-consistent calculations for diamond. **Physical Review**, College Park, v. 116, n. 4, p. 880-884, June 1959.
- PIRES, A. M. **Hidroxicarbonato de terras raras como precursores de oxissulfeto e silicatos luminescentes**. 2001. 307 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- RAJNAK, K.; WYBOURNE, B. G. Electrostatically correlated spin-orbit interactions in Ln-type configurations. **Physical Review A**, College Park, v. 134, n. 26, p. 596-601, May 1964.

- RALCHENKO, Y. U. et al. **NIST atomic spectra database**. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2008. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/asd3>>. Acesso em: 29 abr. 2008.
- RATIONEM, H. X-ray-excited optical fluorescence of ten rare-earth ions in Y_2O_3 , La_2O_3 and Gd_2O_3 . **Physica Status Solidi A**, Berlin, v. 12, n. 2, p. 447-451, Aug. 1972.
- RAUKAS, M. et al. Electronic structure and associated properties of $Gd_2O_3: Tb^{3+}$. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 87, n. 9, p. 980-982, May 2000.
- RHODES, W. H. Agglomerate and particle-size effects on sintering yttria-stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 64, n. 1, p. 19-22, Jan. 1981.
- ROBBINS, D. J.; DEAN, R. J. The effects of core structure on radiative and non-radiative recombinations at metal ion substituents in semiconductors and phosphors. **Advances in Physics**, London, v. 27, n. 4, p.499-532, Apr. 1978.
- RODNYI, P. A.; DORENBOS, P.; VAN EIJK, C. W. E. Energy-loss in inorganic scintillators. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, Berlin, v. 187, n. 1, 15-29, Jan. 1995.
- ROOFSTART, A. Perspective on photo-voltaic material and device measurements. **Solar Cells**, Lausanne, v. 1, n. 15, p.115-116, Feb. 1980.
- ROSSNER, W.; OSTERTAG, M.; JERMANN, F. Properties and applications of gadolinium oxysulfide based ceramic scintillators. **Proceedings of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 98, n. 24, p. 187-189, 1999.
- ROTHWARF, A. Plasmon theory of electron hole pair production. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 44, n. 2, p. 752-756, Feb. 1973.
- SAMPAPH, S. K.; CORDARU, J. S. Optical properties of zinc aluminate, zinc gallate, and zinc aluminogallate spinels. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 81, n. 3, p. 649-654, Mar. 1998.
- SANTOS, M. de F. **Estudo de precursores para materiais luminescentes: hidroxicarbonato de ítrio e de gadolínio dopados**. 1993. 70 f. Dissertação (Mestrado em

Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1993.

SCHWEIZER, W.; FAßBINDER, P.; GONZÁLEZ-FÉREZ, R. Model potential for alkali metal atoms and Li-like ions. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, San Diego, v. 72, n. 1, p. 33-55, May 1999.

SHOCKLEY, W. Problems related to p-n junctions in silicon. **Solid-State Electronics**, Oxford, v. 2, n. 1, p. 35-60, Jan. 1961.

SIENKIEWICZ, J. E.; BAYLIS, W. E. A relativistic approach to the elastic-scattering of electrons by argon. **Journal of Physics Part B: Atomic and Molecular Physics**, Bristol, v. 20, n. 19, p. 5145-5156, Oct. 1987.

SILVA, A. A. da. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais do material cintilador (Gd,La)₂O₂S:Tb³⁺,Ce³⁺**. 2005. 78 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

SILVA, A. A. da; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in Gd₂O₂S:Tb³⁺ phosphor. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 128, n. 7, p. 1165–1169, Aug. 2008

SMETS, B. M. J. Phosphors based on rare-earths, a new era in fluorescent lighting. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne 1, v. 16, n. 3-4, p. 283-299, Feb. 1987.

SMYTH, D. M. **The defect chemistry of metal oxides**. New York: Oxford University Press, 2000. 249 p.

SNOW, E. L. et al. Determination of dipole and quadrupole polarizabilities of Ba⁺ by measurements of the fine structure of high-*L* *n* = 9 and 10 Rydberg states of barium. **Physical Review A**, College Park, v. 71, n. 2, p. 225101-2251014, Feb. 2005.

SOLARZ, P.; RYBA-ROMANOWSKI, W. Energy transfer processes in K₅Li₂GdF₁₀:Eu,Pr. **Radiation Measurements**, Amsterdam, v. 42, n. 4-5, p. 759-762, Feb. 2007.

STUBICAN, V. S. High-temperature transitions in rare-earth niobates and tantalates. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 47, n. 2, p. 55-58, Feb. 1964.

SUN, J.; KYOTANI, T.; TOMITA A. Preparation and characterization of lanthanum carbonate hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 65, n. 1, p. 94-99, Nov. 1986.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. 2nd ed. New York: Dover Publications, 1996. 466 p.

TANG, A. Z.; CHAN, F. T. Dynamic multipole polarizability of atomic-hydrogen. **Physical Review A**, College Park, v. 33, n. 6, p. 3671-3678, June 1986.

TAREEN, J. A. K.; VISWANATHIAH, M. N.; KRISHNAMURTHY, K. V. Hydrothermal synthesis and growth of $Y(OH)CO_3 \cdot H_2O$ -like phase. **Revue de Chimie Minerale**, Paris, v. 17, n. 1, p. 50-57, Jan. 1980.

THAKKAR, A. J. Higher dispersion coefficients - accurate values for hydrogen-atoms and simple estimates for other systems. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 89, n. 4, p. 2092-2098, Aug. 1988.

VAN DER HART, H. W.; LAUGHLIN, C.; HANSEN, J. E. Influence of core polarization on the electron-affinity of Ca. **Physical Review Letters**, College Park, v. 71, n. 10, p. 1506-1509, Sept. 1993.

VASIL'EV, A. N. Relaxation of hot electronic excitations in scintillators: account for scattering, track effects, complicated electronic structure. In: MIKHAILIN, V. V. (Ed.). **Proceedings of the international conference on inorganic scintillators and their applications**. Moscow: [s.n.], 1999. p. 43-52.

VETTER, K. et al. High-sensitivity compton imaging with position-sensitive Si and Ge detectors. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, v. 579, n. 1, p. 363-366, Aug. 2007.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**: simulação computacional. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 401 p.

VOLOSHINOVSKII, A. S.; RODNYI, P. A.; KHUDRO, A. K. Parameters of X-ray luminescence of PbX_2 ($X = F, Cl, Br, I$) Crystals. **Optika i Spektroskopiya**, Moscow, v. 76, n. 3, p. 428-431, Mar. 1994.

WADT, W. R.; HAY, P. J. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations - potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 82, n. 1, p. 270-283, Jan. 1985a.

WADT, W. R.; HAY, P. J. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations - potentials for main group elements Na to Bi. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 82, n. 1, p. 284-298, Jan. 1985b.

WADT, W. R.; HAY, P. J. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations - potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 82, n. 1, p. 299-310, Jan. 1985c.

WEBBER, M. J. Luminescence decay by energy migration and transfer - observation of diffusion-limited relaxation. **Physical Review B**, College Park, v. 4, n. 9, p. 2932-2939, Apr. 1971.

WEBBER, M. J. et al. Optical transition probabilities for trivalent holmium in LaF₃ and YAlO₃. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 52, n.1, p. 562-568, July 1972.

WEBBER, M. J. Scintillation: mechanisms and new crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, Amsterdam, v. 527, n. 1-2, p. 9-14, July 2004.

WEIGEL, F.; SCHERER, V.; HENSCHER, H. Unit cells of monazite-type rare-earth phosphates. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 48, n. 7, p. 383-385, July 1965.

WOJTOWICZ, A. W.; BERMAN, E.; LEMPICKI, A. Stoichiometric cerium compounds as scintillators part II: CeP₅O₁₄. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, New York, v. 39, n. 5, p. 1542-1548, Oct. 1992.

WOJTOWICZ, A. W. et al. Stoichiometric cerium compounds as scintillators part I: CeF₃. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, New York, v. 34, n. 4, p. 494-501, Aug. 1992.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, College Park, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, Apr. 1972.

XIONG, F. et al. Spectroscopy properties of Pr³⁺ in biaxial LaB₃O₆ crystals. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 99, n. 6, p. 49051-49058, Mar. 2006.

YAMADA, H. et al. A scintillator $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr,Ce,F}$ for X-ray computed tomography. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v.136, n. 9, p. 2713-2716, Sept. 1989.

YAN, M. F. et al. Effects of impurities and pores on grain-boundary mobility. 3. Grain-growth in sintered oxides. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v. 56, n. 3, p. 291-291, Mar. 1977.

YAN, Z. C.; DALGARNO, A. Third-order dispersion coefficients for H(1s)-H(1s) system. **Molecular Physics**, London, v. 96, n. 5, p. 863-865, Mar. 1999.

YOKONO, S.; ABE, T.; HOSHINA, T. Red luminescence of Ce^{3+} due to the large stokes shifts in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ and $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 24-25, n. 11, p. 309-3120, Nov. 2000.

YU, N.; NAGOURNEY, W.; DEHMELT, H. Radiative lifetime measurement of the Ba^+ metastable D-3/2 state. **Physical Review Letters**, College Park, v 78, n. 26, p. 4898-4901, June 1997.

VI. Apêndices

A. Comportamento dos parâmetros de cela unitária em compostos cristalinos dopados.

A dopagem com Ce^{3+} e/ou Pr^{3+} causa uma distorção dos parâmetros de cela unitária do Gd_2O_2S , o que deve provavelmente ser observado por difratometria de raios X. Se a dopagem é efetiva, os dopantes se distribuem na matriz, tornando os parâmetros da cela unitária em que estão contidos diferentes dos parâmetros de cela unitária da matriz Gd_2O_2S . A alocação do defeito na matriz aumenta a entalpia do retículo naquele ponto, no entanto, este aumento é compensado e superado pelo aumento da entropia configuracional do sistema, tornando a formação dos compostos dopados favorável. Em contrapartida, a cela unitária que contém o dopante, pode ser rodeada por celas características da matriz, havendo necessidade de mudança de parâmetros de cela unitária, mesmo que em pequena escala. Ou seja, supondo que a cela que contém o dopante sofreu um aumento dos parâmetros de cela, deve ocorrer relaxação destes parâmetros, até se atingir os valores característicos de parâmetros da matriz. Dependendo de como se dá a relaxação, mais lenta ou mais rápida, a presença de dopantes numa certa concentração pode influenciar os parâmetros de cela unitária por toda uma partícula, ou um conjunto delas, isto é, o composto em questão.

Considerando-se um composto dopado a temperatura T e pressão constante p , com diluição infinita e dopante contido no sítio $M(1)$, a cela unitária que contém o sítio $M(1)$, $C(0)$, tem parâmetros de cela unitária numa determinada direção p_D , a matriz possui parâmetros de cela unitária p_M . A partir da cela $C(0)$, o parâmetro p muda de p_D até p_M na direção considerada, com uma taxa de variação proporcional a Δp e um fator f que depende da temperatura e da composição e propriedades físico-químicas da matriz, além da posição relativa à cela unitária dopada. A dependência de f em relação à matriz será representada por K . A partir de $C(0)$, a diferença Δp tende a diminuir, alcançando o valor limite em $C(+\infty)$, $\Delta p = 0$. Matematicamente a variação pode ser escrita como,,

$$\frac{d\Delta p(x)}{dx} = s\Delta p(x)f(T, K, x), \quad (164)$$

na qual $s = 1$ se $p_D - p_M < 0$, caso contrário $s = -1$. A variação $\Delta p(x) = p(x) - p_M$ é relativa à cela que contém o dopante, ou seja, C(1), portanto, são válidos os limites,

$$\lim_{x \rightarrow 0} p(x) = p_D, \quad (165)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} p(x) = p_M. \quad (166)$$

A função f pode ser representada como uma série de potências de x , ou seja,

$$f(T, K, x) = \sum_{n=0}^{+\infty} k(n|T, K)x^n, \quad (167)$$

Assim, integrando-se (164) em relação à x ,

$$\int_b^{p(x)} \frac{d\Delta p(x)}{\Delta p(x)} = s \sum_{n=0}^{+\infty} k(n|T, K) \int_0^x x^n dx. \quad (168)$$

Assim,

$$\Delta p(x) = b \exp \left[s \sum_{n=0}^{+\infty} k(n|T, K)x^{n+1} \right]. \quad (169)$$

Com os comportamentos limites de $a(x)$ [Eqs. (164) e (165)], b pode ser definido como diferença $p_D - p_M$, e finalmente,

$$p(x) = (p_D - p_M) \exp \left[s \sum_{n=0}^{+\infty} k(n|T, K)x^{n+1} \right] + p_M. \quad (170)$$

As constantes $k(n|T, K)$ representam a variação do parâmetro p em função da temperatura, composição e ligações químicas do sistema. Se a variação de p a partir da cela unitária que contém o dopante é rápida, os valores de k são elevados. Assim, depois de poucas celas unitárias a partir de C(0), $p(x) = p_M$. No entanto, se os valores das constantes k forem pequenos, a mudança no parâmetro p pode ocorrer depois de várias celas unitárias a partir de C(0). Assim, se o sistema é suficientemente concentrado em relação ao dopante, a presença de um dopante pode interferir nos parâmetros de cela unitária de outro dopante próximo ao primeiro, revelando uma estrutura modificada por toda partícula ou até mesmo pelo material. Uma aproximação para as constantes k é que todas com exceção de $k(0|T, K)$ possui valores pequenos. Desta forma, a Eq. (170) se resumiria a um decaimento ou crescimento exponencial de primeira ordem,

$$p(x) = (p_D - p_M) \exp[sk(0|T, K)x] + p_M. \quad (171)$$

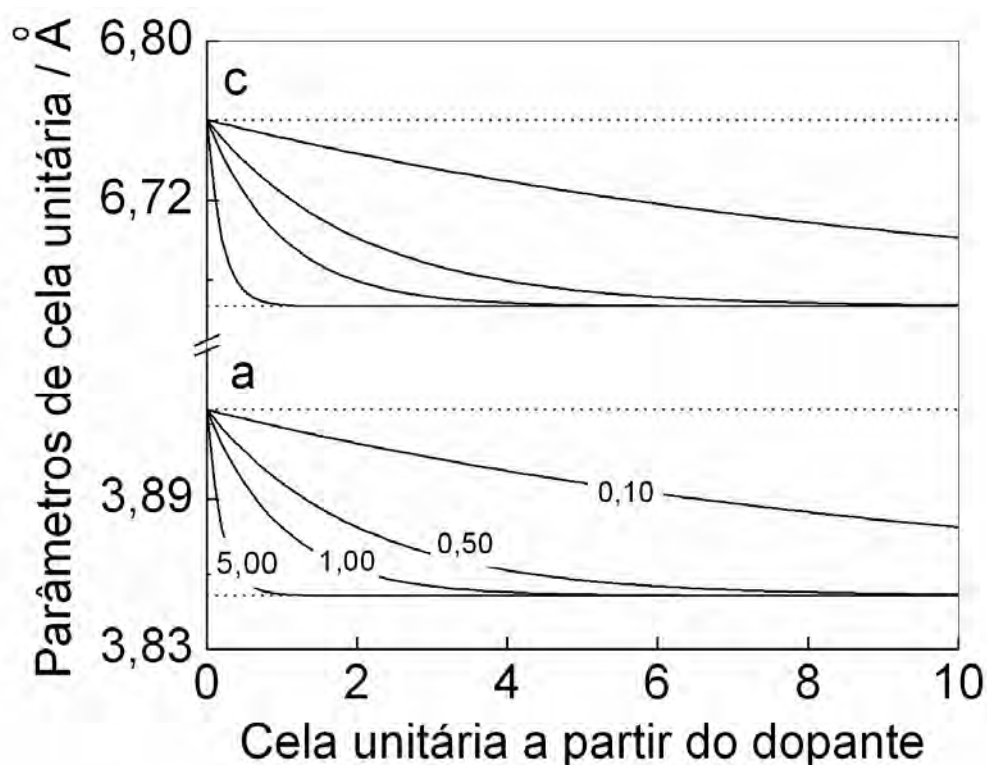


Figura VI.1: Relaxação dos parâmetros de célula unitária (a e c P3m1) a partir de uma cela dopada com Ce^{3+} no composto $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ com diluição infinita e constante de relaxação de primeira ordem $k(0|T,K) = 0,10; 0,50; 1,00; 5,00$. O valor zero no eixo das abscissas corresponde à célula unitária que contém o dopante Ce^{3+} . O limite assintótico da “célula unitária a partir do dopante” de todas as curvas são os parâmetros de célula unitária da matriz.

Na **Figura VI.1** estão representadas as relaxações dos parâmetros de célula unitária do composto $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ com diluição infinita dos dopantes.

A constante de “relaxação de primeira ordem” deve estar relacionada à constante de força das ligações químicas entre os íons constituintes da célula unitária em questão. Apesar da matriz se tratar de um retículo cristalino de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, o grau de covalência das ligações químicas presentes entre Gd^{3+} , O^{2-} e S^{2-} deve ser maior em relação ao óxido Gd_2O_3 , devida a maior polarizabilidade do ânion S^{2-} .

Em termos de defeitos pontuais, $k(0|T,K)$ provavelmente assume valores menores, já que uma relaxação lenta aumentaria a entropia configuracional do sistema, apesar do gasto entálpico (ΔH_d) para formar cada célula unitária com parâmetros de célula ligeiramente diferentes dos característicos da matriz (SMYTH, 2000). Além disso, com uma relaxação lenta, a variação da energia local deve ser minimizada, afim de que o ΔH_d seja o menor possível. Constantes de força de ligação elevadas devem resultar em

constantes de relaxação pequenas, já que a energia gasta para esticar ou comprimir a mola de uma unidade de comprimento é maior.

B. Estimativa do número de dopantes por partícula em um composto dopado

Considerando-se uma massa de referência do material, m_C , compactado na forma de um cilindro de diâmetro $D_C = 2R_C$ e altura h , o volume do corpo de referência é igual à $V_C = (\pi/4)hD_C^2$. O fator de empacotamento (g) das partículas pode ser descrito como a razão entre a soma do volume das partículas (V_0) e o volume de referência, assim $g = (V_0/V_C)$, que deve $g < 1,0$.

O material pode ser considerado como sendo formado por partículas, em princípio esféricas, e com distribuição de diâmetros homogenia. Assim, o volume de uma partícula em função do seu diâmetro é $V_P = (\pi/6)D_P^3$. As deformidades e irregularidades na topotaxia das partículas podem ser introduzidas por um fator de forma, ou seja, f_S . Assim, $V_P = (\pi/6)f_S D_P^3$.

Em relação a uma partícula, a massa total de material é $m_0 = N_P m_P$, na qual m_P é a massa de uma partícula. E da mesma forma, pode-se escrever a relação entre a densidade do material (ρ_0) e a de uma única partícula do material (ρ_P). As densidades podem ser iguais, ou seja, $\rho_0 = \rho_P$, no entanto, a cristalinidade das partículas deve influir nesta relação, sendo que é mais realista na forma $\rho_0 = f_c \rho_P$, com f_c o fator de cristalinidade. A partir da massa de referência do material e da relação entre as densidades ρ_0 e ρ_P , o número de partículas contidas na massa de referência compactada no volume real de amostra é,

$$N_P = \left(\frac{f_c}{f_S} \right) \left(\frac{V_0}{V_P} \right). \quad (172)$$

O número de partículas pode ser expresso em termos do volume de referência e do fator de compactação g , ou seja,

$$N_P = \left(\frac{f_c g}{f_S} \right) \left(\frac{V_c}{V_P} \right). \quad (173)$$

A razão (f_c/f_S) leva em consideração as distorções de forma e cristalinidade das partículas em relação à idealidade, isto é, partículas esféricas monodispersas. Quando a razão $(f_c/f_S) = 1,0$; o número de partículas contidas no volume de referência é a razão

entre este e o volume de uma única partícula. Esta quantidade de partículas será denominada \bar{N}_p .

O empacotamento simples é aquele em que as partículas estão lado a lado e as dimensões do volume de referência são repartidas entre as N_p partículas. Com isso, o número de partículas contidas no volume de referência será $N_p = (\pi/6)\bar{N}_p$. Isto significa que, já que $(f_c/f_s) = 1,0$; o fator de empacotamento é de 52,4%. Já, se as partículas forem empacotadas de forma hexagonal densa, o número de partículas será $N_p = (\pi\sqrt{3}/9)\bar{N}_p$, com um fator de empacotamento de 60,5%. Estes valores são obtidos para o volume de referência com dimensões $h = 1,0$ mm e $D_C = 5,0$ mm e partículas de $D_p = 250,0$ nm.

O número de partículas contidas no volume de referência implica na quantidade de dopante presente por partícula e conseqüentemente na distância média entre dois sítios que contém dopantes. Se o dopante é acrescentado ao composto com uma porcentagem η_D , sendo que a massa total de amostra é m_A e sua massa molar M_C , o número de espécies dopantes é,

$$n_D = \frac{1}{100} \left(\frac{m_A}{M_C} \right) \eta_D N_0, \quad (174)$$

na qual N_0 é o número de Avogadro. Considerando-se que o dopante é homogeneamente distribuído pelas partículas, o número de espécies do dopante em uma partícula é definido pela razão $\bar{n}_D = n_D / N_p$. A massa molar do composto também depende de η_D e pode ser escrita em função dos demais componentes do sistema como,

$$M_C = \left(x_0 - \frac{\eta_D}{100} \right) M_0 + \eta_D M_D + \sum_{i=1}^v x_i M_i = (M_D - M_0) \frac{\eta_D}{100} + \sum_{i=0}^v x_i M_i, \quad (175)$$

na qual v é o número de constituintes do sistema, sendo que $v = 0$, a espécie química que o dopante substituirá na matriz. O número de espécies dopantes por partícula (\bar{n}_D) em função da porcentagem em mol de dopagem do material (η_D) está representado na **Figura VI.2** para o composto $Gd_2O_2S:Pr^{3+}$.

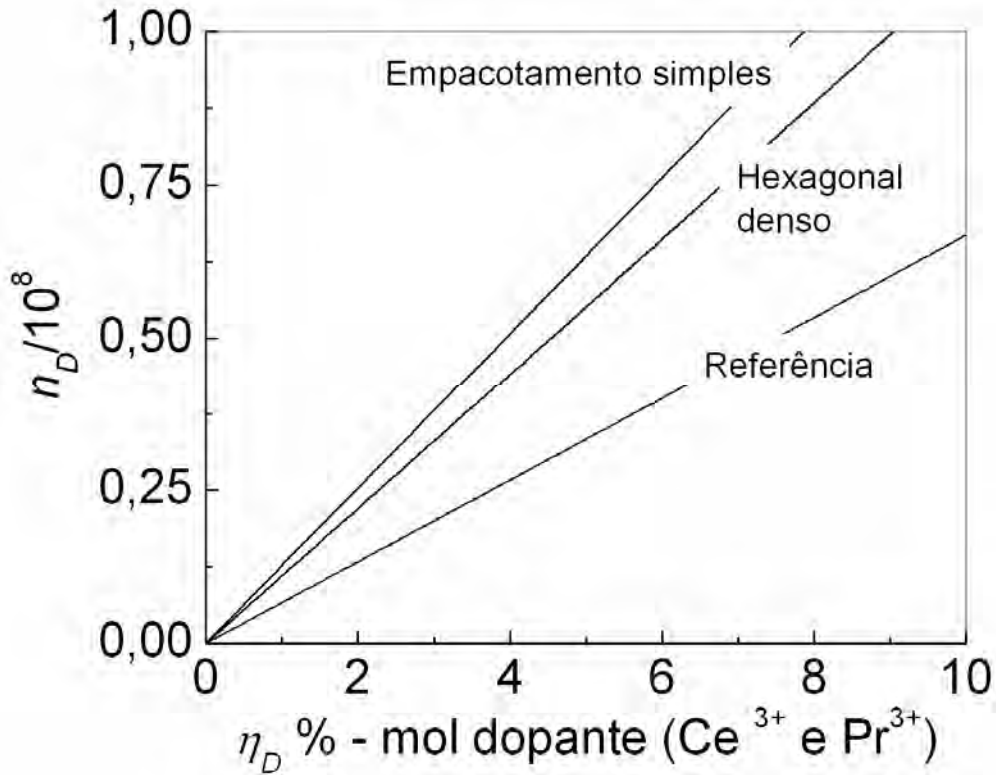


Figura VI.2: Número médio de espécies químicas dos dopantes Ce^{3+} e Pr^{3+} por partícula (n_D) no caso do composto $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$ compactado (~0,5000g) numa pastilha na forma de cilindro de dimensões $h = 1,0$ mm e $D_c = 5,0$ mm e partículas de $D_p = 250,0$ nm. As funções de $n_D(Ce^{3+})$ e $n_D(Pr^{3+})$ são praticamente coincidentes, pois suas massas atômicas são muito próximas ($140,12$ g·mol⁻¹ e $140,91$ g·mol⁻¹).

Em cada partícula, o número médio de espécies químicas do dopante (D) é \bar{n}_D . Se elas estão distribuídas homogeneamente em sua estrutura, cada espécie química do dopante encerra um espaço livre ao seu redor, antes de haver outra espécie química D. Este volume é a razão entre o volume total da partícula e \bar{n}_D . Se o volume livre ao redor de D for o de uma esfera de raio R_D^L , a distância média entre duas espécies do dopante será $\bar{d}_D = 2R_D^L$, ou seja,

$$\bar{d}_D = D_p \sqrt[3]{\frac{1}{\bar{n}_D}}. \quad (176)$$

Com isso, a distância média entre as espécies químicas do dopante será $\bar{d}_D = 2R_D^L$.

Supondo que uma partícula teve crescimento preferencial numa direção cristalográfica [xyz], o número de monocamadas de celas unitárias na direção z é

expresso pela razão $C = D_p / c$, na qual c é o parâmetro de cela na direção de z . Se a distribuição dos dopantes for homogênea na matriz, cada monocamada terá um número de dopantes $\bar{n}_D^{mono} = (\bar{n}_D / C) = (\bar{n}_D c) / D_p$. Este é o número de dopantes por monocamada de cela unitária se todas tivessem o mesmo diâmetro. No entanto, quando se atravessa o eixo z , da origem até D_p , o diâmetro de cada monocamada também varia de $c \rightarrow D_p$. Cada monocamada de celas unitárias na direção de z possui um número de linhas de celas, por exemplo, na direção y . O número de linhas nesta direção será dado pela razão entre o diâmetro da monocamada (ℓ_s) e a distância entre duas celas unitárias na direção de y (a'), ℓ_s / a' ($a' = \sqrt{3}a/2$). O diâmetro das monocamadas varia de $a' \rightarrow D_p$. Portanto, o número de dopantes por linha será $\bar{n}_D^{mono/linha} = (\bar{n}_D c a) / (\ell_s D_p)$. Com isso, a distância média entre duas espécies do dopante nessa direção será a razão entre o comprimento de cada linha L e o número médio de dopantes por monocamada por linha, isto é,

$$\bar{d}_D^{mono/linha} = \frac{L}{\bar{n}_D^{mono/linha}} = \frac{\sqrt{3} L \ell_s D_p}{6 \bar{n}_D a c}. \quad (177)$$

O comprimento de cada linha varia de $a \rightarrow \ell_s$. A distância média em uma monocamada é obtida pela integração de $\bar{d}_D^{mono/linha}$ em relação à ℓ_s , dividida pelo intervalo de integração (Teorema do valor médio), assim,

$$\bar{d}_D^{mono} = \frac{\sqrt{3}}{6} \left(\frac{L D_p}{a c \bar{n}_D} \right) \left(\frac{1}{D_p - a} \right) \int_a^{D_p} \ell_s d\ell_s = \frac{\sqrt{3}}{12} \left(\frac{L D_p}{a c \bar{n}_D} \right) \left(\frac{D_p^2 - a^2}{D_p - a} \right). \quad (178)$$

O valor médio por partícula é obtido pela integração de \bar{d}_D^{mono} em relação à L no intervalo $\sqrt{3}a \rightarrow D_p$, ou seja,

$$\bar{d}_D = \frac{\sqrt{3}}{12} \left(\frac{D_p}{a c \bar{n}_D} \right) \left(\frac{D_p^2 - a^2}{D_p - a} \right) \left(\frac{1}{D_p - \sqrt{3}a} \right) \int_{\sqrt{3}a}^{D_p} L dL = \frac{\sqrt{3}}{24} \left(\frac{D_p}{a c \bar{n}_D} \right) \left(\frac{D_p^2 - a^2}{D_p - a} \right) \left(\frac{D_p^2 - 3a^2}{D_p - \sqrt{3}a} \right). \quad (179)$$

As distâncias médias entre as espécies químicas dos dopantes em função da concentração e o empacotamento das partículas estão representadas na **(Figura III.20)**. A linha contínua representa a distribuição de distâncias em função da concentração no caso em que o volume das partículas é igualmente distribuído por todas as espécies do dopante Eq. (179). A linha pontilhada representa a distribuição média de distâncias por monocamadas e linhas de celas unitárias nas partículas Eq. (178). A dependência de

distância com a concentração tem uma diminuição mais rápida no caso da Eq. (179). Segundo esta aproximação, pode existir monocamadas com distâncias médias menores que as fisicamente possíveis no retículo. Estes valores tendem a reduzir a distância média por partícula com relação ao diâmetro da monocamada ℓ_s e ao comprimento de cada linha de monocamadas. As linhas relativas à Ce^{3+} e Pr^{3+} são praticamente coincidentes, pois a diferença de suas massas atômicas é pequena.

C. Força de oscilador teórica e experimental de dopantes em matrizes sólidas

A atenuação da radiação eletromagnética de energia $\hbar\omega$ tendo percorrida uma distância d num material qualquer é dada pela expressão,

$$I(\omega, d) = I(\omega, 0) \exp[-k(\omega)d], \quad (180)$$

na qual k é o coeficiente de absorção na frequência circular ω e $I(\omega, 0)$ o número de fótons por unidade de tempo que atingem o material. Em termos de absorbância a relação pode ser escrita como,

$$A(\omega, d) = \bar{k}(\omega)d, \quad (181)$$

com $A(\omega, d) = -\log K(\omega, d)$, $K(\omega, d) = I(\omega, d)/I(\omega, 0)$ e $\bar{k}(\omega) = (\ln 10)k(\omega)$.

Representando-se o número de centros luminescentes por unidade de volume como N , obtêm-se o coeficiente de absorção por centro luminescente, ou seja,

$$A(\omega, d) = N\sigma(\omega)d. \quad (182)$$

A quantidade de radiação absorvida pelo material por comprimento unitário no intervalo espectral $\omega_{\min} \rightarrow \omega_{\max}$ é dada por (LUMB, 1978),

$$Q(\omega_{\min} \rightarrow \omega_{\max}) = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \sigma(\omega) d\omega. \quad (183)$$

A quantidade de radiação absorvida no intervalo espectral relaciona-se com a probabilidade de transição como,

$$Q = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{g_i} \right) \sum_{i,f} \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar c} \omega_0 \left[\left(\frac{F_{ef}}{F_0} \right)^2 \frac{1}{n} \right] \left| \langle f | V | i \rangle \right|^2, \quad (184)$$

na qual ω_0 é o máximo de absorção da banda e n o índice de refração. O operador V que aparece nos elementos de matriz da Eq. (184) representa a interação entre a radiação e o

centro luminescente. A definição da força de oscilador para um sistema atômico isolado é,

$$f(i \rightarrow f) = \frac{1}{g_i} \sum_{i,f} \frac{2m}{\hbar} \omega_0 \left| \langle f | V | i \rangle \right|^2, \quad (185)$$

com g_i representando a degenerescência do estado i . A radiação que atinge o centro luminescente pode ser polarizada circularmente. Assim, a medida espectral de σ é uma média da força de oscilador em todas as direções (MOUGEL *et al.*, 1991), ou seja,

$$f(i \rightarrow f) = \frac{1}{3} [f(x, i \rightarrow f) + f(y, i \rightarrow f) + f(z, i \rightarrow f)]. \quad (186)$$

Combinando-se as Eqs. (183) e (184) obtém-se,

$$Q(\omega_{\min} \rightarrow \omega_{\max}) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{2\pi^2 e^2}{mc} \right) \left[\left(\frac{F_{ef}}{F_0} \right)^2 \frac{1}{n} \right] f(i \rightarrow f). \quad (187)$$

O termo (F_{ef} / F_0) representa a correção de campo local, já que o campo elétrico no sítio do centro luminescente pode ser diferente do campo elétrico médio que se propaga no material (XIONG *et al.*, 2006). Em compostos iônicos este termo pode ser representado por $(n^2 + 2)/3$. Deste modo,

$$Q(\omega_{\min} \rightarrow \omega_{\max}) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{2\pi^2 e^2}{mc} \right) \left[\frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \right] f(i \rightarrow f). \quad (188)$$

A força de oscilador pode ser associada com os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_t) segundo a expressão (XIONG *et al.*, 2006),

$$f_{\bar{q}}^{\text{exp}}(J \rightarrow J') = \left[\frac{8\pi^2 m \bar{v}}{3(2J+1)e^2 \hbar} \right] \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle f^n [\alpha L S] J \| U^{(t)} \| f^n [\alpha' L' S'] J' \rangle \right|^2 \quad (189)$$

na qual $t = 2, 4, 6$ e nos parâmetros de intensidade estão presentes a força do campo ligante, a separação energética entre as configurações de paridade oposta $4f$ e $5d$ e as integrais radiais interconfiguracionais.