



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DA BAHIA

DILSON DE ARAUJO ANDRADE

CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DO Nd³⁺ EM VIDROS

BARREIRAS
2018

DILSON DE ARAUJO ANDRADE

CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DO Nd³⁺ EM VIDROS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Física do Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias da Universidade Federal do Oeste da Bahia como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Física sob a orientação do Professor Me. Murilo Sodré Marques.

BARREIRAS
2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo autor.

Andrade, Dilson de Araujo
CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DO Nd³⁺ EM VIDROS
/ Dilson de Araujo Andrade. -- Barreiras, 2018.
77 f. : il

Orientador: Murilo Sodré Marques.
TCC (Graduação - Bacharelado em Física) --
Universidade Federal do Oeste da Bahia, Centro das
Ciências Exatas e das Tecnologias, 2018.

1. Terras Raras. 2. Vidros. 3. Neodímio. 4. Teoria
de Judd-Ofelt. I. Marques, Murilo Sodré. II. Título.

Agradecimentos

Na oportunidade desse trabalho agradeço ao meu pai, Newton Souza Andrade, e a minha mãe, Rachel Graham de Araujo Andrade, pelo suporte social, emocional e financeiro durante toda minha vida, sempre priorizando minha formação educacional. Graças a eles eu aprendi que bens mais valiosos jamais poderão ser perdidos: a nossa moral e o nosso conhecimento. Gostaria de agradecer também ao meu orientador Murilo Sodré Marques (que confiou em mim em momentos que eu não confiava) pelo conhecimento que adquiri nas matérias e na orientação, pela conversas como amigo que me deram forças para prosseguir e pelo exemplo profissional a ser seguido. Gostaria de agradecer a todos os professores que participaram da minha formação, em especial ao professor Eduardo Alves Reis que também esteve bastante presente como amigo e conselheiro. Por fim, gostaria de agradecer a todos os amigos pois, além de sempre participam de alguma forma no nosso desenvolvimento, servem de força motriz para continuarmos em frente.

Resumo

Nesse trabalho foram analisados e comparados, com base na teoria de Judd-Ofelt, uma ampla gama de trabalhos (em sua maior parte, experimentais) que analisavam as características espectroscópicas de matrizes vítreas dopadas com íons Nd^{3+} . A partir da introdução histórica sobre a teoria de Judd-Ofelt, vidros e íons Terras Raras, da teoria sobre os níveis de energia de átomos multieletrônicos e de análises sobre as transições radiativas e não-radiativas de íons Terras Raras utilizados como dopantes em matrizes vítreas, pode-se constatar que a metodologia normalmente utilizada nos trabalhos de pesquisa com novos materiais (cristalinos ou vítreos) tem se firmado sobre a teoria de Judd-Ofelt, a qual permite a descrição relativamente precisa de materiais dopados com íons Terras Raras a partir de alguns parâmetros ajustáveis experimentalmente, e a obtenção de parâmetros relacionados às transições radiativas do íons (razões de ramificação e tempo de vidas), além de confirmar a influência secundária da matriz hospedeira nas propriedades espectroscópicas dos íons Terras Raras.

Palavras-chave: Terras Raras. Vidros. Neodímio. Teoria de Judd-Ofelt.

Abstract

In this work, a broad range of (mostly experimental) papers were analyzed and compared, based on Judd-Ofelt's theory, that analyzed the spectroscopic characteristics of vitreous hosts doped with Nd³⁺ ions. From the historical introduction on the Judd-Ofelt theory, Glasses and Rare Earth ions, theory on the energy levels of multielectronic atoms and analyzes on the radiative and nonradiative transitions of rare earth ions used as dopants in vitreous matrices , it can be verified that the methodology normally used in research with new materials (crystalline or glassy) has been based on the Judd-Ofelt theory, which allows the relatively accurate description of materials doped with Rare Earth ions from some experimentally adjustable parameters, and the obtaining of parameters related to the radiative transitions of the ions (ramification ratios and lifetimes), besides confirming the secondary influence of the host matrix on the spectroscopic properties of the Rare Earth ions.

Keywords: Rare Earth ions. Glasses. Neodymium. Judd-Ofelt theory.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	7
1.1	Descoberta e separação dos elementos Terras Raras.	9
1.2	Os lantanídeos	14
1.3	O neodímio	17
1.4	Teoria de Judd-Ofelt	18
1.4	Vidros	19
2	NÍVEIS E TRANSIÇÕES ENERGÉTICOS	24
2.1	Níveis de energia.	25
2.1.1	<i>Aproximação de campo central</i>	26
2.1.2	<i>Acoplamento LS e acoplamento intermediário</i>	28
2.1.3	<i>Interações de íon livre</i>	30
2.1.3.1	<i>Interação Coulombiana</i>	31
2.1.3.2	<i>Interação Spin-orbita</i>	33
2.1.4	<i>Interação com o campo cristalino</i>	34
2.2	Transições energéticas	36
2.2.1	<i>Força de oscilador</i>	36
2.2.2	<i>Hamiltoniano da interação eletromagnética</i>	37
2.2.3	<i>Transições induzidas pela perturbação do campo cristalino</i>	41
3	PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DO Nd³⁺	46
3.1	Metodologia no estudo de propriedades espectroscópicas de lantanídeos	46
3.2	Espectro de absorção	50
3.3	Fluorescência	57
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	73
	Referências	74

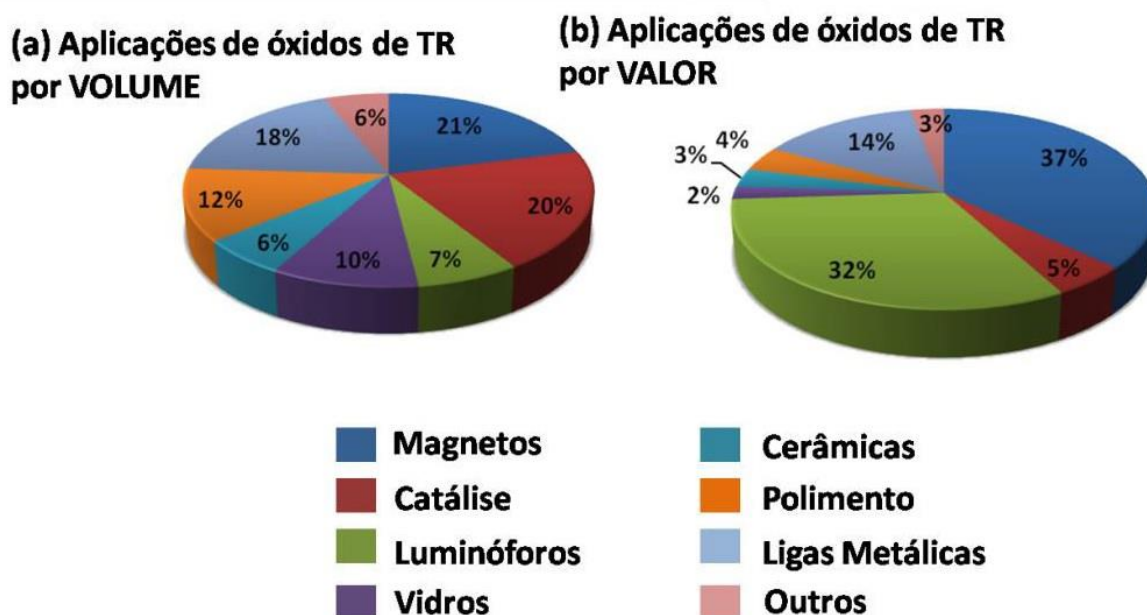
1 INTRODUÇÃO

Os elementos Terras Raras possuem propriedades químicas e físicas singulares, que possibilitam uma ampla utilização tecnológica. Seu uso atinge as mais diversas áreas da indústria, desde fertilizantes e corantes até supercondutores, magnetos miniaturizados e catalisadores para refino de petróleo. Atualmente o uso de elementos Terras Raras se faz presente em várias tecnologias que estão em foco, como geradores eólicos e carros elétricos, e o entendimento acerca de suas propriedades eletrônicas e de que forma esses elementos interagem com a radiação e com a matéria se faz necessário para a contínua melhoria na eficácia de sua utilização.^[1]

A crescente utilização dos Terras Raras serve de exemplo de como a pesquisa científica permite a evolução e popularização tecnológica. Até a metade do século XX, o uso de tais elementos era quase que restrito à fabricação de mantas para lampião a gás e pedras de isqueiros no entanto, os estudos de separação por troca iônica realizados pelo Projeto Manhattan ao fim da década de 40, ao permitirem a obtenção de quantidades maiores e mais puras de elementos Terras Raras, e os artigos sobre as intensidades das transições eletrônicas de Brian R. Judd^[2] e de George S. Ofelt^[3] no início da década de 60, que permitiam o entendimento e a previsão de níveis de absorção e emissão dos Terras Raras em sólidos e em soluções, propiciaram uma ampliação na quantidade e na diversidade da utilização desses elementos.^{[4][5]}

De maneira geral, essas diferentes aplicações, ilustradas na figura 1.1, são resultado da exploração das características ópticas, magnéticas ou redox associadas a esses elementos. Aplicações mais simples, como catalise e ligas metálicas, possuem pouco valor agregado, enquanto aplicações que necessitam de um conhecimento mais desenvolvido acerca de suas propriedades, como luminóforos e magnetos, possuem muito valor.

Figura 1.1 – Principais aplicações comerciais dos Terras Raras, segundo a classificação por (a) por volume e (b) valor agregado.



Fonte: Serra, Lima e Souza Filho. (2015)

Em vidros o primeiro estudo de Terras Raras foi feito por Schott em 1880, onde o cério era usado na forma de óxido nos materiais de polimento e também na descoloração do mesmo. A maioria dos vidros contém ferro resultando em uma coloração verde; adicionar óxido de cério faz com que o vidro, que inicialmente tinha coloração verde, passa a ter uma coloração amarelo-azulada. Atualmente na coloração de vidro, a mistura cério com titânio é utilizada para dar a coloração amarela, érbio ou neodímio com selênio para coloração rósea, neodímio para coloração azul-violeta e praseodímio para a cor verde. Podemos ver os elementos Terras Raras também sendo empregados para filtrar comprimentos de onda em lentes de óculos com proteção contra radiação ultravioleta, ou como a dopagem de neodímio em telas de televisão visando a absorção no amarelo, diminuindo reflexos do ambiente. Outro uso dos Terras Raras é no aumento do índice de refração de lentes permitindo obtenção de lentes mais finas e leves.^[5]

1.1 Descoberta e separação dos elementos Terras Raras

Segundo a IUPAC, a nomenclatura de elementos Terras Raras é usada para grupo de elementos químicos que inclui o escândio, o ítrio e os lantanídeos, esses elementos constituem um grupo por apresentarem similaridades quanto à ocorrência natural, comportamentos químicos, e propriedades ópticas e magnéticas. Estando, em adição aos actinídeos, localizada na terceira coluna da tabela periódica, como visto na figura 1.1.^[4]

Figura 1.2 - Elementos Terras Raras destacados na tabela periódica.

Period	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5	Group 6	Group 7	Group 8	Group 9	Group 10	Group 11	Group 12	Group 13	Group 14	Group 15	Group 16	Group 17	Group 18
1	H 1.008																	He 4.003
2	Li 6.941	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16	F 19	Ne 20.18
3	Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
4	K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.47	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.59	As 74.92	Se 78.96	Br 79.9	Kr 83.8
5	Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc (98)	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
6	Cs 132.9	Ba 137.3	La 138.9	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.9	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197	Hg 200.5	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209	Po (210)	At (210)	Rn (222)
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (257)	Db (260)	Sg (263)	Bh (262)	Hs (265)	Mt (266)	Ds (271)	Rg (272)	Uub (285)	Uut (284)	Uuq (289)	Uup (288)	Uuh (292)	Uus 0	Uuo 0
6				Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm (147)	Sm 150.4	Eu 152	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173	Lu 175	
7				Th 232	Pa (231)	U (238)	Np (237)	Pu (242)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (249)	Es (254)	Fm (253)	Md (256)	No (254)	Lr (257)	

Fonte: Adaptado de <<https://www.tabelaperiodica.org/>>

A história sobre o descobrimento dos Terras Raras é bastante complexa e confusa, devido à grande similaridade química desses elementos, entretanto podemos traçar dois grandes braços interdependentes dessa história, como esquematizados na figura 1.2.^[4]

“Térbia” e deles conseguiram separar diversos outros elementos TR. Foi dado o nome de gadolínio a um dos elementos em homenagem ao Johan Gadolin e os demais elementos foram batizados com nomes que remetem à Suécia e suas regiões: itérbio (também em homenagem à vila de Ytterby), hólmio (parte do nome Stockholm, capital sueca), escândio (de Escandinávia, nome à região dos países nórdicos, da qual a Suécia faz parte) e túlio (de *Thule*, nome dado a uma ilha mitológica localizado a extremo norte do mundo que foi usado para a região da Escandinávia durante a antiguidade). Em 1886 Paul Emile LeCoq de Boisbaudran separa, a partir do hólmio, o disprósio, assim chamado em alusão à sua dificuldade de separação e identificação (*dysprositos*, do grego, significa “difícil de obter”). Em 1907 Georges Urbain, um químico francês, anuncia a descoberta de um novo elemento no itérbio, a esse novo elemento ele deu o nome de lutécio, em homenagem ao antigo nome latino da cidade de Paris (*Lutetia*, ou *Lutèce*, em francês).^{[4][6][7]}

Ao segundo braço desta história, podemos demarcar como início a descoberta pelo sueco Axel Frederik Cronstedt de um mineral descrito como avermelhado e incomumente pesado nas minas de Bastnäs, nas proximidades de Riddarhyttan, Suécia em 1751. Esse minério, chamado de tung sten (pedra pesada) de Bastnäs permaneceu esquecido por cerca de cinco décadas devido a uma classificação errada dos elementos que hoje sabemos serem os Terras Raras, sendo reestudada após a descoberta da Yttria por Gandolin. Em 1803, o alemão Martin Heinrich Klaproth e os suecos Wilhelm Hisinger e Jöns Jacob Berzelius, tentando identificar a Yttria em amostras de Tung sten de Bastnäs, encontraram um novo óxido. Hisinger e Berzelius sugeriram que a terra seja chamada de “céria” e que o mineral encontrado em Bastnäs fosse rebatizado para “cerita” em homenagem a descoberta do planeta Ceres. Em 1839, Carl Gustaf Mosander determinou que na cérta haveria outro óxido, a qual ele chamou de lanthana (do grego *lanthaneim*, que significa “estar escondido”) dando origem ao nome do elemento lantânio. Três anos depois Mosander constata que a “lanthana” também era uma mistura de óxidos, chamando o novo óxido de didímia (do grego *didymos*, que significa “gêmeo”), pois segundo ele o dídimio era gêmeo do lantânio. Em 1879, o químico francês Paul Emile LeCoq de Boisbaudran, constatou que o óxido didímia continha outro óxido, a qual chamou de “samária” em virtude do mineral que analisava, a samarskita, cujo o nome é uma homenagem ao mineralogista russo Vasilij Evgrafovich Samarskij-Byhovec. Em 1885, o químico austríaco Carl Auer von Welsbach constatou que o espectro de chama característico do dídimio consistia, na verdade, na soma de dois espectros. Sugerindo os nomes de praseodímio e neodímio para os novos elementos. Por

Em 1901 Eugène-Anatole Demarçay constata a presença de um novo elemento no samário, dando a ele o nome de európio. ^{[4][6][7]}

Por não possuir isótopo estável, o promécio foi o último terra rara a ser descoberto e tem sua origem um pouco separada nessa história. Apesar de já haver suspeitas de sua existência devido à diferença de massa entre o neodímio e o samário, ele só foi realmente descoberto durante estudos de fissão do urânio em 1947. Seu nome é referente a Prometeu, um titã da mitologia grega que havia roubado o fogo dos deuses, em alusão à manipulação da energia nuclear pelos seres humanos para a síntese de novos elementos. ^[4]

Apesar de confusa e complexa, a história acerca do descobrimento e separação dos Terras Raras demonstra um pouco das suas características, dentre as quais vale ressaltar a grande semelhança de suas características químicas, o agente dificultador do processo de separação. O próprio nome Terras Raras se deve a essa história: todos os elementos foram isolados inicialmente na forma de óxidos, chamados na época de terras, e devido a sua dificuldade de separação, foram encontrados de maneira tardia; por isso acreditava-se na época que eram raros. Na realidade, podemos ver na tabela 1.1 que vários elementos Terras Raras são mais comuns que alguns elementos que permeiam a história humana como o nitrogênio ou o chumbo. ^{[4][7][8]}

Tabela 1.1 - Abundancia dos elementos na crosta terrestre

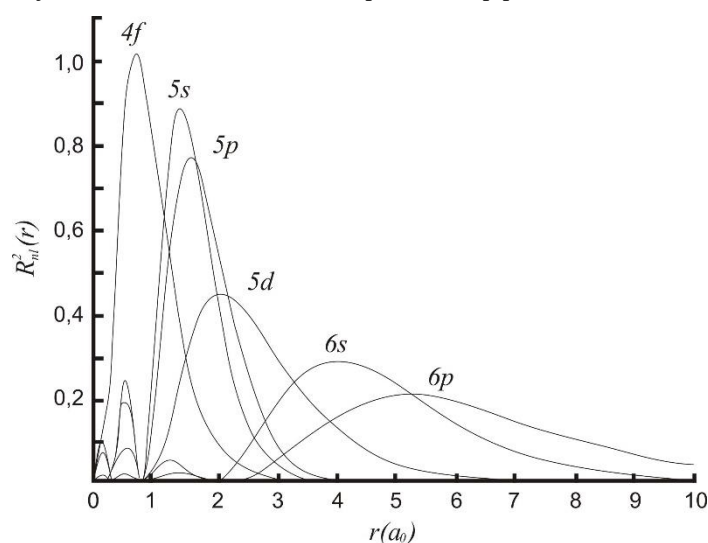
Posição	Elemento	Abundancia na crosta terrestre (mg/kg)	Posição	Elemento	Abundancia na crosta terrestre (mg/kg)
1	Oxigênio	461000	45	Itérbio	3,2
2	Silício	282000	46	Césio	3
3	Alumínio	82300	47	Háfnio	3
4	Ferro	56300	48	Berílio	2,8
5	Cálcio	41500	49	Urânio	2,7
6	Sódio	23600	50	Bromo	2,4
7	Magnésio	23300	51	Estanho	2,3
8	Potássio	20900	52	Európio	2
9	Titânio	5650	53	Tântalo	2
10	Hidrogênio	1400	54	Arsênio	1,8
11	Manganês	950	55	Germânio	1,5
12	Flúor	585	56	Hólmio	1,3
13	Bário	425	57	Tungstênio	1,25
14	Estrôncio	370	58	Molibdênio	1,2
15	Enxofre	350	59	Térbio	1,2
16	Carbono	200	60	Tálio	0,85
17	Zircônio	165	61	Lutécio	0,8
18	Cloro	145	62	Túlio	0,52
19	Vanádio	120	63	Iodo	0,45
20	Fósforo	105	64	Índio	0,25
21	Cromo	102	65	Antimônio	0,2
22	Rubídio	90	66	Cádmio	0,15
23	Níquel	84	67	Mercúrio	0,085
24	Zinco	70	68	Prata	0,075
25	Cério	66,5	69	Selênio	0,05
26	Cobre	60	70	Paládio	0,015
27	Neodímio	41,5	71	Bismuto	0,0085
28	Lantânio	39	72	Hélio	0,008
29	Cobalto	25	73	Neônio	0,005
30	Escândio	22	74	Platina	0,005
31	Lítio	20	75	Ouro	0,004
32	Nióbio	20	76	Ósmio	0,0015
33	Gálio	19	77	Irídio	0,001
34	Nitrogênio	19	78	Ródio	0,001
35	Chumbo	14	79	Rutênio	0,001
36	Boro	10	80	Telúrio	0,001
37	Tório	9,6	81	Rênio	0,0007
38	Praseodímio	9,2	82	Criptônio	0,0001
39	Samário	7,05	83	Xenônio	0,00003
40	Gadolínio	6,2	84	Protactínio	1,4E-06
41	Disprósio	5,2	85	Rádio	9E-07
42	Argônio	3,5	86	Actínio	5,5E-10
43	Érbio	3,5	87	Polônio	2E-10
44	Ítrio	3,3	88	Radônio	4E-13

Fonte: CRC (2001)

1.2 Os lantanídeos

Dentre os Terras Raras, os lantanídeos são os elementos que mais chamam a atenção devido ao preenchimento progressivo da camada $4f$ radialmente interna às camadas $5s$, $5p$ e $6s$ já preenchidas. Suas estruturas eletrônicas assumem a forma $[Xe]6s^24f^N5d^X$, onde $[Xe]$ é a estrutura eletrônica do Xenônio, $0 \leq N \leq 14$ e $X=1$ (para o lantânio, o cério, o gadolínio e o lutécio) ou $X=0$ (para os demais). Em geral esses elementos são encontrados na forma de íons trivalentes, onde perdem os elétrons das camadas $6s$ e $5d$ adquirindo estrutura eletrônica na forma de $[Xe]6s^24f^{N-1}$ com $N=0$ para o Lantânio e indo até $N=14$ para o Lutécio. Esse preenchimento da camada $4f$, interna as camadas $5s$, $5d$ e $6s$ (como mostrado na figura 1.3, usando o cério como exemplo), confere aos lantanídeos diversas características que os fazem desejados pela indústria. [4][7]

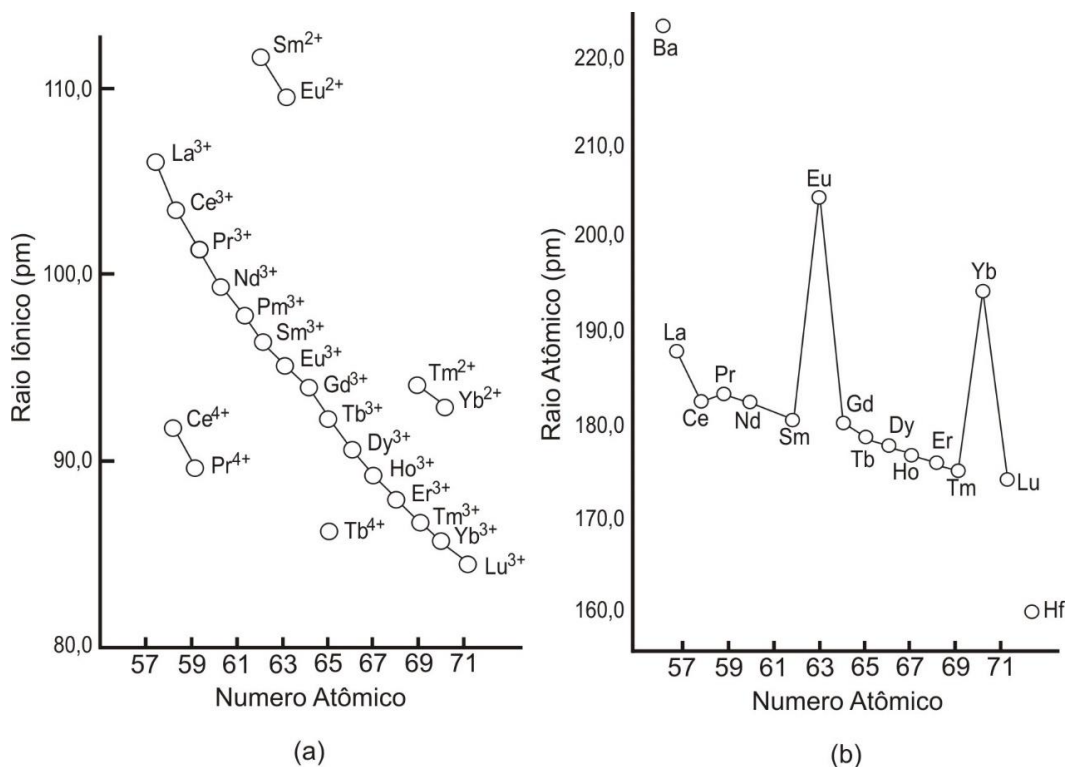
Figura 1.4 - Funções distribuição radial dos elétrons $4f$; $5s$; $5p$; $5d$; $6s$ e $6p$ para o cério.



Fonte: Huang e Bian (2010).

A primeira característica é chamada de contração lantanídica, que é a redução do raio atômico e iônico com o aumento do número atômico. O preenchimento da camada $4f$, que é de natureza interna, resulta em um aumento da carga nuclear efetiva sobre os elétrons da configuração fechada $[Xe]$. Devido à blindagem dos elétrons $4f$, os lantanídeos possuem grande suscetibilidade a oxidação - o que justifica o fato de serem encontrados normalmente na forma de íons, sendo o estado de oxidação trivalente o mais comum, pertencentes a óxidos ou fluoretos, onde a contração lantanídica se torna ainda mais evidente. A figura abaixo, 1.4, demonstra a contração lantanídica. [4] [5] [7]

Figura 1.5 – Relações entre raio iônico, em (a), e raio atômico, em (b), com o número atômico nos elementos lantanídeos.



Fonte: Huang e Bian (2010).

Outra consequência da camada mais energética, $4f$, ser interna a outras camadas, $5s$ $5d$ e $6s$, é que as transições internas as camadas $4f$ são extremamente estreitas, sofrendo quase nenhuma influência do hospedeiro; tal fato torna o espectro dos lantanídeos bastante semelhante a espectros emitidos por íons livres. ^{[4][7]}

Tais características permitem aos lantanídeos uma grade possibilidade de aplicações industriais que permeiam as mais diversas áreas das ciências. Em seu uso em catalizadores de carro, por exemplo, sua suscetibilidade a oxidação é importante para as reações de oxirredução, onde assumem papel de oxidante para o monóxido de carbono e compostos hidrocarbonetos e de redutor para o monóxido de nitrogênio. Essa mesma característica permite que óxidos e cloretos de Terras Raras sejam utilizados como co-catalizadores em diversos processos para aumentar a estabilidade e a seletividade do catalizador, incluindo no craqueamento de petróleo, para aumentar a estabilidade da Zeólita. ^{[4][5]}

Já seus espectros com estreita banda de emissão são bastante desejados na ótica para a produção de lasers e filtros. Como filtros, a dopagem de Terras Raras pode acontecer em filtros para calibragem de equipamentos; como proteção contra radiação ultravioleta em lentes oftalmológicas e mais recentemente em vidros automotivos; em óculos de proteção para

aplicação de solda ou uso de lasers. Além do estreito espectro de emissão, o tempo de decaimento longo das transições intra-configuracionais 4f é extremamente favorável para o uso como meio ativo de lasers, podendo ser destacados vários exemplos como Nd:YAG (granada¹ de ítrio e alumínio, $Y_3Al_5O_{12}$), Er:YAG, Ho:YAG, Er:YSGG (granada de ítrio-escândio-gálio), Nd:YLF (fluoreto de lítio-ítrio), Ho:YLF, Nd:Vidro (borossilicatos), Nd:YVO₄ (vanadato de ítrio), que são usados nas mais diversas áreas, como oftalmologia, oncologia, odontologia, corte e texturização de ligas metálicas, Espectrofotometria, Metrologia entre outros. [4][5]

Outra aplicação que usufrui bastante da característica de emissão estreita proveniente das transições intra-configuracionais dos Terras Raras são os fósforos. Além de historicamente terem sido muito importantes na possibilitação e na popularização de televisores a cores e lâmpadas fluorescentes, ainda possuem grande uso e possibilidades, como as lâmpadas de LED, os televisores e telas LCD, em detectores de radiação, entre outras.

Os tamanhos iônicos dos Terras Raras são da ordem de 80-100 pm, sendo semelhantes ao tamanho iônico do cálcio bivalente (Ca^{2+}). O íon de cálcio é bastante importante em sistemas biológicos e participam de diversos processos celulares importantes, a semelhança de tamanho faz com que íons de Terras Raras substituam o íons de cálcio nesses processos. Graças a isso, é possível usar íons de terra raras com marcadores biológicos, onde suas características de emissão estreita permitem pesquisar processos biológicos de maneira não invasiva. Além disso, quando usados em pequenas escalas em fertilizantes os íons Terras Raras melhoram a quantidade e a qualidade de diversas espécies vegetais devido a substituição dos íons de cálcio. [4][5][10]

Finalizando o extenso leque de aplicações dos íons TR: a produção de ímãs permanentes, como SmCo₅ e Nd₂Fe₁₄B, quem vem crescendo muito sendo, em 2014, a aplicação de Terras Raras com maior valor agregado, principalmente devido às suas aplicações em geração de energia limpa e miniaturização de dispositivos eletrônicos, como discos rígidos; muitas outras aplicações são comuns como seu uso em motores, relógios, tubos de microondas, sensores, geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética (IRM), separação magnética, entre outros.

¹ Grupo de minerais silicatos que apresenta como forma geral $A_3B_2(SiO_4)_3$, a posição A é normalmente ocupada por cátions bivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} etc.) e a posição B por cátions trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} etc.). Granadas artificiais expandem a fórmula geral para $A_3B_2(CO_4)_3$, onde a posição C pode ser ocupado por uma grande variedade de elementos além do silício

1.3 O neodímio

Conforme já exposto, o neodímio foi descoberto pelo químico austríaco Carl Auer von Welsbach, em Viena no ano de 1885, quando observou que o, até então considerado, elemento dídimo na verdade eram dois elementos, ao quais chamou de neodímio e praseodímio. O neodímio é o segundo terra rara mais abundante, perdendo apenas para cério, e é principalmente encontrado em minérios de monazita $((\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Nd}, \text{Y}) \text{PO}_4)$ e bastnasita $((\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Nd}, \text{Y}) \text{CO}_3\text{F})$. Possui 5 isótopos estáveis ^{142}Nd ; ^{143}Nd ; ^{145}Nd ; ^{146}Nd e ^{148}Nd , sendo o ^{142}Nd o mais abundante, e dois radioisótopos, ^{144}Nd com meia vida maior que $1,1 \times 10^{19}$ anos e ^{150}Nd com meia vida de $2,2 \times 10^{15}$ anos. [1][7][11]

A principal aplicação do neodímio é em ímãs permanentes, sendo o ímã de neodímio mais comum o neodímio-ferro-boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) ideal para a miniaturização de uma variedade de tecnologias por possuir um intenso campo magnético específico. Graças aos ímãs permanentes de neodímio vários produtos de tecnologia contemporâneos são possíveis como os telefones celulares, players óticos portáteis, computadores e sistemas de som. O ímã de neodímio-ferro-boro já é bastante usado na geração de energia eólica, e vem tendo bastante participação na indústria automotiva, principalmente em carros elétricos e híbridos, fazendo do neodímio, assim como outros Terras Raras, material fundamental para as tecnologias de energia limpa. [1][12]

Além da aplicação em ímãs permanentes, são aplicações importantes do neodímio: lasers, coloração de vidro e tingimento. Em lasers utilizam o neodímio devido a sua ótima seleção de comprimentos de onda de absorção e emissão, eles são utilizados em processamento de materiais, perfuração, soldagem, medicina, odontologia, entre outros. Já na coloração de vidros, a sua banda de absorção centrada em 580nm, próximo ao nível máximo de sensibilidade do olho humano, é bastante útil em óculos de proteção para solda, mas também pode ser usado com fins estéticos para obtenção de vidros de coloração roxa. [12]

1.4 Teoria de Judd-Ofelt

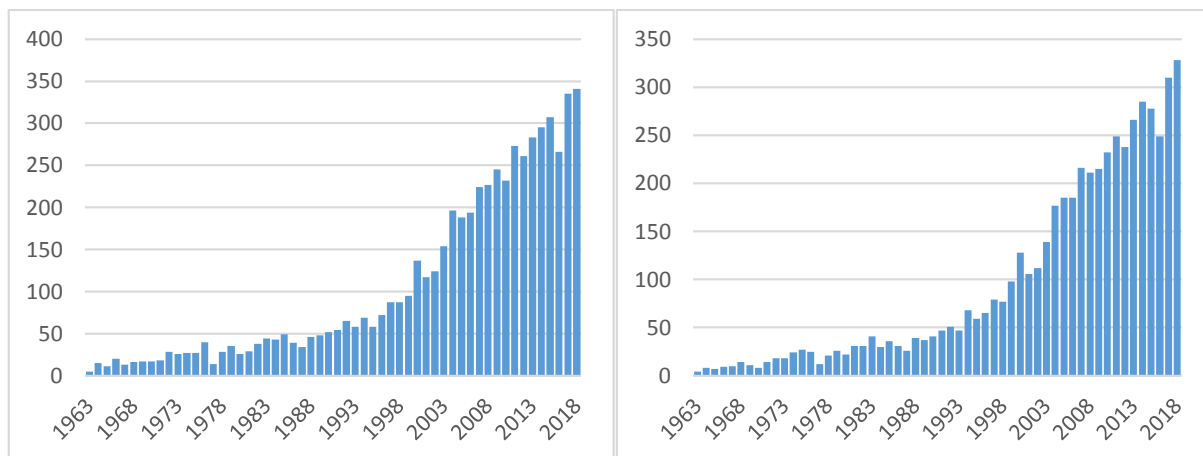
Os espectros de emissão dos Terras Raras em sólidos já chamavam bastante atenção no início do século XX por apresentarem linhas bastante estreitas e intensas, mas a explicação ainda era um mistério. Van Vleck chega a chamar o espectro dos Terras Raras de enigma em seu artigo "*The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids*"^[13] publicado em 1937. As linhas estreitas já eram esperadas para transições internas a camada $4f$ porém, segundo a regra de Laporte, transições de dipolo elétrico são proibidas para estados de mesma paridade e transições de dipolo magnético ou quadrupolo elétrico não possuiriam as intensidades observadas. ^{[7][14]}

Em 1945 Broer, Gorter e Hoogschagen^[15] mostram que as transições responsáveis pelas linhas estreitas dos espectros deveria mesmo ser interna a camada $4f$ e induzida por dipolo elétrico, e propõem que acontecem devido a influência da rede hospedeira, que quebra a simetria do íon gerando estados mistos com paridade oposta. Devido às limitações da época, os cálculos eram semi-quantitativos e não ofereciam um modelo satisfatório para explicar essas transições. ^{[7][14]}

Nessa época já havia sido publicado o trabalho "The Theory of Atomic Spectra"^[16] de Condon e Shortly, bem como os primeiros artigos de Racah ^{[17][18][19]} que aperfeiçoaram as pesadas ferramentas teóricas no trabalho de Condon e Shortly através de técnicas de teoria de grupos. Porém o trabalho de Racah sobre elétrons $4f$ ^[20] só foi publicado em 1949. Mesmo com a simplificação dos cálculos através de teoria de grupo presente nos trabalhos de Racah, calcular os níveis de energia de átomos complexos como os Lantanídeos ainda eram excessivamente trabalhosos, e a computação ainda estava dando seus primeiros passos. A computação ao longo da década de 50 começou amadurecer, principalmente com a introdução dos transistores, o que possibilitou a tabulação de todos os coeficientes de acoplamento do momento angular. Então em 1962, de forma independente B. Judd^[2] e G. Ofelt^[3] publicaram um procedimento teórico utilizando os métodos de Racah que permitiriam o cálculo das intensidades das transições internas à camada $4f$. Desde então, muitos trabalhos já foram feitos e grandes avanços foram alcançados no uso de íons Terras Raras, mas a teoria de Judd e Ofelt ainda se mantém satisfatória na explicação das transições $f \rightarrow f$ dos íons Terras Raras em sólidos. ^{[7][14]}

Após mais de 50 anos a teoria de Judd-Ofelt continua relevante como pode-se ver nos histogramas das citações dos dois artigos durante os anos.

Figura 1.6 - (a esquerda) histograma das citações do artigo “Optical absorption intensities of rare-earth ions” de B. Judd e (a direita) histograma das citações do artigo “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions” de G. Ofelt.



Fonte: <www.webofknowledge.com>

1.5 Vidros

A história dos vidros é tão antiga quanto a própria humanidade. Muito antes de dominar a fabricação dos vidros, os humanos já usavam obsidianas, vidros naturais que podem ser formados quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas, para a confecção de ferramentas afiadas. ^[21]

O descobrimento acerca da fabricação dos vidros é incerta, mas estima-se que tenha sido por volta de 7000 a.C. na região da Síria. Durante o 4 milênios seguintes os egípcios trabalharam e desenvolveram a fabricação do vidro, tanto em peças cerâmicas quanto em peças apenas de vidros - sendo os primeiros a usar aditivos para conseguir coloração. Um passo importante é dado por volta de 200 a.C. na região da Babilônia, quando o desenvolvimento da técnica de soprar, permite a produção de peças ocas. Ainda nessa época o uso de moldes de madeira permitiram a produção de peças padronizadas. Até então o vidro ainda não era transparente, tal feito é conseguido em Alexandria por volta de 100 d.C. ^[21]

Durante a alta idade média as catedrais góticas auxiliaram para o avanço da fabricação dos vidros sendo, ao mesmo tempo, as principais consumidoras e difusoras do vidro pela Europa, através da arte dos vitrais. No fim da idade média surgem os primeiros espelhos feitos com vidros que, com a diminuição do poder da igreja e a retomada dos poderes monárquicos, acaba se tornando símbolo de realeza. Na França durante o renascimento a monarquia financiou a evolução da fabricação desse tipo de espelhos culminando em espelhos de grandes superfícies.

Ainda durante o renascimento houve a publicação denominada *L'Arte Vetraria*, por Neri em 1612, que resumia a arte da fabricação do vidro sem no entanto debater acerca da natureza do vidro, que permanecia pouco conhecida. Essa realidade mudaria nos séculos seguintes, o início da revolução industrial populariza a produção de vidros, o que incentiva os estudos acerca da natureza dos vidros. Vários dos passos importantes na história do vidro durante os séculos XVIII ao XX podem ser visto no quadro 1.2.^[21]

Quadro 1.1 - Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos séculos XVIII, XIX e XX.

Data	Estudos e Desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro cristal
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis
1830	os primeiros estudos sobre vidros foram realizados por Michael Faraday
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano
1863	Processo “Solvay” reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto)
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no <i>Journal of American Chemical Society</i>
1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França

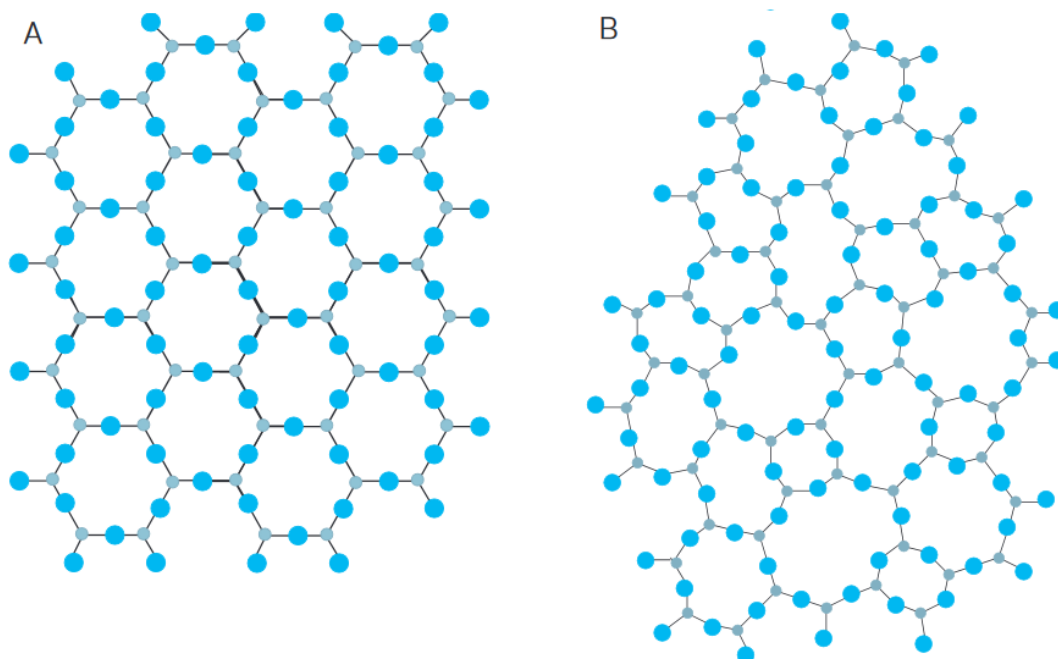
Fonte: Alves, Gimenez e Mazali (2001)

A importância dos vidros é inegável, basta uma simples observação de seu entorno para ver uma série de aplicações de grande importância para o cotidiano. Segundo Shelby:

Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea². Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro. (SHELBY,1997 apud ALVES, GIMENEZ & MAZALI, 2001 p. 13)

Sendo assim, a principal característica de um vidro é a ausência de ordem ou periodicidade. A figura 1.6 apresenta um comparativo entre a estrutura de um cristal, em A, e de um vidro em B, nota-se que o cristal possui periodicidade bem definida enquanto o vidro possui uma estrutura desordenada. [21]

Figura 1.7 - Representação bidimensional: (a)do arranjo cristalino simétrico e periódico; (b)representação da rede do vidro de um mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.



Fonte: Alves, Gimenez e Mazali (2001)

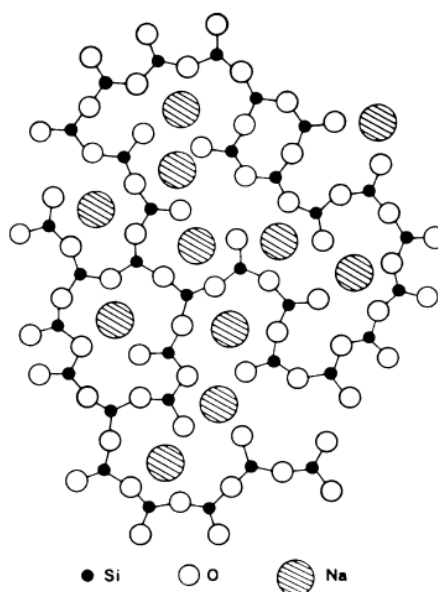
O vidro é um material isotrópico de modo que suas propriedades macroscópicas, tais como transmissão e absorção óptica, refração da luz, expansão térmica, são sempre observadas igualmente em todas as direções. Por apresentarem custo baixo, excelente transparência, grande disponibilidade de tamanhos e formatos, os vidros são bastante utilizados na ótica. Como

² Região de temperaturas onde inicia a possibilidade das cadeias escoarem umas sobre as outras dentro do vidro. Durante essa região o sólido amorfo responde elasticamente a uma força aplicada, de forma não instantânea devido a uma grande viscosidade^[13]

podem ser compostos de maneiras muito distintas, suas propriedades óticas podem variar, podendo inclusive ser fluorescentes ou apresentar características óticas não lineares. ^[7]

Alguns componentes podem ser usados no processo de fabricação do vidro como dopantes que atuam como modificadores vítreos, ocupando sítios termodinamicamente estáveis da rede, não fazendo porém, parte da rede formadora vítrea, conforme mostrado na figura 1.7. Vidros dopados com íons de Terras Raras trivalentes têm atraído grande interesse devido à sua gama de aplicações fotônicas, que incluem amplificadores, lasers, sensores e displays coloridos. A escolha do hospedeiro apropriado e da concentração ótima de íons é crucial para o desenvolvimento de dispositivos eficientes. ^[7]

Figura 1.8 - Ilustração esquemática bidimensional da estrutura de um vidro silicato contendo modificador vítreo



Fonte: Marques (2011)

Nesse trabalho, busca-se o entendimento das características do íon neodímio trivalente (Nd^{3+}) em matrizes vítreas. Para tanto, faz-se necessário estudar as características espectroscópicas do referido íon por meio da teoria de Judd-Ofelt para transições radiativas dos íons de terra raras e aplicá-la a diferentes matrizes vítreas dopadas com Neodímio, visando entender a influência da rede hospedeira nas características espectroscópicas. Primeiro serão introduzidos os elementos Terras Raras, o Neodímio e os vidros, através de um abordagem histórica, descrevendo suas propriedades básicas. Em seguida, serão abordados os níveis de energia e suas respectivas transições energéticas, para entendermos as interações entre o íon e

a radiação e entre o íon e seu hospedeiro. Por fim, analisaremos aplicação da teoria de Judd-Ofelt às transições radiativas do íon de neodímio, através de resultados obtidos na literatura.

2 NÍVEIS E TRANSIÇÕES ENERGÉTICOS

Nesse capítulo descreveremos a organização dos níveis e das transições energéticas dos íons Terra Raras em sólidos. Para tanto, o hamiltoniano será construído com o acréscimo de cada interação de forma gradual, desde a mais fundamental, como a interação coulombiana, até as interações mais sutis, no caso de íons Terras Raras, como a interação com o campo cristalino.

Uma das características fundamentais dos Terras Raras ao longo dessa construção é sua blindagem dos elétrons $4f$ pelas camadas $5s$ e $5d$, que torna várias das interações com elétrons $4f$ pouco significativas, de forma que podemos tratá-las como perturbações. Como mencionado no capítulo anterior, tal característica permite, em primeira aproximação, considerar o íon Terra Rara como um íon livre.

A tabela abaixo lista as escalas de energia de íons Terras Raras em cristais. Dela pode ser inferido o tratamento da maioria das interações como perturbações aos níveis energéticos do íon livre é bastante coerente, dada a diferença na ordem de grandeza das energias. ^{[7][23]}

Tabela 2.1 - Escalas de níveis de energia de íons TR em cristais.

Mecanismo de Interação	Energia (cm^{-1}) ³	Intervalo Óptico de Atuação
Separação Interconfiguracional ($4f^N - 4f^{N-1}5d$)	10^5	Espectroscopia UV e UV visível
Separação Intraconfiguracional ($4f^N$)		
Campo Eletrostático Não-Central	10^4	Absorção, Fluorescência ou espectroscopia por excitação laser
Interação Spin-Órbita	10^3	
Interação do Campo Cristalino	10^2	
Estrutura de bandas induzida pela interação íon-íon	$10^{-2} - 10$	
Separação Hiperfina	$10^{-3} - 10^{-1}$	Espectroscopia Laser Seletiva e Não linear
Separação Super-hiperfina	$10^{-4} - 10^{-2}$	

Fonte: Liu e Jacquier (2005)

³ Em espectroscopia, é comum medir os níveis de energia em unidades de centímetros recíprocos (cm^{-1}). Sendo rigorosos estas unidades não são unidades de energia mas unidades proporcionais a energias, com $hc \sim 2 \cdot 10^{-23} J$ como constante de proporcionalidade.

2.1 Níveis de energia

Uma primeira aproximação para o comportamento dos íons Terras Raras em sólidos é tratá-lo como íon livre. Iniciaremos a construção dos níveis energéticos com um íon livre, desse modo o hamiltoniano pode ser escrito,

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} \quad (2.1)$$

onde

$$H_0 = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}, \quad (2.2)$$

seria o equivalente ao hamiltoniano de um átomo com número atômico Z com um único elétron i orbitando os “ Z ” prótons do núcleo, $\hbar$ é a constante de Planck dividido por 2π , m é a massa do elétron, r_i a distância do elétron ao núcleo e i soma sobre todos os N elétrons do íon. O primeiro termo é relativo à energia cinética do elétron e o segundo termo é uma energia potencial devido à atração entre o elétron e o núcleo;

$$H_C = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.3)$$

é um termo de energia potencial devido à repulsão dos elétrons, somadas par a par, onde r_{ij} é a distância entre os elétrons do par.

$$H_{SO} = \sum_i^N \xi(r_i) l_i \cdot S_i, \quad (2.4)$$

é o termo de interação spin-orbita, que é um termo de energia potencial devido à interação do campo magnético gerado pelo momento angular intrínseco, conhecido como spin, do elétron com o campo magnético interno do átomo. A constante de acoplamento $\xi(r_i)$, é definida com dependência apenas da posição do elétron, r_i . [7][23][24]

A solução exata de um hamiltoniano tão complexo (como em (2.1)) não é possível, devido a isso introduzimos uma nova aproximação, chamada aproximação de campo central.

[7][23][24]

2.1.1 Aproximação de campo central

Na Aproximação de campo central, vamos introduzir um potencial esférico médio de repulsão devido a todos os demais elétrons do íon. Assim, reescrevemos a equação (2.2) como

$$H'_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right], \quad (2.5)$$

onde

$$\sum_{i=1}^N U(r_i) = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle, \quad (2.6)$$

O hamiltoniano H'_0 é conhecido como hamiltoniano de campo central e representa nessa aproximação a interação com um único elétron i orbitando um “núcleo” formado pelo núcleo do átomo e pela média das interações com os demais elétrons, ultimo termo a direita da equação (2.7). O termo potencial $U(r_i)$ possui dependência apenas radial de forma que é possível tratar o hamiltoniano de campo central com o mesmo formalismo usado para um hamiltoniano de um único elétron. Para preservar a energia do sistema, também será reescrita a equação (2.3),

$$H'_C = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle, \quad (2.7)$$

A qual podemos chamar de interação eletrostática residual. O hamiltoniano de campo central descrito por (2.4) contém a maior parte da informação acerca da energia do átomo, de forma que o termo da interação eletrostática residual se torna suficientemente pequeno a ponto de ser tratado como perturbação juntamente com o termo spin-orbita. ^{[7][23][24]}

A equação de Schroedinger independe do tempo para o hamiltoniano de campo central torna-se, então:

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \Psi = E_{CC} \Psi, \quad (2.8)$$

que tem a forma de uma soma simples de operadores de uma única partícula. Por isso a função de onda Ψ que descreve o estado de um sistema de N elétrons será um produto de funções de um elétron e a energia total será uma soma de energias de um elétron.

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i(a^i) \quad e \quad E_{CC} = \sum_{i=1}^N E_i, \quad (2.9)$$

onde (a^i) representa um conjunto de números quânticos de um elétron (nlm_l) que especifica o estado do elétron no campo central. Podemos fazer uma separação de variáveis através da introdução de coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) , de modo que as autofunções de um elétron podem ser dadas através do produto da parte radial com a parte angular

$$\psi(a^i) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi), \quad (2.10)$$

onde R_{nl} são soluções da equação radial e Y_{lm_l} são os harmônicos esféricos. A descrição das autofunções na equação acima não leva em conta o spin do elétron, de modo que devemos incluir uma função $\chi(\sigma, m_s)$ ortonormal, ou seja:

$$\sum_{\sigma} \chi(\sigma, m_s) \chi(\sigma, m'_s) = \delta(m_s, m'_s), \quad (2.11)$$

sendo agora o elétron descrito por

$$\varphi(\alpha^i) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi(\sigma, m_s), \quad (2.12)$$

que é apenas um produto simples das duas funções, uma vez que o hamiltoniano (2.4) é independente do spin. Portanto, a função de onda que descreve o estado de um sistema de N elétrons levando em conta o spin do elétron será dado pelo produto

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \varphi(\alpha^i), \quad (2.13)$$

onde α^i representa um conjunto com os quatro números quânticos $(nlm_l m_s)$ de um elétron i . Como os elétrons são férmions, possuem funções de onda antissimétricas com relação a permutações, característica que não foi levada em consideração nos desenvolvimentos que culminaram na função (2.13); para levarmos em conta a mudança de sinal gerado pela permutação entre dois elétrons, podemos escrever a função de onda na forma de um determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\alpha^1) & \varphi_2(\alpha^1) & \dots & \varphi_N(\alpha^1) \\ \varphi_1(\alpha^2) & \varphi_2(\alpha^2) & \dots & \varphi_N(\alpha^2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\alpha^N) & \varphi_2(\alpha^N) & \dots & \varphi_N(\alpha^N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Neste formato, a função de onda respeita o princípio de exclusão de Pauli, visto que duas colunas iguais zeram o determinante e por consequência a probabilidade, e a anti-simetria, visto que a permutação de dois elétrons implica na alteração de sinal. ^{[7][23][24]}

Uma vez obtido um conjunto de funções de onda para o hamiltoniano de campo central, podemos usá-las para calcular os elementos das matrizes de perturbação que possamos estar interessados, que sempre estarão expressos em termos radiais e angulares. As partes angulares podem ser calculadas de maneira exata por teoria de grupos e por métodos tensoriais e as partes radiais podem ser estimadas através da solução da equação de onda ou com auxílio de parâmetros a serem determinados experimentalmente. ^[24]

2.1.2 Acoplamento LS e acoplamento intermediário

Para calcularmos os elementos das matrizes de perturbação, uma base de estados completa em um esquema de acoplamento de momento angular bem estabelecido é um grande facilitador. Para átomos e íons leves é comum o uso do esquema de acoplamento de Russell-Saunders, conhecido comumente como acoplamento LS, pois a interação eletrostática residual é energeticamente mais relevante que a interação spin-orbita e por isso deve ser resolvida primeiro. Dessa forma os momentos angulares orbitais são somados vetorialmente para gerar um momento orbital total L, e os momentos de spin dos elétrons são somados para gerar um momento de spin total S. O momento angular total do átomo, J, se dá pela soma de L e S. ^{[7][23][24]}

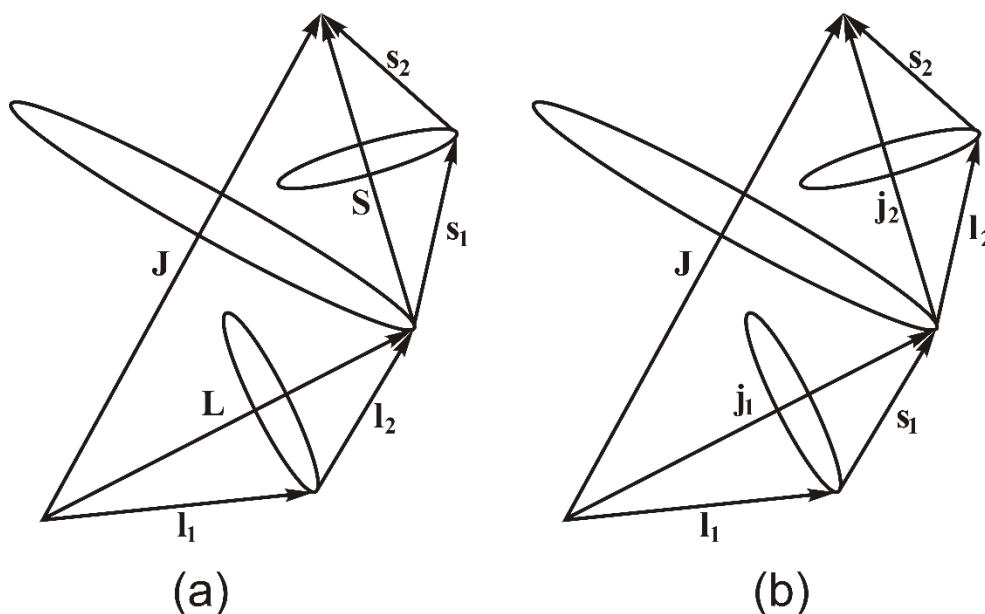
Nesse esquema de acoplamento L e S são bons números quânticos, além disso temos um número quântico para o momento angular total J, que é degenerado em $(2J + 1)$ estados que iremos representar pelo número quântico magnético M. Assim podemos especificar um estado escrevendo uma base de estados

$$\Psi = |nLSJM\rangle, \quad (2.15)$$

sendo n o número quântico principal, referente a camada que o elétron se encontra nesse estado, e l o numero quântico orbital. ^{[7][23][24]}

Para átomos e íons mais pesados, um esquema de acoplamento comum é o jj , nele os momentos orbitais e de spin de cada elétron são somados para formar o momento total do elétron, j , e os momentos dos elétrons são somados para obter o momento angular total J do sistema. ^[7] A figura abaixo mostra como são somados os momentos angulares no acoplamento LS e no acoplamento JJ.

Tabela 2.2 - Esquemas de acoplamento para um átomo com dois elétrons de valência: (a) Acoplamento LS. (b) Acoplamento JJ



Fonte: Marques (2011)

Matematicamente, a diferença entre os tipos de acoplamento estão ligadas a influência do termo da interação spin-orbita tem sobre a energia do hamiltoniano. O hamiltoniano spin-orbita não comuta com L nem com S , quando o sistema possui poucos elétrons o termo de spin-orbita é menos significativo, podendo ser tratado como uma perturbação. Quando o sistema possui muitos elétrons, a interação spin-orbita se torna significativa o suficiente para que não possa ser tratada como uma perturbação e uma nova base de estados deva ser escolhida. ^[24]

Para os lantanídeos, o hamiltoniano spin-orbita possui a mesma ordem de magnitude que o hamiltoniano de repulsão intereletrônica, e por isso um esquema de acoplamento intermediário é mais interessante. A construção dessa base pode ser feita através da diagonalização dos hamiltonianos perturbativos - descritos nas equações (2.4) e (2.6) - na base de estados do acoplamento LS, equação (2.14). Essa base pode ser escrita através da combinação linear de estados da base LS na forma

$$\phi(nl\mathcal{S}J) = \sum_{LS} a_{LSJ} |nlLSJ\rangle, \quad (2.16)$$

os elementos a_{LSJ} são determinados pelos elementos da matriz de perturbação^{[7][24]}:

$$a_{LSJ} = \sum_{L'S'} \langle nlLSJ | H_C + H_{SO} | nlL'S'J' \rangle. \quad (2.17)$$

2.1.3 Interações de íon livre

Para calcular os elementos das matrizes de interação, Giulio Racah^{[17][18][19][20]} desenvolveu métodos de operadores tensoriais, os quais davam continuidade ao métodos via determinantes que haviam na época. Não nos aprofundaremos no método desenvolvido por Racah, apenas vamos usar alguns resultados centrais.^{[7][24][25]}

Um operador tensorial irredutível de ordem k , $\mathbf{T}^{(k)}$, tem $2k + 1$ componentes $T_q^{(k)}$, onde $q = -k, -k + 1, \dots, k$, que satisfazem as relações de comutação

$$[J_z, T_q^{(k)}] = q T_q^{(k)}, \quad (2.18)$$

$$[J_{\pm}, T_q^{(k)}] = \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} T_{q \pm 1}^{(k)}. \quad (2.19)$$

A chave para calcular os elementos da matriz dos operadores tensoriais que atuam entre os estados de momento angular vem do teorema de Wigner-Eckart aplicado ao grupo de rotação em três dimensões, $SO(3)$. Através do teorema de Wigner-Eckart, a dependência em m dos elementos de matriz da componente $T_q^{(k)}$ do operador tensorial no esquema jm é dada em termos do símbolo $3 - j$:

$$\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \langle \alpha j || \mathbf{T}^{(k)} || \alpha' j' \rangle \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}, \quad (2.20)$$

onde o ultimo termo são os símbolos $3 - j$, que se relacionam com os coeficientes de Clebsch-Gordan através de:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} \frac{\langle m_1 m_2 | j_1 j_2 j_3 - m_3 \rangle}{\sqrt{2j_3 + 1}} \quad (2.21)$$

que são nulos a menos que $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ e satisfaça a condição triangular

$$j_1 + j_2 - j_3 \geq 0; \quad j_3 + j_1 - j_2 \geq 0; \quad j_2 + j_3 - j_1 \geq 0; \quad (2.22)$$

de modo que os elementos da matriz expressos em (2.20) são não nulos somente se

$$j + j' \geq k \geq |j - j'| \quad e \quad m - m' = q; \quad (2.23)$$

O elemento $\langle \alpha j \| \mathbf{T}^{(k)} \| \alpha' j' \rangle$ é denominado elemento da matriz reduzida. Várias vezes no decorrer deste trabalho será necessário calcular esses elementos, mas isso geralmente ocorre de maneira muito direta. ^{[24][25]}

Um produto escalar entre dois operadores tensoriais $\mathbf{T}^{(k)}$ e $\mathbf{U}^{(k)}$ é definida

$$\mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{U}^{(k)} = \sum_q (-1)^q T_q^{(k)} U_q^{(k)}, \quad (2.24)$$

e os elementos de matriz de um produto escalar é dado por

$$\begin{aligned} & \langle \alpha j_1 j_2 j m | \mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{U}^{(k)} | \alpha' j_1' j_2' j' m' \rangle \\ &= \delta(j, j') \delta(\alpha, \alpha') (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_1' & k \\ j_2 & j_2' & j \end{matrix} \right\} \sum_{\alpha''} \langle \alpha j_1 \| \mathbf{T}^{(k)} \| \alpha'' j_1' \rangle \langle \alpha'' j_2 \| \mathbf{U}^{(k)} \| \alpha' j_2' \rangle \end{aligned} \quad (2.25)$$

onde o termo entre $\{ \}$ são os símbolos 6-j que estão associados a transformações entre esquemas de acoplamento de três momentos angulares, sendo definidos pela relação ^{[24][25]}

$$\begin{aligned} & \langle (j_1 j_2) j_{12}, j_3; j m | j_1, (j_2 j_3) j_{23}; j m \rangle \\ &= (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j} \sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (2.26)$$

2.1.3.1 Interação Coulombiana

A primeira interação que iremos calcular é a interação de repulsão coulombiana. A interação entre cada par de elétrons pode ser expandida em termos de polinômios de Legendre do cosseno do ângulo ω_{ij} entre os vetores posição dos dois elétrons em relação ao núcleo como

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega_{ij}), \quad (2.27)$$

onde $r_{<}$ indica a distância do núcleo ao elétron mais próximo e $r_{>}$ indica a distância do núcleo ao elétron mais distante. Usando o teorema de adição de harmônicos esféricos, é possível obter a parte angular do operador interação coulombiana na forma tensorial

$$P_k(\cos \omega_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_{k,q}^*(\theta_i, \phi_i) \cdot Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j), \quad (2.28)$$

onde é conveniente o uso da propriedade dos harmônicos esféricos

$$Y_{k,q}^*(\theta, \phi) = (-1)^q Y_{k,-q}(\theta, \phi), \quad (2.29)$$

e a introdução dos tensores esféricos

$$C_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{k,q}, \quad (2.30)$$

de modo que

$$P_k(\cos \omega_{ij}) = \sum_{q=-k}^k (-1)^q \left(C_{-q}^{(k)} \right)_i \cdot \left(C_q^{(k)} \right)_j, \quad (2.31)$$

$$P_k(\cos \omega_{ij}) = \mathbf{C}_i^{(k)} \cdot \mathbf{C}_j^{(k)}, \quad (2.32)$$

Os elementos de matriz reduzida de $\mathbf{C}^{(k)}$ podem ser expressos como

$$\langle l || \mathbf{C}^{(k)} || l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

Desse modo, para N elétrons equivalentes no orbital nl , a matriz do operador Hamiltoniano efetivo para interação coulombiana pode ser expresso por

$$\langle nl^N \tau LSJM | \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} | nl^N \tau LSJM \rangle = \sum_k f_k(l, l) F^k(nl, nl), \quad (2.34)$$

onde $F^k(nl, nl)$ são as integrais radiais de Slater para a parte radial da interação eletrostática, que é definida como

$$F^k(nl, nl) = e^2 \iint_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} [R_{nf}(r_i)]^2 [R_{nf}(r_j)]^2 dr_i dr_j. \quad (2.35)$$

Devido as propriedades de simetria dos símbolos 3-j a soma $l + k + l$ deve ser par para que se obtenha valores não nulos, além disso essas grandezas devem obedecer a desigualdade triangular $l + l \geq k \geq |l - l|$. Para elétrons da camada f , $l = 3$, obrigando k a ser par e pertencer ao intervalo $6 \geq k \geq 0$, de modo que os elementos da matriz serão não nulos apenas

para $k = 0, 2, 4, 6$. O valor de F^k pode ser calculado usando o método de Hartree e Fock, mas em casos reais de análise espectral F^k é considerado um parâmetro experimentalmente determinável. ^{[7][23][24][25][26][27]}

A parte angular da matriz (2.34) é definida como

$$f_k(l, l) = \langle l^N \tau LS || \sum_{i>j} c_i^{(k)} \cdot c_j^{(k)} || l^N \tau LS \rangle \quad (2.36)$$

Os elementos de matriz (2.33) são manuseados mais facilmente introduzindo-se o operador tensor unitário $\mathbf{U}^{(k)}$, em combinação com propriedades de simetria do momento angular: ^{[7][23]}

$$f_k(l, l) = \frac{1}{2} (2l+1)^2 \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \left\{ \frac{1}{2l+1} \sum_{\tau' L'} |\langle l^N \tau LS || U^{(k)} || l^N \tau' L' S' \rangle|^2 - \frac{N}{2l+1} \right\} \quad (2.37)$$

Os elementos da matrix reduzida do tensor unitário $\mathbf{U}^{(k)}$ podem ser encontrados nas tabelas de Nielson e Koster^[28].

2.1.3.2 Interação Spin-orbita

Completaremos a descrição do níveis de energia do íon livre com a interação spin-orbita, uma descrição mais detalhada é possível incluindo interações energeticamente menos significativas, ao exemplo da interação entre o momento angular do núcleo e o momento angular dos elétrons, mas tal nível de complexidade e detalhe foge ao escopo desse trabalho. O operador da interação spin orbita é dado por (2.4) e podemos encontrar seus elementos de matriz com auxílio da equação (2.25). De modo que para uma configuração l^N temos,

$$\begin{aligned} \langle n l^N \tau LS JM | \sum_i^N \xi(r_i) l_i \cdot S_i | n l^N \tau' L' S' J' M' \rangle \\ = \zeta_{ln} (-1)^{J+L+S'} \left\{ \begin{matrix} L & L' & 1 \\ S' & S & J \end{matrix} \right\} \langle l^N \tau LS | \sum_i^N l_i \cdot S_i | l^N \tau' L' S' \rangle \end{aligned} \quad (2.38)$$

onde ζ_{ln} é constante para uma dada configuração e é dada por

$$\zeta_{ln} = \int_0^\infty R_{nl}^2 \xi(r_i) dr, \quad (2.39)$$

e o elemento de matriz do lado direito da equação (2.38) pode ser calculado por

$$\langle l^N \tau LS | \sum_i^N l_i \cdot S_i | l^N \tau' L' S' \rangle = \sqrt{l(l+1)(2l+1)} \langle l^N \tau LS | V^{(11)} | l^N \tau' L' S' \rangle \quad (2.40)$$

as matrizes $V^{(11)}$ foram completamente calculadas e tabeladas para todas as configurações f^N por Nielson e Koster^{[28] [7][23][24]}.

2.1.4 Interação com o campo cristalino

Uma vez estudado os níveis de energia do íon livre, devemos analisar a influência da rede hospedeira. Como vimos, a influência da rede é pouco significativa para os níveis $4f$ dos lantanídeos de forma que os níveis de energia do íon livre serve como primeira aproximação para os níveis de energia do íon na rede. Assim, o hamiltoniano do sistema será escrito como:

$$H = H_i + V_{cc}, \quad (2.41)$$

onde H_i é o hamiltoniano do íon livre, onde já estão inclusas as interações de repulsão intereletrônica e a interação spin-orbita, e V_{cc} é um potencial perturbativo devido à rede cristalina. Se considerarmos a interação entre o íon e seu hospedeiro como uma interação eletrostática, podemos expressá-la em termo de uma expansão em multipolos, então definiremos o potencial do campo cristalino como uma combinação linear dos operadores esféricos $C^{(k)}$:

$$V_{cc} = \sum_{k,q} B_q^{(k)} \sum_i r_i^k C_q^{(k)}, \quad (2.42)$$

onde $B_q^{(k)}$ são fatores estruturantes e representam a simetria da rede. Podemos calcular os elementos de matriz do campo cristalino usando o teorema de Wigner-Eckart, eq.(2.20), e podemos expressa-los em termo dos elementos do tensor unitário $U^{(k)}$

$$\begin{aligned}
\langle l\tau LSJM | \sum_i C_q^k(i) | l'\tau' L'S'J'M' \rangle \\
= (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \times \langle l\tau LSJ || \mathbf{U}^{(k)} || l'\tau' L'S'J' \rangle \\
\times \langle l || \mathbf{C}^{(k)} || l' \rangle
\end{aligned} \tag{2.43}$$

A simetria dos símbolos 3-j em (2.33) requerem que $k + l + l'$ seja par para que elemento de matriz possua valor não nulo. Dentro de uma configuração f^N temos $l' = l = 3$ de modo que k deve ser par para valores não nulos. Entre um estado f^N e um estado de paridade diferente, $f^{N-1}d$ por exemplo, k deve ser ímpar para que os elementos sejam não nulos. Desse modo, os elementos onde k são pares em (2.39) serão responsáveis pelo desdobramento dos níveis de energia do íon livre, enquanto que os termos onde k são ímpares não afetam a posição dos níveis de energia, mas serão responsáveis pela mistura de estado que terá papel fundamental nas transições. Os símbolos 3-j na equação (2.33) ainda requerem que seja obedecido a desigualdade triangular $l + l' \geq k \geq |l - l'|$, de modo que para a configuração f^N , $k \leq 6$, assim os elementos da interação com o campo cristalino vão possuir valor não nulo $k = 0, 2, 4$ e 6 . [7][25]

Os elementos da matriz reduzida do tensor unitário em (2.40) podem ser expressos como

$$\begin{aligned}
\langle l\tau LSJ || \mathbf{U}^{(k)} || l'\tau' L'S'J' \rangle \\
= (-1)^{S+L+J'+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \langle l\tau LS || \mathbf{U}^{(k)} || l'\tau' L'S' \rangle
\end{aligned} \tag{2.44}$$

onde, como dito antes, os elementos da matriz reduzida podem ser encontrados nas tabelas de Nielson e Koster^[28], os valores dos símbolos 3-j e 6-j podem ser obtidos no livro de Rotenberg et. Al^[25]. restando os valores dos fatores estruturantes $\mathbf{B}_q^{(k)}$ e dar integrais radiais. Para um tratamento semi-empírico podemos ainda definir

$$\mathbf{A}_q^{(k)} = \mathbf{B}_q^{(k)} \langle nl | r^k | n'l' \rangle \tag{2.45}$$

onde os parâmetros de campo cristalino $\mathbf{A}_q^{(k)}$ podem ser estimados experimentalmente. [25]

2.2 Transições energéticas

Após a definição dos níveis energéticos é possível obter as transições entre esses níveis. Nesse trabalho será utilizado a teoria de Judd-Ofelt que modela as transições internas a camada $4f$ dos íons Terras Raras em sólidos como transições induzidas por campo eletromagnético gerado pela matriz hospedeira.

2.2.1 Força de oscilador

A “força de oscilador” é um parâmetro adimensional que expressa a probabilidade de emissão ou absorção de radiação devido a transições entre dois níveis energéticos. Um modelo muito tradicional na ótica é utilizar um oscilador harmônico como representação de um átomo e a força de oscilador serve de ligação conceitual entre esse modelo clássico e o caráter quântico dos níveis de energia. Os valores da força de oscilador podem ser definidos comparando a taxa de emissão ou taxa de absorção do átomo com a taxa de emissão ou absorção de um oscilador clássico de um único elétron.^[30]

Pela formula de Larmor, a potência irradiada por uma partícula carregada em movimento acelerado é

$$P_c = \frac{q^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}, \quad (2.46)$$

onde a é a aceleração da partícula, q é a carga, c é a velocidade da luz e ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo. De modo que para nosso elétron oscilante teríamos

$$P_c = \frac{e^2 (\omega_0^2 r)^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} = \frac{e^2 \omega_0^4 r^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}, \quad (2.47)$$

onde r é a posição do elétron e ω_0 é a frequência de oscilação. Sendo a energia de um oscilador $E = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r_0^2$, onde r_0 é a amplitude da oscilação, e supondo que a energia que está sendo irradiada seja pequena o suficiente para considerarmos a frequência e a amplitude inalterados, podemos escrever a potência irradiada media como função da energia: ^{[7][30]}

$$P_c = \frac{e^2 \omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 m c^3} E = \gamma E. \quad (2.48)$$

Por outro lado podemos pensar em um sistema quântico onde um único elétron decai de um estado excitado $|B\rangle$, para um estado fundamental $|A\rangle$, a potencia irradiada seria dada pela energia do fóton emitido por essa transição multiplicada pela probabilidade que essa transição ocorra.

$$P_q = EW_{BA}, \quad (2.49)$$

onde W_{BA} é a probabilidade da transição. Deste modo, a força de oscilador pode ser caracterizada como

$$f = \frac{P_q}{P_c} = \frac{W_{BA}}{\gamma}, \quad (2.50)$$

A regra de ouro de Fermi⁴ diz que a probabilidade de transição devido a um potencial perturbativo, como no caso do campo cristalino, é dada pela equação

$$W_{BA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle A|H'|B\rangle|^2 \rho \quad (2.51)$$

onde ρ é a densidade de estados associado a degenerescência de A. ^{[7][30]}

2.2.2 Hamiltoniano da interação eletromagnética

Para analisarmos emissões e absorções estimuladas por radiação devemos então construir um hamiltoniano perturbativo para um campo eletromagnético externo ao íon. Partindo do hamiltoniano de uma partícula carregada que se move em um campo eletromagnético. ^{[7][31]}

$$H = \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 + q\varphi(\mathbf{r}, t). \quad (2.52)$$

onde $\mathbf{p}$ é o momento, $\mathbf{A}$ é um vetor potencial e φ é um escalar potencial. Podemos reescreve-lo em termos do hamiltoniano da partícula livre, presente na equação (2.1), que por conveniência iremos chamar de H_{PL} . O hamiltoniano da equação (2.52) é expresso como,

⁴ expressa a taxa de transição de um autoestado de energia de um sistema quântico para um grupo contínuo de autoestados de energia, devido a uma perturbação.

$$H = H_{PL} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 + q\varphi(\mathbf{r}, t). \quad (2.53)$$

Se adicionarmos a interação entre o momento magnético de spin e o campo magnético, obteremos um hamiltoniano perturbativo:

$$H_{EM} = -\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2m} [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]^2 + q\varphi(\mathbf{r}, t) + \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t). \quad (2.54)$$

No calibre de coulomb $\varphi(\mathbf{r}, t) = 0$. Podemos reescrever como

$$H_{EM} = \frac{e}{2m} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + 2\mathbf{s} \cdot \mathbf{B} + e\mathbf{A}^2], \quad (2.55)$$

o termo $e\mathbf{A}^2$ permite interações entre fótons através de seu acoplamento eletrostático ao centro atômico e é desprezado para intensidade normais da luz. Como está sendo usado o calibre de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ de modo que $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$. A perturbação torna-se então:

$$H_{EM} = \frac{e}{m} [\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}]. \quad (2.56)$$

De posse das soluções das equações de onda para o campo eletromagnético

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{pol} [\mathbf{E}_k^{(0)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{E}_k^{(0)*} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}]. \quad (2.57)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \sum_{pol} [\mathbf{B}_k^{(0)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{B}_k^{(0)*} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}]. \quad (2.58)$$

$$\mathbf{E}_k^{(0)} = i\omega_k \mathbf{A}_k^{(0)}, \quad \mathbf{B}_k^{(0)} = \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k}. \quad (2.59)$$

e o potencial vetor

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{pol} [\mathbf{A}_k^{(0)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{A}_k^{(0)*} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}]. \quad (2.60)$$

Logo, num meio sem cargas livres, isotrópico e não magnético, teremos, para os i elétrons $4f$:

$$H_{EM} = \frac{e}{im} \sum_{pol} \sum_i e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t)} \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k} + i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} \right) + \text{Complexo Conjugado} \quad (2.61)$$

$$H_{EM} = \sum_{pol} V^{(\omega_k)} e^{-i\omega t} + \text{Complexo Conjugado} \quad (2.62)$$

com

$$V^{(\omega_k)} = \frac{e}{im} \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k} + i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} \right) \quad (2.63)$$

Se adotarmos os máximos valores possíveis para $\mathbf{p}_i$ e $\mathbf{s}_i$, então na região ótica o efeito do termo $\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k}$ é muito maior que o efeito do termo $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)}$. E ainda, na região ótica, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \ll 1$, de modo que a $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)}$ pode ser aproximada por $1 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i$:

$$V^{(\omega_k)} = \frac{e}{im} \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}}{\omega_k} + i \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)})}{\omega_k} + i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} \right). \quad (2.64)$$

Expandindo o segundo termo,

$$\begin{aligned} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}) &= \frac{1}{2} \left[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}) + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}) \right] \\ &+ \frac{1}{2} \left[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}) - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}) \right]; \end{aligned} \quad (2.65)$$

da segunda parte do lado direito da equação (2,65), teremos que

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}) - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}) \right] &= \\ \frac{1}{2} (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_k^{(0)})(\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i) &= \frac{1}{2} \omega_k \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{B}_k^{(0)}, \end{aligned} \quad (2.66)$$

enquanto que o primeiro termo do lado direito de (2.65)

$$\frac{m}{2} \left[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}) + (\mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}) \right] = \frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)}) \right]. \quad (2.67)$$

O elemento matriz de $\mathbf{p}_i$ entre os estados eletrônicos $|i\rangle$ e $|f\rangle$, pode ser obtido usando $\mathbf{p}_i$ como $m\dot{\mathbf{r}}_i$ e a equação de Heisenberg

$$\dot{\mathbf{r}} = -\frac{i}{\hbar} [\mathbf{r}, \mathbf{H}], \quad (2.68)$$

e

$$\langle f | \mathbf{p}_i | i \rangle = im\omega_{fi} \langle i | \mathbf{r}_i | f \rangle, \quad (2.69)$$

onde $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$. Desde que a conservação de energia requer que $\omega_{fi} = \omega_k$, podemos substituir o operador $\mathbf{p}_i$ na primeira parte da eq. (2.64) por $im\omega_k \mathbf{r}_i$. De modo similar o operador mostrado na eq. (2.67), que é multiplicado por $\frac{e}{im\omega_k}$ na expressão de $V^{(\omega_k)}$, pode ser substituído por

$$\frac{im\omega_k}{2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) (\mathbf{E}_k^{(0)} \cdot \mathbf{r}_i) = \frac{im\omega_k}{2} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : \mathbf{k} \mathbf{E}_k^{(0)}. \quad (2.70)$$

que escrevemos como a contração de dois tensores de segunda ordem. Com essas substituições a expressão de $V^{(\omega_k)}$, em (2.64) torna-se

$$V^{(\omega_k)} = \sum_i \left(e \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^{(0)} + \frac{e}{2m} (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{B}_k^{(0)} + \frac{e}{2} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : \mathbf{k} \mathbf{E}_k^{(0)} \right) \quad (2.71)$$

O primeiro, segundo e terceiro termos em (2.71) são os termos de dipolo elétrico (DE), dipolo magnético (DM) e quadrupolo elétrico (QE). Segundo Henderson e Imbusch^[31], as intensidades relativas de três transições permitidas estão na razão aproximada de DE:DM:QE $\rightarrow 1:10^{-5}:10^{-6}$, comprovando que as transições de dipolo elétrico são as mais intensas.^{[7][31]}

Podemos reescrever nosso potencial como

$$V^{(\omega_k)} = V_{DE}^{(\omega_k)} + V_{DM}^{(\omega_k)} + V_{QE}^{(\omega_k)} \quad (2.72)$$

Aplicando a equação (2.51), da probabilidade dada pela regra de ouro de Fermi, temos que a probabilidade de transição estimulada pelo dipolo elétrico é

$$W_{BA} = \chi \frac{\pi}{\varepsilon_0 3k\hbar^2} \frac{1}{g_A} \sum_{A_n, B_n} |\langle A | \sum_i e \mathbf{r}_i | B \rangle|^2 \frac{\hbar\omega^3}{3\pi^2 c^3}, \quad (2.73)$$

onde g_A é a degenerescência do estado $|A\rangle$ e $\chi = \left(\frac{E_{Loc}}{E}\right)^2$ é a correção de campo local. Então podemos calcular a força de oscilador para dipolo elétrico como

$$f = \chi \frac{2m\omega_0}{3\hbar e^2} \frac{1}{g_A} \sum_{A_n, B_n} |\langle A | \sum_i e \mathbf{r}_i | B \rangle|^2 \quad (2.74)$$

esta fórmula é algumas vezes escrita como

$$f = \chi \frac{2m\omega_0}{3\hbar e^2} \frac{1}{g_A} S_{BA}(DE) \quad (2.75)$$

ou

$$f = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{3\hbar e^2} \frac{1}{g_A} S_{BA}(DE) \quad (2.76)$$

onde $S_{BA}(DE) = \sum_{A_n, B_n} |\langle A | \sum_i e \mathbf{r}_i | B \rangle|^2$ é referido como força da transição de dipolo elétrico. [7][31]

2.2.3 Transições induzidas pela perturbação do campo cristalino

As transições de dipolo elétrico são induzidas pelo operador de dipolo elétrico

$$P = -e \sum_i \mathbf{r}_i = -e \sum_i \sum_{q=-1}^{q=1} r_i \left(C_q^{(1)} \right)_i. \quad (2.77)$$

$C_q^{(1)}$ é a componente q de um tensor esférico de ordem 1. As intensidades de uma determinada transição são proporcionais ao quadrado absoluto do elemento matriz de P nos dois estados. Aplicando o teorema de Wigner-Eckart (2.20), temos

$$\langle nljm | P | n'l'j'm' \rangle = (-1)^{j-m} \langle nlj || P || n'l'j' \rangle \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}, \quad (2.78)$$

onde os elementos da matriz reduzida podem ser expandidos:

$$\begin{aligned} \langle nlj || P || n'l'j' \rangle &= -e \langle r \rangle_{ll'} \langle nlj || \mathbf{C}^{(1)} || n'l'j' \rangle \\ &= -e \langle r \rangle_{ll'} (-1)^{n+l'+j+1} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \begin{Bmatrix} j & 1 & j' \\ l' & n & l \end{Bmatrix} \langle l || \mathbf{C}^{(1)} || l' \rangle \end{aligned} \quad (2.79)$$

Como vimos, os elementos de matriz reduzida de $\mathbf{C}^{(k)}$ podem ser expressos como

$$\langle l || \mathbf{C}^{(k)} || l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

assim podemos ver através das propriedades de simetria dos símbolos $3-j$ que, como já foi dito antes, as transições via dipolo elétrico só ocorrem para estados de paridade distintas, impossibilitando a ocorrência de transições entre os estados da camada $4f^N$. [7][25][14]

Segundo a teoria de Judd-Ofelt, a essa restrição é atenuada devido a quebra de simetria induzida pelo campo cristalino. Iremos então usar teoria de perturbação independente do tempo para poder gerar essa nova base de estados onde existe a mistura de estados. Na teoria de perturbações, um estado perturbado pode ser aproximado em primeira ordem [7][25][14][32]

$$|\psi_n^*\rangle = |\psi_n\rangle + \sum_{i \neq n} \frac{\langle \psi_i | H' | \psi_n \rangle}{E_n - E_i} |\psi_i\rangle, \quad (2.80)$$

onde E_n é a energia do estado $|\psi_n\rangle$ e E_i são as energias dos estados $|\psi_i\rangle$. Assim podemos usar estados perturbados pelo termos ímpares do hamiltoniano do campo cristalino no cálculo da força de oscilador (2.74):

$$\begin{aligned} \langle A^* | P | B^* \rangle &= \langle A | P | B \rangle + \sum_i \frac{\langle \psi_i | H' | B \rangle}{E_B - E_i} \langle A | P | \psi_i \rangle + \sum_i \frac{\langle A | H' | \psi_i \rangle}{E_A - E_i} \langle \psi_i | P | B \rangle \\ &+ \sum_{i,j} \frac{\langle \psi_j | H' | \psi_i \rangle}{E_j - E_i} \frac{\langle \psi_i | H' | \psi_j \rangle}{E_i - E_j}, \end{aligned} \quad (2.81)$$

Se considerarmos (I) que os estados $|A\rangle$ e $|B\rangle$ pertencem a configuração $4f^N$, (II) que os estados $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_j\rangle$ pertencem a configuração de paridade oposta $4f^{N-1}5d$ e que (III) os termos ímpares do potencial de campo cristalino eq. (2.42) como perturbação, o primeiro e o ultimo termo da equação acima serão nulos pelos estados possuírem a mesma paridade. [7][25][14] Desse modo,

$$\langle A^* | P | B^* \rangle = \sum_i \frac{\langle \psi_i | H' | B \rangle}{E_B - E_i} \langle A | P | \psi_i \rangle + \sum_i \frac{\langle A | H' | \psi_i \rangle}{E_A - E_i} \langle \psi_i | P | B \rangle, \quad (2.82)$$

Como a diferença de energia entre os níveis de uma mesma camada é muito inferior a diferença de energia entre camadas diferentes podemos assumir $E_B - E_i \cong E_A - E_i \equiv \Delta E$, e assim:

$$\langle A^*|P|B^* \rangle = \sum_i \frac{\langle A|P|\psi_i \rangle \langle \psi_i|H'|B \rangle + \langle A|H'|\psi_i \rangle \langle \psi_i|P|B \rangle}{\Delta E}. \quad (2.83)$$

Explicitando os operadores em termos do operador deslocamento atômico

$$D_q^{(k)} = \sum_j r_j^k C_q^{(k)}, \quad (2.84)$$

teremos:

$$\langle A^*|P|B^* \rangle = \sum_{i,k,q} \frac{B_q^{(k)}}{\Delta E} \langle A|D_{q'}^{(1)}|\psi_i \rangle \langle \psi_i|D_q^{(k)}|B \rangle + \langle A|D_q^{(k)}|\psi_i \rangle \langle \psi_i|D_{q'}^{(1)}|B \rangle. \quad (2.85)$$

Judd escreveu uma relação de fechamento para $|\psi_i \rangle \langle \psi_i|$:

$$\begin{aligned} \langle A|D_{q'}^{(1)}|\psi_i \rangle \langle \psi_i|D_q^{(k)}|B \rangle &= \sum_{\lambda,n,l} (-1)^{q+q'} (2\lambda + 1) \\ &\times \begin{pmatrix} 1 & \lambda & k \\ q' & -(q' + q) & q \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & k \\ f & l' & f \end{Bmatrix} \langle A||\mathbf{U}^{(\lambda)}||B \rangle \\ &\times \langle 4f|D^{(1)}|n', l' \rangle \times \langle n', l'|D^{(k)}|4f \rangle. \end{aligned} \quad (2.86)$$

O segundo produto difere do primeiro apenas por um fator $(-1)^{1+k+\lambda}$ devido à permutação das colunas no símbolo $3-j$. No entanto, o símbolo $3-j$ requer que $1 + \lambda + k$ seja par para termos valores não nulos e como k é ímpar, λ deve ser par. Desse modo ambos os produtos são iguais e podemos escrever:

$$\begin{aligned} \langle A^*|P|B^* \rangle &= \sum_{k,q} B_q^{(k)} \sum_{\lambda,l'} (-1)^{q+q'} (2\lambda + 1) \\ &\times \begin{pmatrix} 1 & \lambda & k \\ q' & -(q' + q) & q \end{pmatrix} A_k^\lambda(l') R^k(l') \langle A||\mathbf{U}^{(\lambda)}||B \rangle \end{aligned} \quad (2.87)$$

onde

$$A_k^\lambda(l') = \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & k \\ f & l' & f \end{Bmatrix} \langle 4f||C^{(1)}||n', l' \rangle \langle n', l'|C^{(k)}||4f \rangle, \quad (2.88)$$

e

$$R^k(l') = 2 \sum_{n'} \frac{\langle 4f|r|n', l' \rangle \langle n', l'|r^{(k)}|4f \rangle}{\Delta E} \quad (2.89)$$

Para as configurações $4f^N$ dos lantanídeos, λ só irá assumir os valores 2, 4 e 6, essa quantidade pequena de termos é a vitória desse modelo. Segundo Wybourne e Sementek^[21], a expressão simples para a amplitude de transição e sua utilidade em cálculos práticos compensa todos os comentários críticos na literatura devido aos pressupostos básicos sobre as diferenças de energia entre as configurações e sua degeneração relativa. Sem essa aproximação para os níveis de energia, cálculos práticos seriam impossíveis.^[25]

Para a aplicação da equação (2.87) é necessário conhecer as funções radiais de um elétron para avaliar as integrais radiais apropriadas. Enquanto as partes angulares são as mesmas para todos os íons lantanídios, as integrais radiais carregam características específicas de cada íon. É bastante comum, no entanto, tratar esses termos como parâmetros e ajustar seus valores para reproduzir o experimento.^[25]

O módulo quadrado da eq. (2.87) é usado no cálculo da intensidade das transições, podemos escrevê-lo como:

$$S_{BA}(DE) = |\langle A^* | P | B^* \rangle|^2 = e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle A || U^{(k)} || B \rangle^2, \quad (2.90)$$

onde

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{k,q} \frac{|B_q^{(k)}|^2 |A_k^{\lambda}(l')|^2 |R^k(l')|^2}{(2k + 1)}, \quad (2.91)$$

são os parâmetros de Judd-Ofelt. Assim a força de oscilador dado pela eq. (2.76) se torna

$$f = \chi \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J + 1)} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle A || U^{(k)} || B \rangle^2. \quad (2.92)$$

Podemos ajustar os parâmetros de Judd-Ofelt através da força de oscilador obtida experimentalmente,

$$f = \frac{mc^2}{\pi e^2 \rho} \int k(E) dE \quad (2.93)$$

onde ρ é a concentração de íons Terras Raras e a integral corresponde à absorbância relativa a cada banda. O desvio médio entre a força de oscilador teórico e experimental pode ser dado por:

$$\delta = \sqrt{\frac{\text{ soma dos quadrados dos desvios } }{n^{\circ} \text{ de bandas} - n^{\circ} \text{ de parametros}}}. \quad (2.94)$$

Uma vez ajustados os parâmetros de Judd-Ofelt, é possível calcular a probabilidade de transição $A(J, J')$ de todos os estados excitados, bem como o tempo de decaimento τ , através das respectivas equações:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3(2J+1)} [\chi^{DE} S_{DE} + \chi^{DM} S_{DM}], \quad (2.95)$$

$$\frac{1}{\tau} = \sum_J A(J, J'), \quad (2.96)$$

onde χ^{DE} é fator de correção do campo elétrico local, χ^{DM} é fator de correção do campo magnético local e $S_{DM} = \mu_b^2 |\langle A|L + 2S|B \rangle|^2$ é a força de dipolo magnético. ^{[7][14]}

3 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DO Nd³⁺

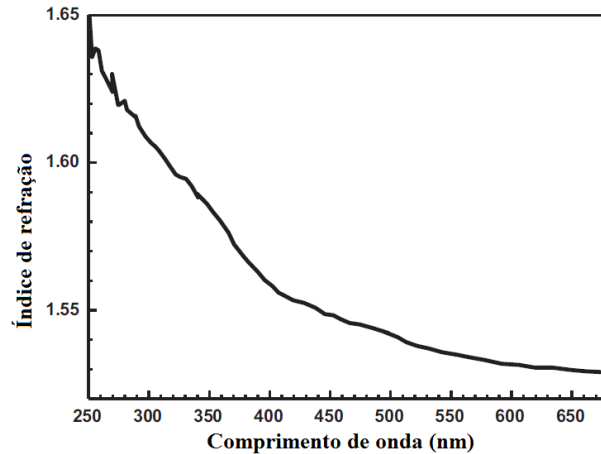
Nesse capítulo será abordado algumas características espectroscópicas do Nd³⁺ com o auxílio de tabelas e gráficos existentes na literatura. Para a análise será usada a teoria de Judd-Ofelt, a qual já foi apresentada ao longo do capítulo 2. Desse modo, este capítulo trata da metodologia comumente adotada no estudos de espectroscopia de lantanídeos em sólidos através da teoria de Judd-Ofelt.

3.1 Metodologia no estudo de propriedades espectroscópicas de lantanídeos

Para demonstramos a metodologia comumente adotada em estudos espectroscópicos com lantanídeos em sólidos utilizaremos os dados do trabalho de Linganna et al.^[33] publicado no *Journal of Luminescence* em 2015.

O primeiro passo é a escolha e o preparo da amostra. Os métodos de preparação e dopagem devem ser escolhidos de acordo com material que se deseja estudar já a escolha do tipo de corte e do polimento normalmente estão associadas aos equipamentos que serão usados no estudo. Depois de preparar a amostra é necessário a determinação do índice de refração. O índice de refração, além de uma propriedade ótica importante do material, é usado no cálculo do fator de correção do campo local. A figura 3.1 mostra o gráfico do índice de refração obtido por Linganna et al.^[33] para sua amostra.

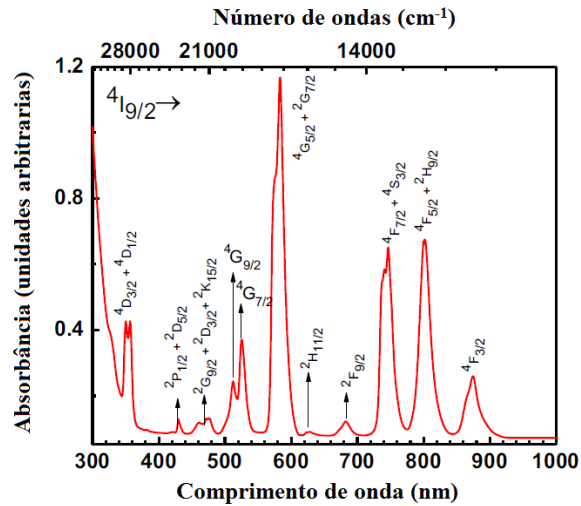
Figura 3.1 - Variação do índice de refração com o comprimento de onda de uma amostra de fluorofosfato de K-Ca-Al dopada com 1% Nd^{3+} .



Fonte: Linganna et al. (2015)

Em seguida obtém-se o espectro de absorção da amostra através de um espectrofotômetro. A figura 3.2 mostra o espectro de absorção obtido por Linganna et al.^[33] para sua amostra.

Figura 3.2 - Espectro de absorção óptica de uma amostra de fluorofosfato de K-Ca-Al dopada com 1% Nd^{3+} .



Fonte: Linganna et al. (2015)

Com o espectro de absorção obtido para a amostra é possível calcular as forças de oscilador para cada transição com auxílio da equação (2.93). A tabela 3.1 mostra as forças de oscilador experimental (f_{exp}) calculados por Linganna et al.^[33] para sua amostra.

Tabela 3.1 - Forças de oscilador experimental dos multipletos do Nd^{3+} de uma amostra de fluorofosfato de K-Ca-Al.

Transição	Comprimento de onda (nm)	$f_{exp} (\times 10^{-6})$
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	875	2,62
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$	800	8,52
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	746	8,85
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{F}_{9/2}$	682	0,62
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	629	0,15
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$	580	25,78
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$	524	5,19
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$	513	0,26
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^2\text{K}_{15/2}$	474	1,69
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2} + ^2\text{D}_{5/2}$	429	0,81
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{D}_{3/2} + ^4\text{D}_{1/2}$	353	9,07

Fonte: Linganna et al. (2015)

Com as forças de oscilador experimentais, a fórmula da força de oscilador teórica dada pela equação (2.92) e um conjunto de elementos da matriz reduzida $||U^{(\lambda)}||^2$, podemos obter os parâmetros de Judd-Ofelt (J-O) através do método de mínimo quadrados. Os elementos da matriz reduzida $||U^{(\lambda)}||^2$ podem ser calculados através dos *Coefficients of Fractional Parentage* tabelados por Nilson e Koster^[28], no entanto é comum o uso de valores já tabelados, como por exemplo no livro *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* de Carnall et al.^[34], visto que a influência do hospedeiro sobre os valores dos elementos da matriz reduzida $||U^{(\lambda)}||^2$ é inferior ao erro associado à aproximação realizada no modelo, de que os subníveis de J são indistinguíveis. A tabela 3.2 lista os valores usados por Linganna et al.^[33] como conjunto de elementos da matriz reduzida $||U^{(\lambda)}||^2$.

Tabela 3.2 - elementos da matriz reduzida $||U^{(\lambda)}||^2$ dos multipletos do Nd^{3+}

Transição	$ U^{(2)} ^2$	$ U^{(4)} ^2$	$ U^{(6)} ^2$
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	0,00000	0,22998	0,05710
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$	0,00053	0,23138	0,40007
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	0,00092	0,04475	0,65825
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{F}_{9/2}$	0,00092	0,00939	0,04020
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	0,00006	0,00263	0,00998
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$	0,97532	0,59951	0,08589
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$	0,05363	0,15574	0,05153
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$	0,00655	0,00022	0,02984
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^2\text{K}_{15/2}$	0,00100	0,04038	0,02160
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2} + ^2\text{D}_{5/2}$	0,00000	0,03655	0,00000
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{D}_{3/2} + ^4\text{D}_{1/2}$	0,00009	0,25421	0,04566

Fonte: Linganna et al. (2015)

Usando os métodos dos mínimos quadrados, os valores obtidos para os parâmetros J-O foram $\Omega_2 = 5,40 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $\Omega_4 = 7,03 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ e $\Omega_6 = 6,51 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. A taxa de probabilidade de transição espontânea $A(\alpha J, \alpha' J')$ do estado $|\alpha J\rangle$ para o estado $|\alpha' J'\rangle$, dada, no cgs, por,

$$A(\alpha J, \alpha' J') = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{mc^3} [f^{de}(\alpha J, \alpha' J') + f^{dm}(\alpha J, \alpha' J')], \quad (3.1)$$

onde f^{dm} é a força de oscilador de dipolo magnético, que pode ser escrito como

$$f^{dm}(\alpha J, \alpha' J') = \chi^{dm} \frac{8\pi^2 m \nu}{3\hbar e^2 (2J+1)} |\mu_B|^2 |\langle \alpha J | L + 2S | \alpha' J' \rangle|^2. \quad (3.2)$$

sendo χ^{dm} o fator de correção do campo magnético local que possui dependência do índice de refração n , na forma de $\chi^{dm} = n^3$ para a emissão e $\chi^{dm} = n$ para absorção. Já f^{de} é a força de oscilador de dipolo elétrico e pode ser calculada segundo a equação (2.92) usando os parâmetros J-O calculados.

Com a probabilidade de transição espontânea podemos calcular o tempo de decaimento τ e a razão de ramificação de fluorescência β_R , dados, respectivamente, pelas equações:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_J A(J, J'), \quad (3.3)$$

$$\beta_R = \frac{A(J, J')}{\sum_J A(J, J')}. \quad (3.4)$$

Nesse ponto também podemos obter o parâmetro de qualidade espectroscópico (χ) que é importante para o uso do material como meio ativo de LASERs. Ele pode ser obtido pela razão

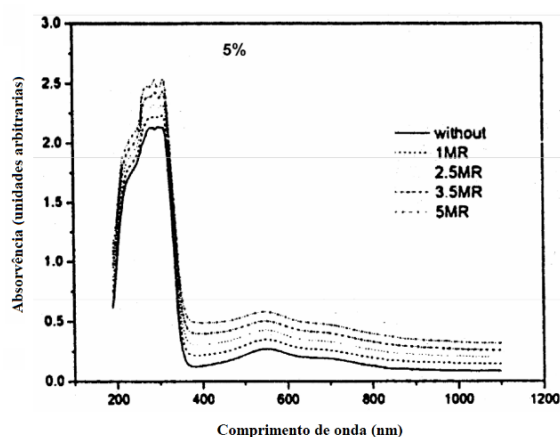
$$\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6} \quad (3.5)$$

Em sua amostra, Linganna et al.^[33], obtiveram $\tau = 254 \mu\text{s}$ e $\beta_R = 47\%$ para a transição de $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ e parâmetro de qualidade $\chi = 1.08$.

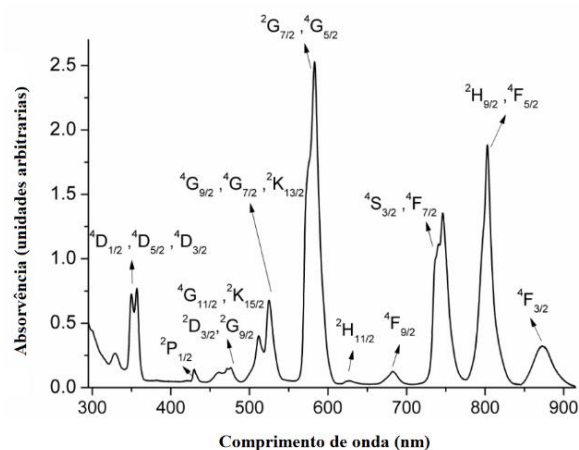
3.2 Espectro de absorção

Uma vez conhecido a metodologia normalmente aplicada ao estudos de lantanídeos em sólidos, vamos analisar as propriedades espectroscópicas desses elementos. Como foi dito no capítulo 1, os lantanídeos possuem linhas de transição bastante finas em seus espectros, quando comparados com outros metais. Podemos observar isso nas figuras 3.3, que compara o espectro de absorção de dois vidros fosfato, a esquerda um dopado com TiO_2 e a direita um dopado com Nd^{3+}

Figura 3.3 - A esquerda o espectro de absorção de uma amostra de $45\text{P}_2\text{O}_5 : 30\text{Na}_2\text{O} : 25\text{CaO}$ (mol%) dopado em 5% com TiO_2 , onde a linha continua é o espectro de absorção não exposto a radiação Gama, e a esquerda uma amostra de $65\text{P}_2\text{O}_5 : 17\text{Li}_2\text{O} : 3\text{Al}_2\text{O}_3 : 4\text{B}_2\text{O}_3 : 5\text{BaO} : 6\text{La}_2\text{O}_3$ (mol%) dopado em 4% com Nd^{3+} .



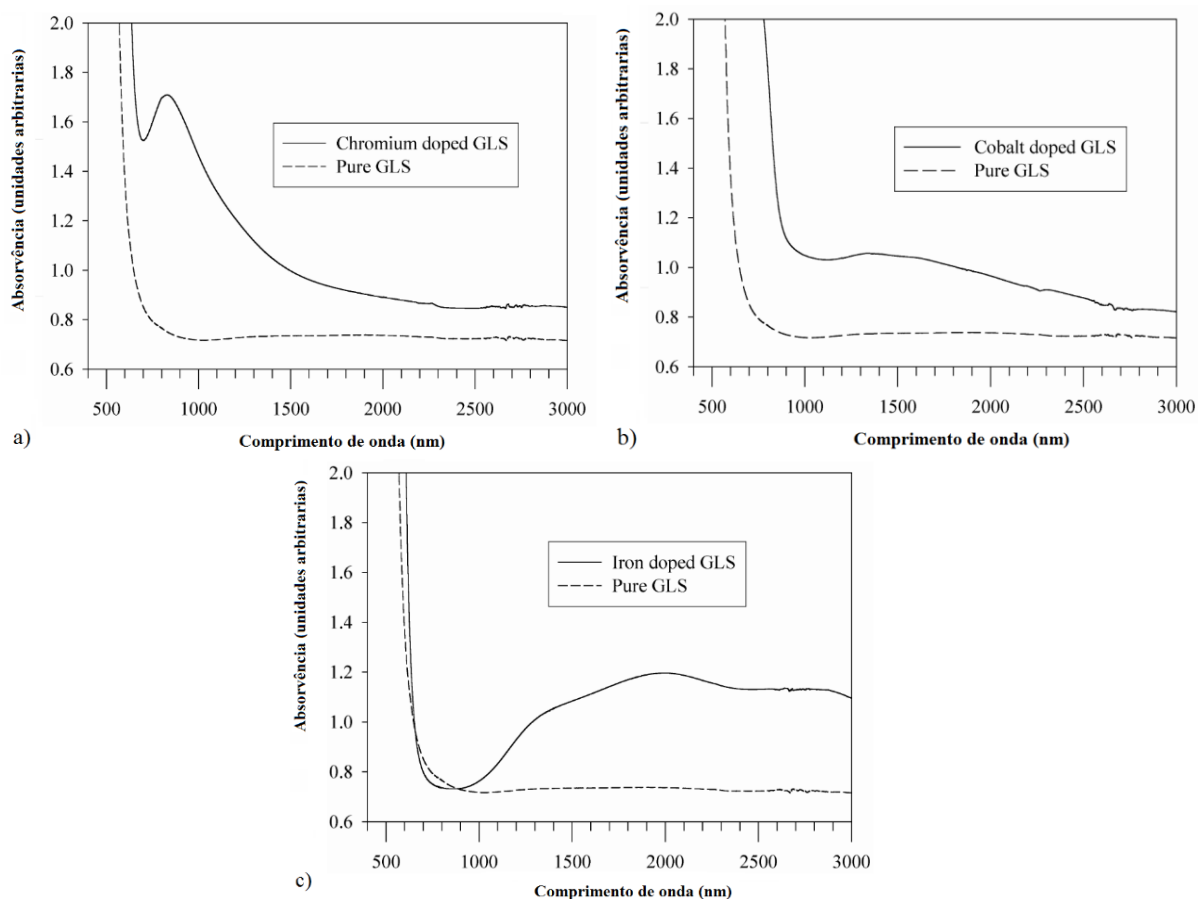
Fonte: El-Batal (2009)



Fonte: Boetti (2014)

Podemos notar nas figuras 3.4, que espectros largos são comuns nos metais de transição, o que destaca o interesse nos lantanídeos.

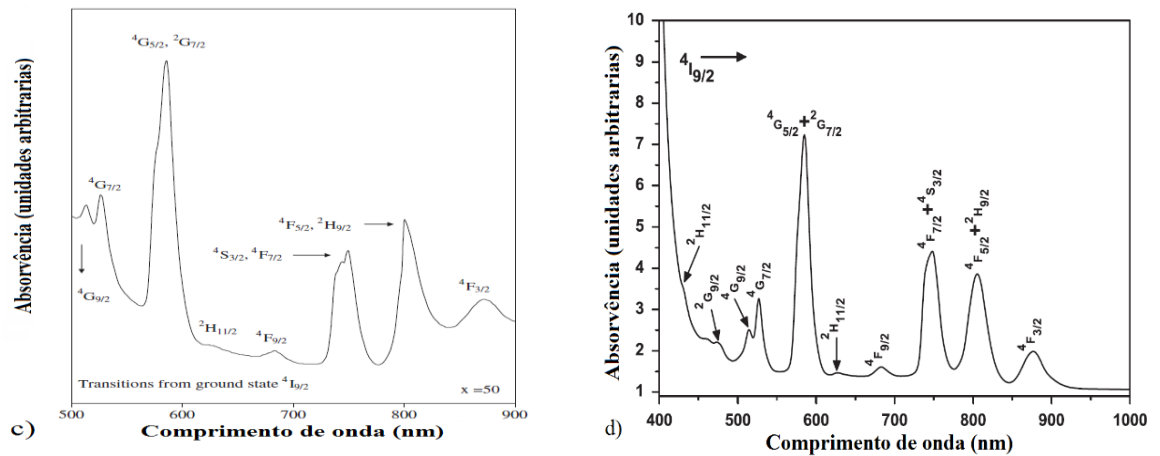
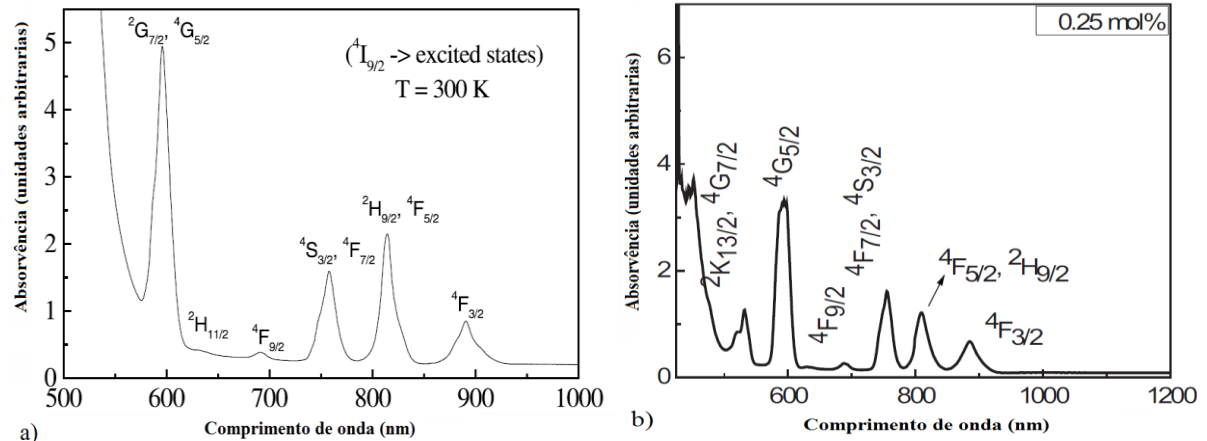
Figura 3.4 - Espectro de absorção de vidros de Sulfeto de Gálio e Lantânio (GLS) dopados com a) 0,01% de cromo, b) 0,017% de cobalto e c) 0,031% de ferro.



Fonte: Hughes et al.(2004)

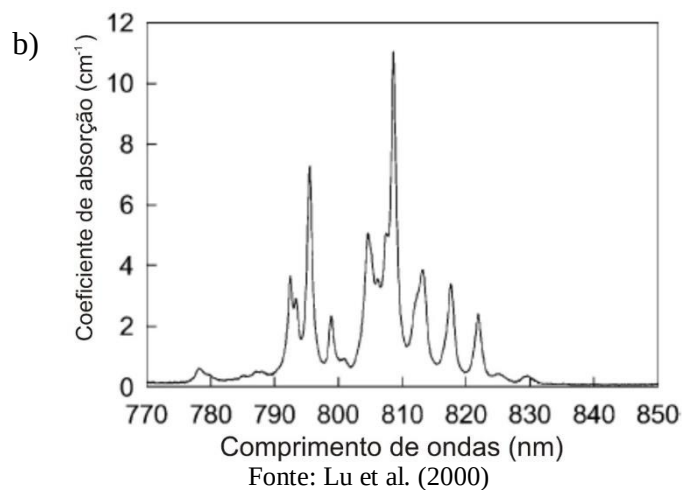
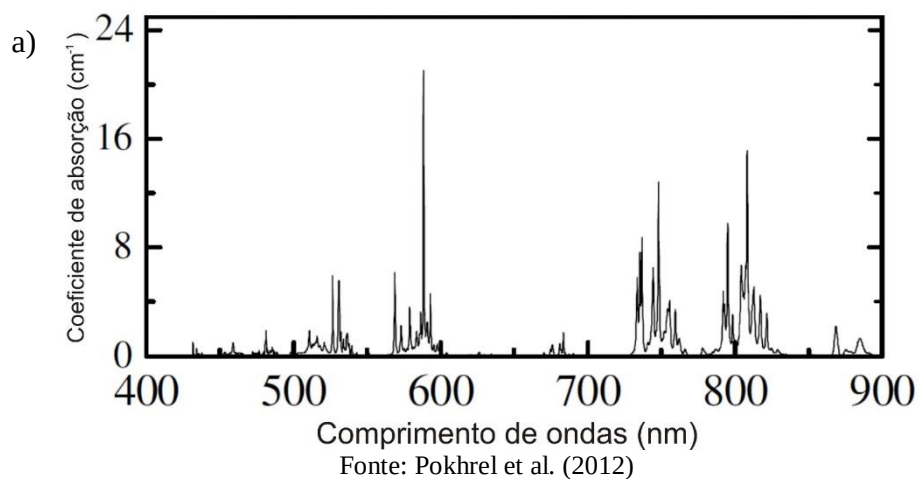
Essas linhas finas no espectro dos lantanídeos se deve a blindagem das camadas $4f$ pelas camadas mais externas, de modo que o espectro é pouco alterado pelo hospedeiro, como podemos comparar nas figuras 3.5, abaixo.

Figura 3.5 - Espectro de absorção de a) vidro GLS dopado com 0,2% de Nd^{3+} [38], b) vidro $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ dopado com 0,25% de Nd^{3+} [39], c) vidro $20\text{ZnO}:30\text{Bi}_2\text{O}_3:50\text{SiO}_2$ (%mol) dopado com 0,5% de Nd^{3+} [40] e d) vidro $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ dopado com 1% de Nd^{3+} . [41]



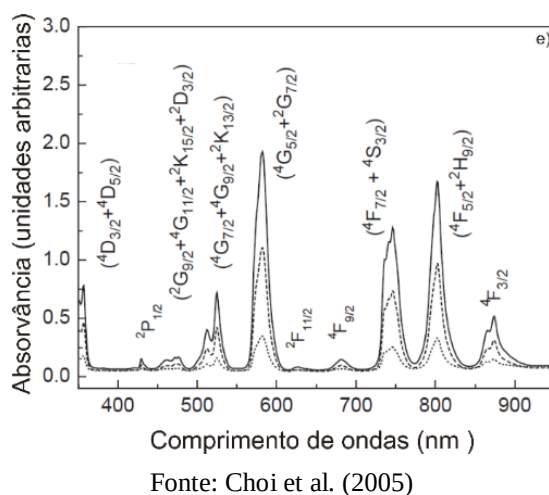
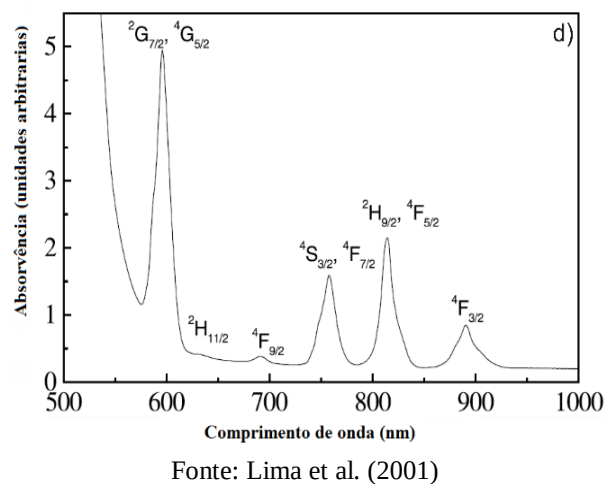
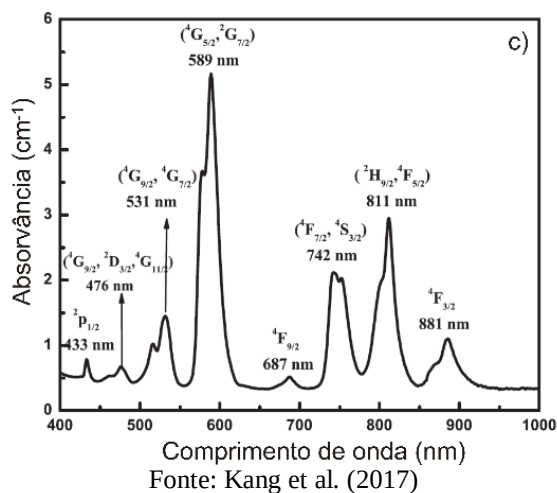
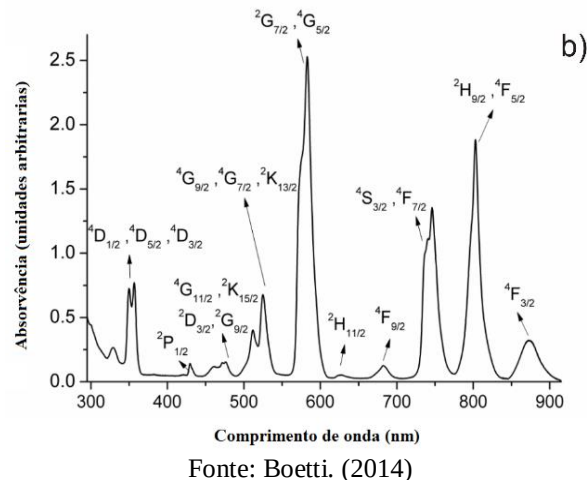
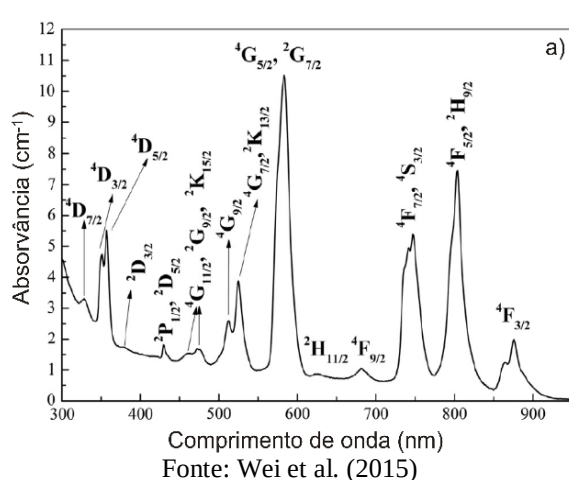
Os espectros sofrem ainda menos influência da rede hospedeira quando a amostra é cristalina, no entanto a produção de vidros é industrialmente mais interessante por ser mais simples e, por consequência, mais barata. Podemos comparar os espectros de absorção de cristais dopados com Nd^{3+} na figura 3.6, abaixo.

Figura 3.6 - Espectro de absorção de cristal YAG dopado com Nd^{3+} , no intervalo de comprimento de ondas a) de 400nm a 900nm e b) de 770nm a 850nm.



Diferenças na matriz vítrea onde o Nd^{3+} está dopado irá gerar diferenças sutis nos espectros. As figuras 3.7 dispõem espectros de absorção de cinco diferentes tipos de vidro.

Figura 3.7 - Exemplos de espectros de absorção encontrados na literatura para matrizes vítreas a base de: a) germanato, b) fosfato, c) aluminato, d) sulfeto e e) fluorofosfato.



Nestes exemplos é possível notar que a influência da matriz hospedeira é bastante sutil, sendo suficiente para gerar valores bastante distintos para os parâmetros de Judd-Ofelt, como pode ser observado na tabela abaixo.

Tabela 3.3 - Parâmetros de Judd-Ofelt para diferentes matrizes vítreas disponíveis na literatura. (Continua)

Material hospedeiro	$\Omega_2 (pm^2)$	$\Omega_4 (pm^2)$	$\Omega_6 (pm^2)$
Vidros óxidos			
Silicatos ^[56]	2,4~7,0	1,7~5,1	1,8~5,9
SiO ₂ ^[45]	6,1	4,5	4,3
67%SiO ₂ - 18%BaO - 15%K ₂ O ^[57]	4,4 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,6 ± 0,1
65% SiO ₂ -20%BaO-15%K ₂ O ^[45]	3,7	2,8	2,3
65% SiO ₂ -20%SrO-15%K ₂ O ^[45]	3,8	3,3	2,7
66,5%SiO ₂ - 33% Li ₂ O - 0,5% Nd ₂ O ₃ ^[57]	3,4 ± 0,2	4,5 ± 0,2	4,6 ± 0,1
66,5%SiO ₂ - 33% Na ₂ O - 0,5% Nd ₂ O ₃ ^[57]	4,3 ± 0,2	3,2 ± 0,2	3,2 ± 0,1
66,5%SiO ₂ - 33% K ₂ O - 0,5% Nd ₂ O ₃ ^[57]	5,1 ± 0,1	2,4 ± 0,2	2,0 ± 0,1
66,5%SiO ₂ - 33% Rb ₂ O - 0,5% Nd ₂ O ₃ ^[57]	5,7 ± 0,1	2,2 ± 0,2	1,9 ± 0,1
Fosfatos ^[56]	2,9~6,7	3,3~6,0	3,8~6,8
67%P ₂ O ₅ -18%BaO-15%K ₂ O ^[57]	2,7 ± 0,3	5,4 ± 0,4	5,4 ± 0,2
60%P ₂ O ₅ -30%BaO-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	4,37	4,05	4,82
60%P ₂ O ₅ -30%SrO-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	4,65	4,06	4,73
60%P ₂ O ₅ -30%CaO-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	5,27	3,77	4,34
60%P ₂ O ₅ -30%MgO-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	5,72	3,69	4,31
60%P ₂ O ₅ -30%Cs ₂ O-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	4,57	5,10	5,45
60%P ₂ O ₅ -30%Rb ₂ O-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	4,01	4,89	5,63
60%P ₂ O ₅ -30%K ₂ O-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	3,94	4,79	5,61
60%P ₂ O ₅ -30%Li ₂ O-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	3,71	4,70	5,15
50%P ₂ O ₅ -40%Na ₂ O-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	4,01	4,69	5,44
55%P ₂ O ₅ -35%Na ₂ O-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	3,92	4,84	5,40
60%P ₂ O ₅ -30%Na ₂ O-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	3,82	4,74	5,53
65%P ₂ O ₅ -25%Na ₂ O-10%Al ₂ O ₃ ^[58]	3,62	4,73	5,68
Boratos ^[56]	3,2~4,7	3,3~4,7	4,3~6,1
67%B ₂ O ₃ -18%BaO-15%K ₂ O ^[45]	3,9	3,9	4,3
80%B ₂ O ₃ - 8%PbO - 5%Bi ₂ O ₃ - 2% Nd ₂ O ₃ ^[42]	6,70	4,84	7,41
75%B ₂ O ₃ - 13%PbO - 5%Bi ₂ O ₃ - 2% Nd ₂ O ₃ ^[42]	4,57	4,17	6,44
70%B ₂ O ₃ - 18%PbO - 5%Bi ₂ O ₃ - 2% Nd ₂ O ₃ ^[42]	5,87	4,72	7,48
65%B ₂ O ₃ - 23%PbO - 5%Bi ₂ O ₃ - 2% Nd ₂ O ₃ ^[42]	5,75	5,39	7,69
60%B ₂ O ₃ - 28%PbO - 5%Bi ₂ O ₃ - 2% Nd ₂ O ₃ ^[42]	4,30	4,09	5,23

Tabela 3.3 - Parâmetros de Judd-Ofelt para diferentes matrizes vítreas disponíveis na literatura. (Conclusão)

Material hospedeiro	$\Omega_2 (pm^2)$	$\Omega_4 (pm^2)$	$\Omega_6 (pm^2)$
Germanatos ^[56]	3,6~5,9	3,3~4,2	2,9~4,1
67%GeO ₂ -18%BaO-15%K ₂ O ^[45]	6,0	3,7	2,9
49.5%B ₂ O ₃ -25%Li ₂ O-25%GeO ₂ -0.5%Nd ₂ O ₃ ^[59]	4,84 ± 0,24	5,97 ± 0,30	4,59 ± 0,20
49.5%B ₂ O ₃ -25%Na ₂ O-25%GeO ₂ -0.5%Nd ₂ O ₃ ^[59]	5,75 ± 0,30	3,44 ± 0,17	3,73 ± 0,19
49.5%B ₂ O ₃ -25%K ₂ O-25%GeO ₂ -0.5%Nd ₂ O ₃ ^[59]	5,89 ± 0,30	3,95 ± 0,20	2,85 ± 0,14
49.5%B ₂ O ₃ -25%Rb ₂ O-25%GeO ₂ -0.5%Nd ₂ O ₃ ^[59]	6,19 ± 0,31	3,63 ± 0,18	2,45 ± 0,12
Teluritos ^[56]	3,0~5,7	2,9~5,1	3,4~5,0
79%TeO ₂ - 20%Na ₂ O ^[45]	4,03 ± 0,16	4,8 ± 0,2	4,6 ± 0,1
69% TeO ₂ - 15%Nb ₂ O ₅ - 15%K ₂ O - 1%Nd ₂ O ₃ ^[60]	7,83	3,03	3,77
69% TeO ₂ - 15%Nb ₂ O ₅ - 15%Li ₂ O - 1%Nd ₂ O ₃ ^[60]	8,88	2,31	4,69
89% LiBO ₂ - 10%Nb ₂ O ₅ - 1%Nd ₂ O ₃ ^[60]	4,81	5,55	3,73
3%Nd ₂ O ₃ :50%Li ₂ O-45%B ₂ O ₃ -5%Al ₂ O ₃ ^[61]	1,18	2,47	1,86
Vidros calcogenetos			
0,2%Nd ₂ S ₃ : 70%Ga ₂ S ₃ - 30%La ₂ S ₃ ^[38]	9,2 ± 0,2	7,3 ± 0,3	4,9 ± 0,1
65%Ga ₂ S ₃ - 31.5%La ₂ S ₃ - 3%La ₂ O ₃ - 0.5%Nd ₂ S ₃ ^[62]	8,43	6,17	4,27
Ge ₂₅ Ga ₅ S ₇₀ ^[63]	8,06	13,7	6,16
50%GeS ₂ - 25%Ga ₂ S ₃ - 25%CsCl ^[63]	7,09	8,99	5,03
50%GeS ₂ - 25%Ga ₂ S ₃ - 25%CsBr ^[63]	10,8	13,1	6,79
50%GeS ₂ - 25%Ga ₂ S ₃ - 25%CsI ^[63]	11,3	11,3	7,58
Vidros fluorados			
Fluoroberilatos ^[56]	0,1~1,7	2,5~5,6	3,2~6,1
Fluoraluminatos ^[56]	0,6~2,4	3,5~5,1	4,1~5,4
Fluorzirconatos ^[56]	1,8~2,0	3,6~3,8	4,1~4,4
Vidros cloretos ^[56]	2,2~5,7	6,6~8,1	4,4~5,0

Fonte: Tabela elaborada pelo autor. Referência dos dados por sistema de chamada numérico junto aos materiais hospedeiros.

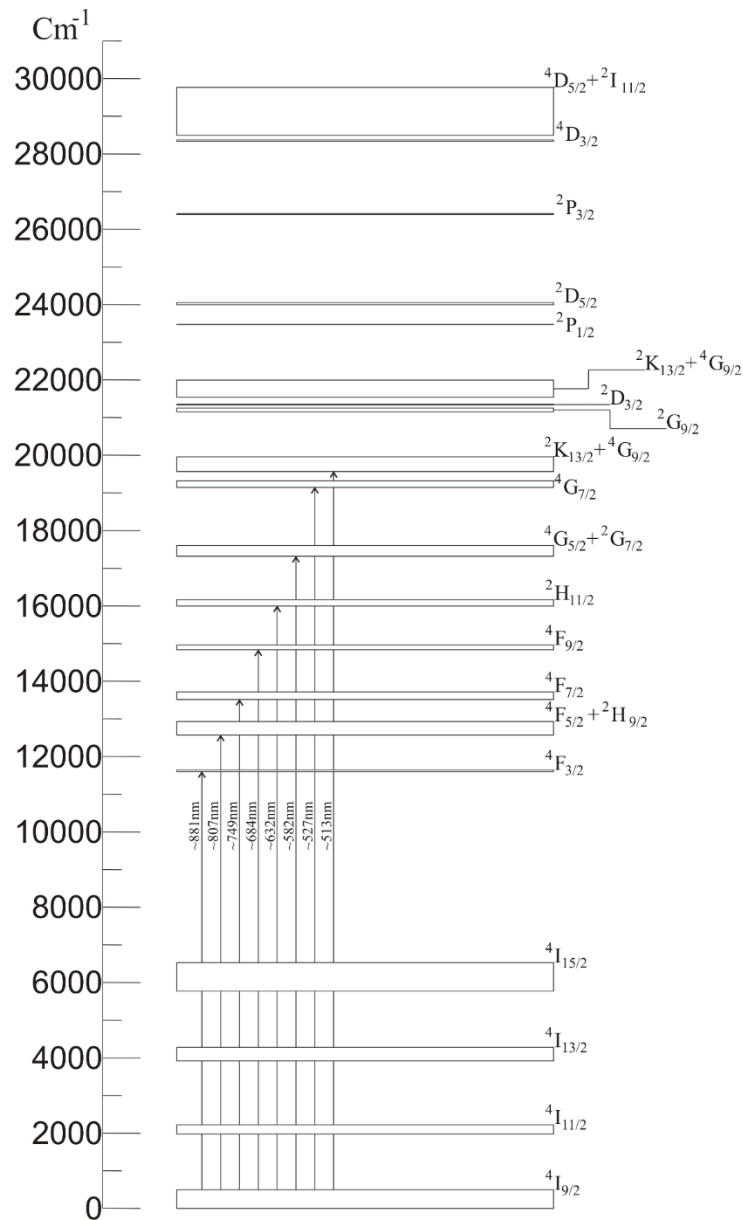
Os parâmetros de Judd-Ofelt são diretamente influenciados pela natureza geométrica do entorno do íon terra rara e pela covalência da ligação.^[59] O parâmetro Ω_2 está associado à assimetria ao redor do íon terra rara^[62] e a covalência da ligação feita com o mesmo^{[45][58][59]}. A adição de modificadores alcalinos foi realizada por JACOBS & WEBER^[57], KUMAR et al^[59] e NAGENO et al.^[58], e permite relacionar o aumento do parâmetro Ω_2 com o aumento do tamanho do íon modificador; segundo NAGENO et al.^[58], a covalência na ligação do Nd³⁺ com a rede depende do poder de doação de elétrons, de modo que o aumento do íon modificador aumenta a covalência da ligação do Nd³⁺.

Segundo REISFELD e JØRGENSEN^[45] os parâmetros Ω_4 e Ω_6 estão relacionados à rigidez do hospedeiro; NAGENO et al.^[58] propõem que a rigidez se deve à razão de empacotamento dos íons hospedeiros. Desse modo a adição de modificadores alcalinos à rede permite relacionar a diminuição dos parâmetros Ω_4 e Ω_6 ao aumento do íon modificador por aumentar o fator de empacotamento, com exceção do fosfato, onde a estrutura incorpora o íon de Nd^{3+} , de modo que os parâmetros Ω_4 e Ω_6 sofrem mais influência da covalência da ligação O-Nd do que do fator de empacotamento.^{[58][64]} Outros textos como JACOBS & WEBER^[57], KUMAR et al.^[59] e RATNAKARAM et al.^[65] também relatam a relação entre o tamanho iônico dos modificadores de rede e os parâmetros Ω_4 e Ω_6 .

3.3 Fluorescência

Uma vez excitados, os elétrons, possuem a tendência natural de retornar ao seu estado fundamental, um modo de fazer tal retorno é emitir radiação eletromagnética. Apesar dos primeiros estudos de fluorescência serem anteriores à mecânica quântica e à estrutura de níveis proposta por ela, conhecer tal estrutura de níveis é hoje um bom ponto de partida. A figura 3.8 apresenta um diagrama parcial dos níveis de energia para o íon de Nd^{3+} presentes em um cristal de LaF_3 construído a partir das tabelas de Carnal et al.^[34]

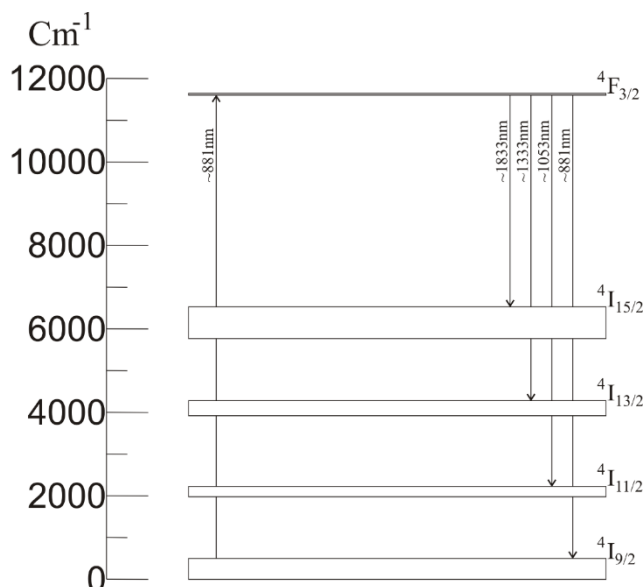
Figura 3.8 - Diagrama parcial dos níveis de energia do ion de Nd^{3+} dopado em cristal de LaF_3 . As setas representam as transições mais frequentes nos espectros de absorção.



Fonte: Diagrama feito pelo autor com base nos dados de Carnall, Crosswhite e Crosswhite (1997)

Com os parâmetros de Judd-Ofelt podemos prever o comportamento dos níveis excitados, tomando conhecimento de quais níveis serão prioritários para transição radiativa, quais as probabilidades dessas transições e qual o tempo de vida desse estados. No diagrama abaixo podemos ver as possíveis transições a partir do estado $4F_{3/2}$.

Figura 3.9 - Diagrama parcial dos níveis de energia do ion de Nd³⁺ dopado em cristal de LaF₃. A seta ascendente representa a absorção e as setas descendentes representam as possíveis transições de emissão.



Fonte: Diagrama feito pelo autor com base nos dados de Carnall, Crosswhite e Crosswhite (1997)

Para essa banda, são esperadas quatro transições cujo as probabilidades podem ser expressas com auxílio da eq. (3.1). Abaixo temos tabelados alguns valores de probabilidades para essas transições do Nd³⁺ encontrados na literatura.

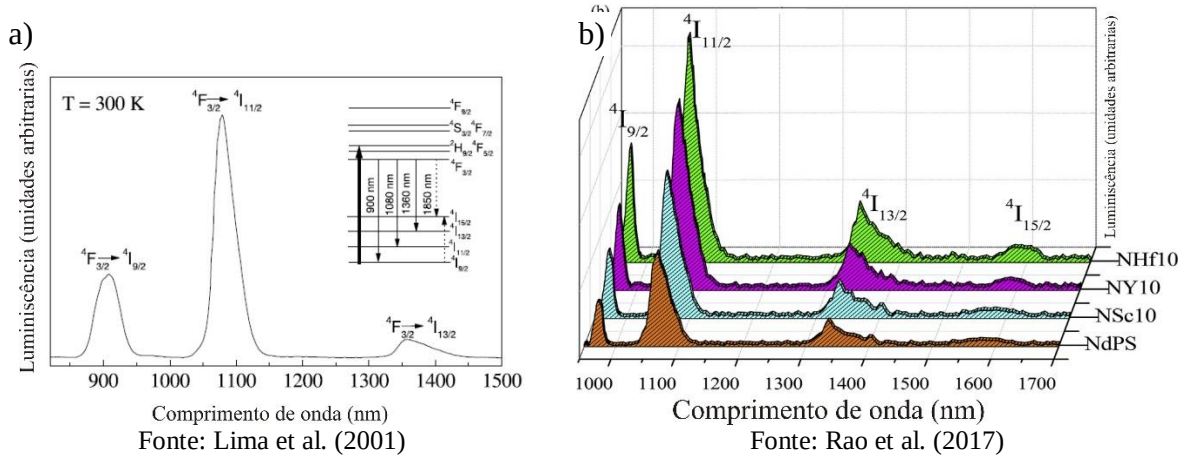
Tabela 3.4 - Probabilidade de emissão espontânea para alguns materiais disponíveis na literatura.

Hospedeiro	Porcentagem de Nd ³⁺	Probabilidade de transição espontânea (s ⁻¹)			
		⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}
GLS ^[38]	0,2%	7477,2	6994,2	1179,0	58,3
NdPS ^[47]	1%	456,8	3287,7	2216,5	829,1
NSc10 ^[47]	1%	412,8	3230,7	2141	820,8
NY10 ^[47]	1%	389,4	3114,5	2037	818,3
NHf10 ^[47]	1%	371,6	3074,5	1994,5	814,5
GGS ^[39]	0,25%	3126,91	1683,54	822,89	*
ZnO-Li2O-Na2O-P2O5 ^[48]	0,5%	164,5	287,2	62,4	*
ZnO-Li2O-Na2O-P2O5 ^[48]	1,0%	398	842	192	*
ZnO-Li2O-Na2O-P2O5 ^[48]	1,5%	208	773	194	*
ZnO-Li2O-Na2O-P2O5 ^[48]	2,0%	242	843	210	*

Fonte: Tabela elaborada pelo autor. Referência dos dados por sistema de chamada numérico junto aos materiais hospedeiros.

As figuras 3.10 (a) e (b) apresenta alguns espectros de emissão para o mesmo estado excitado.

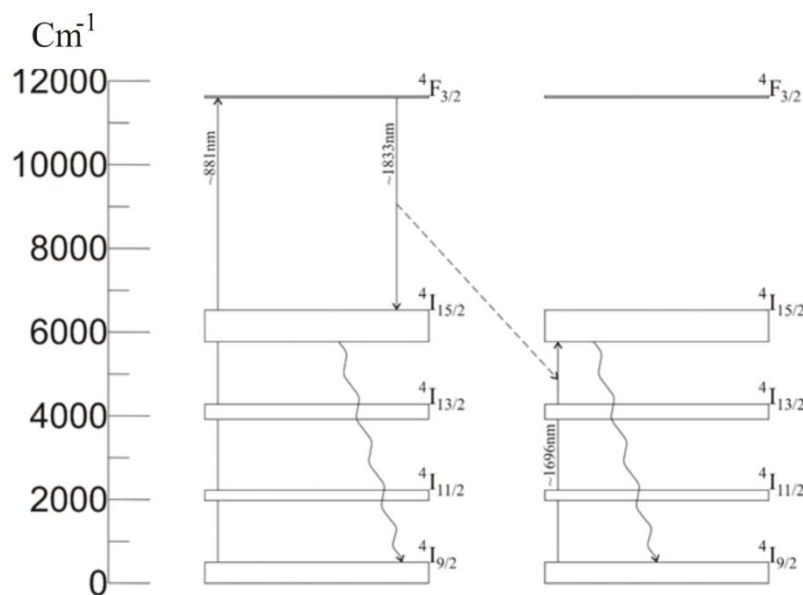
Figura 3.10 - Espectro de emissão da banda excitada $^4F_{3/2}$ do íon Nd^{3+} dopado em amostras (a) de vidro GLS e (b) de vidro $PbO-Sb_2O_3-Y_2O_3-Sc_2O_3/HfO_2$.



A previsão alcançada pela equação (3.1) é bastante útil, contudo incompleta, pois ela leva em conta apenas a emissão como forma do elétron retornar ao estado fundamental. No entanto, o íon pode perder energia para a rede através de fônons, ou transferir sua energia internamente ou para outros átomos, sejam eles outros íons dopantes ou átomos pertencente ao material hospedeiro. Se compararmos as figuras 3.10 com a tabela 3.4 podemos notar diferenças entre o previsto e o resultado experimental. Nos vidros $PbO-Sb_2O_3-Y_2O_3-Sc_2O_3/HfO_2$ (em 3.10b) se destaca a redução da intensidade das transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ cujas energias são menores, e por consequência mais próximas das energias dos fônons da rede. No vidro GLS (em 3.10a) podemos ver também uma redução da intensidade da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ que vários autores atribuem a um processo de relaxação cruzada envolvendo o nível $^4I_{15/2}$.

A relaxação cruzada é um processo onde um íon no estado excitado transfere parte da sua energia para um outro íon^[45]. No nosso exemplo, um íon no estado $^4F_{3/2}$ transferiria parte da sua energia para um íon vizinho no estado fundamental ($^4I_{9/2}$), passando ambos os íons para o estado $^4I_{15/2}$ de onde decaem não radiativamente com auxílio de fônons com rapidez, isso é possível devido a semelhança de energias entre as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. O diagrama abaixo, figura 3.11, exemplifica o processo de relaxação cruzada entre os $^4F_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{15/2}$ do Nd^{3+} (Os valores dos níveis de energia são referentes ao íon de Nd^{3+} dopados em um cristal de LaF_3 e foram encontrados nas tabelas de Carnal et al. ^[34])

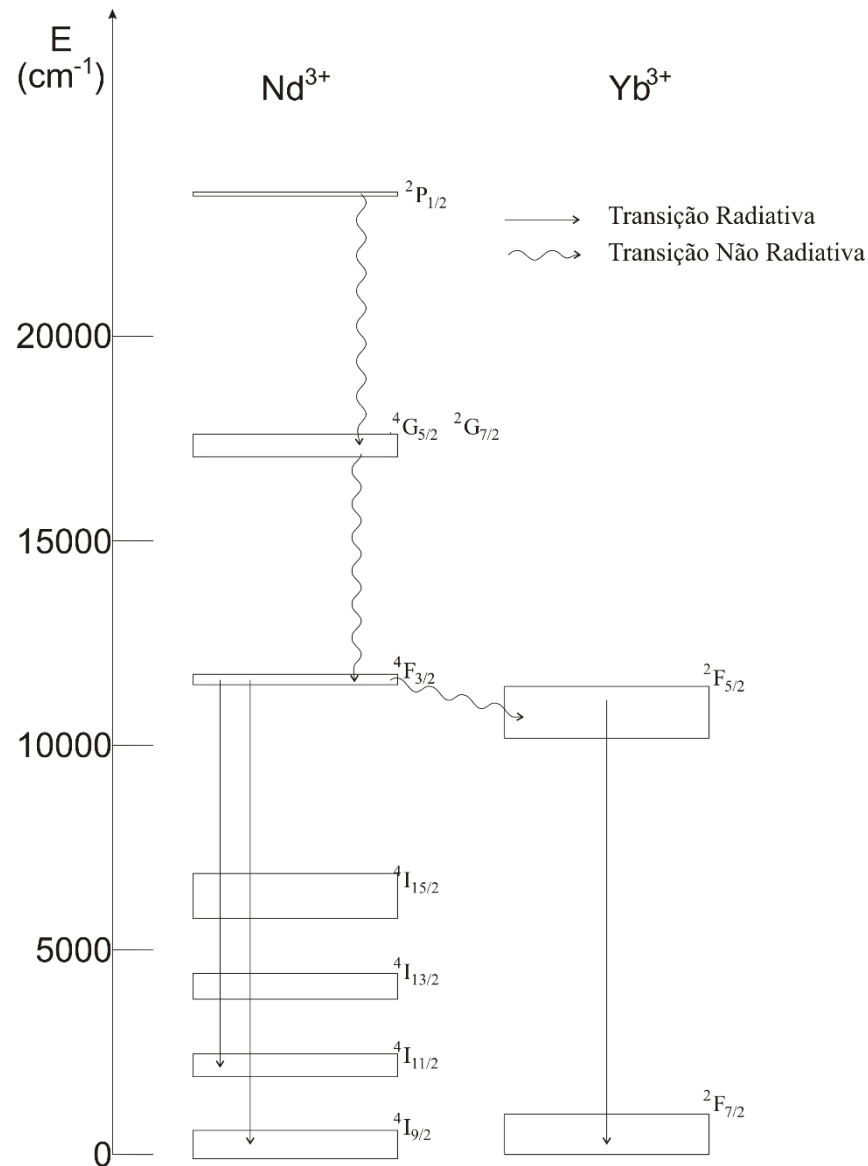
Figura 3.11 - Diagrama parcial dos níveis de energia do íon de Nd^{3+} dopado em cristal de LaF_3 . As setas retas e continuas representam transições radiativas, a seta pontilhada representa transferência de energia de um íon para o outro e a seta curva representa transições não radiativas.



Fonte: Diagrama feito pelo autor com base nos dados de Carnall, Crosswhite e Crosswhite (1997)

Mecanismos de transferência de energia são continuamente estudados a fim de estabelecer materiais e concentrações de dopantes que otimizam a desativação de um determinado caminho ótico, ou a ativação de um codopante. Como exemplo, podemos ver abaixo no diagrama, a transferência de energia dos íons de Nd^{3+} para os íons de Yb^{3+} retirados do trabalho de Parent et al. [49]

Figura 3.12 - Diagrama parcial dos níveis de energia do íon de Nd^{3+} e do íon de Yb^{3+} demonstrando a ativação do íon de Yb^{3+} pela transferência de energia do íon Nd^{3+} .



Fonte: Parent et al. (1986)

Outra forma de expressar a probabilidade da transição é através da razão de ramificação, parâmetro que mede probabilidade de transição radiativa que ocorrem a partir de um mesmo nível. Por ser uma razão é uma medida mais intuitiva e de leitura mais direta, abaixo uma tabela contendo a razão de ramificação de alguns materiais contidos na literatura.

Tabela 3.5 - Razão de ramificação para alguns materiais disponíveis na literatura.

Hospedeiro	Porcentagem de Nd ⁺³	Razão de ramificação			
		$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
GLS ^[38]	0,2%	47,6%	44,5%	7,5%	0,4%
NdPS ^[47]	1%	6,7%	48,4%	32,6%	12,2%
NSc10 ^[47]	1%	6,2%	48,9%	32,4%	12,4%
NY10 ^[47]	1%	6,1%	49,0%	32,0%	12,9%
NHf10 ^[47]	1%	5,9%	49,2%	31,9%	13,0%
GGs ^[39]	0,25%	55,5%	29,9%	14,6%	*
ZnO-Li2O-Na2O-P2O5 ^[48]	0,5%	32,0%	55,9%	12,1%	*
ZnO-Li2O-Na2O-P2O5 ^[48]	1,0%	27,8%	58,8%	13,4%	*
ZnO-Li2O-Na2O-P2O5 ^[48]	1,5%	17,7%	65,8%	16,5%	*
ZnO-Li2O-Na2O-P2O5 ^[48]	2,0%	18,7%	65,1%	16,2%	*

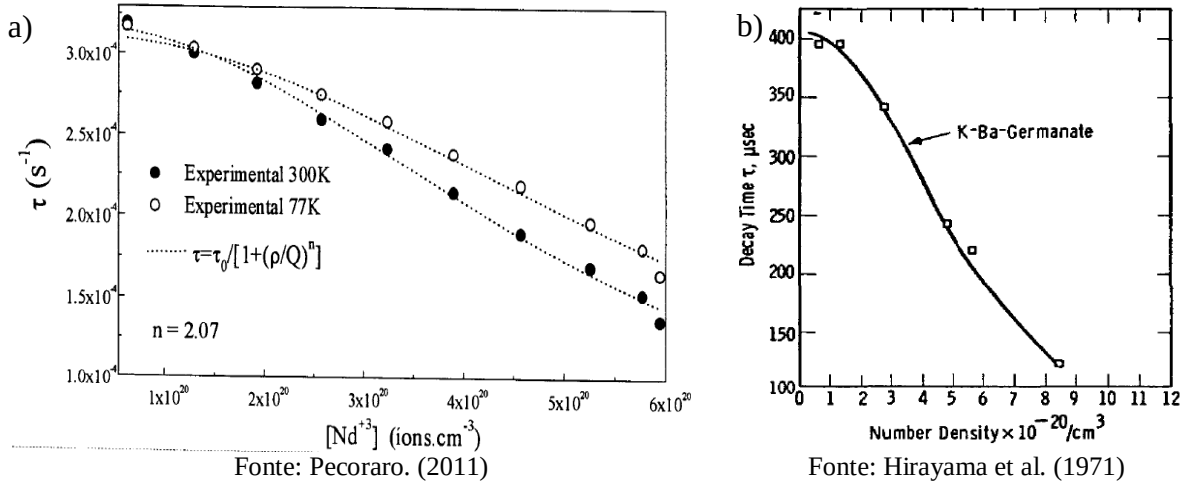
Fonte: Tabela elaborada pelo autor. Referência dos dados por sistema de chamada numérico junto aos materiais hospedeiros.

* Transição ignorada pela fonte dos dados.

Com os valores de probabilidade é possível calcular o tempo de decaimento radiativo de um determinado estado, com auxílio da equação (3.3). Como vimos, as probabilidades calculadas com esse formalismo não leva em conta interações com outro íons e com a rede, de modo que o tempo de vida experimental do estado é normalmente menor que o tempo de vida radiativo.

As figuras 3.13 apresentam a dependencia do tempo de vida de um estado com a concentração de ion dopante na amostra.

Figura 3.13 - tempo de decaimento do estado $^4F_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} em função da concentração do íon na amostra (a) de vidro CASM e (b) de vidro germanato^[51]



Stokowski, et al.^[52] estudaram processos de transferência de energia entre íons de Nd^{3+} e estabeleceram uma relação empírica para o tempo de vida, dada pela expressão,

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{\rho}{Q}\right)^a} \quad (3.6)$$

onde τ é o tempo de vida esperado para uma determinada concentração de íons (ρ), τ_0 é o tempo de vida radiativo, Q é concentração de supressão (concentração para o qual o tempo de vida ser reduz a metade de τ_0) e a é um parâmetro que dá o número de íons de terra rara envolvidos. É normalmente atribuído ao material um parâmetro chamado eficiência quântica, dado pela razão entre o tempo de vida experimental e o calculado:

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3.6)$$

A tabela abaixo lista algumas probabilidades de transição espontânea (A), razão de ramificação (β) e tempo de vida (τ) relativos ao nível energético $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} em diferentes matrizes vítreas encontradas na literatura.

Tabela 3.6 - Probabilidades de transição espontânea (A) razão de ramificação (β) e tempo de vida (τ) relativos ao nível energético $^4F_{3/2}$ do Nd³⁺ em diferentes matrizes vítreas encontradas na literatura. (Continua)

Material hospedeiro	$A(s^{-1})$					β				$\tau_{calculado}(\mu s)$ $^4F_{3/2}$	$\tau_{medido}(\mu s)$ $^4F_{3/2}$
	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	Total	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$		
67%SiO ₂ - 18%BaO - 15%K ₂ O ^[57]	*	*	*	*	1602	45%	46%	8%	0,4%	346	*
66,5%SiO ₂ - 33% Li ₂ O - 0,5% Nd ₂ O ₃ ^[57]	*	*	*	*	2523	43%	48%	9%	0,4%	396	370
66,5%SiO ₂ - 33% Na ₂ O - 0,5% Nd ₂ O ₃ ^[57]	*	*	*	*	1661	43%	48%	9%	0,4%	602	450
66,5%SiO ₂ - 33% K ₂ O - 0,5% Nd ₂ O ₃ ^[57]	*	*	*	*	1100	45%	46%	8%	0,4%	909	600
66,5%SiO ₂ - 33% Rb ₂ O - 0,5% Nd ₂ O ₃ ^[57]	*	*	*	*	1061	45%	46%	8%	0,4%	942	*
67%P ₂ O ₅ - 18%BaO- 15%K ₂ O ^[57]	*	*	*	*	2888	43%	48%	9%	0,5%	346	*
60%P ₂ O ₅ - 30%BaO- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	1069	1288	250	12	2619	40,82%	49,18%	9,55%	0,46%	382	*
60%P ₂ O ₅ - 30%SrO- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	1029	1226	237	12	2504	41,09%	48,96%	9,46%	0,48%	399	*
60%P ₂ O ₅ - 30%CaO- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	937	1108	213	10	2268	41,31%	48,85%	9,39%	0,44%	441	*
60%P ₂ O ₅ - 30%MgO- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	868	1036	200	10	2114	41,06%	49,01%	9,46%	0,47%	473	*

Tabela 3.6 - Probabilidades de transição espontânea (A) razão de ramificação (β) e tempo de vida (τ) relativos ao nível energético $^4F_{3/2}$ do Nd³⁺ em diferentes matrizes vítreas encontradas na literatura. (Continuação)

Material hospedeiro	$A(s^{-1})$					β				$\tau_{calculado}(\mu s)$ $^4F_{3/2}$	$\tau_{medido}(\mu s)$ $^4F_{3/2}$
	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	Total	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$		
60%P ₂ O ₅ - 30%Cs ₂ O- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	1194	1357	257	13	2821	42,33%	48,10%	9,11%	0,46%	354	*
60%P ₂ O ₅ - 30%Rb ₂ O- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	1134	1344	259	13	2750	41,24%	48,87%	9,42%	0,47%	364	*
60%P ₂ O ₅ - 30%K ₂ O- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	1121	1340	259	13	2733	41,02%	49,03%	9,48%	0,48%	366	*
60%P ₂ O ₅ - 30%Li ₂ O- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	1134	1305	249	12	2700	42,00%	48,33%	9,22%	0,44%	370	*
60%P ₂ O ₅ - 40%Na ₂ O- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	1114	1322	255	13	2703	41,21%	48,91%	9,43%	0,48%	370	*
60%P ₂ O ₅ - 35%Na ₂ O- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	1136	1322	253	13	2724	41,70%	48,53%	9,29%	0,48%	367	*
60%P ₂ O ₅ - 30%Na ₂ O- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	1122	1339	259	13	2733	41,05%	48,99%	9,48%	0,48%	366	*
60%P ₂ O ₅ - 25%Na ₂ O- 10%Al ₂ O ₃ ^[58]	1130	1371	267	13	2781	40,63%	49,30%	9,60%	0,47%	360	*
67%B ₂ O ₃ - 18%BaO- 15%K ₂ O ^[58]	*	*	*	*	2386	42%	49%	9%	0,5%	419	*
80%B ₂ O ₃ - 8%PbO - 5%Bi ₂ O ₃ - 2% Nd ₂ O ₃ ^[42]	*	*	*	*	*	36,86%	52,03%	10,58%	0,53%	259	*

Tabela 3.6 - Probabilidades de transição espontânea (A) razão de ramificação (β) e tempo de vida (τ) relativos ao nível energético $^4F_{3/2}$ do Nd³⁺ em diferentes matrizes vítreas encontradas na literatura. (Continuação)

Material hospedeiro	$A(s^{-1})$					β				$\tau_{calculado}(\mu s)$ $^4F_{3/2}$	$\tau_{medido}(\mu s)$ $^4F_{3/2}$
	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	Total	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$		
75%B ₂ O ₃ - 13%PbO - 5%Bi ₂ O ₃ - 2% Nd ₂ O ₃ ^[42]	*	*	*	*	*	36,74%	52,11%	10,62%	0,53%	264	*
70%B ₂ O ₃ - 18%PbO - 5%Bi ₂ O ₃ - 2% Nd ₂ O ₃ ^[42]	*	*	*	*	*	36,40%	52,35%	10,72%	0,54%		
65%B ₂ O ₃ - 23%PbO - 5%Bi ₂ O ₃ - 2% Nd ₂ O ₃ ^[42]	*	*	*	*	*	37,80%	51,37%	10,31%	0,52%	170	*
60%B ₂ O ₃ - 28%PbO - 5%Bi ₂ O ₃ - 2% Nd ₂ O ₃ ^[42]	*	*	*	*	*	39,33%	50,31%	9,87%	0,49%	213	*
69% TeO ₂ - 15%Nb ₂ O ₅ - 15%K ₂ O - 1%Nd ₂ O ₃ ^[60]	*	*	*	*	*	39%	50%	10%	*	207	144
69% TeO ₂ - 15%Nb ₂ O ₅ - 15%Li ₂ O - 1%Nd ₂ O ₃ ^[60]	*	*	*	*	*	33%	54%	12%	*	151	132
89% LiBO ₂ - 10%Nb ₂ O ₅ - 1%Nd ₂ O ₃ ^[60]	*	*	*	*	*	48%	44%	8%	*	244	50
Ge ₂₅ Ga ₅ S ₇₀ ^[63]	9483	6830	962	47	17322	54,7%	39,4%	5,6%	0,3%	58	*

Tabela 3.6 - Probabilidades de transição espontânea (A) razão de ramificação (β) e tempo de vida (τ) relativos ao nível energético ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} em diferentes matrizes vítreas encontradas na literatura. (Conclusão)

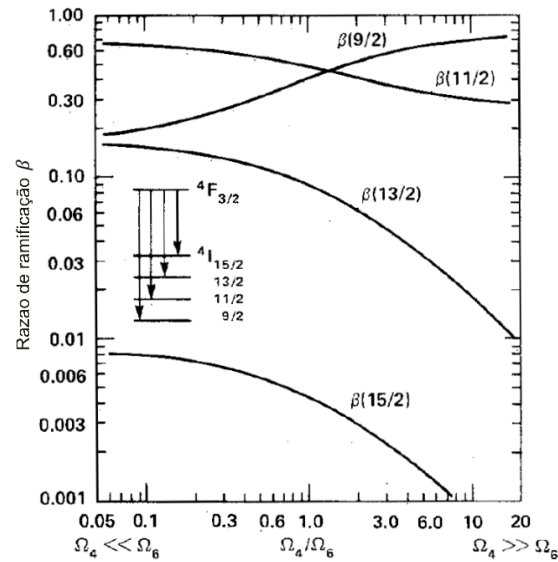
Material hospedeiro	$A(s^{-1})$					β				$\tau_{calculado}(\mu s)$ ${}^4F_{3/2}$	$\tau_{medido}(\mu s)$ ${}^4F_{3/2}$
	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	Total	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$		
50%GeS ₂ - 25%Ga ₂ S ₃ - 25%CsCl ^[63]	6808	5973	983	48	13812	49,3%	43,3%	7,1%	0,4%		
50%GeS ₂ - 25%Ga ₂ S ₃ - 25%CsBr ^[63]	7304	5629	842	41	13816	52,9%	40,7%	6,1%	0,3%	72	*
50%GeS ₂ - 25%Ga ₂ S ₃ - 25%CsI ^[63]	4954	4004	617	31	9606	51,6%	41,7%	6,4%	0,3%	104	121 ± 4

Fonte: Tabela elaborada pelo autor. Referência dos dados por sistema de chamada numérico junto aos materiais hospedeiros.

* Transição ignorada pela fonte dos dados.

Segundo Jacobs e Weber^[57] as razões de ramificações podem ser expressas em termos da razão Ω_4/Ω_6 , segundo a figura 4.2.

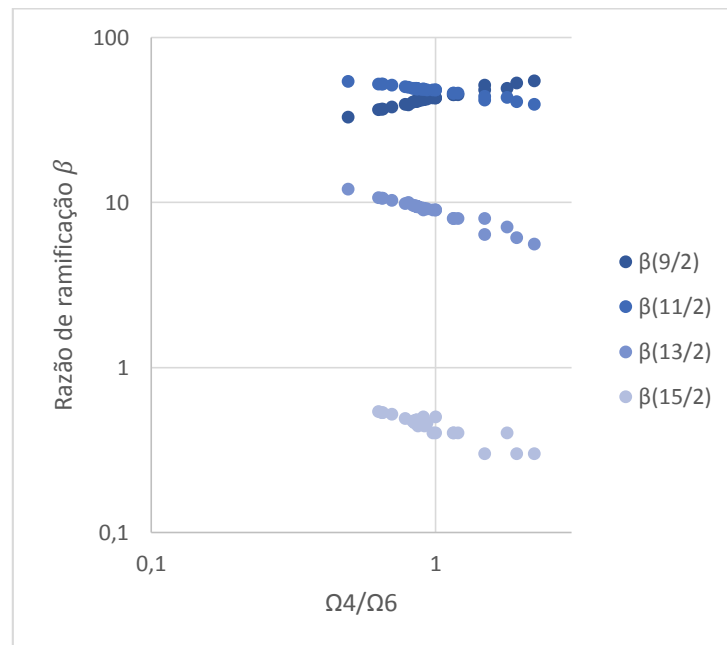
Figura 3.14 - Razão de ramificação do Nd^{3+} a partir do nível $^4F_{3/2}$ para os diferentes níveis 4I_J pela razão dos parâmetros de Judd-Ofelt Ω_4/Ω_6



Fonte: Jacobs e Weber (1976)

Ao comparar as tabelas 3.3 e 3.6 pode-se plotar um gráfico que está em acordo com o proposto acima.

Figura 3.15 - Razão de ramificação do Nd^{3+} a partir do nível $^4F_{3/2}$ para os diferentes níveis 4I_J pela razão dos parâmetros de Judd-Ofelt $\frac{\Omega_4}{\Omega_6}$ plotado a partir dos dados das tabelas 3.3 e 3.6.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 3.7 lista, como exemplo, as razões de ramificação (β) e tempos de vida radiativo (τ) relativos a outros níveis energéticos do Nd^{3+} em um vidro calcogeneto formado pelo sulfeto $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$.

Tabela 3.7 - Diferença de energia (ΔE) probabilidades de transição espontânea (A) razão de ramificação (β) entre os multipletos e tempo de vida (τ) de cada nível do Nd^{3+} na matrizes vítrea de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$. (Continua)

Transição	ΔE (cm^{-1})	A (s^{-1})	β	τ (μs)
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	2110	43,43	100%	23025,5
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1954	11,08	9,9%	9022,83
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	4068	99,75	90,0%	
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	7251	822,89	14,6%	177,51
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	9205	1683,54	29,9%	
$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	11315	3126,91	55,5%	
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	1095	5,26	0,03%	
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	8346	2330,91	16,2%	69,54
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	10300	4381,28	30,5%	
$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	12410	7663,11	53,3%	
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	166	0,0025	0,00%	
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	1261	1,11	0,05%	480,22
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	8512	342,09	16,4%	
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	10466	635,91	30,5%	
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	12576	1103,26	52,9%	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$	754	0,57	0,009%	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	920	1,04	0,016%	163,18
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	2015	10,93	0,18%	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	9266	1063,11	17,3%	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	11220	1887,48	30,8%	
$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	13330	3165,15	51,6%	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$	1333	0,54	0,03%	691,65
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	2087	2,07	0,14%	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	2253	2,59	0,18%	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	3348	8,50	0,58%	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	10599	269,75	18,6%	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	12553	448,14	30,9%	21,05
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	14663	714,23	49,3%	
$^4G_{5/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$	2169	46,51	0,09%	
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	3502	195,74	0,4%	
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	4256	351,35	0,7%	
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	4422	394,08	0,8%	
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	5517	765,32	1,6%	
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	12768	9486,40	19,9%	
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	14722	14542,31	30,6%	
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	16832	21734,02	45,7%	

Tabela 3.8 - Diferença de energia (ΔE) probabilidades de transição espontânea (A) razão de ramificação (β) entre os multipletos e tempo de vida (τ) de cada nível do Nd^{3+} na matrizes vítrea de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$. (Conclusão)

Transição	$\Delta E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	β	$\tau \text{ (}\mu\text{s)}$
$^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	16832	21734,02	45,7%	81,23
$^4G_{7/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$	4134	55,58	0,45%	
$^4G_{7/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	5467	128,54	1,04%	
$^4G_{7/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	6221	189,39	1,54%	
$^4G_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	6387	204,96	1,66%	
$^4G_{7/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	7482	329,49	2,67%	
$^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	14733	2515,72	20,43%	
$^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	16687	3655,66	29,69%	
$^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	18797	5224,61	42,44%	

Fonte: Rai et al. (2009)

Uma última característica do espectro de emissão do Nd^{3+} em vidros é a presença de emissões de fótons mais energéticos que os usados no bombeio. Esse fenômeno, conhecido como Conversão Ascendente de Frequências (CAF) ocorre devido à interação de absorção envolvendo mais de um fóton. Podemos determinar quantos fótons estão envolvidos no processo com certa facilidade através da relação

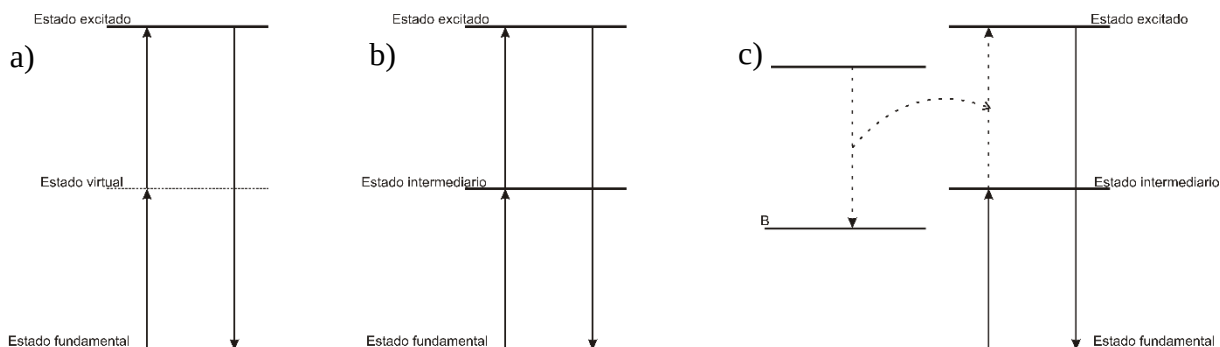
$$I_{CAF} = \alpha I_B^n \quad (3.7)$$

onde I_{CAF} é a intensidade da luz emitida através da *Conversão Ascendente de Frequências* (CAF), I_B é a intensidade de bombeio incidente, α é uma constante de proporcionalidade e n é número de fótons envolvidos.

Vários mecanismos envolvendo um ou mais íons são possíveis para explicar a CAF, as figuras 3.16 ilustram a CAF no Nd^{3+} através dos mecanismos de absorção simultânea de dois fótons, absorção sequencial de dois fótons e de transferência de energia entre íons excitados, esses mecanismos foram escolhidos por estarem mais presentes na literatura para íons de Nd^{3+} .

[39][48][51]

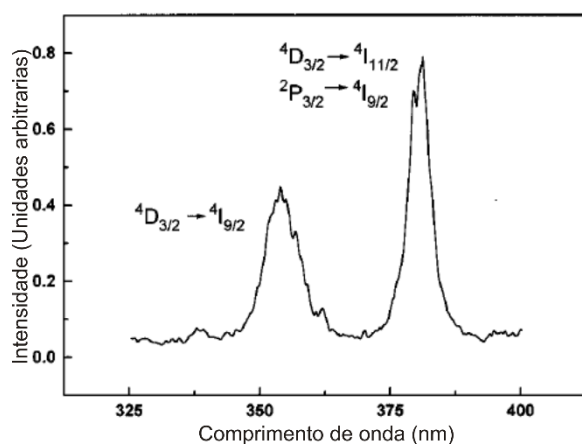
Figura 3.16 - Diagrama ilustrando processos de Conversão Ascendente de Frequências (CAF) mais presentes na literatura para o Nd^{3+} . (A esquerda) Absorção simultânea de dois fótons, (No centro) absorção sequencial de dois fótons e (A direita) transferência de energia entre íons excitados. As setas contínuas representam transições radiativas, a seta pontilhada representa transferência de energia entre íons.



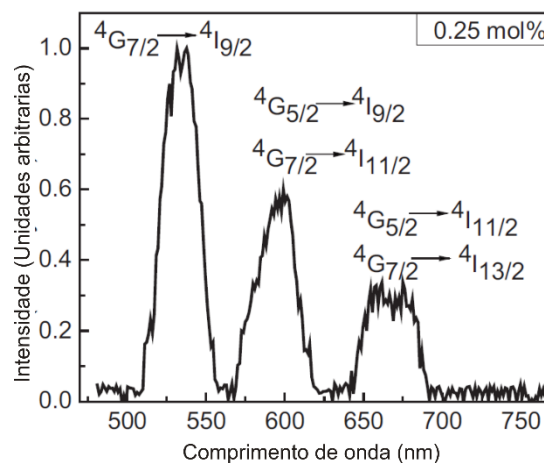
Fonte: Elaborado pelo autor

A *Conversão Ascendente de Frequências* vem sendo estudada com o objetivo de gerar materiais mais eficientes para LASERS e amplificadores principalmente no azul e no ultravioleta e para obter mais informações sobre os níveis eletrônicos com energias mais altas, que dificilmente são bombeados diretamente. As figuras 3.17 apresentam espectros de emissão do Nd^{3+} com a presença linhas em uma faixa de frequência maior do que a de bombeamento.

Figura 3.17 - Espectros de emissão do Nd^{3+} com a presença linhas em uma faixa de frequência maior do que a de bombeamento. Foi usado como fonte de bombeamento um LASER operando em (a) 866nm e (b) 1064nm



Fonte: Menezes et al. (1997)



Fonte: Rai et al. (2009)

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Diante do exposto, ao longo desse trabalho foi possível perceber que mudanças nas propriedades espectroscópicas podem ser alcançadas modificando a composição do hospedeiro, a possibilidade de adição de um modificador ou da mistura entre diferentes matrizes vítreas gera uma infinidade de possibilidades e um alto grau de controle sobre as propriedades desejadas.^[57] Desde 1962 com a publicação dos trabalhos de JUDD^[2] e de OFELT^[3], uma quantidade significativa de estudos foram publicados sobre essas propriedades, apresentando uma larga variedade de materiais para a sociedade - como substratos de vidro usados em visores de cristal líquido, painéis fotovoltaicos e meios ativos para LASERS - sendo ainda é possível a proposição de novos materiais e aplicações.

Mesmo tendo mais de 50 anos, a teoria de Judd-Ofelt ainda permite a descrição relativamente precisa de materiais dopados com íons Terras Raras. Seu maior mérito está em obter essa precisão com apenas três parâmetros ajustáveis experimentalmente, além de confirmar a influência secundária da matriz hospedeira nas propriedades espectroscópicas dos íons Terras Raras. Há, no entanto, pouca preocupação na literatura em relacionar esses parâmetros com características físicas do material, sendo tratados na maioria dos casos apenas como intermediário para se obter parâmetros físicos de interesse, como probabilidades de transição ou tempo de vida de um determinado estado.

O estudo dos Terras Raras em especial do neodímio é apontado como importante para energias sustentáveis e telecomunicações^[1], aliado a isso, a variedade possível de hospedeiros vítreos incentiva pesquisas futuras, as quais poderão ser realizadas em um futuro próximo, a nível de Pós-graduação.

Referências

- [1] Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, **Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030**. Brasília: Teixeira Gráfica e Editora, (2013)
- [2] JUDD, B.R. **Optical absorption intensities of rare-earth ions**, Phys. Rev. 127, 750-761. (1962)
- [3] OFELT, G.S. **Intensities of crystal spectra of rare-earth ions**, J. Chem. Phys. 37, 511-520. (1962)
- [4] SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; SOUZA FILHO, P. C de. **A Luz e as Terras Raras** Rev. Virtual Quim., 7 (1), 242-264. (2015)
- [5] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C.; **TERRAS RARAS: APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E BIOLÓGICAS**. Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 111-117, (2005)
- [6] SZABADVARY, F. **The history of the discovery and separation of the rare earths**. v. 11 of Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Cap. 73. Elsevier Science Publishers (1988)
- [7] MARQUES, M. S. **Conversão Ascendente de Frequências e Efeito Térmico em Transições Assistidas por Fônons em Vidros Teluretos Dopados com Nd³⁺**. Dissertação (Mestrado em Física) – UFPE (2011)
- [8] CRC. **Handbook of chemistry and physics**. 82th ed. David R. Lide ed. CRC Press, Boca Raton, FL, (2001)
- [9] HUANG, C.; BIAN, Z. **Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, (2010)
- [10] BROWN, P.H.; RATHJEN, A.H.; GRAHAM, R.D. and TRIBE, D.E. **Rare Earth Elements in Biological Systems**. v. 13 of Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Cap. 92. Elsevier Science Publishers (1990)
- [11] OLIVEIRA, M. A. S. **Laser Aleatório por Conversão Ascendente de Frequências em Neodímio**. Dissertação (Mestrado em Física) – UFPE, 2009
- [12] FERREIRA, F. A; NASCIMENTO, M. **Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem** Série Tecnologia Mineral, 91. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, (2013)
- [13] VLECK, J. H. V. **The puzzle of rare - earth spectra in solids**. J. Chem. Phys., v. 41, p. 67, (1937)
- [14] WALSH, B. M. **JUDD-OFELT THEORY: PRINCIPLES AND PRACTICES**. B. Di Bartolo and O. Forte (eds.), Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, 403–433. Springer, Netherlands. (2006)
- [15] BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. **On the intensities and the multipole character in the spectra of rare earth ions**. Physica, v. 11, p. 231, (1945)
- [16] CONDON, E.U SHORTLEY, G.H. **The Theory of Atomic Spectra**, Cambridge University Press, Cambridge. (1935)
- [17] RACAH G, **Theory of Complex Spectra I**. Phys. Rev.,61 186. (1941)
- [18] RACAH G, **Theory of Complex Spectra II**. Phys. Rev.,62 438. (1942)
- [19] RACAH G, **Theory of Complex Spectra III**. Phys. Rev.,63 367. (1943)
- [20] RACAH G, **Theory of Complex Spectra IV**. Phys. Rev.,76 1352. (1949)
- [21] ALVES, O. L.; DE F. GIMENEZ, I.; MAZALI, I. O. **Vidros**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, p. 13, (2001).
- [22] SOLE, J.; BAUSA, L.; JAQUE, D. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. John Wiley & Sons (2005).

- [23] LIU, G.; JACQUIER, B. **Spectroscopic properties of rare earths in optical materials**. Springer series in materials science. Springer (2005)
- [24] WYBOURNE, B. G. **Spectroscopy Properties of Rare Earths**. Wiley & Sons, New York (1965)
- [25] WYBOURNE, B.; SEMENTEK, L. **Optical spectroscopic of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions**. CRC Press (2007)
- [26] MACHADO, K D, **Teoria do eletromagnetismo**, volume 01 Ponta Grossa, UEPG, (2000)
- [27] JUDD B R, **Operator Techniques in Atomic Spectroscopy** Princeton: Princeton University Press. (1998)
- [28] NIELSON, C. W., KOSTER G. F., **Spectroscopic coefficients for the p^n , d^n and f^n configurations**. M.I.T. Press (1963)
- [29] ROTENBERG, M., R. BIVINS, N. METROPOUS, and J. K. WOOTEN. Jr., **the 3 - j and 6 -j symbols**. M.I.T Press, Cambridge (1959)
- [30] HILBORN, R. C. **Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that**, Am. J. Phys.50, 982–986 (1982)
- [31] HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. **Optical spectroscopic of inorganic solids**. Oxford University Press (1989)
- [32] LIBOFF, R.L., **Introductory Quantum Physics**. Addison-Wesley, (1998)
- [33] LINGANNA, K.; VISWANATH, C.S.D.; NARRO-GARCIA, R.; JU, S.; HAN, W.-T.; JAYASANKAR, C.K. ; VENKATRAMU, V. **Thermal and optical properties of Nd³⁺ ions in K–Ca–Al fluorophosphate glasses**. Journal of Luminescence 166, 328–334. (2015)
- [34] CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃**, (1977)
- [35] EL-BATAL, F. H. **UV-visible, infrared, Raman and ESR spectra of gamma-irradiated TiO₂-doped soda lime phosphate glasses**. Indian Journal of Pure & Applied Physics 47, 631-642 (2009)
- [36] BOETTI, N. G. **Nd³⁺ doped phosphate glass optical fibre lasers**. PhD thesis – Politecnico di Torino (2014)
- [37] HUGHES, M.; ARONSON, J.E.; BROCKLESBY, W.S.; SHEPHERD, D.P.; HEWAK, D.W.; CURRY, R.J. **Transition metal-doped chalcogenide glasses for broadband near-infrared sources**. Solid State Laser Technologies and Femtosecond Phenomena 5620, 289-296. (2004)
- [38] LIMA, S.M.; SAMPAIO, J.A.; CATUNDA, T.; CAMARGO, A.S.S. de; NUNES, L.A.O.; BAESSO, M.L.; HEWAK, D.W. **Spectroscopy, thermal and optical properties of Nd³⁺-doped chalcogenide glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids 284, 274-281 (2001)
- [39] RAI, V. K.; ARAÚJO C. B. de; LEDEMI, Y.; BUREAU, B.; POULAIN, M.; MESSADDEQ, Y. **Optical spectroscopy and upconversion luminescence in Nd³⁺ doped Ga₁₀Ge₂₅S₆₅ glass**. Journal of Applied Physics 106, 103512. (2009)
- [40] PAL, I.; AGARWAL, A.; SANGHI S.;AGGARWAL, M.P.; BHARDWAJ, S. **Fluorescence and radiative properties of Nd³⁺ ions doped zinc bismuth silicate glasses**. Journal of Alloys and Compounds 587, 332–338. (2014)
- [41] SHANMUGAVELU, B.;VENKATRAMU, V.; KUMAR, V.V. R. K. **Optical properties of Nd³⁺ doped bismuth zinc borate glasses**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 122, 422–427. (2014)

- [42] KUMAR, K. V.; KUMAR, A. S. **Spectroscopic properties of Nd³⁺ doped borate glasses.** Optical Materials 35 (2012)
- [43] POKHREL, M.; RAY N.; KUMAR, G. A.; SARDAR, D. K. **Comparative studies of the spectroscopic properties of Nd³⁺: YAG nanocrystals, transparent ceramic and single crystal.** Optical Materials Express Vol. 2, No. 3 (2012)
- [44] LU, J.; PRABHU, M.; SONG, J.; LI, C. Li; XU, J.; UEDA, K.; KAMINSKII, A.A.; YAGI, H.; YANAGITANI T.; **Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics.** Appl. Phys. B 71, 469–473 (2000)
- [45] REISFELD, R.; JØRGENSEN C. K. **Excited State Phenomena in Vitreous Material.** Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Chapter 58, Elsevier Science Publishers B.Y., (1987)
- [46] KRUPKE, W. F. **Optical Absorption and Fluorescence Intensities in Several Rare-Earth-Doped Y₂O₃ and LaF₃ Single Crystals.** Phys. Rev. 145, 325. (1966)
- [47] RAO, K. S.; KUMAR, V. R.; ZHYDACHEVSKII, Y.; SUCHOCKI, A.; PIASECKI, M.; GANDHI, Y.; KUMAR, V. R.; VEERAIAH, N. **Luminescence emission features of Nd³⁺ ions in PbOeSb₂O₃ glasses mixed with Sc₂O₃/Y₂O₃/HfO₂.** Optical Materials 69, 181e189 (2017)
- [48] RAMTEKE, D.D.; KROON, R.E. Kroon; SWART, H.C. **Infrared emission spectroscopy and upconversion of ZnO-Li₂O-Na₂O-P₂O₅ glasses doped with Nd³⁺ ions.** Journal of Non-Crystalline Solids 457, 157–163 (2017)
- [49] PARENT C.; LURIN C.; LE FLEM G.; HAGENMULLER P. **Nd³⁺→Yb³⁺ Energy Transfer in Glasses with Composition Close to LiLnP₄O₁₂ Metaphosphate (Ln = La, Nd, Yb).** Journal of Luminescence 36, 49-55 (1986)
- [50] PECORARO, E. **Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio dopados com Nd⁺³ e de Vidros a Vase de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺.** Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de materiais) – IFSC, São Carlos, São Paulo (2011)
- [51] HIRAYAMA, C.; CAMP, F. E.; MELAMED, N. T.; STEINBRUEGGE, K. B. **Nd³⁺ in Germanate Glasses: Spectral and Laser Properties.** . Journal of Non-Crystalline Solids 6, 342-356 (1971)
- [52] STOKOWSKI, S.; SAROYAN, R.; WEBER, M.; LABORATORY, L. L. N. **Nd-doped laser glass spectroscopic and physical properties.** Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, (1981)
- [53] WEI, T.; TIAN, Y.; JING, X.; CAI, M.; ZHANG, J.; ZHANG, L.; XU, S. **Comprehensive evaluation of the structural, absorption, energy transfer, luminescent properties and near-infrared applications of the neodymium doped germanate glass.** Journal of Alloys and Compounds 618, 95-101 (2015)
- [54] KANG, S.; WANG, X.; XU, W.; WANG, X.; HE, D.; HU, L. **Effect of B₂O₃ content on structure and spectroscopic properties of neodymium-doped calcium aluminate glasses.** Optical Materials 66, 287-292 (2017)
- [55] CHOI, J.H.; MARGARYAN, A.; MARGARYAN, A.; SHI, F.G. **Judd–Ofelt analysis of spectroscopic properties of Nd³⁺-doped novel fluorophosphate glass.** Journal of Luminescence 114, 167–177 (2005)
- [56] WEBER, M. J. **FLUORESCENCE AND GLASS LASERS.** Journal of Non-Crystalline Solids 47.1, 117-134 (1982)
- [57] JACOBS, R. R.; WEBER, M. J. **Dependence of the ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} Induced-Emission Cross Section for Nd³⁺ on Glass Composition.** IEEE Journal of Quantum Electronics Vol. QE-12, No 2, 102-111 (1976)
- [58] NAGENO, Y.; TAKEBE, H.; MORINAGA, K. **Correlation between Radiative Transition Probabilities of Nd³⁺ and Composition in Silicate, Borate, and Phosphate Glasses.** J. Am. Ceram. Soc. 76[12] 3081-3082 (1993)

- [59] KUMAR, S. S.; JAYAKRISHNA, K.; KASTHURIRENGAN, S.; RAO, K.S.R.K.; RAMESH, K.P. **Optical absorption and photoluminescence studies of Nd³⁺ doped alkali boro germanate glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids 357, 842–846 (2011)
- [60] JYOTHI, L.; VENKATRAMU, V.; BABU, P.; JAYASANKAR, C.K.; BETTINELLI, M.; MARIOTTO, G.; SPEGHINI, A. **Composition and concentration dependence of spectroscopic properties of Nd³⁺-doped tellurite and metaborate glasses.** Optical Materials 33, 928–936 (2011)
- [61] SILVA, V.A.; MORAIS, P.C.; MORAIS, R.F.; DANTAS, N.O. **Successful Nd³⁺ Doping of Li₂O–B₂O₃–Al₂O₃ Vitreous System: Optical Characterization and Judd–Ofelt Spectroscopic Calculations.** Braz J Phys 46, 643–648 (2016)
- [62] MAIRAJ, A. K.; CHARDON, A. M.; SHERPHERD, D. P.; HEWAK, D. W. **Laser performance and spectroscopic analysis of optically written channel waveguides in neodymium-doped gallium lanthanum sulphide glass.** IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 8(6), 1381–1388. (2002)
- [63] GRISCOM, L. S.; ADAM, J.-L.; BINNEMANS, K. **Optical study of halide modified sulfide glasses containing neodymium ions.** Journal of Non-Crystalline Solids, 256&257, 383–389. (1999)
- [64] TAKEBE, H.; MORINAGA, K.; IZUMITANI, T. **Correlation between radiative transition probabilities of rare-earth ions and composition in oxide glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, 178, 58–63. (1994)
- [65] RATNAKARAM, Y. C.; BABU, S.; BHARAT, L. K.; NAYAK, C. **Fluorescence characteristics of Nd³⁺ doped multicomponent fluoro-phosphate glasses for potential solid-state laser applications.** Journal of Luminescence, 175, 57–66. (2016)