

Jorma Hölsä* e Ralf-Johan Lamminmäki

Universidade de Turku - Departamento de Química - FIN-20500 - Turku - Finlândia

Pierre Porcher

C. N. R. S. - U. P. R. - 209, 1, Pl. - A. Briand - F-92195 - Meudon - França

Hermi Felinto de Brito

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo-SP

Recebido em 11/7/95; aceito em 16/2/96

PARAMETRIC ANALYSIS OF THE ENERGY LEVEL SCHEME OF Tb³⁺ IN TbOCl. The optical absorption of the Tb³⁺ ion in the UV, visible, and near IR range was studied in the TbOCl matrix between 9 and 300 K. Together with the visible luminescence spectra of GdOCl:Tb³⁺ reported earlier, the crystal field (c.f.) splitting of 36 ^{2S+1}L_J levels was analysed according to the C_{4v} point symmetry of the RE³⁺ site. The resulting energy level scheme consisting of 150 levels is the highest number of the Stark levels ever assigned to the Tb³⁺. The energy level scheme was simulated with the aid of a phenomenological theory taking simultaneously into account both the free ion and c.f. effects. The model included 19 adjustable parameters describing the electrostatic (the Racah parameters E_{0,3}), the configuration interaction (Trees parameters α, β, γ and Judd parameters T^k; k=2, 3, 4, 6, 7, 8), and the spin-orbit coupling (the coupling constant ζ_{4f}). The c.f. effect was accounted for by the five non-zero B_q^k parameters B₀², B₀⁴, B₄⁴, B₀⁶, and B₄⁶. Good simulation of the experimental energy level scheme was achieved with a root mean square deviation equal to 21 cm⁻¹. A comparison to the energy level parametrization of the Pr³⁺ (4f²), Nd³⁺ (4f³), Eu³⁺ (4f⁶), and Tm³⁺ (4f¹² electron configuration) ions in other REOCl matrices shows the consistency of the present results.

Keywords: terbium oxychloride; crystal field; energy level simulation.

INTRODUÇÃO

As aplicações baseadas na luminescência dos íons de terras raras (TR) no estado sólido têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna. Os fósforos de terras raras são usados em iluminação, lasers, tubos de raios catódicos, diagnósticos de raios-X, detecção de radiação (raios-X, raios-γ e de elétrons), etc¹. Os íons Eu³⁺ e Tb³⁺ são os que apresentam uma maior intensidade luminescente. O estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do íon Tb³⁺, do ponto de vista teórico, tem atraído uma atenção modesta quando comparado com o íon Eu³⁺. Isto provavelmente deve-se ao fato de que o principal nível emissor do íon Eu³⁺ (⁵D₀) é não degenerado (momento angular total J = 0), o que leva a espectros de emissão mais fáceis de serem interpretados². A alta degenerescência dos níveis emissores do íon Tb³⁺, torna difícil a interpretação dos seus espectros de emissão, como também de absorção e excitação. Com exceção da matriz de LaF₃³, a resolução da estrutura dos níveis de energias do campo cristalino (c.c.) é limitada ao multipletto fundamental ^{2S+1}L_J (⁷F₀₋₆), algumas vezes incluindo também os níveis excitados mais próximos, representados por ⁵D₄ e ⁵D₃. Os estudos bem estabelecidos limitam-se a poucas matrizes hospedeiras conforme a seguinte lista revela: LaCl₃:Tb³⁺⁴, Cs₂NaTbCl₆⁵, LaOCl:Tb³⁺⁶, Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺^{7,8}, Y₃Fe₅O₁₂:Tb³⁺⁹, TbAl₃(BO₃)₄¹⁰, Y₂O₂S:Tb³⁺^{11,12}, YAlO₃:Tb³⁺^{13,14}, Tb(OH)₃¹⁵, Tb(C₂H₅SO₄)₃·9H₂O¹⁶ e CaWO₄:Tb³⁺¹⁷.

Neste artigo são apresentados os espectros de absorção UV, visível e IV-próximo para o íon Tb³⁺ no composto TbOCl à temperatura variando de 9 a 300 K. Os dados ópticos foram interpretados considerando-se a simetria pontual C_{4v} do Tb³⁺ em TbOCl, e comparado com o espectro de luminescência da matriz GdOCl:Tb³⁺ publicado anteriormente⁶. Os valores experimentais dos níveis de energia são comparados com aqueles calculados baseando-se no modelo fenomenológico que inclui

as seguintes interações: eletrostática, spin-órbita, interconfiguracional e de campo cristalino (c.c.). O conjunto de parâmetros de c.c. obtido é comparado com aqueles de outros sistemas do tipo TROCl (ou GdOCl:TR³⁺)^{6,18-21}. As tendências nos valores dos parâmetros são correlacionados com as interações antes de afetar a evolução do efeito de c.c. através da série TR³⁺.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação da Amostra

A amostra TbOCl na forma de pó, foi preparada pela reação no estado sólido entre o Tb₄O₇ e NH₄Cl (com excesso de 7,5%), utilizando-se atmosfera estática de N₂. Obteve-se o oxiclureto na forma de pó pelo recozimento à temperatura de 1220 K, afim de melhorar a sua cristalinidade, embora a reação entre TR₄O₇ e NH₄Cl aconteça à temperatura em torno de 470 K²². A pureza do produto foi verificada por análise de difratometria de raios-X (DRX) do pó.

Medidas Ópticas

Os espectros de absorção de TbOCl foram obtidos no espectrofotômetro CARY 5E, na região do UV, visível e IV-próximo. Todas as medidas de absorção foram registradas variando a temperatura entre 9 e 300 K, na faixa de comprimento de onda entre 200 a 2300 nm (50000 a 4350 cm⁻¹). O instrumento equipado com auto-calibração da escala de comprimento de onda resultou em uma melhor reprodutibilidade, apresentando variações de 0.4 Å (na região UV e visível) ou 2 Å (IV-próximo). A largura da banda utilizada na maioria das medidas foi de 0.09 nm. O gás hélio foi utilizado em um sistema fechado tipo criostato, o que permitiu variar a temperatura da amostra continuamente entre 9 e 300 K. Para registrar os espectros

da amostra utilizou-se a técnica de pastilha de KBr. Os dados espectrais de luminescência do Tb^{3+} na matriz $GdOCl$, em forma de pó encontram-se descritos na referência 6.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados Estruturais

Os oxicloretos de terras raras $TROCl$ ($TR = La - Er, e Y$), cristalizam-se na estrutura tipo "Matlockite" tetragonais $PbFCl$ com o grupo espacial $P4/nmm - D_{4h}^{7}$ ($N^{\circ} 129$ em²³, $Z = 2$)²⁴. A figura 1 mostra a estrutura do cristal constituído de camadas alternadas de cátions complexo $[TbO]_n^{n+}$ e de ânions Cl^- típicos dos oxicompostos de TR tetragonais²⁵. O cátion Tb^{3+} está coordenado a quatro átomos de oxigénios e cinco cloros em um arranjo antiprisma quadrado monoencapsado, apresentando o sítio do íon Tb^{3+} a simetria pontual C_{4v} . Os oxicloretos de terras raras mais pesadas, além do $ErOCl$, cristalizam-se no sistema hexagonal com o grupo espacial $R\bar{3} - D_{3d}^5$ ($N^{\circ} 166$ em²³, $Z = 6$)²⁶, sendo que os compostos de $YOCl$ e $ErOCl$ são classificados como dimorfos²⁷.

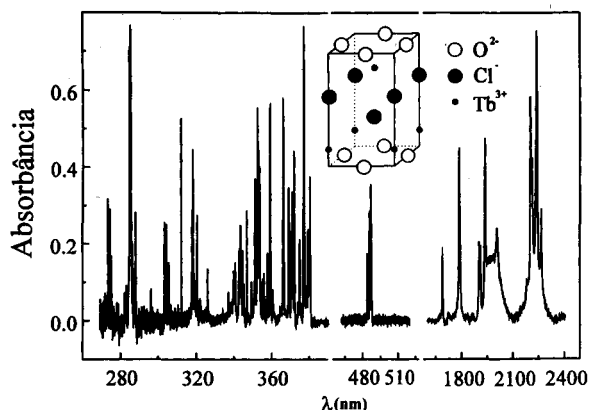


Figura 1. Parte dos espectros de absorção do composto $TbOCl$ à temperatura de 9 K. A inserção descrita mostra a célula unitária tetragonal do tipo $PbFCl$ de $TbOCl$.

Fundamentos Teóricos sobre a Simulação dos Níveis de Energia

As diferentes interações que ajustam a estrutura dos níveis de energia para os íons TR^{3+} dentro da configuração $4f^N$ são geralmente separadas em duas partes: primeiro aquelas devido ao efeito inatômico tais como a repulsão eletrostática entre os elétrons $4f$ (exceto para as configurações $4f^1$ e $4f^{13}$), o acoplamento dos momentos angulares orbitais e de spin, bem como a interação da configuração $4f^N$ com configurações excitadas²⁸. Além das interações do íon livre, devem ser levadas em conta, em estudos no estado sólido, os efeitos externos das cargas circunvizinhas aos elétrons $4f$ dos íons TR^{3+} , ou seja, o c.c.. O efeito destas interações sobre a estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} pode ser descrito como um operador de energia combinada, H_{TOT} . Este Hamiltoniano inclui um ou vários parâmetros para cada interação de acordo com o formalismo adotado por Wybourne²⁹:

$$H_{TOT} = H_0 + \sum_{k=0,1}^{2,3} E_k(nf, nf) e^k + \zeta_{4f} A_{s-o} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \sum_{k=2,3,4}^{6,7,8} T^k t_k + \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(i)$$

Nesta expressão H_0 representa o termo monoelétrônico esféricamente simétrico que é o mesmo para toda a configuração

$4f^N$. Os parâmetros de Racah, E_k , e a constante de acoplamento, ζ_{4f} , descrevem a interação eletrostática entre os elétrons $4f$ e o acoplamento dos momentos orbital e de spin respectivamente. Os parâmetros de Trees α , β , γ e de Judd, T^k , levam em consideração os termos de correções de dois e três corpos respectivamente, para a interação de configuração²⁹, induzindo um menor efeito no esquema dos níveis de energia. Os termos associados aos parâmetros designam os operadores efetivos correspondentes.

No c.c. a parte do Hamiltoniano total, $C_q^k(i)$, está relacionada aos operadores tensoriais esféricos de grau k , e depende da coordenada do i -ésimo elétron com somatório sobre todos os elétrons $4f$. O número de parâmetros do c.c., onde os B_q^k são diferentes de zero, é definido pelo sítio de simetria em torno do íon TR^{3+} ³⁰. Considerando-se que o íon Tb^{3+} no $TbOCl$ encontra-se no sítio de simetria C_{4v} , o número de parâmetros de c.c. fica restrito a apenas cinco, que são dados por: B_C^2 , B_C^4 , B_4^4 , B_C^6 e B_4^6 .

O procedimento correto para a simulação dos níveis de energia dos íons TR^{3+} envolve o tratamento simultâneo dos efeitos do íon livre e de c.c., usando um conjunto de bases não truncadas de funções de onda²⁸. Para simetrias baixas, a simulação do esquema dos níveis de energia da configuração $4f^8$ necessita da diagonalização de uma matriz quadrada 3003×3003 , a qual não pode ser tratada como um todo. Em uma simetria pontual mais alta (C_{4v}) esta matriz pode ser subdividida em três submatrizes de dimensões 761, 742 (uma matriz dupla) e 758. Mesmo com esta simplificação feita a partir da teoria dos grupos, os cálculos com o conjunto não-truncado de funções de onda requer o auxílio de métodos computacionais. Para o íon de Tb^{3+} , os cálculos simultâneos foram executados pela primeira vez. Os parâmetros B_q^k foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados, minimizando-se o desvio médio quadrático σ , entre os valores dos níveis de energia experimentais e calculados³¹.

Interpretação dos Dados Espectroscópicos

Sob a influência do c.c. a configuração fundamental do íon Tb^{3+} ($[Xe]4f^8$) apresenta uma degenerescência total de 3003 componentes e estende-se até 164.000 cm^{-1} , no estado sólido. No entanto, nem todos os níveis do c.c. podem ser determinados por medidas tradicionais de absorção e luminescência. A configuração excitada mais baixa, $4f^75d^1$, encontra-se em uma região de energia em torno de 40.000 cm^{-1} para o composto $TbOCl$. As transições intraconfiguracionais, $4f^8$, que sobrepõem-se às bandas fortes $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ são muito fracas para serem observadas. Desta forma considerou-se somente cerca de 40 dos 295 níveis $^{2S+1}L_J$ situados abaixo do limiar da configuração $4f^75d^1$.

As transições $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_J$ são induzidas por interações de dipolo elétrico e/ou magnético. Em geral, as transições de dipolo magnético são menos intensas quando comparadas com aquelas induzidas pela interação de dipolo elétrico. Somente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do íon Eu^{3+} apresenta uma intensidade comparável com aquelas de dipolo elétrico^{32,33}. As regras de seleção do íon livre para as transições de dipolo elétrico e magnético conduzem respectivamente a $\Delta J \leq 6$ e $\Delta J = 0, \pm 1$ para as mudanças permitidas no número quântico J . Pelo efeito do c.c. a "mistura dos $J(s)$ " quebra parcialmente as restrições impostas pelas regras de seleção do íon livre²⁹.

A simetria C_{4v} , sob a influência do c.c., desdobra a degenerescência ($2J+1$) em 295 níveis $^{2S+1}L_J$ do íon livre originando 2261 microestados, os quais são caracterizados pelas representações irreduzíveis A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , e E do grupo pontual C_{4v} ³⁰. As regras de seleção da teoria dos grupos para transições eletrônicas entre os componentes Stark para transições de dipolo elétrico são: $A_1 \leftrightarrow A_1$, $A_2 \leftrightarrow A_2$, $B_1 \leftrightarrow B_1$, $B_2 \leftrightarrow B_2$, e A_1, A_2 ,

B₁, B₂, ou E ↔ E, e no caso das transições de dipolo magnético obtém-se: A₁ ↔ A₂, B₁ ↔ B₂, e A₁, A₂, B₁, B₂, ou E ↔ E. As atribuições dos níveis de energia apresentam algumas ambigüidades, visto que na simetria C_{4v}, os níveis B₁ e B₂ não puderam ser distinguidos³⁰. Os diferentes níveis B serão denominados de agora em diante por B' e B'', onde B' (B'') pode ser B₁ ou B₂ (B₂ ou B₁).

Espectros de Luminescência de GdOCl:Tb³⁺

O íon Tb³⁺ apresenta uma eficiente luminescência que é praticamente independente dos meios de excitação. A fotoluminescência intensa é devido a excitação para a banda permitida 4f⁸ → 4f⁷5d¹, e a grande diferença de energia entre os níveis emissor mais baixo, ⁵D₄, e o fundamental, ⁷F₀. A energia mais alta dos fônons da rede presente no composto TbOCl é cerca de 550 cm⁻¹³⁴. A diferença de energia entre o nível emissor ⁵D₄ e o nível fundamental ⁷F₀ é de aproximadamente 15000 cm⁻¹, portanto maior que a necessária para uma eficiente relaxação não-radiativa usando-se desexcitação multifônica. A emissão do outro nível emissor, ⁵D₃, pode ser suprimida quando têm-se altas concentrações de Tb³⁺, devido a relaxação cruzada, entre os dois de íons Tb³⁺, do tipo (⁵D₃, ⁷F₁) → (⁷F₆, ⁵D₄) onde ocorre uma competição de energia entre estes quatro multipletos³⁵.

Os espectros de luminescência de GdOCl:Tb³⁺ são antes de tudo difíceis de serem interpretados por causa da alta degenerescência dos níveis emissores, ⁵D₄ e ⁵D₃, necessitando de medidas à baixa temperatura (hélio líquido). Portanto, essa interpretação é facilitada pela ausência de estrutura vibrônica. Uma análise detalhada dos espectros de luminescência, as atribuições e simulação dos níveis do c.c. foram feitos para outros sítios⁶. Somente os resultados de maior interesse relacionados com este trabalho são citados no presente texto. A simulação dos níveis no c.c. foi executada utilizando 45 dos 49 componentes do multipletto fundamental ⁷F_{0,6} na matriz GdOCl:Tb³⁺.

O melhor ajuste no cálculo dos parâmetros de c.c. conduziu a bons resultados, apresentando um desvio igual a 8 cm⁻¹ (Tabela 1). A diagonalização da matriz incluindo o Hamiltoniano do c.c. mostrou que os níveis de menor energia do estado fundamental ⁷F₆ pertencem à simetria E ou A₁. Os parâmetros de c.c. e as atribuições dos níveis de energia contidas na referência 6 foram usadas na interpretação dos espectros de absorção de TbOCl puro. O conjunto de 45 componentes do c.c. para o multipletto fundamental ⁷F_{0,6} na GdOCl:Tb³⁺ foi utilizado na simulação dos níveis de energia com poucas modificações para os níveis ⁷F_{0,3}.

Espectros de Absorção de TbOCl

Os espectros de absorção de TbOCl foram registrados na faixa de comprimento de onda entre 200 e 2300 nm à temperaturas selecionadas no intervalo entre 9 e 300 K. As absorções ocorrem do nível fundamental, ⁷F₆, aos níveis excitados ⁷F_{0,3}, ⁵D_{0,4}, ⁵G_{2,6}, ⁵L_{6,10}, ⁵H_{3,7}, ⁵F_{1,5}, e ⁵I_{5,8} à temperatura de 9 K apresentados na Figura 1. Todas as transições do nível fundamental ⁷F₆ dentro da configuração 4f⁸ são permitidas pela regra de seleção de dipolo elétrico (ΔJ ≤ 6), porém as transições para níveis de energia mais altos do que 40000 cm⁻¹ situam-se na faixa da banda forte 4f⁸ → 4f⁷5d¹.

Os espectros de absorção não apresentaram bandas vibrônicas. O número de transições observadas, mesmo a baixa temperatura, foi alto dentro dos diferentes grupos de transições ⁷F₆ → ^{2S+1}L_J. Em alguns casos, foram observadas linhas duplas, devido a absorção de um outro nível próximo ao nível fundamental. Essa degenerescência acidental foi confirmada pelos cálculos preliminares de c.c. usando-se os resultados da simulação na matriz GdOCl:Tb³⁺. O número de níveis de energia do c.c. baseados nos espectros de absorção apresentou-se alto, correspondendo a cerca de 160 componentes pertencente aos 33 ^{2S+1}L_J níveis do íon livre.

Tabela 1. Comparação entre os parâmetros do íon livre e campo cristalino (em cm⁻¹) para as diferentes matrizes TbOCl ou GdOCl:TR³⁺. Os valores em parênteses referem-se ao desvio padrão estimado dos parâmetros.

Parâmetros	PrOCl ¹⁸	NdOCl ¹⁹	TbOCl	GdOCl:TR ³⁺		
				Eu ³⁺ ²⁰	Tb ³⁺ ⁶	Tm ³⁺ ²¹
E ₀	5368(2)	11616(36)	66998(1)			17679(2)
E ₁	4496(2)	4697(7)	5911(1)			6717(3)
E ₂	21.74(2)	22.92(4)	29.54(1)			33.69(2)
E ₃	456.8(1)	471.2(15)	596.9(1)			660.0(3)
α	23.6(1)	19.6(3)	19.58(3)			18.37(8)
β	-676(2)	-647(12)	-769(2)			-887(11)
γ	[1422]	1791(29)	1823(2)			1935(18)
ζ _{4f}	742(1)	870(2)	1685(1)			2616(1)
B ₀ ²	-842(9)	-920(19)	-970(15)	-907(6)	-943(2)	-1135(15)
B ₀ ⁴	-550(24)	-333(54)	-498(26)	-655(10)	-634(4)	-777(29)
B ₄ ⁴	±826(16)	±819(36)	±886(16)	±849(8)	±649(3)	±851(19)
B ₀ ⁶	1092(37)	934(47)	1002(31)	976(13)	787(5)	673(37)
B ₄ ⁶	±27(27)	±209(45)	±175(31)	±441(9)	±264(4)	±46(26)
S*	374	367	397	398	320	417
σ	17	20	21	4	8	21
N ⁰ de níveis Stark	68/91	105/182**	204/3003	27/49	44/49	55/91

Os parâmetros de Judd T^k para TbOCl apresentam os seguintes valores: T²=320, T³=42, T⁴=75, T⁶=-335, T⁷=300, e T⁸=300 cm⁻¹. *O parâmetro da força do campo cristalino, S, é definido como³⁶:

$$S = \left(\frac{1}{3} \sum_k \frac{1}{2k+1} \left[(B_0^k)^2 + 2 \sum_{q>0} (B_q^k)^2 + (S_q^k)^2 \right] \right)^{\frac{1}{2}}$$

** Dubletos de Kramers.

Simulação dos Níveis de Energia

As análises dos espectros de absorção de TbOCl e de luminescência do GdOCl:Tb³⁺ produziram um esquema dos níveis de energia consistindo de 36 níveis ^{2S+1}L_J que representam um oitavo do total de 295. Conseqüentemente, não mais do que 150 níveis gerados pelo c.c. isto é 203 componentes Stark, puderam ser atribuídos, o que é menor do que um oitavo dos 2261 níveis do c.c.. Portanto, o número de níveis de c.c. experimentais é elevado quando comparado com os dados existentes na literatura³⁻¹⁷. Nesta simulação do esquema dos níveis de energia para o íon Tb³⁺ foi levado em consideração um maior número de níveis, os quais nunca foram atribuídos antes.

Na simulação considerou-se os 150 níveis de energia que possibilitaram a variação de oito parâmetros do íon livre (E₀₋₃, α, β, γ, e ζ_{4f}) e cinco do c.c., B_q^k, sem impor quaisquer restrições. Os parâmetros de Judd, T^k; (k = 2, 3, 4, 6, 7, 8) não foram permitidos variar livremente, porém foram fixados aos valores dados por extrapolação de cálculos para outros íons TR³⁺. Alguns cuidados no procedimento de simulação foram requeridos devido ao grande número de níveis de energia experimentais. Na simulação do efeito de c.c. empregou-se primeiro os parâmetros B_q^k para a matriz GdOCl:Tb³⁺. Posteriormente usou-se os parâmetros do íon livre do sistema LaF₃:TR³⁺³, como valores de partidas para o refinamento do efeito do íon livre. A consistência dos parâmetros do íon livre foi verificada contra os resultados dos valores conhecidos na série TROCl^{18,19,21}. Depois do refinamento dos parâmetros do c.c., todos os outros foram refinados como blocos de cinco a dez parâmetros, quantas vezes fossem necessárias até convergir aos seus valores finais (Tabela 1). A única exceção foi para os parâmetros de Judd (especialmente T³ e T⁴) que mostraram um comportamento irregular durante alguns ciclos de refinamento, e então foram fixados em valores constantes.

O tratamento simultâneo da simulação do efeito do íon livre e do c.c. forneceu um valor satisfatório do desvio (σ = 21 cm⁻¹) entre as energias calculadas e experimentais. A qualidade da simulação foi refletida também pelos baixos valores das incertezas associadas aos parâmetros. Os parâmetros do c.c., B₀², B₀⁴, B₀⁶ apresentaram valores altos enquanto que o valor para o B₄⁶ foi consideravelmente mais baixo. Os sinais absolutos dos parâmetros B₄⁴ e B₄⁶ não foram determinados porque os níveis B₁ e B₂ não puderam ser distinguidos para o sítio de simetria C_{4v}. Foi observada apenas uma pequena discrepância nos valores de energia dos níveis individuais do c.c. que ocorreram na faixa de energia entre 26700 e 27000 cm⁻¹ correspondendo às posições dos níveis ⁵G₆ e ⁵L₁₀. Discrepâncias similares foram encontradas nos níveis ¹D₂ do Pr³⁺³⁷ e ²H_{11/2} do Nd³⁺³⁸. A presença dos desdobramentos anômalos destes níveis é devido a uma forte interação de configuração.

Comparação entre TbOCl e GdOCl:Tb³⁺

Os valores dos parâmetros B_q^k para o TbOCl são semelhantes àqueles obtidos para o Tb³⁺ na matriz GdOCl⁶. Portanto, as diferenças de alguma forma são insignificantes como indicado pelo deslocamento de 20 a 50% para os parâmetros de graus 4 e 6. Quanto ao valor do parâmetro B₀², ocorre uma variação muito pequena que pode ser negligenciada. Estas diferenças podem ser atribuídas a alterações na matriz hospedeira de GdOCl para TbOCl. De qualquer modo, baseado nos fundamentos do isomorfismo estrutural e na pequena diferença dos raios iônicos entre o Tb³⁺ e Gd³⁺, grandes alterações nos valores dos parâmetros não parecem plausíveis. Outras razões para explicar essas diferenças estão relacionadas ao número de níveis do c.c. utilizados na simulação como: o uso de uma matriz completa com um conjunto de base não truncadas de funções de onda e a inclusão de um número alto de níveis de c.c.

experimentais. O primeiro leva em conta a mistura dos multipletos fundamentais, ⁷F₀₋₆, com o resto da configuração 4f^N. A pureza dos níveis ⁷F₀₋₆ é maior do que 95%, e parece insensato esperar que esta pequena mistura influencie a simulação obtida. Conseqüentemente, a inclusão dos níveis excitados com a mistura de funções de onda deve ter sido responsável pelas diferenças nos valores dos parâmetros de c.c..

Comparação entre TROCl e GdOCl:TR³⁺

O aumento evidente nos parâmetros de interação eletrostática de Racah e na constante de acoplamento spin-órbita com o crescimento do número atômico pode ser observado na série TR³⁺ (Tabela 1). Nenhuma conclusão adicional sobre a tendência sistemática nos valores dos parâmetros do íon livre pode ser feita devido a limitação dos dados.

A evolução dos parâmetros do c.c. em função do raio iônico dos íons TR³⁺ considerando número de coordenação nove é moderada (Figura 2) apesar das matrizes hospedeiras serem diferentes para muitos dos íons de terras raras trivalentes. Nem todos os parâmetros desenvolvem-se de uma maneira semelhante e existem várias razões para explicar seus comportamentos. De acordo com o modelo das cargas pontuais, os parâmetros de c.c., B_q^k, são iguais aos produtos entre os A_q^k da rede e as integrais radiais <r^k>, isto é, B_q^k = A_q^k <r^k>³⁹. Os valores de <r^k> decrescem consideravelmente do Pr³⁺ ao Gd³⁺, mas depois essa alteração é suavizada para o resto da série lantanídica⁴⁰. Os valores dos parâmetros B_q^k deveriam decrescer fortemente no início da série dos íons TR³⁺, no entanto esta tendência não foi observada como mostra a Figura 2. O modelo das cargas pontuais pode ser simples demais para explicar as pequenas alterações nos valores de B_q^k.

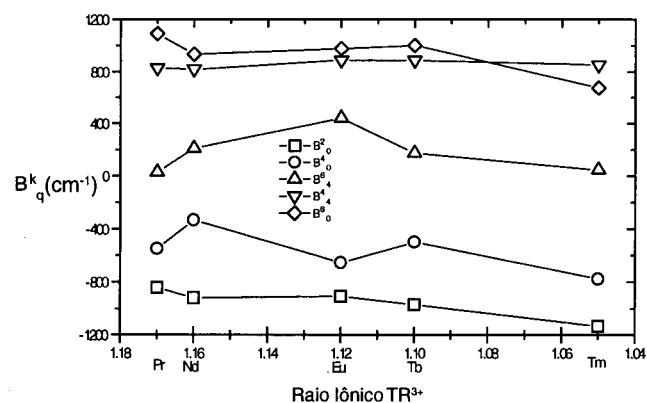


Figura 2. A evolução dos parâmetros de campo cristalino B_q^k (cm⁻¹) em função do raio iônico (Å)⁴³ em TROCl ou GdOCl:TR³⁺ para YOCl:Pr³⁺¹⁸, NdOCl¹⁹, GdOCl:Eu³⁺²⁰, TbOCl, GdOCl:Tb³⁺⁶, e GdOCl:Tm³⁺²¹.

Outros fatores como as energias dos orbitais 5s e 5p, bem como os termos de c.c. de dois elétrons podem afetar também os valores dos parâmetros B_q^k. Caminhando em direção ao fim da série TR³⁺, a contração lantanídica pode abaixar a energia do orbital 5s e aumentar a mistura dos termos 5s nas funções de onda 4f. Por sua vez, isto fortaleceria o efeito de c.c.. Observou-se que os valores absolutos dos parâmetros B₀² e B₀⁴ aumentam na série TR³⁺ seguindo-se a tendência prevista. Por outro lado, este efeito cancelaria em parte o efeito de c.c. com um elétron para a outra metade da série TR³⁺⁴¹. Os parâmetros de grau 6 devem experimentar este efeito mais claramente. A evolução dos valores de B₀⁶, B₄⁶, e talvez de B₀⁴, sofre uma nítida alteração em torno do Gd³⁺ na série lantanídica. De qualquer maneira a influência de termos de c.c. com dois elétrons, pelo

menos a interação de c.c. correlacionado por spin, foi considerada pequena⁴². Parece provável que a tendência sistemática dos valores de parâmetros do c.c. na série TR³⁺ pode originar-se de diferentes interações e as vezes opostas. No momento, a avaliação do efeito destas interações é impedida pela incerteza experimental nos valores dos parâmetros experimentais, insuficiência no esquema de parametrização básica, e a necessidade de dados adicionais para o sistema TROCI:TR³⁺.

CONCLUSÃO

Os 203 componentes do c.c. pertencentes aos 36 estados mais baixos ^{2S+1}L_J do íon Tb³⁺ nas matrizes TbOCl e GdOCl foram derivados das análises dos espectros ópticos de absorção e luminescência. Pela primeira vez, simulou-se o esquema dos níveis de energia para o íon Tb³⁺, considerando simultaneamente um Hamiltoniano constituído de interações eletrostática parametrizada (parâmetros de Racah, E₀₋₃), interações de configuração (parâmetros de Trees, α, β, γ, e de Judd, T^k; k = 2, 3, 4, 6, 7, 8), e de acoplamento spin-órbita (constante de acoplamento ζ_{4f}). O efeito dos íons vizinhos de acordo com o c.c. na simetria C_{4v}, foi calculado levando em consideração os cinco parâmetros B_q^k (B₀², B₀⁴, B₂⁴, B₄⁶, e B₄⁸). Todos os 19 parâmetros (exceto os T^k) foram refinados sem restrições, e seus valores determinados sem ambigüidade (exceto para os sinais absolutos de B₄⁴ e B₄⁶ pelo cálculo de mínimos quadrados).

O esquema dos níveis de energia experimental do íon Tb³⁺ em TbOCl foi bem reproduzido com um desvio quadrático médio igual a 21 cm⁻¹. A inclusão dos níveis de energia mais altos ^{2S+1}L_J modificaram significativamente os valores dos parâmetros de c.c. quando comparados à simulação dos 49 níveis de base ⁷F₀₋₆. Os parâmetros B_q^k encontrados para os íons Pr³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, e Tm³⁺ nas séries TROCl ou GdOCl:TR³⁺ apresentaram uma variação pequena em relação aos íons estudados neste trabalho. As tendências nos valores dos parâmetros podem resultar das diferentes interações, tendo frequentemente efeitos opostos sobre os parâmetros individuais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Academia da Finlândia (J.H., Projeto #4966), ao Ministério da Educação, à Universidade de Turku (R.-J.L.) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (H.F.B.) pelas bolsas e suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; *Luminescence Materials*; Springer Verlag; Heidelberg, 1994.
- Dieke, G. H.; *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*; Interscience; New York, 1968.
- Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3443.
- Jayasankar, C. K.; Richardson, F. S.; Reid, M. F.; *J. Less-Common Met.* **1989**, *148*, 289.
- Tanner, P. A.; Jayasankar, C. K.; Reid, M. F.; *J. All. Comp.* **1994**, *215*, 349.
- Hölsä, J.; Porcher, P.; *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2798.
- Morrison, C. A.; Wortman, D. F.; Karayianis, N.; *J. Phys. C.* **1976**, *9*, L191.
- Boal, D.; Grünberg, P.; Koningstein, J. A.; *Phys. Rev. B.* **1973**, *7*, 4757.
- Nguyen, H. H.; Porcher, P.; Tran, K. V.; Pajot, B.; *J. Phys. Chem. Solids.* **1986**, *47*, 83.
- Göfller-Walrand, C.; Vandeveld, P.; Hendrickx, I.; Porcher, P.; Krupa, J. C.; *Inorg. Chim. Acta.* **1987**, *139*, 277.
- Rossat-Mignod, J.; Souillat, J. C.; Quezel, G.; *Phys. Status Solidi (b).* **1974**, *62*, 223.
- Morozov, N. N.; Babkina, T. V.; Gaiduk, M. I.; Zolin, V. F.; Naryshkina, C. I.; Soshchin, N. P.; *Spetsroskopia Kristallov*; Nauka, Moscow, 1975.
- Karayianis, N.; Wortman, D. F.; Morrison, C. A.; *Solid State Commun.* **1976**, *18*, 1299.
- Morrison, C. A.; Karayianis, N.; Wortman, D. F.; *Relatorio HDL-TR-1788 Harry Diamond Laboratories*; Adelphi MD 1977.
- Mullica, D. F.; Milligan, W. O.; Beall, G. W.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 525.
- Hüfner, S.; *Z. Phys.* **1962**, *169*, 417.
- Leavitt, R. P.; Morrison, C. A.; Wortman, D. F.; *J. Phys. Chem.* **1974**, *61*, 1250.
- Antic-Fidancev, E.; Hölsä, J.; Lemaitre-Blaise, M.; Porcher, P.; *J. Chem. Soc.: Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3625.
- Beaury, L.; *Ph. D. Thesis*, Universidade de Paris-Sud, Orsay França, 1988.
- Hölsä, J.; Porcher, P.; *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2108.
- Hölsä, J.; Lamminmäki, R. J.; Antic-Fidancev, E.; Lemaitre-Blaise, M.; Porcher, P.; *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*.
- Hölsä, J.; Niinistö, L.; *Thermochim. Acta.* **1980**, *37*, 155.
- Henry, N. F. M.; Lonsdale, K. (eds.); *Int. Tabl. Crystallogr.*; Kynoch Press; Birmingham, **1969**, *1*.
- Sillen, L. G.; Nylander, A. L.; *Svensk Kem. Tidskr.* **1941**, *53*, 367.
- Caro, P.; *J. Less-Common Met.* **1968**, *16*, 367.
- Beck, H. P.; *Z. Naturforsch.* **1976**, *316*, 1562.
- Wilmarth, W. R.; Peterson, J. R.; in *Handbook Phys. Chem. Actin.*; Freeman, A. J.; Keller, C. Eds.; Elsevier Science; Amsterdam, **1991**.
- Porcher, P.; *Phase Trans.* **1988**, *13*, 233.
- Wybourne, B. G.; *Spectroscopic Properties of Rare Earths*; Interscience; New York, **1965**.
- Prather, J. L.; *U. S. NBS Monograph* **1961**, *19*.
- Porcher, P.; *Computer Programs REEL and IMAGE for the Simulation of d^N and f^N Configurations Involving the Real and Complex Crystal Field Parameters*, **1989**.
- Hölsä, J.; Porcher, P.; *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2790.
- Hölsä, J.; Kestilä, E.; *J. Alloys Comp.* **1995** (aceito para publicação).
- Hase, Y.; Dunstan, L.; Temperini, M. L. A.; *Spectrochim. Acta A.* **1981**, *37*, 597.
- Lammers, M. J. J.; Blasse, G.; *Phys. Status Solidi (b)* **1985**, *127*, 663.
- Chang, N. C.; Gruber, J. B.; Leavitt, R. P.; Morrison, C. A.; *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3877.
- Garcia, D.; Faucher, M.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5280.
- Faucher, M.; Garcia, D.; Caro, P.; Derouet, J.; Porcher, P.; *J. Phys. (Fr.)* **1989**, *50*, 219.
- Hölsä, J.; Kestilä, E.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*(aceito para publicação).
- Freeman, A. J.; Desclaux, J. P.; *J. Magn. Mater.* **1979**, *12*, 11.
- Reid, M. F.; Richardson, F. S.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 3831.
- Reid, M. F.; *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2875.
- Shannon, R. D.; *Acta. Cryst. A.* **1976**, *32*, 751.

Publicação financiada pela FAPESP